

УДК 532.78

© *Д. В. Александров, А. П. Малыгин, И. С. Сухачёв, И. В. Александрова***НУКЛЕАЦИЯ И РОСТ НОВОЙ ФАЗЫ НА ПРОМЕЖУТОЧНОЙ СТАДИИ
ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В МЕТАСТАБИЛЬНЫХ РАСТВОРАХ
И РАСПЛАВАХ¹**

Найдено полное аналитическое решение интегро-дифференциальной модели, описывающей промежуточную стадию фазовых переходов в однокомпонентных расплавах и растворах без учета флуктуаций в скоростях роста кристаллов. В рамках этой модели получено точное аналитическое решение кинетического уравнения — найдена плотность функции распределения кристаллов по размерам. Выведено интегро-дифференциальное уравнение для степени метастабильности системы (для ее переохлаждения/пересыщения) при различных кинетических механизмах нуклеации зародышей. Построено полное аналитическое решение этого уравнения на основе метода седловой точки для вычисления интеграла лапласовского типа (метода перевала). Проанализировано четыре приближения аналитического решения и показана его сходимости. Исследованы кинетические механизмы Вебера–Вольмера–Френкеля–Зельдовича и Майера. Определены временные зависимости числа кристаллов и среднего размера кристаллов для переохлажденных расплавов.

Ключевые слова: нуклеация, кинетика, рост твердой фазы, аналитические решения.

DOI: 10.20537/vm160214

Введение

Настоящая работа посвящена изучению промежуточной стадии фазовых переходов в метастабильных системах «жидкость–твёрдое тело», когда одинаково важными являются процессы нуклеации новой фазы и роста уже образовавшихся кристаллитов. Общая теория этой стадии является незавершенной, несмотря на то обстоятельство, что промежуточная стадия часто занимает большую часть времени всего процесса фазового перехода. Это, в частности, вызвано тем, что соответствующая математическая модель процесса является интегро-дифференциальной, а часть пограничных условий ставится на движущихся границах роста. Специально отметим, что полная информация о динамике снятия степени метастабильности и об эволюции новой фазы может быть получена путем анализа только лишь этой стадии. Отсутствие универсальных методов решения интегро-дифференциальных уравнений является причиной того, что в ряде эволюционных моделей полностью игнорируется динамика снятия переохлаждения (пересыщения) системы [1,2]. Необходимость одновременного учета процессов нуклеации и роста новой фазы описана, например, в работах [3,4]. Тем не менее многие модели основываются на стационарных приближениях (см., например, [5,6]), которые могут иметь место лишь на самых начальных стадиях или в случае определенных параметров системы.

Первая попытка преодоления описанных выше трудностей формулировки и решения математической модели была предпринята в статье [7] на основе метода седловой точки вычисления интеграла лапласовского типа (метода перевала). Затем подобный подход был применен к задачам об эволюции агрегатов в метастабильных коллоидах и магнитных жидкостях [8,9]. Подход и решения работы [7] затем были применены для описания кристаллизации протеинов [10] и верификации правил вон Веймарна (von Weimarn) [11], описывающих средний размер кристаллов. Важно отметить то обстоятельство, что аналитические решения статьи [7] были получены только для основного вклада в интеграл Лапласа (для первого коэффициента ряда). Этот вклад соответствует приближению нулевого порядка лапласовского интеграла

¹Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 16-08-00932).

в окрестности седловой точки, когда безразмерное число Гиббса p , входящее в частоту нуклеации $I = I_* \exp(-p/w^2)$, формально стремится к бесконечности (здесь I_* и w обозначают предэкспоненциальный множитель и безразмерное переохлаждение/пересыщение). Поскольку p изменяется от величины $\sim 10^{-1}$ до величины $\sim 10^3$ для реальных переохлажденных расплавов и пересыщенных растворов, теория работы [7] должна быть развита для описания таких систем. Также важно отметить, что даже в случае достаточно больших $p \sim 10^2-10^3$ решение нулевого порядка работы [7] значительно отличается от полного решения, содержащего следующие термы (это показано ниже в настоящей статье).

§ 1. Модель процесса нуклеации и роста новой фазы

Молекулярно-кинетическая теория нуклеации и методы расчета частоты нуклеации для однокомпонентных систем развивались многими авторами [12–14]. Эта теория основана на предположении, что микророзродыши новой фазы могут формироваться в метастабильных расплавах или растворах как результат флуктуаций плотности. Такие зародыши становятся способными к дальнейшему росту, когда их характерный размер превышает некое критическое значение r_* . Из термодинамики известно, что для образования сферической частицы новой фазы с радиусом r в однокомпонентной системе требуется работа

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

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

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

Разность химических потенциалов может быть вычислена из уравнения Гиббса–Гельмгольца и имеет вид [15]

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

где L — скрытая теплота фазового перехода единицы массы, а θ_l и θ_p — температуры расплава и фазового перехода. Вышесказанное означает, что возникновение зародышей новой фазы в метастабильной системе может рассматриваться как преодоление энергетического барьера высоты W_* , который препятствует нуклеации. В этом случае частота нуклеации может быть представлена как экспоненциальная функция высоты энергетического барьера [14, 16]. Итак, используя (1.2) и (1.3), имеем

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

где k_B — постоянная Больцмана. Отметим, что предэкспоненциальный множитель I_* слабо зависит от переохлаждения/пересыщения [12, 13, 17]. Этот множитель может быть функцией r [5]. В настоящей работе, где частота нуклеации входит лишь в граничное условие при $r = r_*$, множитель I_* будет считаться постоянным. Кроме этого, поскольку $\Delta\theta \ll \theta_p$, уравнение (1.4) может быть переписано как

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

Вышеупомянутая модель справедлива для однокомпонентных расплавов. Она должна быть модифицирована для бинарных систем, поскольку изменение свободной энергии зависит от концентрации примеси системы. Однако в работе [18] было показано, что для таких систем можно записать соотношение для частоты нуклеации, подобное (1.5). В этом случае температура фазового перехода θ_p , входящая в $\Delta\theta$, зависит от концентрации C_l примеси и, таким образом, θ_p должна быть заменена функцией $\theta_p(C_l)$.

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

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

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

Отметим, что в случае пересыщенных растворов выражение, аналогичное формуле (1.6), имеет вид [19]

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

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

Рост зародыша, появляющегося в результате нуклеации, включает в себя поверхностные процессы, отвод тепла от межфазной поверхности или вытеснение примеси этой поверхностью. Математическая постановка такой задачи представляет собой задачу типа Стефана (тепловую или концентрационную для однокомпонентных систем) с движущейся границей фазового перехода. Поскольку неизвестно точное решение такой нестационарной задачи, будем использовать ее традиционное квазистационарное приближение. В этом случае температурное (концентрационное) поле θ вокруг растущей сферической частицы и ее скорость роста $dr/d\tau$ определяются из решения следующей краевой задачи:

$$\begin{aligned} \nabla^2\theta &= 0, \quad \rho > r(\tau), \\ \frac{dr}{d\tau} &= -\frac{\lambda_l}{\rho_s L} \frac{\partial\theta}{\partial\rho} = \beta_*(\theta_p - \theta), \quad \rho = r(\tau), \\ \theta &\rightarrow \theta_l, \quad \rho/r(\tau) \gg 1. \end{aligned} \quad (1.8)$$

Здесь ρ — сферическая координата, τ — время, λ_l — коэффициент теплопроводности жидкой фазы, а β_* — кинетический параметр. Решение модели (1.8) определяет скорость роста частиц в виде

$$\frac{dr}{d\tau} = \frac{\beta_*\Delta\theta}{1 + \beta_*qr}, \quad q = \frac{\rho_s L}{\lambda_l}. \quad (1.9)$$

Уравнение (1.9) показывает, что скорость роста является линейной функцией переохлаждения. Для небольших кристаллов ($r \ll (\beta_*q)^{-1}$) скорость роста не зависит от их размера. Этот режим роста называется кинетическим, поскольку он полностью определяется поверхностными процессами. Скорость роста кристаллитов, чьи размеры существенно превосходят значение $(\beta_*q)^{-1}$, контролируется скоростью теплоотвода. В случае пересыщенных растворов выражение (1.9) преобразуется следующим образом:

$$\frac{dr}{d\tau} = \frac{\beta_*\Delta C}{1 + \beta_*qr}, \quad q = \frac{C_p}{D}, \quad (1.10)$$

где ΔC и D представляют собой пересыщение и коэффициент диффузии.

Отметим, что существуют теории роста, в которых используются соотношения, отличные от формул (1.9) и (1.10) (см., среди прочих, [16, 20]). Так, например, при необходимости можно учесть зависимость температуры фазового перехода от кривизны поверхности. Вышеупомянутые соотношения для частоты нуклеации и скорости роста зародышей были проверены экспериментально; было найдено их хорошее соответствие рассматриваемым процессам нуклеации и роста [16, 17, 20–22]. Использование приведенных выше выражений предоставляет возможность изучить взаимодействие между процессами нуклеации и роста частиц на промежуточной стадии фазового перехода. Отметим, что развитая ниже теория может быть легко адаптирована для использования других соотношений для скорости роста.

Рассмотрим систему твердых сферических кристаллов, находящихся в макроскопически однородной однокомпонентной переохлажденной (пересыщенной) среде. Эволюция такой системы описывается кинетическим уравнением типа Фоккера–Планка для плотности $f(\tau, r)$ функции распределения кристаллов по размерам и уравнением теплового баланса для переохлаждения $\Delta\theta$. Пренебрегая случайными флуктуациями в скоростях роста кристаллитов и предполагая, что распределение температуры в системе однородно, имеем

$$\frac{\partial f}{\partial \tau} + \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{dr}{d\tau} f \right) = 0, \quad r > r_*, \quad (1.11)$$

$$\rho_m C_m \frac{d\Delta\theta}{d\tau} = -4\pi\rho_s L \int_{r_*}^{\infty} r^2 \frac{dr}{d\tau} f dr, \quad (1.12)$$

где ρ_m и C_m — плотность и теплоемкость смеси. Для простоты предполагаем, что ρ_m и C_m постоянные. Также считаем, что жидкость, которая ранее не содержала кристаллов, фактически мгновенно охлаждается в начальный момент времени ниже температуры кристаллизации на величину $\Delta\theta_0$. Тогда граничные условия к уравнениям (1.11) и (1.12) имеют вид

$$f = 0, \quad \Delta\theta = \Delta\theta_0, \quad \tau = 0, \quad (1.13)$$

$$\frac{dr}{d\tau} f = I(\Delta\theta), \quad r = r_*. \quad (1.14)$$

Последнее условие определяет поток зародышей, преодолевающих критический барьер. Выражения (1.4)–(1.7) и (1.9)–(1.14) представляют собой полную систему уравнений для описания промежуточной стадии объемных фазовых переходов.

§ 2. Кинетика снятия переохлаждения (пересыщения)

Обозначая $I_0 = I(\Delta\theta_0)$, вводим следующие безразмерные переменные и параметры:

$$t = \frac{\tau}{\tau_0}, \quad s = \frac{r}{l_0}, \quad w = \frac{\Delta\theta}{\Delta\theta_0}, \quad F = l_0^4 f, \quad \alpha_* = \frac{\beta_* \rho_s L l_0}{\lambda_l},$$

$$\tau_0 = (\beta_*^3 \Delta\theta_0^3 I_0)^{-1/4}, \quad l_0 = (\beta_* \Delta\theta_0)^{1/4} I_0^{-1/4}, \quad b_1 = \frac{4\pi\rho_s L}{\rho_m C_m \Delta\theta_0}. \quad (2.1)$$

Используя переменные (2.1) перепишем постановку рассматриваемой задачи ($r_* \rightarrow 0$)

$$\frac{\partial F}{\partial t} + w \frac{\partial}{\partial s} \left(\frac{F}{1 + \alpha_* s} \right) = 0, \quad s > 0, \quad (2.2)$$

$$\frac{dw}{dt} = -b_1 w \int_0^{\infty} \frac{s^2 F(t, s)}{1 + \alpha_* s} ds, \quad (2.3)$$

$$F = 0, \quad w = 1, \quad t = 0, \quad (2.4)$$

$$F = \frac{1}{w} \exp [pg(w)], \quad s = 0. \quad (2.5)$$

Отметим, что безразмерная модель (2.2)–(2.5) описывает промежуточную стадию фазовых переходов как из переохлажденных расплавов, так и из пересыщенных растворов. При этом функция $g(w)$, входящая в уравнение (2.5), определяет кинетический закон процесса.

В случае переохлажденного расплава (нижний индекс sm) и кинетики Вебера–Вольмера–Френкеля–Зельдовича (WVZF) из уравнения (1.6) получаем

$$g(w) = g_{sm} = 1 - w^{-2}. \quad (2.6)$$

В случае эмпирического закона для частоты нуклеации $I = I_*(\Delta\theta)^p$, который часто используется для анализа процессов в кристаллизаторах (см., например, [23]), имеем

$$g(w) = g_{sm} = \ln w. \quad (2.7)$$

При описании пересыщенного раствора (нижний индекс ss) w представляет собой безразмерное пересыщение, а безразмерные параметры определяются как

$$w = \frac{\Delta C}{\Delta C_0}, \quad \alpha_* = \frac{\beta_* C_p l_0}{D}, \quad b_1 = \frac{4\pi C_p}{\Delta C_0}, \\ \tau_0 = (\beta_*^3 \Delta C_0^3 I_0)^{-1/4}, \quad l_0 = (\beta_* \Delta C_0)^{1/4} I_0^{-1/4}, \quad (2.8)$$

где ΔC_0 — начальное пересыщение.

Для пересыщенного раствора с WVZF-кинетикой из (1.7) получаем

$$g(w) = g_{ss} = \ln^{-2} \left(1 + \frac{1}{w_p} \right) - \ln^{-2} \left(1 + \frac{w}{w_p} \right), \quad (2.9)$$

где $w_p = C_p / \Delta C_0$.

При описании пересыщенного раствора с кинетикой Майера $I = I_*(\Delta C)^p$ [16] имеем

$$g(w) = g_{ss} = \ln w. \quad (2.10)$$

Отметим, что граничное условие (2.5) может быть использовано как для гомогенной, так и для гетерогенной нуклеации [24].

Кинетика снятия степени метастабильности описывается нелинейными интегро-дифференциальными уравнениями (2.2) и (2.3). Ниже продемонстрирован аналитический метод построения полного решения этой модели, который основан на методе седловой точки для вычисления интеграла лапласовского типа [25].

Точное аналитическое решение уравнения (2.2) с начальными и граничными условиями (2.4) и (2.5) имеет вид

$$F(t, s) = (1 + \alpha_* s) \varphi(x(t) - y(s)) \eta(x(t) - y(s)), \quad (2.11)$$

где использованы обозначения

$$x(t) = \int_0^t w(t) dt, \quad y(s) = \int_0^s (1 + \alpha_* s) ds = s + \frac{\alpha_* s^2}{2}, \\ \varphi(x(t)) = \frac{1}{w(t)} \exp [pg(w(t))],$$

а $\eta(x)$ обозначает функцию Хевисайда.

Интегрируя безразмерную скорость роста $ds/dt = w(t)/(1 + \alpha_* s)$, которая получена из уравнений (1.9) и (1.10) для переохлажденных расплавов и пересыщенных растворов с использованием переменных (2.1) и (2.8), с начальным условием $s = 0$ при $t = \nu$, получаем

$$\alpha_* s = \sqrt{1 + 2\alpha_* [x(t) - x(\nu)]} - 1. \quad (2.12)$$

Соотношение (2.12) определяет (при $\nu = 0$) радиус $s_m(t)$ кристаллов, появившихся в нулевой момент времени, как функцию времени t в безразмерном виде.

Теперь, заменяя переменную s при любом постоянном t новой переменной ν , $x(\nu) = x(t) - y(s)$, замечаем, что пределы $s = 0$ и $s = s_m(t)$ интегрирования по s соответственно переходят в пределы $\nu = t$ и $\nu = 0$ интегрирования по ν . Таким образом, подставляя выражения (2.11) и (2.12) в интегральное уравнение (2.3), имеем

$$\frac{dw}{dt} = -b_1 w \int_0^t h(\nu, t) \exp [pg(\nu)] d\nu, \quad (2.13)$$

$$h(\nu, t) = \frac{\left\{ \sqrt{1 + 2\alpha_* [x(t) - x(\nu)]} - 1 \right\}^2}{\alpha_*^2 \sqrt{1 + 2\alpha_* [x(t) - x(\nu)]}}, \quad (2.14)$$

а $g(\nu) = g(w(\nu))$ определяется уравнениями (2.6), (2.7), (2.9) или (2.10).

Интегро-дифференциальное уравнение (2.13) можно упростить с учетом того, что обычно безразмерное число Гиббса p намного больше единицы. Это соответствует достаточно интенсивной нуклеации. В этом случае интеграл лапласовского типа (2.13) можно вычислить с помощью метода седловой точки (метода перевала).

Из уравнений (2.6), (2.7), (2.9) и (2.10) следует, что $dg/d\nu < 0$ для всех рассматриваемых кинетических механизмов (так, например, в случае кинетик WVFZ и Майера для переохлажденных расплавов соответственно имеем $dg/d\nu = 2w^{-3}dw/d\nu < 0$ и $dg/d\nu = w^{-1}dw/d\nu < 0$). Это демонстрирует, что функция $g(\nu)$ достигает максимума на границе $\nu = 0$ интервала ее определения. Вычисляя производные функции w по ν с помощью уравнения (2.13) получаем, что первые три производные от g по ν обращаются в ноль в точке $\nu = 0$ для всех рассматриваемых кинетик, а n -я производная $g^{(n)}|_{\nu=0} \neq 0$ при $n \geq 4$. Первые четыре ненулевые из них приведены в таблице 1, где

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

Таким образом, метод седловой точки для интеграла лапласовского типа (2.13) дает следующее решение задачи [25]:

$$\int_0^t h(\nu, t) \exp [pg(\nu)] d\nu \approx \sum_{k=0}^{\infty} p^{-(k+1)/4} a_k(x(t)), \quad (2.15)$$

$$a_k(x(t)) = (-1)^{k+1} \frac{4^k}{k!} \Gamma \left(\frac{k+1}{4} \right) H^k(0) \frac{d^k}{d\nu^k} [h(\nu, t)H(\nu)]_{\nu=0}, \quad (2.16)$$

где Γ — гамма-функция Эйлера, а $H(\nu) = [g(\nu)]^{3/4} / g'(\nu)$.

Здесь также введены следующие обозначения. Первые четыре коэффициента в выражении (2.16) имеют вид ($z = z(x(t))$)

$$a_0(z) = -\Gamma \left(\frac{1}{4} \right) h(0, t)H(0), \quad a_1(z) = 4\Gamma \left(\frac{1}{2} \right) H(0) \left[H(0) \left(\frac{\partial h}{\partial \nu} \right)_{\nu=0} + h(0, t)H'(0) \right],$$

Таблица 1. Параметры и функции аналитического решения для различных кинетик (здесь $z = z(x(t)) = 1 + 2\alpha_*x(t)$, а f_0, f_1, f_2 и f_3 приведены ниже)

Величины	Переохлажденные расплавы		Пересыщенные растворы	
	WVfZ-кинетика $I = I_* \exp \left[\frac{-p}{(\Delta\theta/\Delta\theta_0)^2} \right]$	кинетика Майера $I = I_* (\Delta\theta)^p$	WVfZ-кинетика $I = I_* \exp \left[\frac{-p}{\ln^2(C_i/C_p)} \right]$	кинетика Майера $I = I_* (\Delta C)^p$
$g(w)$	(6.6) и (6.15)	(6.15)	(6.7) и (6.22)	(6.22)
$g^{(IV)} _{\nu=0}$	(6.20)	(6.21)	(6.23)	(6.24)
$g^{(V)} _{\nu=0}$	$-4b_1$	$-2b_1$	$-4\kappa b_1$	$-2b_1$
$g^{(VI)} _{\nu=0}$	$24b_1\alpha_*$	$12b_1\alpha_*$	$24\kappa b_1\alpha_*$	$12b_1\alpha_*$
$g^{(VII)} _{\nu=0}$	$-180b_1\alpha_*^2$	$-90b_1\alpha_*^2$	$-180\kappa b_1\alpha_*^2$	$-90b_1\alpha_*^2$
$H _{\nu=0}$	$1680b_1\alpha_*^3$	$840b_1\alpha_*^3$	$1680\kappa b_1\alpha_*^3$	$840b_1\alpha_*^3$
$H' _{\nu=0}$	$-\chi/4$	$-2^{1/4}\chi/4$	$-\kappa^{-1/4}\chi/4$	$-2^{1/4}\chi/4$
$H'' _{\nu=0}$	$-3\alpha_*\chi/20$	$-3\alpha_*2^{1/4}\chi/20$	$-3\kappa^{-1/4}\alpha_*\chi/20$	$-3\alpha_*2^{1/4}\chi/20$
$H''' _{\nu=0}$	$9\alpha_*^2\chi/50$	$9\alpha_*^22^{1/4}\chi/50$	$9\kappa^{-1/4}\alpha_*^2\chi/50$	$9\alpha_*^22^{1/4}\chi/50$
$w_0(z)$	$-57\alpha_*^3\chi/100$	$-57\alpha_*^32^{1/4}\chi/100$	$-57\kappa^{-1/4}\alpha_*^3\chi/100$	$-57\alpha_*^32^{1/4}\chi/100$
$w_1(z)$	$1 - f_0(z)$	$1 - 2^{1/4}f_0(z)$	$1 - \kappa^{-1/4}f_0(z)$	$1 - 2^{1/4}f_0(z)$
$w_2(z)$	$w_0(z) + f_1(z)$	$w_0(z) + \sqrt{2}f_1(z)$	$w_0(z) + \kappa^{-1/2}f_1(z)$	$w_0(z) + \sqrt{2}f_1(z)$
$w_3(z)$	$w_1(z) + f_2(z)$	$w_1(z) + 2^{3/4}f_2(z)$	$w_1(z) + \kappa^{-3/4}f_2(z)$	$w_1(z) + 2^{3/4}f_2(z)$
	$w_2(z) + f_3(z)$	$w_2(z) + 2f_3(z)$	$w_2(z) + \kappa^{-1}f_3(z)$	$w_2(z) + 2f_3(z)$

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

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

где H и ее производные в точке $\nu = 0$ приведены в таблице 1 и

$$h(0, t) = \frac{(\sqrt{z} - 1)^2}{\alpha_*^2 \sqrt{z}}, \quad \left(\frac{\partial h}{\partial \nu} \right)_{\nu=0} = \frac{(\sqrt{z} - 1)^2}{\alpha_* z^{3/2}} - 2 \frac{\sqrt{z} - 1}{\alpha_* z},$$

$$\left(\frac{\partial^2 h}{\partial \nu^2} \right)_{\nu=0} = \frac{3}{z^{5/2}} - \frac{1}{z^{3/2}}, \quad \left(\frac{\partial^3 h}{\partial \nu^3} \right)_{\nu=0} = \frac{15\alpha_*}{z^{7/2}} - \frac{3\alpha_*}{z^{5/2}}.$$

Функции $f_0(z), f_1(z), f_2(z)$ и $f_3(z)$, задействованные в таблице 1, имеют вид

$$f_0 = \Gamma \left(\frac{1}{4} \right) \frac{b_1\chi(\sqrt{z} - 1)^3}{12\alpha_*^3 p^{1/4}}, \quad f_1 = \frac{\sqrt{6\pi b_1}(\sqrt{z} - 1)^2(\sqrt{z} - z + 5)}{20\alpha_*^2 \sqrt{pz}},$$

$$f_2 = \Gamma \left(\frac{3}{4} \right) \frac{b_1\chi^3}{200\alpha_* p^{3/4} z^{3/2}} \left(25 + 5z - 66z^{3/2} + 48z^2 - 18z^{5/2} + 6z^3 \right),$$

$$f_3 = \frac{75 + 20z - 99z^2 + 77z^{5/2} - 111z^3 + 57z^{7/2} - 19z^4}{100pz^{5/2}}.$$

Отметим, что

$$z = z(x(t)) = 1 + 2\alpha_*x(t), \quad x(t) = \int_0^t w(t) dt.$$

Подставляя теперь

$$\frac{dw}{dt} = \frac{dw}{dx} \frac{dx}{dt} = w \frac{dw}{dx}$$

в левую часть уравнения (2.13) и принимая во внимание выражение (2.15), получаем дифференциальное уравнение для безразмерного переохлаждения/пересыщения:

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

§ 3. Аналитические решения

Интегрирование последнего уравнения дает полное решение для w :

$$w(x) = -b_1 p^{-1/4} \int_0^x \sum_{k=0}^{\infty} p^{-k/4} a_k(x) dx + 1. \quad (3.1)$$

Чтобы определить w как функцию времени t , нужно найти выражение для $t(x)$. Подставляя $w(x)$ из (3.1) в соотношение $w = dx/dt$, находим

$$t(x) = \int_0^x \frac{dx}{w(x)}. \quad (3.2)$$

Таким образом, выражения (3.1) и (3.2) определяют безразмерное переохлаждение/пересыщение w в зависимости от времени t в параметрическом виде. Эта функция показана на рис. 1 для двух кинетических механизмов роста кристаллов из переохлажденного расплава (физические параметры, использованные для расчета, являются типичными для переохлажденных расплавов [26–28]: $\gamma_i = 0.3$ Дж м⁻², $\theta_p = 1273$ К, $L_V = 7 \cdot 10^9$ Дж м⁻³, $\rho_l = \rho_m = 7 \cdot 10^3$ кг м⁻³, $\rho_s = 7.8 \cdot 10^3$ кг м⁻³, $\lambda_l = 63$ Дж м⁻¹ К⁻¹ с⁻¹, $\beta_* = 0.5 \cdot 10^{-7}$ м с⁻¹ К⁻¹, $C_m = 840$ Дж кг⁻¹ К⁻¹, $I_0 = 10^{11}$ м⁻³ с⁻¹). Здесь $w = w_0$ представляет собой основной вклад в сумму в уравнении (3.1), а $w = w_i$ ($i = 1, 2, 3$) является i -м приближением полного решения для w (эти функции также выписаны в таблице 1), т. е.

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

Проведенные расчеты показывают, что основной вклад w_0 (предельный случай, ранее проанализированный в работе [7]) лежит достаточно далеко от полного решения уравнения (3.1). Из решения видно, что результирующие переохлаждения/пересыщения $w = w_0$ и $w = w_3$ существенно различны. Другими словами, следующие слагаемые в сумме (3.1) (стоящие после w_0) вносят очень важный вклад в решение для w . Рис. 1 демонстрирует, что два следующих члена w_1 и w_2 (имеющие различные знаки) сходятся к полному решению так, что следующий терм w_3 существенно не изменяет результирующее переохлаждение. Расчеты показывают, что этот вывод остается справедливым для достаточно малых значений $p \sim 10^{-1}$. В этом случае бесконечная сумма (3.1) быстро сходится благодаря малым значениям α_* (которые порядка 10^{-3} – 10^{-4} для реальных расплавов) для любых фиксированных x и t .

Рис. 1 иллюстрирует, что полное решение для w содержит информацию о скорости снятия степени метастабильности. Если расплав изначально был переохлажден сильнее (рис. 1, I и 1, II), тогда скорость снятия его переохлаждения также больше (математически это объясняется наличием точки перегиба на рис. 1, II при малых t). С другой стороны, w_2 и w_3 на рис. 1, II и 1, III показывают, что изначально быстрая скорость снятия степени метастабильности замедляется (плато на рис. 1, III) с течением времени, когда замедляется нуклеация и продолжается укрупнение существующих кристаллитов.

Приведенные решения позволяют определить явное выражение для плотности функции распределения кристаллов по размерам непосредственно из выражений (2.11) и (3.1). Учитывая, что максимальный размер кристаллов, появившихся в нулевое время, есть

$$s_m(x(t)) = \frac{\sqrt{1 + 2\alpha_* x(t)} - 1}{\alpha_*}, \quad (3.3)$$

имеем

$$F(x(t), s) = (1 + \alpha_* s) E_1^{-1}(t, s) \exp \left[-\frac{p(1 - E_1^2)}{E_1^2} \right], \quad (3.4)$$

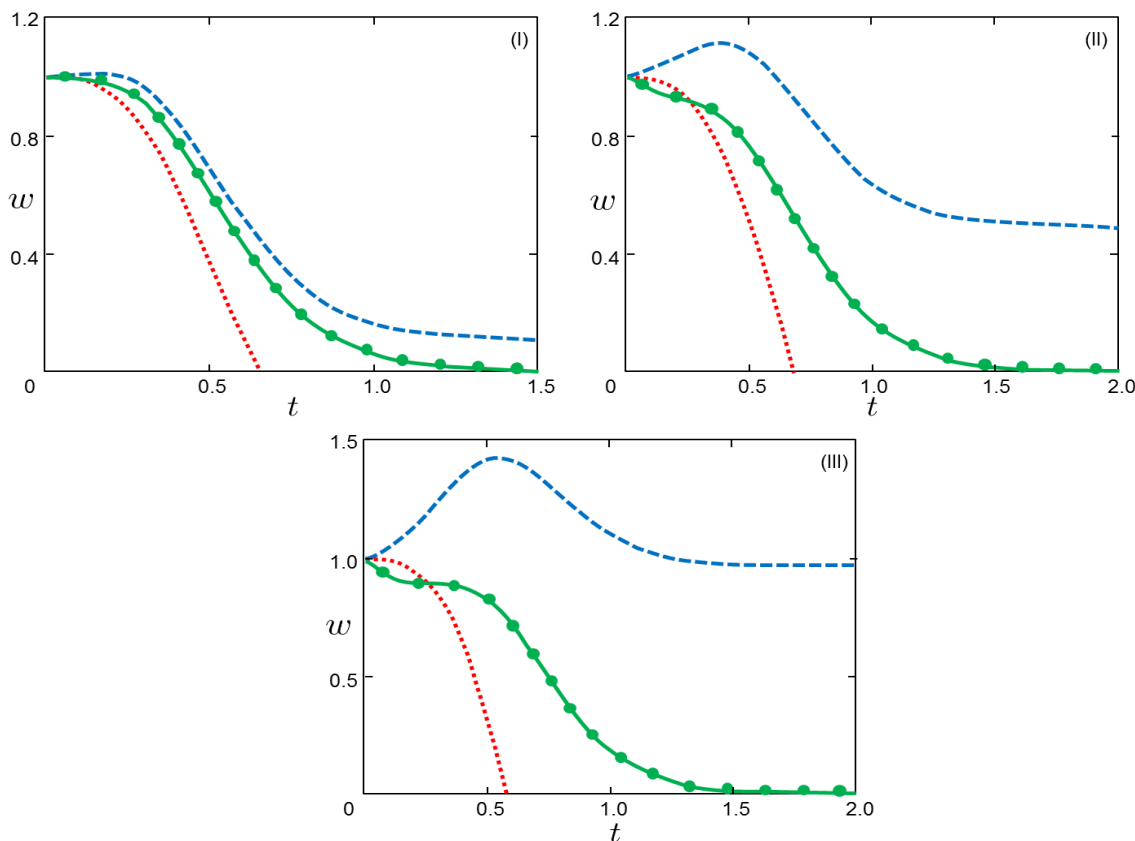


Рис. 1. Безразмерное переохлаждение $w = \Delta\theta/\Delta\theta_0$ в зависимости от безразмерного времени $t = \tau/\tau_0$: (I) WVFZ-кинетика при $\Delta\theta_0 = 373$ К и $p = 66.9$; (II) WVFZ-кинетика при $\Delta\theta_0 = 573$ К и $p = 7.4$; (III) кинетика Майера при $\Delta\theta_0 = 573$ К и $p = 4$. Точечная, штриховая, сплошная линии и символы-«кружки» соответственно обозначают приближения $w_0(t)$, $w_1(t)$, $w_2(t)$ и $w_3(t)$.

$$E_1(x(t), s) = 1 - b_1 \int_0^{x(t) - s - \alpha_* s^2/2} \sum_{k=0}^{\infty} p^{-(k+1)/4} a_k(x) dx.$$

Здесь s ограничено величиной s_m , а $x(t)$ определяется выражением (3.2) в виде обратной функции. Отметим, что выражение (3.3) следует из (2.12) при $\nu = 0$ или из приравнивания нулю аргумента $x(t) - y(s)$ функции Хевисайда в уравнении (2.11).

С учетом первых четырех коэффициентов $a_k(x)$ на рис. 2 продемонстрирована эволюция безразмерной плотности функции распределения F . Хорошо видно, что при увеличении времени появляются слабые точки перегиба. Это объясняется тем, что большая скорость нуклеации характерна для начальной стадии процесса, когда переохлаждение/пересыщение близко к значению $w = 1$. Затем процесс нуклеации сопровождается укрупнением кристаллитов, что уменьшает степень метастабильности системы (уменьшает переохлаждение/пересыщение). Это, в свою очередь, затормаживает интенсивность нуклеации и приводит к появлению точек перегиба на графиках плотности функции распределения. Важно отметить то обстоятельство, что такое поведение ранее наблюдалось экспериментально в работах [29–32].

Важным параметром промежуточной стадии фазовых переходов является общее число кристаллов (число частиц на единицу объема) в метастабильной системе

$$N(x(t)) = \frac{1}{l^3} \int_0^{s_m(x(t))} F(x(t), s) ds, \tag{3.5}$$

где $x(t)$ и $s_m(x)$ определяются формулами (3.2) и (3.3). Другим важным параметром систем

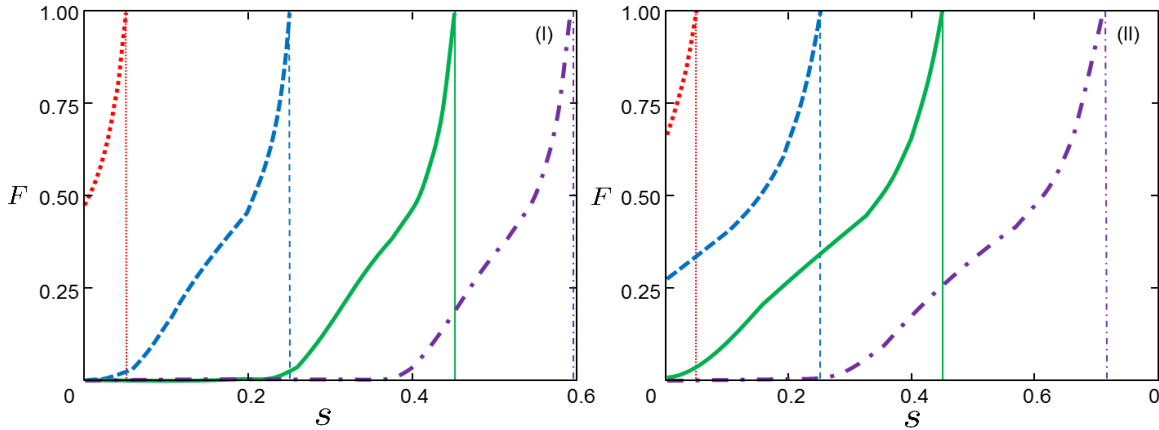


Рис. 2. Безразмерная функция распределения $F(t, s)$ в зависимости от $s = r/l_0$ в различные моменты времени $t = \tau/\tau_0$ для переохлажденных расплавов с WVFZ-кинетикой: (I) $\Delta\theta_0 = 373$ К, $p = 66.9$, $1 - x = 0.05$, $t = 0.05$, $2 - x = 0.25$, $t = 0.254$, $3 - x = 0.45$, $t = 0.503$, $4 - x = 0.591$, $t = 1.513$; (II) $\Delta\theta_0 = 573$ К, $p = 7.4$, $1 - x = 0.05$, $t = 0.051$, $2 - x = 0.25$, $t = 0.263$, $3 - x = 0.45$, $t = 0.496$, $4 - x = 0.71$, $t = 1.95$. Вертикальные линии показывают максимальный размер s_m кристаллов в различные моменты времени. Кривые, обозначенные символом 4, соответствуют времени, когда переохлаждение снято ($w = 0$). Точечные, штриховые, сплошные и штрих-пунктирные линии обозначают параметры системы (1), (2), (3) и (4).

является средний размер кристаллов:

$$\bar{L}(x(t)) = l_0 \int_0^{s_m(x(t))} sF ds \left(\int_0^{s_m(x(t))} F ds \right)^{-1}. \tag{3.6}$$

Выражения (3.5) и (3.6) представляют собой полные решения в параметрическом виде.

Относительные (безразмерные) число кристаллов $n_i(t)$ и средний размер частиц $u_i(t)$, соответствующие i -му приближению решения для функции распределения (3.4), продемонстрированы на рис. 3 (n_i и u_i определены ниже). Легко заметить, что решение быстро сходится так, что приближения n_2 и u_2 практически совпадают с решениями третьего порядка n_3 и u_3 . Важно отметить стабилизацию этих характеристик системы при увеличении времени на промежуточной стадии процесса фазового превращения. Специально подчеркнем, что основные вклады в решения n_0 и u_0 (решения нулевого порядка), ранее найденные в работе [7], дают лишь приближенное качественное представление о поведении решений.

Число кристаллов N_i и средний размер кристаллов \bar{L}_i , соответствующие i -му приближению решения для функции распределения (3.4), имеют вид

$$N_i(x(t)) = \frac{1}{l_0^3} \int_0^{s_m(x(t))} F_i(x(t), s) ds, \quad \bar{L}_i(x(t)) = l_0 \int_0^{s_m(x(t))} sF_i ds \left(\int_0^{s_m(x(t))} F_i ds \right)^{-1},$$

где $i = 0, 1, 2, \dots$ и

$$F_i(x(t), s) = (1 + \alpha_* s) E_{1i}^{-1}(t, s) \exp \left[-\frac{p(1 - E_{1i}^2)}{E_{1i}^2} \right],$$

$$E_{1i}(x(t), s) = 1 - b_1 \int_0^{x(t) - s - \alpha_* s^2/2} \sum_{k=0}^i p^{-(k+1)/4} a_k(x) dx.$$

Относительное число частиц n_i и средний радиус кристаллов u_i , показанные на рис. 3, записываются в виде

$$n_i(x(t)) = \frac{N_i(x(t))}{N_3(x_*)}, \quad u_i(x(t)) = \frac{\bar{L}_i(x(t))}{\bar{L}_3(x_*)}.$$

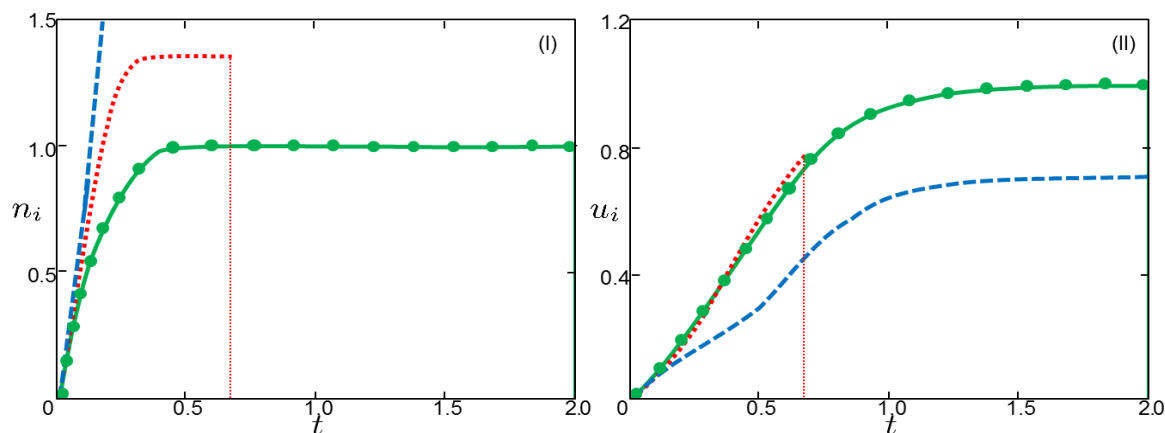


Рис. 3. Безразмерное число кристаллов $n_i = N_i(x)/N_3(x_*)$ (I) и средний размер кристаллов $u_i = \bar{L}_i(x)/\bar{L}_3(x_*)$ (II) в зависимости от безразмерного времени $t = \tau/\tau_0$ в случае переохлажденных расплавов с WVFZ-кинетикой, $\Delta\theta_0 = 573$ К, $p = 7.4$. Вертикальные линии обозначают время процесса, когда переохлаждение полностью снято ($w = 0$, $x = x_*$, $t = t_*$). Точечная, штриховая, сплошная линии и символы-«кружки» соответственно обозначают нулевое, первое, второе и третье приближения.

Здесь параметр x_* соответствует времени t_* , когда переохлаждение/пересыщение системы полностью снято ($w = 0$). Эта параметрическая зависимость определяется выражением (3.2), где $t_* = t(x_*)$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Avrami M. Granulation, phase change, and microstructure kinetics of phase change. III // The Journal of Chemical Physics. 1941. Vol. 9. P. 177–184.
2. Aastuen D.J.W., Clark N.A., Swindal J.C., Muzny C.D. Determination of the colloidal crystal nucleation rate density // Phase Transitions. 1990. Vol. 21. P. 139–155.
3. Binder K., Stauffer D. Statistical theory of nucleation, condensation and coagulation // Advances in Physics. 1976. Vol. 25. P. 343–396.
4. Langer J.S., Schwartz A.J. Kinetics of nucleation in near-critical fluids // Physical Review A. 1980. Vol. 21. P. 948–958.
5. Shneidman V.A. Transient nucleation with a monotonically changing barrier // Physical Review E. 2010. Vol. 82. P. 031603.
6. Shneidman V.A. Time-dependent distributions in self-quenching nucleation // Physical Review E. 2011. Vol. 84. P. 031602.
7. Buyevich Yu.A., Mansurov V.V. Kinetics of the intermediate stage of phase transition in batch crystallization // Journal of Crystal Growth. 1990. Vol. 104. P. 861–867.
8. Buyevich Yu.A., Ivanov A.O. Kinetics of phase separation in colloids II. Non-linear evolution of a metastable colloid // Physica A: Statistical Mechanics and its Applications. 1993. Vol. 193. P. 221–240.
9. Ivanov A.O., Zubarev A.Yu. Non-linear evolution of a system of elongated droplike aggregates in a metastable magnetic fluid // Physica A: Statistical Mechanics and its Applications. 1998. Vol. 251. P. 348–367.
10. Barlow D.A. Theory of the intermediate stage of crystal growth with applications to protein crystallization // Journal of Crystal Growth. 2009. Vol. 311. P. 2480–2483.
11. Barlow D.A., Baird J.K., Su C.-H. Theory of the von Weimarn rules governing the average size of crystals precipitated from a supersaturated solution // Journal of Crystal Growth. 2004. Vol. 264. P. 417–423.
12. Volmer M., Weber A. Keimbildung in übersättigten Gebilden // Z. Physik. Chem. 1926. Vol. 119. P. 277–301.
13. Zel'dovich J.B. On the theory of formation of new phases: cavitation // Journal of Experimental and Theoretical Physics. 1942. Vol. 12. P. 525–538.
14. Lifshitz E.M., Pitaevskii L.P. Physical kinetics. Oxford: Pergamon Press, 1981. 452 p.
15. Landau L.D., Lifshitz E.M. Statistical physics. Oxford: Pergamon Press, 1980. 563 p.
16. Mullin J.W. Crystallization. London: Butterworths, 1972. 471 p.

17. Gherras N., Fevotte G. Comparison between approaches for the experimental determination of metastable zone width: A case study of the batch cooling crystallization of ammonium oxalate in water // Journal of Crystal Growth. 2012. Vol. 342. P. 88–98.
18. Thompson C.V., Spaepen F. Homogeneous crystal nucleation in binary metallic melts // Acta Metallurgica. 1983. Vol. 31. P. 2021–2027.
19. Buyevich Yu.A., Alexandrov D.V., Mansurov V.V. Macrokinetics of crystallization. New York: Begell House, 2001. 183 p.
20. Chernov A.A. Modern crystallography III. Berlin–Heidelberg: Springer, 1984. 517 p.
21. Kelton K.F., Greer A.L. Nucleation in condensed matter: applications in materials and biology. Amsterdam: Elsevier, 2010. 756 p.
22. Nguyen T.N.P., Kim K.-J. Kinetic study on hemipenta hydrate risedronate monosodium in batch crystallization by cooling mode // International Journal of Pharmaceutics. 2008. Vol. 364. P. 1–8.
23. Randolph A., Larson M. Theory of particulate processes. New York: Academic Press, 1988. 268 p.
24. Nývlt J., Söhnel O., Matuchova M., Broul M. The kinetics of industrial crystallization. Amsterdam: Elsevier, 1985. 350 p.
25. Федорюк М.В. Асимптотика: интегралы и ряды. М.: Наука, 1977. 544 с.
26. Скрипов В.П. Метастабильная жидкость. М.: Наука, 1972. 312 с.
27. Porter D.A., Easterling K.E. Phase transformations in metals and alloys. New York: Springer, 1992. 514 p.
28. Hamza M.A., Berge B., Mikosch W., Rühl E. Homogeneous nucleation of supersaturated KCl-solutions from single levitated microdroplets // Physical Chemistry Chemical Physics. 2004. Vol. 6. P. 3484–3489.
29. Janse A.H. Nucleation and crystal growth in batch crystallizers. Delft: Delft University of Technology, 1977. 194 p.
30. Pot A. Industrial sucrose crystallization. Delft: Delft University of Technology, 1980. 299 p.
31. Leubner I.H. Balanced nucleation and growth model for controlled crystal size distribution // Journal of Dispersion Science and Technology. 2002. Vol. 23. P. 577–590.
32. Hanhoun M., Montastruc L., Azzaro-Pantel C., Biscans B., Frèche M., Pibouleau L. Simultaneous determination of nucleation and crystal growth kinetics of struvite using a thermodynamic modeling approach // Chemical Engineering Journal. 2013. Vol. 215–216. P. 903–912.

Поступила в редакцию 23.05.2016

Александров Дмитрий Валерьевич, д. ф.-м. н., профессор, кафедра математической физики, лаборатория многомасштабного математического моделирования, Уральский федеральный университет, 620000, Россия, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51.
E-mail: dmitri.alexandrov@urfu.ru

Малыгин Алексей Павлович, к. ф.-м. н., доцент, кафедра математической физики, лаборатория многомасштабного математического моделирования, Уральский федеральный университет, 620000, Россия, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51.
E-mail: alexey.malygin@urfu.ru

Сухачёв Илья Сергеевич, магистрант, Институт математики и компьютерных наук, Уральский федеральный университет, 620000, Россия, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51.
E-mail: lifeandfree@gmail.com

Александрова Ирина Владимировна, лаборант-исследователь, лаборатория математического моделирования физико-химических процессов в многофазных средах, Уральский федеральный университет, 620000, Россия, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51.
E-mail: irinaalexandrova@bk.ru

D. V. Alexandrov, A. P. Malygin, I. S. Sukhachev, I. V. Alexandrova

Nucleation and growth of a new phase at the intermediate stage of phase transitions in metastable solutions and melts

Keywords: nucleation, kinetics, solid phase growth, analytical solutions.

MSC: 80A20, 80A22

A complete analytical solution of an integro-differential model, which describes the intermediate stage of phase transitions in one-component melts and solutions without allowance for fluctuations in the crystal growth rates, is found. An exact analytical solution of the kinetic equation is determined within the framework of this model. The density of distribution function of crystals in sizes is found. An integro-differential equation for the system metastability level (for its supercooling/supersaturation) is derived for different kinetic mechanisms of particle nucleation. A complete analytical solution of this equation is constructed on the basis of saddle-point method for the Laplace-type integral (steepest descent method). Four approximations of the analytical solution are analyzed and its convergence is shown. The kinetic mechanisms of Weber–Volmer–Frenkel–Zel'dovich and Meirs are studied. A transient behavior of the number of particles and the mean crystal size is determined for supercooled melts.

REFERENCES

1. Avrami M. Granulation, phase change, and microstructure kinetics of phase change. III, *The Journal of Chemical Physics*, 1941, vol. 9, pp. 177–184.
2. Aastuen D.J.W., Clark N.A., Swindal J.C., Muzny C.D. Determination of the colloidal crystal nucleation rate density, *Phase Transitions*, 1990, vol. 21, pp. 139–155.
3. Binder K., Stauffer D. Statistical theory of nucleation, condensation and coagulation, *Advances in Physics*, 1976, vol. 25, pp. 343–396.
4. Langer J.S., Schwartz A.J. Kinetics of nucleation in near-critical fluids, *Physical Review A*, 1980, vol. 21, pp. 948–958.
5. Shneidman V.A. Transient nucleation with a monotonically changing barrier, *Physical Review E*, 2010, vol. 82, pp. 031603.
6. Shneidman V.A. Time-dependent distributions in self-quenching nucleation, *Physical Review E*, 2011, vol. 84, pp. 031602.
7. Buyevich Yu.A., Mansurov V.V. Kinetics of the intermediate stage of phase transition in batch crystallization, *Journal of Crystal Growth*, 1990, vol. 104, pp. 861–867.
8. Buyevich Yu.A., Ivanov A.O. Kinetics of phase separation in colloids II. Non-linear evolution of a metastable colloid, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 1993, vol. 193, pp. 221–240.
9. Ivanov A.O., Zubarev A.Yu. Non-linear evolution of a system of elongated droplike aggregates in a metastable magnetic fluid, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 1998, vol. 251, pp. 348–367.
10. Barlow D.A. Theory of the intermediate stage of crystal growth with applications to protein crystallization, *Journal of Crystal Growth*, 2009, vol. 311, pp. 2480–2483.
11. Barlow D.A., Baird J.K., Su C.-H. Theory of the von Weimarn rules governing the average size of crystals precipitated from a supersaturated solution, *Journal of Crystal Growth*, 2004, vol. 264, pp. 417–423.
12. Volmer M., Weber A. Keimbildung in übersättigten Gebilden, *Z. Physik. Chem.*, 1926, vol. 119, pp. 277–301.
13. Zel'dovich J.B. On the theory of formation of new phases: cavitation, *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 1942, vol. 12, pp. 525–538.
14. Lifshitz E.M., Pitaevskii L.P. *Physical kinetics*, Oxford: Pergamon Press, 1981, 452 p.
15. Landau L.D., Lifshitz E.M. *Statistical physics*, Oxford: Pergamon Press, 1980, 563 p.
16. Mullin J.W. *Crystallization*, London: Butterworths, 1972, 471 p.
17. Gherras N., Fevotte G. Comparison between approaches for the experimental determination of metastable zone width: A case study of the batch cooling crystallization of ammonium oxalate in water, *Journal of Crystal Growth*, 2012, vol. 342, pp. 88–98.
18. Thompson C.V., Spaepen F. Homogeneous crystal nucleation in binary metallic melts, *Acta Metallurgica*, 1983, vol. 31, pp. 2021–2027.
19. Buyevich Yu.A., Alexandrov D.V., Mansurov V.V. *Macrokinetics of crystallization*, New York: Begell House, 2001, 183 p.
20. Chernov A.A. *Modern crystallography III*, Berlin–Heidelberg: Springer, 1984, 517 p.
21. Kelton K.F., Greer A.L. *Nucleation in condensed matter: applications in materials and biology*, Amsterdam: Elsevier, 2010, 756 p.
22. Nguyen T.N.P., Kim K.-J. Kinetic study on hemipenta hydrate risedronate monosodium in batch crystallization by cooling mode, *International Journal of Pharmaceutics*, 2008, vol. 364, pp. 1–8.
23. Randolph A., Larson M. *Theory of particulate processes*, New York: Academic Press, 1988, 268 p.
24. Nývlt J., Söhnel O., Matuchova M., Broul M. *The kinetics of industrial crystallization*, Amsterdam: Elsevier, 1985, 350 p.

25. Fedoryuk M.V. *Asimptotika: integraly i ryady* (Asymptotics: integrals and series), Moscow: Nauka, 1977, 544 p.
26. Skripov V.P. *Metastable liquids*, New York: Wiley, 1974. 272 p.
27. Porter D.A., Easterling K.E. *Phase transformations in metals and alloys*, New York: Springer, 1992, 514 p.
28. Hamza M.A., Berge B., Mikosch W., Rühl E. Homogeneous nucleation of supersaturated KCl-solutions from single levitated microdroplets, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2004, vol. 6, pp. 3484–3489.
29. Janse A.H. *Nucleation and crystal growth in batch crystallizers*, Delft: Delft University of Technology, 1977, 194 p.
30. Pot A. *Industrial sucrose crystallization*, Delft: Delft University of Technology, 1980, 299 p.
31. Leubner I.H. Balanced nucleation and growth model for controlled crystal size distribution, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2002, vol. 23, pp. 577–590.
32. Hanhoun M., Montastruc L., Azzaro-Pantel C., Biscans B., Frèche M., Pibouleau L. Simultaneous determination of nucleation and crystal growth kinetics of struvite using a thermodynamic modeling approach, *Chemical Engineering Journal*, 2013, vol. 215–216, pp. 903–912.

Received 23.05.2016

Alexandrov Dmitri Valer'evich, Doctor of Physics and Mathematics, Professor, Department of Mathematical Physics, Laboratory of Multi-Scale Mathematical Modeling, Ural Federal University, pr. Lenina, 51, Yekaterinburg, 620000, Russia.

E-mail: dmitri.alexandrov@urfu.ru

Malygin Alexey Pavlovich, Candidate of Physics and Mathematics, Associate Professor, Department of Mathematical Physics, Laboratory of Multi-Scale Mathematical Modeling, Ural Federal University, pr. Lenina, 51, Yekaterinburg, 620000, Russia.

E-mail: alexey.malygin@urfu.ru

Sukhachev Il'ya Sergeevich, Master Student, Institute of Mathematics and Computer Science, Ural Federal University, pr. Lenina, 51, Yekaterinburg, 620000, Russia.

E-mail: lifeandfree@gmail.com

Alexandrova Irina Vladimirovna, Laboratory Research Assistant, Laboratory of Mathematical Modeling of Physical and Chemical Processes in Multiphase Media, Ural Federal University, pr. Lenina, 51, Yekaterinburg, 620000, Russia.

E-mail: irinaalexandrova@bk.ru