
ГЕОЛОГИЯ, ПОИСКИ И РАЗВЕДКА ТВЕРДЫХ
ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ, МИНЕРАГЕНИЯ

УДК 548.1

DOI: [10.46698/VNC.2022.28.26.009](https://doi.org/10.46698/VNC.2022.28.26.009)

Оригинальная статья

Оценка устойчивости плоской поверхности
кристалла при фазовом превращении
в однокомпонентной системеИ. И. Босиков¹, Р. В. Ключев², А. И. Мазко¹, О. Г. Бурдзиев¹¹Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет), Россия, 362021, РСО-Алания, г. Владикавказ, ул. Николаева, 44;²Московский политехнический университет, Россия, 107203, г. Москва, ул. Большая Семеновская, 38, e-mail: kluev-roman@rambler.ru;

Статья поступила: 27.10.2022, доработана: 22.11.2022, принята к публикации: 29.11.2022

Резюме: Актуальность работы. Теория фазовых переходов сформулирована для описания эволюции неравновесных систем вблизи от термодинамического равновесия. В течение последних трех десятилетий накоплен обширный экспериментальный материал по высокоскоростным фазовым переходам, из которого следует, что многие метастабильные системы способны претерпевать превращения вдали от термодинамического равновесия, когда нарушаются условия локального равновесия в системе. В статье рассматривается оценка устойчивости плоской поверхности кристалла при фазовом превращении в однокомпонентной системе. **Цель исследований.** Оценка устойчивости плоской поверхности кристалла при фазовом превращении в однокомпонентной системе, анализ высокоскоростных режимов движения фазовой границы и решение ряда задач формирования кристаллической структуры в системах. **Методика исследований.** Аналитические, математические методы. Феноменологическое и микроскопическое описание однокомпонентной системы. **Результаты исследований.** Исследована морфологическая устойчивость плоской поверхности кристалла, растущего внутри исходной фазы при следующей схеме теплообмена: скрытая теплота превращения отводится от границы раздела в обе фазы и за счет внешнего теплообмена – в термостат с заданной температурой. Устойчивость определяется температурой термостата, условиями теплообмена, поверхностным натяжением и кинетикой процессов на границе фаз (натяжение и кинетика считаются изотропными, и механизм роста – нормальным). Выявлена сложная картина чередования областей устойчивости и неустойчивости. Для превращения высокотемпературной фазы в низкотемпературную по мере увеличения переохлаждения имеем в общем случае следующее чередование: устойчивость, неустойчивость, устойчивость, неустойчивость, устойчивость. При обратном превращении: устойчивость, неустойчивость, устойчивость. В адиабатических условиях, когда внешний теплообмен отсутствует, часть областей устойчивости исчезает и имеем: неустойчивость, устойчивость, неустойчивость для прямого превращения и неустойчивость, устойчивость для обратного (в адиабатическом случае анализ справедлив при $(T_0 - T_\infty) > L/c_2$, T_0 и T_∞ – температуры равновесия и исходной фазы вдали от растущего кристалла, L – теплота превращения, c_2 – теплоемкость исходной фазы). При очень интенсивном внешнем теплообмене (изотермическое превращение) плоский фронт устойчив при любых температурах. Даны оценки критических температур перехода от устойчивости к неустойчивости. Эти оценки согласуются с данными экспериментов по кристаллизации циклогексанола.

Ключевые слова: температуры равновесия и исходной фазы вдали от растущего кристалла, устойчивость, теплота превращения, теплоемкость исходной фазы, термостат с заданной температурой, механизм роста.

Для цитирования: Босиков И. И., Ключев Р. В., Мазко А. И., Бурдзиев О. Г. Оценка устойчивости плоской поверхности кристалла при фазовом превращении в однокомпонентной системе. *Геология и геофизика Юга России*. 2022. 12 (4): 114–128. DOI: [10.46698/VNC.2022.28.26.009](https://doi.org/10.46698/VNC.2022.28.26.009).

GEOLOGY, PROSPECTING AND EXPLORATION
OF SOLID MINERALS, MINERAGENCY

DOI: [10.46698/VNC.2022.28.26.009](https://doi.org/10.46698/VNC.2022.28.26.009)

Original paper

Evaluation of the stability of a flat surface
of a crystal under a phase transformation
in a single-component systemI. I. Bosikov¹, R. V. Klyuev², A. I. Masko¹, O. G. Burdziev¹¹North Caucasian institute of Mining and Metallurgy (State Technological University),
44 Nikolaeva Str., Vladikavkaz 362021, Russian Federation;²Moscow Polytechnic University, 38 BolshayaSemenovskaya Str., Moscow 107203, Russian
Federation, e-mail: kluev-roman@rambler.ru;

Received: 27.10.2022, revised: 22.11.2022, accepted: 29.11.2022

Abstract: Relevance. The theory of phase transitions was formulated to describe the evolution of nonequilibrium systems near thermodynamic equilibrium. Over the past three decades, extensive experimental material has been accumulated on high-speed phase transitions, from which it follows that many metastable systems are capable of undergoing transformations far from thermodynamic equilibrium when the conditions of local equilibrium in the system are violated. The article considers the assessment of the stability of a flat surface of a crystal during a phase transformation in a one-component system. **The aim of the research** is to assess the stability of a flat surface of a crystal during a phase transformation in a single-component system, to analyze high-speed modes of motion of the phase boundary, and to solve a number of problems of the formation of a crystal structure in systems Research methodology. **Results.** The morphological stability of a flat surface of a crystal growing inside the initial phase was studied under the following heat removal scheme: the latent heat of transformation is removed from the interface to both phases and, due to external heat transfer, to a thermostat with a given temperature. Stability is determined by thermostat temperature, heat transfer conditions, surface tension and kinetics of processes at the phase boundary (tension and kinetics are considered isotropic, and the growth mechanism is normal). A complex pattern of alternating regions of stability and instability is revealed. For the transformation of a high-temperature phase into a low-temperature one, as supercooling increases, we generally have the following alternation: stability, instability, stability, instability, stability. With the reverse transformation: stability, instability, stability. Under adiabatic conditions, when there is no external heat transfer, some of the stability regions disappear and we have: instability, stability, instability for the direct transformation and instability, stability for the reverse (in the adiabatic case, the analysis is valid for $(T_0 - T_\infty) > L/c_2$, T_0 and T_∞ – equilibrium and initial phase temperatures away from the growing crystal, L – heat of transformation, c_2 – is the heat capacity of the initial phase). With a very intense external heat transfer (isothermal transformation), a flat front is stable at any temperature. Estimates are given for the critical temperatures of the transition from stability to instability. These estimates are consistent with experimental data on the crystallization of cyclohexanol.

Key words: equilibrium and initial phase temperatures far from the growing crystal, stability, heat of transformation, heat capacity of the initial phase, thermostat with a given temperature, growth mechanism.

For citation: Bosikov I. I., Klyuev R. V., Masko A. I., Burdziev O. G. Evaluation of the stability of a flat surface of a crystal under a phase transformation in a single-component system. *Geologiya i Geofizika Yuga Rossii = Geology and Geophysics of Russian South*. (in Russ.). 2022. 12 (4): 114-128. DOI: 10.46698/VNC.2022.28.26.009.

Введение

В настоящее время для описания локально-неравновесных систем в целом применяются методы термодинамики необратимых процессов [Тютюнник, 2019; Королев, Нестеров, 2020]. Они устанавливают связь феноменологического и ми-

микроскопического описания однокомпонентной системы. В этой связи существует проблема согласованного описания неравновесных фазовых превращений в рамках термодинамической теории необратимых процессов. Характерным примером фазовых переходов в локальнонеравновесных средах является высокоскоростное затвердевание металлических систем и сплавов. Было установлено, что высокоскоростное затвердевание протекает в условиях, находящихся вдали от локального термодинамического равновесия [Деревич, Панова, 2020; Zicheng, Ydstie, 2022]. При затвердевании глубоко переохлажденного расплава достигаются скорости роста, сопоставимые по величине или превышающие скорость диффузионного распространения компонентов затвердевающей системы. Эта проблема решается в рамках термодинамического описания неравновесных фазовых превращений.

При затвердевании однокомпонентной жидкости морфологическая неустойчивость гладкого фронта возможна только в условиях, когда расплав переохлажден. Неустойчивость при этом возникает вследствие того, что отвод выделяющейся на границе фаз теплоты кристаллизации в переохлажденный расплав облегчается от выступов и затрудняется от впадин на границе раздела. Неустойчивость приводит к образованию разнообразных форм роста, обеспечивающих лучший по сравнению с гладкой формой теплоотвод от границы фаз.

Методика исследований

При проведении исследований применялись аналитические, математические (дискретная математика) методы. Феноменологическое и микроскопическое описания однокомпонентной системы.

Техническая часть. Анализ устойчивости сферического кристалла (рис. 1), растущего в переохлажденном расплаве, показал, что такой кристалл устойчив, если его радиус меньше некоторого критического. Этот анализ проведен в работах [Lee et al., 2022; Ecklebe et al., 2020] с учетом и без учета кинетики процессов на границе, но в обеих работах для малых исходных переохлаждений расплава, когда $0 = (T_0 - T_\infty) c_2 / L \leq 1$, где T_0 – температура плавления, T_∞ – температура расплава вдали от кристалла, L и c_2 – теплота плавления и теплоемкость расплава на единицу объема.

Возникает естественный вопрос об устойчивости при больших переохлаждениях, когда $0 > 1$.

Характерная величина L/c_2 при кристаллизации различных веществ [Chien et al., 2019; Hu et al., 2022] меняется от нескольких десятков (например, для молекулярных кристаллов) до нескольких сотен градусов (для металлов).

Так, например, для белого фосфора [Hu et al., 2022], воды и никеля эта величина равна 25,4; 80 и 400°C соответственно. В случае металлов получение переохлаждений в несколько сотен градусов и изучение процесса в этих условиях – задача весьма сложная. В то же время для фосфора, это вполне осуществимо. Была исследована кинетика продвижения фронта кристаллизации белого фосфора при переохлаждениях до $1,7 L/c_2$. Их ре-

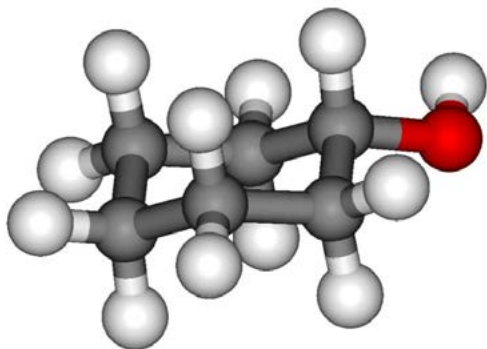


Рис. 1. Кристаллы циклогексанола /
Fig. 1. Cyclohexanol crystals

зультаты свидетельствуют о том, что во всем изученном диапазоне переохлаждений фронт кристаллизации не был гладким.

Разбираемый в статье вопрос об устойчивости при $0 > 1$ представляется важным не только в случае кристаллизации веществ с малым L/c_2 , но и применительно к полиморфным превращениям в твердом состоянии. В последнем случае легко реализуемы отклонения от равновесия, превышающие величину L/c_2 для таких переходов. При превращениях в твердом состоянии структура фаз формируется под влиянием как напряжений, возникающих в ходе превращения, так и факторов, связанных с перераспределением теплоты превращения, и компонентов, приводящих к морфологической неустойчивости при кристаллизации. Можно думать, что именно эти факторы будут управлять структурой при превращениях в области высоких температур, когда напряжения быстро релаксируют.

Превращения при $0 > 1$ имеют ряд особенностей. При $0 < 1$ рост кристалла гладкой формы (например, рост пластины в толщину, сферы и цилиндра по радиусу) внутри переохлажденной фазы сопровождается приближением температуры границы раздела к точке равновесия T_0 . При этом с течением времени t линейный размер такого кристалла увеличивается пропорционально $t^{1/2}$, а скорость роста убывает как $t^{-1/2}$. Напротив, при $0 > 1$ рост кристаллов гладких форм выходит на стационарный режим, характеризуемый постоянной скоростью роста v . При этом независимо от значения скорости температура поверхности раздела отличается от температуры вдали от кристалла на L/c_2 . Скорость роста в этих условиях не зависит от интенсивности теплоотвода от границы фаз и определяется переохлаждением на ней ($T_0 - T_\infty - L/c_2$). Если при $0 < 1$ можно при больших t описывать кинетику роста без учета кинетического переохлаждения на границе фаз, то при $0 > 1$ это невозможно ни при каких условиях, поскольку именно кинетика процессов на границе и определяет скорость роста.

Все сказанное относится к таким формам кристаллов, которые при $0 < 1$ растут нестационарно со стремящейся к нулю скоростью. Для них $0 = 1$ является особой точкой, в которой нестационарный рост переходит в стационарный. Возможны, однако, формы, растущие с постоянной скоростью и при $0 < 1$. К ним относятся иглообразные и пластинчатые кристаллы [Семенов и др., 2019; Iguchi, 2018]. Они образуются в результате потери устойчивости гладкими формами. При описании их роста необходимо учитывать поверхностные процессы на границе фаз. Применительно к таким формам $0 = 1$ не является какой-либо особой точкой.

Картина, аналогичная описанной, характерна для диффузионных и, по-видимому, бездиффузионных изотермических превращений в сплавах. В этом случае условию $0 < 1$ соответствует превращение в двухфазной, а $0 > 1$ – в однофазной области диаграммы равновесия фаз.

Результаты работы и их обсуждение

Рассмотрим устойчивость поверхности раздела при росте новой фазы 1 внутри исходной фазы 2. Для упрощения выкладок исследуем плоскую границу фаз. Такая граница менее устойчива, чем поверхность сферы, и если она устойчива, то сфера тем более устойчива. Если же плоская граница неустойчива, то и сфера, разрастаясь, рано или поздно потеряет устойчивость.

Поместим начало координат на границу раздела, движущуюся со скоростью v . Плоской границе фаз отвечает $z = 0$, область $z > 0$ занята фазой 2, $z < 0$ – фазой 1. Примем, что возмущенный фронт имеет форму синусоиды:

$$z = q(x, t) = \delta(t) \sin \omega x. \quad (1)$$

Выясним условия, при которых амплитуда возрастает $\delta(t) > 0$ и фронт неустойчив. Примем, что отвод теплоты превращения происходит в обе фазы, и за счет внешнего теплоотвода – в термостат с температурой T_∞ . Такая схема соответствует превращению в тонких образцах, находящихся в термостате.

Температурные поля $T_i(x, z)$ в движущейся системе координат описываются стационарными уравнениями:

$$\Delta T + \frac{v}{\alpha_i} \frac{\partial T_i}{\partial z} - \beta_i^2 (T_i - T_\infty) = 0, \quad i = 1, 2$$

где β_i^2 – коэффициент теплообмена с термостатом (β_i^2 имеет размерность см^{-2}); $\alpha_i = \lambda_i / c_i$ – температуропроводность; λ_i и c_i – теплопроводность и теплоемкость. Вдали от фронта превращения $T_2(x, \infty) = T_\infty$ и $T_1(x, -\infty) = T_\infty$. В отсутствие внешнего теплообмена температура $T_1(x, -\infty)$ не задается, а определяется из требования ее конечности.

На границе раздела при $z = \varphi$ выполняются следующие условия:

1. Непрерывность температуры $T_1|_\varphi = T_2|_\varphi$
2. Условие теплового баланса. Для малых возмущений:

$$Lv(x) = \lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial z} \Big|_\varphi - \lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial z} \Big|_\varphi \quad (2)$$

где $V(x) = v + \delta \sin \omega x$ – локальная скорость движения границы.

3. Кинетическое соотношение, связывающее локальную скорость $v(x)$, кривизну $K(x)$ и температуру границы $T_s(x)$. При его формулировке примем, что кинетика процессов на границе и поверхностное натяжение σ изотропны и граница движется по нормальному механизму. Не ограничиваясь малыми отклонениями от равновесия, запишем это соотношение в виде:

$$v = n_s \Omega (v_+ - v_-) = n_s \Omega \left[v_2 \exp \left(-\frac{U_2 - \sigma \cdot \Omega \cdot K/2}{k \cdot T_s} \right) - v_1 \exp \left(-\frac{U_1 - \sigma \cdot \Omega \cdot K/2}{k \cdot T_s} \right) \right] \quad (3)$$

Здесь первый член равен потоку частиц из фазы 2 в фазу 1, а второй – обратному потоку; n_s и Ω – поверхностная плотность частиц и молекулярный объем, принимаемые одинаковыми в обеих фазах; v_1 , v_2 и U_1 , U_2 – частотные множители и энергии активации для перехода частиц из фазы 1 и из фазы 2 соответственно; $U_1 - U_2 = L \Omega$. Выражение (3) отражает изменение потоков частиц на искривленной поверхности по сравнению с плоской – увеличение потока с выпуклой и уменьшение с вогнутой поверхности (кривизна K принята положительной, когда фронт обращен вогнутостью к фазе 2).

Из выражения (3) при малых отклонениях от равновесия:

$$v = \mu [T_0 + (\sigma K T_0) - T_s] \quad (4)$$

где μ – кинетический коэффициент, равный:

$$\mu = n_s \Omega^2 L v_2 \exp(U_2 / k T_0) / k T_0^2 \quad (5)$$

Для плоского фронта невозмущенные поля температур имеют вид:

$$T_{10}(z) = T_\infty + L v e^{s_1 z} / (\lambda_1 s_1 + \lambda_2 s_2), \quad T_{20}(z) = T_\infty + L v e^{s_2 z} / (\lambda_1 s_1 + \lambda_2 s_2) \quad (6)$$

Скорость v находим из уравнения (3), в котором $K=0$ и:

$$T_s = T_\infty + Lv / (\lambda_1 s_1 + \lambda_2 s_2) \quad (7)$$

Здесь:

$$s_1 = -\frac{v}{2\alpha_1} + \left[\left(\frac{v}{2\alpha_1} \right)^2 + \beta_1^2 \right]^{1/2}; \quad s_2 = -\frac{v}{2\alpha_2} + \left[\left(\frac{v}{2\alpha_2} \right)^2 + \beta_2^2 \right]^{1/2} \quad (8)$$

Поскольку T_s зависит от v , то выражение (3) представляет собой трансцендентное уравнение для v . Это уравнение при любых переохлаждениях ($T_0 - T_\infty$) имеет отличное от нуля решение, и следовательно, всегда существует стационарный режим роста. Если внешний теплоотвод отсутствует ($\beta_1 = \beta_2 = 0$), то такой режим имеется только при $(T_0 - T_\infty) \geq L/c_2$. Отметим, что решения (6) – (8) справедливы как для прямого ($2 \rightarrow 1$), так и для обратного превращения ($1 \rightarrow 2$). В последнем случае $v < 0$, температура на фронте T_s ниже, чем в термостате T_∞ и превращение идет за счет подвода тепла к границе фаз. На рисунке 2 схематично изображены вытекающие из (7), (8) и (3) зависимости температуры фронта и скорости превращения от температуры термостата.

Кривые 1 соответствуют изотермическим условиям ($\beta_1 = \beta_2 = \infty$); 2 – адиабатическим ($\beta_1 = \beta_2 = 0$); 3 – промежуточным.

Синусоидальное возмущение (1) плоской границы вызывает изменение температурных полей, которое находим по выражению:

$$T_1(x, z) = T_{10}(z) + B_1 \varphi e^{p_1 z}; \quad T_2(x, z) = T_{20}(z) + B_2 \varphi e^{-p_2 z}; \quad T_s(x) = T_s + A \varphi(x), \quad (9)$$

где:

$$p_1 = -\frac{v}{2\alpha_1} + \left[\left(\frac{v}{2\alpha_1} \right)^2 + \beta_1^2 + \omega^2 \right]^{1/2}; \quad p_2 = -\frac{v}{2\alpha_2} + \left[\left(\frac{v}{2\alpha_2} \right)^2 + \beta_2^2 + \omega^2 \right]^{1/2} \quad (10)$$

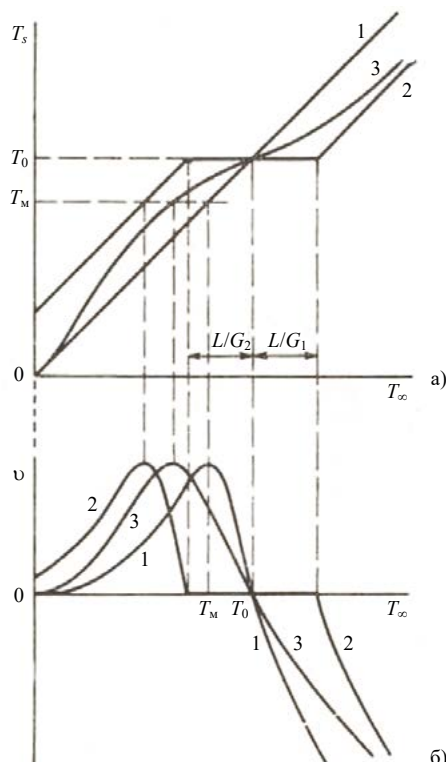


Рис. 2. Схематическое изображение зависимости температуры границы раздела фаз T_s (a) и стационарной скорости движения границы v (b) от температуры термостата T_∞ при различных условиях внешнего теплоотвода /

Fig. 2. Schematic representation of the dependence of the interface temperature T_s (a) and the stationary boundary velocity v (b) on the thermostat temperature T_∞ under various conditions of external heat removal

Неизвестные величины B_1 , B_2 , A и δ определяем из условий на границе раздела $B_1 = A - Lv s_1 / (\lambda_1 s_1 + \lambda_2 s_2)$; $B_2 = A - Lv s_2 / (\lambda_1 s_1 + \lambda_2 s_2)$

$$A = - \left\{ n_s \Omega (v_{+0} - v_{-0}) \frac{\sigma \Omega L \omega^2}{2kT} + \frac{Lv [\lambda_2 s_2 (p_2 - s_2) - \lambda_1 s_1 (p_1 - s_1)]}{\lambda_1 s_1 + \lambda_2 s_2} \right\} [\lambda_1 p_1 + \lambda_2 p_2 + Lv']^{-1} \quad (11)$$

$$\frac{\delta}{\delta} = - \left\{ n_s \Omega (v_{+0} - v_{-0}) \cdot (\lambda_1 p_1 + \lambda_2 p_2) \frac{\sigma \Omega L \omega^2}{2kT_s} + \frac{Lv [\lambda_2 s_2 (p_2 - s_2) - \lambda_1 s_1 (p_1 - s_1)]}{\lambda_1 s_1 + \lambda_2 s_2} \right\} [\lambda_1 p_1 + \lambda_2 p_2 + Lv']^{-1} \quad (12)$$

Где v_{+0} и v_{-0} – частоты перехода атомов на плоской границе:

$$v_{+0} = v_2 \exp(-U_2/kT_s), \quad v_{-0} = v_1 \exp(-U_1/kT_s), \quad v = n_s \Omega (v_{+0} - v_{-0}), \quad (13)$$

где v – скорость движения плоской границы, а v' – ее производная по переохлаждению на границе ($T_0 - T_s$):

$$v = n_s \Omega L (v_{-0} U_1 - v_{+0} U_2) / kT_s^2 \quad (14)$$

Плоский фронт устойчив, когда $\delta < 0$, и неустойчив при $\delta > 0$. Знак δ зависит от знака числителя и знаменателя выражения (12). Первое слагаемое в числителе отражает влияние поверхностного натяжения и всегда отрицательно. Второе слагаемое может быть и положительным и отрицательным, что зависит от знака v' и соотношения теплофизических параметров фаз. Таким образом, числитель в общем случае может менять знак. То же относится и к знаменателю поскольку v' меняет знак при $T_s = T_M$, где T_M – температура максимума на кинетической кривой $v(T_s)$; $v' > 0$ при $T_s > T_M$ и $v' < 0$ при $T_s < T_M$.

Качественный анализ условия устойчивости

Для облегчения анализа выражения (12) рассмотрим частный случай, когда $\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda$, $c_1 = c_2 = c$, $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$, $\beta_1 = \beta_2 = \beta$. Представим (12) в (11) в виде:

$$\frac{\dot{\delta}}{\delta'} = \left[\frac{v' f^2(\omega) - f_1(\omega)}{g(\omega) + Lv'} \right] \quad (15)$$

$$\begin{aligned} \text{где } f_1(\omega) &= n_s \Omega (v_{+0} - v_{-0}) \lambda \left[\left(\frac{v}{2\alpha} \right)^2 + \beta^2 + \omega^2 \right]^{1/2} \frac{\sigma \Omega \omega^2}{kT_s} \\ f_2(\omega) &= \frac{Lv^2}{2\alpha} \left\{ \left[1 + \frac{\omega^2}{\left(\frac{v}{2\alpha} \right)^2 + \beta^2} \right] - 1 \right\} \quad g(\omega) = 2\lambda \left[\left(\frac{v}{2\alpha} \right)^2 + \beta^2 + \omega^2 \right]^{1/2} \end{aligned} \quad (16)$$

Все введенные функции положительны и монотонно возрастают с увеличением ω . В области малых и больших со имеем: при $\omega^2 < (v/2\alpha)^2 + \beta^2$ $f_1(\omega) \sim \omega^2$, $f_2(\omega) \sim \omega^2$, $g(\omega) \sim \text{const} + \omega^2$; при $\omega^2 > (v/2\alpha)^2 + \beta^2$, $f_1(\omega) \sim \omega^3$, $f_2(\omega) \sim \omega$, $g(\omega) \sim \omega$. Поэтому, если выполняется неравенство $v' f_2''(0) - f_2''(0) > 0$, числитель меняет знак при некотором критическом значении $\omega = \omega_{c1}$ (при $\omega < \omega_{c1}$ числитель положителен). В то же время, если $g(0) + Lv' < 0$, то при другом значении $\omega = \omega_{c2}$ меняет знак знаменатель (он отрицателен при $\omega < \omega_{c2}$). Изменение знака знаменателем возможно, когда $v' < 0$.

Введем критическую температуру T'_c , такую, что при $T_S = T'_c$ выполняется условие $v'f_2''(0) - f_2''(0)$. Эта температура разделяет области, в которых числитель может или, напротив, не может менять знак в зависимости от ω . Температура $T_{>c}$ обладает аналогичными свойствами в отношении знаменателя. При этой температуре $g(0) + Lv' = 0$. Учитывая определения (16), запишем указанные уравнения для T'_c и $T_{>c}$ в виде:

$$v' = \frac{c}{L} \cdot \frac{n_s \Omega^2 \sigma}{2\alpha} \cdot \frac{(v_{+0} + v_{-0})}{k T_S v^2} \cdot [v^2 + (2\alpha\beta)^2]^{1/2}, \text{ при } T'_S = T''_c \quad (17)$$

$$v' = -\frac{c}{L} \cdot [v^2 + (2\alpha\beta)^2]^{1/2} \text{ при } T'_S = T''_c \quad (18)$$

На рисунке 3 схематично показаны зависимости левых и правых частей уравнений (17) и (18) от температуры T_S , плоской границы. Если формально рассматривать эти зависимости во всей области температур $0 < T_S < \infty$, то можно отметить следующее.

При сильном внешнем теплоотводе (большие β) уравнения (17) и (18) не имеют решений. Так, кривые 3 на рисунке 3а, б не пересекаются с кривой v' . В этой ситуации во всей области температур числитель выражения (12) отрицателен, знаменатель положителен, $\delta < 0$ и плоский фронт устойчив. С уменьшением β у уравнений (17) и (18) начинают появляться корни. При этом существуют три различных критических значения $\beta - \beta_{c1} < \beta_{c2} < \beta_{c3}$; при одном появляются решения у уравнения (18), при другом у (17) для прямого превращения (при $T_S < T_0$) и при последнем – у уравнения (17) для обратного превращения. Если выбрать $\beta - \beta_{c1}$, то как видно из рис. 3 (кривые 2) уравнение (18) будет иметь два корня, а (17) – четыре (два при $T_S < T_0$ и два при $T_S > T_0$). Расположим эти температуры в порядке возрастания:

$$T_{c1}, T_{c2}, T_{c3}, T_{c4} (< T_0), T_{c5} (< T_0), T_{c6}$$

(T_{c1} и T_{c2} соответствуют критической температуре T_c », а остальные – T_c).

В соответствии с этими температурами имеем несколько чередующихся областей устойчивости и неустойчивости плоского фронта (рис. 3в). Так, например, при $T_{c4} < T_S < T_{c5}$ фронт устойчив, поскольку числитель выражения (12) отрицателен, знаменатель положителен и они не меняют знаков в зависимости от ω . В соседней области температур $T_{c3} < T_S < T_{c4}$ фронт неустойчив, поскольку числитель меняет знак при некотором критическом ω_{c1} .

С уменьшением внешнего теплоотвода расширяются области неустойчивости. При $\beta \rightarrow 0$ (адиабатический процесс) $T_{c1} \rightarrow 0$, T_{c4} и T_{c5} стремятся к T_0 , (см. рис. 3, а, б) и исчезают две области устойчивости, одна из которых в окрестности $T_S = 0$, а другая вблизи $T_S = T_0$.

На рисунке 3, в представлено максимальное количество областей, равное семи и соответствующее $\beta < \beta_{c1}$. С увеличением β число областей уменьшается на две каждый раз, когда β становится равным одному из критических значений β_c . Так, при $\beta_{c1} < \beta < \beta_{c2}$ количество областей равно 5, при $\beta_{c2} < \beta < \beta_{c3}$ – 3, а при $\beta < \beta_{c3}$ имеется только одна область – область устойчивости.

В результате изучения кристаллизации циклогексанола (рис. 1) в тонком препарате при различных температурах термостата, установлено, что при малых переохлаждениях (например, при $T_0 - T_\infty = 0,005^\circ \text{C}$) и при больших ($T_0 - T_\infty = 10^\circ \text{C}$) растут кристаллы округлой формы, а при промежуточных переохлаждениях (к примеру,

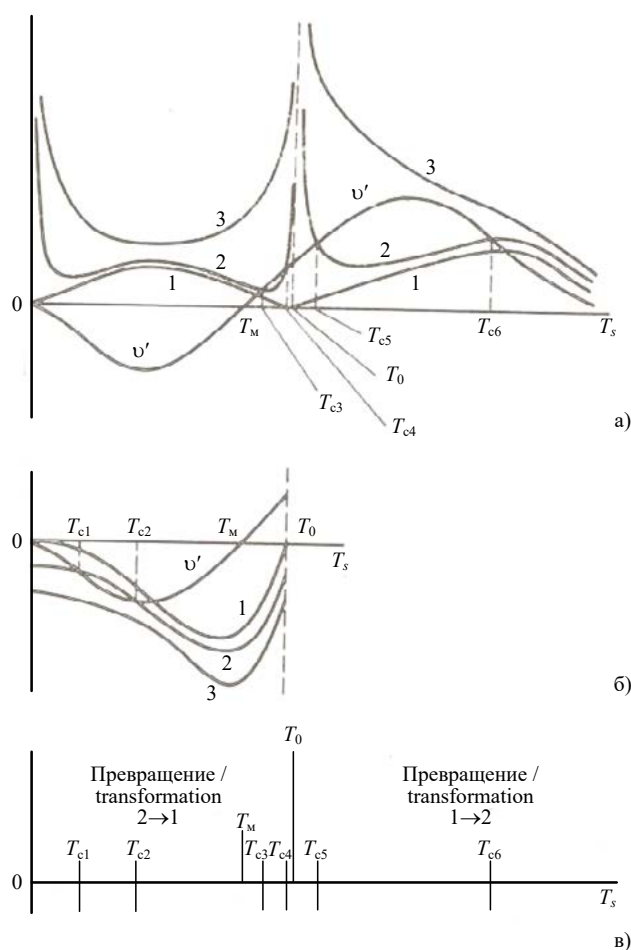


Рис. 3. Схематичное изображение зависимости левой (v') и правой частей уравнения (17) от температуры границы раздела фаз T_s при различных условиях внешнего теплоотвода, иллюстрирующее существование критических температур (а); б – то же для уравнения (18); в – схематичное изображение на оси T_s положения критических температур и областей устойчивости и неустойчивости плоской границы раздела фаз /

Fig. 3. Schematic representation of the dependence of the left (v') and right parts of equation (17) on the temperature of the phase boundary T_s under various conditions of external heat removal, illustrating the existence of critical temperatures (a); b – the same for equation (18); c – schematic representation on the T_s axis of the position of critical temperatures and regions of stability and instability of a flat interface

при $T_0 - T_\infty = 0,4^\circ \text{C}$) – дендритной. Это качественно согласуется с найденной последовательностью областей устойчивости и неустойчивости при увеличении переохлаждения (рис. 3в).

Кривые 1 соответствуют адиабатическим условиям $\beta=0$, (имеются три критические температуры); 2 – условиям, когда $\beta < \beta_{c1}$ (имеются пять критических температур); 3 – условиям, когда $\beta < \beta_{c3}$ (критических температур нет). Критические температуры указаны для случая 2.

Авторами проведена оценка величин критических температур и установлено что для определения критических температур, разделяющих области устойчивости и неустойчивости, необходимо знать теплофизические свойства фаз, σ , а также кинетическую зависимость $v(T_s)$ в широком интервале температур. Последнее практически отсутствует. Поэтому дадим лишь некоторые оценки. В адиабатических условиях ($\beta=0$) имеются три критические температуры T_{c2} , T_{c3} и T_{c6} . На возможность

существования температуры T_{c3} впервые указали Шафер и Гликсман. Рассматривая рост сферы в переохлажденном расплаве, они обнаружили, что при переохлаждениях, меньших критического, справедливо выражение:

$$T_0 - T_\infty = T_0 - T_m + L/c = \alpha L/\sigma \mu T_0 \text{ или } (T_0 - T_S) c/L = \alpha L/\sigma \mu T_0, \quad (19)$$

Скорость роста в функции радиуса сферы проходит через максимум, а при больших переохлаждениях монотонно возрастает, приближаясь к стационарной величине. На этом основании они предположили, что в первом случае поверхность сферы неустойчива, во втором – устойчива, а (19) определяет границу этих областей. Нетрудно видеть, что (19) совпадает с условием (17), если критическая температура T_{c3} близка к T_0 . Однако эта температура близка не к T_0 , а к T_m .

Для оценки T_{c3} опишем $v(T_S)$ квадратичной функцией:

$$v = \mu [(T_0 - T_m)^2 - (T_S - T_m)^2]/2(T_0 - T_m) \quad (20)$$

и примем $n_s \Omega L (v_{-0} - v_{+0})/kT_S \approx \mu T_0/L$. Тогда из (17) имеем $(T_{c3} - T_m)/(T_0 - T_m) \approx \mu T_0 - (T_0 - T_m) c\sigma/2L^2\alpha$.

Из условия $v'(T_m) \approx v'(T_0) - (T_0 - T_m) v''(T_0) = 0$, учитывая (13), получим:

$$(T_0 - T_m) \approx T_0 [(U_1 + U_2/k T_0) - 2]$$

Рассмотрим два примера – кристаллизацию белого фосфора и свинца. Для белого фосфора: $T_0 = 317^\circ\text{K}$, $L\Omega/kT_0 = 1$, $L/c = 25,4^\circ\text{C}$, $\alpha = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{сек}$, $\sigma/L = 2,2 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, $\mu = 17,7 \text{ см}/\text{сек} \cdot ^\circ\text{C}$. Для свинца: $T_0 = 600^\circ\text{K}$, $L\Omega/kT_0 = 1$, $L/c = 151^\circ\text{C}$, $\alpha = 0,094 \text{ см}^2/\text{сек}$, $\sigma/L = 1,22 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, μ примем равным $50 \text{ см}/\text{сек} \cdot ^\circ\text{C}$.

В случае кристаллизации величину U_2 обычно отождествляют с энергией активации вязкости расплава. Для фосфора и свинца U_2/kT_0 равна 3,7 и 2 соответственно. Учитывая это, находим для белого фосфора $T_0 - T_m \approx 50^\circ\text{C}$ и $T_{c3} - T_m \approx 7^\circ\text{C}$, для свинца $T_0 - T_m \approx 200^\circ\text{C}$ и $T_{c3} - T_m \approx 0,5^\circ\text{C}$. Критическое переохлаждение расплава, соответствующее T_{c3} , равно $T_{c3} - T_\infty \approx 68^\circ\text{C}$ для фосфора и 350°C для свинца.

Критическая температура T_{c3} близка к T_m . Устойчивость при $T_S < T_{c3}$ связана, грубо говоря, с тем, что выступ на фронте, имея более низкую температуру, чем плоский фронт, растет в этих условиях медленней. Однако, согласно (9) и (15), температура на выступе ниже ($A < 0$) при любых ω , если $T_S < T_{c2}$. Ниже второй критической температуры T_{c2} знаменатель в выражениях (15) может менять знак. Там, где он отрицателен (т.е. при $\omega < \omega_{c2}$) $A > 0$, температура на выступе выше, чем на плоском фронте, выступ растет быстрее и плоский фронт опять неустойчив.

Поскольку $T_{c2} < T_m$, то для оценки можно принять, что при $T_S = T_{c2}$ частота v_{-0} переходов частиц из фазы 1 в фазу 2 мала по сравнению с частотой v_{+0} . Тогда $v'/v \approx -U_2/kT_S^2$ и, согласно (18), при $\beta = 0$ имеем $(T_{c2}/T_0)^2 \approx (U_2/kT_0) \cdot (Lc/T_0)$. Для фосфора это дает $T_{c3}/T_0 \approx 0,55$, а для свинца 0,7. Соответствующие переохлаждения расплава 170°C для фосфора и 330°C для свинца.

При плавлении не удастся получить заметных исходных перегревов. Необходимые же перегревы для достижения температуры T_{c6} при адиабатическом процессе во всяком случае выше L/c .

В неадиабатических условиях ($\beta \neq 0$) плоский фронт более устойчив. Уже отмечалось, что существуют критические значения β_C , при которых исчезают отдельные области неустойчивости. Оценим зависимость критических температур от β и значения β_C . При этом рассмотрим только температуры T_{c3} и T_{c4} , поскольку остальные (за исключением T_{c5}) экспериментально трудно реализуемы. В случае интенсивно-

го теплоотвода, когда $2\beta\alpha$ много больше максимальной скорости v (T_m), уравнение (17), учитывая (20), можно записать в виде:

$$X(1-X_2)^2 \approx 32c T_0 \sigma \alpha^2 \beta^3 / L^2 \mu^2 (T_0 - T_m)^2, \text{ где } X = (T_s - T_m) / (T_0 - T_m). \quad (21)$$

Левая часть (21) равна нулю при $X=0$ и $X=1$ и принимает максимальное значение 0,286 при $X=0,447$. Поэтому уравнение (21) имеет два решения T_{c3} и T_{c4} при $\beta < \beta_C$, где

$$\beta_C \approx [0,009 L^2 \mu^2 (T_0 - T_m)^2 / c T_0 \sigma \alpha^2]^{1/3} \quad (22)$$

и не имеет решений при $\beta > \beta_C$. При малых β (но $2\beta\alpha > v$) критические температуры описываются выражениями:

$$(T_{c3} - T_m) / (T_0 - T_m) \approx 32c T_0 \sigma \alpha^2 \beta^3 / L^2 \mu^2 (T_0 - T_m)^2,$$

$$(T_0 - T_{c4}) / (T_0 - T_m) \approx [8c T_0 \sigma \alpha^2 \beta^3 / L^2 \mu^2 (T_0 - T_m)^2]^{1/2}. \quad (23)$$

Вычисление по формуле (22) дает для белого фосфора и свинца соответственно $\beta_C \approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$ и $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-1}$. В обоих случаях в критической точке T_{c3} и T_{c4} и $(T_{c3} - T_m) / (T_0 - T_m) = 0,45$.

Параметр $1/\beta^2\alpha$ определяет характерное время приближения температуры образца, помещенного в термостат, к температуре термостата. При найденных критических условиях это время для фосфора должно быть порядка $2 \cdot 10^{-8}$ сек, а для свинца 10^{-9} сек. Из этих оценок видно, что критические β_C отвечают очень интенсивному теплообмену, вряд ли реализуемому практически.

Белый фосфор и свинец относятся к веществам, кристаллы которых растут быстро. Рассмотрим кристаллизацию медленно растущего вещества – циклогексанола (рис. 1). В этом случае $T_0 = 298,4^\circ \text{ К}$, $LQ/kT_0 = 0,71$, $L/c = 8,5^\circ \text{ С}$, $\alpha = 7,6 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{сек}$, по данным о вязкости найдена энергия активации $U_2/kT_0 = 16$, $\mu = 8 \cdot 10^{-5} \text{ см}/\text{сек} \cdot ^\circ \text{ С}$. Кроме того примем $\sigma/L = 2 \cdot 10^{-8} \text{ см}$.

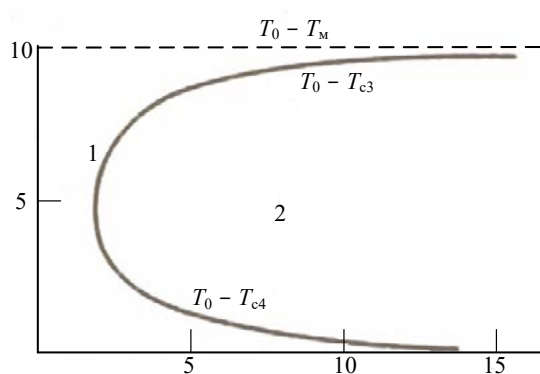


Рис. 4. Зависимость критических переохлаждений $(T_0 - T_{c3})$ и $(T_0 - T_{c4})$ на фронте кристаллизации циклогексанола от параметра $1/\beta^2\alpha$, характеризующего интенсивность внешнего теплоотвода /

Fig. 4. Dependence of critical supercoolings $(T_0 - T_{c3})$ and $(T_0 - T_{c4})$ at the cyclohexanol crystallization front on the parameter $1/\beta^2\alpha$, characterizing the intensity of external heat removal

При адиабатических условиях, согласно приведенным формулам, $(T_{c3} - T_m) / (T_0 - T_m) \approx 4 \cdot 10^{-6}$ и $T_0 - T_m \approx 10^\circ \text{ С}$, $T_{c2} / T_0 \approx 0,67$.

Применительно к обсуждаемым в статье вопросам циклогексанол обладает рядом особенностей: величина L/c мала, энергия активации U_2/kT_0 велика и, следовательно, T_m близка к T_0 . Эти обстоятельства облегчают выявление температуры T_{c3} даже в адиабатических условиях эксперимента.

В области 2 (внутри кривой) плоский фронт кристаллизации неустойчив, а в области 1 – устойчив.

Действительно, при этом T_{c3} практически совпадает с T_m и необходимое переохлаждение расплава составляет $T_0 - T_\infty = T_0 - T_m + L/c \approx 18,5^\circ \text{ С}$. Кроме того, поскольку максималь-

ная скорость роста мала (примерно $4 \cdot 10^{-4}$ см/сек), то легко осуществимы условия, когда того же порядка, что и указанная скорость или больше нее. Следовательно, за счет внешнего теплоотвода можно измеримо воздействовать на критические температуры.

На рисунке 4 изображена зависимость T_{c3} и T_{c4} от параметра $1/\beta^2\alpha$, полученная из решения уравнения (21). Критическое значение β_c , согласно (22), равно 24 см^{-1} и $1/\beta^2\alpha = 2,2$ сек. Если принять $\beta = 10 \text{ см}^{-1}$, то $T_0 - T_{c4} \approx 0,2^\circ\text{C}$ и $T_0 - T_{c3} \approx 9,2^\circ\text{C}$. Эти критические переохлаждения согласуются с данными (значение параметра β в этих экспериментах, однако, не известно). Известны шесть снимков кристаллов, растущих при различных переохлаждениях $T_0 - T_\infty = 0,005; 0,2; 0,4; 2,35; 3,55; 10^\circ\text{C}$. В первом и последнем случаях кристаллы устойчивы. При выбранном $\beta = 10 \text{ см}^{-1}$ переохлаждения на фронте и в термостате практически совпадают. Действительно, используя (7), можно показать, что при малых отклонениях от T_0 отношение этих переохлаждений равно:

$$(T_0 - T_\infty)/(T_0 - T_S) = 1 + \mu L/2c \beta \alpha$$

С увеличением переохлаждения приближается к единице. Из этого следует, что при $\beta = 10 \text{ см}^{-1}$ отличие указанных переохлаждений не превышает 6%.

Выводы

Исследована морфологическая устойчивость плоской поверхности кристалла [Ларионов, Сорокин, 2021; Степанец, 2021, Козлов и др., 2022; Хон и др., 2019; Калашников, Ольчак, 2018], растущего внутри исходной фазы при следующей схеме теплоотвода: скрытая теплота превращения отводится от границы раздела в обе фазы и за счет внешнего теплообмена – в термостат с заданной температурой. Устойчивость определяется температурой термостата, условиями теплообмена, поверхностным натяжением и кинетикой процессов на границе фаз (натяжение и кинетика считаются изотропными, и механизм роста – нормальным). Выявлена сложная картина чередования областей устойчивости и неустойчивости [Босиков, Ключев, 2022; Босиков и др., 2021]. Для превращения высокотемпературной фазы в низкотемпературную по мере увеличения переохлаждения имеем в общем случае следующее чередование: устойчивость, неустойчивость, устойчивость, неустойчивость, устойчивость. При обратном превращении: устойчивость, неустойчивость, устойчивость.

В адиабатических условиях, когда внешний теплообмен отсутствует, часть областей устойчивости исчезает и имеем: неустойчивость, устойчивость, неустойчивость для прямого превращения и неустойчивость, устойчивость для обратного (в адиабатическом случае анализ справедлив при $(T_0 - T_\infty) > L/c_2$, T_0 и T_∞ – температуры равновесия и исходной фазы вдали от растущего кристалла, L – теплота превращения, c_2 – теплоемкость исходной фазы). При очень интенсивном внешнем теплообмене (изотермическое превращение) плоский фронт устойчив при любых температурах. Даны оценки критических температур перехода от устойчивости к неустойчивости. Эти оценки согласуются с данными экспериментов по кристаллизации циклогексанола и другими аналогичными исследованиями в различных литературных источниках [Голик и др., 2020; Чотчаев и др., 2021; Tyulenev et al., 2016].

Литература

1. Босиков И. И., Ключев Р. В., Гаврина О. А. Анализ геолого-геофизических материалов и качественная оценка перспектив нефтегазоносности Южно-Харьбинского участка (Северный Кавказ). // *Геология и геофизика Юга России*. – 2021. – Т. 11 (1). – С. 6-21. DOI: 10.46698/VNC.2021.36.47.001
2. Босиков И. И., Ключев Р. В. Оценка перспективности территории Березкинского рудного поля при помощи программного продукта Micromine. // *Горные науки и технологии*. – 2022. – № 7 (3). – С. 192-202. DOI: 10.17073/2500-0632-2022-3-192-202
3. Голик В. И., Бурдзиева О. Г., Дзеранов Б. В. Управление геодинамикой массива путем регулирования величины напряжений. // *Геология и геофизика Юга России*. – 2020. – Т. 10 (2). – С. 147-160. DOI: 10.46698/VNC.2020.93.21.011
4. Деревич И. В., Панова А. А. Расчет термодинамического равновесия многокомпонентной двухфазной системы на основе минимизации потенциала Гиббса. // *Инженерно-физический журнал*. – 2020. – Т. 93. № 2. – С. 259-273.
5. Калашников Н. П., Ольчак А. С. Отражение и дифракция жестких гамма-квантов от поверхности кристалла. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2018. – № 4. – С. 25-29. DOI: 10.7868/S0207352818040030
6. Козлов А. А., Аксенов А. С., Большаков Е. С., Иванов А. В., Флид В. Р. Фотонные коллоидные кристаллы с управляемой морфологией. // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 2022. – № 10. – С. 2037-2051.
7. Королев В. А., Нестеров Д. С. К методике определения параметров массопереноса и электрокинетических явлений в грунтах на основе термодинамики необратимых процессов. // *Инженерная геология*. – 2020. – Т. 15. – № 4. – С. 20-29. DOI: 10.25296/1993-5056-2020-15-4-20-28
8. Ларионов К. В., Сорокин П. Б. Исследование плёнок монокристаллической толщины: современное состояние. // *Успехи физических наук*. – 2021. Т. 191. № 1. – С. 30-51. DOI: 10.3367/UFNr. 2020.03.038745
9. Семенов В. В., Золотарева Н. В., Новикова О. В., Петров Б. И., Разов Е. Н., Круглов А. В. Образование двух типов пластинчатых кристаллов в реакции иттербия (0) и оксида иттербия (III) с (1-гидроксиэтилен) дифосфоновой кислотой. // *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия*. – 2019. – Т. 11. № 1. – С. 58-67. DOI: 10.14529/chem190107
10. Степанцов Е. А. Планарные структуры нанопустот в объеме кристалла. // *Наукоемкие технологии*. – 2021. – Т. 22. № 4. – С. 60-65. DOI: 10.18127/j22250980-202002-01
11. Тютюнник В. М. Информационные потоки в моделях термодинамики необратимых процессов и самоорганизации. // *Приборы и системы. Управление, контроль, диагностика*. – 2019. – № 4. – С. 27-31.
12. Хон Ю. А., Запольски Г., Каминский П. П., Слядников Е. Е. Динамические пространственно-временные структуры на поверхности нагруженных твердых тел. // *Физика твердого тела*. – 2019. – Т. 61. № 4. – С. 719-723. DOI: 10.21883/FTT. 2019.04.47419.293
13. Чотчаев Х. О., Бурдзиева О. Г., Заалишвили В. Б. Зонирование высокогорных территорий по геоэкологическим нагрузкам, обусловленным геодинамическими и климатическими воздействиями. // *Геология и геофизика Юга России*. – 2021. – Т. 11 (1) – С. 81-94. DOI: 10.46698/VNC.2021.15.66.007
14. Ecklebe S., Woittennek F., Winkler J. Control of the Vertical Gradient Freeze crystal growth process via backstepping. // *IFAC-PapersOnLine*. – 2020. – Vol. 53. Iss. 2. – pp. 7758-7764. DOI: 10.1016/j. ifacol. 2020.12.1537
15. Chien N., Shin H., Song J. Y. Sn-assisted solid state crystallization of red phosphorus to black phosphorus. // *Scripta Materialia*. – 2019. – Vol. 177. – pp. 128-131. DOI: 10.1016/j. scriptamat. 2019.10.022

16. Hu J., Liu W., Zhang W.-X. Direct functionalization of white phosphorus by organolithium reagents to organophosphorus compounds // *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*. – 2022. – Vol. 197. Iss. 5-6. – pp. 398-407. DOI: 10.1080/10426507.2021.2008933
17. Iguchi M. Memoir: A polymer whisker – The needle-shaped single crystal of polyoxymethylene. // *Polymer*. – 2018. – Vol. 168. – pp. 255-268. DOI: 10.1016/j. polymer. 2018.09.056
18. Lee Ch., Yoon S., Park J., Kim H., Li Y., Jeong D., Kim S., Kwak S., Kim J. Phase-field computations of anisotropic ice crystal growth on a spherical surface. // *Computers & Mathematics with Applications*. – 2022. – Vol. 125. – pp. 25-33. DOI: 10.1016/j. camwa. 2022.08.035
19. Tyulenev M.A., Zhironkin S.A., Garina E.A. The method of coal losses reducing at mining by shovels. // *International Journal of Mining and Mineral Engineering*. – 2016. – № 7 (4). – pp. 363-370. DOI: 10.1504/IJMM. 2016.079990
20. Zicheng C.Z., Ydstie B.E. Passivity of single-phase thermodynamic systems with equilibrium reactions. // *IFAC-PapersOnLine*. – 2022. – Vol. 55. Iss. 7. – pp. 248-253. DOI: 10.1016/j. ifacol. 2022.07.452

References

1. Bosikov I. I., Klyuev R. V., Gavrina O. A. Analysis of geological-geophysical materials and qualitative assessment of the oil and gas perspectives of the Yuzhno-Kharbizhinsky area (Northern Caucasus). *Geology and Geophysics of Russian South*. 2021. Vol. 11 (1). pp 6-21. DOI:10.46698/VNC.2021.36.47.001. (In Russ.)
2. Bosikov I. I., Klyuev R. V. Assessment of Berezhinskoye ore field prospectivity using Micromine software. *Mining Science and Technology (Russia)*. 2022. Vol. 7 (3). pp. 192-202. DOI: 10.17073/2500-0632-2022-3-192-202. (In Russ.)
3. Golik V. I., Burdzheva O. G., Dzeranov B. V. Ground geodynamics control by regulating stress level. *Geology and Geophysics of Russian South*. 2020. Vol. 10 (2). pp. 147-160. DOI: 10.46698/VNC.2020.93.21.011 (in Russ.)
4. Derevich I. V., Panova A. A. Calculation of the thermodynamic equilibrium of a multicomponent two-phase system based on minimization of the Gibbs potential. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. 2020. Vol. 93. No. 2. pp. 247-260. (In Russ.)
5. Kalashnikov N. P., Olchak A. S. Refraction and diffraction of hard gamma quanta from crystal surface. *Poverkhnost'. rentgenovskie, sinkhrotronnye i neitronnye issledovaniya*. 2018. No. 4. pp. 25-29. DOI: 10.7868/S0207352818040030 (In Russ.)
6. Kozlov A. A., Aksenov A. S., Bolshakov E. S., Ivanov A. V., Flid V. R. Colloidal photonic crystals with controlled morphology. *Izvestiya Akademii nauk. Seriya Khimicheskaya*. 2022. No. 10. pp. 2037-2051 (In Russ.)
7. Korolev V. A., Nesterov D. S. To the method of determining the parameters of mass transfer and electrokinetic phenomena in soils based on the thermodynamics of irreversible processes. *Engineering geology world*. 2020. Vol. 15. No. 4. pp. 20-29. DOI: 10.25296/1993-5056-2020-15-4-20-28 (In Russ.)
8. Larionov K. V., Sorokin P. B. Investigation of atomically thin films: state of the art. *Physics-Uspekhi*. 2021. Vol. 64. No. 1. pp. 28-47. DOI: 10.3367/UFNr. 2020.03.038745 (In Russ.)
9. Semenov V. V., Zolotareva N. V., Novikova O. V., Petrov B. I., Razov E. N., Kruglov A. V. Formation of two types of plate crystals in the reaction of ytterbium (0) and ytterbium (III) oxide with (1-hydroxyethylidene) diphosphonic acid. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry*. 2019. Vol. 11. No. 1. pp. 58-67. DOI: 10.14529/chem190107 (In Russ.)
10. Stepantsov E. A. Planar structures of nanovoids in volume of a crystal. *Science intensive technologies*. 2021. Vol. 22. No. 4. pp. 60-65. DOI: 10.18127/j22250980-202002-01 (In Russ.)

11. Tyutyunnik V.M. Information flows in models of thermodynamics of irreversible processes and self-organization. Instruments and Systems: Monitoring, Control, and Diagnostics. 2019. No. 4. pp. 27-31. (In Russ.)
12. Khon Y.A., Kaminskii P.P., Slyadnikov E.E., Zapolsky H. Dynamic spatial and temporal structures on the surface of solids under load. Physics of the Solid State. 2019. Vol. 61. No. 4. pp. 719-723. DOI: 10.21883/FTT.2019.04.47419.293 (In Russ.)
13. Chotchaev Kh.O., Burdzieva O.G., Zaalishvili V.B. Zoning of high mountainous areas by geoecological loads caused by geodynamic and climatic influences. Geology and Geophysics of Russian South. 2021. Vol. 11 (1). pp. 81-94. DOI: 10.46698/VNC.2021.15.66.007 (In Russ.)
14. Ecklebe S., Woittennek F., Winkler J. Control of the Vertical Gradient Freeze crystal growth process via backstepping. IFAC-PapersOnLine. 2020. Vol. 53. Iss. 2. pp. 7758-7764. DOI: 10.1016/j.ifacol.2020.12.1537
15. Chien N., Shin H., Song J.Y. Sn-assisted solid state crystallization of red phosphorus to black phosphorus. Scripta Materialia, 2019. Vol. 177. pp. 128-131. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2019.10.022
16. Hu J., Liu W., Zhang W.-X. Direct functionalization of white phosphorus by organolithium reagents to organophosphorus compounds. Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements. 2022. Vol. 197. Iss. 5-6. pp. 398-407. DOI: 10.1080/10426507.2021.2008933
17. Iguchi M. Memoir: A polymer whisker – The needle-shaped single crystal of polyoxymethylene. Polymer. 2018. Vol. 168. pp. 255-268. DOI: 10.1016/j.polymer.2018.09.056
18. Lee Ch., Yoon S., Park J., Kim H., Li Y., Jeong D., Kim S., Kwak S., Kim J. Phase-field computations of anisotropic ice crystal growth on a spherical surface. Computers & Mathematics with Applications. 2022. Vol. 125. pp. 25-33. DOI: 10.1016/j.camwa.2022.08.035
19. Tyulenev M.A., Zhironkin S.A., Garina E.A. The method of coal losses reducing at mining by shovels. International Journal of Mining and Mineral Engineering. 2016. No. 7 (4). pp. 363-370. DOI: 10.1504/IJMME.2016.079990
20. Zicheng C.Z., Ydstie B.E. Passivity of single-phase thermodynamic systems with equilibrium reactions. IFAC-PapersOnLine. 2022. Vol. 55. Iss. 7. pp. 248-253. DOI: 10.1016/j.ifacol.2022.07.452