

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



На правах рукописи

Никишина Маргарита Александровна

**Физико-математическое моделирование
кристаллизации переохлажденных расплавов и
пересыщенных растворов**

Специальность 1.3.14.—
Теплофизика и теоретическая теплотехника

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург — 2025

Работа выполнена на кафедре теоретической и математической физики Института естественных наук и математики ФГАОУ ВО «УрФУ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Научный руководитель: доктор физ.-мат. наук, профессор
Александров Дмитрий Валерьевич

Официальные оппоненты: **Чернов Андрей Александрович**,
доктор физико-математических наук,
доцент, профессор РАН,
ФГБУН Институт теплофизики им. С.С.
Кутателадзе Сибирского отделения Рос-
сийской академии наук (г. Новосибирск)

Сукин Иван Андреевич,
кандидат технических наук,
старший научный сотрудник Исследо-
вательского центра медицинской информа-
тики ИПС им. А.К. Айламазяна РАН,
ФГБУН Институт программных систем
им. А.К. Айламазяна Российской акаде-
мии наук (г. Переславль-Залесский)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования «Уд-
муртский государственный университет»

Защита состоится 20 июня 2025 г. в 15:00 часов на заседании диссертаци-
онного совета Д 24.2.418.02 при ФГАОУ ВО "Тюменский государственный
университет" по адресу: 625003, г. Тюмень, ул. Перекопская, д. 15а, ауд.
410.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО "Тюмен-
ский государственный университет" и на сайте:

<https://diss.utmn.ru/sovets/diss-sovets-212-274-10/zashchita/>

Автореферат разослан « » 2025 г.

Телефон для справок: +7 (3433) 89-94-77.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 24.2.418.02,
д-р физ.-мат. наук



Удовиченко Сергей Юрьевич

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Объемная и направленная кристаллизация — сложный и многогранный процесс, изучение механизмов которого способствует более глубокому пониманию фазовых переходов и процессов в конденсированных средах. Это имеет прямое значение для производства высококачественных материалов с контролируемыми характеристиками. В ряде промышленных процессов, например, в металлургии, медицине и химической промышленности, особо важную роль играет метастабильное состояния. Готовая продукция, получаемая из метастабильных жидкостей с помощью управляемой кристаллизации, обладает особыми свойствами, такими как повышенная прочность, твердость, устойчивость к коррозии, теплопроводность или улучшенная термостойкость. Это является важным аспектом в развитии современных технологий в металлургии, электронике, оптике и других отраслях, где требуются материалы с высокими эксплуатационными характеристиками. Понимание механизмов кристаллизации открывает возможности для создания новых материалов, включая композиты и наноматериалы. Это особенно важно для инновационных приложений, таких как квантовые технологии, биомедицина и энергетика. Более того разумный подход к получению новых материалов позволяет улучшить процессы производства, снизить отходы и повысить эффективность использования ресурсов. Это особенно важно для промышленности, где экономия и оптимизация процессов напрямую влияют на себестоимость продукции.

Степень разработанности темы. Несмотря на то, что ученые давно моделируют процесс роста кристаллов на различных стадиях фазового превращение до сих пор, мало кто учитывал в моделях форму растущих кристаллитов. Форма растущих частиц является одним из важнейших аспектов, влияющих на рост как одной частицы в целом, так и полидисперсного ансамбля, состоящего из множества таких частиц. Все классические работы по теории нуклеации опираются только на сферическое приближение для моделирования процесса растущих кристаллов, хотя эксперименты и расчеты показывают, что во многих случаях форма эволюционирующих частиц в метастабильных системах далека от сферической и часто приближена к эллипсоидальной. Это говорит о том, что важно расширять классическую теорию в направлении учета формы растущих кристаллов.

Целью данного научного исследования является развитие теоретического описания процесса роста эллипсоидальных кристаллов в переохлаждённых расплавах и пересыщенных растворах на начальной, переходной и промежуточной стадиях объемной кристаллизации.

Задачами исследования являются:

1. построение теоретических моделей на начальной и промежуточной стадиях объемной кристаллизации в переохлажденных расплавах и пересыщенных растворах с учетом несферичности (эллипсоидальности) формы эволюционирующих кристаллов;
2. нахождение аналитических решений для развитых нелинейных интегро-дифференциальных моделей процессов теплопереноса на начальной и промежуточной стадиях объемной кристаллизации;
3. анализ и оценка полученных результатов, их сопоставление с экспериментами, находящимися в открытом доступе;

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

Научная новизна :

1. Расширены физико-математические модели эволюции полидисперсного ансамбля на учет анизотропии растущих кристаллов на начальной и промежуточной стадиях объемной кристаллизации в метастабильных жидкостях: переохлажденном однокомпонентном и бинарном расплавах, а также пересыщенном растворе.
2. Получено решение задачи о росте одиночного кристалла в тепловом и/или концентрационном полях с использованием специальных криволинейных координат вытянутого и сплюснутого эллипсоидов вращения. Данное решение определяет новые нелинейные законы роста объемов анизотропных кристаллов в переохлажденных расплавах и пересыщенных растворах.
3. Построены параметрические решения сформулированных теплофизических моделей эволюции ансамбля кристаллов в переохлажденном однокомпонентном/бинарном расплаве и пересыщенном растворе.
4. Введен параметр – максимальный объем кристаллов, позволяющий построить решение кинетического и балансовых уравнений для функции распределения, переохлаждения/пересыщения, времени кристаллизации в параметрическом виде.
5. Выведенные решения в эллипсоидальном приближении имеют предельный переход к ранее известным результатам для приближения сферических частиц.

6. Изучено влияние анизотропии формы растущих кристаллов на эволюцию полидисперсного ансамбля частиц. Выявлено, что степень метастабильности жидкости уменьшается быстрее, а функция распределения частиц смещена в сторону больших объемов для анизотропных кристаллов в сравнении со сферическими.

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

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

Методология и методы исследования. Для развития теоретических моделей нуклеации с учетом несферичности (эллипсоидальности) эволюционирующих кристаллов автор диссертационной работы опирался на классические работы и ранее разработанные методы для сферического

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

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Физико-математические модели эволюции полидисперсного ансамбля анизотропных кристаллов на начальной и промежуточной стадиях объемной кристаллизации в переохлажденном однокомпонентном и бинарном расплавах, а также пересыщенном растворе.
2. Законы роста объемов анизотропных кристаллов со временем в переохлажденных и пересыщенных жидкостях найденные в эллипсоидальных координатах на основе решения тепловой и концентрационной задачи Стефана.
3. Аналитические решения теплофизических моделей, показывающие, что переохлаждение/пересыщение жидкости уменьшается быстрее, а функция распределения частиц смещена в сторону больших объемов для анизотропных кристаллов в сравнении со сферическими.
4. Результаты физико-математического моделирования, количественно описывающие экспериментальные данные по кинетике уменьшения пересыщения со временем для кристаллизующихся белков лизоцима и канавалина.

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

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

- XXVIII Всероссийская конференция "Математическое моделирование в естественных науках"(ММЕН-2019) (Россия, г. Пермь, 2019);
- VII Международная молодежная научная конференция Физика. Технологии. Инновации. (ФТИ-2020) (Россия, г. Екатеринбург, 2020);
- XXIX Всероссийская конференция "Математическое моделирование в естественных науках"(ММЕН-2020) (Россия, г. Пермь, 2020);
- VIII Международная молодежная научная конференция Физика. Технологии. Инновации. (ФТИ-2021) (Россия, г. Екатеринбург, 2021);
- 3rd International Conference in Physical Science&Advanced Materials. (РАМ-2021) (Турция, г. Стамбул, 2021);
- XXX Всероссийская конференция "Математическое моделирование в естественных науках"(ММЕН-2021) (Россия, г. Пермь, 2021);
- Национальный Суперкомпьютерный Форум. (НСКФ-2021) (Россия, г. Переславль-Залесский, 2021);
- IX Международная молодежная научная конференция Физика. Технологии. Инновации. (ФТИ-2022) (Россия, г. Екатеринбург, 2022);
- VIII International Scientific Conference "Materials science. Non-equilibrium phase transformations" (2022) (Болгария, г. Варна, 2022);
- Национальный Суперкомпьютерный Форум. (НСКФ-2022) (Россия, г. Переславль-Залесский, 2022);
- Ломоносов. (2023) (Россия, г. Москва, 2023);
- X Международная молодежная научная конференция Физика. Технологии. Инновации. (ФТИ-2023) (Россия, г. Екатеринбург, 2023);
- IX International Scientific Conference "Materials science. Non-equilibrium phase transformations" (2023) (Болгария, г. Варна, 2023);
- Матричные методы и интегральные уравнения. (2023) (Россия, пгт. Сириус, 2023);
- Национальный Суперкомпьютерный Форум. (НСКФ-2023) (Россия, г. Переславль-Залесский, 2023);
- XI Международная молодежная научная конференция Физика. Технологии. Инновации. (ФТИ-2024) (Россия, г. Екатеринбург, 2024);
- Матричные методы и интегральные уравнения. (2024) (Россия, пгт. Сириус, 2024);
- III региональная молодежная научно-практическая конференция обучающихся ИЕНиМ (2024) (Россия, г. Екатеринбург, 2024).

Личный вклад. Диссертация представляет собой самостоятельную работу автора над научным исследованием, в котором обобщены результаты, полученные как лично автором, так и в соавторстве с другими исследователями. Автор данной научной работы формулировал математические постановки (модели) задач и находил их решения, которые

позднее визуализировались и анализировались. Автор диссертации консультировался о наиболее подходящих методах решения задач с научным руководителем и обсуждал с ним полученные результаты.

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

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

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав основного содержания, заключения и пяти приложений. Полный объем диссертации составляет 102 страницы, включая 18 рисунков. Список литературы содержит 115 наименований.

Содержание работы

Во **введении** представлена мотивация и аргументируется актуальность научных исследований, выполнявшихся в данной диссертационной работе, описана степень разработанности данной темы на настоящий момент, сформулирована цель исследования, изложена научная новизна и поставлены задачи, которые необходимо было выполнить для получения итоговых результатов.

Первая глава посвящена экскурсу в историю исследования процессов зарождения кристаллов. Перечислены основные результаты, полученные основоположниками^{1 2 3} в данной научной сфере. Описывается основной подход моделирования роста полидисперсного ансамбля частиц в метастабильных жидкостях (пересыщенные растворы/переохлажденные расплавы) на начальной и промежуточной стадиях фазового превращения, обсуждается, какие механизмы происходят и как они влияют на рост кристаллов на всех стадиях фазового перехода. Для нахождения функции распределения частиц по объемам кристаллов и закона снятия степени метастабильности (пересыщения/переохлаждения) жидкости необходимо

¹Volmer M., Weber A. Keimbildung in übersättigten Gebilden. Zeitschrift für Physikalische Chemie. –1926. –V. 119. – P. 277-301.

²Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкости, – Москва-Ленинград: АН СССР, 1959.

³Zeldovich Y. On the theory of formation of a new phase. Cavitation. // Sov Phys JETP. – 1942. –V. 12, – P. 525-538.

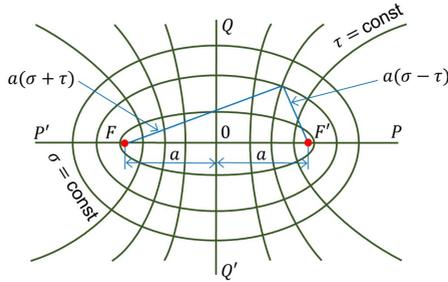


Рис. 1 — Ортогональная система софокусных эллипсоидов вращения с фокусами F и F' . Эти кривые задают эллиптическую систему координат на плоскости и порождают координатные поверхности (i) сплюснутого эллипсоида вращения, если эти кривые вращаются вокруг оси $Q'OQ$ и (ii) вытянутого эллипсоида вращения, если эти кривые вращаются вокруг оси $P'OP$.

составить систему интегро-дифференциальных уравнений, состоящую из кинетического уравнения типа Фокера-Планка, уравнения баланса массы и/или тепла, начальных и граничных условий. Во второй части данной главы представлены модели стационарного и нестационарного роста одной сферической частицы для однокомпонентных/бинарных переохлажденных расплавов и пересыщенных растворов. В третьей части главы подробнее рассказывается о природе возникновения и особенностях эллипсоидальных кристаллов и почему стоит использовать эллипсоидальное приближение вместо сферического для кристаллов, имеющих форму отличную от сферы.

Вторая глава посвящена росту полидисперсного ансамбля кристаллов в однокомпонентном переохлажденном расплаве. На первом этапе решения задача сводилась к нахождению скорости роста одной эллипсоидальной частицы. Для решения задачи использовались специальные системы эллипсоидальных координат ⁴, показанные на рисунке 1:

вытянутые эллипсоиды:

$$\begin{aligned}
 x^2 &= a^2 (\sigma^2 - 1) (1 - \tau^2) \cos^2 \varphi, \\
 y^2 &= a^2 (\sigma^2 - 1) (1 - \tau^2) \sin^2 \varphi, \\
 z &= a\sigma\tau,
 \end{aligned}$$

⁴Korn G., Korn T. Mathematical Handbook for Scientists and Engineers: Definitions, Theorems, and Formulas for Reference and Review. New York: McGraw-Hill Book Company, 1968.

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

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

Рассматривался простейший квазистационарный режим роста частиц, когда температурное поле вокруг кристалла зависит от одной криволинейной координаты σ (следуя теории, ранее подробно изложенной для сферических агрегатов ⁵). Температурное поле T вокруг эллипсоидального кристалла в этом приближении подчиняется уравнению теплопроводности вида $\nabla^2 T = 0$. Температурное поле в жидкости T_l вдали от растущей частицы фиксировано, т.е. $T \rightarrow T_l$, $\sigma \gg 1$.

Уравнение теплового баланса в криволинейных координатах (1)

вытянутые эллипсоиды:

$$\frac{d}{d\sigma} \left((\sigma^2 - 1) \frac{dT}{d\sigma} \right) = 0, \tag{2}$$

сплюснутые эллипсоиды:

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

Условие теплового баланса на поверхности частицы $\sigma = \sigma_0$:

$$\dot{\sigma} = -\epsilon_1 \frac{\partial T}{\partial \sigma} = \frac{\beta_*}{a} (T_* - T), \quad \sigma = \sigma_0, \tag{3}$$

где $\epsilon_1 = \lambda_l / (a^2 \rho_s L)$, λ_l - коэффициент теплопроводности жидкости, ρ_s и L - плотность твердой фазы и параметр скрытой теплоты, β_* и T_* - кинетический коэффициент и температура кристаллизации.

⁵Barlow 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.

Используя уравнения (2), граничные условия (3) и то, что $T \rightarrow T_l$, $\sigma \gg 1$, были получены аналитические решения следующего вида:

вытянутые эллипсоиды:

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

$$\dot{\sigma}_0 = -\frac{2\epsilon_1 B_1}{\sigma_0^2 - 1},$$

$$B_1 = \frac{(\beta_*/a)(T_* - T_l)}{\frac{\beta_*}{a} \ln \frac{\sigma_0 - 1}{\sigma_0 + 1} - \frac{2\epsilon_1}{\sigma_0^2 - 1}},$$

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

сплюснутые эллипсоиды:

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

$$\dot{\sigma}_0 = -\frac{\epsilon_1 B_1}{\sigma_0^2 + 1},$$

$$B_1 = \frac{(\beta_*/a)(T_* - T_l)}{\frac{\beta_*}{a} \left(\arctan \sigma_0 - \frac{\pi}{2} \right) - \frac{\epsilon_1}{\sigma_0^2 + 1}},$$

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

Важно отметить, что для скорости роста объема одной частицы dv/dt существует предельный переход при $\sigma_0 \gg 1$ к случаю сферических кристаллов, как для вытянутых, так и для сплюснутых эллипсоидов.

На рисунке 2 показаны скорости роста эллипсоидальных кристаллов с вытянутой и сплюснутой симметрией в соответствии с выражениями (4). Физические параметры, использованные в расчетах, приведены в диссертации. Как легко заметить, вытянутые частицы эволюционируют быстрее, чем сплюснутые, и разница между их скоростями становится все больше по мере увеличения переохлаждения расплава. Это позволяет предположить, что ансамбли эллипсоидальных частиц с вытянутой и сплюснутой формами также будут расти с разными функциями распределения по объему и их моментами. Подробное исследование этого вопроса рассматривается в следующем подразделе. Здесь и во всей главе используются одинаковые значения физических параметров, которые характерны по порядку величин для кристаллизации частиц в переохлажденных расплавах. При

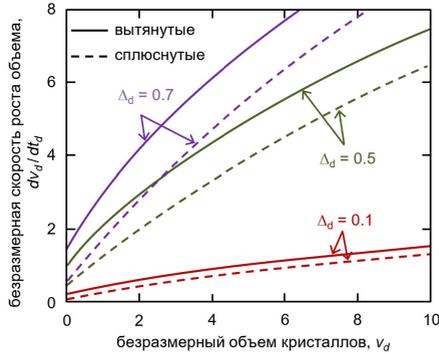


Рис. 2 — Безразмерная скорость роста dv_d/dt_d эллипсоидальных кристаллов как функция их текущего безразмерного объема v_d при различных безразмерных переохлаждениях расплава Δ_d . Вытянутые и сплюснутые частицы показаны сплошными и пунктирными линиями, соответственно.

анализе конкретной системы необходимо уточнять форму кристаллов и физические параметры расплава.

Далее была сформулирована интегро-дифференциальная модель, описывающая эволюцию полидисперсной совокупности вытянутых/сплюснутых эллипсоидальных (сферических) частиц в переохлажденном однокомпонентном расплаве. Предполагается, что расплав мгновенно переохлажден в начальный момент времени $t = 0$, т.е. его переохлаждение составляет ΔT_0 при $t = 0$. Предполагается, что жизнеспособные кристаллы расположены на больших расстояниях и не влияют друг на друга. Все кристаллы вместе (ансамбль кристаллов) выделяют скрытую теплоту фазового превращения, которая частично или полностью снимает переохлаждение жидкости $\Delta T(t) = T_* - T_l$.

Далее интегро-дифференциальная модель представлена в безразмерном виде, в которой Δ' и f' - безразмерные переохлаждение расплава и функция распределения частиц по объему, а v' и t' - безразмерные объем и время. Ансамбль кристаллов эволюционирует с функцией распределения частиц по объему $f'(v', t')$, которая удовлетворяет следующему уравнению в частных производных

$$\frac{\partial f'}{\partial t'} + \frac{\partial}{\partial v'} \left(\frac{dv'}{dt'} f' \right) = 0, \quad v' > v'_*, \quad t' > 0. \quad (5)$$

Уменьшение переохлаждения описывается уравнением теплового баланса ⁶

⁶Buyevich 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.

$$\Delta' = 1 - \xi \int_{v'_*}^{\infty} v' f' dv', \quad t' > 0, \xi = \frac{K}{\Delta T_0}, \quad (6)$$

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

Начальное состояние жидкости описывается следующими условиями

$$f' = 0, \quad \Delta' = 1, \quad t' = 0. \quad (7)$$

Поток зарождающихся кристаллов, преодолевающих критический барьер нуклеации, определяется как

$$f' = \frac{\exp[p g(\Delta')]}{\Psi(v'_*) \Delta'}, \quad v' = v'_*. \quad (8)$$

Скорость роста объема одного кристалла в безразмерном виде записывается следующим образом

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

вытянутые эллипсоиды:

$$\Psi(v') = \frac{q_1(3\sigma_0^2 - 1)}{1 - q_2(\sigma_0^2 - 1) \ln \frac{\sigma_0 - 1}{\sigma_0 + 1}}, \quad (9)$$

сплюснутые эллипсоиды:

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

$$q_1 = \frac{4}{3} \pi a^2 \frac{t_0}{v_0} \beta_* \Delta T_0, \quad q_2 = \frac{\beta_*}{2a\epsilon_1}.$$

Решение этой системы позволяет найти функцию распределения кристаллов по объемам

$$f'(v', t') = \frac{\exp[p g(\Delta'(x - y))]}{\Delta'(x - y) \Psi(v')} \text{Heav}(x(t') - y(v')), \quad (10)$$

$$x(t') = \int_0^{t'} \Delta'(t'_1) dt'_1, \quad y(v') = \int_{v'_*}^{v'} \frac{dv'_1}{\Psi(v'_1)}, \quad (11)$$

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

Переохлаждение расплава находится с помощью новой переменной интегрирования ν , которая вводится как $x(\nu) = x(t') - y(v')$. Полученное

интегральное уравнение решается с помощью метода седловой точки ⁷ для интеграла лапласовского типа

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

$$\alpha_k(\varpi) = \frac{(-1)^{k+1}}{k!} \Gamma(k+1) \left(h(\nu) \frac{d}{d\nu} \right)^k (v'(t', \nu) h(\nu))_{\nu=0}, \quad (12)$$

$$h(\nu) = \frac{1}{dg/d\nu},$$

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

$$\int_{v'_*}^{\varpi} \frac{dv'_1}{\Psi(v'_1)} = x(t') = \int_0^{t'} \Delta'(t'_1) dt'_1. \quad (13)$$

Модифицированное время t' является функцией ϖ в соответствии с уравнением $dv'/dt' = \Psi(v')\Delta'$, что приводит к

$$t'(\varpi) = t'_i(\varpi) = \int_0^{\varpi} \frac{d\varpi_1}{\Psi(\varpi_1)\Delta'_i(\varpi_1)}. \quad (14)$$

Особо отметим, что формулы (10), (12)-(14) представляют собой полное параметрическое решение интегро-дифференциальной задачи (5)-(8).

Переохлаждение расплава Δ' и функция распределения кристаллов по объемам f' в зависимости от безразмерного времени t' проиллюстрированы на рис. 3. На рис. 3а показано, что переохлаждение Δ' уменьшается со временем t' , поскольку растущие кристаллы выделяют скрытую теплоту кристаллизации. При этом уменьшение переохлаждения происходит быстрее для вытянутых частиц, чем для сплюснутых; медленнее всего динамика снятия переохлаждения происходит для сферических кристаллов. Важным моментом является то, что эволюция ансамбля эллипсоидальных частиц приводит к более быстрому снятию переохлаждения, а более вытянутая форма частиц является усиливающим фактором. Такое поведение отражается и на распределении кристаллов по объемам, показанном на рис. 3б. Функция распределения увеличивается вплоть до максимального объема кристаллов v'_m и смещается вправо при рассмотрении более вытянутых частиц. Действительно, поскольку вытянутые кристаллы растут

⁷Федорюк М. В. Метод перевала. – Москва: Наука, 1977.

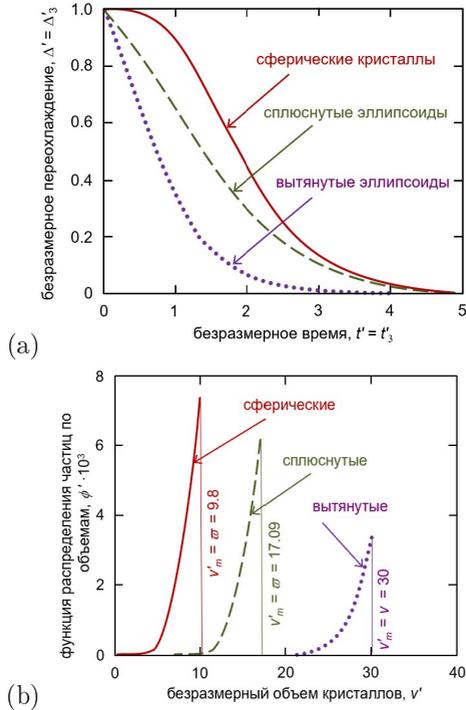


Рис. 3 — (a) Переохлаждение расплава Δ' в зависимости от безразмерного времени t' . (b) Функция распределения f' по объёмам частиц v' в фиксированный момент времени $t' = 1,445$. Этому моменту времени соответствуют различные значения переменной решения $\varpi = 9,8$ для сферических частиц, 17,09 для сплюснутых и 30 для вытянутых.

быстрее, их функция распределения больше смещается в сторону больших объёмов.

В третьей главе рассматривается рост полидисперсного ансамбля вытянутых эллипсоидальных частиц в переохлажденном бинарном расплаве. Начальное переохлаждение расплава равно $\Delta T_0 = T_* - T_0 - mC_0$, где T_0 и C_0 - начальные значения температуры и концентрации примеси в бинарном расплаве, T_* - температура кристаллизации чистой системы, а m - наклон линии ликвидуса, определяемый по фазовой диаграмме. Считается, что жидкий расплав мгновенно переохладился и в начальный момент времени в нем отсутствуют кристаллы. Начальное переохлаждение расплава создает условия для зарождения и эволюции кристаллов.

Постановка задачи в отличие от случая однокомпонентных расплавов дополнена уравнением баланса массы и выглядит так

$$\frac{dT_{dl}}{dt'} = \Xi \int_{v_*}^{\infty} \frac{dv'}{dt'} f'(v', t') dv', \quad t' > 0, \quad (15)$$

$$\frac{dC_{dl}}{dt'} = C_{dl} (1 - k_0) \int_{v_*}^{\infty} \frac{dv'}{dt'} f'(v', t') dv', \quad t' > 0, \quad (16)$$

$$\Delta' = T_{dp} - \frac{mC_0}{\Delta T_0} C_{dl} - T_{dl}, \quad t' > 0, \quad (17)$$

$$f' = 0, \quad \Delta' = 1, \quad T_{dl} = T_{d0}, \quad C_{dl} = 1, \quad t' = 0, \quad (18)$$

$$f' = \frac{\exp [pg(\Delta', C_{dl})]}{\Delta'(t')\Psi(v_*)}, \quad v' = v_*, \quad (19)$$

где

$$\begin{aligned} \frac{dv'}{dt'} &= \Delta'(t')\Psi(v'), \quad (20) \\ \Psi(v') &= \frac{4\pi a^2(3\sigma_0^2 - 1)\sqrt{I_0}}{3\sqrt{\beta_*\Delta T_0} \left[1 - \frac{\beta_*(\sigma_0^2 - 1)}{2a\varepsilon_1} \ln \frac{\sigma_0 - 1}{\sigma_0 + 1} \right]}, \\ g &= \begin{cases} 1 - \kappa - \frac{1 - \kappa C_{dl}}{\Delta'^2}, & \text{кинетика ВВФЗ} \\ \ln \Delta', & \text{кинетика Майера} \end{cases} \quad (21) \end{aligned}$$

и состоит из кинетического уравнения (5), уравнений теплового баланса (15) и массового баланса (16), определяющих изменения температуры (T_l) и концентрации примеси (C_l) в переохлажденном бинарном расплаве, уравнения для переохлаждения системы (17), начальных и граничных условий (18) и (19), а также функции (21), задающей кинетику нуклеации. При решении задачи, как и в случае чистых расплавов, рассматривалось две кинетики нуклеации Вебера-Вольмера-Френкеля-Зельдовича (ВВФЗ) и Майера (21).

Модель (5), (15)-(21) является замкнутой и может быть решена аналитически методами из предыдущей главы, а именно, классическими методами замены переменных и применением метода седловой точки для интеграла лапласовского типа для нахождения переохлаждения жидкости.

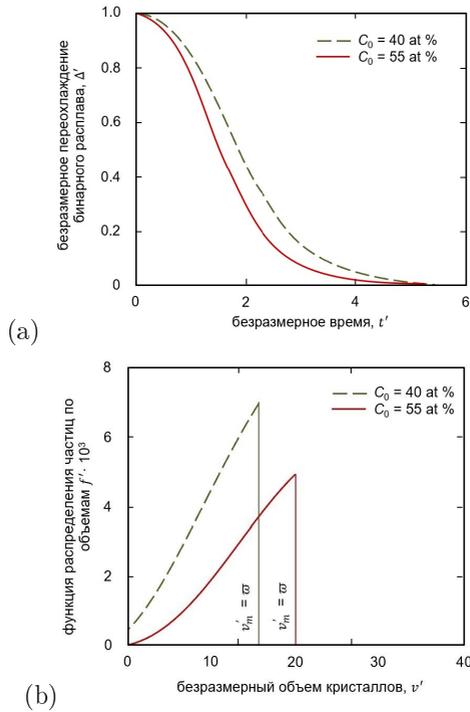


Рис. 4 — Переохлаждение расплава Δ' (а) и функция распределения f' (б) для вытянутых эллипсоидальных частиц при различных концентрациях C_0 растворённого вещества. Функция распределения на рисунке б показана при $t' = t'_3 = 1.515$.

Функция распределения частиц по объемам находится путем интегрирования кинетического уравнения.

На рисунке 4 сравниваются безразмерное переохлаждение и функция распределения частиц по объемам для различных начальных концентраций. Видно, что переохлаждение быстрее компенсируется в жидкости с более высокой начальной концентрацией примеси при одинаковых начальных температурах T_0 (рисунок а). При этом функция распределения f' уменьшается по мере увеличения концентрации C_0 растворённого вещества (рисунок б). Это связано с тем, что начальное переохлаждение ΔT в бинарной системе становится меньше с ростом ее концентрации C_0 . В итоге мы пришли к выводу, что увеличение концентрации бинарного расплава приводит к снижению переохлаждения, смещению распределения частиц по объемам и более раннему началу финальной стадии объемной кристаллизации, которая происходит при низком переохлаждении (в этом случае процессы коагуляции частиц и остальдова созревания происходят раньше).

В четвертой главе рассматривается нелинейная динамика роста полидисперсного ансамбля кристаллов в пересыщенном растворе для случая вытянутых эллипсоидальных частиц. Решение для сплюснутых частиц строится аналогично. Будем рассматривать начальное пересыщенное состояние жидкости, определяемое пересыщением ΔC_0 в момент времени $t = 0$.

Всё решение строится аналогично случаю переохлажденного расплава. Постановка задачи меняется на следующую:

$$w = 1 - \xi \int_{v_*'}^{\infty} v' f' dv', \quad t' > 0, \quad (22)$$

$$\frac{dv'}{dt'} = \Psi(v')w, \quad (23)$$

$$\Psi(v') = \frac{4\pi a^2}{3v_0^{2/3}}(3\sigma_0^2 - 1) \left[1 - \ln \left(\frac{\sigma_0 - 1}{\sigma_0 + 1} \right) \beta_{**}(\sigma_0^2 - 1) \right], \quad (24)$$

$$f' = 0, \quad w = 1, \quad t' = 0, \quad (25)$$

$$f' = \frac{\exp [pg(w)]}{\Psi(v_*')w}, \quad v' = v_*' \quad (26)$$

и состоит из кинетического уравнения типа Фоккера-Планка (5), уравнения баланса массы (22), начальных и граничных условий (25) и (26), а скорость роста одного эллипсоидального кристалла изменяется по закону (23), (24). $\xi = C_p/\Delta C_0$ обозначает концентрацию примеси при насыщении.

Как и в предыдущих двух случаях, аналитические решения данной задачи были построены в параметрической форме (с параметром ϖ). Для нахождения решений использовался метод седловой точки.

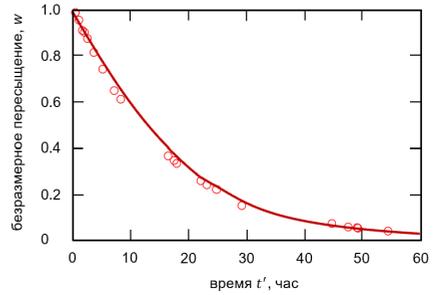
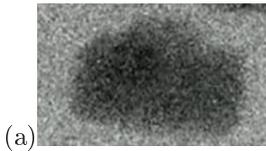
На рисунках 5 и 6 под буквой (а) представлены кристаллы лизоцима⁸ и канавалина⁹. Под буквой (б) рассматриваемая теория сравнивается с экспериментальными данными^{10 11} по кристаллизации белков в случае кинетики нуклеации Майера. Как легко заметить, реальная форма кристаллов лизоцима и канавалина существенно отличается от сферической

⁸Yamazaki T., et al. Two types of amorphous protein particles facilitate crystal nucleation // Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2017. – V. 114. – P. 2154–2159.

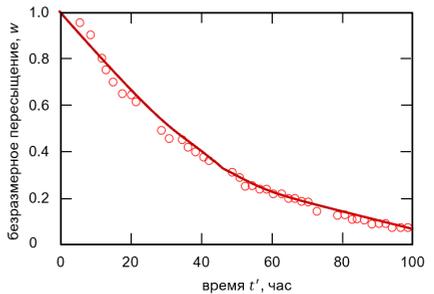
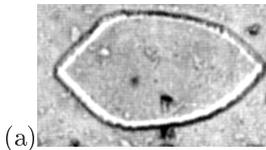
⁹Nakamura S., Suzuno R. Crystallization of concanavalins A and B and canavalin from Japanese jack beans // Archives of Biochemistry and Biophysics. –1965. – V. 111. – P. 499–505.

¹⁰Kim Y.W., Barlow D.A., Caraballo K.G., Baird J.K. Kinetics of supersaturation decay in the crystallization of lysozyme // Molecular Physics. –2003. – V. 101. – P. 2677–2686.

¹¹Caraballo K.G., Baird J.K., Ng J.D. Comparison of the crystallization kinetics of canavalin and lysozyme //Crystal Growth & Design. –2006. –V. 6. – P. 874–880.



(a) Кристалл лизоцима (а). Динамика снятия пересыщения при кристаллизации лизоцима в соответствии с теорией (сплошная кривая) и экспериментом (открытые кружки) (b). Параметры системы указаны в диссертации.



(a) Кристалл канавалина (а). Динамика снятия пересыщения при кристаллизации канавалина в соответствии с теорией (сплошная кривая) и экспериментом (открытые кружки) (b). Параметры системы указаны в диссертации.

(панели а на рисунках 5 и 6). Поэтому естественно описывать такие вытянутые кристаллы как эллипсоиды. На панелях b для обоих белков показано, что пересыщение раствора w уменьшается со временем до малых (почти нулевых) значений.

В разделе **заключение** приведены основные результаты работы, которые состоят в следующем:

1. Развита три физико-математические модели эволюции полидисперсного ансамбля анизотропных кристаллов на начальной и промежуточной стадиях объемной кристаллизации в переохлажденном однокомпонентном/бинарном расплаве и пересыщенном растворе.

2. Применение этих моделей, построенных для ансамблей анизотропных частиц, позволяет корректно рассчитать временные изменения переохлаждения/пересыщения (степени метастабильности) жидкости и функцию распределения кристаллов по объемам.
3. Корректность представленных моделей следует из физических законов, используемых для исследований процессов тепло и массопереноса, а также математической строгостью методов решения и предельными переходами решений к ранее известным результатам для приближения сферических частиц, соответствием теории экспериментальным данным.
4. Выведено пять новых законов роста объемов анизотропных кристаллов в переохлажденных расплавах и пересыщенных растворах с использованием специальных криволинейных координат вытянутого и сплюснутого эллипсоидов вращения, количественно показывающие, что скорость роста объема вытянутых частиц больше, чем у сплюснутых и сферических.
5. Построены аналитические решения сформулированных теплофизических моделей эволюции ансамбля кристаллов в переохлажденном однокомпонентном/бинарном расплаве и пересыщенном растворе. Выведенные параметрические решения определяют функцию распределения частиц по объемам, переохлаждение/пересыщение жидкости, время кристаллизации в зависимости от параметра решения – максимального объема кристаллов в данный момент времени.
6. Продемонстрировано, что исключение параметра решения позволяет получить зависимость переохлаждения/пересыщения жидкости от времени и временную зависимость функции распределения частиц по объемам.
7. Показано, что для расчета динамики степени метастабильности жидкости достаточно использовать основное приближение решения, и первые три поправки к нему вследствие быстрой сходимости рядов.
8. В результате расчетов, проведенных на основе полученных аналитических решений, продемонстрировано, что степень метастабильности жидкости уменьшается со временем, а функция распределения частиц по объемам со временем смещается в сторону больших объемов растущих кристаллов и уменьшает свое максимальное значение.
9. Полученные параметрические решения демонстрируют, что степень метастабильности жидкости уменьшается быстрее, а функция распределения частиц смещена в сторону больших объемов для анизотропных кристаллов в сравнении со сферическими. При

этом в бинарных расплавах происходит более быстрое уменьшение переохлаждения системы с увеличением концентрации примеси.

10. Выведенное аналитическое решение разработанной физико-математической модели эволюции ансамбля анизотропных кристаллов количественно описывает экспериментальные данные уменьшения пересыщения со временем для кристаллизующихся белков лизоцима и канавалина.

Перспективы дальнейшей разработки темы исследования.

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

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

Публикации автора по теме диссертации

1. Nikishina M. A., Alexandrov D. V. The rate of volume change of elliptical particle in a metastable liquid // AIP Conference Proceedings. –2020. – V. 2216. – 030005, 0,375 п.л. / 0,28 п.л. (Scopus, Web of Science).

2. Nikishina M. A., Alexandrov D. V. Kinetics of the intermediate stage of phase transition with elliptical crystals // The European Physical Journal Special Topics. –2020. – V. 229. –№ 19-20. - P. 2937–2949, 0,81 п.л. / 0,4 п.л. (Scopus, Web of Science).

3. Nikishina M. A. Kinetics of desupercooling (desupersaturation) in liquids with allowance of the growth of elliptical crystals // AIP Conference Proceedings. –2020. – V. 2313. – P. – 030024, 0,375 п.л. / 0,35 п.л. (Scopus, Web of Science).

4. Nikishina M. A., Alexandrov D. V. Mathematical modeling of the growth of ellipsoidal crystals in metastable melts and solutions // Mathematical Methods in the Applied Sciences. – 2021. –V. 44(16). –P. 12252-12259, 0,5 п.л. / 0,25 п.л. (Scopus, Web of Science).

5. Nikishina M. A., Alexandrov D. V. Mathematical modeling of the growth of an ellipsoidal particle in a supersaturated solution // AIP Conference Proceedings. –2021. – V. 2371. – 040006, 0,375 п.л. / 0,36 п.л. (Scopus).

6. Nikishina M. A., Alexandrov D. V. Nucleation and growth dynamics of ellipsoidal crystals in metastable liquids //Philosophical Transactions of the Royal Society A. – 2021. – V. 379. – №. 2205. – 20200306, 1,25 п.л. / 0,8 п.л. (Scopus, Web of Science).

7. Nikishina M. A., Alexandrov D. V. A complete analytical solution to the integro-differential model describing the nucleation and evolution of ellipsoidal particles // Mathematical Methods in the Applied Sciences. – 2022. –V. 45. – №. 2205. –P. 8032-8044, 0,75 п.л. / 0,54 п.л. (Scopus, Web of Science).

8. Alexandrova I., Ivanov A., Malygin A., Alexandrov D., Nikishina M. Growth of spherical and ellipsoidal crystals in a metastable liquid // The European Physical Journal Special Topics. –2022. – V. 231. №. 6. – P. 1089-1100, 0,69 п.л. / 0,48 п.л. (Scopus, Web of Science).

9. Nikishina M. A., Alexandrov D. V. Nucleation and growth of ellipsoidal crystals in a supercooled binary melt // Journal of Physics A: Mathematical and Theoretical. –2022. –V. 55. – 255701, 0,81 п.л. / 0,67 п.л. (Scopus, Web of Science).

10. Nikishina M., Alexandrov D. The growth of ellipsoidal crystals in supercooled and supersaturated liquids // The European Physical Journal Special Topics. –2023. –V. 232(8). – P. 1189-1198, 0,56 п.л. / 0,35 п.л. (Scopus, Web of Science).

11. Nikishina M. A., Makoveeva E. V., Alexandrova I. V., Malygin A. P., Alexandrov D. V. Towards nucleation and evolution of ellipsoidal particles in metastable liquids // AIP Conference Proceedings. –2023. – V. 2803(1). – 040010, 0,375 п.л. / 0,36 п.л. (Scopus).

12. Alexandrov D. V., Nikishina M. A., Makoveeva E. V., Alexandrova I. V., Toropova L. V. The evolution of a polydisperse ensemble of ellipsoidal particles in the form of prolate and oblate ellipsoids of revolution // Results in Physics. –2024. –V. 58. – 107494, 0,56 п.л. / 0,48 п.л. (Scopus, Web of Science).

13. Nikishina M. A., Alexandrov D. V. Growth Theory for an Ensemble of Ellipsoidal Particles // Russian Metallurgy (Metally). –2025. –V. 2024. –P. 891–900, 56 п.л. / 0,5 п.л. (Scopus, Web of Science)

Свидетельства о гос. регистрации программ для ЭВМ

14. Александров Д.В., Никишина М.А. FindDistribution: свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2021662439 от 28.07.2021.

15. Никишина М.А., Александров Д.В. CrystallizationEllipsoidalParticles: свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2022617722 от 25.04.2022.

16. Никишина М.А., Александров Д.В. BinaryMeltsCrystallization: свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2023661839 от 02.06.2023.

17. Александров Д.В., Никишина М.А. EllipsoidalParticleGrowthRate: свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2023688885 от 25.12.2023.

Никишина Маргарита Александровна

Физико-математическое моделирование кристаллизации переохлажденных
расплавов и пересыщенных растворов

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

Подписано в печать 11.04.2025. Формат 60x84 1/16

Бумага офсетная. Усл. печ. л. 1,4

Тираж 100 экз. Заказ № 78

Отпечатано в типографии ИПЦ УрФУ ЦСД

620000, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4

Тел.: +7 (343) 358-93-06

E-mail: press-urfu@mail.ru

print.urfu.ru