

УДК 532.7: 532.783: 539.213

**В. Д. АЛЕКСАНДРОВ^а, О. В. АЛЕКСАНДРОВА^а, И. В. ГРИЦУК^б, Ю. В. КОСТАНДА^а, Н. П. НАГОРНАЯ^с,
В. А. ПОСТНИКОВ^а, О. В. СОБОЛЬ^а, С. А. ФРОЛОВА^а, Н. В. ЩЕБЕТОВСКАЯ^а, Е. А. ПОКИНТЕЛИЦА^а,
Т. В. МОЗГУНОВА^а**^а Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, ^б Донецкий государственный институт железнодорожного транспорта, ^с Донецкий национальный университет экономики и торговли

ЭТАПЫ РАЗВИТИЯ КЛАСТЕРНО-КОАГУЛЯЦИОННОЙ ТЕОРИИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПЕРЕОХЛАЖДЕННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

В работе показаны этапы развития кластерно-коагуляционной модели кристаллизации жидкостей. Данная модель базируется на результатах экспериментальных исследований фазовых превращений методами термического анализа (ЦТА, ДТА, ТГА, СТА), рентгеноструктурного анализа, спектроскопии, оптической микроскопии и др. Объектами исследований были многочисленные химические элементы и химические соединения, металлические сплавы, водные растворы солей, кристаллогидраты, низкомолекулярные органические соединения и их смеси, аморфные тела. В отличие от классической флуктуационной модели кластерно-коагуляционная теория исходит из тесной взаимосвязи структуры жидкой фазы вблизи температуры плавления со структурой кристаллов. Доказывается, что затвердевание жидкости происходит путем образования кристаллоподобных кластеров и зародышей, которые при их критической концентрации коагулируют, вызывая на первом этапе взрывную кристаллизацию, переходящую в изотермическую при температуре плавления.

плавление, кристаллизация, кинетика, термодинамика, расплавы, переохлаждение, перегрев, кластеры, зародыши, коагуляция, термический анализ, термограммы, энергия Гиббса, энтальпия, диаграммы состояния

По вопросам кристаллизации в литературе накоплен громадный материал как в виде конкретных исследований того или иного вещества, так и в виде обобщающих монографий обзорного и теоретического характера, одно лишь перечисление которых заняло бы достаточно много места. Их анализ свидетельствует о том, что в настоящее время имеются ясные представления о механизмах массовой кристаллизации и роста монокристаллов и разработаны научно обоснованные методы управления структурой и свойствами твердой фазы. Тем не менее, эти же работы говорят о многочисленных противоречиях результатов, полученных для одних и тех же веществ с применением различных методов и методик, об отсутствии планомерного подхода к изучению разных веществ с учетом периодичности молекулярного и кристаллического строения, полиморфизма, изоморфизма и пр. Все это сказывается на развитии теории кристаллизации, которая до сих пор основывается на флуктуационной модели. Кроме того, в классической теории кристаллизации практически не учитывается кластерная структура жидкости вблизи температуры плавления и её связь со структурой твердой фазы.

Процесс кристаллизации состоит из ряда последовательных этапов: зародышеобразования, роста зародышей, их слияния и т.н. массовой кристаллизации. Механизмы каждого этапа затвердевания хорошо известны. Классическая теория зародышеобразования при кристаллизации расплавов была создана Гиббсом [1], Фольмером [2] и Косселем [3]. Она основана на предположении, что в результате флуктуации в переохлажденной фазе можно преодолеть энергетический барьер зародышеобразования, обусловленный формированием поверхности кристалла. Исходя из этих предположений и теории абсолютных скоростей реакций [4–5], Торнбалл и Фишер [6] вывели классическую формулу для скорости зародышеобразования

$$I = (1/V) dN / dt = (N_0 k T / h) \exp(-(\Delta G + \Delta G_n) / nkT). \quad (1)$$

© В. Д. Александров, О. В. Александрова, И. В. Грицук, Ю. В. Костанда, Н. П. Нагорная, В. А. Постников, О. В. Соболев, С. А. Фролова, Н. В. Щебетовская, Е. А. Покинтелица, Т. В. Мозгунова, 2013

Скорость I показывает, какое число зародышей образуется в секунду из N незакристаллизованных молекул в результате одиночного акта кристаллизации, k – постоянная Больцмана, h – постоянная Планка, n – число молекул в зародыше. Второй член в экспоненте уравнения (1) представляет собой свободную энергию активации ΔG_η процессов диффузии кристаллизующегося элемента через границу фаз на небольшое расстояние. Для веществ, склонных к стеклованию, выражение ΔG_η находят из формулы [7] $\Delta G_\eta = kT(a + b/(T - T_c))$, где a, b – const, T_c – температура стеклования.

Разность энергий Гиббса ΔG сосуществующих фаз указывает на направление фазового превращения и равна работе образования новой фазы, например, при переходе расплав (L) \rightarrow кристалл (S), $A_{S,L} = |\Delta G = |G_L - G_S|$.

Еще одной важной кинетической характеристикой является массовая кристаллизация и связанная с ней степень кристалличности η , которая зависит от скорости зародышеобразования $I = (1/V)(dN/dt)$ (V – объем, N – число зародышей), скорости роста зародышей ν , инкубационного периода τ_1 , степени переохлаждения ΔT^- .

Макроскопическое описание зависимости степени кристалличности η от времени t было дано Колмогоровым [8], Джонсоном и Мэлом [9], Аврами [10]. Уравнение Аврами – Колмогорова

$$\eta = 1 - \exp[-Z(t - \tau_1)^n] \quad (2)$$

позволяет вычислять относительную долю η закристаллизованного объема V по отношению ко всему объему V вещества:

$$\eta = V_x / V. \quad (3)$$

Константа кристаллизации Z связана со скоростью зародышеобразования I и скоростью роста зародышей ν . Например, для кубических зародышей $Z = I\nu^3$. Показатель Аврами n , характеризует морфологию кристаллов и тип кристаллизации, а τ_1 – инкубационный период зародышеобразования.

Проанализируем поэтапно перечисленные выше характеристики процесса кристаллизации. В основе термодинамических представлений о фазовых превращениях первого рода (плавления, кристаллизации, полиморфных превращений) лежит анализ зависимости изобарно-изотермического потенциала (или свободной энергии Гиббса) от температуры, давления, концентрации и др. На рис. 1 показана зависимость энергии Гиббса для кристалла G_S и расплава G_L от температуры T для равновесного фазового превращения, происходящего при температуре плавления T_L . Кристаллическая и жидкая фазы находятся в равновесии лишь при T_L . С изменением температуры в ту или иную сторону от T_L разность энергий Гиббса $\Delta G = G_S - G_L$ меняет знак. При $T > T_L$, $\Delta G > 0$ устойчива жидкая фаза, а при $T < T_L$, $\Delta G < 0$ стабильна твердая фаза. Такой фазовый переход, происходящий в точке T_L без переохлаждения ($\Delta T^- = 0$), является равновесным. В данном случае при охлаждении расплава кривая $G(T)$ будет идти по пути $abcde$ (рис. 1).

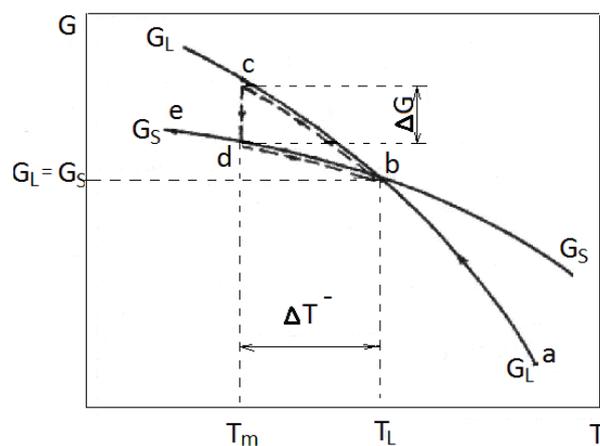


Рисунок 1 – Зависимость энергии Гиббса G от температуры T для твердой (G_S) и жидкой (G_L) фаз. Показаны пути равновесной abe и неравновесной кристаллизации $abcde$.

Однако в определенных условиях для тех же веществ могут наблюдаться отклонения от указанных равновесий. Известны эффекты перегрева кристалла при плавлении и значительного переохлаждения расплава при кристаллизации. В последнем случае энергия Гиббса G по мере охлаждения расплава будет меняться по пути *abcdebe*. Область температур от T_L до начала кристаллизации T_m называется предкристаллизационным физическим переохлаждением $\Delta T^- = T_L - T_m$, а состояние жидкости в этом интервале – метастабильным.

Термодинамическими параметрами, имеющими наибольшее практическое значение при изучении кристаллизации, являются изменения объема ΔV и энтропии ΔS на единицу массы. С геометрической точки зрения эти величины соответствуют пересечению касательных к поверхностям свободной энергии:

$$\Delta V = (\partial G_L / \partial p)_T - (\partial G_S / \partial p)_T, \quad -\Delta S = (\partial G_L / \partial T)_p - (\partial G_S / \partial T)_p.$$

Энергии G_L и G_S , связанные с энтальпией H и энтропией S соответствующих фаз ($G_L = H_L - TS_L$, $G_S = H_S - TS_S$), в классической теории фазовых равновесий не зависят друг от друга.

При фазовом превращении

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (4)$$

При температуре плавления $\Delta S = \Delta H / T_L$, следовательно ΔG есть функция переохлаждения $\Delta T^- = T_L - T (T < T_L)$

$$\Delta G = \Delta H \Delta T^- / T_L, \quad (5)$$

где ΔH – энтальпия плавления.

На первом этапе (на стадии зародышеобразования) основной термодинамической проблемой является определение критических размеров зародышей l_k и работы их образования A_k . В упрощенной форме для идеального гомогенного зародыша кристалла рассматривается выражение [4–6]

$$\Delta G = -\Delta G_V + \Delta G_F, \quad (6)$$

состоящее из объемной ΔG_V и поверхностной ΔG_F составляющих.

Элементарный анализ показывает, что работа A_k для критического размера l_k зародыша кристалла кубической формы, устойчивого к дальнейшему росту, равна

$$A_k = 32\sigma_{SL}^3 / \Delta\mu_V^3 = 32\sigma_{SL}^3 / T_L^2 / \rho^2 \Delta H^2 (\Delta T^-)^2, \quad (7)$$

а сам критический размер равен

$$l_k = 4\sigma_{SL} / \Delta\mu_V = 4\sigma_{SL} / T_L / \rho \Delta H \Delta T^-, \quad (8)$$

где $\Delta\mu_V$ – изменение химического потенциала при фазовом превращении,
 σ_{SL} – межфазная поверхностная энергия на границе расплав-кристалл,
 ρ – плотность.

Из выражений (7) и (8) следует, что величины l_k и A_k уменьшаются при увеличении ΔT^- , а зависимость ΔG от размеров зародышей l описывается кривой с максимумом (рис. 3, кривая 1).

В литературе неоднократно предпринимались попытки учета температурной и размерной зависимости параметров σ_{SL} , T_L , ρ , ΔH для расчета l_k и A_k , чтобы устранить некоторые недоразумения, следующие при анализе выражений l_k и A_k . Так, из (8) следует, что при $\Delta T^- \rightarrow 0$ (т. е. $T \rightarrow T_L$), $l_k \rightarrow \infty$, хотя на практике даже при самых незначительных переохлаждениях имеет место мелкозернистая структура металлов. При анализе работы A_k выясняется, что расчетные значения для многих веществ даже при значительных переохлаждениях дают значения, на порядки превышающие энергии связи между молекулами в кристалле. На наш взгляд, больший физический смысл имеет работа A_k^{qu} , приходящаяся на одну ячейку, т. е. $A_k^{qu} = A_k / N_{qu}$. В этом случае величина A_k^{qu} соответствует энергиям химических связей в кристаллах.

В наших работах при анализе энергии Гиббса основной упор был сделан на учет реальной структуры кристаллической решетки (с дислокациями, вакансиями, кристаллографией) [11–12]. В качестве примера на рис. 2, кривая 2 дан график зависимости ΔG от l с учетом дислокаций в структуре кристалла. Сравнивая кривые 1 и 2, видим их принципиальную разницу. Она проявляется в том, что на втором графике возникает минимум, соответствующий устойчивому состоянию структурных элементов в жидкости вблизи температуры плавления, а именно кластеров. Кроме того, для образования зародыша требуется большая затрата энергии.

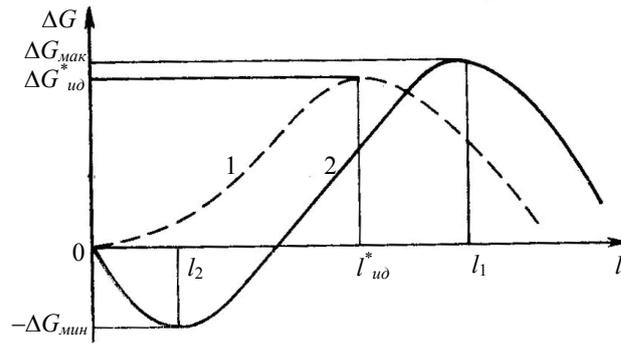


Рисунок 2 – Зависимости изменения свободной энергии Гиббса ΔG при образовании зародышей от их размеров l для идеальных (1) и реальных (2) кристаллов.

Анализ энергии Гиббса при зародышеобразовании в зависимости от внешних воздействий (постоянных электрических и магнитных полей, ультразвука) позволил получить уравнения зависимостей T_L , ΔH и ΔT^- от напряженностей полей.

На основании сопоставления работ образования зародышей кристаллов на поверхности жидкости и зародышей жидкой фазы на поверхности твердого тела при плавлении показана причина наличия существенных переохлаждений при кристаллизации и практического отсутствия перегревов твердой фазы при плавлении.

В результате анализа концентрационной зависимости термодинамических параметров кристаллизации твердых растворов замещения из жидких растворов в бинарных системах с неограниченной растворимостью компонентов установлены концентрационные зависимости термодинамических параметров кристаллизации (энтропии, энтальпии и межфазной поверхностной энергии). Проведен анализ энергии Гиббса при формировании зародышей критических размеров. Установлена зависимость критических размеров зародышей твердых растворов замещения и работы их образования от состава сплавов и переохлаждения.

На следующем этапе была поставлена задача проведения экспериментального изучения параметров кристаллизации на различных веществах (химических элементах и соединениях, сплавах и др.).

Величина переохлаждения учитывается при анализе различных термодинамических и кинетических характеристик фазовых превращений перечисленных выше: l_k , A_k , I , ν , η , Z и др. Поэтому первоочередной задачей при исследовании кинетики кристаллизации является изучение переохлаждений и влияние на них различных факторов (термической предыстории расплавов, условий проведения экспериментов, внешних воздействий, примесей и др.).

Для изучения величин переохлаждения ΔT^- и кинетики кристаллизации расплавов наиболее распространенными являются термические методы (ЦТА, ДТА, ТГА, ТСК и др.). На рис. 3 в качестве

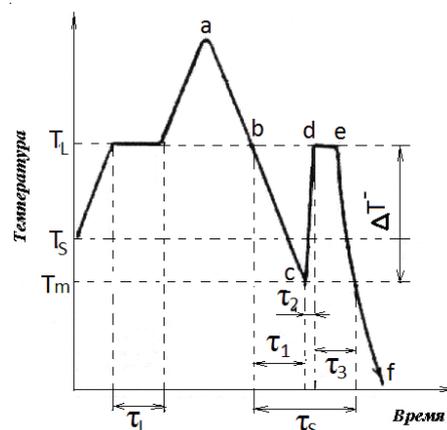


Рисунок 3 – Термограмма плавкости веществ в координатах температура T – время τ . ΔT^- – физическое переохлаждение; τ_L – время плавления, τ_1 – инкубационный период, τ_2 – время начальной взрывной кристаллизации; τ_3 – время изотермической кристаллизации, τ_S – общее время затвердевания.

примера приведена схематическая термограмма в координатах температура – время, характеризующая кристаллизацию с переохлаждением. Это экспериментальное переохлаждение перекликается с теоретическим при анализе энергии Гиббса (рис. 1). Экспериментальная кривая охлаждения $abcdef$ с учетом фазового превращения дает полную информацию о кинетических параметрах затвердевания: о времени τ и скорости массовой кристаллизации dm/dt , об инкубационном периоде зародышеобразования τ_1 , времени коагуляции зародышей τ_2 , времени изотермического затвердевания τ_3 , степени переохлаждения ΔT^- и др. Кроме того, по площади фигуры, ограниченной точками $cdefc$, определяется энтальпия кристаллизации.

Перечислим основные результаты экспериментальных термографических исследований, приводимых в монографии [11], в которой собраны и систематизированы труды по экспериментальным исследованиям кинетики кристаллизации целого ряда простых веществ, химических соединений и их смесей. Среди них металлы и сплавы, полупроводниковые материалы, кристаллогидраты, низкомолекулярные органические соединения. Доказано, что все исследованные вещества после плавления (при небольших перегревах) обладают эффектом памяти формы, а зависимость предкристаллизационного переохлаждения от перегрева расплава носит скачкообразный характер, отражающий переход от квазиравновесной кристаллизации к неравновесно-взрывной. Остановимся на двух примерах, результаты которых невозможно объяснить с точки зрения классической теории кристаллизации. Первый – это явление резкого изменения характера кристаллизации от квазиравновесной (КРК) при $\Delta T^- \approx 0$ к неравновесно-взрывной (НРВК) при $\Delta T^- \geq 0$ в зависимости от величины предварительного перегрева ΔT^+ жидкой фазы относительно температуры плавления. Этот эффект наблюдается в основном на химических элементах и химических соединениях. На рис. 4 приведены термограммы, характеризующие переход от КРК к НРВК на примере воды [13]. А на рис. 5 – обобщающие графики зависимости ΔT^- от ΔT^+ .

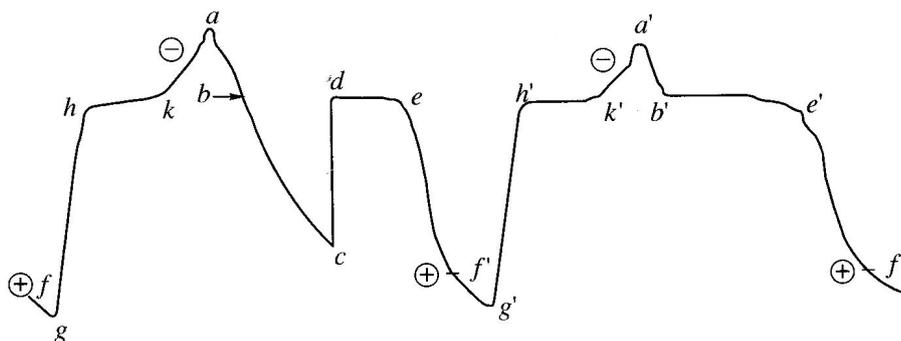


Рисунок 4 – Термоциклы нагревания и охлаждения капли воды массой 0,5 г, отражающие скачкообразный переход от взрывной кристаллизации ($ghkabdef$) к равновесной ($g'h'k'a'b'e'f'$) в зависимости от прогрева относительно критической температуры T_k^+ (3,0 °C).

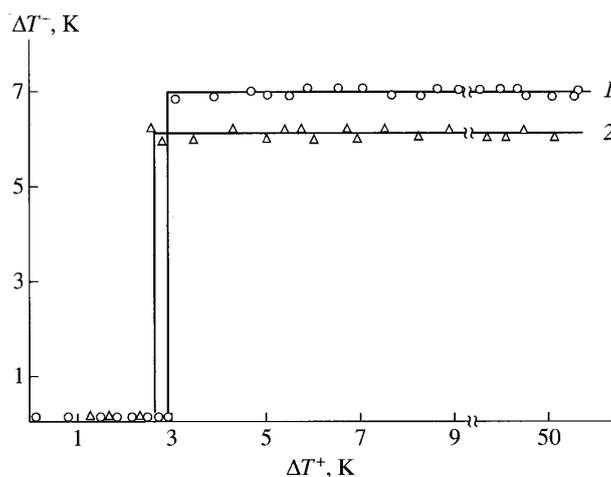


Рисунок 5 – Зависимости переохлаждения капель воды от величины прогрева ΔT^+ для одной пробы: 1 – для воды массой 0,025 г; 2 – для воды массой 0,5 г.

Второй пример – это явление отсутствия спонтанной кристаллизации переохлажденной жидкости на протяжении значительного времени изотермических выдержек при $T < T_L$ и даже вблизи минимальной температуры T_m [11].

Этот пример невозможно объяснить с точки зрения классической – флуктуационной модели кристаллизации, согласно которой в метастабильной области, особенно при $T \approx T_m$ в любой момент времени может начаться переход жидкости в кристаллическое состояние. В рамках этой же теории невозможно объяснить эффект быстрого подъема температуры от T_m до T_L (по пути $c \rightarrow d$ на рис. 2), который свидетельствует о некоей быстрой реакции при T_m , свидетельствующей о взрывном характере кристаллизации на начальном этапе.

Уже эти два примера, характерные для многочисленных чистых веществ, послужили толчком к возникновению альтернативной модели кристаллизации, а именно к кластерно-коагуляционной. Согласно этой модели (рис. 2), за время τ_1 (cd) (инкубационный период) происходит накопление в переохлажденной жидкости кристаллоподобных кластеров, за время τ_2 – происходит реакция коагуляции зародышей, за счет которой формируется первоначальная затвердевшая масса m_x . За оставшееся время τ_3 (de) – происходит изотермическая кристаллизация оставшейся части $m - m_x$ вещества. Величину τ_1 можно использовать в уравнении (2) при определении степени кристалличности (числа зародышей – кластеров) во всем объеме образца. За время τ_2 можно подсчитать относительную массу (или объем) затвердевшей части $\alpha = m_x/m$, пользуясь уравнением теплового баланса: $Q_1 \approx Q_2$, где $Q_1 = \Delta H m_x$, $Q_2 = c_p m \Delta T^-$, откуда $\alpha = c_p \Delta T^- / \Delta H$, где c_p – теплоемкость.

При коагуляционных процессах кристаллизации можно использовать общие положения теории коагуляции [14]. В этом случае возможно определение за время τ_3 константы кристаллизации Z , входящей в формулу (2), а также константы Z' коагуляции зародышей за время τ_2 . Для этого воспользуемся кинетикой односторонних химических реакций простых типов, протекающих в статических условиях и адаптированных к процессу кристаллизации из жидкой фазы при T_L и $p = 1$ атм. Ввиду линейного характера затвердевания на линии плато реакцию перехода молекул из жидкого состояния в твердое будем считать реакцией первого порядка. Тогда изменение концентрации молекул в единице объема за время τ_3 по отношению к концентрации этих же молекул в исходной фазе за счет их перехода из одного агрегатного состояния в другое можно записать в виде

$$n_L = n_S e^{-k\tau_3} \quad (9a)$$

или

$$n_S = n_L e^{+k\tau_3}. \quad (9b)$$

Выразим концентрации молекул в жидком состоянии n_L и в твердом – n_S через соответствующие удельные объемы V_L, V_S : $n_L = N_1/V_L$; $n_S = N_2/V_S$ и плотности ρ_L, ρ_S соответствующих фаз $n_L = (N_1 \cdot \rho_L)/m$; $n_S = (N_2 \cdot \rho_S)/m$. Считая число молекул N_1 , перешедших из жидкой фазы в твердую, равное числу молекул N_2 , присоединившихся к твердому телу из расплава ($N_1 = N_2$) при одной и той же массе, концентрации можно заменить на плотности фаз, а выражения (9a, 9b) записать следующим образом

$$\rho_L = \rho_S e^{-k\tau_3}, \quad (10)$$

$$\rho_S = \rho_L e^{+k\tau_3}. \quad (11)$$

При этом выражения (10, 11) можно использовать как для веществ, у которых $\rho_S > \rho_L$, так и для аномальных ($\rho_S < \rho_L$) путем перестановки их местами.

Прологарифмируем, например, (11) и найдем значение k

$$k = \frac{1}{\tau_3} \ln \frac{\rho_S}{\rho_L}. \quad (12)$$

В первом приближении $\ln \rho_S/\rho_L \approx \Delta\rho/\rho_L = \alpha$. Тогда $k \approx \alpha/\tau_3$, а с учетом скорости массовой кристаллизации $v^m = m/\tau_3$, где τ_3 – время массового затвердевания,

$$k = \alpha \cdot v^m / m. \quad (13)$$

Таким образом, используя термограммы плавкости, по которым нетрудно найти скорость кристаллизации в тех или иных условиях охлаждения при данной массе, можно вычислить константу скорости изотермической кристаллизации. Использование традиционных способов определения константы k по методам подстановки, определения времени полураспада, изоляции по Освальду,

построения графиков $\ln c - \tau$ и т. д., применяемых для химических реакций, для непрерывных процессов кристаллизации практически невозможно.

Сложнее найти константу k' скорости коагуляции кластеров – зародышей за период времени τ_2 , поскольку неизвестны ни начальная их концентрация в переохлажденной области при T_{min} , ни конечная при T_L .

Если за относительную концентрацию кластеров – зародышей на момент начала коагуляции принять величину $\eta_k = m_x/m$ для условной области образца массой m_x , то после времени коагуляции τ_2 их должно остаться $\eta_x = 1 - \eta_k$. В соответствии с уравнением типа (10) можно записать

$$\eta_x = \eta_k e^{-k'\tau_2}. \quad (14)$$

Остается только предположить, что $k' = k$ и тогда из (13) можно найти η_x . Это возможно, если механизм коагуляции кластеров для образования первичной твердой массы m_x идентичен механизму последующей изотермической кристаллизации оставшейся части образца $m' = m - m_x$ за счет присоединения молекул, кластеров и зародышей к m_x .

Анализ изменения энергий Гиббса $G_L(T)$, $G_S(T)$, $\Delta G = f(\Delta T^-)$ при кристаллизации свидетельствует о важности правильного их применения для расчетов на каждом этапе кристаллизации из переохлажденного состояния, исходя из конкретной термограммы плавкости. Это касается и таких параметров, как удельные энтропия, энтальпия и объем.

Приведем классический пример вычисления разности энтропий [15] между энтропией переохлажденной воды до -10°C (263 К) и энтропией льда при этой же температуре. Для нахождения истинного значения ΔS при 263 К в результате замерзания переохлажденной воды принято мысленно представлять необратимый процесс в виде последовательных обратимых процессов нагревания воды (ΔS_1), от $T_{min} = 263$ К до $T_L = 273$ К, кристаллизации при T_L (ΔS_2) и охлаждения льда от 273 К до T_{min} (ΔS_3):

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = \int_{T_{min}}^{T_L} \frac{c_p^{жс} dT}{T} + \frac{\Delta H}{T_L} + \int_{T_L}^{T_{min}} \frac{c_p^{мс} dT}{T} = -20,63 \text{ Дж/моль К.}$$

Аналогично рассматривается и энтальпия такого фазового превращения [11]

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 = \int_{T_{min}}^{T_L} c_p^{жс} dT + \Delta H + \int_{T_L}^{T_{min}} c_p^{мс} dT = 355,9 \text{ кДж/кг.}$$

В данных примерах теплоемкости жидкой $c_p^{жс}$ и твердой $c_p^{мс}$ фаз приняты независимыми от температуры, хотя опытные значения $c_p = f(T)$ представляются в виде интерполяционных уравнений типа

$$c_p = a + bT + cT^2 + dT^3,$$

или

$$\tilde{c}_p = a' + b'T + c'T^2 + d'/T^2,$$

где $a, b, c, d, a', b', c', d'$ – коэффициенты.

Последующие исследования разнообразных эффектов при кристаллизации под воздействием различных факторов подтвердили справедливость кластерно-коагуляционной модели кристаллизации не только в применении к чистым веществам, но и к бинарным сплавам (и растворам) различных систем металлов, кристаллогидратов, низкомолекулярных органических веществ. Среди них отметим построение диаграмм состояния с метастабильными областями, построение новых диаграмм в системах кристаллогидрат A – кристаллогидрат B , имеющих важное значение для создания теплоаккумулирующих материалов на основе фазовых превращений.

Применение кластерно-коагуляционной модели к кристаллизации подобных систем и их анализ позволил: объяснить эффекты раздвоения энтальпий плавления (и кристаллизации) при охлаждении сплавов (и растворов) от линии ликвидуса до линий солидуса; с точки зрения геометрической термодинамики установить пути изменения энергии Гиббса от температуры для сплавов непрерывного ряда твердых растворов и сплавов эвтектического типа; пересмотреть пути кристаллизации переохлажденных жидких сплавов; разработать новые подходы к расчету критических размеров зародышей, работы их образования констант кристаллизации и др.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гиббс, Дж. В. Термодинамические работы [Текст] / Дж. В. Гиббс. – Л.: Гостехиздат, 1950. – 396 с.
2. Фольмер, М. Кинетика образования новой фазы [Текст] / М. Фольмер. – М.: Наука, 1986. – 206 с.
3. Kossel, W. Zur Theorie des Krystallwachstums [Text] / W. Kossel. – Nachr. Des. Wiss. Gottingen Math-Phys. – 1927. – К 1. – Р. 135–143.
4. Тиллер, У. А. Физическое металловедение [Текст]. Вып. II. Затвердевание / У. А. Тиллер. – М.: Мир, 1968. – 484 с.
5. Глестон, С. Теория абсолютных скоростей реакций [Text] / С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг. – М.: Ил, 1948. – 321 с.
6. Turnbull, D. Rate of nucleation in condensed systems [Text] / D. Turnbull, J. C. Fisher // J. Chem. Phys. – 1949. – №. 17. – Р. 71–75.
7. Вундерлих, Б. Физика макромолекул [Текст]. – Т. 2 / Б. Вундерлих. – М.: Мир, 1979. – 311 с.
8. Колмогоров, А. Н. О статистике процесса кристаллизации в металлах [Текст] / А. Н. Колмогоров // Изв. АН СССР. Сер. математика. – 1937. – № 1. – С. 355–361.
9. Johnson, W. A. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth [Text] / W. A. Johnson, R. T. Mehl // Trans. AIME. – 1939. – №. 135. – Р. 416–420.
10. Avrami, M. Kinetics of phase change General Theory [Text] / M. J. Avrami // Chem. Phys. – 1939. – V. 7, № 12. – Р. 1103–1113.
11. Александров, В. Д. Кинетика зародышеобразования и массовой кристаллизации переохлажденных жидкостей и аморфных сред [Текст]: Сборник избранных трудов / В. Д. Александров. – Донецк: Донбасс, 2011. – 590 с. – ISBN 978-617-638-021-4.
12. Александров, В. Д. Кристаллография реальных зародышей при кристаллизации [Текст] / В. Д. Александров, Н. В. Щебетовская // Кристаллография. – 2010. – Т. 55, № 1. – С. 157–161.
13. Александров, В. Д. Термические эффекты при кристаллизации капель воды в естественных условиях [Текст] / В. Д. Александров, А. А. Баранников // Журн. физической химии. – 2000. – Т. 74, № 4. – С. 595–599.
14. Волощук, В. М. Кинетическая теория коагуляции [Текст] / В. М. Волощук. – Л.: Гидрометеиздат, 1984. – 284 с.
15. Александров, В. Д. Учебник по физике и химии фазовых превращений первого рода [Текст] / В. Д. Александров. – Макеевка: ДонНАСА, 2008. – 178 с.

Получено 20.11.2012

В. Д. АЛЕКСАНДРОВ ^a, О. В. АЛЕКСАНДРОВА ^a, И. В. ГРИЦУК ^b,
Ю. В. КОСТАНДА ^a, Н. П. НАГОРНА ^c, В. А. ПОСТНИКОВ ^a, О. В. СОБОЛЬ ^a,
С. О. ФРОЛОВА ^a, Н. В. ЩЕБЕТОВСЬКА ^a, О. А. ПОКИНТЕЛИЦЯ ^a,
Т. В. МОЗГУНОВА ^a

ЕТАПИ РОЗВИТКУ КЛАСТЕРНО-КОАГУЛЯЦІОННОЇ ТЕОРІЇ КРИСТАЛІЗАЦІЇ ПЕРЕОХОЛОДЖЕНИХ РІДИН

^a Донбаська національна академія будівництва і архітектури, ^b Донецький державний інститут залізничного транспорту, ^c Донецький національний університет економіки й торгівлі

У роботі показані етапи розвитку кластерно-коагуляційної моделі кристалізації рідин. Ця модель базується на результатах експериментальних досліджень фазових перетворень методами термічного аналізу (ЦТА, ДТА, ТГА, СТА), рентгеноструктурного аналізу, спектроскопії, оптичної мікроскопії й ін. Об'єктами досліджень були численні хімічні елементи й хімічні сполуки, металеві сплави, водяні розчини солей, кристалогідрати, низькомолекулярні органічні сполуки і їхні суміші, аморфні тіла. На відміну від класичної флуктуаційної моделі кластерно-коагуляційна теорія виходить із тісного взаємозв'язку структури рідкої фази поблизу температури плавлення зі структурою кристалів. Доводиться, що затвердіння рідини відбувається шляхом утворення кристалоподібних кластерів і зародків, які при їхній критичній концентрації коагулюють, викликаючи на першому етапі вибухову кристалізацію, що переходить в ізотермічну при температурі плавлення.

плавлення, кристалізація, кінетика, термодинаміка, розплави, переохладження, перегрів, кластери, зародки, коагуляція, термічний аналіз, термограми, енергія Гіббса, ентальпія, діаграми стану

VALERY ALEKSANDROV ^a, OLGA ALEKSANDROVA ^a, IGOR GRITSUK ^b,
YURIY KOSTANDA ^a, NINA NAGORNAYA ^c, VALERIY POSTNIKOV ^a,
OKSANA SOBOLOVA ^a, SVETLANA FROLOVA ^a, NATALIYA SHCHEBETOVSKAYA ^a,
OLENA POKYNTELYTSIA ^a, TATIANA MOZGUNOVA ^a
STAGES OF DEVELOPMENT OF THE CLUSTER-COAGULATION THEORY OF
CRYSTALLIZATION SUPERCOOLED LIQUIDS

^a Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture, ^b Donetsk State Institute of Railway Transport, ^c Donetsk National University of Economics and Trade

The paper shows the stages of development of the cluster-coagulation model crystallization of liquids. This model is based on the results of experimental studies of phase transitions by means of thermal analysis (CTA, DTA, TGA, STA), X-ray diffraction, spectroscopy, optical microscopy and other objects of the study were many chemical elements and chemical compounds, metal alloys, aqueous solutions of salts, crystal hydrates, low-molecular organic compounds and their mixtures, amorphous solids. In contrast to the classical model of the fluctuation of the cluster-coagulation theory is based on the close relationship structure of the liquid phase near the melting point of the structure of crystals. It is proved that the solidifying liquid occurs through the formation of crystal-like clusters and nucleus, which, when the critical concentration coalesce, causing the first stage of the explosive crystallization, transforming into an insulated at the melting point.

melting, crystallization, kinetics, thermodynamics, melts, overcooling, overheating, clusters, nucleus, coagulation, thermal analysis, thermograms, the Gibbs energy, enthalpy, phase diagrams

Александров Валерій Дмитрович – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри фізики та фізичного матеріалознавства Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: аналіз фізико-хімічних основ кінетики процесів кристалізації речовин.

Александрова Ольга Валеріївна – кандидат фізико-математичних наук, асистент кафедри вищої та прикладної математики і інформатики Донбаської національної академії будівництва та архітектури. Наукові інтереси: інваріантні множини стохастичних диференціальних рівнянь Іто, перші інтеграли стохастичних диференціальних рівнянь.

Грицук Ігор Валерійович – канд. техн. наук, доцент, доцент кафедри рухомого складу залізниць Донецького інституту залізничного транспорту Української державної академії залізничного транспорту. Наукові інтереси: системи регулювання енергетичних установок стаціонарних і транспортних засобів, акумулятори теплової енергії.

Костанда Юрій Васильович – завідувач лабораторії фізики та фізичного матеріалознавства Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: вплив коливальних процесів на кристалізацію переохолоджених розплавів.

Нагорна Ніна Павлівна – доцент кафедри товарознавства і експертизи непродовольчих товарів Донецького національного університету економіки і торгівлі ім. М. Туган-Барановського. Наукові інтереси: кінетика кристалізації розплавів.

Постніков Валерій Анатолійович – кандидат хімічних наук, доцент, докторант фізики та фізичного матеріалознавства Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: термодинаміка та кінетика фазових перетворень.

Соболь Оксана Вікторівна – кандидат хімічних наук, доцент фізики та фізичного матеріалознавства Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: аналіз фізико-хімічних основ кінетики процесів кристалізації речовин.

Фролова Світлана Олександрівна – кандидат хімічних наук, доцент фізики та фізичного матеріалознавства Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: аналіз фізико-хімічних основ кінетики процесів кристалізації речовин.

Щебетовська Наталія Віталіївна – кандидат хімічних наук, доцент кафедри фізики та фізичного матеріалознавства Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: аналіз фізико-хімічних основ кінетики процесів кристалізації речовин.

Покинтелиця Олена Анатоліївна – аспірант фізики та фізичного матеріалознавства Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: термодинаміка та кінетика фазових перетворень.

Мозгунова Тетяна Василівна – лаборант фізики та фізичного матеріалознавства Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: аналіз фізико-хімічних основ кінетики процесів кристалізації речовин.

Александров Валерий Дмитриевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физики и физического материаловедения Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: изучение физико-химических основ кинетики процессов кристаллизации веществ.

Александрова Ольга Валерьевна – кандидат физико-математических наук, ассистент кафедры высшей и прикладной математики и информатики Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: инвариантные множества стохастических дифференциальных уравнений Ито, первые интегралы стохастических дифференциальных уравнений.

Грицук Игорь Валериевич – канд. техн. наук, доцент кафедры подвижной состав железных дорог Донецкого института железнодорожного транспорта Украинской государственной академии железнодорожного транспорта. Научные интересы: системы регулирования энергетических установок стационарных и транспортных средств, аккумуляторы тепловой энергии.

Костанда Юрий Васильевич – заведующий лабораториями кафедры физики и физического материаловедения Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: влияние колебательных процессов на кристаллизацию переохлажденных расплавов.

Нагорная Нина Павловна – доцент кафедры «Товароведения и экспертизы непродовольственных товаров» Донецкого национального университета экономики и торговли им. М. Туган-Барановского. Научные интересы: кинетика кристаллизации расплавов.

Постников Валерий Анатольевич – кандидат химических наук, доцент, докторант кафедры физики и физического материаловедения Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: термодинамика и кинетика фазовых превращений.

Соболев Оксана Викторовна – кандидат химических наук, доцент кафедры физики и физического материаловедения Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: изучение физико-химических основ кинетики процессов кристаллизации веществ.

Фролова Светлана Александровна – кандидат химических наук, доцент кафедры физики и физического материаловедения Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: изучение физико-химических основ кинетики процессов кристаллизации веществ.

Щебетовская Наталья Витальевна – кандидат химических наук, доцент кафедры физики и физического материаловедения Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: изучение физико-химических основ кинетики процессов кристаллизации веществ.

Покинтелица Елена Анатольевна – аспирант кафедры физики и физического материаловедения Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: термодинамика и кинетика фазовых превращений.

Мозгунова Татьяна Васильевна – лаборант кафедры физики и физического материаловедения Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: изучение физико-химических основ кинетики процессов кристаллизации веществ.

Valery Aleksandrov – Doctor of Chemistry, professor, head of Physics and Physical Materials Science Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: studying of physical and chemical bases kinetics processes of crystallization of substances.

Olga Aleksandrova – PhD in physical and mathematical sciences, assistant, Higher and Applied Mathematics and Informatics Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: invariant solution of stochastic differential equations of Ito, first integrals of the stochastic differential equation.

Igor Gritsuk – PhD (Eng.), assistant professor, assistant professor of railway rolling stock Donetsk Institute of Rail Transport Ukrainian State Academy of Railway Transport. Scientific interests: the control system of stationary and transport energetic machinery, accumulators of heat energies.

Yuriy Kostanda – manager of laboratory, Physics and Physical Materials Science Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: the influence of wave-processes on crystallization of up-cold melted substances.

Nina Nagornaya – assistant professor, Commodity and Examination of Non-food Goods Department, Turgan-Baranovsky Donetsk National University of Economics and Trade. Scientific interests: crystallization kinetics of melts.

Valeriy Postnikov – PhD, assistant professor, doctoral student, Physics and Physical Materials Science Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: thermodynamics and kinetics of phase transformations.

Oksana Sobol – PhD in chemical science, assistant professor, Physics and Physical Materials Science Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: studying of physical and chemical bases kinetics processes of crystallization of substances.

Svetlana Frolova – PhD in chemical science, assistant professor, Physics and Physical Materials Science Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: studying of physical and chemical bases kinetics processes of crystallization of substances.

Nataliya Shchebetovskaya – PhD in chemical science, assistant professor, Physics and Physical Materials Science Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: studying of physical and chemical bases kinetics processes of crystallization of substances.

Olena Pokyntelytsia – post-graduate student, Physics and Physical Materials Science, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: thermodynamics and kinetics of phase transformations.

Tatiana Mozgunova – laboratory assistant, Physics and Physical Materials Science Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: studying of physical and chemical bases kinetics processes of crystallization of substances.