

**ОБ ЭВОЛЮЦИИ СИСТЕМЫ ЗАРОДЫШЕЙ,
РАСТУЩИХ В ДИФФУЗИОННОМ РЕЖИМЕ
С ФЛУКТУИРУЮЩИМИ СКОРОСТЯМИ**

Многие задачи, связанные с изучением кинетики выделения новой фазы в метастабильной маточной среде, решаются на основе представлений об образовании и дальнейшей эволюции системы зародышей новой фазы. В качестве примера можно привести исследования процессов массовой кристаллизации [1—9], конденсации газов [10—12], фазового расслоения коллоидов [13, 14]. Все эти задачи в математическом плане формализуются одинаковым образом с использованием плотности распределения образований новой фазы по размерам. В течение долгого времени изменение функции распределения описывали с помощью уравнения неразрывности в пространстве размеров [1—3, 6, 8—14] с соответствующим граничным условием, отражающим факт появления закритических зародышей, при учете баланса энергии или вещества в системе. Однако для гомогенного фазообразования подобный подход дает разрывное решение для функции распределения, в то время как экспериментальные исследования указывают на непрерывный спектр распределения выделений по размерам [15—17]. Эти результаты приводят к необходимости учета флуктуаций скорости роста выделений одинакового размера. Возникающие задачи достаточно подробно изучены для кинетического режима роста образований при различных типах нуклеации [4, 5, 7].

Ниже этап образования основной массы новой фазы рассматривается для диффузионного режима, при котором рост отдельных выделений лимитируется диффузионным подводом вещества из маточной метастабильной среды к поверхности выделений. Образование новой фазы считаем сферическими, а среду — концентрационно-пересыщенной.

При учете пульсаций скорости роста функция распределения выделений по размерам $f(t, r)$ изменяется в соответствии с эволюционным уравнением Фоккера — Планка

$$(1) \quad \frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{dr}{dt} f \right) = \frac{\partial^2}{\partial r^2} (Bf)$$

(B — эффективный коэффициент диффузии вдоль оси радиусов). Функция распределения нормирована на число образований новой фазы в единице объема $N(t)$.

Начальное и граничное условия для уравнения (1) имеют вид

$$(2) \quad \begin{aligned} f(0, r) &= 0, \quad r > r_*, \\ \left[-B \frac{\partial f}{\partial r} + \frac{dr}{dt} f \right]_{r=r_*} &= J(\Delta\eta), \quad t > 0, \end{aligned}$$

где r_* — радиус критического зародыша; $\Delta\eta$ — абсолютное пересыщение среды (разность между плотностью среды и равновесной плотностью); J — частота образования закритических зародышей в единице объема, $\text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$.

Естественно ожидать, что наиболее существенным влиянием пульсаций скорости роста окажется для околокритических зародышей ($r \approx r_*$), образование и рост которых определяются процессом флуктуационного преодоления критического потенциального барьера. Такие явления изучаются в рамках начальной стадии фазового перехода — стадии нуклеации [1]. Рассматриваемая здесь последующая стадия образования ос-

новой массы новой фазы характеризуется быстрым ростом возникающих закритических зародышей, сопровождаемым уменьшением степени метастабильности. На этом этапе еще не сказываются процессы перекоонденсации, так как характерный размер выделений новой фазы намного больше критического радиуса и число околоскритических зародышей пренебрежимо мало. Поэтому допустимо аналогично [2—9, 11—14] в дальнейшем положить $r_* = 0$. Конечно, данное допущение внесет некоторую ошибку в вид функции распределения в области $r \approx r_*$, но несущественно в представляющей интерес области $r \gg r_*$.

Скорость роста dr/dt при диффузионном режиме имеет вид

$$(3) \quad \frac{dr}{dt} = \frac{\psi(\Delta\eta)}{r}, \quad \psi(\Delta\eta) = D\Delta\eta(t)/\rho.$$

Здесь D — коэффициент диффузии вещества в маточной среде, $\text{см}^2/\text{с}$; ρ — плотность новой фазы.

В процессе фазообразования должно выполняться условие материального баланса вещества:

$$(4) \quad \Delta\eta(t) = \Delta\eta(0) - \frac{4}{3} \pi \rho \int_0^\infty r^3 f(t, r) dr$$

($\Delta\eta(0)$ — начальное пересыщение).

Существующая информация о зависимости коэффициента B от параметров процесса недостаточно полна, и единого мнения по этому вопросу нет. Согласно некоторым исследованиям [15—17], коэффициент диффузии в пространстве размеров прямо пропорционален функции $\psi(\Delta\eta)$ в (3), что имеет достаточно ясное физическое обоснование. Поэтому для анализа влияния пульсаций скорости роста на кинетику фазообразования будем использовать выражение $B = B_0\psi$, т. е. пренебрежем возможной зависимостью B от радиуса r . При $B_0 \rightarrow 0$ получим задачу в отсутствие пульсаций.

Таким образом, уравнения (1) — (4) представляют собой замкнутую задачу, описывающую эволюцию системы возникающих закритических зародышей новой фазы без учета процесса перекоонденсации, характерного для заключительной стадии фазового перехода.

Система уравнений (1) — (4) включает в себя два размерных параметра: коэффициент диффузии вещества D и частоту нуклеации J , которые определяют характерные масштабы времени и длины:

$$t_0 = [\Delta\eta(0)^{-3} \rho^3 D^{-3} J_0^{-2}]^{1/5}, \\ l_0 = [\Delta\eta(0) \rho^{-1} D J_0^{-1}]^{1/5}, \quad J_0 \equiv J |\Delta\eta(0)|.$$

Используя t_0 и l_0 , определим безразмерные переменные и параметры как

$$s = r/l_0, \quad \tau = t/t_0, \quad F(\tau, s) = l_0^4 f(t, r), \\ q = \frac{4}{3} \pi \frac{\rho}{\Delta\eta(0)}, \quad c(\tau) = \frac{\Delta\eta(t)}{\Delta\eta(0)}.$$

Система уравнений (1) — (4) в безразмерных переменных имеет вид

$$(5) \quad \frac{\partial F}{\partial \tau} + c(\tau) \frac{\partial}{\partial s} \left(\frac{F}{s} \right) = B_0 c(\tau) \frac{\partial^2 F}{\partial s^2};$$

$$(6) \quad c(\tau) \left[\frac{F}{s} - B_0 \frac{\partial F}{\partial s} \right]_{s=0} = \frac{J(c)}{J_0};$$

$$(7) \quad F(0, s) = 0, \quad ds/d\tau = c(\tau)/s;$$

$$(8) \quad c(\tau) = 1 - q \int_0^\infty s^3 F(\tau, s) ds, \quad c(0) = 1.$$

Аналогично [18] введем новые функции

$$(9) \quad u(\tau, s) = \frac{F(\tau, s)}{s}, \quad \Theta(\tau) = \int_0^\tau c(\tau) d\tau.$$

Используя (9) в (5)–(7), для функции u получаем краевую задачу

$$\frac{\partial u}{\partial \Theta} + \frac{1}{s} (1 - 2B_0) \frac{\partial u}{\partial s} = B_0 \frac{\partial^2 u}{\partial s^2},$$

$$u(s, 0) = 0, \quad \left[u \left(\frac{1}{B_0} - 1 \right) - s \frac{\partial u}{\partial s} \right]_{s=0} = \frac{J[c(\tau)]}{B_0 c(\tau) J_0},$$

которую удобно решать с помощью преобразования Лапласа по переменной Θ . Обозначая индексом p внизу образы по Лапласу от соответствующих величин, имеем уравнение

$$(10) \quad \frac{d^2 u_p}{ds^2} + \left(2 - \frac{1}{B_0} \right) \frac{1}{s} \frac{du_p}{ds} - \frac{F}{B_0} u_p = 0,$$

$$\left[\left(\frac{1}{B_0} - 1 \right) u_p - s \frac{du_p}{ds} \right]_{s=0} = \frac{1}{B_0 J_0} \left[\frac{J(c)}{c(\tau)} \right]_p,$$

представляющее собой уравнение Бесселя [19], общее решение которого

$$u_p(s) = s^\nu \left[C_1 I_\nu \left(s \sqrt{\frac{p}{B_0}} \right) + C_2 K_\nu \left(s \sqrt{\frac{p}{B_0}} \right) \right],$$

где $I_\nu(x)$ и $K_\nu(x)$ — функции Бесселя мнимого аргумента и Макдональда; $\nu = (1/B_0 - 1)/2$.

Используя очевидное условие отсутствия выделений бесконечно большого радиуса, т. е. $u_p(\infty) = 0$, получаем $C_1 = 0$, так как функция $I_\nu(x)$ неограниченно возрастает. Определяя коэффициент C_2 из граничного условия (10), для образа $u_p(s)$ находим решение

$$u_p(s) = \frac{\left(s \sqrt{\frac{p}{B_0}} \right)^\nu K_\nu \left(s \sqrt{\frac{p}{B_0}} \right)}{2^\nu \Gamma(\nu + 1) B_0 J_0} \left[\frac{J(c)}{c(\tau)} \right]_p.$$

Совершая обратное преобразование на основе [19]

$$L_\Theta^{-1} \left[\left(\frac{p}{\alpha} \right)^{\nu/2} K_\nu \left(2 \sqrt{\alpha p} \right) \right] = \frac{\exp(-\alpha/\Theta)}{2\Theta^{\nu+1}},$$

для функции распределения $F(\tau, s)$ имеем решение

$$(11a) \quad F(\tau, s) = \frac{s^{2\nu+1}}{2^{2\nu+1} \Gamma(\nu+1) B_0^{\nu+1}} \times$$

$$\times \int_0^{\Theta(\tau)} \frac{J[c(\xi)]}{c(\xi) J_0} \exp \left\{ - \frac{s^2}{4B_0 [\Theta(\tau) - \xi]} \right\} \frac{d\xi}{[\Theta(\tau) - \xi]^{\nu+1}}.$$

При $B_0 = 0$ решение уравнения (5) легко получить с помощью метода характеристик

$$(11b) \quad F(\tau, s) = s u_1 \left[\Theta(\tau) - \frac{s^2}{2} \right] H \left[\Theta(\tau) - \frac{s^2}{2} \right],$$

где $H(x)$ — функция Хевисайда, а $u_1[\Theta(\tau)]$ удовлетворяет условию (6)

$$(12) \quad u_1[\Theta(\tau)] = J[c(\tau)]/c(\tau) J_0.$$

Для использования этих решений необходимо знать функциональную зависимость безразмерного пересыщения $c(\tau)$ от функции $\Theta(\tau)$, определенной в (9). Эта зависимость может быть получена при подстановке $F(\tau, s)$ в уравнение баланса. Тогда при использовании (11a) в (8) и

интегрировании по переменной s имеем интегральное уравнение, описывающее кинетику снятия пересыщения:

$$(13a) \quad c[\Theta(\tau)] = 1 - Q_1(B_0) \int_0^{\Theta(\tau)} [\Theta(\tau) - \xi]^{3/2} \times \\ \times \frac{J[c(\xi)]}{c(\xi)J_0} d\xi, \quad Q_1(B_0) = 8qB_0^{3/2} \frac{\Gamma(\nu+2,5)}{\Gamma(\nu+1)}.$$

Аналогичное по структуре уравнение [13, 14] получается и для решения (11б), (12):

$$(13b) \quad c[\Theta(\tau)] = 1 - Q_1(0) \int_0^{\Theta(\tau)} [\Theta(\tau) - \xi]^{3/2} \frac{J[c(\xi)]}{c(\xi)J_0} d\xi, \quad Q_1(0) = 2\sqrt{2}q \equiv Q.$$

Таким же способом можно прийти к уравнению, описывающему зависимость среднего радиуса выделений $\langle s(\tau) \rangle$ от времени:

$$(14) \quad \langle s(\tau) \rangle = \frac{Q_2(B_0)}{n(\tau)} \int_0^{\Theta(\tau)} \sqrt{\Theta(\tau) - \xi} \frac{J[c(\xi)]}{c(\xi)J_0} d\xi, \\ Q_2(B_0) = \sqrt{2}B_0 \frac{\Gamma(\nu+1,5)}{\Gamma(\nu+1)}, \quad Q_2(0) = \sqrt{2}.$$

Здесь

$$n(\tau) \equiv l_0^3 N(t) = \int_0^\infty F(\tau, s) ds = \int_0^{\Theta(\tau)} \{J[c(\xi)]/c(\xi)J_0\} d\xi$$

есть число образований новой фазы в объеме размером l_0^3 .

Из анализа выражений (13) и (14) следует, что влияние флуктуаций на интегральные характеристики процесса в основном сводится к появлению коэффициентов $Q_1(B_0)$ и $Q_2(B_0)$, зависимости которых от B_0 приведены на рис. 1. Поскольку величина Q_1 (кривая 1) больше, чем $Q_1(0)$, то наличие пульсаций скорости роста выделений одинакового размера приводит к существенно более быстрому спадаанию пересыщения (ср. (13а) и (13б)). Весьма слабая зависимость от B_0 коэффициента Q_2 (кривая 2) означает, что средний размер образований новой фазы практически не изменяется при наличии слабых флуктуаций (т. е. при $B_0 < 1$). При малых интенсивностях пульсаций справедлива асимптотика ($B_0 \ll 1$)

$$Q_1 = Q \left(1 + \frac{9}{4} B_0\right), \quad Q_2 = \sqrt{2} \left(1 + \frac{1}{4} B_0\right).$$

Дальнейший анализ процесса требует решения уравнения для пересыщения (13). В связи с его нелинейным функциональным характером получение точного решения весьма сомнительно. Однако наличие в (13) под интегралом частоты нуклеации $J(c)$, которая представляет собой резко убывающую функцию пересыщения, позволяет построить приближенные зависимости пересыщения от времени. На этом основаны решения задач о кинетике фазового перехода итерационным методом [10—12] и методом Лапласа [8, 9], развитые для кинетического режима роста выделений. Ввиду особенностей высших производных от пересыщения по времени в момент $\tau = 0$ для исследуемого диффузионного режима (3) метод Лап-

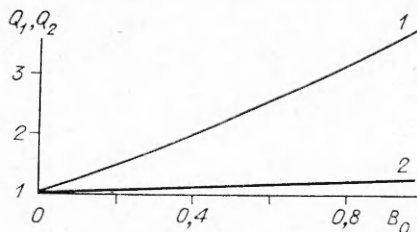


Рис. 1

ласа неприменим, поскольку из (13) для малых времен следует асимптотика

$$(15) \quad c(\xi) \approx 1, \quad J[c(\xi)] \approx J_0, \quad c[\Theta(\tau)] = 1 - \frac{2}{5} Q_1(B_0) \Theta(\tau)^{5/2}.$$

Причем поведение высших производных $c^{(n)}(\tau)$ в точке $\tau=0$ определяется неаналитической зависимостью

$$c(\tau) = 1 - (2/5) Q_1(B_0) \tau^{5/2},$$

следующей из (15).

Тем не менее возможно построение приближенного (и достаточно точного) решения для задачи (1)–(4), рассмотренное ниже на примере кинетики нуклеации Френкеля–Зельдовича [20], для которой [9, 13, 20]

$$\frac{J[c(\tau)]}{c(\tau) J_0} = \exp [Pg(\tau)], \quad g(\tau) = 1 - c(\tau)^{-2} \leq 0.$$

Фигурирующий здесь параметр P представляет собой безразмерную энергию активации процесса возникновения критического зародыша, отнесенную к квадрату начального пересыщения [9, 13, 20]. В реальных ситуациях эта величина является достаточно большой ($P \sim 5 \div 100$). Функция $g(\tau)$ убывает от максимального значения $g(0) = 0$ до $-\infty$ при $\tau \rightarrow \infty$. Поэтому $\exp [Pg(\tau)]$ есть функция, быстро спадающая до нуля. Значит, основной вклад в интеграл в (13) дает ближайшая окрестность точки $\xi = 0$. Разлагая в ряд Маклорена по переменной ξ медленно меняющуюся подынтегральную функцию $[\Theta(\tau) - \xi]^{3/2}$, получаем зависимость

$$(16) \quad c[\Theta(\tau)] = 1 - Q_1 \Theta(\tau)^{3/2} \int_0^{\Theta(\tau)} \exp [Pg(\xi)] d\xi + \\ + \frac{3}{2} Q_1 \Theta(\tau)^{1/2} \int_0^{\Theta(\tau)} \xi \exp [Pg(\xi)] d\xi + \dots$$

Предполагая, что соответствующие интегралы в (16) сходятся достаточно быстро, устремляем верхний предел интегрирования $\Theta(\tau)$ к бесконечности и используем для $c(\xi)$ асимптотику малых времен (15). В результате для достаточно больших времен после начала процесса справедлива приближенная зависимость

$$(17) \quad c[\Theta(\tau)] = 1 - \varepsilon_1 \Theta(\tau)^{3/2} + \varepsilon_2 \Theta(\tau)^{1/2} + \dots, \\ \varepsilon_1 = Q_1 \int_0^\infty \exp [Pg(\xi)] d\xi, \quad \varepsilon_2 = \frac{3}{2} Q_1 \int_0^\infty \xi \exp [Pg(\xi)] d\xi.$$

Коэффициенты ε_i могут быть рассчитаны численно или приближенно при подстановке (15):

$$(18) \quad \exp [Pg(\xi)] = \exp \{P [1 - c(\xi)^{-2}]\} = \\ = \exp \left\{ P \left[1 - \left(1 - \frac{2}{5} Q_1 \xi^{5/2} \right)^{-2} \right] \right\} \approx \exp \left(- \frac{4}{5} P Q_1 \xi^{5/2} \right).$$

Тогда

$$(19) \quad \varepsilon_1 = Q_1 \frac{\Gamma(1,4)}{(P Q_1)^{2/5}} \left(\frac{5}{4} \right)^{2/5} = 0,9701 \left(\frac{Q_1^3}{P^2} \right)^{1/5}, \\ \varepsilon_2 = \frac{3}{2} Q_1 \frac{\Gamma(1,8)}{(P Q_1)^{4/5}} \left(\frac{5}{4} \right)^{4/5} = 0,83506 \left(\frac{Q_1}{P^4} \right)^{1/5}.$$

На основании (9) и (17) для функции $\Theta(\tau)$ получается дифференциальное уравнение, решение которого при очевидном условии $\Theta(0) = 0$

имеет вид

$$(20) \quad \frac{d\Theta}{d\tau} = 1 - \varepsilon_1 \Theta^{3/2} + \varepsilon_2 \Theta^{1/2}, \quad \tau = \int_0^{\Theta(\tau)} \frac{d\Theta}{1 - \varepsilon_1 \Theta^{3/2} + \varepsilon_2 \Theta^{1/2}}.$$

Оценка снизу на величину $\Theta(\tau)$, при которой уже верна асимптотика (17) — (20), следует из (18):

$$\Theta(\tau) \geq \left(\frac{4}{5} PQ_1\right)^{-2/5} \ll 1.$$

Необходимо отметить, что продолжение ряда (17) приводит к появлению слагаемых с отрицательными степенями $\Theta^{-n/2}$ ($n = 1, 3, \dots$), которые расходятся при $\tau \rightarrow 0$. Однако при этом нарушаются условия перехода от (16) к (17), и нельзя считать коэффициенты ε_i не зависящими от τ . Учет последнего дает корректную, но несколько громоздкую математическую задачу. В итоге выражения (17) — (20) определяют зависимость безразмерного пересыщения от времени в виде неявной функции. Приведенное на рис. 2 сравнение с численным решением (точки, $B_0 = 0$) уравнения (13) показывает, что приближенное решение (кривая 1, $B_0 = 0$) является довольно точным. Расхождение не превышает 3% от численного рассчитанного значения $s(\tau)$ во всем интервале времени, причем с ростом параметра P точность повышается. С увеличением интенсивности флуктуаций (т. е. ростом B_0) пересыщение спадает быстрее (кривые 2, 3 для $B_0 = 0,1$ и $0,3$).

Следует отметить также некоторую универсальность в зависимости $s[\Theta(\tau)]$ при использовании в (17) вместо $\Theta(\tau)$ функции $Q_1^{2/5}\Theta(\tau)$.

Аналогичную приближенную оценку можно брать и для среднего радиуса выделений новой фазы

$$\langle s(\tau) \rangle = Q_2 \Theta(\tau)^{1/2} - \frac{0,26243 Q_2}{(PQ_1)^{2/5}} \Theta(\tau)^{-1/2}.$$

Характерные зависимости $\langle s(\tau) \rangle$ приведены на рис. 2, где кривые 4, 5 отвечают $B_0 = 0$ и $0,3$. Поскольку средний радиус характеризует скорость спадания пересыщения, то на начальном участке кривой наличие флуктуаций приводит к несколько большим значениям среднего радиуса выделений. На конечном участке зависимость $\langle s(\tau) \rangle$ от B_0 дает обратный эффект, что согласуется с поведением кривых $s(\tau)$ при различных B_0 .

Эволюция с течением времени функции распределения по радиусам (11а) представлена на рис. 3 ($B_0 = 0,1$, кривые 1—4 соответствуют увеличению времени τ). Видно, что распределение гауссово, как и для кинетического режима [5, 7], с дисперсией

$$\langle D \rangle = \left[\frac{2(B_0 + 1) - Q_2^2}{n(\tau)} \right] \left[\Theta(\tau) - \frac{0,52486}{(PQ_1)^{2/5}} \right] + \Theta(\tau)^{-1} \frac{Q_2^2}{n(\tau)} \frac{0,04427}{(PQ_1)^{4/5}} + \dots$$

$$B_0 \ll 1, \quad \langle D \rangle = \frac{B_0}{n(\tau)} \left[\Theta(\tau) - \frac{0,52486}{(PQ)^{2/5}} \right] + \Theta(\tau)^{-1} \frac{0,08854}{n(\tau) (PQ)^{4/5}} (1 - 1,3B_0).$$

Влияние диффузионного режима роста (3) заключается в том, что снос кривой распределения в сторону больших радиусов с течением времени неравномерен, что выполняется для кинетического режима. С увеличением интенсивности пульсаций скорости роста (т. е. роста B_0) кривая распределения все более расплывается (рис. 4) при практической неизменности среднего радиуса (кривые 1—3 отвечают $B_0 = 0; 0,1; 0,3$). Вообще говоря, результаты по эволюции функции распределения являются ожидаемыми. Это следует из свойств используемого эволюционного уравнения Фоккера — Планка (1), напоминающего (при B_0 , не зависящем от r) уравнение конвективной диффузии в пространстве радиусов выделений.

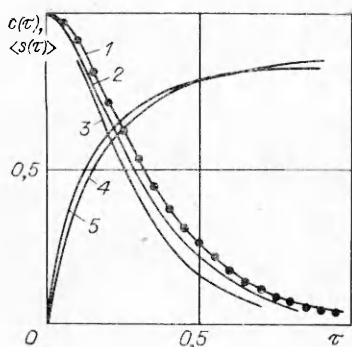


Рис. 2

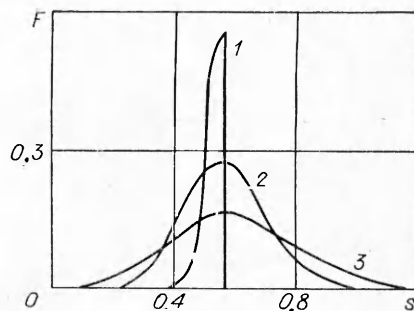


Рис. 4

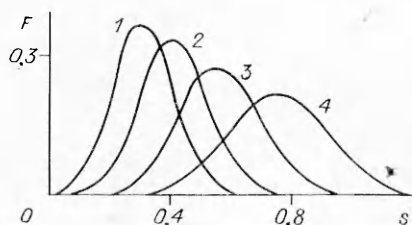


Рис. 3

Отметим, что из анализа задачи вытекает, что кинетика выделения новой фазы определяется начальным временным участком, т. е. процессом зародышеобразования. Именно на этом основан используемый метод приближенного решения уравнения для пересыщения (13). Однако в данной области времен характерный радиус образований новой фазы сравним по величине с радиусом критического зародыша.

Поэтому, вообще говоря, общепринятое допущение $r_* = 0$ не является вполне обоснованным, так как соответствует интервалу времен, при котором влияние граничной точки $r = r_*$ полностью пропадает. Характер зависимости $c(\tau)$ или $c[\Theta(\tau)]$, видимо, не изменится при конечных малых значениях r_* , однако коэффициенты ϵ_i будут другими.

Эта ситуация требует дальнейших исследований также потому, что на больших временах после начала фазового перехода, когда пересыщение становится малым, существенное влияние начинает оказывать процесс переконденсации. Теория эволюции системы на этой стадии, созданная И. М. Лифшицем и В. В. Слезовым [20], описывает асимптотику бесконечно больших времен ($\tau \rightarrow \infty$). Однако до сих пор остается невыясненным вопрос: при каких значениях пересыщения необходимо учитывать переконденсацию? Поскольку явление переконденсации связано с влиянием граничной точки $r = r_*(t)$, сдвигающейся с течением времени в область больших радиусов, то начальная и заключительная стадии фазового перехода эффективно связаны между собой, несмотря на отличие физических процессов, определяющих поведение системы на каждой из стадий. В связи с этим связать друг с другом стадию зародышеобразования, этап выделения основной массы новой фазы и стадию переконденсации, видимо, возможно при последовательном учете конечности начального значения радиуса критического зародыша.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тодес О. М., Себалло В. А., Гольцикер А. Д. Массовая кристаллизация из растворов.— Л.: Химия, 1984.
2. Melikhov I. V., Berliner L. B. Crystallization of salts from supersaturated solutions: Diffusion kinetics // J. Crystal Growth.— 1979.— V. 46, N 1.
3. Melikhov I. V., Berliner L. B. Simulation of batch crystallization // Chem. Engng Sci.— 1981.— V. 36, N 6.
4. Мелихов И. В., Берлинер Л. Б. Влияние флуктуаций на кинетику кристаллизации // ДАН СССР.— 1979.— Т. 245, № 5.
5. Мелихов И. В., Берлинер Л. Б. Кинетика периодической кристаллизации при наличии затравочных кристаллов, растущих с флуктуирующими скоростями // ТОХТ.— 1985.— Т. 19, № 2.
6. Мошинский А. И. Некоторые случаи кристаллизации солей из растворов // ТОХТ.— 1984.— Т. 18, № 4.

7. Мошинский А. П. О растворении полидисперсной системы кристаллов при учете флуктуаций скорости растворения // ИФЖ.— 1988.— Т. 55, № 6.
8. Бувевич Ю. А., Мансуров В. В. Об эволюции системы зародышей в метастабильной среде // Расплавы.— 1990.— № 3.
9. Buyevich Yu. A., Mansurov V. V. Kinetics of intermediate stage of phase transition in batch crystallization // J. Crystal Growth.— 1990.— V. 104, N 3.
10. Куни Ф. М., Гринин А. П., Кабанов А. С. Кинетика гомогенной конденсации при больших начальных пересыщениях // Коллоид. журн.— 1983.— Т. 45, № 3.
11. Куни Ф. М., Гринин А. П. Кинетика гомогенной конденсации на этапе образования основной массы новой фазы // Коллоид. журн.— 1984.— Т. 46, № 3.
12. Мелихов А. А., Куни Ф. М. Кинетика конденсации при смене свободномолекулярного поглощения пара диффузионным // Коллоид. журн.— 1985.— Т. 47, № 1.
13. Бувевич Ю. А., Иванов А. О. Кинетика образования сферических агрегатов в магнитных жидкостях // Магнитн. гидродинамика.— 1990.— № 2.
14. Бувевич Ю. А., Иванов А. О., Мансуров В. В. Теория агрегирования дисперсий // Реофизика и теплофизика неравновесных систем: Матер. Междунар. школы-семинара.— Минск, 1991.— Ч. 1.
15. Botsaris G. D., Denk G. E., Shelden R. A. Oscillating crystal growth rates // Kristall und Technik.— 1973.— Bd 8, N 7.
16. Randolph A. D., White E. T. Modeling size dispersion in the prediction of crystal-size distribution // Chem. Engng Sci.— 1977.— V. 32, N 6.
17. Мелихов П. В., Белоусова М. Я., Руднев П. А., Булудов Н. Т. Флуктуации скорости роста микрорекристаллов // Кристаллография.— 1974.— Т. 19, № 6.
18. Наталуха П. А. Автоколебания в процессах объемной кристаллизации при некинетических режимах роста кристаллов с учетом флуктуаций его скорости // ИФЖ.— 1988.— Т. 55, № 3.
19. Бэйтмен Г., Эрдейи А. Высшие трансцендентные функции. Т. 2.— М.: Наука, 1974.
20. Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. Физическая кинетика.— М.: Наука, 1979.

г. Екатеринбург

Поступила 2/VIII 1991 г.,
в окончательном варианте — 11/II 1992 г.

УДК 536.424

В. Е. Чижов

О ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ И ТЕРМИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЯХ СОСТОЯНИЯ ФАЗ ЛЬДА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

Вода характеризуется удивительным многообразием фаз по сравнению с другими веществами [1, 2]. Из твердых фаз (льдов) в естественных земных условиях термодинамически стабильным является гексагональный лед I, а остальные льды суть фазы высокого давления. Термодинамические условия существования льдов высокого давления имеются на некоторых планетах Солнечной системы и их спутниках [3, 4]. Образование льдов разных модификаций обнаружено при изучении ударно-взрывного нагружения льда I. В этом случае наблюдается весьма сложная волновая картина, связанная с фазовыми переходами между различными модификациями льда, а также плавлением за фронтом волны сжатия при сравнительно невысоких давлениях (порядка 10^2 — 10^3 МПа) [5, 6].

Теоретическое описание процессов квазистатического и динамического деформирования льда в рамках механики сплошных сред основывается на изучении термодинамических свойств льдов различных модификаций, воды и их смеси [7—9]. В настоящей работе продолжены исследования, начатые в [10] применительно ко льду I до давлений 210 МПа. На основе критического анализа экспериментальных данных [2, 11—19] проведено согласованное теоретическое изучение термодинамических свойств льдов I, III, V, VI и построены их термические уравнения состояния, пригодные в области изменения температур 233...293 К и давлений 0... 10^3 МПа.

© В. Е. Чижов, 1993

8 ПМТФ № 2. 1993 г.

113