

УДК 536.421.4

К ТЕОРИИ НЕСТАЦИОНАРНОГО РОСТА СФЕРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ ИЗ ПЕРЕОХЛАЖДЕННЫХ РАСПЛАВОВ И ПЕРЕСЫЩЕННЫХ РАСТВОРОВ

© 2019 г. Д. В. Александров^{а, *}, И. В. Александрова^а, А. А. Иванов^а,
А. П. Малыгин^а, И. О. Стародумов^а, Л. В. Торопова^а

^аУральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, кафедра теоретической
и математической физики, Лаборатория многомасштабного математического моделирования,
ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

*e-mail: dmitri.alexandrov@urfu.ru

Поступила в редакцию 29.07.2018

После доработки 05.09.2018

Принята к публикации 10.09.2018

В работе излагается теория нестационарного роста сферических кристаллов в переохлажденных расплавах и пересыщенных растворах. С помощью методов дифференциальных рядов, разложения неизвестных функций по малому параметру и применения интегрального преобразования Лапласа—Карсона определены первые две поправки к фундаментальному вкладу в закон для скорости роста кристаллов. Показано, что найденные поправки существенно изменяют скорости роста сферических кристаллов в метастабильных жидкостях.

Ключевые слова: фазовые переходы, рост кристаллов, метастабильная жидкость.

DOI: 10.1134/S0235010619030022

ВВЕДЕНИЕ

Особенности процесса нуклеации и роста кристаллов из метастабильной жидкости (переохлажденного расплава или пересыщенного раствора) определяют динамику полидисперсного ансамбля частиц на различных стадиях протекания фазового превращения, а также микроструктуру затвердевших материалов [1–6]. Фазовый переход в метастабильной системе может быть условно подразделен на несколько взаимосвязанных стадий, отличающихся друг от друга доминирующей ролью тех или иных физических механизмов или процессов [7]. На начальной стадии система переохлаждена или пересыщена, зародившихся кристаллитов достаточно мало и они практически не изменяют ее степень метастабильности (переохлаждение или пересыщение). На промежуточной стадии интенсивно происходят процессы нуклеации и роста зародышей, приводящие к частичной компенсации переохлаждения или пересыщения системы за счет выделяющейся скрытой теплоты кристаллизации или за счет механизма поглощения примеси [8–11]. На заключительной стадии рост частиц уже нельзя рассматривать независимым от соседних частиц. Это приводит к необходимости рассмотрения процессов коалесценции (оствальдова созревания), коагуляции (агломерации) и фрагментации (дезинтеграции) эволюционирующих частиц или агрегатов новой фазы [12–24]. Кроме вышеуказанных особенностей важное влияние оказывают механизмы отвода кристаллов, притока примеси или отвода тепла в случае кристаллизаторов [25–27], полимеризация при совместном протекании фазового превращения и полимеризации частиц [28], наличие выталкивающей силы, действующей на частицы со стороны жидкости [29], присутствие внешнего электромагнитного поля [30] и т.п.

Обычно при описании процесса фазового превращения на промежуточной стадии используют квазистационарный закон роста для сферических частиц

$$\frac{dR}{dt} = \frac{\beta_* \Delta T}{1 + \beta_* q_T R}, \quad \frac{dR}{dt} = \frac{\beta_* \Delta C}{1 + \beta_* q_C R} \quad (1)$$

или эмпирическую формулу [31, 32]

$$\frac{dR}{dt} = \beta_* (\Delta T)^g, \quad \frac{dR}{dt} = \beta_* (\Delta C)^g. \quad (2)$$

Первые выражения в формулах (1) и (2) выполняются для переохлажденных расплавов, а вторые – для пересыщенных растворов. Здесь введены следующие обозначения: R – радиус растущей частицы, t – время, β_* – кинетический коэффициент, ΔT – переохлаждение, ΔC – пересыщение, $q_T = L_V / \lambda_l$, $q_C = C_p (k_0 - 1) / D$, L_V – скрытая теплота фазового превращения, λ_l – коэффициент теплопроводности, C_p – концентрация насыщения раствора, k_0 – коэффициент распределения примеси, D – коэффициент диффузии примеси, g – эмпирическая постоянная. Отметим, что выражения (1) и (2) являются решением стационарных уравнений теплопроводности и диффузии примеси [5, 33]. Однако на промежуточной стадии фазового перехода идет интенсивная нуклеация и частицы растут в условиях сильных переохлаждений (пересыщений). В таких условиях существенны флуктуации в скоростях роста зародышей, приводящие к временным изменениям полей температуры и концентрации примеси. Поэтому считать стационарными температурное и концентрационное поля вокруг растущих кристаллитов не является правильным. Это обстоятельство приводит к необходимости отыскания нестационарных решений соответствующих задач с подвижными границами, описывающих рост сферических кристаллов в переохлажденных расплавах и пересыщенных растворах. Найденные из решения этих задач нестационарные законы роста кристаллов затем должны быть подставлены в уравнение Фоккера–Планка (Fokker–Planck) для отыскания функции распределения кристаллов по размерам.

Настоящая работа посвящена вопросу определения скорости роста кристаллитов в метастабильной жидкости. Сначала дается вывод часто используемых законов роста (1), следующих из решения стационарных уравнений переноса тепла и массы. Затем излагается теория, позволяющая построить решение нестационарной задачи с помощью метода дифференциальных рядов и преобразования Лапласа–Карсона (Laplace–Carson).

РОСТ КРИСТАЛЛОВ В СТАЦИОНАРНЫХ ПОЛЯХ ТЕМПЕРАТУРЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ ПРИМЕСИ

Сферические кристаллы в тепловом поле

Рассмотрим рост сферического кристалла радиуса $R(t)$ в переохлажденном расплаве, описываемый стационарным уравнением теплопроводности в сферической системе координат

$$\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r} = 0, \quad r > R(t), \quad (3)$$

где r – радиальная координата, а T – температура в расплаве. Тепловой поток на поверхности сферического зародыша, а также разность температур (T_p – температура фазового перехода) определяют его скорость роста

$$\frac{dR}{dt} = -\frac{\lambda_l}{L_V} \frac{\partial T}{\partial r} = \beta_* (T_p - T), \quad r = R(t). \quad (4)$$

Температура T_l вдали от растущего кристалла считается заданной, т.е.

$$T \rightarrow T_l, \quad r/R(t) \gg 1. \quad (5)$$

Интегрирование уравнения (3) и последующая подстановка решения в граничные условия (4) и (5) определяют поле температуры и скорость роста зародыша в виде

$$T(r, t) = T_l + \frac{q_T \beta_* (T_p - T_l) R^2(t)}{1 + \beta_* q_T R(t)} \frac{1}{r}, \quad r > R(t); \quad \frac{dR}{dt} = \frac{\beta_* (T_p - T_l)}{1 + \beta_* q_T R}. \quad (6)$$

Вводя обозначение $\Delta T = T_p - T_l$ легко заметить, что скорости роста (1) и (6) совпадают.

Сферические кристаллы в концентрационном поле

Рассмотрим теперь рост сферического зародыша в концентрационном поле, создаваемом перераспределением растворенной примеси в растворе (при $r > R(t)$). Концентрационное поле C вокруг кристалла будем описывать стационарным уравнением диффузии примеси

$$\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} = 0, \quad r > R(t). \quad (7)$$

Поток массы примеси и разность концентраций определяют граничные условия на поверхности кристалла

$$(1 - k_0) C \frac{dR}{dt} + D \frac{\partial C}{\partial r} = 0, \quad \frac{dR}{dt} = \beta_* (C - C_p), \quad r = R(t). \quad (8)$$

Концентрация примеси вдали от растущей поверхности зародыша считается заданной

$$C \rightarrow C_l, \quad r/R(t) \gg 1. \quad (9)$$

Подставляя решение уравнения (7) в граничные условия (8) и (9) можно получить уравнение для отыскания $R' = dR/dt$. Поскольку рост зародышей в приближении стационарного уравнения диффузии (7) считается медленным, в полученном уравнении можно пренебречь квадратичным членом (членом, пропорциональным R^2) и определить распределение концентрации и скорость роста частиц в виде

$$C(r, t) = C_l - \frac{\beta_* q_C (C_l - C_p) R^2}{(1 + \beta_* q_C R) r}, \quad r > R(t); \quad \frac{dR}{dt} = \frac{\beta_* (C_l - C_p)}{1 + \beta_* q_C R}. \quad (10)$$

Если ввести пересыщение $\Delta C = C_l - C_p$, то скорость роста зародышей (10) совпадет со скоростью роста (1).

Сферические кристаллы в тепловом и концентрационном поле

Рассмотрим сейчас задачу о росте сферического зародыша в переохлажденном бинарном расплаве. Поля температуры и концентрации примеси вокруг растущего кристалла будем описывать стационарными уравнениями (3) и (7). Граничные условия на поверхности кристалла принимают вид

$$\frac{dR}{dt} = -\frac{\lambda_l}{L_v} \frac{\partial T}{\partial r} = \beta_* (T_p(C) - T) = \frac{D}{(k_0 - 1)C} \frac{\partial C}{\partial r}, \quad r = R(t). \quad (11)$$

В граничном условии (11) температура фазового перехода $T_p(C)$ зависит от концентрации примеси в соответствии с уравнением ликвидус $T_p(C) = T_* - mC$, где T_* и m обозначают температуру фазового перехода чистого вещества и наклон линии ликвидус. Вдали от кристалла температуру и концентрацию примеси считаем заданными (условия (5) и (9)).

Решение уравнений (3) и (7) с граничными условиями (5), (9) и (11) определяет скорость роста сферического зародыша в виде

$$\frac{dR}{dt} = \frac{\beta_* \bar{T}}{1 + \beta_* q_T R}, \quad (12)$$

где \bar{T} при $r = R(t)$ удовлетворяет квадратному уравнению

$$A \bar{T}^2 - [A(T_* - T_l) + T_*] \bar{T} + T_* (T_* - T_l - mC_l) = 0, \quad A = \frac{(1 - k_0) \beta_* R T_*}{D(1 + \beta_* q_T R)}.$$

Оценки, выполненные для металлических сплавов [34–39], показывают, что $A \ll 1$ для R не превосходящим по порядку величины $10^{-3} - 10^{-2}$ метра. Приведенное уравнение на \bar{T} теперь можно линеаризовать и получить, что $\bar{T} \approx T_* - T_l - mC_l = \Delta T$. Подставляя теперь это равенство в скорость роста (12), имеем

$$\frac{dR}{dt} = \frac{\beta_* \Delta T}{1 + \beta_* q_T R}. \quad (13)$$

Специально отметим, что в законе роста (13) стоит переохлаждение ΔT бинарной системы.

Важно подчеркнуть, что законы роста (6), (10) и (13) переходят в так называемый кинетический режим роста кристаллов при $\beta_* q_T R \ll 1$ и $\beta_* q_C R \ll 1$ [5].

РОСТ КРИСТАЛЛОВ В НЕСТАЦИОНАРНЫХ ПОЛЯХ ТЕМПЕРАТУРЫ И КОНЦЕНТРАЦИИ ПРИМЕСИ

Поскольку в реальных процессах при росте кристаллов происходит выделение скрытой теплоты кристаллизации и/или вытеснение растворенной примеси, задачу о росте изолированного зародыша необходимо решать с учетом нестационарного теплового (концентрационного) поля вокруг него. Ниже рассмотрим такой рост сферических кристаллов в тепловой и концентрационной постановках.

Сферические кристаллы в нестационарном тепловом поле

Окружим растущий сферический зародыш радиуса $R(t)$ эквивалентной сферой радиуса R_e . Для простоты рассуждений будем пренебрегать критическим радиусом нуклеирующих зародышей. Распределение температуры в жидкости, окружающей растущий кристалл, описывается нестационарным уравнением теплопроводности

$$\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r} = \frac{1}{a} \frac{\partial T}{\partial t}, \quad R(t) < r < R_e, \quad (14)$$

где a — коэффициент температуропроводности.

Граничные условия на межфазной поверхности $r = R(t)$ и на поверхности эквивалентной сферы $r = R_e$ имеют вид

$$\frac{dR}{dt} = -\frac{\lambda_l}{L_V} \frac{\partial T}{\partial r} = \beta_* (T_p - T), \quad r = R(t); \quad \frac{\partial T}{\partial r} = 0, \quad r = R_e. \quad (15)$$

Последнее условие отражает отсутствие теплового потока через поверхность эквивалентной сферы.

Для удобства решения задачи введем следующие безразмерные переменные:

$$\rho = \frac{r}{R_e}, \quad \tau = \frac{at}{R_e^2}, \quad \rho_0(\tau) = \frac{R(t)}{R_e}. \quad (16)$$

Задача (14), (15) в безразмерных переменных (16) имеет вид

$$\frac{\partial^2 T}{\partial \rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{\partial T}{\partial \rho} = \frac{\partial T}{\partial \tau}, \quad \rho_0(\tau) < \rho < 1, \quad (17)$$

$$\frac{d\rho_0}{d\tau} = -\Lambda \frac{\partial T}{\partial \rho} = \tilde{\beta}_* (T_p - T), \quad \rho = \rho_0(\tau); \quad \frac{\partial T}{\partial \rho} = 0, \quad \rho = 1, \quad (18)$$

где $\Lambda = \lambda_l / (L_V a)$, $\tilde{\beta}_* = R_e \beta_* / a$, а ρ и τ – безразмерные координата и время.

Решение уравнения (17), удовлетворяющее последнему граничному условию (18), имеет вид [40]

$$T(\rho, \tau) = \frac{1}{\rho} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(1-\rho)^{2n}}{(2n)!} \left(1 - \frac{1-\rho}{2n+1}\right) \frac{d^n B(\tau)}{d\tau^n}, \quad (19)$$

где $B(\tau) = T(1, \tau)$.

Подстановка решения (19) в граничные условия (18) при $\rho = \rho_0(\tau)$ приводит к двум уравнениям для определения $\rho_0(\tau)$ и $B(\tau)$

$$\rho_0 \frac{d\rho_0}{d\tau} = \rho_0 \beta(\tau) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1-\rho_0)^{2n}}{(2n)!} \left(1 - \frac{1-\rho_0}{2n+1}\right) \frac{d^n \beta(\tau)}{d\tau^n}, \quad (20)$$

$$(P\rho_0 + 1) \frac{d\rho_0}{d\tau} = \beta(\tau) - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1-\rho_0)^{2n-1}}{(2n-1)!} \left(1 - \frac{1-\rho_0}{2n}\right) \frac{d^n \beta(\tau)}{d\tau^n}, \quad (21)$$

где $\beta(\tau) = [T_p - B(\tau)] \tilde{\beta}_*$, а $P = \tilde{\beta}_* / \Lambda$.

Далее обозначая $\beta_0 = \beta(0)$ и оценивая параметр $\beta_0 \ll 1$ [5], ищем решение системы (20) и (21) в рядах по малому параметру β_0

$$\rho_0(\tau) = \beta_0 \varphi_1(\tau) + \beta_0^2 \varphi_2(\tau) + \dots, \quad \beta(\tau) = \beta_0 \psi_1(\tau) + \beta_0^2 \psi_2(\tau) + \dots \quad (22)$$

Далее подставляя разложения (22) в уравнения (20) и (21) и приравнивая коэффициенты при одинаковых степенях β_0 , получаем

$$\varphi_1 = \tau, \quad \psi_1 = 1, \quad \varphi_2 = -\frac{P\tau^2}{2}, \quad \psi_2 = 0, \quad \varphi_j(0) = 0, \quad \psi_j(0) = 0, \quad j \geq 2. \quad (23)$$

Функции $\varphi_3(\tau)$ и $\psi_3(\tau)$ находятся из следующей системы

$$-P\tau^2 = \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{1}{(2n)!} - \frac{1}{(2n+1)!} \right] \frac{d^n \psi_3}{d\tau^n}, \quad (24)$$

$$\frac{d\varphi_3}{d\tau} - \frac{3}{2}P^2\tau^2 = \psi_3 - \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{1}{(2n-1)!} - \frac{1}{(2n)!} \right] \frac{d^n \psi_3}{d\tau^n}. \quad (25)$$

Далее применяя преобразование Лапласа–Карсона к системе (24), (25) и учитывая, что

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{s^n}{(2n)!} = \cosh\sqrt{s} - 1, \quad \sum_{n=1}^{\infty} \frac{s^n}{(2n+1)!} = \frac{\sinh\sqrt{s}}{\sqrt{s}} - 1, \quad \sum_{n=1}^{\infty} \frac{s^n}{(2n-1)!} = \sqrt{s} \cdot \sinh\sqrt{s},$$

получаем

$$\varphi_3^*(s) = \frac{3P^2}{s^3} + \frac{2P(\sqrt{s} \cdot \sinh\sqrt{s} - \cosh\sqrt{s})}{s^{5/2}(\sqrt{s} \cdot \cosh\sqrt{s} - \sinh\sqrt{s})}, \quad (26)$$

$$\psi_3^*(s) = \frac{2P}{s^{3/2}(\sqrt{s} \cdot \cosh\sqrt{s} - \sinh\sqrt{s})}, \quad (27)$$

где s – переменная Лапласа–Карсона, а индекс * обозначает преобразование Лапласа–Карсона.

Для отыскания оригиналов изображений (26) и (27) преобразуем их правые части следующим образом

$$\frac{\sqrt{s} \cdot \sinh\sqrt{s} - \cosh\sqrt{s}}{s^{5/2}(\sqrt{s} \cdot \cosh\sqrt{s} - \sinh\sqrt{s})} = -\frac{1}{s^2} + \frac{1}{s} \Phi_1^*(s) \Phi_2^*(s),$$

$$\frac{1}{s^{3/2}(\sqrt{s} \cdot \cosh\sqrt{s} - \sinh\sqrt{s})} = \frac{1}{s} \Psi_1^*(s) \Psi_2^*(s),$$

где

$$\Phi_1^*(s) = \frac{1}{s} - \frac{1}{s^2}, \quad \Phi_2^*(s) = \frac{\cosh\sqrt{s}}{\cosh\sqrt{s} - \sinh\sqrt{s}/\sqrt{s}},$$

$$\Psi_1^*(s) = \frac{1}{s^2}, \quad \Psi_2^*(s) = \frac{s^{3/2}}{\sqrt{s} \cdot \cosh\sqrt{s} - \sinh\sqrt{s}}.$$

Далее учитывая обращения изображений [40, 41]

$$\frac{1}{s^n} \rightarrow \frac{\tau^n}{n!}, \quad \Phi_2^* \rightarrow \frac{6}{5} + 2 \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\exp(s_k \tau)}{s_k}, \quad \Psi_2^* \rightarrow 3 + 2 \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\sqrt{s_k} \exp(s_k \tau)}{\sinh\sqrt{s_k}}, \quad (28)$$

где s_k являются корнями трансцендентного уравнения

$$\sqrt{s_k} \cosh\sqrt{s_k} - \sinh\sqrt{s_k} = 0,$$

получаем

$$\varphi_3(\tau) = \frac{P^2 \tau^3}{2} + 2P \left[\frac{\tau^2}{10} - \frac{\tau^3}{5} - 2 \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\nu_k(\tau)}{\mu_k^2} \right], \quad (29)$$

$$\psi_3(\tau) = 2P \sum_{k=1}^{\infty} \frac{2\exp(-\mu_k^2\tau) + 2\mu_k^2\tau - \mu_k^4\tau^2 - 2}{\mu_k^5 \sin(\mu_k)} - P\tau^3, \quad (30)$$

где $\sqrt{s_k} = i\mu_k$, а коэффициенты μ_k удовлетворяют характеристическому уравнению $\mu_k \cos(\mu_k) = \sin(\mu_k)$ и

$$v_k = \frac{1}{\mu_k} \left[\mu_k^2\tau - 1 + \exp(-\mu_k^2\tau) \right] - \frac{1}{\mu_k^6} \left[1 + \frac{\mu_k^4\tau^2}{2} - \mu_k^2\tau - \exp(-\mu_k^2\tau) \right].$$

Подставляя теперь решения ϕ_j и ψ_j из (23), (29) и (30) в разложения (22), получаем решение задачи в безразмерных переменных

$$\rho_0(\tau) = \beta_0\tau - \frac{\beta_0^2 P\tau^2}{2} + \beta_0^3 \phi_3(\tau), \quad \beta(\tau) = \beta_0 + \beta_0^3 \psi_3(\tau). \quad (31)$$

Переписывая теперь радиус кристаллов в размерных переменных с помощью формул (16), получаем (здесь переохлаждение $\Delta = T_p - T(1, 0)$)

$$R(t) = \beta_* \Delta t - \frac{\beta_*^3 \Delta^2 t^2}{2a\Lambda} + \frac{\beta_*^5 \Delta^3 t^3}{2a^2 \Lambda^2} + \frac{2\beta_*^4 \Delta^3 R_e^5}{a^4 \Lambda} \left[\frac{a^2 t^2}{10R_e^4} - \frac{a^3 t^3}{5R_e^6} - 2 \sum_{k=1}^{\infty} \frac{v_k(t)}{\mu_k^2} \right], \quad (32)$$

где $v_k(t)$ определяется соотношением

$$v_k(t) = \frac{1}{\mu_k} \left(1 + \frac{1}{\mu_k} \right) \left\{ \frac{at}{R_e^2} + \frac{1}{\mu_k} \left[\exp\left(-\frac{\mu_k^2 at}{R_e^2}\right) - 1 \right] \right\} - \frac{a^2 t^2}{2\mu_k^2 R_e^4}.$$

Скорость роста кристаллов $V(t) = dR/dt$ находится дифференцированием функции (32)

$$V(t) = \beta_* \Delta - \frac{\beta_*^3 \Delta^2 t}{a\Lambda} + \frac{3\beta_*^5 \Delta^3 t^2}{2a^2 \Lambda^2} + \frac{2\beta_*^4 \Delta^3 R_e^5}{a^4 \Lambda} \left[\frac{a^2 t}{5R_e^4} - \frac{3a^3 t^2}{5R_e^6} - 2 \sum_{k=1}^{\infty} \frac{v'_k(t)}{\mu_k^2} \right]. \quad (33)$$

Отметим, что первые два слагаемых в правых частях выражений (32) и (33) соответствуют основному вкладу и главной поправке разложения по малому параметру. Учитывая это выпишем сейчас основной вклад с главной поправкой в виде

$$R(t) = \beta_* \Delta t \left(1 - \frac{\beta_*^2 \Delta t}{2a\Lambda} \right), \quad V(t) = \beta_* \Delta \left(1 - \frac{\beta_*^2 \Delta t}{a\Lambda} \right). \quad (34)$$

Первый член в выражении (34) для скорости роста зародышей совпадает с числителем формулы (6) (следующего из решения стационарного уравнения теплопроводности при $\beta_* q_T R \ll 1$). Второй член в (34) определяет основной поправочный коэффициент на нестационарность температурного поля.

Оценивая теперь $\beta_*^2 \Delta t / (a\Lambda) \sim 10^{-2} t \text{ с}^{-1}$, как типичный случай для металлических расплавов, заключаем, что второй член в (34) становится весьма значительным на временах t превосходящих по порядку величины 10 с. после нуклеации отдельно взятой частицы. Другими словами, часто используемый закон для скорости роста частиц $V(t) = \beta_* \Delta$ [2, 8, 25, 28, 42–44] является лишь грубым приближением, которое не учитывает нестационарность температурного поля (которая проявляется за счет выделения скрытой теплоты кристаллизации на фронте фазового превращения).

Сферические кристаллы в нестационарном концентрационном поле

Проанализируем задачу о нестационарном росте сферического зародыша в пересыщенном растворе вводя эквивалентную сферу радиуса R_e , подобно тепловой задаче. Поле концентрации растворенной примеси описывается нестационарным уравнением диффузии

$$\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} = \frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t}, \quad R(t) < r < R_e. \quad (35)$$

Граничные условия на поверхности зародыша (при $r = R(t)$) задаются формулами (8). Граничное условие на поверхности эквивалентной сферы принимает вид

$$\frac{\partial C}{\partial r} = 0, \quad r = R_e. \quad (36)$$

Для решения задачи введем безразмерные переменные (отличающиеся от тепловой задачи, от формул (16)) следующим образом

$$\rho = \frac{r}{R_e}, \quad \tau = \frac{Dt}{R_e^2}, \quad \rho_0(\tau) = \frac{R(t)}{R_e}. \quad (37)$$

Модель (8), (35), (36) в безразмерных переменных (37) принимает вид

$$\frac{\partial^2 C}{\partial \rho^2} + \frac{2}{\rho} \frac{\partial C}{\partial \rho} = \frac{\partial C}{\partial \tau}, \quad \rho_0(\tau) < \rho < 1, \quad (38)$$

$$(1 - k_0)C \frac{d\rho_0}{d\tau} + \frac{\partial C}{\partial \rho} = 0, \quad \frac{d\rho_0}{d\tau} = \hat{\beta}_*(C - C_p), \quad \rho = \rho_0(\tau); \quad \frac{\partial C}{\partial \rho} = 0, \quad \rho = 1, \quad (39)$$

где $\hat{\beta}_* = R_e \beta_*/D$.

Важно отметить, что концентрационная постановка задачи (38), (39) существенно отличается от тепловой постановки (17), (18). Главное отличие состоит в различных граничных условиях при $\rho = \rho_0(\tau)$. А именно, в концентрационной постановке стоит нелинейный член $C d\rho_0/d\tau$, в то время как в тепловой задаче $d\rho_0/d\tau$ входит в граничное условие (18) линейным образом. Далее показано, что наличие такого различия существенно изменит решение задачи для скорости роста зародышей.

Решением уравнения (38), удовлетворяющим граничному условию (39) при $\rho = 1$, является функция

$$C(\rho, \tau) = \frac{1}{\rho} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(1-\rho)^{2n}}{(2n)!} \left(1 - \frac{1-\rho}{2n+1}\right) \frac{d^n B(\tau)}{d\tau^n}, \quad (40)$$

где $B(\tau) = C(1, \tau)$.

Далее подставляя выражение (40) в граничные условия (39) при $\rho = \rho_0(\tau)$, получаем систему нелинейных уравнений

$$\rho_0 \frac{d\rho_0}{d\tau} = \rho_0 \beta(\tau) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1-\rho_0)^{2n}}{(2n)!} \left(1 - \frac{1-\rho_0}{2n+1}\right) \frac{d^n \beta(\tau)}{d\tau^n}, \quad (41)$$

$$\frac{\rho_0}{\Lambda_C} \left(\frac{d\rho_0}{d\tau}\right)^2 + (P_C \rho_0 - 1) \frac{d\rho_0}{d\tau} + \beta(\tau) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1-\rho_0)^{2n-1}}{(2n-1)!} \left(1 - \frac{1-\rho_0}{2n}\right) \frac{d^n \beta(\tau)}{d\tau^n}, \quad (42)$$

где $\beta(\tau) = [B(\tau) - C_p] \hat{\beta}_*$, $P_C = \hat{\beta}_* C_p / \Lambda_C$, $\Lambda_C = (1 - k_0)^{-1}$. Отметим отличие уравнений (21) и (42) (тепловой и концентрационной постановок задач).

Неизвестные функции $\rho_0(\tau)$ и $\beta(\tau)$ ищем в виде рядов по малому параметру $\beta_0 = \beta(0)$

$$\rho_0(\tau) = \beta_0 \varphi_1(\tau) + \beta_0^2 \varphi_2(\tau) + \dots, \quad \beta(\tau) = \beta_0 \psi_1(\tau) + \beta_0^2 \psi_2(\tau) + \dots \quad (43)$$

Начальные условия для определения неизвестных функций $\varphi_j(\tau)$ и $\psi_j(\tau)$ записываются в виде

$$\varphi_1(0) = 1, \quad \varphi_j(0) = 0, \quad j \geq 1; \quad \psi_j(0) = 0, \quad j \geq 2, \quad (44)$$

где первое условие следует из $\beta(0) = \beta_0$.

Подставляя теперь разложения (43) в уравнения (41) и (42), приравнявая коэффициенты при одинаковых степенях β_0 и учитывая граничные условия (44), получаем

$$\varphi_1 = \tau, \quad \psi_1 = 1, \quad \varphi_2 = \frac{P_C \tau^2}{2}, \quad \psi_2 = 0. \quad (45)$$

Следующие члены разложения $\varphi_3(\tau)$ и $\psi_3(\tau)$ определяются уравнениями

$$P_C \tau^2 = \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{1}{(2n)!} - \frac{1}{(2n+1)!} \right] \frac{d^n \psi_3}{d\tau^n}, \quad (46)$$

$$\frac{3}{2} P_C^2 \tau^2 + \frac{\tau}{\Lambda_C} - \frac{d\varphi_3}{d\tau} + \psi_3 = \sum_{n=1}^{\infty} \left[\frac{1}{(2n-1)!} - \frac{1}{(2n)!} \right] \frac{d^n \psi_3}{d\tau^n}. \quad (47)$$

Применим для решения системы (46) и (47) преобразование Лапласа–Карсона по аналогии с приведенным выше методом решения тепловой задачи. Опуская детали выпишем ниже окончательные решения в пространстве образов

$$\varphi_3^*(s) = \frac{3P_C^2}{s^3} + \frac{1}{\Lambda_C s^2} - \frac{2P_C (\sqrt{s} \sinh \sqrt{s} - \cosh \sqrt{s})}{s^{5/2} (\sqrt{s} \cosh \sqrt{s} - \sinh \sqrt{s})}, \quad (48)$$

$$\psi_3^*(s) = \frac{2P_C}{s^{3/2} (\sqrt{s} \cosh \sqrt{s} - \sinh \sqrt{s})}, \quad (49)$$

где s – переменная Лапласа–Карсона, а индекс * обозначает преобразование Лапласа–Карсона.

Для применения обратного преобразования Лапласа–Карсона к решениям (48) и (49) воспользуемся методом, изложенным выше при решении тепловой задачи. В итоге получаем

$$\varphi_3(\tau) = \frac{P_C^2 \tau^3}{2} + \frac{\tau^2}{2\Lambda_C} - 2P_C \left[\frac{\tau^2}{10} - \frac{\tau^3}{5} - 2 \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\nu_k(\tau)}{\mu_k^2} \right], \quad (50)$$

$$\psi_3(\tau) = P_C \tau^3 - 2P_C \sum_{k=1}^{\infty} \frac{2 \exp(-\mu_k^2 \tau) + 2\mu_k^2 \tau - \mu_k^4 \tau^2 - 2}{\mu_k^5 \sin(\mu_k)}, \quad (51)$$

где снова введено обозначение $s_k = i\mu_k$, а коэффициенты μ_k и $\nu_k(\tau)$ определяются теми же формулами, что и в тепловой задаче (сравнить с выводом выражений (29) и (30)).

Комбинируя теперь выражения (37), (40), (43), (45), (50) и (51), находим динамические зависимости для размерного радиуса растущего кристалла $R(t)$ и его скорости $V(t)$, а также распределение концентрации примеси $C(t)$ и функцию $B(t)$ для диффузионной задачи

$$R(t) = \beta_* \Delta t + \frac{(1-k_0)C_p \beta_*^3 \Delta^2 t^2}{2D} + \frac{(1-k_0)^2 C_p^2 \beta_*^5 \Delta^3 t^3}{2D^2} + \frac{(1-k_0)\beta_*^3 \Delta^3 t^2}{2D} - \frac{2(1-k_0)C_p \beta_*^4 \Delta^3 R_e^5}{D^4} \left[\frac{D^2 t^2}{10R_e^4} - \frac{D^3 t^3}{5R_e^6} - 2 \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\bar{v}_k(t)}{\mu_k^2} \right], \quad (52)$$

$$V(t) = \beta_* \Delta + \frac{(1-k_0)C_p \beta_*^3 \Delta^2 t}{D} + \frac{3(1-k_0)^2 C_p^2 \beta_*^5 \Delta^3 t^2}{2D^2} + \frac{(1-k_0)\beta_*^3 \Delta^3 t}{D} - \frac{2(1-k_0)C_p \beta_*^4 \Delta^3 R_e^5}{D^4} \left[\frac{D^2 t}{5R_e^4} - \frac{3D^3 t^2}{5R_e^6} - 2 \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\bar{v}'_k(t)}{\mu_k^2} \right], \quad (53)$$

$$C(R, t) = \frac{1}{r} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{R_e^{2n+1} (1-r/R_e)^{2n}}{D^n (2n)!} \left(1 - \frac{1-r/R_e}{2n+1} \right) \frac{d^n B(t)}{dt^n}, \quad (54)$$

$$B(t) = B(0) + \frac{(1-k_0)C_p R_e^3 \beta_*^3 \Delta^3}{D^3} \left(\frac{D^3 t^3}{R_e^6} + 2 \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\lambda_k(t)}{\mu_k^5 \sin(\mu_k)} \right). \quad (55)$$

Здесь введены следующие обозначения:

$$\Delta = C(R_e, 0) - C_p, \quad \lambda_k(t) = 2 - \frac{2\mu_k^2 D t}{R_e^2} + \frac{\mu_k^4 D^2 t^2}{R_e^4} - 2 \exp\left(-\frac{\mu_k^2 D t}{R_e^2}\right),$$

$$\bar{v}_k(t) = \frac{1}{\mu_k} \left[\frac{\mu_k^2 D t}{R_e^2} - 1 + \exp\left(-\frac{\mu_k^2 D t}{R_e^2}\right) \right] - \frac{1}{\mu_k} \left[1 + \frac{\mu_k^4 D^2 t^2}{2R_e^4} - \frac{\mu_k^2 D t}{R_e^2} - \exp\left(-\frac{\mu_k^2 D t}{R_e^2}\right) \right].$$

Выражения (52)–(55) полностью определяют приближенное решение задачи о росте сферического зародыша в пересыщенном растворе. Важно отметить, что при независимом друг от друга росте кристаллов, концентрация примеси $C(R_e, 0)$ соответствует средней концентрации примеси C_l и пересыщение Δ совпадает с введенным выше пересыщением $\Delta C = C_l - C_p$.

Если ограничиться первыми двумя членами разложения по параметру β_0 , то формулы (52) и (53) примут более простой вид

$$R(t) = \beta_* \Delta t \left(1 + \frac{(1-k_0)C_p \beta_*^2 \Delta t}{2D} \right), \quad V(t) = \beta_* \Delta \left(1 + \frac{(1-k_0)C_p \beta_*^2 \Delta t}{D} \right). \quad (56)$$

Отметим, что основной вклад (первое слагаемое) в выражении (56) для $V(t)$ соответствует числителю формулы (10) для скорости роста кристаллов в стационарном концентрационном поле. Далее оценивая $\beta_* C_p \sim \beta_* \Delta \sim 10^{-5}$ м/с и $D \sim 10^{-9}$ м²/с, приходим к заключению, что роль вторых слагаемых в скобках выражений (56) становится значительной на временах t больше или порядка 10 с. Это означает, что часто используе-

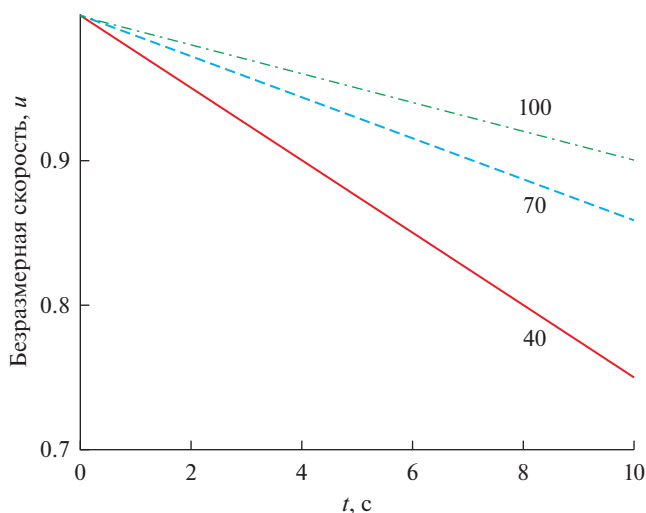


Рис. 1. Безразмерная скорость роста кристаллов $u = V/(\beta_*\Delta)$ в зависимости от размерного времени t при различных значениях безразмерного параметра $t_0 = a\Lambda/(\beta_*^2\Delta)$ (числа у кривых, размерность секунды).

мое приближение для скорости роста кристаллов $V(t) = \beta_*\Delta$ необходимо корректировать в соответствии со второй формулой (56) или более общим законом роста (53).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей статье развито теоретическое описание нестационарного роста сферических зародышей в переохлажденных расплавах и пересыщенных растворах. Найдены первые две поправки к фундаментальным решениям для динамических зависимостей радиуса и скорости роста сферических кристаллов (выражения (32) и (33) для тепловой задачи и выражения (52) и (53) для концентрационной задачи). Рис. 1 показывает влияние первой поправки к безразмерной скорости $u(t) = V/(\beta_*\Delta) = 1 - t/t_0$ роста сферических кристаллов в рамках тепловой задачи (в соответствии с формулой (34)). Из расчетных зависимостей видно, что на времена порядка 10 с первая поправка оказывает определяющее влияние (скорость роста кристаллов $u(t)$ сильно отклоняется от единицы, представляющей собой фундаментальное решение в безразмерном виде). При дальнейшем увеличении времени t , которое отсчитывается от момента зарождения отдельно взятого зародыша, скорость роста будет претерпевать более существенное отклонение. Такое поведение скорости роста при рассмотрении полидисперсного ансамбля частиц будет сказываться кардинальным образом на функции распределения кристаллов по размерам, которая через кинетическое уравнение зависит, как от скорости роста кристаллов $V(t)$, так и от переохлаждения/пересыщения $\Delta(t)$ метастабильной жидкости.

Учитывая это представляется важным обобщить теорию промежуточной стадии фазовых переходов [5, 7, 9, 10, 26–30, 45, 46] с учетом найденных в настоящей работе нестационарных вкладов (33) и (53) в скорости роста зародышей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант 18-19-00008).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zettlemoyer A. C. Nucleation // New York: Dekker. 1969.
2. Mullin J. W. Crystallization // London: Butterworths. 1972.
3. Herlach D., Galenko P., Holland-Moritz D. Metastable Solids from Undercooled Melts // Amsterdam: Elsevier. 2007.
4. Buyevich Yu. A., Alexandrov D. V. On the theory of evolution of particulate systems // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2017. **192**. P. 012001.
5. Alexandrov D. V., Malygin A. P. Transient nucleation kinetics of crystal growth at the intermediate stage of bulk phase transitions // J. Phys. A: Math. Theor. 2013. **46**. P. 455101.
6. Dubrovskii V. G. Nucleation Theory and Growth of Nanostructures // Berlin: Springer. 2014.
7. Alexandrov D. V., Nizovtseva I. G. Nucleation and particle growth with fluctuating rates at the intermediate stage of phase transitions in metastable systems // Proc. R. Soc. A. 2014. **470**. P. 20130647.
8. Buyevich Yu. A., Mansurov V. V. Kinetics of the intermediate stage of phase transition in batch crystallization // J. Cryst. Growth. 1990. **104**. P. 861–867.
9. Alexandrov D. V., Malygin A. P. Nucleation kinetics and crystal growth with fluctuating rates at the intermediate stage of phase transitions // Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 2014. **22**. P. 015003.
10. Alexandrov D. V. On the theory of transient nucleation at the intermediate stage of phase transitions // Phys. Lett. A. 2014. **378**. P. 1501–1504.
11. Barlow D. A. Theory of the intermediate stage of crystal growth with applications to insulin crystallization // J. Cryst. Growth. 2017. **470**. P. 8–14.
12. Lifshitz I. M., Slyozov V. V. 1961 The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions // J. Phys. Chem. Solids. 1961. **19**. P. 35–50.
13. Lifshitz E. M., Pitaevskii L. P. Physical Kinetics // Oxford: Pergamon. 1981.
14. Hunt J. R. Self-similar particle-size distributions during coagulation: theory and experimental verification // J. Fluid Mech. 1982. **122**. P. 169–185.
15. Enomoto Y., Okada A. Effects of Brownian coagulation on droplet growth in a quenched fluid mixture // J. Phys.: Condens. Matter. 1990. **2**. P. 4531–4535.
16. Мансуров В. В., Алябьева А. В. Кинетика укрупнения частиц в золях при совместном протекании процессов перегонки и коагуляции // Коллоидный журнал. 1992. **54**. С. 3–6.
17. Alyab'eva A. V., Buyevich Yu. A., Mansurov V. V. Evolution of a particulate assemblage due to coalescence combined with coagulation // J. Phys. II France. 1994. **4**. P. 951–957.
18. Simons S. On steady-state solutions of the coagulation equation // J. Phys. A: Math. Gen. 1996. **29**. P. 1139–1140.
19. Alexandrov D. V. On the theory of Ostwald ripening: formation of the universal distribution // J. Phys. A: Math. Theor. 2015. **48**. P. 035103.
20. Alexandrov D. V. The large-time behaviour of coarsening of a particulate assemblage due to Ostwald ripening and coagulation // Phil. Mag. Lett. 2016. **96**. P. 355–360.
21. Alexandrov D. V. Kinetics of particle coarsening with allowance for Ostwald ripening and coagulation // J. Phys.: Condens. Matter. 2016. **28**. P. 035102.
22. Alexandrov D. V. On the theory of Ostwald ripening in the presence of different mass transfer mechanisms // J. Phys. Chem. Solids. 2016. **91**. P. 48–54.
23. Alexandrov D. V. A transient distribution of particle assemblies at the concluding stage of phase transformations // J. Mater. Science. 2017. **52**. P. 6987–6993.
24. Alexandrov D. V. Kinetics of diffusive decomposition in the case of several mass transfer mechanisms // J. Cryst. Growth. 2017. **457**. P. 11–18.
25. Buyevich Yu. A., Mansurov V. V., Natalukha I. A. Instability and unsteady processes of the bulk continuous crystallization – I. Linear stability analysis // Chem. Eng. Sci. 1991. **46**. P. 2573–2578.
26. Alexandrov D. V. Nucleation and crystal growth kinetics during solidification: The role of crystallite withdrawal rate and external heat and mass sources // Chem. Eng. Sci. 2014. **117**. P. 156–160.

27. Makoveeva E. V., Alexandrov D. V. A complete analytical solution of the Fokker–Planck and balance equations for nucleation and growth of crystals // *Phil. Trans. R. Soc. A*. 2018. **376** (2113). P. 20170327.
28. Buyevich Yu. A., Natalukha I. A. Unsteady processes of combined polymerization and crystallization in continuous apparatuses // *Chem. Eng. Sci.* 1994. **49**. P. 3241–3247.
29. Alexandrov D. V. Mathematical modelling of nucleation and growth of crystals with buoyancy effects // *Phil. Mag. Lett.* 2016. **96**. P. 132–141.
30. Ivanov A. O., Zubarev A. Yu. Non-linear evolution of a system of elongated droplike aggregates in a metastable magnetic fluid // *Physica A*. 1998. **251**. P. 348–367.
31. Strickland - Constable R. F. *Kinetics and Mechanisms of Crystallization* // London: Academic Press. 1968.
32. Bennema P. Theory and experiment for crystal growth from solutions: Implications for industrial crystallization. In: *Industrial Crystallization*. London: Plenum Press. 1976. P. 91–112.
33. Alexandrov D. V. Nucleation and crystal growth in binary systems // *J. Phys. A: Math. Theor.* 2014. **47**. P. 125102.
34. Chalmers B. *Physical Metallurgy* // New York: Wiley. 1959.
35. Skripov V. P. *Metastable Liquids* // New York: Wiley. 1974.
36. Chernov A. A. *Modern Crystallography III* // Berlin: Springer. 1984.
37. Alexandrov D. V. Solidification with a quasiequilibrium two-phase zone // *Acta Mater.* 2001. **49**. P. 759–764.
38. Aseev D. L., Alexandrov D. V. Nonlinear dynamics for the solidification of binary melt with a nonequilibrium two-phase zone // *Phys. Dokl.* 2006. **51**. P. 291–295.
39. Aseev D. L., Alexandrov D. V. Directional solidification of binary melts with a non-equilibrium mushy layer // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 2006. **49**. P. 4903–4909.
40. Любков Б. Я. Теория кристаллизации в больших объемах // М: Наука. 1975.
41. Ditkin V. A., Prudnikov A. P. *Integral Transforms and Operational Calculus* // New York: Pergamon. 1965.
42. Kirkaldy J. S., Young D. J. *Diffusion in Condensed State* // London: Institute of Metals. 1987.
43. Mansurov V. V. The nonlinear dynamics of solidification of a binary melt with a nonequilibrium mushy region // *Math. Comput. Modelling*. 1990. **14**. P. 819–821.
44. 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 // *J. Cryst. Growth*. 2004. **264**. P. 417–423.
45. Alexandrov D. V., Malygin A. P. Flow-induced morphological instability and solidification with the slurry and mushy layers in the presence of convection // *Int. J. Heat Mass Trans.* 2012. **55**. P. 3196–3204.
46. Alexandrov D. V., Malygin A. P. Coupled convective and morphological instability of the inner core boundary of the Earth // *Phys. Earth Planet. Inter.* 2011. **189**. P. 134–141.

On the Theory of Nonstationary Growth of Spherical Crystals from Supercooled Melts and Supersaturated Solutions

*D. V. Alexandrov¹, I. V. Alexandrova¹, A. A. Ivanov¹, A. P. Malygin¹,
I. O. Starodumov¹, L. V. Toropova¹*

*¹Ural Federal University, Department of theoretical and mathematical physics,
Laboratory of Multi-Scale Mathematical Modeling,
Mira st., 19, Yekaterinburg, 620002 Russia*

The paper presents a theory of the unsteady growth of spherical crystals in supercooled melts and supersaturated solutions. Using the methods of differential series, expansion of unknown functions in a small parameter, and the application of the integral Laplace–Carson transform, the first two corrections to the fundamental contribution to the law for the crystal growth rate were determined. It is shown that the corrections found substantially change the growth rates of spherical crystals in metastable liquids.

Keywords: phase transitions, crystal growth, metastable liquid

REFERENCES

1. Zettlemoyer A.C. Nucleation // New York: Dekker. 1969.
2. Mullin J.W. Crystallization // London: Butterworths. 1972.
3. Herlach D., Galenko P., Holland-Moritz D. Metastable Solids from Undercooled Melts // Amsterdam: Elsevier. 2007.
4. Buyevich Yu.A., Alexandrov D.V. On the theory of evolution of particulate systems // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2017. **192**. P. 012001.
5. Alexandrov D.V., Malygin A.P. Transient nucleation kinetics of crystal growth at the intermediate stage of bulk phase transitions // J. Phys. A: Math. Theor. 2013. **46**. P. 455101.
6. Dubrovskii V.G. Nucleation Theory and Growth of Nanostructures // Berlin: Springer. 2014.
7. Alexandrov D.V., Nizovtseva I.G. Nucleation and particle growth with fluctuating rates at the intermediate stage of phase transitions in metastable systems // Proc. R. Soc. A. 2014. **470**. P. 20130647.
8. Buyevich Yu.A., Mansurov V.V. Kinetics of the intermediate stage of phase transition in batch crystallization // J. Cryst. Growth. 1990. **104**. P. 861–867.
9. Alexandrov D.V., Malygin A.P. Nucleation kinetics and crystal growth with fluctuating rates at the intermediate stage of phase transitions // Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 2014. **22**. P. 015003.
10. Alexandrov D.V. On the theory of transient nucleation at the intermediate stage of phase transitions // Phys. Lett. A. 2014. **378**. P. 1501–1504.
11. Barlow D.A. Theory of the intermediate stage of crystal growth with applications to insulin crystallization // J. Cryst. Growth. 2017. **470**. P. 8–14.
12. Lifshitz I.M., Slyozov V.V. 1961 The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions // J. Phys. Chem. Solids. 1961. **19**. P. 35–50.
13. Lifshitz E.M., Pitaevskii L.P. Physical Kinetics // Oxford: Pergamon. 1981.
14. Hunt J.R. Self-similar particle-size distributions during coagulation: theory and experimental verification // J. Fluid Mech. 1982. **122**. P. 169–185.
15. Enomoto Y., Okada A. Effects of Brownian coagulation on droplet growth in a quenched fluid mixture // J. Phys.: Condens. Matter. 1990. **2**. P. 4531–4535.
16. Mansurov V.V., Alyab'eva A.V. The kinetics of enlargement of particles in sols with the simultaneous process of distillation and coagulation [*Kinetika ukрупneniya chastits v zolyakh pri sovместnom protakanii protsessov peregonki i koagulyatsii*] // Kolloidnyy zhurnal. 1992. **54**. P. 3–6. [In Rus.].
17. Alyab'eva A.V., Buyevich Yu.A., Mansurov V.V. Evolution of a particulate assemblage due to coalescence combined with coagulation // J. Phys. II France. 1994. **4**. P. 951–957.
18. Simons S. On steady-state solutions of the coagulation equation // J. Phys. A: Math. Gen. 1996. **29**. P. 1139–1140.
19. Alexandrov D.V. On the theory of Ostwald ripening: formation of the universal distribution // J. Phys. A: Math. Theor. 2015. **48**. P. 035103.
20. Alexandrov D.V. The large-time behaviour of coarsening of a particulate assemblage due to Ostwald ripening and coagulation // Phil. Mag. Lett. 2016. **96**. P. 355–360.
21. Alexandrov D.V. Kinetics of particle coarsening with allowance for Ostwald ripening and coagulation // J. Phys.: Condens. Matter. 2016. **28**. P. 035102.
22. Alexandrov D.V. On the theory of Ostwald ripening in the presence of different mass transfer mechanisms // J. Phys. Chem. Solids. 2016. **91**. P. 48–54.
23. Alexandrov D.V. A transient distribution of particle assemblies at the concluding stage of phase transformations // J. Mater. Science. 2017. **52**. P. 6987–6993.
24. Alexandrov D.V. Kinetics of diffusive decomposition in the case of several mass transfer mechanisms // J. Cryst. Growth. 2017. **457**. P. 11–18.
25. Buyevich Yu.A., Mansurov V.V., Natalukha I.A. Instability and unsteady processes of the bulk continuous crystallization – I. Linear stability analysis // Chem. Eng. Sci. 1991. **46**. P. 2573–2578.
26. Alexandrov D.V. Nucleation and crystal growth kinetics during solidification: The role of crystallite withdrawal rate and external heat and mass sources // Chem. Eng. Sci. 2014. **117**. P. 156–160.
27. Makoveeva E.V., Alexandrov D.V. A complete analytical solution of the Fokker–Planck and balance equations for nucleation and growth of crystals // Phil. Trans. R. Soc. A. 2018. **376** (2113). P. 20170327.
28. Buyevich Yu.A., Natalukha I.A. Unsteady processes of combined polymerization and crystallization in continuous apparatuses // Chem. Eng. Sci. 1994. **49**. P. 3241–3247.

29. Alexandrov D.V. Mathematical modelling of nucleation and growth of crystals with buoyancy effects // *Phil. Mag. Lett.* 2016. **96**. P. 132–141.
30. Ivanov A.O., Zubarev A.Yu. Non-linear evolution of a system of elongated droplike aggregates in a metastable magnetic fluid // *Physica A*. 1998. **251**. P. 348–367.
31. Strickland-Constable R.F.: *Kinetics and Mechanisms of Crystallization* // London: Academic Press. 1968.
32. Bennema P. Theory and experiment for crystal growth from solutions: Implications for industrial crystallization. In: *Industrial Crystallization*. London: Plenum Press. 1976. P. 91–112.
33. Alexandrov D.V. Nucleation and crystal growth in binary systems // *J. Phys. A: Math. Theor.* 2014. **47**. P. 125102.
34. Chalmers B. *Physical Metallurgy* // New York: Wiley. 1959.
35. Skripov V.P. *Metastable Liquids* // New York: Wiley. 1974.
36. Chernov A.A. *Modern Crystallography III* // Berlin: Springer. 1984.
37. Alexandrov D.V. Solidification with a quasiequilibrium two-phase zone // *Acta Mater.* 2001. **49**. P. 759–764.
38. Aseev D.L., Alexandrov D.V. Nonlinear dynamics for the solidification of binary melt with a nonequilibrium two-phase zone // *Phys. Dokl.* 2006. **51**. P. 291–295.
39. Aseev D.L., Alexandrov D.V. Directional solidification of binary melts with a nonequilibrium mushy layer // *Int. J. Heat Mass Transfer*. 2006. **49**. P. 4903–4909.
40. Любов Б.Я. Теория кристаллизации в больших объемах // М: Наука. 1975.
41. Ditkin V.A., Prudnikov A.P. *Integral Transforms and Operational Calculus* // New York: Pergamon. 1965.
42. Kirkaldy J.S., Young D.J.: *Diffusion in Condensed State* // London: Institute of Metals. 1987.
43. Mansurov V.V. The nonlinear dynamics of solidification of a binary melt with a nonequilibrium mushy region // *Math. Comput. Modelling*. 1990. **14**. P. 819–821.
44. 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 // *J. Cryst. Growth*. 2004. **264**. P. 417–423.
45. Alexandrov D.V., Malygin A.P. Flow-induced morphological instability and solidification with the slurry and mushy layers in the presence of convection // *Int. J. Heat Mass Trans.* 2012. **55**. P. 3196–3204.
46. Alexandrov D.V., Malygin A.P. Coupled convective and morphological instability of the inner core boundary of the Earth // *Phys. Earth Planet. Inter.* 2011. **189**. P. 134–141.