

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

Маковеева Евгения Васильевна

**Математическое моделирование роста кристаллов на
промежуточной и заключительной 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 — 2021

Оглавление

	Стр.
Введение	4
Глава 1. Литературный обзор	9
1.1 Зарождение кристаллов в метастабильной жидкости	9
1.2 Эффект Гиббса-Томсона	13
1.3 Оствальдово созревание	16
Глава 2. Рост кристаллов в однокомпонентных метастабильных системах	18
2.1 Модель без учета отвода частиц	18
2.1.1 Постановка задачи	18
2.1.2 Решение	20
2.1.3 Результаты	25
2.2 Модель с учетом отвода частиц	27
2.2.1 Постановка задачи	27
2.2.2 Стационарное решение	30
2.2.3 Нестационарное решение	30
2.2.4 Результаты	33
2.3 Выводы по главе 2	35
Глава 3. Рост кристаллов в бинарных метастабильных системах	37
3.1 Модель без учета отвода частиц	37
3.1.1 Постановка задачи	37
3.1.2 Решение	39
3.1.3 Результаты	42
3.2 Модель с учетом отвода частиц	45
3.2.1 Постановка задачи	45
3.2.2 Решение	47
3.2.3 Результаты	49
3.3 Выводы по главе 3	51

Глава 4. Эффект Гиббса-Томсона при эволюции ансамблей частиц в метастабильных системах	52
4.1 Переходная динамика отдельных кристаллов в метастабильной жидкости: эффекты Гиббса-Томсона и атомная кинетика	52
4.2 Промежуточная стадия фазового превращения в переохлажденном расплаве	56
4.2.1 Эволюция полидисперсного ансамбля частиц с флуктуациями скорости роста кристаллов	58
4.2.2 "Хвост" функции распределения частиц по радиусам	65
4.3 Выводы по главе 4	67
Глава 5. Оствальдово созревание при учёте начальной функции распределения	69
5.1 Нестационарность роста кристаллов	69
5.2 Оствальдово созревание: формирование универсального распространения	72
5.2.1 Основные уравнения	72
5.2.2 Формирование универсального распределения	73
5.2.3 Динамика релаксации к универсальному распределению	80
5.3 Выводы по главе 5	82
Заключение	84
Список основных условных обозначений	87
Список литературы	89
Приложение А. Метод седловой точки	102
Приложение Б. Функция M_0	104
Приложение В. Первая поправка к основному члену метода седловой точки	105
Приложение Г. Функции N и U_{sd}	107

Введение

Актуальность темы исследования и степень её разработанности

Математическая теория управления структурно-фазовыми переходами лежит в основе многих технологий, задействованных в традиционных и новых отраслях производства - металлургия, энергетика, аэрокосмическая техника, электроника и др. Несмотря на давнюю историю изучения математических моделей и методов решения задач о структурно-фазовых превращениях, многие аспекты остаются неясными. Так, например, важным вопросом является проблема формирования различных типов микро и макроструктур в твердых материалах, механизмы которых остаются в большой степени неизученными. Для решения этой проблемы представляется важным разработка математических моделей, описывающих фазовые превращения из метастабильных и неравновесных состояний. Разработка методов решений этих моделей, получение аналитических решений и их сопоставление с экспериментальными данными также представляют собой важные исследовательские задачи.

Предыдущие исследования фазовых превращений составляют теоретическую основу для изучения нерешенных вопросов математического моделирования промежуточной и заключительной стадий нуклеации и роста кристаллов. Среди таких вопросов, например, можно выделить решение нелинейной математической модели роста частиц в метастабильной жидкости кристаллизатора. Здесь важным аспектом является учет процесса отвода кристаллов продукта из кристаллизатора, а также учет его тепломассообмена с окружающей средой. Также нерешенной задачей является учет начального состояния системы на заключительной стадии фазового превращения и учет нестационарного роста кристаллов. Эта часть исследования, базирующаяся на классической теории Лифшица-Слезова и последующих работах В.В. Слезова, развита в заключительной главе диссертации.

Целью исследования является развитие теоретического описания процесса роста кристаллов в переохлаждённых жидкостях и пересыщенных растворах на промежуточной и заключительной стадиях фазового превращения, а также изучение перехода метастабильной системы между этими стадиями.

Задачами исследования являются:

1) построение теоретических моделей промежуточной стадии роста кристаллов в метастабильной системе с учётом отвода частиц определённого размера из кристаллизатора и нелинейной скорости роста кристаллов; построение теоретических моделей перехода на заключительную стадию фазового превращения;

2) разработка методов и определение аналитических решений этих нелинейных интегро-дифференциальных моделей процессов теплопереноса;

3) анализ и интерпретация полученных решений, сравнение с экспериментальными данными.

Представленное решение математической модели позволяет построить функцию распределения кристаллов по размерам и найти зависимость переохлаждения (пересыщения) от времени при различных параметрах системы. В данном диссертационном исследовании сформулированы новые математические модели, отражающие реальные процессы кристаллизации, что позволяет точно спрогнозировать поведение метастабильной системы на промежуточной и заключительной стадиях фазового перехода.

Научная новизна исследования заключается в формулировке и аналитическом решении математических моделей, учитывающих нестационарность роста отдельных кристаллов, эффекты Гиббса-Томсона и кинетики присоединения частиц к межфазной поверхности, флуктуации в скоростях роста зародышей, отвод кристаллов из рабочего объёма кристаллизатора и его теплообмен с окружающей средой. Также новизной исследования является аналитическое описание перехода метастабильной системы с промежуточной на заключительную стадию фазового превращения, учет начального состояния этой системы на заключительной стадии и нестационарности роста частиц. Кроме этого новизна исследования связана с разработкой новых подходов к решению интегро-дифференциальных систем уравнений теплопереноса с подвижной границей, описывающей фазовые переходы в переохлаждённых жидкостях и пересыщенных растворах.

Теоретическая значимость исследования обусловлена тем, что в работе сформулированы новые математические модели явлений тепло- и массопереноса при фазовых превращениях, которые дают более полное описание реальных физических процессов. Также с теоретической точки зрения значимым результатом является разработка новых аналитических подходов к решению этих моделей и интерпретация полученных результатов.

Практическая значимость. Рассматриваемая теория тепло- и массопереноса при фазовых превращениях может быть использована для описания многих прикладных задач, встречающихся в физике конденсированных сред, геофизике, химии и науках о жизни, где зарождение и рост частиц играют важную роль. Здесь могут быть упомянуты такие приложения, как затвердевание переохлажденных расплавов, рост кристаллов в лавовых озерах и магматических камерах, кристаллизация белков и инсулинов, фазовые переходы в магнитных жидкостях и коллоидах, а также производство пищевых продуктов и медикаментов.

Методология и методы исследования. Исследование проведено частично на основе известных методов решения нелинейных интегро-дифференциальных задач тепло- и массопереноса с движущимися границами фазовых переходов (например, метод седловой точки, метод разделения переменных, метод перехода к новой независимой переменной), а частично на новых подходах, которые разработаны для решения указанных задач (учет начальной функции распределения на заключительной стадии фазового превращения и нестационарности роста кристаллов).

Положения, выносимые на защиту:

1. Математические модели процессов тепло- и массопереноса при фазовых превращениях в однокомпонентных и бинарных расплавах и растворах описывают промежуточную и заключительную стадии эволюции ансамбля кристаллов.

2. Аналитические подходы позволяют построить решения этих моделей с учетом нестационарности роста кристаллов, флуктуаций в скоростях их роста, эффектов Гиббса-Томсона и кинетики присоединения частиц к межфазной поверхности, формирования начального состояния метастабильной системы на стадии остwaldова созревания, нестационарности роста кристаллов.

3. Аналитические решения разработанных моделей дают количественные зависимости между переменными и параметрами, управляющие фазовым превращением, сопоставляют теорию с экспериментальными данными и прогнозируют поведение метастабильной системы.

Достоверность найденных результатов дается сравнением теории с экспериментальными данными. Подходы, используемые в работе, широко применимы, многократно докладывались на конференциях с ведущими специалистами и не противоречат современным общепринятым представлениям.

Выводы, сделанные в диссертации, логически следуют из теоретически построенных моделей, их анализа и сопоставления с экспериментальными данными и не противоречат современным научным представлениям.

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

- International Conference on Applied Mathematics and Informatics (ICAMI-2017) (Колумбия, г. Сан Андрес, 2017);
- Международная конференция «Кристаллизация: компьютерные модели, эксперимент, технологии» (КРИС-2019) (Россия, г. Ижевск, 2019);
- VI Международная молодежная научная конференция Физика. Технологии. Инновации. (ФТИ-2019) (Россия, г. Екатеринбург, 2019);
- XXVIII Всероссийская конференция "МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ В ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУКАХ"(ММЕН-2019) (Россия, г. Пермь, 2019) ;
- International Conference on Trends in Material Science and Inventive Materials (ICTMIM-2020) (Индия, г. Коимбатур, 2020);
- 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).

Личный вклад. Диссертация автора является самостоятельной работой, обобщающей результаты, полученные лично автором, а также в соавторстве. Автор диссертации занимался постановкой задач, выбором методов их решения, выводил аналитические зависимости, визуализировал решения с помощью разработанных программных модулей, анализировал полученные результаты. Обсуждение результатов для опубликования в печати проводилось совместно с соавторами.

Работа и научные публикации выполнены при поддержке проектов РФФИ (19-32-90003), РНФ (18-19-00008), фонда развития теоретической физики и математики БАЗИС (20-1-5-82-1), стипендий Правительства РФ, Президента

РФ по приоритетным направлениям модернизации и развития российской экономики (2019) и Президента РФ по приоритетным направлениям модернизации и технологического развития российской экономики (2020), а также в рамках целевой аспирантуры УрФУ. Кроме этого соискатель благодарит за поддержку Министерство науки и высшего образования Российской Федерации (Уральский математический центр, проект № 075-02-2021-1387).

Автор выражает **благодарность** научному руководителю, профессору Уральского федерального университета Александрову Д.В. за помощь в обсуждениях результатов, совместные публикации и плодотворную работу.

Публикации. Основные результаты по теме диссертации изложены в 20 печатных изданиях, определённых ВАК и Аттестационным советом УрФУ, имеются 2 свидетельства о гос. регистрации программ для ЭВМ.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав основного содержания, заключения и четырёх приложений. Полный объём диссертации составляет 107 страниц, включая 23 рисунка и 2 таблицы. Список литературы содержит 130 наименований.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Зарождение кристаллов в метастабильной жидкости

Одним из известных механизмов фазовых переходов в переохлажденных расплавах и пересыщенных растворах является зарождение и рост новых кристаллов. Переход метастабильной фазы в термодинамически стабильную фазу происходит в результате роста частиц в зародышевых центрах, возникающих из-за некоторых флуктуаций или на гетерогенных центрах кристаллизации или конденсации. Если на начальном этапе процесса отдельные частицы можно рассматривать как независимые, то по мере его развития физическая нелинейность, вызванная влиянием растущих частиц на степень метастабильности (т.е. на величину переохлаждения или пересыщения), становится значительной.

Возможным механизмом эволюции твердой фазы в двухфазной области при направленной кристаллизации является развитие неустойчивости, когда плоская граница раздела твердое тело / жидкость становится нестабильной [1–4]. Это происходит тогда, когда небольшое возмущение межфазной границы приводит к благоприятным условиям роста для небольшого выступа, вершина которого развивается быстрее, чем соседние межфазные области [5]. В конечном итоге это дает образование дендритных структур, развивающихся в двухфазном слое и компенсирующих термическое или концентрационное переохлаждение [6–8]. В тех частях двухфазного слоя, где степень метастабильности достаточно мала, чтобы зародышеобразование не происходило, могут протекать процессы слияния частиц (оствальдова созревания) и агломерации [9–13]. Ввиду того, что одновременно сложно исследовать все возможные процессы роста кристаллов, двухфазный слой можно условно разделить на разные области с преобладающей ролью того или иного из указанных механизмов роста.

В Главах 2-4 настоящего диссертационного исследования изучена промежуточная стадия, когда одинаково важными являются процессы нуклеации новой фазы и роста уже образовавшихся зародышей. Общая теория этой стадии не является завершенной, поскольку соответствующая математическая модель данного физического процесса является интегро-дифференциальной, а часть

граничных условий ставится на движущихся границах роста. Отсутствие универсальных методов решения интегро-дифференциальных уравнений является причиной того, что в ряде эволюционных моделей полностью игнорируется динамика снятия переохлаждения (пересыщения) системы [14–16]. Необходимость одновременного учета процессов нуклеации и роста новой фазы описана, например, в работе [17]. Тем не менее, многие модели основываются на стационарных приближениях, которые могут иметь место лишь на самых начальных стадиях или в случае определенных параметров системы.

Динамика изменения свойств развивающейся метастабильной системы на этом этапе важна не только в общетеоретическом, но и в прикладном плане. Это особенно актуально для процессов кристаллизации из переохлажденных расплавов или пересыщенных растворов, когда довольно часто большинство зародышей возникает именно из-за флуктуаций, а роль гетерогенных центров кристаллизации относительно невелика [18]. Таким образом, этот этап определяет дисперсность продуктов в некоторых типах кристаллизаторов и грануляторов [19].

Отличительной особенностью процессов зарождения и роста частиц в кристаллизаторах является зависимость уравнений баланса (для тепла или массы) от интенсивности внешних источников и зависимость кинетического уравнения для функции распределения от скорости удаления кристаллов [20–22]. Отметим, что некоторые попытки решить интегродифференциальную модель с учетом этих процессов были ранее предприняты в исх. [21–23]. Однако модельные уравнения этих работ не учитывали «диффузионный» член в кинетическом уравнении Фоккера-Планка, который играет важную роль на начальных стадиях роста частиц и удаления кристаллов заданного размера.

Первая попытка преодоления трудностей формулировки и решения математической модели, описывающей рост кристаллов на промежуточной стадии фазового перехода, была предпринята в статье [24] на основе метода седловой точки вычисления интеграла лапласовского типа. Затем подобный подход был применен к задачам об эволюции агрегатов в метастабильных коллоидах и магнитных жидкостях [25; 26]. Подход и решения работы [24] затем были применены для описания кристаллизации протеинов [27] и верификации правил вон Веймарна (von Weimarn) [28], описывающих средний размер кристаллов. Важно отметить то обстоятельство, что аналитические решения статьи [24] были получены только для основного вклада в интеграл Лапласа (для первого

коэффициента ряда). Этот вклад соответствует приближению нулевого порядка лапласовского интеграла в окрестности седловой точки, когда безразмерное число Гиббса p , входящее в частоту нуклеации $I = I_* \exp(-p/w^2)$, формально стремится к бесконечности (здесь I_* и w обозначают предэкспоненциальный множитель и безразмерное переохлаждение/пересыщение). Поскольку p изменяется от величины $\sim 10^{-1}$ до величины $\sim 10^3$ для реальных переохлажденных расплавов и пересыщенных растворов, теория работы [24] должна быть развита для описания таких систем. Также важно отметить, что даже в случае достаточно больших $p \sim 10^2 - 10^3$ решение нулевого порядка работы [29] значительно отличается от полного решения, содержащего следующие термы.

Молекулярно-кинетическая теория нуклеации и методы расчета частоты нуклеации для однокомпонентных систем развивались многими авторами. Эта теория основана на предположении, что микрочастицы новой фазы могут формироваться в метастабильных расплавах или растворах, как результат флуктуаций плотности. Такие зародыши становятся способными к дальнейшему росту, когда их характерный размер превышает некое критическое значение r_* . Из термодинамики известно, что для образования сферической частицы новой фазы с радиусом r в однокомпонентной системе требуется работа

$$W(r) = 4\pi r^2 \gamma_i - \frac{4}{3} \pi r^3 \rho_s (\mu_l - \mu_s), \quad (1.1)$$

где γ_i - поверхностное натяжение, ρ_s - плотность твердой фазы, а μ_l и μ_s - химические потенциалы жидкой и твердой фаз. Для метастабильного расплава $\mu_l > \mu_s$. По этой причине $W(r)$ достигает максимума, который соответствует критическому радиусу r_* . Поскольку $W(r)$ равна изменению термодинамического потенциала Гиббса (который имеет минимум в устойчивом состоянии), частицы с радиусами $r < r_*$ - неустойчивы и исчезают, а частицы с радиусами $r > r_*$ - устойчивы и растут. Зародыши с радиусами $r = r_*$ находятся в состоянии неустойчивого равновесия. Работа их формирования W_* следует из уравнения (1.1) при $r = r_*$

$$W_* = \frac{16\pi\gamma_i^3}{3\rho_s^2(\mu_l - \mu_s)^2}. \quad (1.2)$$

Разность химических потенциалов может быть вычислена из уравнения Гиббса-Гельмгольца и имеет вид

$$\mu_l - \mu_s = \frac{L\Delta\theta}{\theta_p}, \quad \Delta\theta = \theta_p - \theta_l, \quad (1.3)$$

где L - скрытая теплота фазового перехода единицы массы, а θ_l и θ_p - температуры расплава и фазового перехода. Вышесказанное означает, что возникновение зародышей новой фазы в метастабильной системе может рассматриваться как преодоление энергетического барьера высоты W_* , который препятствует нуклеации. В этом случае частота нуклеации может быть представлена как экспоненциальная функция высоты энергетического барьера [30]. Итак, используя (1.2) и (1.3), имеем

$$I = I_* \exp\left(\frac{-W_*}{k_B \theta_l}\right) = I_* \exp\left(\frac{-16\pi\gamma_i^3 \theta_p^2}{3\rho_s^2 L^2 \Delta\theta^2 k_B \theta_l}\right), \quad (1.4)$$

где k_B - постоянная Больцмана. Отметим, что предэкспоненциальный множитель I_* слабо зависит от переохлаждения/пересыщения. Этот множитель может быть функцией r . В настоящей главе, где частота нуклеации входит лишь в граничное условие при $r = r_*$, множитель I_* будет считаться постоянным. Кроме этого, поскольку $\Delta\theta \ll \theta_p$, уравнение (1.4) может быть переписано как

$$I = I_* \exp\left(\frac{-16\pi\gamma_i^3 \theta_p}{3\rho_s^2 L^2 \Delta\theta^2 k_B}\right). \quad (1.5)$$

Вышеупомянутая модель справедлива для однокомпонентных расплавов. Она должна быть модифицирована для бинарных систем, поскольку изменение свободной энергии зависит от концентрации примеси системы. Однако, в работах [31; 32] было показано, что для таких систем можно записать соотношение для частоты нуклеации, подобное (1.5). В этом случае температура фазового перехода θ_p , входящая в $\Delta\theta$, зависит от концентрации C_l примеси и, таким образом, θ_p должна быть заменена функцией $\theta_p(C_l)$.

Для удобства последующего изложения введем характеристическое переохлаждение $\Delta\theta_0$ и перепишем уравнение (1.5) в виде

$$I = I_* \exp\left[\frac{-p}{(\Delta\theta/\Delta\theta_0)^2}\right], \quad p = \frac{16\pi\gamma_i^3 \theta_p}{3\rho_s^2 L^2 \Delta\theta_0^2 k_B}, \quad (1.6)$$

где p имеет смысл безразмерного числа Гиббса, соответствующего переохлаждению $\Delta\theta_0$, а уравнение (1.6) выражает собой частоту нуклеации в зависимости от безразмерного переохлаждения $w = \Delta\theta/\Delta\theta_0$.

Отметим, что в случае пересыщенных растворов выражение, аналогичное формуле (1.6), имеет вид

$$I = I_* \exp\left[\frac{-p}{\ln^2(C_l/C_p)}\right], \quad p = \frac{16\pi\gamma_i^3 M_s^2}{3\rho_s^2 R_g^2 \theta_s^3 k_B}, \quad (1.7)$$

где C_p - концентрация насыщения, R_g - универсальная газовая постоянная, M_s - молекулярный вес, а θ_s - температура раствора.

1.2 Эффект Гиббса-Томсона

Хорошо известно, что процессы фазовых превращений из метастабильного жидкого состояния в твердое состояние широко распространены в различных областях исследований: от физики материалов, геофизики и химической промышленности до биофизики и наук о жизни [33–41]. Эти процессы сопровождаются зарождением и ростом кристаллов на начальной и промежуточной стадиях фазового превращения в переохлажденных расплавах и пересыщенных растворах, а также их коагуляцией, остwaldовым созреванием и фрагментацией на завершающей стадии. Поскольку на разных стадиях преобладают различные физические процессы и явления, эти стадии фазового превращения описываются разными математическими моделями. К ним относятся, например, модели промежуточной стадии [22; 24; 42–46], остwaldово созревание [10; 13; 47–51], коагуляция частиц [9; 52; 53] и фрагментация [54–58], а также модели, учитывающие одновременное протекание таких процессов (см. [59–62]). Подавляющее большинство этих моделей основано на квазистационарных законах роста сферических кристаллов в метастабильных расплавах и растворах. Отметим, что для простоты теоретического описания растущие частицы обычно считаются сферическими. С учетом этого теория эволюции частиц построена в серии работ [15; 63; 64; 92] с учетом «диффузионного» механизма функции распределения в пространстве радиусы кристалла. Однако в этих исследованиях не учитывается сдвиг температуры фазового перехода, вызванный двумя эффектами: кривизной границы раздела или эффектом Гиббса-Томсона, и кинетикой прикрепления атомов на границе твердое тело-жидкость. Эти эффекты сдвигают температуру фазового перехода на растущих поверхностях всех частиц и, следовательно, изменяют метастабильность системы, а также функцию распределения.

Предварительные исследования, проведенные для растворов [65], а также для однокомпонентных [66] и бинарных [67] расплавов, показали, что нестационарные поля концентрации и температуры вносят существенный вклад

в скорость роста сферических частиц (по сравнению с квазистационарной скоростью роста). Этот вывод был затем подтвержден сравнением теории и экспериментальных данных [68]. С другой стороны, температура фазового перехода существенно зависит от кривизны границы раздела и кинетики прикрепления атомов на растущих границах раздела твердых кристаллов и зародышей [69; 70]. В теории нестационарного роста сферических зародышей эти эффекты ранее не учитывались. Таким образом, настоящее исследование посвящено двум важным вопросам теории зародышеобразования: как отдельные сферические кристаллы эволюционируют в нестационарном режиме с учетом кривизны границы раздела и эффектов кинетики прикрепления, и как эти эффекты влияют на эволюцию полидисперсного ансамбля сферических кристаллов в метастабильной жидкости.

Действительно, температура фазового перехода T_i на границе твердое тело-жидкость сферического кристалла становится [8; 70]

$$T_i = T_* - \frac{\chi}{R} - \frac{1}{\mu_k} \frac{dR}{dt}, \quad (1.8)$$

где T_* - температура фазового перехода без учета кривизны и кинетики прилипания, $R(t)$ и t - радиус и время растущего кристалла, μ_k - кинетический коэффициент, и $\chi = T_*\alpha/L_V$ (α и L_V представляют собой коэффициент поверхностного натяжения и параметр скрытой теплоты).

Краевая задача, описывающая распределение температуры T вокруг кристалла, а также его радиус $R(t)$ и скорость роста dR/dt имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r} &= 0, \quad r > R(t), \\ \frac{dR}{dt} &= -\frac{\lambda_l}{L_V} \frac{\partial T}{\partial r} = \beta_*(T_i - T), \quad r = R(t), \\ T &\rightarrow T_l, \quad r \gg R(t), \end{aligned} \quad (1.9)$$

где r - радиальная переменная в сферической системе координат, β_* - коэффициент роста, λ_l теплопроводность, а T_l - температура вдали от растущей частицы. Отметим, что уравнение температуропроводности записано в квазистационарном приближении, когда производная по времени $\partial T/\partial t$ считается малой.

Подставляя T_i из (1.8) в (1.9) и опуская утомительные математические манипуляции, мы приходим к следующему решению

$$\begin{aligned} \frac{dR}{dt} &= \frac{\tilde{\beta}_* (\Delta T - \chi/R)}{1 + \tilde{\beta}_* q_T R}, \quad \tilde{\beta}_* = \frac{\beta_*}{1 + \beta_*/\mu_k}, \quad \Delta T = T_* - T_l, \quad q_T = \frac{L_V}{\lambda_l}, \\ T(r) &= T_l + \frac{\tilde{\beta}_* q_T R^2 (\Delta T - \chi/R)}{(1 + \tilde{\beta}_* q_T R) r}, \\ t &= \frac{q_T (R^2 - R_*^2)}{2\Delta T} + \frac{\chi q_T}{\Delta T^2} \left(1 + \frac{\Delta T}{\chi \tilde{\beta}_* q_T}\right) \left(R - R_* + \frac{\chi}{\Delta T} \ln \left| \frac{R\Delta T - \chi}{R_*\Delta T - \chi} \right| \right), \end{aligned} \quad (1.10)$$

где $R = R_*$ при $t = 0$. Отметим, что первая и вторая строки этого выражения определяют скорость роста сферической частицы и температурное поле вокруг нее, а третья строка описывает радиус $R(t)$ в виде обратной функции $t(R)$. Важным моментом является то, что все функции dR/dt , T и t в выражениях (1.10) параметрически зависят от переохлаждения жидкости ΔT .

Существенно, что эффект Гиббса-Томсона аддитивно снижает переохлаждение ΔT в числителе скорости роста dR/dt а влияние кинетики прикреплениа уменьшает модифицированный кинетический коэффициент $\tilde{\beta}_*$ по сравнению с исходным кинетическим коэффициентом β_* .

Оценим теперь вклад эффекта Гиббса-Томсона. Радиус зарождения и роста кристаллов порядка [71] $R \gtrsim R_* \gtrsim 10^{-9}$ м. Параметр χ для сукцинонитрила (SCN), никеля (Ni) и титана (Ti) можно рассчитать как [72; 73]

Теперь оценивая ΔT как $\Delta T \lesssim 10^2$ К, мы видим, что сдвиг χ/R может существенно компенсировать переохлаждение ΔT в числителе скорости роста dR/dt . Конечно, для роста кристаллов сдвинутое переохлаждение должно оставаться положительным. Особо отметим, что скорость роста (1.10) преобразуется в найденное ранее выражение [29; 67; 68] при отсутствии смещения кривизны $\chi = 0$.

При рассмотрении пересыщенных растворов скорость роста индивидуального кристалла dR/dt индуцированная пересыщением жидкости ΔC становится равной

$$\frac{dR}{dt} = \frac{\tilde{\beta}_* (\Delta C - \kappa/R)}{1 + \tilde{\beta}_* q_C R (1 + \kappa_C/R)}, \quad \tilde{\beta}_* = \frac{\beta_*}{1 + \beta_*/\mu_k}, \quad (1.11)$$

где β_* и μ_k - коэффициенты роста и кинетические коэффициенты для пересыщенных растворов, $\kappa = 2C_p \alpha v' / T_*$, C_p - концентрация при насыщении для

плоскости граница твердое тело / жидкость, v' - молекулярный объем растворенного вещества, T_* - температура фазового перехода для пересыщенного раствора, $q_C = C_p(k_0 - 1)/D_l$, k_0 - температура равновесный коэффициент распределения, D_l коэффициент диффузии, а $\kappa_C = \kappa/C_p$.

1.3 Оствальдово созревание

На заключительной стадии процесса фазового перехода кристаллы становятся достаточно большими, степень метастабильности низкой, а двухфазный раствор (расплав) не находится в своем низкоэнергетическом состоянии. На этом этапе более крупные частицы (с небольшой межфазной кривизной) растут за счет более мелких (с большой кривизной). Во время этой стадии, известной как слияние или отвальдово созревание [74], система минимизирует свою межфазную энергию за счет обмена теплом или частицами между более крупными кристаллами.

Первое теоретическое описание процессов фазового перехода на этой стадии было дано Лифшицем и Слёзовым (LS) [47; 75] для роста кристаллов, ограниченного диффузией, и Вагнером [76] для поверхностного роста. Их асимптотические решения показывают, что по прошествии длительного времени функция распределения частиц по радиусу принимает универсальный вид, не зависящий от всех параметров материала. Кроме того, теория LS предсказывает, что куб среднего радиуса кристалла линейно увеличивается со временем, а куб пересыщения и количество кристаллов в единице объема обратно пропорциональны времени фазового перехода t в пределе $t \rightarrow \infty$. В последнее время появилось большое количество работ, расширяющих теорию Лифшица-Слёзова-Вагнера (см. [11; 77–83]). Хотя качественное поведение асимптотических решений LS было подтверждено [82; 84; 85], существует множество расхождений между теоретическими предсказаниями, численным моделированием и экспериментальными данными: функция распределения частиц по радиусу более широкая и низкая, чем асимптотическое предсказание LS (см. [78; 86; 87] и 20 лет экспериментов, обобщенные в работе [11]). Эти расхождения можно объяснить множеством возможных теоретических сценариев [11; 77]. Но что более

важно, LS-асимптотические решения справедливы строго в пределе исчезающего пересыщения $\Delta \rightarrow 0$, бесконечно большого критического радиуса $a_* \rightarrow \infty$ при бесконечно большом времени $t \rightarrow \infty$. Однако, поскольку экспериментально получить доступ к этим бесконечным пределам невозможно, очень важно найти эволюционные дополнения (к асимптотическим решениям LS), описывающие фазовый переход в течение длительного периода времени на стадии оствальдова созревания.

Согласно теории Слэзова [77], для описания формирования функции распределения необходимо знать «хвост» начального распределения, имеющего место в системе в начале стадии оствальдова созревания. Чтобы найти такой «хвост», необходимо определить функцию распределения частиц по размерам на промежуточной стадии фазового превращения, а затем, учитывая ее асимптотическое поведение на больших временах, определить «хвост». Используя найденное таким образом начальное условие для функции распределения, можно описать процесс формирования универсального состояния дисперсной системы на основе ранее разработанной теории для механизма объемной диффузии [88], а также для диффузии на границе частиц, диффузии по дислокациям и реакции на поверхности раздела [12; 13]. Поскольку на стадии оствальдова созревания выживают только частицы с наибольшей скоростью роста, необходимо учитывать нестационарность движения границы кристаллов, которая модифицирует эту скорость [48; 82].

Имея это в виду, далее (в Главе 5) будет развита теория формирования универсальной функции распределения на стадии оствальдова созревания с учетом начального состояния системы.

Глава 2. Рост кристаллов в однокомпонентных метастабильных системах

2.1 Модель без учета отвода частиц

2.1.1 Постановка задачи

Первый пример касается переохлажденных расплавов (sm) или пересыщенных растворов (ss), где могут происходить процессы зарождения и эволюции частиц (кристаллов). Рассматривается случай изначально переохлажденной или пересыщенной метастабильной жидкости, когда полидисперсный ансамбль сферических кристаллов эволюционирует со временем и частично компенсирует степень переохлаждения системы $\Delta\theta$ или пересыщения ΔC . В этом случае существует только один параметр, описывающий состояние кристалла - его радиус r . В данной задаче будем пренебрегать случайными флуктуациями скорости роста кристаллов и рассмотрим почти однородное распределение температуры/концентрации во всем объеме метастабильной жидкости. Если это действительно так, кинетическое уравнение и уравнение теплового/массового баланса примут вид (см. [29; 30])

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{dr}{dt} f \right) = 0, \quad t > 0, \quad r > 0, \quad (2.1)$$

$$\rho_m c_m \frac{d\theta}{dt} = 4\pi L_V \int_0^{\infty} r^2 \frac{dr}{dt} f(t; r) dr, \quad t > 0, \quad (2.2)$$

$$\frac{dC}{dt} = -4\pi C_p \int_0^{\infty} r^2 \frac{dr}{dt} f(t; r) dr, \quad t > 0, \quad (2.3)$$

где уравнения (2.2) и (2.3) должны использоваться для переохлажденных и пересыщенных систем соответственно. Здесь ρ_m и c_m плотность и теплоемкость смеси, $\theta = \theta_p - \Delta\theta$ текущая температура метастабильной жидкости

($C = \Delta C + C_p$ - концентрация растворенного вещества в случае роста кристаллов в пересыщенном растворе), L_V и C_p обозначают скрытую теплоту и концентрацию при насыщении, а θ_p представляет температуру фазового перехода. Для простоты мы пренебрегаем критическим радиусом зарождающихся кристаллов, т.е. $r_* = 0$.

Рассмотрим случай, когда изначально метастабильная жидкость не содержала твердых частиц, и известно ее начальное переохлаждение $\Delta\theta_0$ (или пересыщение ΔC_0), т.е.

$$f(0; r) = 0, \quad \Delta\theta = \Delta\theta_0 \quad (\text{sm}), \quad \Delta C = \Delta C_0 \quad (\text{ss}), \quad t = 0. \quad (2.4)$$

Граничное условие будет выглядеть следующим образом:

$$\frac{dr}{dt} f(t; 0) = \begin{cases} I(\Delta\theta), \text{ sm} \\ I(\Delta C), \text{ ss} \end{cases}. \quad (2.5)$$

Скорость зародышеобразования I для переохлажденных расплавов (sm, $I = I_{\text{sm}}$) и перенасыщенных растворов (ss, $I = I_{\text{ss}}$) имеет вид [29; 30]

$$I_{\text{sm}} = I_* \begin{cases} \exp\left(-p \frac{\Delta\theta_0^2}{\Delta\theta^2}\right), \text{ WVFZ} \\ (\Delta\theta)^p, \text{ Meirs} \end{cases}, \quad I_{\text{ss}} = I_* \begin{cases} \exp\left(-p \ln^{-2} \frac{C}{C_p}\right), \text{ WVFZ} \\ (\Delta C)^p, \text{ Meirs} \end{cases}, \quad (2.6)$$

где I_* и p представляют константы. Обратите внимание, что первая строка в фигурных скобках соответствует кинетике нуклеации Вебера-Вольмера-Френкеля-Зельдовича (WVFZ), а вторая линия характеризует механизм нуклеации Майера (Meirs).

Чтобы замкнуть систему, необходимо задать скорость роста частиц. В соответствии с экспериментальными данными [89–91], скорость роста может быть выражена как

$$\frac{dr}{dt} = \beta_* \begin{cases} (\Delta\theta)^n, \text{ sm} \\ (\Delta C)^n, \text{ ss} \end{cases}, \quad (2.7)$$

где β_* обозначает кинетический коэффициент, а n обозначает эмпирическую константу. Отметим, что существуют и другие законы роста сферических частиц (агрегатов) в метастабильных системах. Так, например, закономерности роста сферических кристаллов в стационарных полях температуры и концентрации примесей при кристаллизации систем получены в [29]. Эти установившиеся

законы обобщены на рост сферических кристаллов в бинарных системах в [92; 93]. В недавно опубликованных статьях [65–67] эти скорости роста были обобщены, чтобы учесть влияние нестационарности полей температуры и концентрации вокруг растущих сферических частиц. Задача (2.1)-(2.7) решается ниже с помощью метода седловой точки, изложенного в Приложении А.

2.1.2 Решение

Для упрощения воспользуемся безразмерными переменными и параметрами

$$\tilde{f}(\tau; q) = l_0^4 f(t; r), \quad \tau = \frac{t}{t_0}, \quad q = \frac{r}{l_0}, \quad w = \begin{cases} \Delta\theta/\Delta\theta_0 \\ \Delta C/\Delta C_0 \end{cases}, \quad (2.8)$$

$$b_1 = \begin{cases} 4\pi L_V/(\rho_m c_m \Delta\theta_0) \\ 4\pi C_p/\Delta C_0 \end{cases}, \quad t_0 = \begin{cases} (\beta_*^3 \Delta\theta_0^{3n} I_0)^{-1/4} \\ (\beta_*^3 \Delta C_0^{3n} I_0)^{-1/4} \end{cases}, \quad (2.9)$$

$$l_0 = \begin{cases} (\beta_* \Delta\theta_0^n / I_0)^{1/4} \\ (\beta_* \Delta C_0^n / I_0)^{1/4} \end{cases}, \quad I_0 = \begin{cases} I(\Delta\theta_0) \\ I(\Delta C_0) \end{cases}, \quad (2.10)$$

где первая и вторая строчки в фигурных скобках описывают переохлажденную и пересыщенную системы соответственно.

Модель (2.1)-(2.7) в безразмерных переменных (2.8)-(2.10) принимает вид

$$\frac{\partial \tilde{f}}{\partial \tau} + \frac{\partial}{\partial q} \left(\frac{dq}{d\tau} \tilde{f} \right) = 0, \quad \tau > 0, \quad q > 0, \quad (2.11)$$

$$\frac{dw}{d\tau} = -b_1 w^n \int_0^\infty q^2 \tilde{f}(\tau; q) dq, \quad \tau > 0, \quad (2.12)$$

$$\tilde{f}(0; q) = 0, \quad w = 1, \quad \tau = 0; \quad \tilde{f}(\tau; 0) = \frac{\exp(p\Phi(w))}{w^n}, \quad q = 0, \quad (2.13)$$

где функция $\varphi(w)$ определяется в случаях WVFZ и кинетики Майера для sm- и ss-систем как

$$\varphi(w) = \begin{cases} 1 - w^{-2}, \text{WVFZ (sm)} \\ \ln^{-2}(1 + w_p^{-1}) - \ln^{-2}(1 + w/w_p), \text{WVFZ (ss)} \\ \ln w, \text{Meirs (sm и ss)} \end{cases}, \quad (2.14)$$

где $w_p = C_p/\Delta C_0$. Переписывая скорость роста (2.7) в безразмерном виде, имеем

$$\frac{dq}{d\tau} = [w(\tau)]^n. \quad (2.15)$$

Уравнение (2.11), дополненное начальными и граничными условиями (2.13), имеет точное аналитическое решение

$$\tilde{f}(\tau; q) = K (x(\tau) - q) \text{Hev} (x(\tau) - q), \quad (2.16)$$

где

$$K(w) = \frac{\exp [p\varphi(w)]}{w^n}, \quad x(\tau) = \int_0^\tau w^n(\tau_1) d\tau_1, \quad (2.17)$$

а $\text{Hev}(x - q)$ представляет функцию Хевисайда.

Скорость роста (2.15) легко интегрируется с учетом начального условия $q = 0$ при $\tau = \nu$

$$q = x(\tau) - x(\nu). \quad (2.18)$$

Динамический закон (2.18) определяет эволюционное поведение кристаллов и их максимальный размер $q_m(\tau) = x(\tau)$ (для частиц, появившихся в начальный момент времени $\nu = 0$).

Теперь заменив q на ν в уравнении баланса (2.12) с помощью уравнения (2.18) и учитывая, что нижний и верхний пределы интегрирования $q = 0$ и $q = q_m(\tau)$ в уравнении (2.12) соответственно преобразуются к пределам $\nu = \tau$ и $\nu = 0$, приходим к

$$\frac{dw}{d\tau} = -b_1 w^n \int_0^\tau h(\nu, \tau) \exp [p\varphi(\nu)] d\nu, \quad (2.19)$$

$$h(\nu, \tau) = [x(\tau) - x(\nu)]^2. \quad (2.20)$$

Таблица 1 — Параметры метода седловой точки.

	WVFZ (sm)	WVFZ (ss)	Meirs (sm и ss)
$\varphi^{(IV)}, \nu = 0$	$-4b_1$	$-4\kappa b_1$	$-2b_1$
$\varphi^{(VIII)}, \nu = 0$	$16b_1^2(7n + p)$	$16b_1^2\kappa(7n + \kappa p)$	$4b_1^2(14n + p)$
$H(0)$	$-\chi_1/4$	$-\kappa^{-1/4}\chi_1/4$	$-2^{1/4}\chi_1/4$

Интегральный вклад в правой части уравнения (2.19) можно оценить с помощью метода седловой точки для $p \gg 1$ (подробнее см. Приложение А). Физически это означает, что энергия зародышеобразования достаточно высока.

Выражение (2.14) позволяет найти производную $d\varphi/d\nu$ для всех кинетических механизмов зародышеобразования в виде

$$\frac{d\varphi}{d\nu} = \begin{cases} 2w^{-3}\frac{dw}{d\nu}, \text{WVFZ (sm)} \\ 2\ln^{-3}(1 + w/w_p)\frac{1}{w_p + w}\frac{dw}{d\nu}, \text{WVFZ (ss)} \\ w^{-1}\frac{dw}{d\nu}, \text{Meirs (sm и ss)} \end{cases} . \quad (2.21)$$

Скорость снижения метастабильности $dw/d\nu$ всегда отрицательна. В этом случае $d\varphi/d\nu$ также отрицательно из выражения (2.21) потому что $w > 0$. Это сразу приводит нас к выводу, что функция $\varphi(\nu)$ достигает своего максимального значения в граничной точке $\nu = 0$. Легко показать, что первые три производные функции $\varphi(\nu)$ обращаются в нуль при $\nu = 0$ для всех рассматриваемых механизмов зародышеобразования (выражения (2.14) и (2.21)). Четвертая производная, указанная в Табл. 1 не равна нулю. Здесь вводятся следующие обозначения

$$\chi_1 = \left(\frac{6}{b_1}\right)^{1/4}, \quad \kappa = \frac{1}{(1 + w_p)\ln^3(1 + w_p^{-1})}.$$

Для вычисления производных функции $\varphi(\nu)$ указанной в Табл. 1 мы использовали выражения (2.14) и (2.21), а также уравнение (2.19) чтобы найти производные $w(\nu)$ входящие в соответствующие производные $\varphi(\nu)$.

Таким образом, интегральный вклад в правой части выражения (2.19) можно оценить как (см. Приложение А и метод седловой точки [100])

$$\int_0^\tau h(\nu, \tau) \exp[p\varphi(\nu)] d\nu \approx \sum_{k=0}^{\infty} p^{-(k+1)/4} a_k(x), \quad (2.22)$$

$$a_k(x) = (-1)^{k+1} \frac{4^k}{k!} \Gamma\left(\frac{k+1}{4}\right) H^k(0) \frac{d^k}{d\mathbf{v}^k} [h(\mathbf{v}, \tau) H(\mathbf{v})]_{\mathbf{v}=0}, \quad (2.23)$$

где Γ - гамма-функция Эйлера, и

$$H(\mathbf{v}) = \frac{[\varphi(\mathbf{v})]^{3/4}}{\varphi'(\mathbf{v})}. \quad (2.24)$$

Чтобы найти $H(0)$ и его производные при $\mathbf{v} = 0$, входящие в коэффициенты a_k (2.23), мы разложили функцию $H(\mathbf{v})$ в ряд Тейлора в окрестности точки $\mathbf{v} = 0$ с учетом ненулевых производных функции $\varphi(\mathbf{v})$ (Табл. 1). В результате первые пять коэффициентов могут быть представлены следующим образом ($H'(0) = H''(0) = H'''(0) = 0$)

$$\begin{aligned} a_0(x) &= -\Gamma\left(\frac{1}{4}\right) H(0)x^2, \quad a_1(x) = -8\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) H^2(0)x, \\ a_2(x) &= -16\Gamma\left(\frac{3}{4}\right) H^3(0), \quad a_3(x) = 0, \quad a_4(x) = -A_4x^2, \\ A_4 &= \frac{32}{3}\Gamma\left(\frac{5}{4}\right) H^4(0)H^{(\text{IV})}(0), \quad H^{(\text{IV})}(0) = \frac{24^{1/4}\varphi^{(\text{VIII})}}{224(-\varphi^{(\text{IV})})^{5/4}}, \end{aligned} \quad (2.25)$$

где $H(0)$, $\varphi^{(\text{IV})}$ и $\varphi^{(\text{VIII})}$ вычисляются в Табл. 1.

Теперь комбинируя выражения (2.19) и (2.22), и помня, что

$$\frac{dw}{d\tau} = \frac{dw}{dx} \frac{dx}{d\tau} = w^n \frac{dw}{dx}, \quad (2.26)$$

приходим к дифференциальному уравнению для степени метастабильности системы

$$\frac{dw}{dx} = -b_1 \sum_{k=0}^{\infty} p^{-(k+1)/4} a_k(x). \quad (2.27)$$

После его интегрирования получаем

$$w(x) = 1 - b_1 \sum_{k=0}^{\infty} p^{-(k+1)/4} \int_0^x a_k(x_1) dx_1. \quad (2.28)$$

Теперь можно найти i -е приближение для переохлаждения (пересыщения), следующее из нашего решения (2.28)

$$w(x) = w_i(x) = 1 - b_1 \sum_{k=0}^i p^{-(k+1)/4} \int_0^x a_k(x_1) dx_1. \quad (2.29)$$

Комбинируя (2.25) и (2.29), мы приходим к явным приближениям для $w(x) = w_i(x)$

$$\begin{aligned} w_0(x) &= 1 + \Gamma\left(\frac{1}{4}\right) \frac{b_1 H(0) x^3}{3p^{1/4}}, & w_1(x) &= w_0(x) + \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) \frac{4b_1 H^2(0) x^2}{p^{1/2}}, \\ w_2(x) = w_3(x) &= w_1(x) + \Gamma\left(\frac{3}{4}\right) \frac{16b_1 H^3(0) x}{p^{3/4}}, & w_4(x) &= w_2(x) + \frac{A_4 b_1 x^3}{3p^{5/4}}. \end{aligned} \quad (2.30)$$

Уравнение (2.26) позволяет выразить безразмерное время τ и его i -е приближение τ_i как функции параметра x

$$\tau(x) = \int_0^x \frac{dx_1}{w^n(x_1)}, \quad \tau_i(x) = \int_0^x \frac{dx_1}{w_i^n(x_1)}. \quad (2.31)$$

Теперь из выражений (2.16) и (2.17) определяем безразмерную функцию распределения

$$\tilde{f}(x; q) = \frac{\exp[p\varphi(w(x-q))]}{w^n(x-q)} \text{Nev}(x-q), \quad (2.32)$$

где $\varphi(w)$ и w определены формулами (2.14) и (2.28). Заметим, что радиусы частиц меньше или равны максимальному размеру частицы $q_m(\tau) = x(\tau)$. Опять же, для i -го приближения имеем

$$\tilde{f}_i(x; q) = \frac{\exp[p\varphi(w_i(x-q))]}{w_i^n(x-q)} \text{Nev}(x-q). \quad (2.33)$$

Теперь мы можем рассчитать общее количество частиц в единице объема N_p и средний радиус частицы L_p как функции параметра x как

$$N_p(x) = \frac{1}{l_0^3} \int_0^{q_m(x)} \tilde{f}(x; q) dq, \quad L_p(x) = l_0 \int_0^{q_m(x)} q \tilde{f}(x; q) dq \left(\int_0^{q_m(x)} \tilde{f}(x; q) dq \right)^{-1}. \quad (2.34)$$

Таким образом, выражения (2.28)-(2.34) полностью определяют аналитическое решение задачи нуклеации и эволюции сферических частиц в переохлажденных и пересыщенных жидкостях. Заметим, что мы должны использовать выражения (2.8)-(2.10), чтобы переписать эти решения в размерной форме.

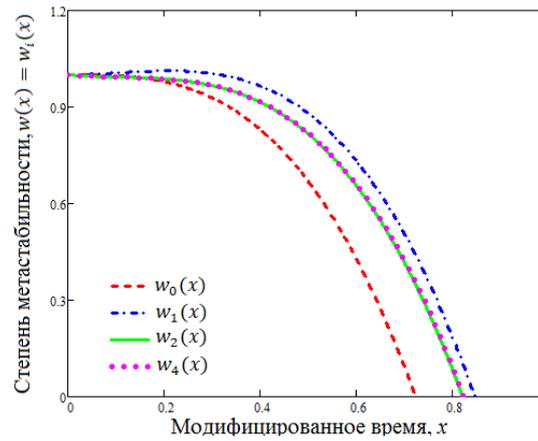


Рисунок 2.1 — Относительная степень метастабильности системы w как функция модифицированного времени x . В расчетах использованы следующие физические параметры: [29]: $b_1 = 40.1$, $p = 66.9$, и $n = 2$ (переохлажденные расплавы с кинетикой зародышеобразования WVFZ).

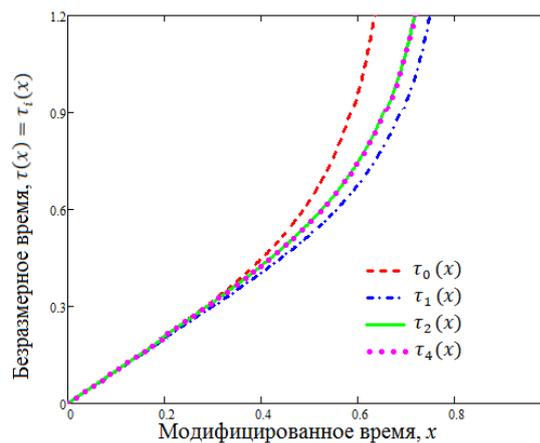


Рисунок 2.2 — Безразмерное время τ как функция модифицированного времени x . В расчетах использованы следующие физические параметры: [29]: $b_1 = 40.1$, $p = 66.9$ и $n = 2$ (переохлажденные расплавы с кинетикой зародышеобразования WVFZ).

2.1.3 Результаты

Рисунки 2.1 - 2.4 иллюстрируют полное аналитическое решение. Легко видеть, что степень метастабильности $w = w_i$ и время кристаллизации $\tau = \tau_i$ сходятся в четвертом приближении ($i = 4$) так что w_4 и τ_4 практически совпадают с w_2 и τ_2 соответственно (подробности см. на рис.2.1, 2.2). Учитывая это,

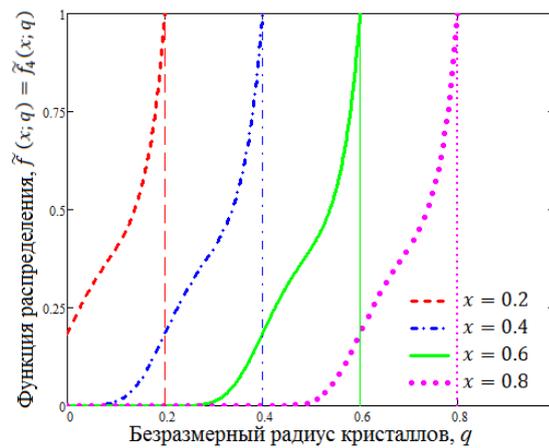


Рисунок 2.3 — Функция распределения в зависимости от безразмерного радиуса частиц построена в соответствии с четвертым приближением для $i = 4$. В расчетах использованы следующие физические параметры: [29]: $b_1 = 40.1$, $p = 66.9$ и $n = 2$ (переохлажденные расплавы с кинетикой зародышеобразования WVFZ). Вертикальные линии показывают максимальный радиус частицы.

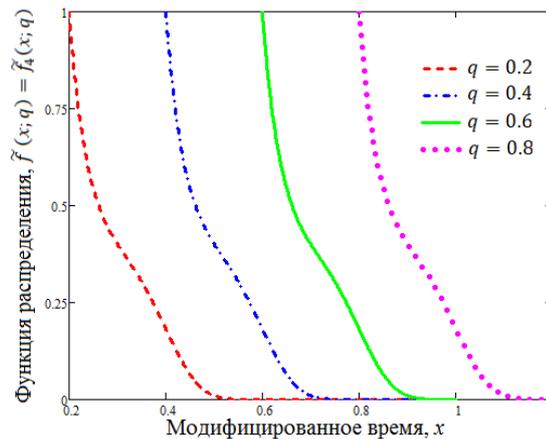


Рисунок 2.4 — Функция распределения в зависимости от модифицированного времени построена в соответствии с четвертым приближением для $i = 4$. В расчетах использованы следующие физические параметры: [29]: $b_1 = 40.1$, $p = 66.9$ и $n = 2$ (переохлажденные расплавы с кинетикой зародышеобразования WVFZ).

покажем на рисунке 2.3 безразмерную функцию распределения для четвертого приближения ($i = 4$). Функция распределения возрастает с увеличением пространственной координаты до максимального размера кристалла. При этом эта функция убывает с увеличением времени кристаллизации при фиксированном значении безразмерного радиуса частиц.

2.2 Модель с учетом отвода частиц

2.2.1 Постановка задачи

Рассмотрим процесс зарождения и роста частиц, когда переохлаждение (пересыщение) системы макроскопически однородно во всем рассматриваемом объеме. Будем считать, что физические свойства твердой и жидкой фаз не зависят от переохлаждения, пространственных координат и времени τ . Мы также будем пренебрегать процессами коагуляции и разрушения растущих частиц.

В этих предположениях процесс фазового перехода описывается следующими уравнениями баланса [92]

$$\rho_m C_m \frac{d\theta}{d\tau} = Q_\theta + 4\pi L_V \int_{r_*}^{\infty} r^2 \left(f(r, \tau) \frac{dr}{d\tau} - D \frac{\partial f}{\partial r} \right) dr, \quad \tau > 0, \quad (2.35)$$

$$\frac{dC}{d\tau} = Q_C - 4\pi C_p \int_{r_*}^{\infty} r^2 \left(f(r, \tau) \frac{dr}{d\tau} - D \frac{\partial f}{\partial r} \right) dr, \quad \tau > 0, \quad (2.36)$$

где уравнение (2.35) описывает переохлажденный расплав, а уравнение (2.36) справедливо для пересыщенных растворов. Здесь θ и C представляют собой температуру переохлажденного расплава и концентрацию растворенного вещества в пересыщенном растворе, ρ_m и C_m - плотность и удельная теплоемкость расплава, L_V и C_p обозначают скрытую теплоту и концентрацию при насыщении, $Q_\theta < 0$ и $Q_C > 0$ представляют собой зависящие от времени внешние потоки тепла и массы, f - функция распределения, $dr/d\tau$ скорость роста частиц, r_* - радиус критических зародышей, и D - функция, представляющая скорость

флуктуаций частиц. Отмечу, что точный вид коэффициента D представляет собой сложную задачу статистической физики [15; 63]. Для простоты можно предположить, что D пропорционален скорости роста [94–97]: $D = d_1 dr/d\tau$, где d_1 - коэффициент.

Для определенности предположим, что кристаллы эволюционируют в метастабильной системе в соответствии с кинетическим режимом роста. В этом случае получаем (см. [29; 34; 91])

$$\left(\frac{dr}{d\tau}\right)_{SM} = \beta_* \Delta\theta \quad \left(\frac{dr}{d\tau}\right)_{SS} = \beta_* \Delta C, \quad (2.37)$$

где β_* обозначает кинетический параметр, $\Delta\theta$ и ΔC обозначают переохлаждение и пересыщение системы, а нижние индексы SM и SS обозначают переохлажденные расплавы и пересыщенные растворы.

Функция распределения f удовлетворяет следующему кинетическому уравнению Фоккера-Планка [63]

$$\frac{\partial f}{\partial \tau} + \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{dr}{d\tau} f \right) + h(r)f = \frac{\partial}{\partial r} \left(D \frac{\partial f}{\partial r} \right), \quad r > r_*, \quad \tau > 0. \quad (2.38)$$

Зависимость $h(r)$ может быть связана с классификацией кристаллов внутри кристаллизатора. Для простоты предположим, что $h = q/V$ постоянно (q и V – объемная скорость отвода и общий объем кристаллизатора) [98; 99].

Уравнения модели (2.35)-(2.38) должны быть дополнены соответствующими начальными и граничными условиями

$$\Delta\theta = \Delta\theta_0, \quad f = f_0(r), \quad \tau = 0, \quad (2.39)$$

$$\frac{dr}{d\tau} f - D \frac{\partial f}{\partial r} = I(\Delta\theta), \quad r = r_*; \quad f = 0, \quad r = r_p, \quad (2.40)$$

где $\Delta\theta$ и $\Delta\theta_0$ следует заменить на ΔC и ΔC_0 в случае пересыщенных растворов. Здесь $\Delta\theta_0$ представляет собой начальное переохлаждение и скорость нуклеации I имеет вид [14; 29]

$$I_{SM} = I_* \begin{cases} \exp(-p\Delta\theta_0^2/\Delta\theta^2) \\ (\Delta\theta)^p \end{cases}, \quad I_{SS} = I_* \begin{cases} \exp(-p \ln^{-2}(C/C_p)) \\ (\Delta C)^p \end{cases},$$

где первая строка в фигурных скобках описывает кинетику Вебера-Вольмера-Френкеля-Зельдовича, а вторая строка определяет кинетику Майера. В

дополнение, I_* и p эмпирические константы, и r_p - радиус выведенных кристаллов, где $f = 0$. Отметим, что первое граничное условие (2.40) определяет поток новообразованных зародышей, преодолевших критический барьер.

Для удобства введем безразмерные переменные следующим образом

$$\begin{aligned} F &= l_0^4 F, \quad F_0 = l_0^4 F_0, \quad t = \frac{\tau}{\tau_0}, \quad s = \frac{r}{l_0}, \quad s_* = \frac{r_*}{l_0}, \quad s_p = \frac{r_p}{l_0}, \quad u_0 = \frac{d_1}{l_0}, \\ w &= \frac{\Delta\theta}{\Delta\theta_0}, \quad b_1 = \frac{4\pi L_V}{\rho_m C_m \Delta\theta_0}, \quad Q = \frac{-Q_\theta \tau_0}{\rho_m C_m \Delta\theta_0}, \quad \tau_0 = (\beta_*^3 \Delta\theta_0^3 I_0)^{-1/4}, \quad (2.41) \\ l_0 &= \left(\frac{\beta_* \Delta\theta_0}{I_0} \right)^{1/4}, \quad x = s - s_*, \quad x_0 = s_p - s_*, \quad \gamma = \tau_0 h, \quad I_0 = I(\Delta\theta_0), \end{aligned}$$

где в случае пересыщенных растворов, $\Delta\theta$, $\Delta\theta_0$, $L_V/(\rho_m C_m)$ и $-Q_\theta/(\rho_m C_m)$ следует заменить на ΔC , ΔC_0 , C_p и Q_C , соответственно.

Подстановка переменных (2.41) в выражения (2.35)-(2.40), приведет нас к безразмерной интегро-дифференциальной модели

$$\frac{dw}{dt} = Q(t) - b_1 w \int_0^{x_0} (x + s_*)^2 \left(F(x, t) - u_0 \frac{\partial F}{\partial x} \right) dx, \quad t > 0, \quad (2.42)$$

$$\frac{\partial F}{\partial t} + w \frac{\partial F}{\partial x} + \gamma F = u_0 w \frac{\partial^2 F}{\partial x^2}, \quad t > 0, \quad 0 < x < x_0, \quad (2.43)$$

$$w = 1, F = F_0(x), t = 0; \quad F - u_0 \frac{\partial F}{\partial x} = J(w), \quad x = 0; \quad F = 0, \quad x = x_0, \quad (2.44)$$

где $J(w) = \exp(p\varphi(w))/w$ и

$$\varphi_{SM}(w) = \begin{cases} 1 - w^{-2}, & WV FZ \\ \ln w, & Meirs \end{cases}, \quad \varphi_{SS}(w) = \begin{cases} \varphi_0 - \ln^{-2}(1 + w/w_p), & WV FZ \\ \ln w, & Meirs \end{cases}.$$

Здесь нижние индексы, как и раньше, описывают переохлажденные расплавы и пересыщенные растворы, $\varphi_0 = \ln^{-2}(1 + w_p^{-1})$, и $w_p = C_p/\Delta C_0$ [15].

2.2.2 Стационарное решение

В рассматриваемом случае уравнение (2.43) превращается в обыкновенное дифференциальное уравнение второго порядка, решение которого можно записать в виде (здесь индекс s обозначает стационарную функцию распределения)

$$F_s(x) = \exp\left(\frac{x}{2u_0}\right) [C_1 \exp(kx) + C_2 \exp(-kx)], \quad (2.45)$$

где $k = \sqrt{\gamma/(u_0 w_s) + 1/(4u_0^2)}$ и константы C_1 и C_2 определяются из соответствующих граничных условий (2.44)

$$C_1 = -C_2 \exp(-2kx_0), \quad C_2 = \frac{2 \exp[p\varphi(w_s)]}{w_s [1 + 2ku_0 + (2ku_0 - 1) \exp(-2kx_0)]}.$$

Здесь w_s легко находится из уравнения (2.42) и представляет собой корень уравнения

$$Q = Q_s = b_1 w_s \int_0^{x_0} (x + s_*)^2 \left(F_s(x) - u_0 \frac{dF_s}{dx} \right) dx.$$

Ниже сравним стационарную функцию распределения (2.45) с нестационарным решением, построенным в следующем разделе.

2.2.3 Нестационарное решение

Чтобы решить уравнение (2.43), мы применим метод разделения переменных. Для этого введем следующую вспомогательную функцию

$$F_1(x, t) = F(x, t) - \frac{J(w(t))(x_0 - x)}{x_0 + u_0}, \quad (2.46)$$

где $J = 1$ at $t = 0$ (at $w = 1$).

Теперь комбинируя уравнения (2.43), (2.44) и (2.46), получим

$$\frac{\partial F_1}{\partial t} + w \frac{\partial F_1}{\partial x} + \gamma F_1 - u_0 w \frac{\partial^2 F_1}{\partial x^2} = \nu(x, t), \quad (2.47)$$

$$F_1 = F_0(x) - \frac{x_0 - x}{x_0 + u_0}, \quad t = 0; \quad F_1 - u_0 \frac{\partial F_1}{\partial x} = 0, \quad x = 0; \quad F_1 = 0, \quad x = x_0, \quad (2.48)$$

$$\mathbf{v}(x,t) = \frac{J(w(t))}{x_0 + u_0} [w(t) - \gamma(x_0 - x)] - \frac{x_0 - x}{x_0 + u_0} \frac{dJ}{dt}.$$

Следующая замена

$$F_1(x,t) = X(x)T(t) \quad (2.49)$$

в (2.47) и (2.48), имея в виду, что $X(0) - u_0X'(0) = 0$ и $X(x_0) = 0$, приходим к следующим собственным функциям $X_k(x)$ и собственным числам n_k

$$X_k(x) = \exp\left(\frac{x}{2u_0}\right) [2n_k u_0 \cos(n_k x) + \sin(n_k x)], \quad (2.50)$$

$$2n_k u_0 \cos(n_k x_0) + \sin(n_k x_0) = 0, \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad (2.51)$$

Разложение функций $\mathbf{v}(x,t)$ и $F_1(x,0)$ по $X_k(x)$ приводит к

$$\mathbf{v}(x,t) = \sum_{k=0}^{\infty} \mathbf{v}_k(t) X_k(x), \quad F_1(x,0) = \sum_{k=0}^{\infty} F_{0k} X_k(x), \quad (2.52)$$

$$\mathbf{v}_k(t) = \frac{1}{I_k} \int_0^{x_0} \mathbf{v}(x,t) \exp\left(\frac{-x}{u_0}\right) X_k(x) dx, \quad (2.53)$$

$$F_{0k} = \frac{1}{I_k} \int_0^{x_0} \left[F_0(x) - \frac{x_0 - x}{x_0 + u_0} \right] \exp\left(\frac{-x}{u_0}\right) X_k(x) dx, \quad (2.54)$$

$$I_k = \int_0^{x_0} [2n_k u_0 \cos(n_k x) + \sin(n_k x)]^2 dx. \quad (2.55)$$

Теперь из выражения (2.49)

$$F_1(x,t) = \sum_{k=0}^{\infty} X_k(x) T_k(t). \quad (2.56)$$

Затем подставив (2.49) в (2.47) и принимая во внимание (2.52)-(2.55), получаем дифференциальное уравнение первого порядка для $T_k(t)$. Его интегрирование после подстановки в (2.56) дает

$$F_1(x,t) = \sum_{k=0}^{\infty} \left[F_{0k} + \int_0^t \mathbf{v}_k(t_1) \exp(\xi_k(t_1)) dt_1 \right] \exp(-\xi_k(t)) X_k(x), \quad (2.57)$$

где

$$\xi_k(t) = \int_0^t \mu_k(t_2) dt_2, \quad \mu_k(t) = w(t) \left(n_k^2 u_0 + \frac{1}{4u_0} \right) + \gamma.$$

Теперь выражение (2.46) определяет функцию распределения F как функцию переохлаждения (пересыщения) системы, которая, в свою очередь, может быть найдена из уравнения (2.42). Для этого оценим интегральный член

$$F_1(x, t) = \sum_{k=0}^{\infty} \exp(-\xi_k(t)) X_k(x) \left[F_{0k} + \int_0^t \nu_k(t_1) \exp(\xi_k(t_1)) dt_1 \right], \quad (2.58)$$

$$\xi_k(t) = \frac{S_k(t)}{4u_0}, \quad S_k(t) = (1 + 4u_0^2 n_k^2) \int_0^t w(t_1) dt_1 + 4u_0 \gamma t$$

в случае $u_0 \ll 1$. Заметим, что производная $S'(t)$ положительная (т.е. $S(t)$ увеличивается и достигает максимального значения на верхнем пределе интегрирования). Следовательно, интеграл типа Лапласа (2.58) можно оценить на основе метода седловой точки [100]. Принимая во внимание только основной член, получаем

$$\int_0^t \nu_k(t_1) \exp\left(\frac{S_k(t_1)}{4u_0}\right) dt_1 \approx \frac{4u_0 \nu_k(t) \exp[S_k(t)/(4u_0)]}{S'_k(t)}. \quad (2.59)$$

Следующая замена (2.59) в (2.58) приводит к

$$F_1 \approx \sum_{k=0}^{\infty} X_k(x) \left[F_{0k} \exp(-\xi_k(t)) + \frac{4u_0 \nu_k(t)}{(1 + 4u_0^2 n_k^2) U'(t) + 4u_0 \gamma} \right],$$

$$U(t) = \int_0^t w(t_1) dt_1. \quad (2.60)$$

Наконец, объединяя (2.42) и (2.60), мы приходим к задаче Коши для модифицированного переохлаждения $U(t)$

$$U'' = M_0(U', U, t), \quad U = 0, \quad U' = 1, \quad t = 0, \quad (2.61)$$

где функция M_0 определена в Приложении Б.

В заключение этого раздела отметим, что задача Коши (2.61) определяет переохлаждение системы (пересыщение) $w(t) = U'(t)$ и, следовательно, функцию распределения $F(x, t)$ в соответствии с выражениями (2.46) и (2.60).

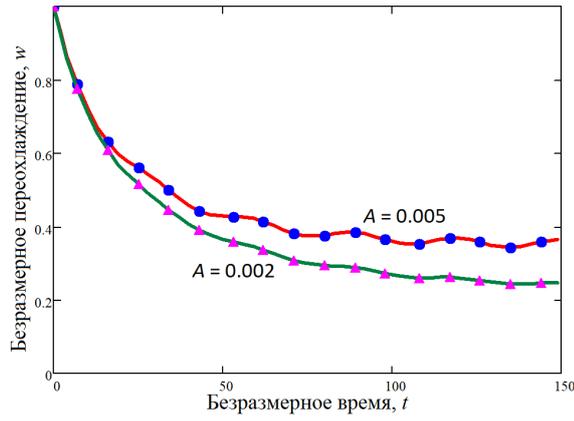


Рисунок 2.5 — Безразмерное переохлаждение в зависимости от безразмерного времени, показанное для кинетики Майера. Сплошные линии показывают w , найденное в соответствии с выражениями (2.61) тогда как символы показывают соответствующее решение, построенное в соответствии с задачей Коши (В3), которое приведено в Приложении В. Параметры системы: [29]: $u_0 = 10^{-2}$, $p = 2$, $\tau_0 = 178$ s, $l_0 = 1.8 \cdot 10^{-4}$ m, $s_* = 5.6 \cdot 10^{-6}$, $s_p = 5.6 \cdot 10^{-2}$, $b_1 = 748$, $x_0 = 5.6 \cdot 10^{-2}$, $\gamma = 0.71$. Начальная функция распределения была выбрана в линейном виде $F_0(x) = (x_0 - x)/(x_0 + u_0)$.

2.2.4 Результаты

На рисунке 2.5 показана безразмерная степень метастабильности $w = U'(t)$, вычисленная согласно выражениям (2.61) (когда мы принимаем во внимание только фундаментальный вклад в методе седловой точки, формула (2.59), сплошные линии) и выражения (В3) (когда мы принимаем во внимание фундаментальный вклад и его первую поправку, формула (В1), кружки и треугольники). Нетрудно заметить, что кривые и символы практически совпадают. Это означает, что первая поправка (Приложение В) к основному члену метода седловой точки не оказывает существенного влияния на динамику системы. Другими словами, можно использовать более простые выражения (2.59)-(2.61) для вычисления метастабильности системы w и функции распределения F . Более того, $w(t)$ колеблется со временем. Это поведение отражает закон колебаний теплового потока $Q(t) = A(1 - \sin(\omega t)/2)$, $\omega = \pi/15$, который охлаждает систему. Как и следовало ожидать, величина переохлаждения w увеличивается с увеличением амплитуды теплового потока A .

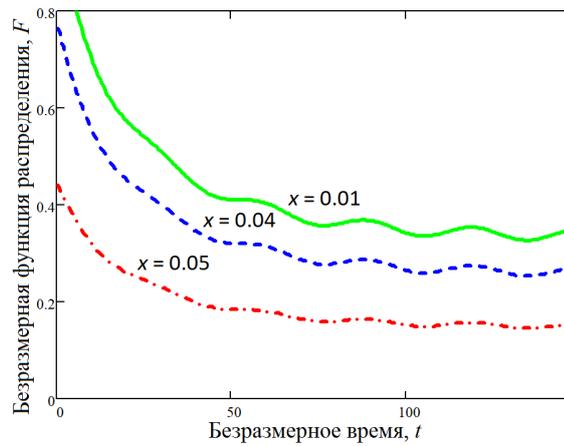


Рисунок 2.6 — Безразмерная функция распределения в зависимости от безразмерного времени, найденная в соответствии с выражениями (2.46) и (2.60), $A = 0.005$.

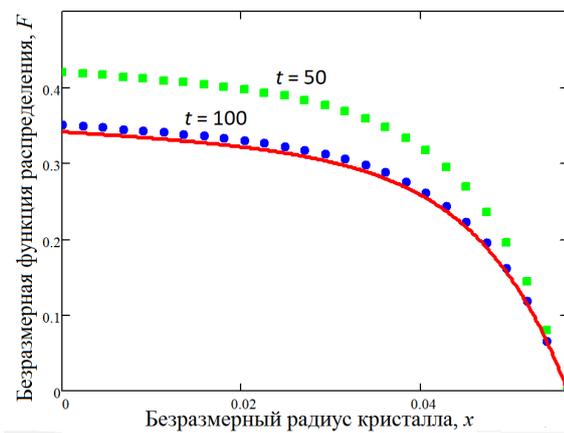


Рисунок 2.7 — Зависимость безразмерной функции распределения от безразмерного радиуса кристалла, найденной в соответствии с выражениями (2.46) и (2.60), $A = 0.005$, $w_s = 0.349$. Сплошной кривой показано стационарное решение $F = F_s$, построенное согласно выражению (2.45).

Динамика функции распределения для кристаллов заданного размера показана на рисунке 2.6. Как и следовало ожидать, в метастабильной системе больше кристаллов меньшего размера (меньше x). Профили функции распределения, показанные на рисунке 2.7 демонстрируют, что F приближается к своему стационарному решению с увеличением времени. Другими словами, рассматриваемый идеализированный кристаллизатор со временем стремится к стационарному режиму работы.

Таким образом, метод аналитических решений для интегродифференциальных уравнений Фоккера-Планка и баланса, описывающих процессы зарождения и роста частиц в переохлажденных расплавах или пересыщенных растворах, подробно описан на основе метода седловой точки для интеграла лапласовского типа. Рассматриваемая модель включает в себя стоковое слагаемое в кинетическом уравнении, которое описывает скорость удаления кристаллов из метастабильной системы, и внешние источники тепла или массы в уравнениях баланса. Теория разработана для произвольной кинетики нуклеации. Показано, что фундаментальный вклад разложения дает физически разумное решение, так что его первая поправка не меняет получаемые решения. Также показано, что нестационарные функции распределения со временем приближаются к стационарным решениям.

2.3 Выводы по главе 2

1. Найдены полные аналитические решения интегро-дифференциальной системы уравнений, описывающей рост кристаллов в переохлажденных (пересыщенных) жидкостях. Решения получены на основе метода седловой точки для нахождения интеграла лапласовского типа. Определены фундаментальное решение и первые три поправки к нему для переохлаждения (пересыщения) жидкости, безразмерного времени и функции распределения кристаллов по радиусам. Показано, что решения нелинейной системы сходятся во втором приближении. При этом переохлаждение (пересыщение) снимается за счет выделения скрытой теплоты растущих кристаллов. Функция распределения возрастает с увеличением размера кристаллов до наибольшего значения, определяемого размером максимального кристалла. К тому же с ростом времени

функция распределения смещается в сторону больших размеров кристаллов и имеет точку перегиба. Такое поведение функции распределения качественно согласуется с рядом экспериментальных работ.

2. Сформулирована интегро-дифференциальная модель эволюции полидисперсного ансамбля кристаллов в метастабильной жидкости в кристаллизаторе с учетом отвода кристаллов продукта и тепломассообмена с окружающей средой, а также флуктуаций в скоростях роста зародышей. Сформулированная нелинейная модель решена аналитически с помощью методов разделения переменных и седловой точки. Определены стационарные переохлаждение и функция распределения кристаллов. Фундаментальное решение по методу седловой точки приводит к двухточечной задаче Коши для модифицированного переохлаждения. В работе показано, что учет первой поправки к фундаментальному решению дает трехточечную задачу Коши для этого переохлаждения. Решения этих двух задач практически совпадают, что позволяет использовать более простое решение для нахождения переохлаждения и функции распределения кристаллов по радиусам. Показано, что с течением времени найденные решения стремятся к стационарному. С увеличением теплоотвода от рабочей жидкости кристаллизатора степень метастабильности возрастает и контролируется временным поведением теплового потока. Функция распределения также наследует колебательную динамику теплового потока.

Глава 3. Рост кристаллов в бинарных метастабильных системах

3.1 Модель без учета отвода частиц

3.1.1 Постановка задачи

Рассмотрим переохлажденный бинарный расплав, в котором возможно зарождение и рост сферических кристаллов. Кристаллы радиуса r эволюционируют нестационарно и, как показано в [64] их темпы роста - это следующие функции переохлаждения $\Delta\theta$ и времени τ [68]

$$\frac{dr}{d\tau} = \beta_* \Delta\theta \sqrt{1 - 2\chi/\beta_*}, \quad (3.1)$$

$$\chi = \frac{\beta_*^2 \rho_s L}{\lambda_l} \left(1 + \frac{m(1-k)C_0\lambda_l}{D\rho_s L} \right), \quad \Delta\theta = \theta_* - \theta_l - m\sigma_l,$$

где β_* - кинетический коэффициент, ρ_s - плотность кристаллов, L - скрытая теплота кристаллизации, λ_l - теплопроводность, m - наклон линии ликвидуса, определяемый из фазовой диаграммы k - коэффициент сегрегации, C_0 - концентрация растворенного вещества вдали от кристалла, D - коэффициент диффузии, а θ_* температура фазового перехода чистой жидкости. Более полное описание динамического закона (3.1) дано в [65; 67; 68].

Условия баланса температуры (θ_l) и концентрации (σ_l) в метастабильной жидкости определяются через функцию распределения частиц по размерам $f(r, \tau)$ как

$$\rho_m C_m \frac{d\theta_l}{d\tau} = 4\pi\rho_s L \int_{r_*}^{\infty} r^2 \frac{dr}{d\tau} f dr, \quad \tau > 0, \quad (3.2)$$

$$\frac{d\sigma_l}{d\tau} = 4\pi\sigma_l (1-k) \int_{r_*}^{\infty} r^2 \frac{dr}{d\tau} f dr, \quad \tau > 0, \quad (3.3)$$

где ρ_m и C_m - плотность и теплоемкость расплава, а r_* - радиус критических кристаллов.

Функция распределения определяется кинетическим уравнением вида

$$\frac{\partial f}{\partial \tau} + \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{dr}{d\tau} f \right) = 0, \quad \tau > 0, \quad r > r_*. \quad (3.4)$$

Будем предполагать, что метастабильная бинарная жидкость изначально переохлаждена ниже температуры ее фазового перехода θ_* — $m\sigma_0$ так, что начальные условия могут быть записаны как

$$f = 0, \quad \Delta\theta = \Delta\theta_0, \quad \theta_l = \theta_0, \quad \sigma_l = \sigma_0, \quad \tau = 0, \quad (3.5)$$

где индекс 0 обозначает начальные значения.

Поток кристаллов, преодолевших критический энергетический барьер, имеет вид

$$\frac{dr}{d\tau} f = I(\Delta\theta), \quad r = r_*. \quad (3.6)$$

Здесь I - скорость нуклеации, определяемая как [29; 30]

$$I = I_* \exp \left[\frac{-p(1 - m\sigma_l/\theta_*)}{(\Delta\theta/\Delta\theta_0)^2} \right] \quad (3.7)$$

для кинетики Вебера-Фольмера-Френкеля-Зельдовича (WVФЗ) и

$$I = I_*(\Delta\theta)^p \quad (3.8)$$

для кинетики Майера. Здесь I_* и p считаются постоянными.

Для удобства введем безразмерные параметры в следующем виде:

$$t = \frac{\tau}{\tau_0}, \quad s = \frac{r}{l_0}, \quad w = \frac{\Delta\theta}{\Delta\theta_0}, \quad F = l_0^4 f, \quad T_l = \frac{\theta_l}{\Delta\theta_0}, \quad C_l = \frac{\sigma_l}{\sigma_0},$$

$$\tau_0 = (\beta_*^3 \Delta\theta_0^3 I_0)^{-1/4}, \quad l_0 = (\beta_* \Delta\theta_0)^{1/4} I_0^{-1/4}, \quad I_0 = I(\Delta\theta_0), \quad \kappa = \chi \tau_0 \Delta\theta_0, \quad (3.9)$$

$$T_0 = \frac{\theta_0}{\Delta\theta_0}, \quad T_* = \frac{\theta_*}{\Delta\theta_0}, \quad \alpha_* = \beta_* l_0 q, \quad b_1 = \frac{4\pi \rho_s L}{\rho_m C_m \Delta\theta_0}, \quad b_2 = 4\pi(1 - k_0).$$

В этом случае модель (3.1)-(3.8) принимает вид

$$w = T_* - \frac{m\sigma_0}{\Delta\theta_0} C_l - T_l, \quad t > 0, \quad (3.10)$$

$$\frac{dT_l}{dt} = b_1 w (1 - \kappa t w) \int_0^\infty s^2 F ds, \quad t > 0, \quad (3.11)$$

$$\frac{dC_l}{dt} = b_2 C_l w (1 - \kappa t w) \int_0^\infty s^2 F ds, \quad t > 0, \quad (3.12)$$

$$\frac{\partial F}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial s} \left(\frac{ds}{dt} F(t, s) \right) = 0, \quad \frac{ds}{dt} = w (1 - \kappa t w), \quad t > 0, \quad s > 0, \quad (3.13)$$

$$F = 0, \quad w = 1, \quad T_l = T_0, \quad C_l = 1, \quad t = 0, \quad (3.14)$$

$$F = \frac{1}{w} \exp [p g(t)], \quad s = 0. \quad (3.15)$$

Здесь мы предполагаем, что $r_* = 0$ и функция $g(t)$ для WVFZ и кинетики Майера может быть записана как

$$g = g_{WVFZ} = 1 - b_3 - \frac{1 - b_3 C_l}{w^2}, \quad g = g_M = \ln w, \quad (3.16)$$

где $b_3 = m \sigma_0 / (T_* \Delta \theta_0)$.

3.1.2 Решение

Аналитическое решение уравнения (3.13) с начальными и граничными условиями (3.14) и (3.15) принимает вид

$$F(t, s) = \varphi(x(t) - y(s)) \text{Heav}(x(t) - y(s)), \quad (3.17)$$

где Heav - функция Хевисайда, а

$$x(t) = \int_0^t w(t_1) (1 - \kappa t_1 w(t_1)) dt_1, \quad y(s) = s, \quad \varphi(t) = \frac{\exp[p g(t)]}{w(t)}. \quad (3.18)$$

Комбинируя уравнения баланса (3.11) и (3.12), и интегрируя результат, можно получить

$$T_l(t) = T_0 + \frac{b_1}{b_2} \ln C_l(t). \quad (3.19)$$

Производная w по t следующая из (3.10) равна

$$\begin{aligned} \frac{dw}{dt} &= - \left[b_1 + \frac{m\sigma_0 b_2}{\Delta} C_l(t) \right] w(t) (1 - \kappa t w) \int_0^\infty s^2 F ds \\ &= - \left[b_1 + \frac{m\sigma_0 b_2}{\Delta \theta_0} C_l(t) \right] w(t) (1 - \kappa t w) \int_0^t h(\mathbf{v}, t) \exp [pg(\mathbf{v})] d\mathbf{v}, \end{aligned} \quad (3.20)$$

$$h(\mathbf{v}, t) = (x(t) - x(\mathbf{v}))^2. \quad (3.21)$$

Особо отметим, что переменная s в уравнении (3.20) заменяется новой переменной \mathbf{v} согласно следующему уравнению

$$x(\mathbf{v}) = x(t) - y(s). \quad (3.22)$$

Максимальный радиус кристаллов $s_m(t)$ определяется при $\mathbf{v} = 0$ как

$$s(t) = x(t) - x(\mathbf{v}). \quad (3.23)$$

Это уравнение следует из второго выражения (3.13) с учетом $s = 0$ при $t = 0$.

Интеграл (3.20) может быть вычислен в соответствии с техникой седловой точки для интеграла типа Лапласа [100]. Обратим внимание, что $dg/d\mathbf{v} < 0$ для кинетики нуклеации (3.16). Это означает, что $g(\mathbf{v})$ имеет точку максимума на границе $\mathbf{v} = 0$. Уравнение (3.20) показывает, что первые три производные от $w(\mathbf{v})$ при $\mathbf{v} = 0$ обращаются в ноль. Ненулевые производные при $\mathbf{v} = 0$, используемые в наших расчетах, перечислены в таблице 2, где введены следующие обозначения

$$b_0 = b_1 + T_* b_2 b_3, \quad \psi^{-4} = \left[\frac{(1 - b_3)b_0}{6} - \frac{b_2 b_3}{12} \right], \quad \chi = \left(\frac{b_0}{6} \right)^{-1/4}.$$

Учитывая это, имеем [100]

$$\int_0^t h(\mathbf{v}, t) \exp [pg(\mathbf{v})] d\mathbf{v} \approx \sum_{k=0}^{\infty} p^{-(k+1)/4} a_k(x(t)), \quad (3.24)$$

$$a_k(x(t)) = (-1)^{k+1} \frac{4^k}{k!} \Gamma \left(\frac{k+1}{4} \right) H^k(0) \frac{d^k}{d\mathbf{v}^k} [h(\mathbf{v}, t) H(\mathbf{v})]_{\mathbf{v}=0}, \quad (3.25)$$

Таблица 2 — Параметры кинетики нуклеации Вебера-Фольмера-Френкеля-Зельдовича (WVfZ) и Майера

	Кинетика WVfZ	Кинетика Майера
$g^{(IV)} _{\nu=0}$	$-4b_0(1 - b_3) + 2b_2b_3$	$-2b_0$
$g^{(V)} _{\nu=0}$	$36b_0(1 - b_3)\kappa - 18b_2b_3\kappa$	$18b_0\kappa$
$g^{(VI)} _{\nu=0}$	$-132b_0(1 - b_3)\kappa^2 + 66b_2b_3\kappa^2$	$-66b_0\kappa^2$
$H _{\nu=0}$	$-\psi/4$	$-2^{1/4}\chi/4$
$H' _{\nu=0}$	$-9\kappa\psi/40$	$-9\kappa 2^{1/4}\chi/40$
$H'' _{\nu=0}$	$-717\kappa^2\psi/1600$	$-717\kappa^2 2^{1/4}\chi/1600$
$H''' _{\nu=0}$	$-81\kappa^3\psi/80$	$-81\kappa^3 2^{1/4}\chi/80$

где Γ гамма-функция Эйлера, а

$$H(\nu) = \frac{[g(\nu)]^{3/4}}{g'(\nu)}.$$

Заметим, что первые четыре коэффициента, используемые в расчетах, равны

$$a_0(z) = -\Gamma\left(\frac{1}{4}\right) h(0,t)H(0),$$

$$a_1(z) = 4\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) H(0) \left[H(0) \left(\frac{\partial h}{\partial \nu}\right)_{\nu=0} + h(0,t)H'(0) \right],$$

$$a_2(z) = -8\Gamma\left(\frac{3}{4}\right) H^2(0) \left[2H'(0) \left(\frac{\partial h}{\partial \nu}\right)_{\nu=0} + H(0) \left(\frac{\partial^2 h}{\partial \nu^2}\right)_{\nu=0} + h(0,t)H''(0) \right],$$

$$a_3(z) = \frac{32}{3} H^3(0) \left[3H''(0) \left(\frac{\partial h}{\partial \nu}\right)_{\nu=0} + h(0,t)H'''(0) \right. \\ \left. + 3H'(0) \left(\frac{\partial^2 h}{\partial \nu^2}\right)_{\nu=0} + H(0) \left(\frac{\partial^3 h}{\partial \nu^3}\right)_{\nu=0} \right].$$

Теперь, учитывая, что $dw/dt = wdw/dx$, получаем из уравнений (3.11) и (3.12)

$$T_l(x(t)) = T_0 + b_1 \int_0^{x(t)} \sum_{k=0}^{\infty} p^{-(k+1)/4} a_k(x_1) dx_1, \quad (3.26)$$

$$C_i(x(t)) = \exp \left[b_2 \int_0^{x(t)} \sum_{k=0}^{\infty} p^{-(k+1)/4} a_k(x_1) dx_1 \right]. \quad (3.27)$$

Теперь из выражения (3.18) мы приходим к стандартной задаче Коши для функции $t(x)$

$$\frac{dt}{dx} = \frac{1}{w(x)(1 - \kappa t(x)w(x))}; \quad t = 0, \quad x = 0. \quad (3.28)$$

Заметим, что выражения (3.10), (3.17), (3.18), и (3.26)-(3.28) представляют собой полное аналитическое решение, найденное в параметрической форме (с параметром x). Это решение можно переписать для i -го приближения в виде

$$w_i(x) = T_* - \frac{m\sigma_0}{\Delta\theta_0} C_{li}(x) - T_{li}(x), \quad T_{li}(x) = T_0 + b_1 S_i(x), \quad C_{li}(x) = \exp [b_2 S_i] \quad (3.29)$$

$$F = F_i(x, s) = \frac{\exp [pg_i(x - s)]}{w_i(x - s)} Heav(x - s), \quad (3.30)$$

$$S_i(x) = \int_0^{x(t)} \sum_{k=0}^i p^{-(k+1)/4} a_k(x_1) dx_1, \quad (3.31)$$

где g_i определяется выражениями (3.16) для кинетики нуклеации WVFZ и Майера. При этом i -я аппроксимация для времени t_i определяется краевой задачей (3.28) при $w = w_i$.

3.1.3 Результаты

Первые приближения для динамики концентрации и температуры в переохлажденном бинарном расплаве показаны на рисунке 3.1. Соответствующее безразмерное переохлаждение w показано на рисунке 3.2 как функция модифицированного времени x . Фундаментальные вклады C_0 , T_0 , w_0 определяют только эволюционное поведение. Первые вклады C_1 , T_1 , w_1 демонстрируют соответствующие отклонения от фундаментального решения. Второй (нижний

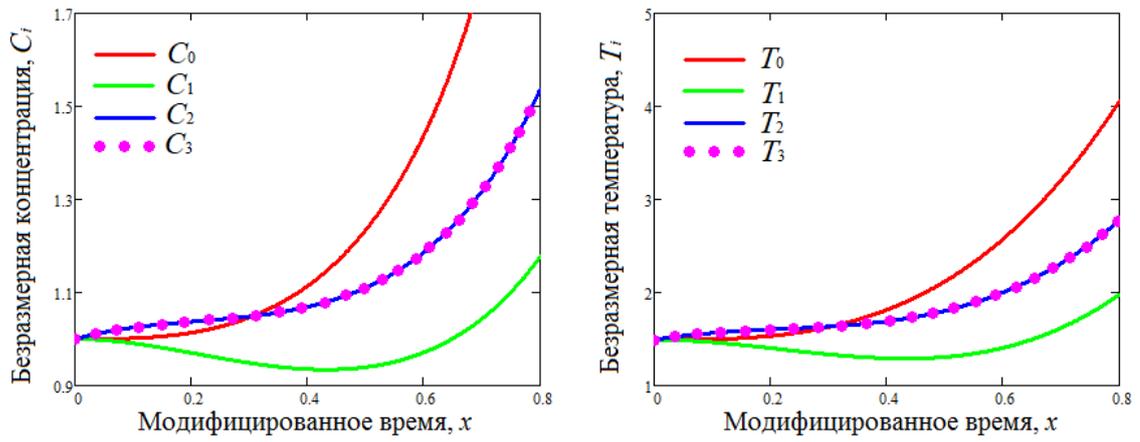


Рисунок 3.1 — Зависимость безразмерной концентрации C_i и температуры T_i от модифицированного времени x в случае кинетики зародышеобразования WVFZ; $\Delta\theta_0 = 400$ K, $p = 4.181$, $b_1 = 37.4$, $b_2 = 12.566$, $b_3 = 0.003$, и $T_* = 2.5$.

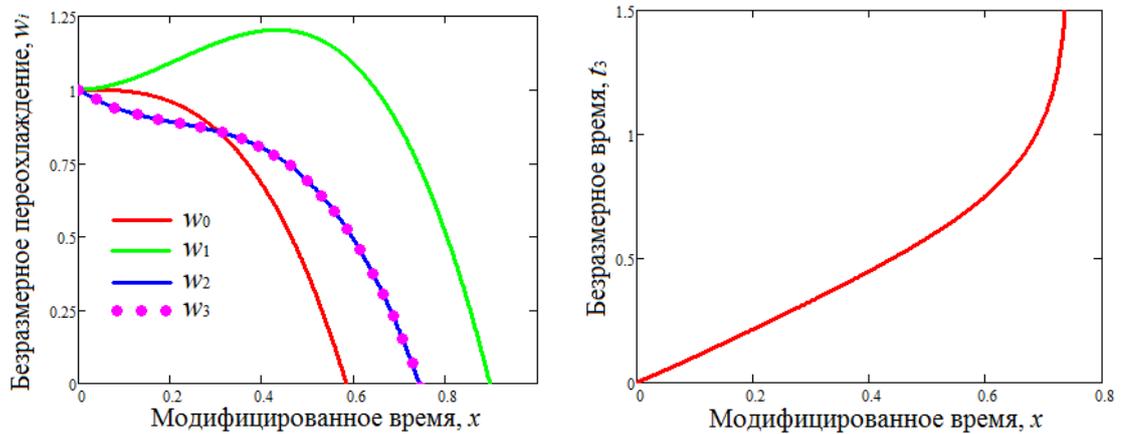


Рисунок 3.2 — Зависимость безразмерного переохлаждения w_i и времени t_3 от модифицированного времени x в случае кинетики зарождения WVFZ

индекс 2) и третий (нижний индекс 3) вклады лежат почти между основным и первым вкладом и совпадают, так что асимптотическое решение сходится (сравним голубую и розовую кривые на рисунках 3.2 и 3.3). Особо отметим, что переохлаждение w бинарной системы уменьшается с модифицированным временем x в результате зарождения и роста кристаллов. Функция $t_3(x)$, показанная на рисунке 3.2 позволяет перейти к реальному времени кристаллизации t .

Безразмерная функция распределения частиц по размерам проиллюстрирована на рисунке 3.3 для различных начальных переохлаждений $\Delta\theta_0$. Заметим, что эта функция увеличивается с увеличением размера частицы s

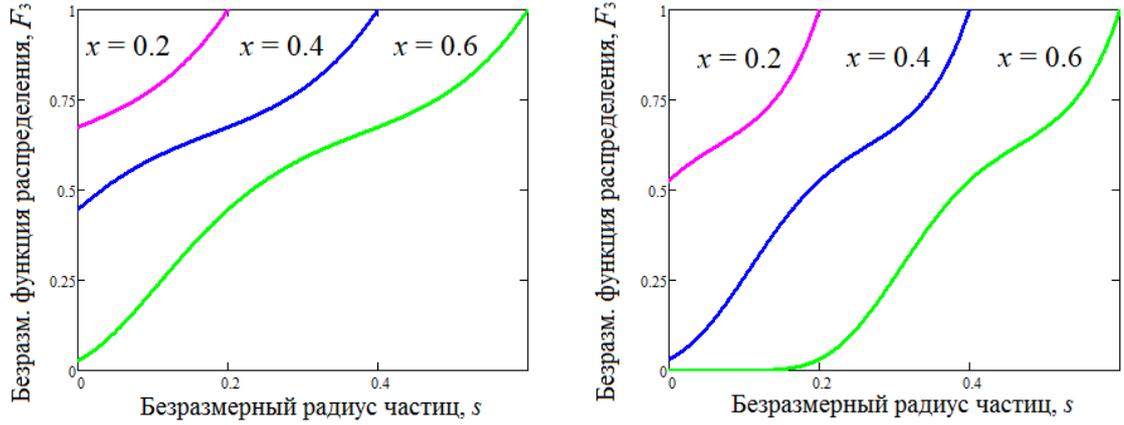


Рисунок 3.3 — Зависимость безразмерной функции распределения F_3 от безразмерного радиуса s частиц для различных x (числа на кривых). Левая и правая панели показаны как $\Delta\theta_0 = 400\text{K}$ и $\Delta\theta_0 = 200\text{K}$ соответственно.

(в фиксированное время x) до максимального размера частиц, который соответствует точке $F_3 = 1$. При этом большие переохлаждения приводят к более высоким значениям функции распределения в результате более интенсивного зарождения и эволюции частиц в переохлажденной среде.

Рассматриваемая теория может быть использована для описания многих прикладных задач, встречающихся в физике конденсированных сред, геофизике, химии и науках о жизни, где зарождение и рост частиц играют важную роль. Здесь такие приложения, как отверждение переохлажденных расплавов [6; 15; 101; 102], рост кристаллов в лавовых озерах и магматических очагах [103; 104], кристаллизация белков и инсулинов [16; 27; 39], фазовые переходы в магнитных жидкостях и коллоидах [25; 26], а также производство пищевых продуктов и в химической промышленности [14; 45; 105; 106].

3.2 Модель с учетом отвода частиц

3.2.1 Постановка задачи

Предположим, что переохлаждение расплава равномерное во всем объеме кристаллизатора. Кроме того, будем считать, что временные и пространственные координаты не влияют на физические свойства жидкой и твердой фаз. Рассматривая бинарную систему, уравнения баланса тепла и массы можно записать в виде

$$\rho_m C_m \frac{d\theta_l}{d\tau} = Q_\theta + 4\pi\rho_s L \int_{r_*}^{r_p} r^2 \left(f(r, \tau) \frac{dr}{d\tau} - D \frac{\partial f}{\partial r} \right) dr, \quad \tau > 0, \quad (3.32)$$

$$\frac{d\sigma_l}{d\tau} = Q_\sigma + 4\pi\sigma_l(1 - k_0) \int_{r_*}^{r_p} r^2 \left(f(r, \tau) \frac{dr}{d\tau} - D \frac{\partial f}{\partial r} \right) dr, \quad \tau > 0, \quad (3.33)$$

где θ_l и σ_l представляют температуру переохлажденного расплава и концентрацию примеси, ρ_m и C_m - плотность смеси и удельная теплоемкость расплава, L - скрытая теплота, ρ_s - плотность твердой фазы, Q_θ и Q_σ - внешние потоки массы и тепла, k_0 - коэффициент распределения примеси, $\tau > 0$ - время, r - радиальная координата растущих кристаллов, f - функция распределения, $dr/d\tau = g$ - скорость роста частицы, r_* - радиус критических зародышей, r_p - радиус частиц, удаленных из кристаллизатора (кристаллы продукта), а D - это функция, представляющая скорость флуктуаций частиц. Для упрощения рассмотрим, что D пропорционально скорости роста [63] $D = d_1 dr/d\tau = d_1 g = d_1 \beta_* \Delta\theta$, где d_1 - соответствующий коэффициент, β_* - кинетический коэффициент, $\Delta\theta = \theta_* - \theta_l - m\sigma_l$ - переохлаждение, а m - наклон ликвидуса.

Уравнение Фоккера-Планка определяет функцию распределения кристаллов по размерам f :

$$\frac{\partial f}{\partial \tau} + \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{dr}{d\tau} f \right) + h(r)f = \frac{\partial}{\partial r} \left(D \frac{\partial f}{\partial r} \right), \quad r > r_*, \quad \tau > 0. \quad (3.34)$$

Здесь $h(r)$ скорость удаления кристаллов. Для простоты мы предполагаем, что h постоянна. Система уравнений (3.32)-(3.34) должна быть дополнена начальными и граничными условиями

$$\Delta\theta = \Delta\theta_0, \theta_l = \theta_0, \sigma_l = \sigma_0, f = f_0(r), \tau = 0, \quad (3.35)$$

$$\frac{dr}{d\tau}f - D\frac{\partial f}{\partial r} = I(\Delta\theta), r = r_*; f = 0, r = r_p. \quad (3.36)$$

Здесь частота зарождения I имеет вид [29; 30]

$$I = I_* \begin{cases} \exp(-p\Delta\theta_0^2/\Delta\theta^2) \\ (\Delta\theta)^p \end{cases}.$$

Обратите внимание, что первая строка определяет кинетику Вебера-Фольмера-Френкеля-Зельдовича, а вторая описывает кинетику Майера.

Для удобства введем следующие безразмерные переменные:

$$\begin{aligned} F_0 = l_0^4 F_0, F = l_0^4 F, t = \frac{\tau}{\tau_0}, s = \frac{r}{l_0}, s_p = \frac{r_p}{l_0}, s_* = \frac{r_*}{l_0}, u_0 = \frac{d_1}{l_0}, w = \frac{\Delta\theta}{\Delta\theta_0}, \\ T = \frac{\Delta\theta_l}{\Delta\theta_0}, C = \frac{\Delta\sigma_l}{\Delta\sigma_0}, \tau_0 = (\beta_*^3 \Delta\theta_0^3 I_0)^{-1/4}, \\ b_1 = \frac{4\pi L}{\rho_m C_m \Delta\theta_0}, b_2 = 4\pi(1 - k_0), Q_1 = \frac{Q_\theta \tau_0}{\rho_m C_m \Delta\theta_0}, Q_2 = \frac{Q_\sigma \tau_0}{\sigma_0}, \quad (3.37) \\ l_0 = \left(\frac{\beta_* \Delta\theta_0}{I_0} \right)^{1/4}, x = s - s_*, x_0 = s_p - s_*, \gamma = \tau_0 h, I_0 = I(\Delta\theta_0). \end{aligned}$$

Подставляя безразмерные параметры (3.37) в уравнения модели (3.32)-(3.36), мы перепишем основные уравнения в безразмерной форме как

$$\frac{dT}{dt} = Q_1(t) + b_1 w \int_0^{x_0} (x + s_*)^2 \left(F(x, t) - u_0 \frac{\partial F}{\partial x} \right) dx, t > 0, \quad (3.38)$$

$$\frac{dC}{dt} = Q_2(t) + b_2 w C \int_0^{x_0} (x + s_*)^2 \left(F(x, t) - u_0 \frac{\partial F}{\partial x} \right) dx, t > 0, \quad (3.39)$$

$$\frac{\partial F}{\partial t} + w \frac{\partial F}{\partial x} + \gamma F = u_0 w \frac{\partial^2 F}{\partial x^2}, t > 0, 0 < x < x_0, \quad (3.40)$$

где

$$w = T_* - \frac{m\sigma_0}{\Delta\theta_0} C_l - T_l, \quad t > 0, \quad (3.41)$$

$$w = 1, \quad F = F_0(x), \quad T_l = T_0, \quad C_l = 1, \quad t = 0; \quad F = 0, \quad x = x_0, \quad (3.42)$$

$$F - u_0 \frac{\partial F}{\partial x} = J(w), \quad x = 0; \quad (3.43)$$

где $J(w) = \exp(p\varphi(w))/w$ и

$$\varphi(w) = \begin{cases} 1 - w^{-2} \\ \ln w \end{cases}.$$

Здесь, как и выше, первая и вторая строки определяют функцию $\varphi(w)$ для кинетических механизмов Вебера-Фольмера-Френкеля-Зельдовича и Майера соответственно.

3.2.2 Решение

Решим уравнение (3.40) используя метод разделения переменных. Вспомогательную функцию можно записать как

$$F_1(x, t) = F(x, t) - \frac{J(w(t))(x_0 - x)}{x_0 + u_0}, \quad (3.44)$$

где $J = 1$ при $t = 0$ (при $w = 1$).

В результате после математических преобразований, F_1 принимает вид

$$F_1(x, t) = \sum_{k=0}^{\infty} \exp(-\xi_k(t)) X_k(x) \left[F_{0k} + \int_0^t \nu_k(t_1) \exp(\xi_k(t_1)) dt_1 \right], \quad (3.45)$$

$$\xi_k(t) = \frac{S_k(t)}{4u_0}, \quad S_k(t) = (1 + 4u_0^2 n_k^2) \int_0^t w(t_1) dt_1 + 4u_0 \gamma t,$$

где $X_k(x)$ - собственные функции

$$X_k(x) = \exp\left(\frac{x}{2u_0}\right) [2n_k u_0 \cos(n_k x) + \sin(n_k x)], \quad (3.46)$$

и n_k - собственные значения

$$2n_k u_0 \cos(n_k x_0) + \sin(n_k x_0) = 0, \quad k = 0, 1, 2, \dots \quad (3.47)$$

Поскольку $S'(t)$ положительно, мы можем оценить вышеупомянутые интегралы с помощью метода седловой точки как [100]

$$\int_0^t \mathbf{v}_k(t_1) \exp\left(\frac{S_k(t_1)}{4u_0}\right) dt_1 \approx \frac{4u_0 \mathbf{v}_k(t) \exp[S_k(t)/(4u_0)]}{S'_k(t)}. \quad (3.48)$$

Подстановка (3.48) в (3.47) приводит к

$$F_1 \approx \sum_{k=0}^{\infty} X_k(x) \left[F_{0k} \exp(-\xi_k(t)) + \frac{4u_0 \mathbf{v}_k(t)}{(1 + 4u_0^2 n_k^2) U'(t) + 4u_0 \gamma} \right],$$

$$U(t) = \int_0^t w(t_1) dt_1. \quad (3.49)$$

Теперь мы можем выразить T_l из (3.41) и подставить его в (3.38). Результатом является

$$-\frac{m\sigma_0}{\Delta\theta_0} \frac{dC}{dt} - \frac{dw}{dt} = Q_1(t) + b_1 w \int_0^{x_0} (x + s_*)^2 \left(F - u_0 \frac{\partial F}{\partial x} \right). \quad (3.50)$$

Для упрощения формул сделаем следующую замену:

$$I = \int_0^{x_0} (x + s_*)^2 \left(F - u_0 \frac{\partial F}{\partial x} \right), \quad M = \frac{m\sigma_0}{\Delta\theta_0}. \quad (3.51)$$

Из (3.50) выразим dC/dt как

$$\frac{dC}{dt} = -\frac{1}{M} (Q_1 + U'' + b_1 U' I). \quad (3.52)$$

Из (3.39) выразим C как

$$C = -\frac{Q_1 + U'' + b_1 U' I + Q_2 M}{M b_2 w I}. \quad (3.53)$$

Дифференцируя последнюю формулу и комбинируя ее с (3.52), мы приходим к выражению

$$(Q'_1 + U''' + b_1 U'' I + b_1 U' I' + M Q'_2) U' I + (Q_1 + U'' + b_1 U' I + Q_2 M) (U'' I + U' I') = (Q_1 + U'' + b_1 U' I) b_2 U'^2 I^2. \quad (3.54)$$

Наконец, объединив (3.49) и (3.54), мы приходим к следующей задаче Коши

$$U''' = P(U'', U', U, t), \quad U'' = U_{sd}, \quad U' = 1, \quad U = 0, \quad t = 0, \quad (3.55)$$

где функции N и U_{sd} определены в Приложении Г.

3.2.3 Результаты

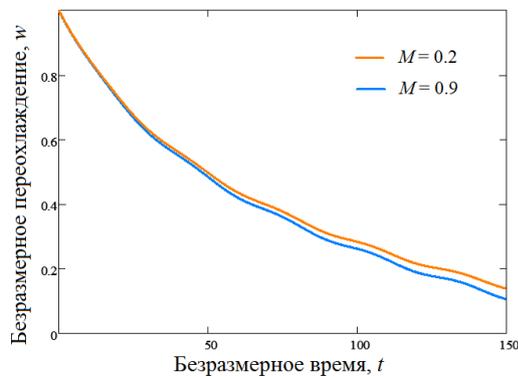


Рисунок 3.4 — Безразмерное переохлаждение в зависимости от безразмерного времени t .

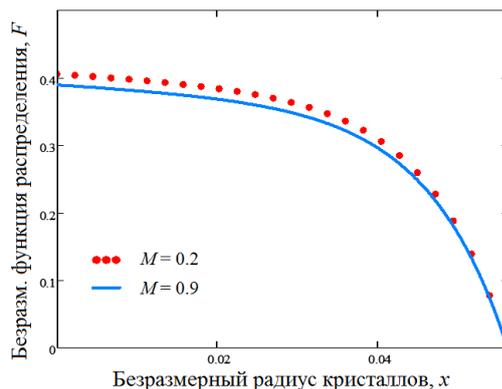


Рисунок 3.5 — Зависимость безразмерной функции распределения от безразмерного радиуса x .

Подведем в заключение основные итоги представленного анализа. Итак, рассматриваемая математическая модель описывает метастабильную бинарную систему в кристаллизаторе, в котором частицы твердой фазы зарождаются

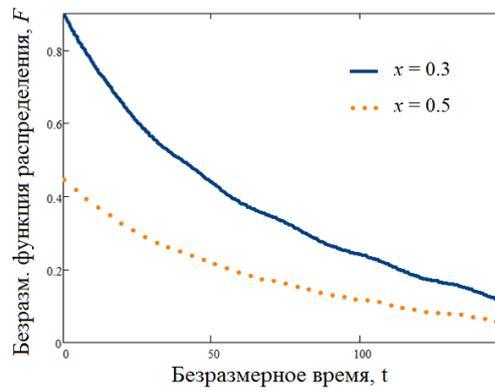


Рисунок 3.6 — Безразмерная функция распределения в зависимости от безразмерного времени t .

и эволюционируют. С использованием метода седловой точки для вычисления интеграла типа Лапласа построено аналитическое решение. Это решение определяет динамические зависимости переохлаждения расплава и функции распределения кристаллов по размерам. Представленная теория может быть применена к любой кинетике зародышеобразования. В качестве частных случаев рассматриваются два важных механизма кинетики Вебера-Вольмера-Френкеля-Зельдовича и Майера. На рис. 3.4 показано, как изменяется безразмерное переохлаждение со временем. Здесь представлено снятие переохлаждения при различных значениях системного параметра M определяющего концентрацию примеси в бинарном расплаве. Легко видеть, что переохлаждение снимается быстрее с увеличением концентрации примеси в бинарном расплаве. Это объясняется тем, что чем больше примесей в переохлажденной системе, тем интенсивнее на примесных частицах происходит зарождение новой фазы. На рисунке 3.5 мы можем видеть, что в переохлажденном расплаве больше кристаллов с меньшим радиусом, чем кристаллов с большим радиусом. Кроме того, более высокие концентрации примеси (большие значения параметра M) приводят к меньшей функции распределения частиц по радиусу. Также заметим, что эта функция исчезает при определенном значении x , когда кристаллы продукта удаляются из кристаллизатора (при $x = x_0$). На рис. 3.6 показана зависимость безразмерной функции распределения от безразмерного времени. Легко видеть, что функция распределения, построенная для фиксированного размера частиц x , со временем становится меньше, поскольку кристаллы растут и покидают метастабильную жидкость кристаллизатора, когда их радиус становится равным радиусу кристаллов продукта.

3.3 Выводы по главе 3

1. Сформулирована интегро-дифференциальная модель роста частиц в бинарных расплавах с учетом нелинейной нестационарной скорости их роста. Кинетическое, балансовые уравнения и уравнение состояния в переохлажденной жидкости решены для кинетик нуклеации Вебера-Вольмера-Френкеля-Зельдовича и Майера с помощью метода седловой точки. Найдены приближенные аналитические решения для переохлаждения, температуры и концентрации примеси расплава, функция распределения кристаллов по радиусам, а также безразмерное время в зависимости от параметра – модифицированного времени. Определены фундаментальные решения по методу седловой точки, а также первые три поправки к этому решению. Анализ показал, что третья поправка практически совпадает со второй для характерных параметров бинарных систем. Это означает, что для их описания достаточно использовать первые три члена асимптотического решения: фундаментальную гармонику и две первых. Переохлаждение бинарной жидкости является спадающей функцией времени, а функция распределения монотонно возрастает с ростом радиусов кристалла, при этом она смещается в сторону больших радиусов с ростом времени. Как и в случае чистых расплавов, функция распределения обладает точкой перегиба, отмеченной в экспериментальных работах.

2. Математическая модель объемной кристаллизации бинарных расплавов расширена на случай отвода кристаллов продукта из кристаллизатора, тепломассообмен с окружающей средой, а также флуктуаций в скоростях роста кристаллов. Выведена задача Коши для модифицированного переохлаждения, позволяющая получить аналитическое решение для функции распределения частиц по радиусам и степень метастабильности жидкости. Решение задачи построено с учетом критического радиуса нуклеирующих кристаллов, кинетик нуклеации Вебера-Вольмера-Френкеля-Зельдовича и Майера для кинетического механизма роста кристаллов. Переохлаждение бинарной жидкости убывает при интенсивной кристаллизации и наследует динамику теплового и массового потоков на больших временах. Функция распределения убывает с ростом размера кристаллов до нулевого значения соответствующих размеров отводимых из кристаллизатора частиц. Решение задачи получено с помощью методов разделения переменных и седловой точки.

Глава 4. Эффект Гиббса-Томсона при эволюции ансамблей частиц в метастабильных системах

4.1 Переходная динамика отдельных кристаллов в метастабильной жидкости: эффекты Гиббса-Томсона и атомная кинетика

Рассмотрим рост изолированного сферического кристалла в чистом метастабильном расплаве, вызванный переохлаждением жидкости. Будем предполагать, что соседние частицы не влияют на рост рассматриваемого кристалла. Для удобства задачу роста кристалла в температурном поле $T(r, t)$ будем рассматривать в сферической системе координат, где r и t представляют собой радиальную координату и время. Задача Стефана с движущейся границей фазового перехода $r = R(t)$ имеет следующий вид

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r} &= \frac{1}{a} \frac{\partial T}{\partial t}, \quad R(t) < r < R_e, \\ \frac{dR}{dt} &= -\frac{\lambda_l}{L_V} \frac{\partial T}{\partial r} = \beta_* \left(T_* - \frac{\chi}{R} - \frac{1}{\mu_k} \frac{dR}{dt} - T \right), \quad r = R(t), \\ T &\rightarrow T_l, \quad r \gg R(t), \quad \text{или} \quad \frac{\partial T}{\partial r} = 0, \quad r = R_e, \end{aligned} \right\} \quad (4.1)$$

где R_e - радиус эквивалентной сферы, окружающей частицу, внутри которой растущий кристалл можно считать изолированным. Здесь a - коэффициент температуропроводности жидкости, λ_l - коэффициент теплопроводности, L_V - скрытая теплота кристаллизации, β_* - кинетический коэффициент, T_* - температура фазового перехода однокомпонентного расплава, $\chi = T_* \alpha / L_V$, α - коэффициент поверхностного натяжения, μ_k - кинетический коэффициент и T_l - температура жидкости вдали от кристалла. Обратим внимание, что температура на границе раздела фаз $T_* - \chi/R - \mu_k^{-1} dR/dt$ смещена относительно температуры T_* из-за кривизны растущего зародыша и кинетики прилипания атомов на его поверхности.

Важным моментом является то, что второе граничное условие при $r = R(t)$ можно записать в упрощенной форме, введя модифицированный кинетический коэффициент $\tilde{\beta}_*$ как

$$\frac{dR}{dt} = \tilde{\beta}_* \left(T_* - \frac{\chi}{R} - T \right), \quad r = R(t); \quad \tilde{\beta}_* = \frac{\beta_*}{1 + \beta_*/\mu_k}. \quad (4.2)$$

Если мы имеем дело со случаем медленной кинетики прилипания, $\beta_*/\mu_k \ll 1$ и $\tilde{\beta}_* \approx \beta_*$.

Нелинейный набор (4.1) с движущейся границей раздела фаз определяет скорость роста кристалла dR/dt как функцию движущей силы (переохлаждения) $\Delta T = T_* - T_l$, текущий радиус $R(t)$ и время роста t . Особо отметим, что точного решения задачи подвижной границы (4.1) не существует. До сих пор были известны только приближенные решения системы (4.1) с учетом некоторых физических аспектов модели. Обсудим кратко эти решения, а затем сформулируем их обобщение.

Во-первых, в случае стационарного роста ($\partial T/\partial t = 0$) при отсутствии кривизны ($\chi \rightarrow 0$) и кинетики прилипания ($\mu_k \rightarrow \infty$), получим из (4.1) [29]

$$\frac{dR}{dt} = \frac{\beta_* \Delta T}{1 + \beta_* q_T R}, \quad (4.3)$$

где $q_T = L_V/\lambda_l$. Эта формула содержит два предельных случая, часто используемых в теоретических и экспериментальных исследованиях. [16; 17; 24; 27; 34; 42; 93; 107]

$$\left. \begin{aligned} \frac{dR}{dt} &= \beta_* \Delta T, \quad \beta_* q_T R \ll 1, \\ \frac{dR}{dt} &= \frac{\Delta T}{q_T R}, \quad \beta_* q_T R \gg 1. \end{aligned} \right\} \quad (4.4)$$

Заметим, что первое выражение (4.4) описывает рост мелких кристаллов в так называемом кинетическом режиме, а второе соответствует диффузионному режиму.

Следующий важный результат был недавно получен [108], где эффект Гиббса-Томсона был учтен при описании стационарного режима роста ($\partial T/\partial t = 0$) для $\mu_k \rightarrow \infty$. Итак, имея это в виду, у нас есть [108]

$$\frac{dR}{dt} = \frac{\beta_* (\Delta T - \chi/R)}{1 + \beta_* q_T R}. \quad (4.5)$$

Заметим, что этот закон роста трансформируется в (4.3) при $\chi = 0$. Как показано в [108], при рассмотрении эволюции ансамбля частиц решающую роль играет эффект Гиббса-Томсона: переохлаждение жидкости уменьшается медленно, а функция распределения частиц по радиусу становится больше и смещается в сторону меньших радиусов кристаллов с случае $\chi = 0$. Действительно, оценим χ для различных физических систем (сукцинонитрил (SCN) [73], Ni [73], и Ti [72]) как

$$\chi_{\text{SCN}} = 6.6 \cdot 10^{-8} \text{ м К}, \chi_{\text{Ni}} = 2.1 \cdot 10^{-7} \text{ м К}, \chi_{\text{Ti}} = 4.2 \cdot 10^{-6} \text{ м К}.$$

Учитывая, что $\Delta T \sim 10^2 \text{ К}$ и $R \gtrsim R_* \gtrsim 10^{-9} \text{ м}$ [69; 71], легко заметить, что температурный сдвиг $\Delta T - \chi/R$ может сильно меняться из-за эффекта Гиббса-Томсона (здесь R_* означает радиус критического зародыша).

Чтобы учесть влияние кинетики прилипания в (4.5), нам нужно заменить β_* на $\tilde{\beta}_*$. Другими словами, стационарная скорость роста кристалла с учетом эффектов Гиббса-Томсона и кинетики прилипания имеет вид

$$\frac{dR}{dt} = \frac{\tilde{\beta}_* (\Delta T - \chi/R)}{1 + \tilde{\beta}_* q_T R}. \quad (4.6)$$

Чтобы учесть важную роль кинетики, оценим, например, $\mu_{k\text{Ti}} = 0.42 \text{ м с}^{-1} \text{ К}^{-1}$ и $dR/dt \lesssim 10 - 10^2 \text{ м с}^{-1}$ [73]. Теперь, сравнивая ΔT и $\mu_k^{-1} dR/dt$, можно сделать вывод, что влияние атомной кинетики также может существенно влиять на переохлаждение расплава.

Еще один значительный эффект нестационарного температурного поля ($\partial T/\partial t \neq 0$) при отсутствии кинетики прилипания ($\mu_k \rightarrow \infty$) и эффекта Гиббса-Томсона ($\chi = 0$) был рассмотрен в недавно опубликованных статьях [66; 67]. В этих работах на основе методов дифференциальных рядов и интегрального преобразования Лапласа-Карсона было показано, что радиус кристалла и скорость его роста представляют собой следующие функции переохлаждения расплава ΔT и времени t

$$\left. \begin{aligned} R(t) &= \beta_* t \Delta T \left(1 - \frac{\beta_*^2 q_T t \Delta T}{2} \right), \\ \frac{dR}{dt} &= \beta_* \Delta T \left(1 - \beta_*^2 q_T t \Delta T \right). \end{aligned} \right\} \quad (4.7)$$

Исключая t из этих выражений, представим dR/dt как функцию от ΔT и R вида (см. [68])

$$\frac{dR}{dt} = \beta_* \Delta T \sqrt{1 - 2\beta_* q_T R}. \quad (4.8)$$

Очень важным моментом является то, что законы нестационарного состояния (4.7) и (4.8) существенно отличаются от решения в установившемся режиме (4.3) из-за постоянно присутствующих зависящих от времени флуктуаций скорости роста кристалла и нестационарного температурного поля вокруг него (приблизительные оценки и экспериментальная проверка представлены в [66–68]).

Таким образом, выражения (4.6) и (4.8) учитывают два различных физических аспекта рассматриваемого явления роста. Эффекты Гиббса-Томсона и кинетики присоединения включены в (4.6) тогда как нестационарность процесса учтена в (4.8).

Поскольку невозможно точно решить задачу (4.1) с движущейся границей $R(t)$, а учет всех вышеупомянутых эффектов является фундаментальным, полученные приближенные решения (выражения (4.6) и (4.8)) необходимо сшить вместе. Для этого отметим, что выражение (4.6) представляет собой предельный случай выражения (4.8), если $\chi = 0$ и $\tilde{\beta}_* = \beta_*$ соответственно к следующим оценкам для $\beta_* q_T R \ll 1$

$$\begin{aligned} \frac{dR}{dt} &= \beta_* \Delta T (1 - 2\beta_* q_T R)^{1/2} \approx \beta_* \Delta T (1 - \beta_* q_T R) \\ &\approx \beta_* \Delta T (1 + \beta_* q_T R)^{-1} = \frac{\beta_* \Delta T}{1 + \beta_* q_T R}. \end{aligned} \quad (4.9)$$

Учитывая это, сшиваем вместе (4.6) и (4.8) как

$$\frac{dR}{dt} = \tilde{\beta}_* \left(\Delta T - \frac{\chi}{R} \right) \sqrt{1 - 2\tilde{\beta}_* q_T R}. \quad (4.10)$$

Итак, если $\chi = 0$, формула (4.10) преобразуется в (4.8) (эффект кинетики прилипания не влияет на результат за счет перенормировки кинетического коэффициента согласно (4.2)). С другой стороны, скорость роста (4.10) преобразуется в скорость роста (4.6) в соответствии с оценками (4.9).

Таким образом, обобщенная скорость роста (4.10) сферического кристалла описывает его эволюцию в переохлажденном однокомпонентном расплаве с учетом эффекта Гиббса-Томсона (зависимость температуры от кривизны межфазной границы), эффекта кинетики прилипания (зависимость температуры границы от атомной кинетики), а также влияние температурной нестационарности.

4.2 Промежуточная стадия фазового превращения в переохлажденном расплаве

Многочисленные исследования показывают, что скорость роста зародышей новой фазы испытывает случайные флуктуации, вызванные, например, колебаниями температуры [63; 93; 109; 110]. С учетом таких флуктуаций радиус $r(\tau)$ развивающегося кристалла характеризуется следующим случайным процессом [111] $dr = g d\tau + \sqrt{2D} dW$, где скорость роста $g = dr/d\tau$ определяется уравнением (4.10) записанным с переопределениями R на r и t на τ , i.e.

$$g = \frac{dr}{d\tau} = \tilde{\beta}_* \left(\Delta T - \frac{\chi}{r} \right) \sqrt{1 - 2\tilde{\beta}_* q_T r}, \quad (4.11)$$

а W представляет винеровский процесс. Рост полидисперсного ансамбля кристаллов в метастабильной жидкости определяется кинетическим уравнением вида

$$\frac{\partial f}{\partial \tau} + \frac{\partial}{\partial r} (gf) = \frac{\partial}{\partial r} \left(D \frac{\partial f}{\partial r} \right), \quad r > r_*, \tau > 0, \quad (4.12)$$

где $f(r, \tau)$ - функция распределения кристаллов по радиусам, r и τ - пространственные и временные переменные, описывающие рост ансамбля частиц, а r_* радиус образовавшегося кристалла. Так называемый коэффициент "диффузии" D пишется формулой Эйнштейна [63] $D = -E_T g / R'_{\min}$, где E_T - тепловая энергия, а $R_{\min}(r)$ представляет собой минимальную работу по созданию кристалла с радиусом r (R'_{\min} обозначает его производную). Согласно классической теории [63] $R'_{\min} = -8\pi\alpha(r - r_*)$ at $r \rightarrow r_*$ (здесь α означает поверхностное натяжение кристалла).

Для простоты примем, что в начальный момент времени в переохлажденном расплаве кристаллов не было. Также предположим, что зарождающиеся и растущие кристаллы равномерно распределены в переохлажденном расплаве в любой момент времени. Начальное переохлаждение жидкости $\Delta T(0) = \Delta T_0$ со временем будет уменьшаться из-за выделения скрытой теплоты кристаллизации развивающимися кристаллами. Соответствующее уравнение теплового баланса принимает вид

$$\Delta T(\tau) = \Delta T_0 - b\Delta T_0 \int_{r_*}^{\infty} r^3 f(r, \tau) dr, \quad \tau > 0, \quad (4.13)$$

где ΔT - текущее переохлаждение, а $b = 4\pi L_V / (3\rho_m C_m \Delta T_0)$ (L_V параметр скрытого тепла, ρ_m и C_m - плотность и удельная теплоемкость расплава).

Систему основных уравнений (4.11)-(4.13) необходимо дополнить начальными и граничными условиями. Естественные начальные условия, описывающие рассматриваемый процесс:

$$f = 0, \Delta T = \Delta T_0, \tau = 0. \quad (4.14)$$

Граничное условие, определяющее поток зародышей, преодолевших критический барьер зародышеобразования, характеризуется скоростью (частотой) зародышеобразования $I(\Delta T)$ и принимает вид

$$gf - D \frac{\partial f}{\partial r} = I(\Delta T), r = r_*. \quad (4.15)$$

Здесь скорость нуклеации I зависит от переохлаждения ΔT в соответствии с кинетикой нуклеации Вебера-Вольмера-Френкеля-Зельдовича (WVZFZ) или Майера как [24; 29]

$$I(\Delta T) = \begin{cases} I_* \exp(-p\Delta T_0^2 / \Delta T^2), & \text{WVZFZ} \\ I_*(\Delta T)^p, & \text{Meirs} \end{cases}, \quad (4.16)$$

где I_* и p считаются постоянными параметрами, определяемыми из теории [29] или экспериментальных данных [34].

Кроме того, функция распределения кристаллов по радиусам стремится к нулю на бесконечности, т. е.

$$f \rightarrow 0, r \rightarrow \infty. \quad (4.17)$$

Модель (4.11)-(4.17), описывающая промежуточную стадию фазового превращения в переохлажденных расплавах, представляет собой замкнутую систему уравнений с граничными и начальными условиями для исследования динамики полидисперсного ансамбля частицы.

4.2.1 Эволюция полидисперсного ансамбля частиц с флуктуациями скорости роста кристаллов

Чтобы изучить эволюционное поведение модели (4.11)-(4.17), перепишем ее в безразмерном виде. Выберем безразмерные переменные и параметры следующим образом

$$\begin{aligned}
t' &= \frac{\tau}{\tau_0}, \quad s = \frac{r}{l_0}, \quad s_* = \frac{r_*}{l_0}, \quad F(s, t') = l_0^4 f(r, \tau), \quad w = \frac{\Delta T}{\Delta T_0}, \quad g_0 = \frac{ds}{dt'} = \frac{\tau_0 g}{l_0}, \quad D = \frac{d_0 g}{\bar{R}(r)}, \\
\tau_0 &= \frac{l_0}{\tilde{\beta}_* \Delta T_0}, \quad l_0 = \left(\frac{\tilde{\beta}_* \Delta T_0}{I_0} \right)^{1/4}, \quad I_0 = I(\Delta T_0), \quad u_0 = \frac{d_0}{l_0}, \quad \bar{R}(r) = \frac{r - r_*}{l_0}, \quad \chi_1 = \frac{\chi}{l_0 \Delta T_0}, \\
x_1 &= \int_0^{t'} g_0(\tilde{t}) \bar{R}(l_0 s(\tilde{t})) d\tilde{t}, \quad z_1 = \int_0^z R_1(\tilde{z}) d\tilde{z}, \quad z = s - s_*, \quad R_1(z) = \bar{R}(l_0(z + s_*)).
\end{aligned} \tag{4.18}$$

Безразмерная скорость роста g_0 читается как

$$g_0 = \frac{ds}{dt'} = \left(w - \frac{\chi_1}{s} \right) \sqrt{1 - 2Qs}, \tag{4.19}$$

где $Q = \tilde{\beta}_* q_T l_0$. Заметим, что это уравнение определяет функции $s(t')$ и $ds/dt' = g_0(t')$. С учетом этого перепишем кинетическое и балансовое уравнения в виде

$$\frac{\partial F}{\partial x_1} + \frac{\partial F}{\partial z_1} = u_0 \frac{\partial^2 F}{\partial z_1^2}, \quad z_1 > 0, \quad x_1 > 0, \tag{4.20}$$

$$w(x_1) = 1 - b \int_{s_*}^{\infty} s^3 F(x_1, z_1(s)) ds, \quad x_1 > 0. \tag{4.21}$$

Отметим, что поверхность эволюционирующей частицы можно найти из интегральных выражений (4.18) с учетом того, что $g_0 = ds/dt'$ и $R_1 = \tilde{z}$ уравнение будет читаться как $z_1(x_1) = x_1$ и $z_1 = z^2/2 = (s - s_*)^2/2$. Это означает, что скорость роста кристалла имеет вид

$$g_0(x_1) = \left(w(x_1) - \frac{\chi_1}{s_* + \sqrt{2x_1}} \right) \sqrt{1 - 2Q(s_* + \sqrt{2x_1})}. \tag{4.22}$$

Далее, учитывая, что $dx_1/dt' = g_0(x_1)\sqrt{2x_1}$ (см. выражение (4.18) для x_1), получаем

$$t'(x_1) = \int_0^{x_1} \frac{dx_2}{\sqrt{2x_2}g_0(x_2)}. \quad (4.23)$$

Выражение (4.23) определяет безразмерное время t' в терминах модифицированной временной переменной x_1 , где g_0 задается как (4.22).

Начальные и граничные условия (4.14) и (4.15) в безразмерных переменных (4.18) читаются как

$$\begin{aligned} F = 0, x_1 = 0; F \rightarrow 0, z_1 \rightarrow \infty; \\ J(x_1) \equiv \frac{\exp[p\varphi(w(x_1))]}{g_0(x_1)} = F - u_0 \frac{\partial F}{\partial z_1}, z_1 = 0, \end{aligned} \quad (4.24)$$

где $\varphi(w) = 1 - w^{-2}$ и $\varphi(w) = \ln w$ для кинетических механизмов WVFZ и Майера соответственно.

Теперь применим преобразование Лапласа к уравнению (4.20) относительно модифицированного времени x_1 с учетом условий (4.24). В результате имеем

$$F_L(\lambda, z_1) = \frac{2J_L(\lambda)}{1 + \sqrt{1 + 4u_0\lambda}} \exp\left(\frac{1 - \sqrt{1 + 4u_0\lambda}}{2u_0} z_1\right), \quad (4.25)$$

где нижний индекс L описывает преобразование Лапласа, а λ представляет переменную Лапласа.

Чтобы инвертировать функцию (4.25) будем использовать табличное преобразование [112]

$$\begin{aligned} \frac{\exp\left(-\sqrt{\omega(\lambda + a_1)}\right)}{a_2 + \sqrt{\lambda + a_1}} \rightarrow \exp(-a_1 x_1) \left[\frac{1}{\sqrt{\pi x_1}} \exp\left(-\frac{\omega}{4x_1}\right) \right. \\ \left. - a_2 \exp(a_2 \sqrt{\omega} + a_2^2 x_1) \operatorname{erfc}\left(\frac{\sqrt{\omega}}{2\sqrt{x_1}} + a_2 \sqrt{x_1}\right) \right], \end{aligned} \quad (4.26)$$

где

$$a_1 = \frac{1}{4u_0}, a_2 = \frac{1}{2\sqrt{u_0}}, \omega = \frac{z_1^2}{u_0}.$$

Таким образом, выражение (4.25) становится

$$F(x_1, z_1(s)) = \int_0^{x_1} J(x_1 - y_1) \Upsilon(y_1, z_1) dy_1, \quad (4.27)$$

$$\begin{aligned} \gamma(y_1, z_1) = & \frac{1}{2u_0} \exp\left(\frac{2z_1 - y_1}{4u_0}\right) \left[\frac{2\sqrt{u_0}}{\sqrt{\pi y_1}} \exp\left(\frac{-z_1^2}{4u_0 y_1}\right) \right. \\ & \left. - \exp\left(\frac{z_1}{2u_0} + \frac{y_1}{4u_0}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{z_1}{2\sqrt{u_0 y_1}} + \frac{\sqrt{y_1}}{2\sqrt{u_0}}\right) \right]. \end{aligned}$$

Теперь, комбинируя выражения (4.21) и (4.27), придем к степени метастабильности

$$\begin{aligned} w(x_1) &= 1 - b \int_0^{x_1} J(x_1 - y_1) h(y_1) dy_1, \\ h(y_1) &= \int_0^\infty \frac{(s_* + \sqrt{2\tilde{z}_1})^3 \gamma(y_1, \tilde{z}_1)}{\sqrt{2\tilde{z}_1}} d\tilde{z}_1. \end{aligned} \quad (4.28)$$

Теперь перепишем выражение (4.28) как

$$w = 1 - b \int_1^w \frac{\exp[p\varphi(\tilde{w})]}{G_0(\tilde{w})} \frac{dy_1}{d\tilde{w}} h[y_1(\tilde{w})] d\tilde{w},$$

где $G_0(w) = g_0$ при $z_1 = 0$. Дифференцируя эту функцию относительно w , затем разделяя переменные и интегрируя результат, приходим к

$$\int_1^w \frac{G_0(\tilde{w})}{\exp[p\varphi(\tilde{w})]} d\tilde{w} = H(x_1) = -b \int_0^{x_1} h(y_1) dy_1. \quad (4.29)$$

Принимая во внимание, что

$$G_0(w) = \left(w - \frac{\chi_1}{s_*}\right) \sqrt{1 - 2Qs_*},$$

вычисляем левую часть уравнения (4.29) для кинетического механизма Майера.

Конечный результат, определяющий переохлаждение расплава w в неявной форме как функцию модифицированного времени x_1 , принимает вид

$$(1 - p) (w^{2-p} - 1) - \frac{\chi_1}{s_*} (2 - p) (w^{1-p} - 1) = (1 - p)(2 - p)\Xi(x_1), \quad p \neq 1, p \neq 2,$$

$$w - 1 - \frac{\chi_1}{s_*} \ln w = \Xi(x_1), \quad p = 1,$$

$$\ln w + \frac{\chi_1}{s_*} \left(\frac{1}{w} - 1\right) = \Xi(x_1), \quad p = 2,$$

$$\text{где } \Xi(x_1) = \frac{H(x_1)}{\sqrt{1 - 2Qs_*}}.$$

(4.30)

Если $\chi_1 = 0$, выражение (4.30) приводит к явной функции

$$w(x_1) = \begin{cases} [(2-p)\Xi(x_1) + 1]^{1/(2-p)}, & p \neq 2 \\ \exp[\Xi(x_1)], & p = 2 \end{cases}. \quad (4.31)$$

Другое точное решение можно найти для $p = 3$, которое читается как

$$w_{1,2}(x_1) = \frac{1 \pm \sqrt{1 - 4a_1(x_1)c_1}}{2a_1(x_1)}, \quad p = 3, \quad (4.32)$$

$$a_1(x_1) = 1 - c_1 - \Xi(x_1), \quad c_1 = \frac{\chi_1}{2s_*}.$$

Здесь необходимо выбрать корень, который описывает убывающую функцию от 1 до малых значений w с увеличением модифицированного времени x_1 .

Кроме того, если $p = 4$, решение может быть построено по формуле Кардано, т.е.

$$w_1(x_1) = A(x_1) + B(x_1), \quad w_{2,3} = -\frac{A(x_1) + B(x_1)}{2} \pm \frac{i\sqrt{3}}{2}(A(x_1) - B(x_1)), \quad p = 4,$$

$$A(x_1) = \left(-\frac{\kappa_q}{2} + \sqrt{Z}\right)^{1/3}, \quad B(x_1) = \left(-\frac{\kappa_q}{2} - \sqrt{Z}\right)^{1/3}, \quad Z(x_1) = \left(\frac{\kappa_p}{3}\right)^3 + \left(\frac{\kappa_q}{2}\right)^2,$$

$$\kappa_p(x_1) = -\left(1 - \frac{2\chi_1}{3s_*} - 2\Xi(x_1)\right)^{-1}, \quad \kappa_q(x_1) = \frac{2\chi_1}{3s_*} \left(1 - \frac{2\chi_1}{3s_*} - 2\Xi(x_1)\right)^{-1}. \quad (4.33)$$

Теперь нужно выбрать действительный корень, который определяет убывающее поведение w от 1 до 0 при увеличении x_1 .

Таким образом, выражения (4.23), (4.27) и (4.29)-(4.33) представляют аналитические решения, записанные в параметрической форме. Поведение этих растворов проиллюстрировано на рисунках 4.1 и 4.3 кинетики зародышеобразования Майера в случае чистого Ti. На рисунке 4.1 показаны параметрические решения w и t' как функции параметра x_1 . Заметим, что переохлаждение расплава w уменьшается, а время t' увеличивается с увеличением x_1 . Устраняя параметрическую зависимость w от x_1 , проиллюстрируем зависимость w от реального безразмерного времени t' на рисунке 4.3. Уменьшение динамики w от t' происходит за счет выделения скрытой теплоты затвердевания, которая компенсирует текущую степень метастабильности. Функция распределения частиц по размерам F показанная на рисунке 4.3 эволюционирует со временем t' , ее максимум смещается в сторону увеличения радиуса кристалла, а ее колоколообразная кривая расширяется с увеличением времени. Это объясняется тем,

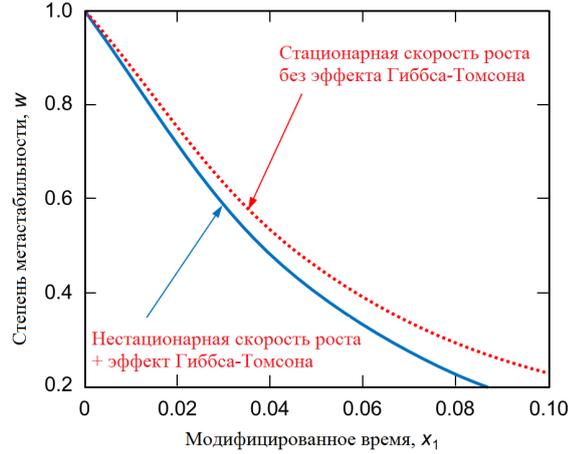


Рисунок 4.1 — Безразмерная степень метастабильности w в зависимости от безразмерного модифицированного времени x_1 в соответствии с формулой (4.30). Физические параметры переохлажденного титанового сплава в случае кинетики Майера равны [72]: $\Delta T_0 = 300$ К, $\beta_* = 10^{-4}$ м с $^{-1}$ К $^{-1}$, $I_0 = 2.7 \cdot 10^{21}$ м $^{-3}$ с $^{-1}$, $p = 3$, $u_0 = 10^{-2}$, $s_* = 0.1$, $l_0 = 1.83 \cdot 10^{-6}$, $Q = 0.91$, $q_T = 4.98 \cdot 10^9$, $b = 139.06$, $\chi_1 = 7.74 \cdot 10^{-3}$.

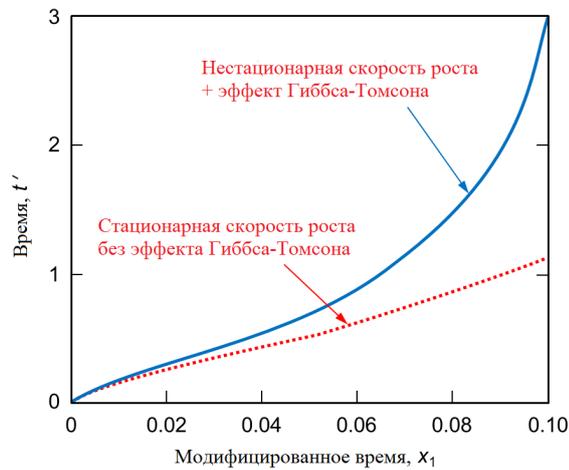


Рисунок 4.2 — Безразмерное время t' в зависимости от безразмерного модифицированного времени x_1 в соответствии с формулой (4.23). Физические параметры переохлажденного титанового сплава в случае кинетики Майера равны [72]: $\Delta T_0 = 300$ К, $\beta_* = 10^{-4}$ м с $^{-1}$ К $^{-1}$, $I_0 = 2.7 \cdot 10^{21}$ м $^{-3}$ с $^{-1}$, $p = 3$, $u_0 = 10^{-2}$, $s_* = 0.1$, $l_0 = 1.83 \cdot 10^{-6}$, $Q = 0.91$, $q_T = 4.98 \cdot 10^9$, $b = 139.06$, $\chi_1 = 7.74 \cdot 10^{-3}$.

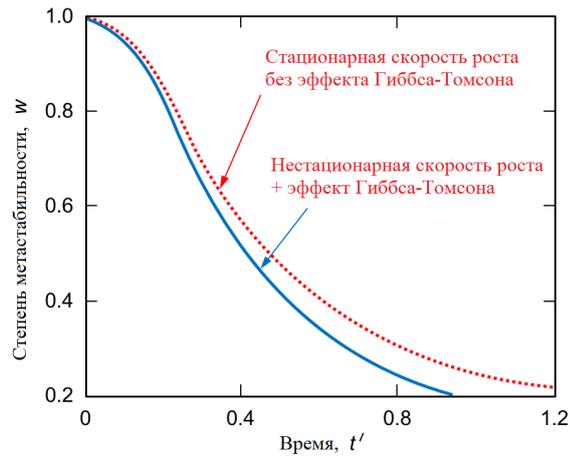


Рисунок 4.3 — Безразмерная степень метастабильности w в зависимости от безразмерного времени t' в соответствии с формулой (4.23). Физические параметры, используемые в расчетах, соответствуют рисунку 4.1.

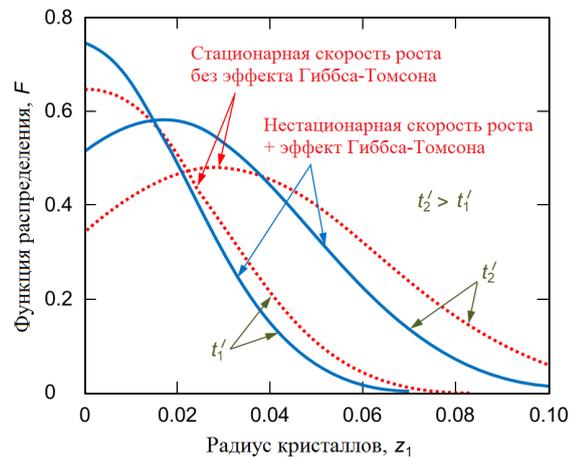


Рисунок 4.4 — Безразмерная функция распределения частиц по радиусу F в зависимости от безразмерного радиуса кристаллов z_1 в разные моменты времени $t'_1 = 0.297$ и $t'_2 = 0.539$ в соответствии с формулой (4.27). Физические параметры, используемые в расчетах, соответствуют рисунку 4.1.

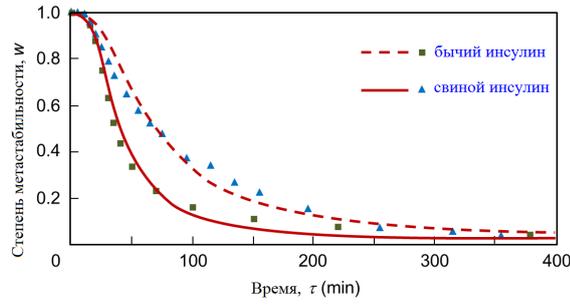


Рисунок 4.5 — Сравнение метастабильности жидкости (4.30) с экспериментальными данными [114; 115] проиллюстрированными символами по кристаллизации бычьего и свиного инсулина из раствора: $b = 0.02$, $p = 2.3$, $q_C = 0$ (бычий инсулин) и $b = 0.08$, $p = 1.9$, $q_C = 0$ (свиной инсулин).

что кристаллы продолжают зарождаться и расти при больших и умеренных переохлаждениях w .

Важный вывод заключается в том, что нестационарная скорость роста (4.10), а также эффект Гиббса-Томсона существенно влияют на динамику скопления твердых частиц (сравните сплошные и пунктирные кривые, показанные на рисунках 4.1 и 4.3). С учетом этих эффектов метастабильность жидкости w лежит существенно ниже соответствующей метастабильности для стационарной скорости роста и в отсутствие явления Гиббса-Томсона. Другими словами, охлаждение происходит быстрее с учетом обобщенной скорости роста (4.10). При этом результирующая функция распределения становится выше, а ее максимальная точка смещается влево (сравним сплошную и пунктирную распределения, показанные на рисунке 4.3 в фиксированный момент времени). Как легко видеть на рисунке 4.3, ошибка между распределениями частиц по размерам (сравним сплошную и пунктирную кривые при $z_1 = 0$ и $t' = t'_2$) может достигать более 30 процентов.

Настоящие аналитические решения, описывающие промежуточную стадию в переохлажденном расплаве, также описывают фазовые превращения в пересыщенном растворе. В этом случае нужно заменить ΔT и ΔT_0 на пересыщение ΔC и его начальное значение ΔC_0 , а параметры b и q_T на $b = 4\pi C_p / (3\Delta C_0)$ и $q_C = C_p(k_0 - 1) / D_l$ [68; 113] (здесь C_p обозначает концентрацию при насыщении, k_0 — коэффициент распределения примеси, и D_l — коэффициент "диффузии").

Рассматриваемая теория сравнивается с экспериментальными данными [114; 115] по кристаллизации бычьего и свиного инсулина на рисунке 4.5. Заметим, что сплошные и пунктирные кривые иллюстрируют теоретическую динамику перасыщения (4.30), а символы показывают экспериментальные данные. Как легко видеть, аналитический подход хорошо описывает поведение реальной системы.

4.2.2 "Хвост" функции распределения частиц по радиусам

Этот пункт посвящен вопросу о том, как процесс фазового превращения переходит от промежуточной стадии (когда метастабильность системы w недостаточно мала) в заключительную (когда переохлаждение достаточно мало, $w \ll 1$). Для описания этого перехода нужно найти «хвост» функции распределения (4.27) а затем использовать ранее разработанный аналитический подход [12; 77; 88; 116; 117] для этапа оствальдова созревания.

Прежде всего, оценим приближенно $h(y_1)$ из (4.28) при больших временах и радиусах кристалла, когда степень метастабильности $w \ll 1$, процесс зарождения не происходит и критический размер частицами s_* можно пренебречь. Используя метод интегрирования по частям до интеграла (4.28) и опуская утомительные математические манипуляции, получаем

$$h(y_1) = 2\sqrt{\frac{u_0 y_1}{\pi}} \exp\left(-\frac{y_1}{4u_0}\right) + 2(y_1 + u_0) - (y_1 + 2u_0) \operatorname{erfc}\left(\frac{\sqrt{y_1}}{2\sqrt{u_0}}\right). \quad (4.34)$$

Также отметим, что $u_0 \ll 1$. Имея это в виду, мы окончательно оценим $h(y_1)$ из (4.34) и оценим $\Xi(x_1)$ из (4.29) и (4.30) как

$$h(y_1) \approx 2y_1, \quad \Xi(x_1) \approx H(x_1) = -bx_1^2, \quad u_0 \ll 1, \quad (4.35)$$

где используется типичная оценка $2Qs_* \ll 1$.

Чтобы найти «хвост» функции распределения (4.27), нужно оценить $\gamma(y_1, z_1)$ при малых u_0 . Принимая во внимание, что

$$\operatorname{erfc}(u) \approx \frac{\exp(-u^2)}{\sqrt{\pi}u}, \quad u \gg 1,$$

наконец получаем

$$\gamma(y_1, z_1) \approx \frac{z_1}{\sqrt{\pi u_0 y_1} (z_1 + y_1)} \exp \left[-\frac{1}{4u_0} \left(\frac{z_1}{\sqrt{y_1}} - \sqrt{y_1} \right)^2 \right], \quad u_0 \ll 1. \quad (4.36)$$

Подстановка $\gamma(y_1, z_1)$ из (4.36) в функцию распределения (4.27) дает

$$F(x_1, z_1) \approx \int_0^{x_1} \frac{w^p(x_1 - y_1) z_1 \exp \left[-\frac{1}{4u_0} \left(\frac{z_1}{\sqrt{y_1}} - \sqrt{y_1} \right)^2 \right] dy_1}{g_0(x_1 - y_1) \sqrt{\pi u_0 y_1} (z_1 + y_1)}, \quad (4.37)$$

где g_0 определяется выражением (4.22) и учитывается кинетика нуклеации Майера.

Это выражение можно оценить, используя технику седловой точки для интеграла типа Лапласа при $u_0 \ll 1$ [100; 118]. Используя этот метод, оценим F из (4.37) как

$$F(x_1, z_1) \approx \frac{w^p(x_1 - y_o) z_1 \exp(-\lambda S(y_o, z_1))}{g_0(x_1 - y_o) \sqrt{\pi u_0 y_o} (z_1 + y_o)} \sqrt{\frac{2\pi}{\lambda S''(y_o, z_1)}}, \quad (4.38)$$

где

$$\lambda = \frac{1}{4u_0} \gg 1, \quad S(y, z_1) = \left(\frac{z_1}{\sqrt{y}} - \sqrt{y} \right)^2,$$

$y_o = z_1$ представляет точку минимума функции $S(y, z_1)$ при любом фиксированном значении z_1 , а $S''(y_o, z_1)$ означает вторую производную функции $S(y, z_1)$ относительно y при $y = y_o$ ($S'' = 2/z_1$). Заметим, что выражение (4.38) написано для фундаментального вклада метода седловой точки.

Имея в виду только основной вклад в (4.22), т.е. $g_0(x_1) \approx w(x_1)$, мы перепишем (4.38) в виде

$$F(x_1, z_1) \approx w^{p-1}(x_1 - z_1). \quad (4.39)$$

Основной вклад в w от (4.30) можно найти без эффекта Гиббса-Томсона ($\chi_1 \approx 0$). В этом случае просто используем формулу (4.31), которая читается как

$$w(x_1) \approx \begin{cases} [(p-2)b]^{1/(2-p)} x_1^{2/(2-p)}, & p \neq 2 \\ \exp(-bx_1^2), & p = 2 \end{cases} \quad (4.40)$$

с учетом типичной оценки $(p-2)bx_1^2 \gg 1$ при больших временах x_1 .

Принимая во внимание, что сдвинутый аргумент $x_1 - z_1$ в (4.39) представляет новую безразмерную координату, которая масштабируется как z_1 , и заменяя (4.40) на (4.39), приходим к «хвосту» безразмерной функции распределения

$$F = l_0^4 f \approx \begin{cases} \frac{Al_0^n}{r^n}, p > 2 \\ \exp\left(-\frac{b}{2l_0^2}r^2\right), p = 2 \end{cases}, \quad (4.41)$$

где

$$A = \left[\frac{4}{(p-2)b} \right]^{(p-1)/(p-2)}, \quad n = \frac{4(p-1)}{p-2}.$$

Особо подчеркнем, что выражения (4.41) представляют степенно и экспоненциально зависящие убывающие распределения, впервые предсказанные В.В. Слезовым в его новаторской статье [77], которые связывают промежуточный этап фазового преобразования и стадию оствальдова созревания.

Важным моментом является то, что «хвост» функции распределения частиц по размерам (4.41) описывает заключительное состояние промежуточной стадии, когда частицы новой фазы не зарождаются. Следовательно, выражение (4.41) может быть использовано как начальная функция распределения при описании заключительной стадии фазового превращения (стадий оствальдова созревания, коагуляции или их совместного возникновения [9; 52; 53; 59; 62; 63]). Также особо отметим, что выражение (4.41) совпадает с упрощенной теорией [116; 117] ранее разработанной для идеализированной формы коэффициента взаимной броуновской диффузии.

4.3 Выводы по главе 4

Таким образом, данная глава расширяет теорию промежуточной стадии фазовых превращений в метастабильных расплавах и растворах с учетом следующих аспектов: (i) нестационарные скорости роста отдельных кристаллов, вызванные производной по времени в уравнении температуропроводности (уравнение диффузии в случае растворов) и зависящего от времени условия баланса тепла (массы) на границе раздела фаз, (ii) сдвига температуры

фазового перехода на границе раздела каждого растущего кристалла, вызванного кривизной его границы раздела и кинетикой прилипания атомов. С учетом этих аспектов полное аналитическое решение кинетических и балансовых уравнений, дополненное начальными и граничными условиями, находится в параметрической форме. Рассматриваемая математическая модель учитывает «диффузионный» механизм функции распределения частиц по радиусам по пространству размеров кристалла. Здесь мы используем обобщенный вид коэффициента взаимной броуновской диффузии. Полученное решение определяет динамические зависимости метастабильности жидкости и функции распределения в неявной параметрической форме (где модифицированное время играет роль параметрической переменной). Эти зависимости, полученные с учетом эффектов кривизны (Гиббса-Томсона) и нестационарности, существенно отличаются от своих квазистационарных аналогов. Таким образом, охлаждение происходит быстрее, и функция распределения представляет собой колоколообразную кривую, которая смещается в сторону меньших радиусов кристалла. Показано, что ошибка между настоящей обобщенной моделью и ранее использованной упрощенной моделью может достигать более 30 процентов. «Хвост» функции распределения частиц по размерам выводится на основе рассматриваемого аналитического решения. Этот хвост, находящийся в форме степенно-зависимых и экспоненциально убывающих распределений, определяет начальное состояние (условие) для завершающей стадии остwaldова созревания. Другими словами, он описывает динамику релаксации функции распределения частиц по размерам к универсальному распределению Лифшица-Слэзова на заключительном этапе в соответствии с ранее разработанной теорией [13; 50; 117]. Следующим шагом в теоретическом развитии является объединение теорий промежуточной и заключительной стадий фазового превращения с учетом начального состояния метастабильной системы на стадии остwaldова созревания в духе работ [48; 50; 82]. Настоящий подход также может быть использован для описания процесса фазового превращения в промышленных кристаллизаторах, где скорость удаления частиц в уравнении Фоккера-Планка и потоки тепла / массы в уравнениях баланса играют существенную роль [23; 64; 99].

Глава 5. Оствальдово созревание при учёте начальной функции распределения

В этой главе будет произведён учёт “хвоста” функции распределения частиц по размерам, выведенного в предыдущей главе, в качестве начального условия (начального состояния системы) на стадии оствальдова созревания. Кроме этого будет учтён ещё один важный фактор, которым пренебрегалось ранее, - будет учтена нестационарность диффузионного уравнения при росте сферического зерна.

5.1 Нестационарность роста кристаллов

Рассмотрим завершающую стадию процесса фазового превращения, когда оствальдово созревание определяет эволюцию полидисперсного ансамбля частиц. Строго говоря, скорость роста da/dt сферической частицы на этой стадии определяется плотностями потока J_k атомов, направленных к агрегатам, т.е.

$$\frac{da}{dt} = J = \sum_k J_k, \quad (5.1)$$

где a – радиус частиц, t – время, а индекс k характеризует k -й вклад.

Использованное ранее уравнение для потока (см., например, [82]), было получено из решения квазистационарного диффузионного уравнения. Из этого уравнения следует, что поток $J = (D/a)(\bar{c} - c_a)$, где D - коэффициент диффузии, \bar{c} - концентрация на некотором расстоянии от агрегата, а c_a - равновесная концентрация на поверхности частицы. Вследствие нестационарности диффузионного поля и движения границы зерна, важно учитывать нестационарные поправки к этому решению. В предыдущих главах было показано, что такой учёт сильно влияет на функцию распределения частиц по размерам и динамику снятия переохлаждения (пересыщения) на промежуточной стадии фазового превращения. Ниже показано, как можно учесть этот фактор на заключительной стадии.

Представим скорость роста через эффективный коэффициент диффузии

$$\frac{da}{dt} = J = \frac{D_{eff}(a)}{a} (\bar{c} - c_a), \quad D_{eff}(a) = aA(a), \quad (5.2)$$

где

$$A(a) = \frac{1}{a} \left(C_0 + \frac{C_1}{a} + \dots \right), \quad (5.3)$$

C_0 и C_1 - константы. Здесь наиболее медленное слагаемое ($\sim 1/a$) описывает квазистационарный рост. Выражение (5.3) представляет собой разложение скорости роста частиц по степеням $1/a$. В случае квазистационарного роста $C_0 = D$, а остальными членами ряда (5.3) пренебрегается.

Поскольку модельные уравнения процессов оствальдова созревания и диффузионного распада в пересыщенных твёрдых растворах аналогичны, между ними можно провести аналогию. Действительно, предположим, что атомы равномерно расположены вдоль поверхности растущей частицы и их концентрация c' описывает любой механизм массопереноса при диффузионном распаде. В случае объемной диффузии ($k = 3$) плотность потока J_3 определяется выражением [12; 13; 48; 82]

$$J_3 = \frac{D}{a} (\bar{c} - c'). \quad (5.4)$$

В случае зернограничной диффузии (когда диффузия, которая первоначально началась в объеме материала, распространяется к границе, а затем распространяется вдоль нее, пересекая частицу), плотность потока J_4 ($k = 4$) принимает вид [12; 13; 48; 82]

$$J_4 = \frac{a_l}{a^2} \frac{ND_s}{2 \ln(2C/a)} (\bar{c} - c'), \quad C^2 = \frac{D_s l' a_l}{2D}, \quad (5.5)$$

где a_l - постоянная решетки, N - количество поверхностей, пересекающих включения, D_s - коэффициент диффузии по поверхности, а l' - средний диаметр объекта.

В случае диффузии по дислокациям плотность потока J_5 ($k = 5$) имеет вид [12; 13; 48; 82]

$$J_5 = \frac{a_l}{a^2} \frac{M\sqrt{DD_d}}{\sqrt{8 \ln(l/a_l)}} (\bar{c} - c'), \quad (5.6)$$

где $M \sim 1$, D_d - коэффициент диффузии вдоль дислокаций, а l - средняя длина дислокационной линии.

Заметим, что случай $k = 6$ описывает механизм массопереноса, когда диффузия в основном происходит по дислокационным линиям, соединяющим соседние агрегаты, а затем происходит прямой массоперенос по этим линиям [48]. При этом массоперенос может вызываться одновременно тремя механизмами: объемной диффузией ($k = 3$), диффузией по границам блока ($k = 4$), и диффузией вдоль дислокации ($k = 5$).

Суммируя выражения (5.4)-(5.6), получаем

$$\frac{da}{dt} = J = \frac{D(a)}{a} (\bar{c} - c'),$$

$$D(a) = D \left[1 + \frac{a_l}{a} \left(\frac{ND_s}{2D \ln(2C/a)} + \frac{M\sqrt{D_d}}{\sqrt{8D \ln(l/a_l)}} \right) \right]. \quad (5.7)$$

Отметим, что $D(a) \rightarrow D$ при $a \rightarrow \infty$.

Предполагая установившиеся условия, общая плотность потока должна быть приравнена к количеству связей, образующихся в единицу времени. С учетом линейного приближения это будет выглядеть как

$$\frac{D(a)}{a} (\bar{c} - c') = k (c' - c_a), \quad (5.8)$$

где c_a обозначает равновесную концентрацию на поверхности частицы, а k скорость образования связи.

Теперь, выражая c' из (5.8) и подставляя результат в (5.7), получаем

$$\frac{da}{dt} = \frac{D_{eff}(a)}{a} (\bar{c} - c_a), \quad D_{eff}(a) = \frac{D(a)}{1 + D(a)/(ka)}. \quad (5.9)$$

Учитывая, что межфазная концентрация $c_a = c_{0\infty} + \sigma/a$ [63], получаем из (5.9)

$$\frac{da}{dt} = \frac{D_{eff}(a)}{a} \left(\Delta - \frac{\sigma}{a} \right), \quad (5.10)$$

где $c_{0\infty}$ представляет собой равновесную концентрацию на плоской границе раздела фаз, $\sigma = 2\alpha v' c_{0\infty} / (k_B T)$, α - поверхностное натяжение, v' - объем, приходящийся на один атом растворенного вещества, k_B - постоянная Больцмана, а T - температура.

Как и следовало ожидать, скорости роста (5.2) и (5.9) формально совпадают для оствальдова созревания (коалесценции) и диффузионного распада пересыщенного твёрдого раствора.

5.2 Оствальдово созревание: формирование универсального распространения

5.2.1 Основные уравнения

Пренебрегая процессом диффузии функции распределения частиц по радиусам $f(a,t)$ в пространстве радиусов частиц на стадии оствальдова созревания, имеем кинетическое и балансовое уравнения вида

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial a} (v_a f) &= 0, \\ \Delta + \frac{4\pi\omega_p}{3\omega} \int_0^\infty a^3 f(a,t) da &= Q, \end{aligned} \quad (5.11)$$

где $v_a = da/dt$ определяется выражением (5.10), ω_p - объем на один атом чистого растворителя, ω объем одного атома в осадке, а Q - полное начальное пересыщение.

Уравнения (5.11) вместе со скоростью роста (5.10) описывают стадию оствальдова созревания с учетом нестационарности роста сферических частиц.

Введем стандартные безразмерные переменные и параметры [63] как

$$\varphi(u,\tau) = a_* f(a,t), \quad \tau = 3 \ln \frac{a_*(t)}{a_*(0)}, \quad u = \frac{a}{a_*(t)}, \quad a_*(t) = \frac{\sigma}{\Delta(t)}, \quad a_*(0) = \frac{\sigma}{\Delta(0)}. \quad (5.12)$$

Перепишывая (5.10) и (5.11) в безразмерных переменных (5.12), приходим к следующей задаче

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varphi}{\partial \tau} + \frac{\partial}{\partial u} \left(\frac{du}{d\tau} \varphi \right) &= 0, \\ 1 - \kappa_1 \exp(-\tau/3) &= \kappa \exp(\tau) \int_0^\infty u^3 \varphi(u,\tau) du, \\ \frac{du}{d\tau} = g(u,\tau) &= \frac{1}{3u^2} \left[\gamma(u-1) \left(1 + \frac{\beta}{u} \right) - u^3 \right], \end{aligned} \quad (5.13)$$

где

$$\kappa = \frac{4\pi a_*^3(0)\omega_p}{3Q\omega}, \quad \kappa_1 = \frac{\sigma}{a_*(0)Q}, \quad \beta = \frac{a_l D_\xi}{a_* D}, \quad \gamma = 3\sigma D \frac{dt}{da_*^3},$$

$$D_\xi = \frac{ND_s}{2 \ln(2C/a_*(0))} + \frac{M\sqrt{DD_d}}{\sqrt{8 \ln(l/a_l)}}.$$

Заметим, что a заменяется на $a_*(0)$ в первом члене D_ξ в соответствии с теорией, развитой в [48].

5.2.2 Формирование универсального распределения

Классическая теория Лифшица-Слёзова [10; 47; 63] показывает, что скорость роста $g(u, \tau)$ в каждый фиксированный момент времени $\tau \rightarrow \infty$ лежит ниже оси u . Более того, скорость роста касается этой оси в одной блокирующей точке $u = u_0$, которая определяется уравнениями $g(u_0, \tau) = 0$ и $\partial g / \partial u = 0$ при $u = u_0$. Учитывая эти условия, получаем

$$\gamma_0 \left(1 + \frac{\beta}{u_0} \right) = \frac{u_0^3}{u_0 - 1}, \quad u_0(3 - 2u_0) = (3u_0 - 4)\beta, \quad (5.14)$$

где $\gamma_0 = \gamma$ при $\tau \rightarrow \infty$. Отметим, что классическая теория Лифшица-Слёзова соответствует случаю $u_0 = 3/2$. Другими словами, $\beta \rightarrow 0$ представляет собой предельный случай, учитывающий квазистационарность роста зародышей (когда начальная функция распределения на стадии оствальдова созревания не рассматривается). Более того, второе уравнение (5.14) показывает, что блокирующая точка u_0 лежит в интервале $(4/3, 3/2)$ поскольку $\beta > 0$. Теперь, комбинируя уравнения (5.14), находим γ_0 и β при больших временах

$$\gamma_0 = \frac{u_0^3(3u_0 - 4)}{(u_0 - 1)^2}, \quad \beta = \frac{u_0(3 - 2u_0)}{3u_0 - 4}. \quad (5.15)$$

Особо подчеркнем, что $\gamma(\tau) \rightarrow \gamma_0$ на бесконечно больших временах. Кроме того, согласно классической теории, $\gamma(\tau)$ приближается к этому предельному значению снизу (например, [63]). Под этим подразумевается, что

$$\gamma(\tau) = \gamma_0 [1 - \varepsilon^2(\tau)], \quad (5.16)$$

где $\varepsilon \rightarrow 0$ при $\tau \rightarrow \infty$.

Теперь, следуя классической теории [10; 47; 63], разложим числитель скорости роста $du/d\tau$ в ряд Тейлора вблизи блокирующей точки $u = u_0$. Опуская

утомительные математические манипуляции, приходим к

$$v_u = \frac{du}{d\tau} = -\frac{h(u)}{3u^2},$$

$$h(u) = \frac{(u - u_0)^2}{(u_0 - 1)^2} [2u_0(u_0 - 2)^2 + u(u_0^2 - 2) + \varepsilon^2(u - 2u_0)(3 - 2u_0)] \quad (5.17)$$

$$+ \varepsilon^2 u_0^2 (3u - 2u_0).$$

Отметим, что выражение (5.17) совпадает с выражением (6) из [77] в предельном случае при $u_0 = 3/2$. Кроме того, поведение зависимости (5.17) полностью характеризуется функцией $\varepsilon^2(\tau)$. Чтобы определить $\varepsilon^2(\tau)$, будем следовать теории, развитой Слезовым [77]. Итак, нужно выделить окрестность блокирующей точки u_0 , проанализировать асимптотическое поведение $\varepsilon^2(\tau)$ при $\tau \rightarrow \infty$, и получить выражения для характеристик в соответствии с подробно описанным методом Слезова [77]. Для этого вычислим $du/d\tau$ в двух предельных случаях $\varepsilon \rightarrow 0$ и $u \rightarrow u_0$ (где нет разницы $u - u_0$). Учитывая это, получаем из (5.17)

$$\frac{du}{d\tau} = \begin{cases} -\frac{[2u_0(u_0 - 2)^2 + u(u_0^2 - 2)] (u - u_0)^2}{3u^2(u_0 - 1)^2}, & u < u_2, u > u_1 \\ -\left[\frac{(3u_0^2 - 8u_0 + 6 - \varepsilon^2(3 - 2u_0)) (u - u_0)^2}{3u_0 (u_0 - 1)^2} + \frac{u_0 \varepsilon^2}{3} \right], & u_2 \leq u \leq u_1 \end{cases} \quad (5.18)$$

Это выражение совпадает с выражением (7) в [77] и таблицей 2 в [13] при $u_0 = 3/2$ для квазистационарного роста. Особо подчеркнем, что входящие в характеристики (5.18) u_1 и u_2 обозначают границы переходной области $u_2 < u < u_1$ окружающей блокирующую точку u_0 [13; 77]. Более того, скорость роста (5.18) совпадает в точках $u = u_2$ и $u = u_1$ при $\varepsilon \rightarrow 0$.

Другой важной функцией теории Слезова [77] является функция $\psi(u)$, разность которой в двух точках определяет время, необходимое для перехода от большего значения u к меньшему. Эта функция, определяющая u_1 и u_2 , имеет вид

$$\psi(u) = -\int \frac{du}{du/d\tau}, \quad u < u_2, u > u_1. \quad (5.19)$$

Для определения поведения функции распределения частиц по размерам в окрестности блокирующей точки необходимо определить решение характеристического уравнения. Однако это уравнение не может быть решено в

точном виде [10]. С учетом этого Слезов [77] предложил анализировать «хвост» функции распределения, который формируется на промежуточной стадии фазового превращения и представляет собой начальное состояние в начале стадии оствальдова созревания. Далее будем использовать эти аналитические зависимости (хвосты) в качестве начальных условий на стадии оствальдова созревания.

Итак, зависящая от времени поправка для "хвоста" $f(a,0) = Al_0^n a^{-n}$ принимает вид [77]

$$\varepsilon^2(\tau) = \frac{3}{4\tau^2} (1 + 4\delta^2), \quad \delta = \frac{\pi}{\ln \frac{n-1}{3}}, \quad (5.20)$$

где константы A и l_0 совпадают с константами в первой строке выражения (3.31) в [119], а показатель степени n определяется кинетикой нуклеации Майера. В случае экспоненциально убывающего хвоста теория может быть развита таким же образом [13; 77].

Теперь подставив (5.20) в (5.17), приходим к

$$\frac{d\tau}{du} = \frac{-12(u_0 - 1)^2 u^2 \tau^2}{4(u - u_0)^2 [2u_0(u_0 - 2)^2 + u(u_0^2 - 2)] \tau^2 + 3(1 + 4\delta^2)\Omega(u)}, \quad (5.21)$$

$$\Omega(u) = (u - u_0)^2 (u - 2u_0)(3 - 2u_0) + u_0^2 (3u - 2u_0)(u_0 - 1)^2.$$

Начальное значение $\tau = \tau_0$ при $u = 0$ было впервые получено Слезовым [77] (см. теорию [13; 88]). Используя степенно-зависимую функцию начального распределения (ее "хвост" $f(a,0) = Al_0^n a^{-n}$ [119]), получаем

$$\tau_0 = \frac{3}{n-4} \left[\ln \left(\frac{4\pi(n-1)}{3\kappa\Lambda} \right) - \psi(u_2) \right] + \frac{n-1}{n-4} \psi(u_1), \quad (5.22)$$

где $\Lambda = Al_0^n \omega a_*^{-n}(0) / \omega_p$.

Таким образом, дифференциальное уравнение (5.21) вместе с начальным условием (5.22) представляет собой стандартную краевую задачу нахождения функции $\tau(u)$.

Чтобы получить граничные значения функции $\psi(u)$ при $u = u_1$ и $u = u_2$ для начального условия (5.22), нам нужно вычислить интеграл (5.19) в переходной области $u_2 \leq u \leq u_1$. Итак, подставляя $du/d\tau$ из второй строки (5.18) в (5.19) при $\varepsilon \rightarrow 0$, получаем

$$\psi(u) = \frac{-3u_0(u_0 - 1)^2}{(3u_0^2 - 8u_0 + 6)(u - u_0)}. \quad (5.23)$$

Теперь подставляя $du/d\tau$ из первой строки выражения (5.18) в (5.19) и опуская константу интегрирования, приходим к

$$\psi(u) = 3(u_0 - 1)^2 M \left[-\frac{\mu^2}{\nu^2} \ln \left| u + \frac{\mu}{\nu} \right| - u_0 \left(u_0 + \frac{2\mu}{\nu} \right) \ln |u - u_0| + \frac{u_0^2 (u_0 + \mu/\nu)}{u - u_0} \right], \quad (5.24)$$

$$M = \frac{-\nu}{(\nu u_0 + \mu)^2}, \quad \mu = 2u_0(u_0 - 2)^2, \quad \nu = u_0^2 - 2.$$

Приравнивая теперь функции (5.23) и (5.24) в граничных точках u_1 и u_2 , получаем

$$\left| u + \frac{\mu}{\nu} \right|^{\mu^2/\nu^2} |u - u_0|^{u_0(u_0 + 2\mu/\nu)} = 1. \quad (5.25)$$

Уравнение (5.25) определяет границы u_1 и u_2 ($u_1 > u_2$) переходной области, окружающей блокирующую точку u_0 .

Теперь скорость роста $d\tau/du$ можно легко найти из (5.21) как

$$v_u = \frac{du}{d\tau} = -\frac{4(u - u_0)^2 [2u_0(u_0 - 2)^2 + u(u_0^2 - 2)] \tau^2(u) + 3(1 + 4\delta^2)\Omega(u)}{12(u_0 - 1)^2 u^2 \tau^2(u)}, \quad (5.26)$$

где $\tau(u)$ - решение задачи Коши (5.21) и (5.22).

Теперь рассмотрим процесс оствальдова созревания при $\tau \gg 1$. В этом случае, опуская второй член в левой части уравнения баланса (5.13), приходим к функции распределения

$$\varphi(u, \tau) = \tilde{A} P(u) \exp(-\tau), \quad \int_0^{u_0} P(u) du = 1, \quad (5.27)$$

где \tilde{A} - константа.

Теперь подставляя (5.27) в первое и второе уравнения (5.13) и учитывая условие нормировки, получаем

$$P(u) = -\frac{K}{v_u(u)} \exp \left[\int_0^u \frac{dz}{v_u(z)} \right], \quad (5.28)$$

$$K^{-1} = 1 - \exp \left[\int_0^{u_0} \frac{dz}{v_u(z)} \right], \quad \tilde{A}^{-1} = \kappa \int_0^\infty u^3 P(u) du,$$

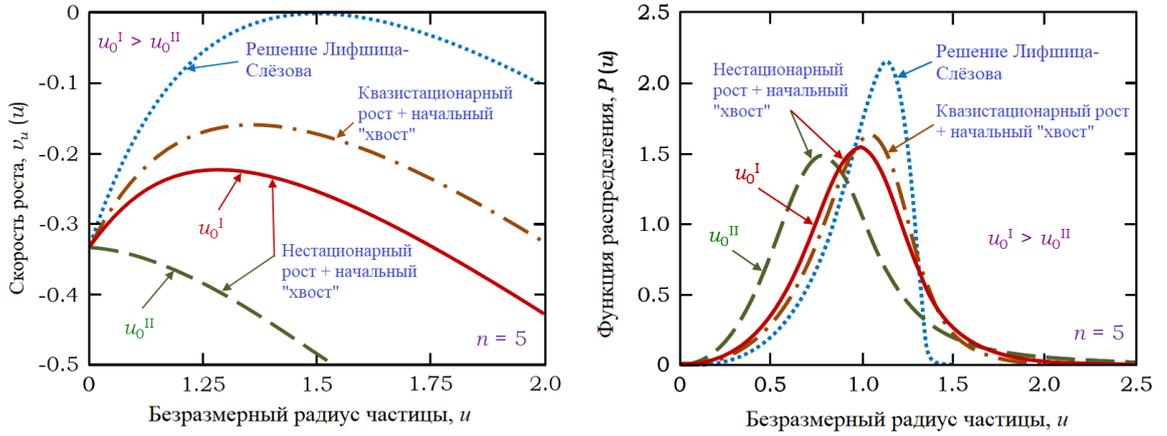


Рисунок 5.1 — Скорость роста частиц v_u , построенная в соответствии с выражением (5.26) (а) и функция распределения частиц по размерам $P(u)$, построенная в соответствии с выражением (5.28) (б) при $n = 5$ и $\kappa\Lambda = 10^{-9}$. Сплошная и пунктирная линии соответственно нанесены при $u_0 = u_0^I = 1.495$ ($u_1 = 1.738$, $u_2 = 1.228$) и $u_0 = u_0^{II} = 1.49$ ($u_1 = 1.69$, $u_2 = 1.273$).

где v_u определяется как (5.26). Особо подчеркнем, что асимптотическое состояние системы на больших временах также определяется первым уравнением (5.26) путем подстановки $v_u(u) = du/d\tau$ из (5.13) в $\gamma = \gamma_0$. Более того, если положить туда $u_0 = 3/2$, получим классическую функцию распределения Лифшица-Слэзова

$$P(u) = \frac{81u^2 \exp\left(1 - \frac{1}{1 - 2u/3}\right)}{2^{5/3}(u + 3)^{7/3}(3/2 - u)^{11/3}}, \quad u \leq u_0 = \frac{3}{2}.$$

Рисунки 5.1 и 5.2 иллюстрируют безразмерную скорость роста (5.26) и функцию распределения частиц по размерам (5.28), рассчитанную при различных значениях параметра n , который определяет «хвост» начальной функции распределения на стадии оствальдова созревания. Эти кривые, описывающие нестационарный рост кристаллов, показаны сплошными и пунктирными линиями, которые отличаются различным расположением блокирующих точек u_0 . Кроме того, штрихпунктирными линиями показан случай, когда имеет место квазистационарный процесс с учетом начального «хвоста» функции распределения. Для сравнения пунктирными линиями показаны классические асимптотические решения Лифшица – Слэзова (их решения получены без учета начальных условий на стадии оствальдова созревания).

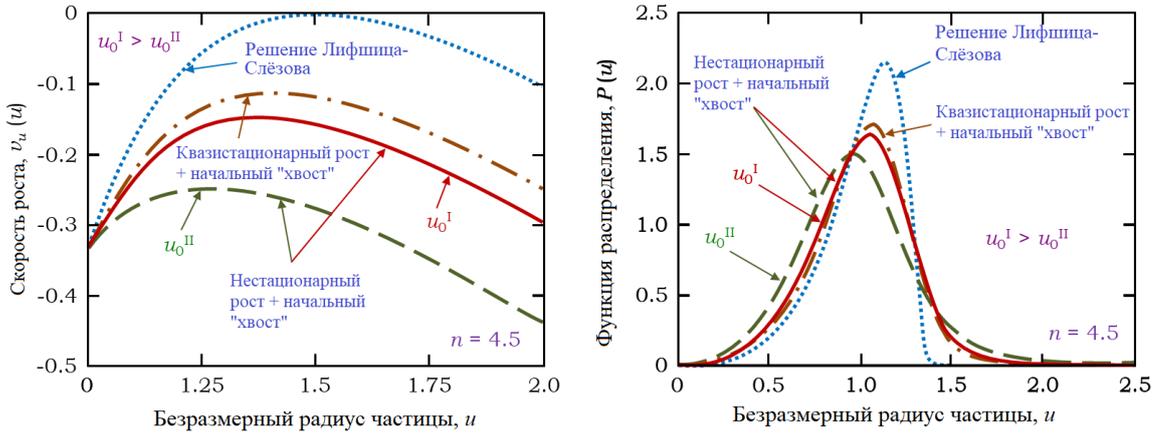


Рисунок 5.2 — Скорость роста частиц v_u , построенная в соответствии с выражением (5.26) (а) и функция распределения частиц по размерам $P(u)$, построенная в соответствии с выражением (5.28) (б) при $n = 4.5$ и $\kappa\Lambda = 10^{-9}$. Сплошная и пунктирная линии соответственно построены при $u_0 = u_0^I = 1.495$ ($u_1 = 1.738$, $u_2 = 1.228$) и $u_0 = u_0^{II} = 1.49$ ($u_1 = 1.69$, $u_2 = 1.273$).

Как легко видеть, нестационарность роста частиц кардинально меняет поведение системы. Когда скорость роста уменьшается, функция распределения смещается влево с уменьшением блокирующей точки u_0 . При этом точки максимума $v_u(u)$ и $P(u)$ уменьшаются и смещаются в сторону меньших радиусов частиц u . Таким образом, учёт нестационарности, сдвигает колоколообразную функцию распределения в целом в сторону меньших радиусов частиц. Причем, чем меньше блокирующая точка, тем больше сдвиг. Учет начального хвоста функции распределения приводит к тому, что правая ветвь поднимается и опускается вправо от блокирующей точки теории Лифшица-Слэзова (при $u > u_1 > u_0$). Также важно, что показатель степени n начального «хвоста» функции распределения играет решающую роль в поведении $v_u(u)$ и $P(u)$ (соответствующие панели на рисунках 5.1 и 5.2). Действительно, эти функции претерпевают большие сдвиги с увеличением показателя n (когда начальный «хвост» более крутой).

Настоящее аналитическое решение (5.28) для функции распределения сравнивается с экспериментальными данными на рисунке 5.3. Учет нестационарности роста кристаллов позволяет хорошо сопоставить левую ветвь функции распределения с различными экспериментами. С другой стороны, учет начального «хвоста» функции распределения поднимает правую ветвь, что также хорошо согласуется с наблюдениями.

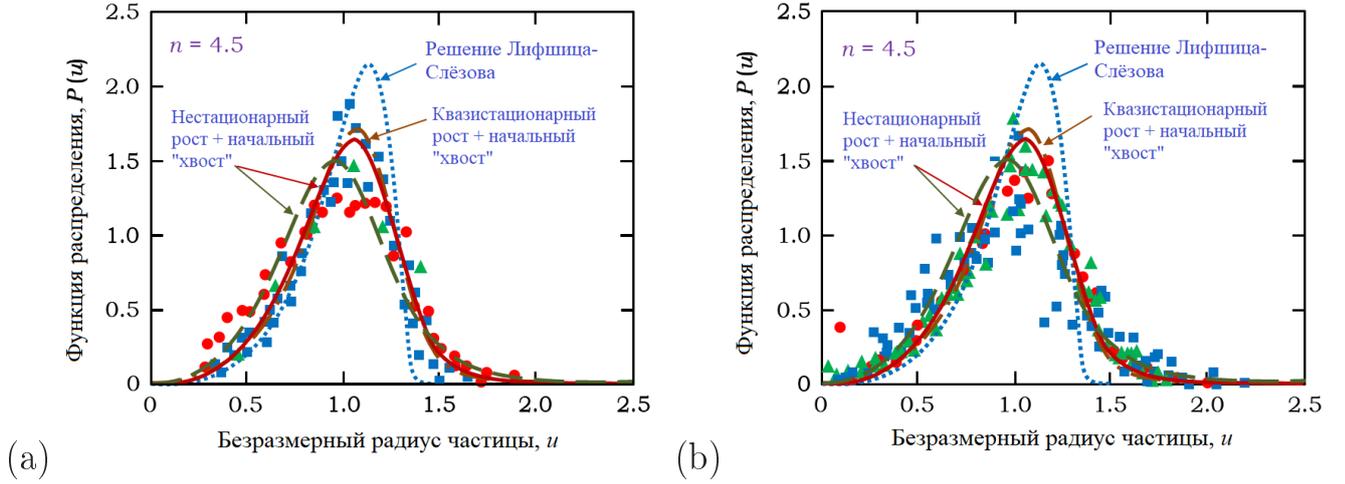


Рисунок 5.3 — Функция распределения частиц по размерам $P(u)$ построена согласно выражению (5.28) при $n = 4.5$ и $\kappa\Lambda = 10^{-9}$. Сплошная и пунктирная линии соответственно построены при $u_0 = u_0^I = 1.495$ ($u_1 = 1.738$, $u_2 = 1.228$) и $u_0 = u_0^{II} = 1.49$ ($u_1 = 1.69$, $u_2 = 1.273$). (а) Кружками обозначены экспериментальные данные Бауэра и Уайтмена [120]. Квадратами и треугольниками показаны данные, полученные Сено и др. [121] для Cu-Co и Растоги и Арделлом [122] для Ni-Si. (б) Кружки, квадраты и треугольники соответственно обозначают эксперименты, проведенные Челлманом и Арделлом [123] для Ni-Al и Ni-Cr-Al, Арделлом и Николсоном [124] для Ni-Al, и Чатурведи и Чангом [125] для Co-Ni-Cr-Ti.

Теперь, интегрируя дифференциальное уравнение для dt/da_*^3 , приходим к следующему выражению для критического радиуса a_* и времени роста t

$$t(a_*) = \frac{\gamma_0 a_*^3(0)}{3\sigma D} \int_1^{a_*^3/a_*^3(0)} \left[1 - \frac{3(1 + 4\delta^2)}{4(\tau_0 + \ln y)} \right] dy, \quad (5.29)$$

где γ_0 , δ и τ_0 задаются выражениями (5.15), (5.20) и (5.22). Отметим, что первый член подынтегральной функции описывает классическое решение $a_*^3(t) = a_*^3(0) + 4D\sigma t/9$ найденное Лифшицем и Слёзовым.

Закон роста (5.29), описывающий нестационарность роста межфазных границ кристаллов, сравнивается на рисунке 5.4 с двумя ранее изученными случаями асимптотического закона роста Лифшица-Слёзова (что справедливо при больших временах) [10; 47; 63] с начальным «хвостом» функции распределения [13; 88]. Как легко видеть, учёт нестационарности роста частиц существенно меняет эволюционное поведение радиусов частиц (рисунок 5.4).

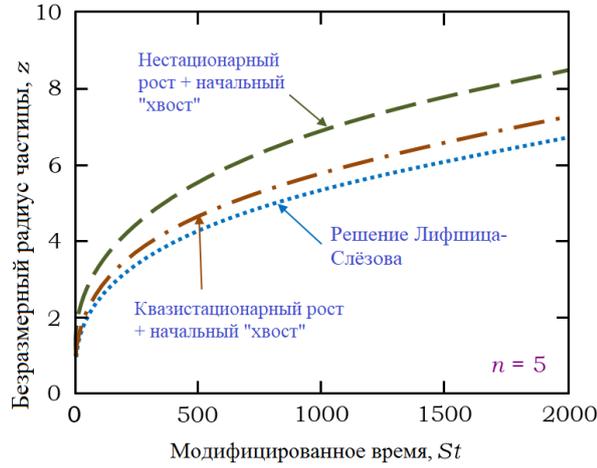


Рисунок 5.4 — Безразмерный радиус частиц $z = a_*/a_*(0)$ в зависимости от модифицированного времени St в соответствии с законом роста (5.29), $S = 3\sigma D/a_*^3(0)$, $u_0 = 1.49$, $u_1 = 1.69$, $u_2 = 1.273$, и $n = 5$. Штрихпунктирная линия соответствует только одному механизму диффузии (объемной диффузии) с учетом начального «хвоста» функции распределения. Пунктирная линия характеризует одновременное возникновение трех рассматриваемых механизмов диффузии. Пунктирная линия описывает классический закон Лифшица-Слэзова $St = 27(z^3 - 1)/4$ при $u_0 = 3/2$.

5.2.3 Динамика релаксации к универсальному распределению

Теперь расширим ранее разработанную теорию на случай двух зависящих от времени вкладов, входящих в функцию распределения в соответствии с уравнениями модели (5.13). Действительно, вместо (5.27) имеем следующее решение

$$\varphi(u, \tau) = \tilde{A}P(u) \exp(-\tau) + G(u) \exp(-4\tau/3). \quad (5.30)$$

Подстановка решения (5.30) в уравнения кинетики и баланса (5.13) дает

$$\frac{4}{3}G(u) = \frac{d}{du} [v_u(u)G(u)], \quad -\kappa_1 = \kappa \int_0^\infty u^3 G(u) du, \quad (5.31)$$

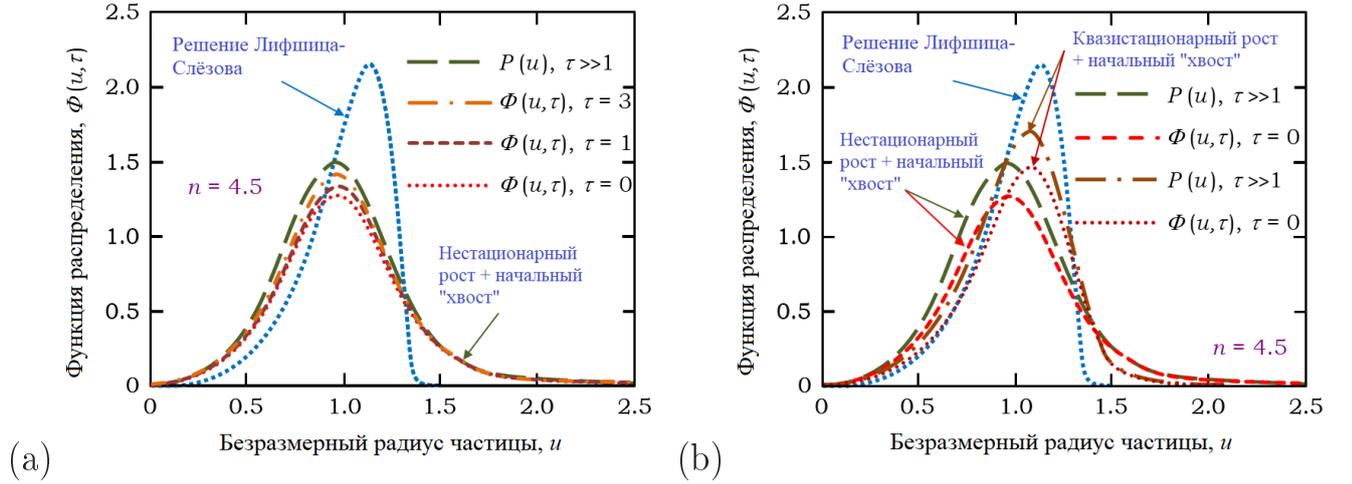


Рисунок 5.5 — Функции распределения частиц по размерам $\Phi(u, \tau)$ и $P(u)$ построенные согласно выражениям (5.33) и (5.28) при $n = 4.5$, $u_0 = 1.49$ и $\kappa_1/(I\kappa\tilde{A}) = -0.2$ [50]. На панели (а) показана динамика функции распределения с учётом нестационарности роста кристаллов. Панель (б) сравнивает $\Phi(u, \tau)$ и $P(u)$ со случаем квазистационарного роста частиц.

где $P(u)$ и \tilde{A} определяются выражениями (5.28). Решение уравнений (5.31) имеет вид

$$G(u) = -\frac{\kappa_1}{\kappa I v_u(u)} \exp\left(\frac{4}{3} \int_0^u \frac{d\tilde{u}}{v_u(\tilde{u})}\right), \quad I = \int_0^\infty \frac{u^3}{v_u(u)} \exp\left(\frac{4}{3} \int_0^u \frac{d\tilde{u}}{v_u(\tilde{u})}\right) du. \quad (5.32)$$

Заметим, что второй вклад в (5.30), который пропорционален $G(u)$ и $\exp(-4\tau/3)$, определяет поправку на релаксацию к основному решению, которая задается по первому члену в (5.30). Также отметим, что функция распределения (5.30), найденная с учетом нестационарной скорости роста частиц, трансформируется в ранее полученное решение, найденное в [50] для квазистационарного закона роста.

Для удобства анализа введем масштабированную функцию распределения

$$\Phi(u, \tau) = \frac{\exp(\tau)}{\tilde{A}} \varphi(u, \tau) = P(u) + \frac{G(u)}{\tilde{A}} \exp\left(-\frac{\tau}{3}\right). \quad (5.33)$$

Эта функция представляет собой два вклада. Первый из них, $P(u)$, задается выражением (5.28). Второй представляет собой зависящую от времени поправку, так что $\Phi(u, \tau) \rightarrow P(u)$ при $\tau \gg 1$. Таким образом, второй член описывает процесс релаксации функции распределения частиц по размерам к универсальному распределению на стадии оствальдова созревания.

Поведение масштабированной функции распределения показано на рисунке 5.5, где можно сравнить $\Phi(u, \tau)$ с $P(u)$ и асимптотическим распределением Лифшица-Слэзова. Здесь панель (а) демонстрирует, как колоколообразная функция распределения изменяется со временем с учётом нестационарного роста отдельных частиц. Как легко видеть, $\Phi(u, \tau)$ приближается к $P(u)$ когда τ увеличивается. На панели (b) выполнено сравнение квазистационарного и нестационарного режимов роста. В обоих случаях функция распределения приближается к своему асимптотическому состоянию $P(u)$ снизу вверх.

5.3 Выводы по главе 5

Настоящее исследование расширяет известную теорию оствальдова созревания на случаи нестационарного движения межфазной границы сферических кристаллов, образования и релаксации функции распределения от начального этапа к заключительному асимптотическому состоянию. При этом нестационарность роста меняет поведение системы по сравнению с часто используемым случаем квазистационарного роста (случай, первоначально рассмотренный Лифшицем и Слэзовым [10; 47]). Определены границы переходной зоны, окружающей блокирующую точку универсального распределения. Показано, что форма «хвоста» начальной функции распределения существенно изменяет ее поведение на заключительной стадии оствальдова созревания. Показано, что колоколообразная кривая распределения частиц по радиусу становится ниже и смещается в сторону меньших размеров частиц. Кроме того, при учете начального «хвоста» функции распределения в начале стадии оствальдова созревания правая ветвь функции распределения поднимается вверх и занимает место справа от блокирующей точки, при этом ее левая ветвь поднимается вверх. Другими словами, функция распределения существенно отличается от асимптотического состояния, описываемого универсальной функцией Лифшица-Слэзова. Рассматривая временную поправку к теории созревания, мы видим, что функция распределения релаксирует снизу вверх до своего асимптотического состояния с ростом времени. Такая динамика может объяснить экспериментальные данные, в которых купол функции распределения значительно ниже ее асимптотического состояния, описываемого формулами (5.27) и (5.28), а левая и правая ветви

лежат выше соответствующих ветвей функции распределения Лифшица-Слезова.

В заключение особо подчеркнем, что настоящая теория может быть разработана для учета эффектов массового притока и отвода кристаллов [23; 43; 64; 98; 99], формы растущих частиц [46; 126], одновременного возникновения объемного и направленного фазовых превращений [41; 107; 127–129], одновременной кристаллизации и полимеризации [22; 45], и внешних стохастических флуктуаций [130].

Заключение

Диссертационная работа представляет собой единое аналитическое описание различных стадий процесса фазового превращения из метастабильного состояния. Развита теория промежуточной и заключительной стадий фазовых переходов, а также перехода метастабильной системы между этими стадиями. Новизна работы заключается в теоретическом исследовании следующих аспектов объемной кристаллизации в однокомпонентных и бинарных системах. На промежуточной стадии исследовано влияние отвода кристаллов продукта из метастабильной среды кристаллизатора, учтен его теплообмен с окружающей средой, изучено влияние "диффузионного" вклада в кинетическое уравнение, описывающее флуктуации в скоростях роста кристаллов, описана объемная кристаллизация с учетом нестационарного роста отдельных кристаллов, исследованы различные кинетики их нуклеации, показана существенная роль эффектов Гиббса-Томсона и кинетики присоединения частиц к межфазной границе. Аналитическое решение, описывающее промежуточную стадию фазового превращения позволило определить начальное состояние метастабильной жидкости на заключительной стадии. Для описания ее перехода на заключительную стадию построена теория оствальдова созревания с учетом начальной функции распределения системы и нестационарного роста кристаллов. В соответствии с этим построено изложение материала диссертации.

Во второй и третьей главах диссертации сформулированы интегро-дифференциальные модели нуклеации и роста кристаллов в метастабильных чистых и бинарных жидкостях с учетом кинетического уравнения первого и второго порядков по пространственной переменной. Здесь произведен учет стока кристаллов продукта, оттока тепла (притока примеси) от (к) метастабильной среды, нелинейных нестационарных законов роста отдельных кристаллов и различных кинетик нуклеации. Разработаны способы определения аналитических решений сформулированных моделей, основанные на использовании метода седловой точки и метода разделения переменных. Построены аналитические решения с учетом фундаментального решения по методу седловой точки, а также первых (значимых) поправок к этому решению. Показано, что эти поправки играют существенную роль и приводят к сходящимся решениям. Аналитически найдены переохлаждение (пересыщение) жидкости и функция распределения

кристаллов по размерам в зависимости от теплофизических параметров системы, а также внешних потоков тепла и массы. Определена роль этих потоков на процесс работы кристаллизатора, роль «диффузионного» члена, а также кинетик нуклеации и роста кристаллов. Показано, что степень метастабильности системы со временем убывает вследствие выделения скрытой теплоты на поверхностях растущих кристаллов. При этом внешний тепломассообмен с окружающей средой может поддерживать метастабильность системы на заданном уровне для обеспечения бесперебойной работы кристаллизатора. Продемонстрировано, что функция распределения кристаллов по радиусам является монотонно возрастающей в случае кинетического уравнения первого порядка. При этом ее максимум соответствует максимальному размеру кристаллов в переохлажденной (пересыщенной) жидкости. Учет флуктуаций в скоростях роста (кинетическое уравнение второго порядка) приводит к диффузии функции распределения по пространству размеров кристаллов и дает колоколообразную форму этой функции.

В четвертой главе диссертации произведен учет нестационарности теплового (концентрационного) поля вокруг каждого растущего кристаллита, а также сдвига температуры фазового перехода на межфазной границе, вызванного её кривизной и кинетикой прилипания частиц. Получено полное аналитическое решение нелинейной системы кинетического и балансовых уравнений с учетом этих факторов. Показано, что ошибка между этой обобщенной моделью и ранее использованной упрощенной моделью может достигать более 30 процентов. Аналитически выведена форма «хвоста» функции распределения частиц по размерам на больших временах, определяющее начальное состояние метастабильной жидкости на заключительной стадии фазового превращения. Показано, что форма «хвоста» представляет собой степенную и экспоненциальную функции, убывающие с ростом радиуса. Таким образом подтверждена гипотеза В.В. Слезова о форме хвоста функции распределения на начальном этапе остwaldова созревания (коалесценции).

В пятой главе диссертации произведено обобщение теории остwaldова созревания на учет нестационарности роста кристаллов и учет начальной функции распределения кристаллов по размерам на заключительной стадии фазового превращения. Аналитически выведена функция распределения, соответствующая этим факторам. Показано, что она представляет собой колоколообразную кривую с максимумом ниже распределения Лифшица-Слезова

(LS). При этом, ее правая ветвь идёт выше соответствующей LS-ветви справа от блокирующей точки, а левая ветвь располагается выше левой ветви LS-распределения. Выведено нелинейное уравнение для границ переходной зоны, окружающей блокирующую точку универсального распределения (LS-теории). Показано, что временная поправка к теории оствальдова созревания приводит к релаксации функции распределения снизу вверх до своего асимптотического состояния (LS-распределения) с ростом времени. Такое поведение подтверждается многочисленными экспериментами.

Перспективы дальнейшей разработки темы исследования.

Результаты настоящей диссертационной работы могут быть обобщены на нуклеацию и рост анизотропных кристаллов (например, наностержней из ZnO или CdS). Для этого необходимо сформулировать и разработать соответствующие модели промежуточных и заключительных стадий фазовых превращений с использованием соответствующих криволинейных координат (например, эллипсоидальных). Также важным вопросом является изучение перехода метастабильной системы с промежуточной стадии на стадию коагуляции частиц (совместного протекания оствальдова созревания, коагуляции и фрагментации частиц).

Список основных условных обозначений

- f - функция распределения
 τ - время
 $\Delta\theta$ - переохлаждение
 F - безразмерная функция распределения
 t - безразмерное время
 w - безразмерное переохлаждение
 r - радиус кристаллов
 r_* - радиус критических кристаллов
 r_p - радиус кристаллов, удаленных из кристаллизатора
 s - безразмерный радиус кристаллов
 s_* - безразмерный радиус критических кристаллов
 s_p - безразмерный радиус кристаллов, удаленных из кристаллизатора
 g - скорость роста кристалла
 D - коэффициент "диффузии" по пространству размеров
 β_* - кинетический коэффициент
 I - частота нуклеации
 θ - температура переохлажденного расплава
 θ_* - температура фазового перехода чистой жидкости
 C - концентрация растворенного вещества в пересыщенном растворе
 C_0 - концентрация растворенного вещества вдали от кристалла
 T_* - температура фазового перехода однокомпонентного расплава
 T_l - температура жидкости вдали от кристалла
 ρ_m - плотность расплава
 ρ_s - плотность твердой фазы
 C_m - удельная теплоемкость расплава
 a - коэффициент температуропроводности жидкости
 λ_l - коэффициент теплопроводности
 L_V - скрытая теплота кристаллизации
 β_* - кинетический коэффициент
 Q_θ - внешний поток массы
 Q_σ - внешний поток тепла
 k_0 - коэффициент распределения примеси

m – наклон линии ликвидуса

h – скорость отвода кристаллов из кристаллизатора

γ – безразмерная скорость отвода кристаллов из кристаллизатора

V – общий объем кристаллизатора

M – параметр, определяющий концентрацию примеси в бинарном расплаве

Список литературы

1. *Mullins W. W., Sekerka R. F.* Stability of a planar interface during solidification of a dilute binary alloy //Journal of applied physics. – 1964. – V. 35. – №. 2. – P. 444-451.
2. *Wollkind D. J., Segel L. A.* A nonlinear stability analysis of the freezing of a dilute binary alloy //Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences. – 1970. – V. 268. – №. 1191. – P. 351-380.
3. *Alexandrov D. V.* Self-similar solidification: morphological stability of the regime //International journal of heat and mass transfer. – 2004. – V. 47. – №. 6-7. – P. 1383-1389.
4. *Alexandrov D. V., Ivanov A. O.* Dynamic stability analysis of the solidification of binary melts in the presence of a mushy region: changeover of instability //Journal of crystal growth. – 2000. – V. 210. – №. 4. – P. 797-810.
5. *Kurz W.* Fundamentals of solidification //Trans. Tech. Pub. – 1989. – V. 194.
6. *Huppert H. E.* The fluid mechanics of solidification //Journal of Fluid Mechanics. – 1990. – V. 212. – P. 209-240.
7. *Galenko P. K. et al.* Physics of dendrites: computational experiments. – World Scientific, 1994.
8. *Alexandrov D. V., Galenko P. K.* Dendrite growth under forced convection: analysis methods and experimental tests //Physics-Uspekhi. – 2014. – V. 57. – №. 8. – P. 771-786.
9. *Hunt J. R.* Self-similar particle-size distributions during coagulation: theory and experimental verification //Journal of Fluid Mechanics. – 1982. – V. 122. – P. 169-185.
10. *Slezov V. V., Sagalovich V. V.* Diffusive decomposition of solid solutions //Soviet Physics Uspekhi. – 1987. – T. 30. – №. 1. – С. 23-45.

11. *Marder M.* Correlations and Ostwald ripening //Physical Review A. – 1987. – V. 36. – №. 2. – P. 858-874.
12. *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.
13. *Alexandrov D. V.* Kinetics of diffusive decomposition in the case of several mass transfer mechanisms //Journal of Crystal Growth. – 2017. – V. 457. – P. 11-18.
14. *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.
15. *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.
16. *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.
17. *Aseev D. L., Alexandrov D. V.* Nonlinear dynamics for the solidification of binary melt with a nonequilibrium two-phase zone //Doklady Physics. – Pleiades Publishing, Ltd., 2006. – V. 51. – №. 6. – P. 291-295.
18. *Chernov A. A.* Modern Crystallography III. – Springer, Berlin, 1984.
19. *Elliot R.* Eutectic solidification processing: Crystalline and glassy alloys //London, Butterworths, 1983.
20. *Nývlt J., Mullin J. W.* The periodic behaviour of continuous crystallizers //Chemical Engineering Science. – 1970. – V. 25. – №. 1. – P. 131-147.
21. *Buyevich Y. A., Mansurov V. V., Natalukha I. A.* Instability and unsteady processes of the bulk continuous crystallization—I. Linear stability analysis //Chemical engineering science. – 1991. – V. 46. – №. 10. – P. 2573-2578.

22. *Buyevich Y. A., Natalukha I. A.* Unsteady processes of combined polymerization and crystallization in continuous apparatuses //Chemical engineering science. – 1994. – V. 49. – №. 19. – P. 3241-3247.
23. *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.
24. *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.
25. *Buyevich Y. A., Ivanov A. O.* Kinetics of phase separation in colloids II. Non-linear evolution of a metastable colloid //Physica A: Statistical Mechanics and its Applications. – 1993. – V. 193. – №. 2. – P. 221-240.
26. *Ivanov A. O., Zubarev A. Y.* Non-linear evolution of a system of elongated droplike aggregates in a metastable magnetic fluid //Physica A: Statistical Mechanics and its Applications. – 1998. – V. 251. – №. 3-4. – P. 348-367.
27. *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.
28. . *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.
29. *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.
30. *Buyevich Yu. A., Alexandrov D. V., Mansurov V. V.* Macrokinetics of Crystallization. – New York : Begell House, 2001.
31. *Avdonin N. A.* Mathematical description of crystallization processes. – Riga : Zinatne, 1980.
32. *Thompson C. V., Spaepen F.* Homogeneous crystal nucleation in binary metallic melts //Acta Metallurgica. – 1983. – V. 31. – №. 12. – P. 2021-2027.

33. *Zettlemoyer A. C.* Nucleation. – New York : Dekker, 1969.
34. *Mullin J. W.* Crystallization. – London : Butterworths, 1972.
35. *Buyevich Y. A., Goldobin Y. M., Yasnikov G. P.* Evolution of a particulate system governed by exchange with its environment //International journal of heat and mass transfer. – 1994. – V. 37. – №. 18. – P. 3003-3014.
36. *Buyevich Y. A., Alexandrov D. V.* On the theory of evolution of particulate systems //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2017. – V. 192. – №. 1. – P. 012001.
37. *Kelton K., Greer A. L.* Nucleation in condensed matter: applications in materials and biology. – Amsterdam : Elsevier, 2010.
38. *Dubrovskii V. G.* Nucleation theory and growth of nanostructures. – Berlin : Springer, 2014. – P. 1-73.
39. *Alexandrov D. V., Nizovtseva I. G.* On the theory of crystal growth in metastable systems with biomedical applications: protein and insulin crystallization //Philosophical Transactions of the Royal Society A. – 2019. – V. 377. – №. 2143. – P. 20180214.
40. *Ivanov A. A., Alexandrova I. V., Alexandrov D. V.* Evaporation kinetics of a polydisperse ensemble of drops //Philosophical Transactions of the Royal Society A. – 2021. – V. 379. – №. 2205. – P. 20200309.
41. *Alexandrov D. V., Galenko P. K.* A review on the theory of stable dendritic growth //Philosophical Transactions of the Royal Society A. – 2021. – V. 379. – №. 2205. – P. 20200325.
42. *Mansurov V. 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.
43. *Makoveeva E. V., Alexandrov D. V.* Effects of nonlinear growth rates of spherical crystals and their withdrawal rate from a crystallizer on the particle-size distribution function //Philosophical Transactions of the Royal Society A. – 2019. – V. 377. – №. 2143. – P. 20180210.

44. *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.
45. *Ivanov A. A., Alexandrova I. V., Alexandrov D. V.* Phase transformations in metastable liquids combined with polymerization //Philosophical Transactions of the Royal Society A. – 2019. – V. 377. – №. 2143. – P. 20180215.
46. *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.
47. *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.
48. *Slezov V. V., Sagalovich V. V., Tanatarov L. V.* Theory of diffusive decomposition of supersaturated solid solution under the condition of simultaneous operation of several mass-transfer mechanisms //Journal of physics and chemistry of solids. – 1978. – V. 39. – №. 7. – P. 705-709.
49. *Conti M. et al.* Phase ordering with a global conservation law: Ostwald ripening and coalescence //Physical Review E. – 2002. – V. 65. – №. 4. – P. 046117.
50. *Alexandrov D. V.* Relaxation dynamics of the phase transformation process at its ripening stage //Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical. – 2015. – T. 48. – №. 24. – C. 245101.
51. *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.
52. *Simons S.* On steady-state solutions of the coagulation equation //Journal of Physics A: Mathematical and General. – 1996. – V. 29. – №. 5. – P. 1139-1140.
53. *Alexandrov D. V.* The steady-state solutions of coagulation equations //International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2018. – V. 121. – P. 884-886.

54. *McGrady E. D., Ziff R. M.* “Shattering” transition in fragmentation //Physical review letters. – 1987. – V. 58. – №. 9. – P. 892-895.
55. *Ziff R. M.* New solutions to the fragmentation equation //Journal of Physics A: Mathematical and General. – 1991. – V. 24. – №. 12. – P. 2821-2828.
56. *Ziff R. M.* An explicit solution to a discrete fragmentation model //Journal of Physics A: Mathematical and General. – 1992. – V. 25. – №. 9. – P. 2569-2576.
57. *Williams M. M. R.* An exact solution of the fragmentation equation //Aerosol Science and Technology. – 1990. – V. 12. – №. 3. – P. 538-546.
58. *Alexandrov D. V.* On the theory of fragmentation process with initial particle volume //Communications in Theoretical Physics. – 2017. – V. 68. – №. 2. – P. 269-271.
59. *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.
60. *Goudon T., Lagoutiere F., Tine L. M.* Simulations of the Lifshitz–Slyozov equations: the role of coagulation terms in the asymptotic behavior //Mathematical Models and Methods in Applied Sciences. – 2013. – V. 23. – №. 07. – P. 1177-1215.
61. *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.
62. *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.
63. *Lifshitz E. M., Pitaevskii L. P.* Physical kinetics. – Oxford, UK: Pergamon, 1981.
64. *Makoveeva E. V., Alexandrov D. V.* A complete analytical solution of the Fokker–Planck and balance equations for nucleation and growth of crystals

- //Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. – 2018. – T. 376. – №. 2113. – P. 20170327.
65. *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. – T. 128. – P. 46-53.
66. *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.
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. 20180209.
68. *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.
69. *Herlach D, Galenko P, Holland-Moritz D.* Metastable solids from undercooled melts. – Amsterdam: Elsevier, 2007.
70. *Galenko P. K., Alexandrov D. V., Titova E. A.* The boundary integral theory for slow and rapid curved solid/liquid interfaces propagating into binary systems //Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. – 2018. – V. 376. – №. 2113. – P. 20170218.
71. *Koverda V. P., Skokov V. N., Skripov V. P.* Liquid–solid phase transition in discontinuous metal films //Physica status solidi (a). – 1982. – V. 74. – №. 1. – P. 343-351.
72. *Galenko P. K. et al.* Effect of convective transport on dendritic crystal growth from pure and alloy melts //Applied Physics Letters. – 2017. – V. 111. – №. 3. – P. 031602.
73. *Gao J. et al.* Dendritic growth velocities in an undercooled melt of pure nickel under static magnetic fields: a test of theory with convection //Acta Materialia. – 2016. – V. 103. – P. 184-191.

74. *Ostwald W. Z.* Blocking of Ostwald ripening allowing long-term stabilization //Phys. Chem. – 1901. – V. 37. – P. 385-390.
75. *Lifshitz I. M., Slezov V. V.* Kinetics of diffusive decomposition of supersaturated solid solutions //Soviet Physics JETP. – 1959. – V. 35. – №. 8. – P. 331-339.
76. *Wagner C.* Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald-Reifung) //Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie. – 1961. – V. 65. – №. 7-8. – P. 581-591.
77. *Slezov V. V.* Formation of the universal distribution function in the dimension space for new-phase particles in the diffusive decomposition of the supersaturated solid solution //Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1978. – V. 39. – №. 4. – P. 367-374.
78. *Yao J. H. et al.* Theory and simulation of Ostwald ripening //Physical review B. – 1993. – V. 47. – №. 21. – P. 14110.
79. *Penrose O.* The Becker-Döring equations at large times and their connection with the LSW theory of coarsening //Journal of statistical physics. – 1997. – V. 89. – №. 1. – P. 305-320.
80. *Rubinstein I., Zaltzman B.* Diffusional mechanism of strong selection in Ostwald ripening //Physical review E. – 2000. – V. 61. – №. 1. – P. 709-719.
81. *Burlakov V. M.* Ostwald ripening in rarefied systems //Physical review letters. – 2006. – V. 97. – №. 15. – P. 155703.
82. *Slezov V. V.* Kinetics of first order phase transitions. – John Wiley and Sons, 2009.
83. *Shneidman V. A.* Early stages of Ostwald ripening //Physical Review E. – 2013. – V. 88. – №. 1. – P. 010401.
84. *Ratke L., Voorhees P. W.* Growth and coarsening: Ostwald ripening in material processing. – Springer Science and Business Media, 2002.
85. *Balluffi R. W., Allen S. M., Carter W. C.* Kinetics of materials. – John Wiley and Sons, 2005.

86. *Sagui C., O'gorman D. S., Grant M.* Nucleation, growth and coarsening in phase-separating systems //Scanning Microscopy. – 1998. – V. 12. – №. 1. – P. 3-8.
87. *Dubrovskii V. G. et al.* Numerical analysis of Ostwald ripening in two-dimensional systems //The Journal of chemical physics. – 2011. – V. 134. – №. 9. – P. 094507.
88. *Alexandrov D. V.* On the theory of Ostwald ripening: formation of the universal distribution //Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical. – 2014. – V. 48. – №. 3. – P. 035103.
89. *Strickland-Constable R. F.* Kinetics and mechanisms of crystallization. – London: Academic Press, 1968.
90. *Treivus E. B.* Kinetics of growth and dissolution of crystals. – Leningrad State Univ., Leningrad, 1979.
91. *Bennema P.* Theory and experiment for crystal growth from solution: implications for industrial crystallization //Industrial crystallization. – Springer, Boston, MA, 1976. – P. 91-112.
92. *Alexandrov D. V.* Nucleation and crystal growth in binary systems //Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical. – 2014. – V. 47. – №. 12. – P. 125102.
93. *Alexandrov D. V.* Nucleation and growth of crystals at the intermediate stage of phase transformations in binary melts //Philosophical magazine letters. – 2014. – V. 94. – №. 12. – P. 786-793.
94. *Melikhov I. V., Belousova M. Ya., Rudnev N. A., Bludov N. T.* Fluctuations in the rate of growth of microcrystals //Kristallografiya. – 1974. – V.19. – P. 1263-1268.
95. *Randolph A. D., White E. T.* Modeling size dispersion in the prediction of crystal-size distribution //Chemical Engineering Science. – 1977. – V. 32. – №. 9. – P. 1067-1076.
96. *Melikhov I. V., Berliner L. B.* Kinetics of periodic crystallization in the presence of crystals growing with fluctuating rates //Teor. Osn. Khim. Tekhnol. – 1985. – V. 19. – №. 2. – P. 158-165.

97. *Alexandrov D. V., Malygin A. P.* Nucleation kinetics and crystal growth with fluctuating rates at the intermediate stage of phase transitions //Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. – 2013. – V. 22. – №. 1. – P. 015003.
98. *Vollmer U., Raisch J.* H_∞ -Control of a continuous crystallizer //Control Engineering Practice. – 2001. – V. 9. – №. 8. – P. 837-845.
99. *Rachah A. et al.* A mathematical model for continuous crystallization //Mathematical Methods in the Applied Sciences. – 2016. – V. 39. – №. 5. – P. 1101-1120.
100. *Fedoruk M. V.* Saddle-Point Method. – Moscow: Nauka, 1977
101. *Alexandrov D. V., Malygin A. P.* Convective instability of directional crystallization in a forced flow: The role of brine channels in a mushy layer on nonlinear dynamics of binary systems //International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2011. – V. 54. – №. 5-6. – P. 1144-1149.
102. *Worster M. G.* Solidification of an alloy from a cooled boundary //Journal of Fluid Mechanics. – 1986. – V. 167. – P. 481-501.
103. *Alexandrov D. V., Natreba A. V., Malygin A. P.* Time-dependent crystallization in magma chambers and lava lakes cooled from above: the role of convection and kinetics on nonlinear dynamics of binary systems //International journal of heat and mass transfer. – 2012. – V. 55. – №. 4. – P. 1189-1196.
104. *Worster M. G., Huppert H. E., Sparks R. S. J.* The crystallization of lava lakes //Journal of Geophysical Research: Solid Earth. – 1993. – V. 98. – №. B9. – P. 15891-15901.
105. *Galkin O., Vekilov P. G.* Are nucleation kinetics of protein crystals similar to those of liquid droplets? //Journal of the American chemical society. – 2000. – V. 122. – №. 1. – P. 156-163.
106. *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.

107. *Alexandrov D. V., Ivanov A. A., Alexandrova I. V.* Analytical solutions of mushy layer equations describing directional solidification in the presence of nucleation //Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. – 2018. – V. 376. – №. 2113. – P. 20170217.
108. *Alexandrov D. V., Makoveeva E. V.* The Gibbs-Thomson effect in the evolution of particulate assemblages in a metastable liquid //Physics Letters A. – 2020. – V. 384. – №. 13. – P. 126259.
109. *Randolph A. D., Larson M. A.* Population Balances: Theory of Particulate Processes. – 1988.
110. *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.
111. *Gardiner C. W.* Handbook on stochastic methods: for physics, chemistry and natural sciences. – Berlin: Springer, 1983.
112. *Ditkin V. A., Prudnikov A. P.* Integral transforms and operational calculus. – Oxford: Pergamon Press, 1965.
113. *Alexandrov D. V. et al.* On the theory of the nonstationary spherical crystal growth in supercooled melts and supersaturated solutions //Russian Metallurgy (Metally). – 2019. – V. 2019. – №. 8. – P. 787-794.
114. *Schlichtkrull J.* Insulin crystals. 5. The nucleation and growth of insulin crystals //Acta Chemica Scandinavica. – 1957. – V. 11. – №. 3. – P. 439-460.
115. *Schlichtkrull J.* Insulin crystals. 7. The growth of insulin crystals //Acta Chemica Scandinavica. – 1957. – V. 11. – №. 7. – P. 1248-1256.
116. *Alexandrova I. V., Ivanov A. A., Alexandrov D. V.* How the intermediate stage of a phase transition process transforms to the concluding stage of Ostwald ripening //Journal of Crystal Growth. – 2020. – V. 532. – P. 125456.
117. *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.

118. *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.
119. *Makoveeva E. V., Alexandrov D. V.* The influence of non-stationarity and interphase curvature on the growth dynamics of spherical crystals in a metastable liquid //Philosophical Transactions of the Royal Society A. – 2021. – V. 379. – №. 2205. – P. 20200307.
120. *Bower E. N., Whiteman J. A.* The Mechanism of phase transformations in crystalline solids. – London: Institute of Metals, 1969.
121. *Seno Y. et al.* Coarsening process of Co precipitates in Cu–Co alloys //Transactions of the Japan institute of metals. – 1983. – V. 24. – №. 7. – P. 491-498.
122. *Rastogi P. K., Ardell A. J.* The coarsening behavior of the γ' precipitate in nickel-silicon alloys //Acta Metallurgica. – 1971. – V. 19. – №. 4. – P. 321-330.
123. *Chellman D. J., Ardell A. J.* The coarsening of γ' precipitates at large volume fractions //Acta Metallurgica. – 1974. – V. 22. – №. 5. – P. 577-588.
124. *Ardell A. J., Nicholson R. B.* The coarsening of γ' in Ni-Al alloys //Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1966. – V. 27. – №. 11-12. – P. 1793-1794.
125. *Chaturvedi M., Chung D. W.* Coarsening behaviour of γ' particles in A 40 Co-38 Ni-17 Cr-5 Ti alloy //Journal of the Institute of Metals. – 1973. – V. 101. – P. 253-257.
126. *Alexandrov D. V., Galenko P. K.* The shape of dendritic tips //Philosophical Transactions of the Royal Society A. – 2020. – V. 378. – №. 2171. – P. 20190243.
127. *Nizovtseva I. G., Alexandrov D. V.* The effect of density changes on crystallization with a mushy layer //Philosophical Transactions of the Royal Society A. – 2020. – V. 378. – №. 2171. – P. 20190248.
128. *Alexandrov D. V., Ivanov A. A.* Solidification of a ternary melt from a cooled boundary, or nonlinear dynamics of mushy layers //International journal of heat and mass transfer. – 2009. – V. 52. – №. 21-22. – P. 4807-4811.

129. *Alexandrov D. V., Ivanov A. A.* Nonlinear dynamics of directional solidification of ternary solutions with mushy layers //Heat and mass transfer. – 2009. – V. 45. – №. 11. – P. 1467-1472.
130. *Alexandrov D. V., Bashkirtseva I. A., Ryashko L. B.* Nonlinear dynamics of mushy layers induced by external stochastic fluctuations //Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. – 2018. – V. 376. – №. 2113. – P. 20170216.

Приложение А

Метод седловой точки

Интеграл типа Лапласа имеет вид

$$F(\lambda) = \int_a^b f(x) \exp[\lambda S(x)] dx, \quad (\text{A1})$$

где $S(x)$ вещественная функция, λ - большой положительный параметр, а x - вещественная переменная, определенная между точками a и b . Пусть функция $S(x)$ имеет максимум в точке x_0 причем тем резче, чем больше параметр λ . Интеграл $F(\lambda)$ можно приблизительно оценить в двух случаях как [100]:

Сл. 1: $a < x_0 < b$, $S^{(j)}(x_0) = 0$, $1 \leq j \leq 2m - 1$, $S^{(2m)}(x_0) \neq 0$, и $m \geq 1$

$$F(\lambda) \approx \lambda^{-1/2m} \exp[\lambda S(x_0)] \sum_{k=0}^{\infty} a_k \lambda^{-k/m}, \quad \lambda \rightarrow \infty, \quad (\text{A2})$$

где

$$a_k = -2 \frac{(2m)^{2k}}{(2k)!} \Gamma\left(\frac{2k+1}{2m}\right) \left(h(x, x_0) \frac{d}{dx}\right)^{2k} (f(x) h(x, x_0))_{x=x_0},$$

$$h(x, x_0) = \frac{(S(x_0) - S(x))^{1-1/2m}}{S'(x)},$$

Сл. 2: $x_0 = a$, $S'(a) = \dots = S^{(m-1)}(a) = 0$, и $S^{(m)}(a) \neq 0$

$$F(\lambda) \approx \lambda^{-1/m} \exp[\lambda S(a)] \sum_{k=0}^{\infty} a_k \lambda^{-k/m}, \quad \lambda \rightarrow \infty, \quad (\text{A3})$$

где

$$a_k = \frac{(-1)^{k+1} m^k}{k!} \Gamma\left(\frac{k+1}{m}\right) \left(h(x, a) \frac{d}{dx}\right)^k (f(x) h(x, a))_{x=a},$$

$$h(x, a) = \frac{(S(x) - S(a))^{1-1/m}}{S'(x)},$$

где Γ обозначает гамма-функцию Эйлера.

Основные вклады, входящие в асимптотические выражения (A2) и (A3), имеют вид ($f(x_0) \neq 0$):

Сл. 1:

$$F(\lambda) \approx m^{-1} \Gamma\left(\frac{1}{2m}\right) \left[\frac{-(2m)!}{S^{(2m)}(x_0)}\right]^{1/2m} \lambda^{-1/2m} \exp[\lambda S(x_0)] \left[f(x_0) + O\left(\lambda^{-1/2m}\right)\right],$$

Сл. 2:

$$F(\lambda) \approx m^{-1} \Gamma\left(\frac{1}{m}\right) \left[\frac{-m!}{S^{(m)}(a)}\right]^{1/m} \lambda^{-1/m} \exp[\lambda S(a)] \left[f(a) + O\left(\lambda^{-1/m}\right)\right].$$

Заметим, что все эти разложения можно дифференцировать по параметру λ . Особо подчеркнем, что если функция $S(x)$ имеет несколько точек максимума x_1, \dots, x_k на отрезке $[a, b]$, то $F(\lambda)$ равно сумме вкладов с этих точек.

Приложение Б

Функция M_0

Правая часть уравнения (2.61) принимает вид

$$M_0(U', U, t) = \{Q(t) + (\delta_1 - b_1\Psi) \exp(p\varphi(U')) - b_1U'S_2 - 4u_0b_1U' \exp(p\varphi(U')) [S_3 - S_4/U']\} [1 - b_1U' \exp(p\varphi(U')) L(U') S_1]^{-1},$$

где введены следующие обозначения

$$\Psi = \frac{(x_0 + s_*)^4 - 4s_*^3(x_0 + s_*) + 3s_*^4}{12(x_0 + u_0)}, \quad \delta_1 = \frac{b_1u_0 [s_*^3 - (x_0 + s_*)^3]}{3(x_0 + u_0)},$$

$$S_1 = 4u_0 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\nu_{k3} (Z_k - u_0Y_k)}{\Phi_k(U')}, \quad S_2 = \sum_{k=0}^{\infty} F_{0k} \exp(-\xi_k(U, t)) (Z_k - u_0Y_k),$$

$$S_3 = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\nu_{k1} (Z_k - u_0Y_k)}{\Phi_k(U')}, \quad S_4 = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\nu_{k2} (Z_k - u_0Y_k)}{\Phi_k(U')}, \quad L(U') = \frac{p\varphi'U' - 1}{U'^2(p - 1)},$$

$$Z_k = \int_0^{x_0} (x + s_*)^2 X_k(x) dx, \quad Y_k = \int_0^{x_0} (x + s_*)^2 \frac{dX_k(x)}{dx} dx, \quad \varphi(w) = \varphi(U'),$$

$$\Phi_k(U') = (1 + 4u_0^2n_k^2) U' + 4u_0\gamma, \quad \nu_{k1} = \frac{1}{I_k(x_0 + u_0)} \int_0^{x_0} X_k(x) \exp\left(\frac{-x}{u_0}\right) dx,$$

$$\nu_{k2} = \frac{\gamma}{I_k(x_0 + u_0)} \int_0^{x_0} (x_0 - x) X_k(x) \exp\left(\frac{-x}{u_0}\right) dx, \quad \nu_{k3} = \frac{(p - 1)\nu_{k2}}{\gamma}.$$

Приложение В

Первая поправка к основному члену метода седловой точки

Теперь определим следующий вклад, входящий в асимптотическое разложение интеграла типа Лапласа (2.59). Учитывая общие выражения, найденные в [100], можно получить

$$\int_0^t \mathbf{v}_k(t_1) \exp\left(\frac{S_k(t_1)}{4u_0}\right) dt_1 \approx 4u_0 \exp\left[\frac{S_k(t)}{4u_0}\right] \left(\frac{\mathbf{v}_k(t)}{S'_k(t)} - 4u_0 a_{1k}(t)\right), \quad (B1)$$

где

$$a_{1k}(t) = \frac{\Gamma(2)}{S'_k(t)} \frac{d}{dt_1} \left(\frac{\mathbf{v}_k(t_1)}{S'_k(t_1)}\right), \quad t_1 = t.$$

Обратите внимание, что первый член в скобках в правой части уравнения (B1) совпадает с фундаментальным вкладом, используемым в разложении (2.59).

Учитывая это, вместо выражения (2.60)

$$F_1 \approx \sum_{k=0}^{\infty} X_k(x) \left\{ F_{0k} \exp(-\xi_k(t)) + \frac{4u_0 \mathbf{v}_k(t)}{(1 + 4u_0^2 n_k^2) U'(t) + 4u_0 \gamma} - \frac{16u_0^2 \Gamma(2)}{(\Phi_k(U'))^3} \right. \quad (B2)$$

$$\left. \times [\Phi_k(U') \kappa_k(U', U'') - \mathbf{v}_{k3} \Phi_k(U') \exp(p\varphi(U')) L(U') U'''(t) - \mathbf{v}_k(t) S''_k(U'')] \right\}$$

где

$$\mathbf{v}_k(t) = \mathbf{v}_k(U', U'') = \left(\mathbf{v}_{k1} - \frac{\mathbf{v}_{k2}}{U'(t)} - \mathbf{v}_{k3} L(U') U''(t) \right) \exp(p\varphi(U')),$$

$$\begin{aligned} \kappa_k(U', U'') &= \exp(p\varphi(U')) U'' \left\{ p \mathbf{v}_{k1} \varphi' - \frac{\mathbf{v}_{k2}}{U'} \left[p\varphi' - \frac{1}{U'} \right] \right. \\ &\left. - \mathbf{v}_{k3} U'' \left[p\varphi' L(U') + \frac{dL}{dU'} \right] \right\}, \quad \varphi' = \frac{d\varphi}{dU'}, \quad S''_k(U'') = (4n_k^2 u_0^2 + 1) U''. \end{aligned}$$

Теперь, комбинируя (3.39) и (B2), получаем

$$U''' = M_1(U'', U', U, t), \quad U = 0, \quad U' = 1, \quad U'' = U_{sd}, \quad t = 0, \quad (B3)$$

Здесь U_{sd} легко найти из условия баланса (3.39) после замены $F(x, 0) = F_0(x)$ и $w = U'$, и

$$M_1(U'', U', U, t) = \{Q(t) - U'' + (\delta_1 - b_1 \Psi) \exp(p\varphi(U')) - b_1 U' S_2$$

$$+16u_0^2\Gamma(2)b_1U'S_5 - b_1 \exp(p\varphi(U')) [4u_0(\bar{S}_3U' - \bar{S}_4) - \bar{S}_1U'L(U')U''] \} \\ \times \{4u_0b_1\Gamma(2)U' \exp(p\varphi(U')) L(U')S_6\}^{-1},$$

где

$$\bar{S}_1 = 4u_0 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\nu_{k3} \Upsilon_k(U'') (Z_k - u_0 Y_k)}{\Phi_k(U')}, \quad \bar{S}_3 = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\nu_{k1} \Upsilon_k(U'') (Z_k - u_0 Y_k)}{\Phi_k(U')},$$

$$\bar{S}_4 = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\nu_{k2} \Upsilon_k(U'') (Z_k - u_0 Y_k)}{\Phi_k(U')}, \quad \Upsilon_k(U'') = 1 + \frac{4u_0\Gamma(2)S_k''(U'')}{(\Phi_k(U'))^2},$$

$$S_5 = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\kappa_k(U', U'') (Z_k - u_0 Y_k)}{(\Phi_k(U'))^2}, \quad S_6 = 4u_0 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\nu_{k3} (Z_k - u_0 Y_k)}{(\Phi_k(U'))^2}.$$

Приложение Г

Функции N и U_{sd}

$$P(U'', U', U, t) = \frac{R_1 b_2 U'^2 I^2 - R_2 U' I + R_3 (U'' I + U' B)}{(1 + b_1 U' A) U' I + R_3 U' A},$$

$$R_1 = Q_1 + U'' + b_1 U' I, \quad R_2 = Q'_1 + b_1 U'' I + b_1 U' B + M Q'_2, \quad R_3 = Q_1 + b_1 U' I + U'' + M Q_2,$$

$$U_{sd} = -M Q_2(0) - Q_1(0) - (b_1 + M b_2) I,$$

$$A = - \sum_{k=0}^{\infty} (Z_k - u_0 Y_k) \frac{\nu_{k3} J 4 u_0}{s'_k U'},$$

$$B = \sum_{k=0}^{\infty} (Z_k - u_0 Y_k) \left[F_{0k} \exp\left(\frac{-s_k}{4u_0}\right) \left(\frac{-s'_k}{4u_0}\right) \frac{4u_0 E s'_k - 4u_0 \nu_k s''_k}{(s'_k)^2} \right] + \frac{u_0 \sigma J'}{x_0 + u_0} + J' \Psi,$$

$$E = \nu_{k1} (JU)' - \nu_{k2} J' - \nu_{k3} (J'' - KU'''), \quad K = -\frac{\exp(p\varphi)}{(U')^2},$$

$$I = \sum_{k=0}^{\infty} (Z_k - u_0 Y_k) \left[F_{0k} \exp\left(\frac{-s_k}{4u_0}\right) + \frac{4u_0 \nu_k}{s'_k} \right] + J \Psi + \frac{u_0 \sigma J}{x_0 + u_0},$$

$$\Psi = \frac{(x_0 + s_*)^4 - 4s_*^3(x_0 + s_*) + 3s_*^4}{12(x_0 + u_0)}, \quad \delta = \frac{(x_0 + s_*)^3}{3} - \frac{s_*^3}{3},$$

$$Z_k = \int_0^{x_0} (x + s_*)^2 X_k(x) dx, \quad Y_k = \int_0^{x_0} (x + s_*)^2 \frac{dX_k(x)}{dx} dx,$$

$$s_k = (1 + 4u_0^2 n_k^2) U' + 4u_0 \gamma, \quad \nu_{k1} = \frac{1}{I_k(x_0 + u_0)} \int_0^{x_0} X_k(x) \exp\left(\frac{-x}{u_0}\right) dx,$$

$$\nu_{k2} = \frac{\gamma}{I_k(x_0 + u_0)} \int_0^{x_0} (x_0 - x) X_k(x) \exp\left(\frac{-x}{u_0}\right) dx, \quad \nu_{k3} = \frac{(p-1)\nu_{k2}}{\gamma}.$$