

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет имени
первого Президента России Б.Н. Ельцина»

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

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург — 2021

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования. 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.

Степень разработанности темы исследования. 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.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

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 тепло-массопереноса;
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 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 объема 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 тепло-массопереноса с подвижной границей, описывающей фазовые переходы в переохлажденных 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. В диссертации выведены новые аналитические закономерности теоретической теплофизики объемной кристаллизации, описывающие эволюцию метастабильных жидкостей на промежуточной и заключительной стадиях фазовых превращений. Эти закономерности, в частности, позволяют управлять процессами выращивания кристаллов и

теоретически предсказывать состояние двухфазной неравновесной системы (средний размер кристаллов, их количество, полидисперсность).

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 работы. 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), стипендии Правительства РФ, стипендий Президента и Правительства РФ по приоритетным направлениям российской экономики, 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).

Публикации. Основные результаты по теме диссертации изложены в 20 печатных работах, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ, 19 из которых входят в базы данных Web of Science и Scopus. По результатам работы получены 2 свидетельства о государственной регистрации программ для ЭВМ.

Объём и структура работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав основного содержания, заключения и четырёх приложений. Полный объём диссертации 107 страниц текста с 23 рисунками и 2 таблицами. Список литературы содержит 130 наименований.

Содержание работы

Во **введении** обосновывается актуальность исследований, проводимых в рамках данной диссертационной работы, формулируется цель, ставятся задачи работы, излагается научная новизна.

В **первой главе** диссертации представлен литературный обзор современного состояния проблемы. Рассмотрены ранее полученные результаты в области математического моделирования роста кристаллов на промежуточной стадии фазового перехода и на стадии остальдова созревания. Также рассмотрен эффект Гиббса-Томсона для скоростей роста частиц.

Вторая глава посвящена росту кристаллов в однокомпонентных метастабильных системах. Рассмотрен 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 . Также будем пренебрегать процессами коагуляции и разрушения растущих частиц.

В этих предположениях процесс фазового перехода описывается следующими уравнениями баланса

$$\rho_m C_m \frac{d\theta}{d\tau} = Q_\theta + 4\pi L_V \int_{r_*}^{\infty} r^2 \left(f(r, \tau) \frac{dr}{d\tau} - D \frac{\partial f}{\partial r} \right) dr, \quad \tau > 0, \quad (1)$$

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

где уравнение (1) описывает переохлажденный расплав, а уравнение (2) 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 физики¹. Для простоты можно предположить, что D пропорционален скорости роста^{2, 3}: $D = d_1 dr/d\tau$, где d_1 - коэффициент.

Для определенности предположим, что кристаллы эволюционируют в метастабильной системе в соответствии с кинетическим режимом роста.

¹Lifshitz E. M., Pitaevskii L. P. Physical kinetics. – Oxford, UK: Pergamon, 1981.

²Randolph 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.

³Melikhov 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.

В этом случае получаем ^{4 5}

$$\left(\frac{dr}{d\tau}\right)_{SM} = \beta_* \Delta\theta, \quad \left(\frac{dr}{d\tau}\right)_{SS} = \beta_* \Delta C, \quad (3)$$

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 типа Фоккера-Планка ¹

$$\frac{\partial f}{\partial \tau} + \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{dr}{d\tau} f \right) + h(r)f = \frac{\partial}{\partial r} \left(D \frac{\partial f}{\partial r} \right), \quad r > r_*, \tau > 0. \quad (4)$$

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) ^{6 7}.

Уравнения модели (1)-(4) должны быть дополнены соответствующими начальными и граничными условиями

$$\Delta\theta = \Delta\theta_0, \quad f = f_0(r), \quad \tau = 0, \quad (5)$$

$$\frac{dr}{d\tau} f - D \frac{\partial f}{\partial r} = I(\Delta\theta), \quad r = r_*; \quad f = 0, \quad r = r_p, \quad (6)$$

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 ⁸

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

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

⁴Mullin J. W. Crystallization. – London : Butterworths, 1972

⁵Bennema P. Theory and experiment for crystal growth from solution: implications for industrial crystallization // Industrial crystallization. – Springer, Boston, MA, 1976. – P. 91-112.

¹Lifshitz E. M., Pitaevskii L. P. Physical kinetics. – Oxford, UK: Pergamon, 1981.

⁶Vollmer U., Raisch J. H_∞ -Control of a continuous crystallizer // Control Engineering Practice. – 2001. – V. 9. – №. 8. – P. 837-845.

⁷Rachah A. et al. A mathematical model for continuous crystallization // Mathematical Methods in the Applied Sciences. – 2016. – V. 39. – №. 5. – P. 1101-1120.

⁸Alexandrov 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. – С. 20130647.

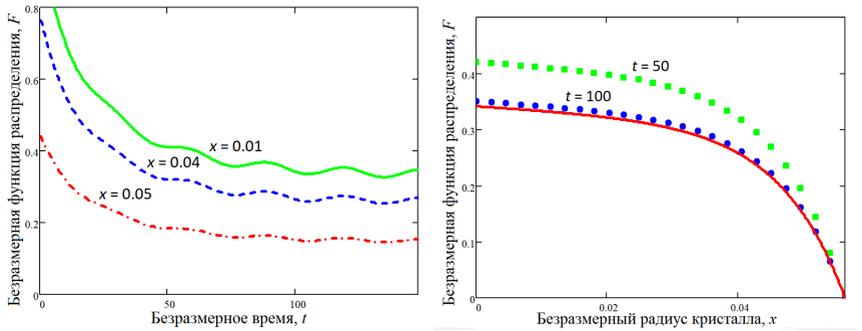


Рисунок 1. Безразмерная функция распределения в зависимости от безразмерного времени и безразмерного радиуса кристаллов, найденная в соответствии с выражениями (8) и (9), $A = 0.005$, $w_s = 0.349$. Сплошной кривой показано стационарное решение $F = F_s$.

В дополнение, I_* и p эмпирические константы, и r_p - радиус выведенных кристаллов, где $f = 0$. Отметим, что первое граничное условие (6) определяет поток новообразованных зародышей, преодолевших критический барьер.

Обезразмерив, а затем решив описанную систему интегро-дифференциальных уравнений методом разделения переменных и методом седловой точки, далее проведя трудоемкие математические манипуляции, мы приходим к задаче Коши для модифицированного переохлаждения $U(t)$

$$U'' = M_0(U', U, t), \quad U = 0, \quad U' = 1, \quad t = 0, \quad (7)$$

где функция M_0 определена в диссертации в Приложении Б.

Задача Коши (7) определяет переохлаждение системы (пересыщение) $w(t) = U'(t)$ и, следовательно, функцию распределения $F(x, t)$ в соответствии с выражениями

$$F_1(x, t) = F(x, t) - \frac{J(w(t))(x_0 - x)}{x_0 + u_0}, \quad (8)$$

и

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

$$U(t) = \int_0^t w(t_1)dt_1. \quad (9)$$

Динамика функции распределения для кристаллов заданного размера показана на Рисунке 1 (слева). Как и следовало ожидать, в метастабильной системе больше кристаллов меньшего размера (меньше x). Более

того, F колеблется со временем. Это поведение отражает закон колебаний теплового потока $Q(t) = A(1 - \sin(\omega t)/2)$, $\omega = \pi/15$, который охлаждает систему. Профили функции распределения, показанные на Рисунке 1 (справа) 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.

Кроме этого в диссертации представлено решение системы интегродифференциальных уравнений, описывающих рост кристаллов в однокомпонентных системах без учета кристаллизатора. 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.

$$w(x) = w_i(x) = 1 - b_1 \sum_{k=0}^i p^{-(k+1)/4} \int_0^x a_k(x_1) dx_1, \quad (10)$$

$$\tau_i(x) = \int_0^x \frac{dx_1}{w_i^n(x_1)}, \quad \tilde{f}_i(x; q) = \frac{\exp[p\phi(w_i(x - q))]}{w_i^n(x - q)} \text{Hev}(x - q). \quad (11)$$

Показано, что решения нелинейной системы сходятся во втором приближении (Рисунок 2 слева). 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 (Рисунок 2 справа). К тому же с ростом времени функция распределения

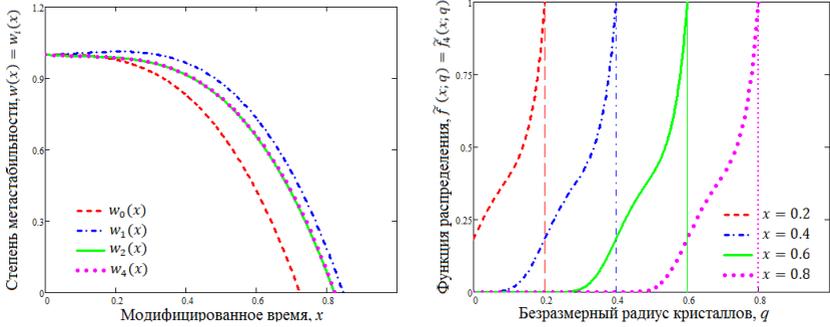


Рисунок 2. Относительная степень метастабильности системы w как функция модифицированного времени x и функция распределения в зависимости от безразмерного радиуса частиц построены в соответствии с четвертым приближением для $i = 4$. Вертикальные линии показывают максимальный радиус частицы.

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

Третья глава посвящена исследованию метастабильных бинарных расплавов с учетом отвода частиц (кристаллизатора).

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

$$\rho_m C_m \frac{d\theta_l}{d\tau} = Q_\theta + 4\pi\rho_s L \int_{r_*}^{r_p} r^2 \left(f(r, \tau) \frac{dr}{d\tau} - D \frac{\partial f}{\partial r} \right) dr, \quad \tau > 0, \quad (12)$$

$$\frac{d\sigma_l}{d\tau} = Q_\sigma + 4\pi\sigma_l(1 - k_0) \int_{r_*}^{r_p} r^2 \left(f(r, \tau) \frac{dr}{d\tau} - D \frac{\partial f}{\partial r} \right) dr, \quad \tau > 0, \quad (13)$$

где θ_l и σ_l представляют собой 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 $D = d_1 dr/d\tau = d_1 g = d_1 \beta_* \Delta\theta$, 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 :

$$\frac{\partial f}{\partial \tau} + \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{dr}{d\tau} f \right) + h(r)f = \frac{\partial}{\partial r} \left(D \frac{\partial f}{\partial r} \right), \quad r > r_*, \quad \tau > 0. \quad (14)$$

Здесь $h(r)$ скорость удаления кристаллов. Для простоты мы предполагаем, что h постоянна. Система уравнений (12)-(14) должна быть дополнена начальными и граничными условиями

$$\Delta\theta = \Delta\theta_0, \quad \theta_l = \theta_0, \quad \sigma_l = \sigma_0, \quad f = f_0(r), \quad \tau = 0, \quad (15)$$

$$\frac{dr}{d\tau} f - D \frac{\partial f}{\partial r} = I(\Delta\theta), \quad r = r_*; \quad f = 0, \quad r = r_p. \quad (16)$$

Здесь частота зарождения I имеет вид

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

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

Рассматриваемая математическая модель описывает метастабильную бинарную систему в кристаллизаторе, в котором частицы твердой фазы зарождаются 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 Рисунке 3 (слева) 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 Рисунке 3 (справа) 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.

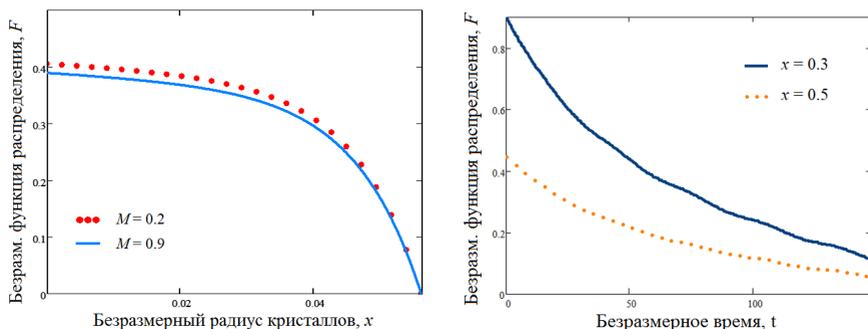


Рисунок 3. Безразмерная функция распределения в зависимости от безразмерного радиуса x и от безразмерного времени t .

Кроме этого в диссертации представлено решение системы интегродифференциальных уравнений, описывающих рост кристаллов в бинарных системах без учета кристаллизатора. Сформулирована интегродифференциальная модель нуклеации и роста частиц в бинарных расплавах с учетом нелинейной нестационарной скорости их роста. Кинетические, 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. Первые приближения для динамики концентрации и температуры в переохлажденном бинарном расплаве показаны на Рисунке 4. 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 индекс 2) и третий (нижний индекс 3) вклады лежат почти между основным и первым вкладом и совпадают, так что асимптотическое решение сходится.

Безразмерная функция распределения частиц по размерам проиллюстрирована на Рисунке 5. Заметим, что эта функция увеличивается с увеличением размера частицы s (в фиксированное время x) до максимального размера частиц, который соответствует точке $F_3 = 1$. При этом

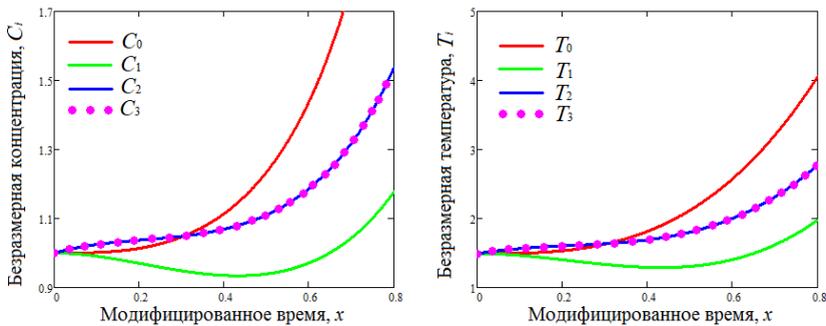


Рисунок 4. Зависимость безразмерной концентрации C_i и температуры T_i от модифицированного времени x в случае кинетики зародышеобразования WVFZ.

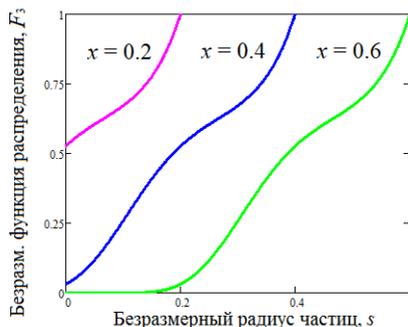


Рисунок 5. Зависимость безразмерной функции распределения F_3 от безразмерного радиуса s частиц для различного безразмерного времени x (числа на кривых).

большие переохлаждения приводят к более высоким значениям функции распределения в результате более интенсивного зарождения и эволюции частиц в переохлажденной среде.

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.

В **четвертой** главе рассмотрено влияние эффекта Гиббса-Томсона для скорости роста кристаллов на эволюцию полидисперсного ансамбля частиц. Нестационарная скорость роста кристалла имеет вид:

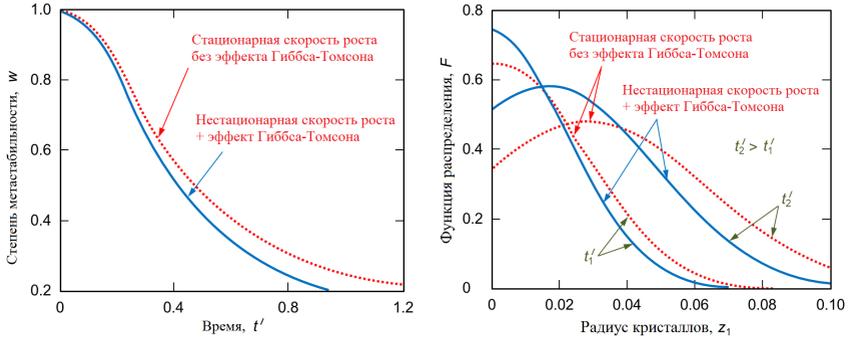


Рисунок 6. Безразмерная степень метастабильности w в зависимости от безразмерного времени t' (левая панель) и функция распределения частиц F (правая панель) в зависимости от безразмерного радиуса кристаллов z_1 в разные моменты времени.

$$\frac{dR}{dt} = \tilde{\beta}_* \left(\Delta T - \frac{\chi}{R} \right) \sqrt{1 - 2\tilde{\beta}_* q_T R}. \quad (17)$$

В результате решения интегро-дифференциальной системы управляющих процессом уравнений функция распределения принимает вид

$$F(x_1, z_1(s)) = \int_0^{x_1} J(x_1 - y_1) \gamma(y_1, z_1) dy_1, \quad (18)$$

$$\begin{aligned} \gamma(y_1, z_1) = & \frac{1}{2u_0} \exp\left(\frac{2z_1 - y_1}{4u_0}\right) \left[\frac{2\sqrt{u_0}}{\sqrt{\pi}y_1} \exp\left(\frac{-z_1^2}{4u_0y_1}\right) \right. \\ & \left. - \exp\left(\frac{z_1}{2u_0} + \frac{y_1}{4u_0}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{z_1}{2\sqrt{u_0y_1}} + \frac{\sqrt{y_1}}{2\sqrt{u_0}}\right) \right]. \end{aligned}$$

Важный вывод заключается в том, что нестационарная скорость роста (17), а также эффект Гиббса-Томсона существенно влияют на динамику скопления твердых частиц (сплошные и пунктирные кривые, показанные на Рисунке 6). С учетом этих эффектов метастабильность жидкости w лежит существенно ниже соответствующей метастабильности для стационарной скорости роста и в отсутствие явления Гиббса-Томсона. Другими словами, w снимается быстрее с учетом обобщенной скорости роста (17). При этом результирующая функция распределения становится выше, а ее максимальная точка смещается влево (сплошное и пунктирное распределения, показанные на Рисунке 6 в фиксированный момент времени). Как легко видеть на Рисунке 6, разница между распределениями частиц

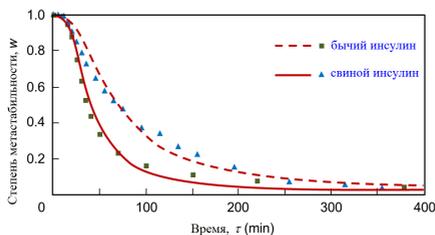


Рисунок 7. Сравнение результатов с экспериментальными данными по кристаллизации бычьего и свиного инсулина из раствора.

по размерам (сплошная и пунктирная кривые при $z_1 = 0$ и $t' = t'_2$) может достигать более 30 процентов.

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 .

Рассматриваемая теория сравнивается с экспериментальными данными^{9,10} по кристаллизации бычьего и свиного инсулина на Рисунке 7. Заметим, что сплошные и пунктирные кривые иллюстрируют теоретическую динамику пересыщения, а символы показывают экспериментальные данные. Как легко видеть, аналитический подход хорошо описывает поведение реальной системы.

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 по пространству размеров кристаллов. Полученное решение определяет динамические зависимости метастабильности жидкости и функции распределения в неявной параметрической форме (где модифицированное время играет роль параметрической переменной). Эти зависимости, полученные

⁹Schlichtkrull J. Insulin crystals. 5. The nucleation and growth of insulin crystals //Acta Chemica Scandinavica. – 1957. – V. 11. – №. 3. – P. 439-460.

¹⁰Schlichtkrull J. Insulin crystals. 7. The growth of insulin crystals //Acta Chemica Scandinavica. – 1957. – V. 11. – №. 7. – P. 1248-1256.

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 кристаллов.

Показано, что разница 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, имеющий вид степенного и экспоненциального 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-Слёзова на заключительном этапе в соответствии с ранее разработанной теорией¹¹. Следующим шагом в теоретическом развитии является объединение теорий промежуточной и заключительной стадий фазового превращения с учетом нестационарности роста кристаллов и нелинейного диффузионного потока в духе работ^{12 13}.

В пятой главе диссертационное исследование расширяет известную теорию остwaldова созревания на нестационарный рост межфазной границы кристаллов, нелинейный диффузионный поток с учётом начального состояния системы (начальной функции распределения). В главе также рассматривается релаксация функции распределения от начального этапа к заключительному асимптотическому состоянию. Показано, что эти факторы существенно меняют поведение системы по сравнению с классической теорией (случай, первоначально рассмотренный Лифшицем и Слёзовым¹⁴). Определены границы переходной зоны, окружающей блокирующую точку универсального распределения. Показано, что форма «хвоста» начальной функции распределения существенно изменяет ее поведение на заключительной стадии остwaldова созревания. В работе выведено, что с учётом

¹¹Alexandrov D. V. Relaxation dynamics of the phase transformation process at its ripening stage //Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical. – 2015. – Т. 48. – №. 24. – С. 245101.

¹²Slezov V. V. Kinetics of first order phase transitions. – John Wiley and Sons, 2009.

¹³Slezov 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.

¹⁴Lifshitz 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.

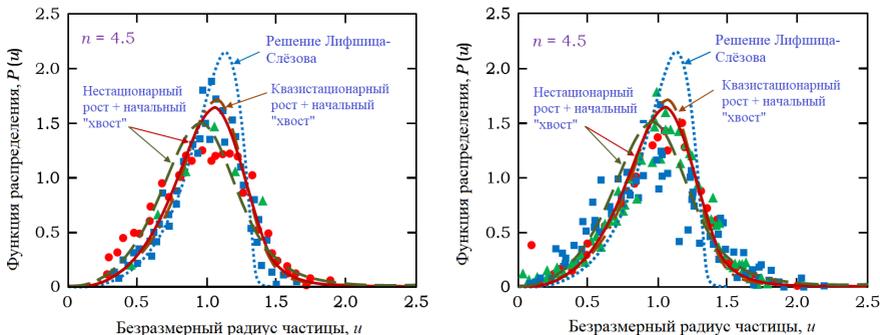


Рисунок 8. Функция распределения частиц по размерам $P(u)$ в переменных Лифшица-Слэзова построена согласно выражению (19) при $n = 4.5$. Кружками квадратами и треугольниками обозначены экспериментальные данные.

вышеупомянутых факторов функция распределения в классических переменных Лифшица-Слэзова имеет вид

$$P(u) = -\frac{K}{v_u(u)} \exp \left[\int_0^u \frac{dz}{v_u(z)} \right]. \quad (19)$$

Рисунок 8 иллюстрирует функцию распределения частиц по размерам (19), рассчитанную при различных значениях параметра n , который определяет «хвост» начальной функции распределения на стадии оствальдова созревания.

Как легко видеть, учёт рассматриваемых факторов кардинально меняет поведение системы. Аналитическое решение, построенное в диссертации, показывает, что точки максимума функции распределения $P(u)$ уменьшаются и смещаются в сторону меньших относительных радиусов частиц u . Таким образом, рассматриваемые факторы, сдвигают колоколообразную функцию распределения в целом в сторону меньших радиусов частиц. Причем, чем меньше блокирующая точка, тем больше сдвиг. При этом 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 $P(u)$.

Настоящее аналитическое решение (19) для функции распределения сравнивается с экспериментальными данными на Рисунке 8. Учет нестационарности скоростей роста кристаллов сдвигает левую ветвь функции распределения влево, как и наблюдается в большом количестве экспериментов. С другой стороны, учет начального «хвоста» функции распределения

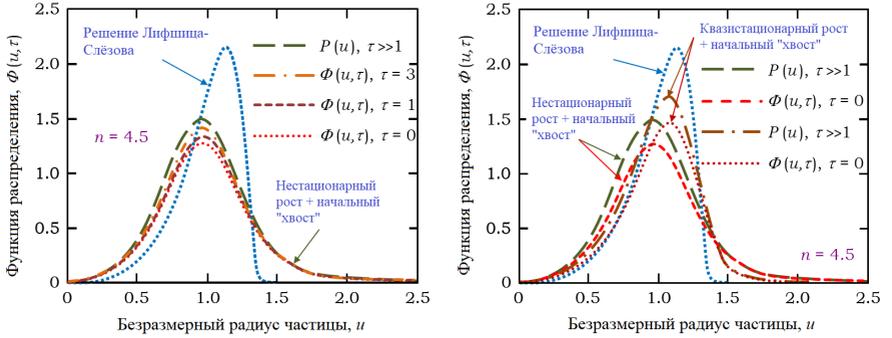


Рисунок 9. Функции распределения частиц по размерам $\Phi(u, \tau)$ и $P(u)$ построенные согласно выражениям (22) и (19) при $n = 4.5$ и $u_0 = 1.49$. На левой панели показана динамика релаксации (различные моменты времени). Правая панель сравнивает $\Phi(u, \tau)$ и $P(u)$.

поднимает её правую ветвь над блокирующей точкой, что также хорошо согласуется с наблюдениями.

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

$$t(a_*) = \frac{\gamma_0 a_*^3(0)}{3\sigma D} \int_1^{a_*^3/a_*^3(0)} \left[1 - \frac{3(1 + 4\delta^2)}{4(\tau_0 + \ln y)} \right] dy, \quad (20)$$

Отметим, что первый член подынтегральной функции описывает классическое решение $a_*^3(t) = a_*^3(0) + 4D\sigma t/9$ найденное Лифшицем и Слёзовым.

В заключительной части этой главы выполнено расширение разработанной теории на процесс релаксации функции распределения к своему асимптотическому решению (случай двух зависящих от времени вкладов, входящих в функцию распределения). В диссертации выведено следующее решение

$$\varphi(u, \tau) = \tilde{A}P(u) \exp(-\tau) + G(u) \exp(-4\tau/3). \quad (21)$$

Для удобства анализа введем масштабированную функцию распределения

$$\Phi(u, \tau) = \frac{\exp(\tau)}{\tilde{A}} \varphi(u, \tau) = P(u) + \frac{G(u)}{\tilde{A}} \exp\left(-\frac{\tau}{3}\right). \quad (22)$$

Эта функция представляет собой два вклада. Первый из них, $P(u)$, задается выражением (19). 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 остальдова созревания.

Поведение этой функции распределения показано на Рисунке 9, где можно сравнить $\Phi(u, \tau)$ с $P(u)$ и асимптотическим распределением Лифшица-Слёзова. Здесь панель (а) демонстрирует, как колоколообразная функция распределения изменяется со временем с учётом релаксационного вклада. Как легко видеть, $\Phi(u, \tau)$ приближается к $P(u)$ когда τ увеличивается. На панели (б) сделано сравнение начальных $\Phi(u, 0)$ и асимптотических $P(u)$ распределений с учётом нестационарности в скоростях роста частиц и без её учёта. В обоих случаях функция распределения приближается к своему асимптотическому состоянию $P(u)$ снизу вверх.

В заключение особо подчеркнем, что настоящая теория может быть разработана для учета эффектов массового притока и отвода кристаллов, формы растущих частиц, одновременного возникновения объемного и направленного фазовых превращений, одновременной кристаллизации и полимеризации, и внешних стохастических флуктуаций.

В **заключении** приведены основные результаты работы, которые заключаются в следующем:

1. Развита теория роста кристаллов в метастабильных чистых и бинарных жидкостях для промежуточной и заключительной стадий фазовых переходов, а также перехода метастабильной системы между этими стадиями.
2. 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.
3. 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.

4. 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.
5. Аналитически выведена форма «хвоста» функции распределения частиц по размерам на больших временах, определяющая 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).
6. Произведено обобщение теории остwaldова созревания на учёт нестационарного роста межфазной границы кристаллов, начальное состояния системы (начальную функцию распределения) и релаксацию системы к универсальному распределению. Построено теоретическое описание этих процессов, аналитически выведены функции распределения, соответствующие этим факторам.

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 коагуляцию частиц (совместного протекания остwaldова созревания, коагуляции и фрагментации частиц).

Публикации автора по теме диссертации в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ:

1. Makoveeva E.V. Nucleation and evolution of crystals taking into account fluctuations in their growth rates: Test of theory with experiment /**Makoveeva E.V.** //AIP Conference Proceedings. – 2021. – V. 2371. – №. 1. – P. 050008; 0,38 п.л. (Scopus).

2. Alexandrova I.V. Ostwald ripening in the presence of simultaneous occurrence of various mass transfer mechanisms: an extension of the Lifshitz–Slyozov theory /Alexandrova I.V., Alexandrov D.V., **Makoveeva E.V.** //Philosophical Transactions of the Royal Society A. – 2021. – V. 379. – №. 2205. – P. 20200308; 0,81п.л./ 0,27п.л. (Scopus, Web of Science)

3. Makoveeva E.V. The influence of non-stationarity and interphase curvature on the growth dynamics of spherical crystals in a metastable liquid /**Makoveeva E.V.**, Alexandrov D.V. //Philosophical Transactions of the Royal Society A. – 2021. – V. 379. – №. 2205. – P. 20200307; 0,94 п.л. / 0,47 п.л. (Scopus, Web of Science).

4. Makoveeva E.V. How the shift in the phase transition temperature influences the evolution of crystals during the intermediate stage of phase transformations /**Makoveeva E.V.**, Alexandrov D.V. //The European Physical Journal Special Topics. – 2020. – V. 229. – №. 19. – P. 2923-2935; 0,81 п.л. / 0,41 п.л. (Scopus, Web of Science).

5. Makoveeva E.V. Mathematical modeling of nonlinear crystal growth rates in binary systems /**Makoveeva E.V.** //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing LLC, 2020. – V. 2216. – №. 1. – P. 030004; 0,31 п.л. (Scopus, Web of Science).

6. Makoveeva E.V. Mathematical modeling of the crystal growth process in a binary system /**Makoveeva E.V.** //AIP Conference Proceedings. – 2020. – V. 2313. – №. 1. – P. 030058; 0,38 п.л. (Scopus, Web of Science).

7. Makoveeva E.V. On the theory of phase transformation process in a binary supercooled melt /**Makoveeva E.V.**, Alexandrov D.V. //The European Physical Journal Special Topics. – 2020. – V. 229. – №. 2. – P. 375-382. 0,5 п.л./0,25 п.л. (Scopus, Web of Science).

8. Makoveeva E.V. The effect of nonlinear growth rates of crystals on the evolution of particulate ensembles in binary liquids /**Makoveeva E.V.** //AIP Conference Proceedings. – 2020. – V. 2259. – №. 1. – P. 020005; 0,38 п.л. (Scopus, Web of Science).

9. Alexandrov D.V. The Gibbs-Thomson effect in the evolution of particulate assemblages in a metastable liquid /Alexandrov D.V., **Makoveeva E.V.** //Physics Letters A. – 2020. – V. 384. – №. 13. – P. 126259; 0,18 п.л. / 0,09 п.л. (Scopus, Web of Science).

10. Makoveeva E.V. Towards the theory of phase transformations in metastable melts: The phase transition temperature shift /**Makoveeva E.V.**, Alexandrov D.V., Ivanov A. A. //AIP Conference Proceedings. – 2020. – V. 2281. – №. 1. – P. 020006; 0,31п.л./0,1п.л. (Scopus, Web of Science).

11. Makoveeva E.V. A complete analytical solution to the integro-differential model for nucleation and evolution of crystals in a metastable system /**Makoveeva E.V.**, Alexandrov D.V., Ivanov A. A. //AIP Conference Proceedings. – 2019. – V.2166. – №. 1. – C. 020005; 0,38 п.л./0,13 п.л. (Scopus, Web of Science).

12. Makoveeva E.V. Effects of external heat/mass sources and withdrawal rates of crystals from a metastable liquid on the evolution of particulate assemblages /**Makoveeva E.V.**, Alexandrov D.V. //The European Physical Journal Special Topics. – 2019. – V. 228. – №. 1. – P. 25-34; 0,62 п.л./0,31 п.л. (Scopus, Web of Science).

13. Makoveeva E.V. Effects of nonlinear growth rates of spherical crystals and their withdrawal rate from a crystallizer on the particle-size distribution function / **Makoveeva E.V.**, Alexandrov D.V. //Philosophical Transactions of the Royal Society A. – 2019. – V. 377. – №. 2143. – P. 20180210; 0,62 п.л /0,31 п.л. (Scopus, Web of Science).

14. Makoveeva E.V. Mathematical modeling of nonlinear growth rates of crystals with allowance for Meirs kinetics /**Makoveeva E.V.** //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing LLC, 2019. – V. 2174. – №. 1. – P. 020136; 0,31 п.л. (Scopus, Web of Science).

15. Makoveeva E.V. A complete analytical solution of the Fokker–Planck and balance equations for nucleation and growth of crystals /**Makoveeva E.V.**, Alexandrov D.V. //Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences. – 2018. – V. 376. – №. 2113. – P. 20170327; 0,75 п.л./0,37 п.л. (Scopus, Web of Science).

16. Makoveeva E.V. An analytical solution to the nonlinear evolutionary equations for nucleation and growth of particles /**Makoveeva E.V.**, Alexandrov D.V. //Philosophical Magazine Letters. – 2018. – V. 98. – №. 5. – P. 199-208; 0,62 п.л./0,31 п.л. (Scopus, Web of Science).

17. Makoveeva E.V. Mathematical simulation of the crystal nucleation and growth at the intermediate stage of a phase transition /**Makoveeva E.V.**, Alexandrov D.V. //Russian Metallurgy (Metally). – 2018. – V. 2018. – №. 8. – P. 707-715; 0,56 п.л./ 0,28п.л. (Scopus, Web of Science).

18. Alexandrov D.V. Nonstationary growth of spherical particles in a supercooled melt /Alexandrov D.V., **Makoveeva E.V.**, et al. //AIP Conference Proceedings. – AIP Publishing LLC, 2018. – V. 1997. – №. 1. – P. 020043. 0,25п.л./0,06п.л. (Scopus, Web of Science).

19. Маковеева Е.В. К теории нуклеации и роста кристаллов в метастабильной области фазового превращения при учете различных кинетических механизмов /**Маковеева Е.В.**, Александров Д.В. //Расплавы. – 2018. – №. 2. – С. 219-234; 0,94 п.л./0,47п.л.

20. Makoveeva E.V. Mathematical modeling of the stationary nucleation and crystallization process in supersaturated systems with a crystallizer /**Makoveeva E.V.**, Malygin A.P., Alexandrov D.V. //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2017. – V. 192. – №. 1. – P. 012034. 0,3 п.л./0,1 п.л. (Scopus, Web of Science).

Свидетельства о гос. регистрации программ для ЭВМ

21. Александров Д.В.,/ **Маковеева Е.В.** NucleationNonlinearGrowthRate: свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2019610660 от 15.01.2019.

22. Александров Д.В.,/ **Маковеева Е.В.** NucleationCrystallizerMeirsKinetics: свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2018665252 от 03.12.2018.

Маковеева Евгения Васильевна

Математическое моделирование роста кристаллов на промежуточной и заключительной стадиях фазового превращения

Автореф. дис. на соискание ученой степени канд. физ.-мат. наук

Подписано в печать _____._____._____. Заказ № _____

Формат 60×90/16. Усл. печ. л. 1. Тираж 100 экз.

Типография _____