

УДК 532.7:532.783:539.213

О. В. АЛЕКСАНДРОВА, М. В. МАРЧЕНКОВА, Е. А. ПОКИНТЕЛИЦА

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

АНАЛИЗ ТЕРМИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИХ КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ПЕРЕОХЛАЖДЕННЫХ РАСПЛАВОВ

На основании анализа термограмм плавления и кристаллизации расплавов различных веществ установлены два типа кристаллизации – квазиравновесная с практическим отсутствием переохлаждения и неравновесная при наличии определенного предкристаллизационного переохлаждения относительно температуры плавления T_L . Подробно описаны три этапа затвердевания – этап зародышеобразования за инкубационный период, этап коагуляции зародышей и этап последующей изотермической докристаллизации. Введено понятие энтальпии зародышеобразования $\Delta H_{зар}$. Установлена зависимость $\Delta H_{зар}$ от степени переохлаждения ΔT^- $\Delta H_{зар} = \Delta H_{LS} \cdot \Delta T^- / T_L$. Для целого ряда простых веществ и химических соединений проведены расчеты величины $\Delta H_{зар}$ и степени кристалличности $\eta = c_p \Delta T^- / \Delta H_{LS}$ после коагуляции зародышей.

термический анализ, термограммы, расплав, нагревание, охлаждение, плавление, квазиравновесная кристаллизация, неравномерно-взрывная кристаллизация, эндо- и экзоэффекты, переохлаждение, энтальпия плавления, энтальпия кристаллизации, инкубационный период, зародыши, кластеры, коагуляция, степень кристалличности

Многочисленные термограммы, получаемые методами термического анализа ТА и дифференциального термического анализа ДТА, свидетельствуют о двух разновидностях процесса кристаллизации: квазиравновесной (КРК), происходящей при практическом отсутствии переохлаждения (рис. 1, участок II) и неравномерно-взрывной (НРВК) из переохлажденного состояния (рис. 1, участок III) [1–3]. При нагреве твердой фазы в том и другом случаях (рис. 1, участок I) по линии плато bc при температуре плавления T_L за время τ_L оно плавится. За это время происходит поглощение теплоты $Q_L = m\Delta H_{LS}$, где m – масса образца, ΔH_{LS} – энтальпия плавления. Количество теплоты принято определять по заштрихованной площади $bcdh$. При одинаковой чувствительности методов ТА и ДТА эти площади равнозначны друг другу (на рис. 1 кривые, полученные методами ТА и ДТА совмещены).

При охлаждении и дальнейшей квазиравновесной кристаллизации затвердевание происходит по линии плато fg за время τ_s . Заштрихованная площадь $fghf$ символизирует теплоту кристаллизации $Q_s = m\Delta H_{SL}$, где ΔH_{SL} – энтальпия кристаллизации. При равенстве всех условий плавления и равновесной кристаллизации (скорости нагревания и охлаждения, массы образцов, внешних воздействий и пр.) площади фигур, вырисовываемые как при плавлении $bcdh$, так и при КРК $fghf$ (методами ТА и ДТА) одинаковы, следовательно, $Q_s = Q_L$ и $\Delta H_{LS} = \Delta H_{SL}$.

Рассмотрим кристаллизацию с переохлаждением (рис. 1, участок III). При охлаждении расплава из точки e_1 до точки f_1' (в особенности, от точки f_1 до точки f_1') на термограмме какие-либо экзотермические эффекты не фиксируются. Принято считать, что в точке f_1' при температуре $T_{min} < T_L$, т. е. при некотором предкристаллизационном переохлаждении $\Delta T^- = T_L - T_{min}$, начинается затвердевание расплава через определенный инкубационный период времени τ_1 (т. е. времени понижения температуры от точки f_1 до точки f_1'). Далее температура быстро поднимается от температуры T_{min} (в точке f_1') до температуры плавления T_L (в точке f_1'') за время τ_2 . Быстрый подъем температуры от точки f_1' до точки f_1'' свидетельствует о некотором адиабатном процессе, происходящем в переохлажденном расплаве, в результате которого расплав прогревается от T_{min} до T_L . Затем в течение времени τ_3 прочерчивается небольшое горизонтальное плато, характеризующее изотермический характер затвердевания по линии $f_1'g_1$. Заштрихованная область $f_1'f_1''g_1h_1f_1'$ характеризует теплоту Q_s' фазового превращения при НРВК.

© О. В. Александрова, М. В. Марченкова, Е. А. Покинтелица, 2013

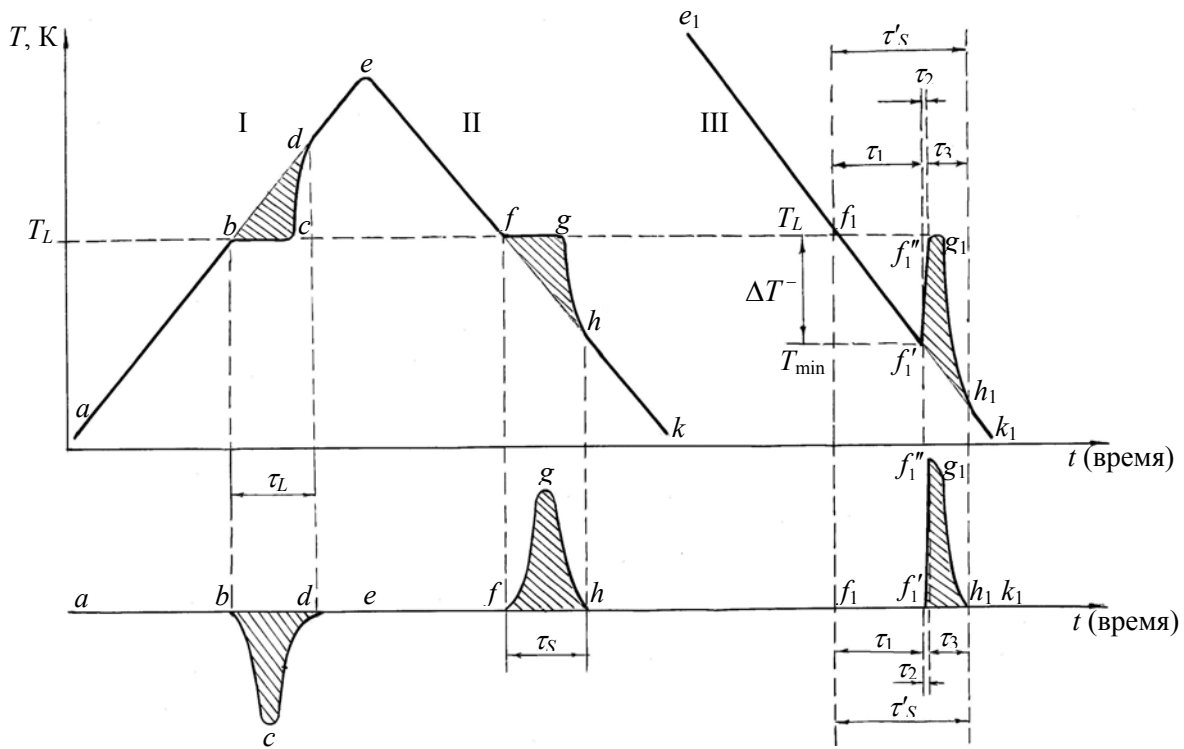


Рисунок 1 – Термограммы ТА и ДТА, характеризующие плавление (I), равновесную кристаллизацию (II) и неравновесную кристаллизацию из переохлажденного состояния (III).

Анализ временных отрезков всех эндо- и экзоэффектов, сопровождающих процессы плавления и кристаллизации двух типов (КРК и НРВК), говорит о том, что время плавления τ_L равно времени КРК τ_S ($\tau_L = \tau_S$), но не равно времени τ'_S всех процессов, происходящих при НРВК ($\tau_L < \tau'_S$) и времени τ_3 изотермической кристаллизации при НРВК ($\tau_L > \tau_3$). Общее время затвердевания при НРВК τ'_S состоит из трех частей $\tau'_S = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3$. При этом $\tau_2 \ll \tau_1$ и τ_3 . Длительности τ_1 и τ_3 зависят от скорости охлаждения, массы образцов и пр.

Рассмотрим с термодинамической точки зрения процесс кристаллизации переохлажденного расплава. Движущей силой кристаллизации является разность свободных энергий Гиббса $\Delta G = G_L - G_S$ между жидкой (L) и твердой (S) фазами [4]. Энергии G_L и G_S , связанные с энтропией S и энтальпией H соответствующих фаз ($G_L = H_L - TS_L$, $G_S = H_S - TS_S$), в классической теории фазовых равновесий не зависят друг от друга. В состоянии термодинамического равновесия $G_L = G_S$, а кривые $G_L(T)$ и $G_S(T)$ пересекаются при температуре плавления T_L , $\Delta G = 0$, и как бы нет движущей силы фазового превращения.

Из выражений G_L и G_S следует $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. Если принять изменение энтропии при плавлении как $\Delta S = \Delta H / T_L$, то получим зависимость ΔG от переохлаждения ΔT^- в виде

$$\Delta G = \Delta H \Delta T^- / T_L. \quad (1)$$

В расчете на единицу объема ($\Delta G/V = \Delta q_v$) удельную энергию фазового превращения Δq_v можно представить в виде

$$\Delta q_v = \rho \Delta H \Delta T^- / T_L, \quad (2)$$

где ρ – плотность среды, $[\Delta q_v] = \text{Дж/м}^3$, $[\Delta H] = \text{Дж/кг}$.

Выражение (1) приемлемо лишь в случае наличия переохлаждения ΔT^- . Применительно к термограмме III на рис. 1 функция $\Delta G = f(\Delta T^-)$ может быть отнесена лишь к участку, где имеется переохлаждение, т. е. только к начальному этапу зародышеобразования. Оно уже не может «работать» на участке плато $f''g$, где происходит изотермическая докристаллизация при $\Delta T^- = 0$. Эта же движущая сила «не работает» и при КРК, т. к. и здесь $\Delta T^- \approx 0!$ В данном случае термодинамика не учитывает структурных особенностей кристаллов и расплавов вблизи температуры плавления: это и дефекты

кристаллической решетки, и кластерное строение расплавов, и наличие температурных градиентов на границе жидкость-кристалл, между образцом и контейнером и пр. При КРК термограмма охлаждения есть зеркальное отражение термограммы нагревания с учетом плавления. Подобная кристаллизация имеет место после относительно слабого прогрева расплава выше ΔT^- и дальнейшего охлаждения. В этом случае в расплаве вблизи T_L сохраняются более сильные кристаллохимические связи между молекулами, а также остатки не успевших полностью разрушиться кристаллических фрагментов в виде доменов, зародышей, кластеров и др. При охлаждении подобного расплава кристаллизация происходит «гетерогенно», как бы на собственных затравках. При прогреве расплава до более высоких температур все эти фрагменты полностью разрушаются, а при охлаждении подобной жидкости необходим некоторый инкубационный период τ_1 для начала кристаллизации. Поэтому расплав переохлаждается, а кристаллизация начинается при некотором переохлаждении $\Delta T^- = T_L - T_{\min}$ (рис. 1, участок III) и носит неравновесный характер на первом этапе кристаллизации.

Проанализируем различные этапы затвердевания переохлажденного расплава за промежутки времени τ_1, τ_2, τ_3 . Наиболее приемлемой моделью, объясняющей последовательные этапы кристаллизации расплава, является кластерно-коагуляционная [1]. Согласно этой модели при охлаждении ниже температуры плавления в переохлажденном расплаве формируются кристаллоподобные зародыши и различные кластеры. За время τ_1 во всем объеме V расплава идет накопление этих надмолекулярных частиц. За этот период по мере понижения температуры изменяются плотность, вязкость и другие свойства жидкости, а также ее структура.

При охлаждении жидкости ниже T_L внутренняя энергия системы уменьшается, подвижность молекул снижается. В то же самое время усиливается роль межмолекулярных связей, за счет которых могут формироваться разнообразные надмолекулярные частицы. По этой причине плотность жидкости $\rho_{ж}$ по мере роста переохлаждения приближается к плотности кристаллического состояния $\rho_{мо}$. При этом неважно, что для одних веществ $\rho_{ж} < \rho_{мо}$, а для других (висмут, сурьма, галлий, вода) $\rho_{ж} > \rho_{мо}$. Так, при понижении температуры воды ниже 0°C плотность воды уменьшается и приближается к плотности льда [5–6] за счет увеличения концентрации льдообразных кластеров. Молекулы H_2O связаны друг с другом водородными и частично колебательными связями. Водородные связи удаляют молекулы H_2O друг от друга, а колебательные сближают. В веществах, у которых $\rho_{ж} > \rho_{мо}$, например в металлах, ковалентные связи в переохлажденных расплавах способствуют сближению атомов, вследствие чего плотность жидкости увеличивается, приближаясь к плотности твердой фазы. Аналогичные процессы происходят в самых разнообразных веществах (как неорганических, так и органических). Так, [7–8] в переохлажденном жидком о-терфениле был обнаружен медленный процесс перестройки структуры микрообластей. Медленный процесс проявляется при измерении времени жизни структуры этих областей. Было найдено, что время, в течение которого скорость вращения зондовых молекул остаётся неизменной, может быть длиннее самих времён вращения в сотни и даже в тысячи раз. Таким образом, налицо два сильно различающихся по времени динамических процесса. Один поддерживает высокую скорость вращения молекул, но не меняет саму величину скорости. Другой, гораздо более медленный процесс, приводит к изменению скорости вращения, т. е. динамических свойств области. Лишь одна модель, предложенная недавно [8], объясняет причину появления двух процессов перестройки структуры. Предполагается, что в переохлажденной жидкости со временем может образовываться динамическая «сетка» из более плотно упакованных молекул. Эта сетка разделяет образец на ячейки (области). Молекулярные переупаковки внутри ячейки задают скорость вращения молекул в ней, а более медленная перестройка самой сетки приводит к изменению этой скорости во времени. Подобные динамические процессы происходят не только при небольших переохлаждениях, но даже в стеклообразном о-терфениле в интервале температур 204–244 К (температура стеклования 243 К).

С энергетической точки зрения за инкубационный период τ_1 при образовании кристаллоподобных частиц происходит медленное тепловыделение за счет восстановления некоторых кристаллохимических связей. При формировании большого количества зародышей или кластеров должна выделяться определенная энергия в виде теплоты Q_1 за инкубационный период времени τ_1 . Тот факт, что на участке $f_1 f_1'$ (рис. 2) не фиксируются какие-либо признаки экзо-эффектов, не есть доказательство того, что за время τ_1 в расплаве ничего не происходит. Имеется немало работ [11–12], свидетельствующих о том, что в переохлажденном расплаве флуктуационно возникают единичные зародыши кристаллов. Однако теплота, выделяемая при этом, настолько мала, что практически не может быть зарегистрирована измерительной аппаратурой, тем более, что скорость теплоотвода в окружающую среду намного больше скорости подобного тепловыделения за время τ_1 .

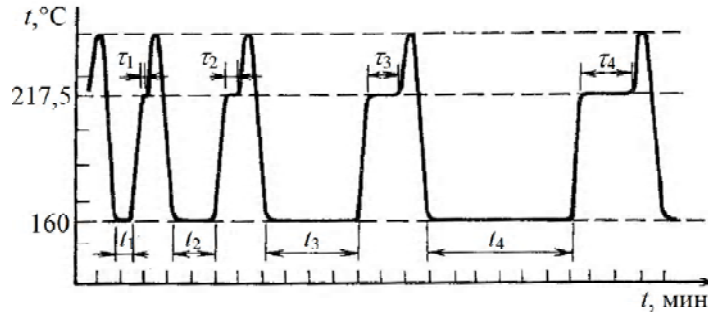


Рисунок 2 – Схематическое изображение последовательной записи термограмм при нагревании и охлаждении селена ($t_1, t_2, t_3, t_4, \dots$ – времена изотермической выдержки полимера при 160 °С; $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4, \dots$ – времена плавления частично закристаллизованного полимера).

Наглядным примером, подтверждающим подобное утверждение, является исследование процессов плавления и кристаллизации селена [9–10]. В этих работах методом циклического термического анализа установлено, что по мере относительно медленного охлаждения жидкого селена ниже температуры плавления 217 °С и дальнейшей изотермической обработке при 160 °С на кривых охлаждения экзотермические эффекты не фиксируются. Отсутствие экзоэффектов казалось свидетельствует о том, что в переохлажденном состоянии в селене нет никаких признаков кристаллизации. Однако при нагревании этого же образца при температуре 217 °С фиксировался эндоэффект в виде плато плавления. Более того, было установлено, что с увеличением времени пребывания расплава в переохлажденном состоянии (за счет изотермической выдержки) соответственно увеличивалась длина плато плавления (рис. 2). Факт плавления свидетельствует о том, что в переохлажденной жидкости происходило накопление кристаллоподобных структур (кластеров, зародышей), несмотря на отсутствие экзоэффектов кристаллизации на термограммах.

Каким образом можно выразить количество теплоты Q_1 ? Если оно действительно имеется, то его можно назвать теплотой, выделяющейся при образовании N_3 зародышей. Поскольку при возникновении каждого зародыша критического размера l_k совершается работа A_k , то очевидно

$$Q_1 \approx A_k N_3. \quad (3)$$

При образовании, например, критического зародыша кубической формы с длиной ребра l_k [5]:

$$l_k = 4\sigma / \Delta q_V; A_k = -\Delta q_V \cdot l_k^3 + 6\sigma l^2 = 32\sigma^3 / \Delta q_V^2, \quad (4)$$

где σ – межфазная поверхностная энергия.

Число «критических» зародышей N_k можно определить отношением объема тела V к объему V_{zap} одного зародыша в случае, если все зародыши полностью заполняют объем тела, т. е. суммарный объем всех зародышей равен объему тела

$$N_k = V / V_{zap} = V / l_k^3 = \Delta q_V^3 V / 64\sigma^3. \quad (5)$$

Следовательно, с учетом формулы (2) и (3), получаем $Q_1 = A_k N_k = \Delta q_V V / 2$. Окончательно

$$Q_1 = m\Delta H_{LS} \cdot \Delta T^- / 2T_L. \quad (6)$$

Однозначно можно сделать вывод о том, что движущая сила кристаллизации (1) проявляется в виде выделяющейся теплоты Q_1 ($Q_1 = \Delta G_1$) и применима лишь к участку $f_1 f_1'$ (рис. 1), т. е. к этапу зародышеобразования за время τ_1 , связанному с переохлаждением.

Введем понятие энтальпии зародышеобразования ΔH_{zap} и свяжем ее с теплотой Q_1 , т. е.

$$Q_1 = m\Delta H_{zap} \quad (7)$$

Сравнивая выражения (6) и (7), получим связь между ΔH_{zap} и энтальпией плавления ΔH_{LS}

$$\Delta H_{zap} = \Delta H_{LS} \cdot \Delta T^- / 2T_L. \quad (8)$$

Из формулы (8) можно сделать вывод о том, что энтальпия зародышеобразования ΔH_{zap} есть функция от переохлаждения. При температуре плавления $\Delta T^- = 0$ и $\Delta H_{zap} = 0$, т. е. нет процесса зародышеобразования. Другой предельный случай, когда $T = 0$ К, тогда $\Delta T = T_L$ и $\Delta H_{zap} = \Delta H_{LS}$, т. е. при максимально возможном переохлаждении энтальпия зародышеобразования равна энтальпии плавления.

Зависимость $\Delta H_{зар}$ от температуры T (или от переохлаждения) показана на рис. 3. Аналогичную зависимость $\Delta H_{зар}$ от нуля до единицы имеет и энергетический коэффициент зародышеобразования

$$K = \Delta H_{зар} / \Delta H_{LS} = \Delta T^- / 2T_L. \quad (9)$$

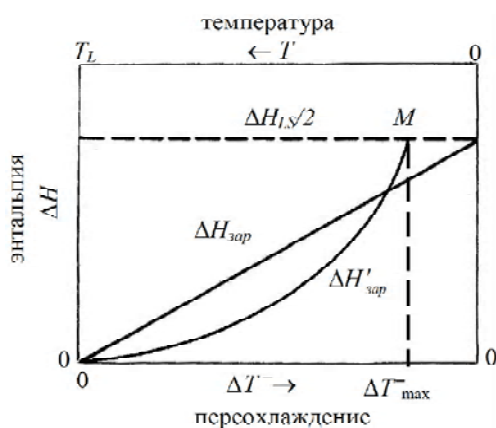


Рисунок 3 – Зависимость энтальпий зародышеобразования $\Delta H_{зар}$, $\Delta H'_{зар}$ от переохлаждения ΔT^- , ΔH_{LS} – энтальпия плавления.

В нижеследующей таблице для целого ряда простых веществ и химических соединений приведены расчетные значения $\Delta H_{зар}$ и K при одинаковых для всех веществ переохлаждениях $\Delta T^- = 20$ К. Примерно такие переохлаждения имеют место вещества при нормальных условиях кристаллизации (атмосферном давлении, скоростях охлаждения от 0,001 до 1,000 К, массах от 1 мг до нескольких грамм и т. д. [1–2]). Из таблицы видно, что $\Delta H_{зар}$ составляет незначительную долю от энтальпии плавления ΔH_{LS} и лишь при температуре 0 °К $\Delta H_{зар} = \Delta H_{LS}/2$.

Таблица – Параметры зародышеобразования $\Delta H_{зар}$, $\Delta H'_{зар}$, K , η и справочные характеристики [13–15] некоторых веществ

| Вещество | T_L , К | ΔH_{LS} , кДж/кг | c_p , кДж/кг·К | при $\Delta T^- = 20$ К | | | |
|--|-----------|--------------------------|------------------|---------------------------|---------|------------|----------------------------|
| | | | | $\Delta H_{зар}$, кДж/кг | K , % | η , % | $\Delta H'_{зар}$, кДж/кг |
| Ga | 302,9 | 80,2 | 0,40 | 5,29 | 6,6 | 10,1 | 0,53 |
| In | 429,3 | 28,5 | 0,26 | 1,31 | 4,6 | 18,2 | 0,24 |
| Sn | 505,1 | 59,6 | 0,26 | 2,38 | 4,0 | 8,0 | 0,21 |
| Pb | 600,6 | 23,4 | 0,14 | 0,80 | 3,4 | 12,0 | 0,09 |
| Bi | 544,6 | 54,7 | 0,15 | 1,97 | 3,6 | 6,1 | 0,11 |
| Sb | 903,9 | 162,4 | 0,25 | 3,57 | 2,2 | 3,0 | 0,11 |
| S | 392,0 | 49,2 | 0,35 | 2,07 | 4,2 | 7,0 | 0,36 |
| Se | 490,0 | 68,1 | 0,35 | 2,72 | 4,0 | 14,2 | 0,29 |
| Te | 723,0 | 137,5 | 0,21 | 3,85 | 2,8 | 3,1 | 0,12 |
| H ₂ O | 273,0 | 335,0 | 2,10 | 24,12 | 7,2 | 12,5 | 3,08 |
| C ₆ H ₆ | 278,6 | 127,6 | 1,64 | 9,18 | 7,2 | 25,7 | 2,35 |
| C ₁₀ H ₈ | 353,5 | 146,9 | 1,70 | 8,22 | 5,6 | 23,1 | 1,92 |
| C ₁₂ H ₁₀ | 343,5 | 120,8 | 1,35 | 7,0 | 5,8 | 22,4 | 1,57 |
| C ₁₄ H ₁₀ | 489,0 | 162,1 | 1,23 | 6,48 | 4,0 | 15,2 | 1,01 |
| C ₆ H ₅ OH | 313,5 | 120,1 | 1,95 | 7,68 | 6,4 | 32,5 | 2,49 |
| C ₁₀ H ₇ OH | 369,1 | 162,9 | 1,14 | 8,80 | 5,4 | 14,0 | 1,24 |
| C ₆ H ₄ (OH) ₂ -1,2 | 378,0 | 207,0 | 1,59 | 10,97 | 5,3 | 15,4 | 1,68 |
| C ₆ H ₄ (OH) ₂ -1,3 | 383,8 | 193,6 | 1,59 | 10,07 | 5,2 | 16,4 | 1,66 |
| C ₆ H ₄ (OH) ₂ -1,4 | 446,8 | 246,1 | 1,59 | 11,07 | 4,5 | 12,9 | 1,42 |
| C ₆ H ₃ (OH) ₃ -1,2,3 | 405,5 | 119,0 | 1,39 | 5,83 | 4,9 | 23,4 | 1,37 |
| NaCH ₃ COO·3H ₂ O | 331,0 | 274,4 | 2,8 | 16,46 | 6,0 | 20,4 | 3,38 |
| Na ₂ S ₂ O ₃ ·5H ₂ O | 321,0 | 204,8 | 1,45 | 12,70 | 6,2 | 14,2 | 1,81 |
| Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O | 305,4 | 191,4 | 1,04 | 12,44 | 6,5 | 10,9 | 1,36 |
| Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O | 306,0 | 210,4 | 1,66 | 13,68 | 6,5 | 15,8 | 2,17 |
| C ₁₈ H ₁₄ | 330,0 | 84,6 | 1,80 | 6,40 | 7,6 | 53,2 | 3,41 |

Становится понятным, почему аппаратура не фиксирует термических эффектов за время τ_1 . Элементарный расчет показывает, что скорость u наращивания теплоты за время τ_1 меньше скорости теплоотвода u'' в десятки раз. Например, для висмута массой 5 г $u = Q / \tau_1 = m\Delta H_{\text{зак}} / \tau_1$; $u'' = m\Delta H_{LS} / \tau_3$ и при $\tau_1 \approx \tau_3$ имеем $u = 0,036u''$.

Уравнения (5)–(9) выведены из условия, что объем всех зародышей равен объему всего тела, т. е. за время τ_1 весь переохлажденный расплав оказался полностью состоящим из кристаллоподобных зародышей. Т. е. фактически игнорируются процессы, происходящие за время τ_2 и τ_3 . Получается, что процесс массовой кристаллизации ограничивается процессом зародышеобразования. По термограмме III на рис. 1 это означает, что весь расплав закристаллизуется в точке f_1' . Такой вид кристаллизации действительно имеет место при больших скоростях охлаждения (рис. 4, термограмма III) [1].

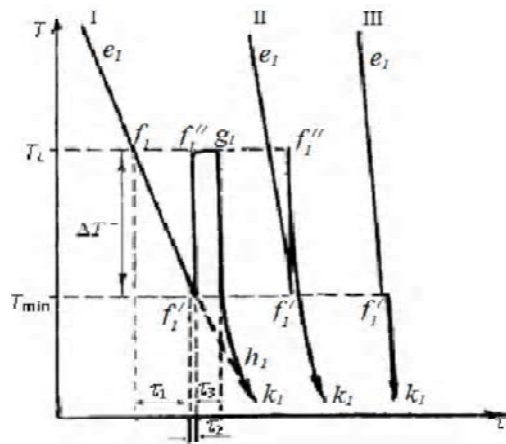


Рисунок 4 – Схематические термограммы охлаждения расплавов индивидуальных веществ с переохлаждением. С увеличением скорости охлаждения вид термограмм изменяется по схеме I → II → III.

С учетом второго и третьего этапов характер массовой кристаллизации меняется. Если кристаллизация заканчивается в точке f_1'' (рис. 4, термограмма II), то необходимо учитывать и процесс, происходящий за время τ_2 . Если кристаллизация заканчивается в точке g_1 , то приплюсовывается процесс, происходящий за время τ_2 (т. е. процесс коагуляции).

Проанализируем второй этап кристаллизации, связанный с быстрым подъемом температуры от T_{\min} до T_L за время τ_2 из области переохлаждения. За инкубационный период τ_1 в переохлажденном расплаве накапливается достаточно большое количество зародышей и кластеров. В реальном метастабильном расплаве распределение этих частиц неоднородно. В наиболее «благоприятной» области образца объемом V_x (массой m_x) концентрация кластеров-зародышей достигает критического значения η_k

$$\eta_k = V_x / V = m_x / m. \quad (10)$$

Близость этих надмолекулярных структур способствует их быстрому объединению (коагуляции) за время τ_2 с образованием первичной твердой массы m_x . О том, что нанокристаллы в переохлажденном расплаве образуются за время τ_1 , затем разворачиваются друг относительно друга благоприятными плоскостями и быстро сливаются друг с другом, свидетельствуют электронномикроскопические исследования [16–17] процесса зародышеобразования и массовой кристаллизации. При коагуляции надмолекулярных частиц выделяется теплота $Q_2 = m_x\Delta H_{LS}$, которая затрачивается на прогрев всего образца $c_p m\Delta T^-$ от температуры T_{\min} до T_L . Скорость такого прогрева $u' = c_p m\Delta T^- / \tau_2$, а скорость теплоотвода $u'' = m\Delta H_{LS} / \tau_3$. Выражение для u'' вытекает из изотермического характера процесса кристаллизации на линии плато; при этом теплота кристаллизации, выделяющаяся в единицу времени, компенсируется такой же величиной отвода теплоты в окружающую среду. Расчеты показывают, что отношение $u' / u'' = (c_p \Delta T^- \cdot \tau_3) / (\Delta H_{LS} \cdot \tau_2)$, например при $\Delta T^- = 20$ К, составляет порядка 15–20. Т. е. скорость тепловыделения при коагуляции намного превосходит скорость теплоотвода при подъеме температуры от T_{\min} до T_L . Это позволяет пренебречь теплопотерями в окружающую среду и приравнять $m_x\Delta H_{LS} = c_p m\Delta T^-$, откуда можно рассчитать долю η_k первоначально закристаллизованной части образца

$$\eta_k = m_x / m = c_p \Delta T^- / \Delta H_{LS}, \quad (11)$$

где c_p – удельная теплоемкость вещества.

В таблице при переохлаждениях $\Delta T^- = 20$ К приведены значения η_k для тех же веществ, для которых рассчитывались величины $\Delta H_{зар}$ и K . Сравнивая параметры K и η_k , можно сделать вывод о том, что второй этап тепловыделения при кристаллизации переохлажденного расплава намного превосходит тепловыделение при образовании зародышей.

Вернемся к уравнениям (5)–(9) в предположении, что объем зародышей, накопившихся за время τ_1 , составляет $V_x = \eta \cdot V$, т. е. $V_x < V$. Тогда уравнение (5) запишется в виде

$$N'_k = V_x / V_{зар} = \eta \cdot V / V_{зар}, \quad (12)$$

а с учетом формул (2), (3), (4) и (11), получим выражение для теплоты Q'_1 , выделяющейся за время τ_1

$$Q'_1 = m c_p (\Delta T^-)^2 / 2T_L. \quad (13)$$

Если записать формулу (7) в виде $Q'_1 = \Delta H_{зар} \cdot m$, то получаем из (11) зависимость $\Delta H_{зар}$ от переохлаждения в виде

$$\Delta H'_{зар} = c_p (\Delta T^-)^2 / 2T_L. \quad (14)$$

Видно, что при $c_p \approx const$ зависимость $\Delta H_{зар}$ от ΔT^- имеет вид параболы (рис. 3), пересекающей прямую $\Delta H_{LS}/2$ в точке M , т. е. при некотором максимальном переохлаждении ΔT^-_{max} .

Значения $\Delta H_{зар}$ для разных веществ при $\Delta T^- = 20$ К приведены в таблице, из которой видно, что в целом они составляют в процентном выражении величины порядка η .

В процессе затвердевания жидкой фазы как при КРК за время τ_s , так и при НРВК за время τ'_s функция тепловыделения за счет теплоты кристаллизации ΔH_L имеет вид

$$Q(r, t) = \Delta H_L \frac{dm}{dt} = \Delta H_L m_0 \frac{d\eta}{dt}, \quad (15)$$

где $\eta = m(t) / m_0$ – степень кристалличности,

$Q(t)$ – теплота, выделяемая при кристаллизации массы dm расплава за время dt ,

m – масса образца.

Очевидно, что при кристаллизации типа КРК (участок fg на рис. 1) степень нарастания твердой фазы подчиняется известному уравнению Джонсона-Мэла-Аврами [18]:

$$\eta = 1 - \exp(-Z't^n), \quad (16)$$

где Z' – константа скорости затвердевания за время τ' ,

n – показатель Аврами, зависящий от формы кристаллитов (обычно n лежит в пределах от 2 до 4). Параметры Z' , n определяются путем двойного логарифмирования и построения соответствующих графиков.

В случае НРВК данное уравнение применимо лишь для участка плато $f''g_1$ (рис. 1), когда затвердевание происходит при постоянной температуре за время τ_3 . Вид этого уравнения в данном случае зависит от учета процессов, происходящих за время τ_1 и τ_2 .

При коагуляции кластеров за время τ_2 их число в объеме V_k стремительно уменьшается, образуя начальный твердый конгломерат. Процесс объединения зародышей (на участке $f'_1 f''_1$) за время от τ_1 , до $\tau_1 + \tau_2$ можно описать уравнением [19]:

$$n_k = n_{k0} \exp(-k(t - \tau_1)), \quad (17)$$

где $n_{k0} = N_k / V_k$ – концентрация зародышей в объеме V_k на начало коагуляции,

N_k – число кластеров перед их коагуляцией,

n_k – концентрация кластеров через время $t - \tau_1$ от начала коагуляции.

Константу коагуляции k можно найти из термограммы (рис. 1) на основании уравнений (11) и (17), считая $\eta_k = n_k / n_{k0}$:

$$k = \frac{\ln(c_p \Delta T^- / \Delta H_L)}{\tau_2}. \quad (18)$$

Таким образом, динамику изменения степени кристалличности за интервал времени τ_e можно представить в виде:

$$\eta_1 = \eta_k \{1 - \exp[-k(t - \tau_2)]\Theta(t - \tau_2)\},$$

$$\Theta(t - \tau_2) = \begin{cases} 0, & t \leq \tau_2, \\ 1, & t > \tau_2. \end{cases} \quad (19)$$

Наличие Θ -функции Хэвисайда обусловлено быстрым наращиванием твердой фазы в расплаве за время τ_2 . Дальнейшее затвердевание за время $\tau_3 \gg \tau_2$ происходит гораздо медленнее и может быть описано уравнением (17), преобразованным для участка $f_1'f_1''$ (рис. 1) к виду:

$$\eta_2 = (1 - \eta_k) \exp[-Z''(t - \tau_1 - \tau_2)^n] \quad (20)$$

при $t > \tau_1 + \tau_2$.

Учитывая, что $\eta = \eta_1 + \eta_2$, получим

$$\eta(t) = \eta_k \{1 - \exp[-k(t - \tau_2)]\Theta(t - \tau_2)\} + (1 - \eta_k) \exp[-Z''(t - \tau_1 - \tau_2)^n]. \quad (21)$$

Скорость изменения степени кристалличности будет иметь вид

$$\frac{d\eta}{dt} = I_1 + I_2 + I_3, \quad (22)$$

где

$$I_1 = \eta_k k \Theta(t - \tau_2) \exp[-k(t - \tau_2)], \quad (23)$$

$$I_2 = -\eta_k \exp[-k(t - \tau_2)] \delta(t - \tau_2), \quad (24)$$

$$I_3 = -(1 - \eta_k) Z'' n \exp[-Z''(t - \tau_1 - \tau_2)^n] \cdot (t - \tau_1 - \tau_2)^{n-1}, \quad (25)$$

$\delta(t - \tau_2) - \delta$ – функция.

Расчеты, проведенные по формуле (22) с учетом условий (23–25) и параметров эксперимента, дали достаточно хорошее полуэмпирическое описание экспериментальных кинетических кривых $T(t)$ как при взрывной, так и при квазиравновесной кристаллизации.

Подводя итог по анализу термограмм, кристаллизации переохлажденных расплавов, можно сделать вывод, что движущая сила всего процесса кристаллизации по пути $f_1'f_1'g_1h_1$ (рис. 1, термограмма III) не может быть описана уравнением (1), поскольку она относится лишь к стадии зародышеобразования. С учетом всех этапов НРВК изменение энергии Гиббса по указанному пути можно записать в виде суммы четырех слагаемых

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 + \Delta G_4 + \Delta G_5, \quad (26)$$

где ΔG_1 – относится к участку $f_1'f_1'$ при зародышеобразовании,

ΔG_2 к $f_1'f_1''$ при коагуляции зародышей,

ΔG_3 к $f_1''g_1$ при изотермической кристаллизации,

ΔG_4 к участку охлаждения жидкости по пути $f_1'f_1'$ и к участку ΔG_5 охлаждения твердой фазы по пути g_1h_1 (рис. 4). Соответственно энтропия и энтальпия всего процесса будет иметь вид

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 + \Delta S_5, \quad (27)$$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 = c_p^* (\Delta T^-)^2 / 2T_L + \int_{T_{\min}}^{T_L} c_p^\eta \frac{dT}{T} + \Delta H_{SL} + \int_{T_L}^{T_{\min}} (c_p^* + c_p^{me}) \frac{dT}{T}, \quad (28)$$

где c_p^* , c_p^{me} – теплоемкости жидкой и твердой фаз,

c_p^η – теплоемкость, зависящая не только от температуры, но и от концентрации жидкой и твердой фаз по мере коагуляции зародышей от нуля до η за время τ_2 .

Таким образом, в работе на основании термограмм проанализированы различные этапы затвердевания расплавов (зародышеобразование, коагуляции и дальнейшей изотермической кристаллизации). Впервые введено понятие энтальпии зародышеобразования как функции переохлаждения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александров, В. Д. Кинетика зародышеобразования и массовой кристаллизации переохлажденных жидкостей и аморфных сред [Текст] / В. Д. Александров. – Донецк : Донбасс, 2011. – 591 с.
2. Данилов, В. И. Строение и кристаллизация жидкостей [Текст] / В. И. Данилов. – Киев : Изв. АН УССР, 1956. – 556 с.
3. Кидяров, Б. И. Кинетика образования кристаллов из жидкой фазы [Текст] / Б. И. Кидяров. – Новосибирск : Наука, 1979. – 134 с.
4. Фольмер, М. Кинетика образования новой фазы [Текст] / М. Фольмер. – М. : Наука, 1986. – 208 с.
5. Антоненко В. Я. Физика воды [Текст] / В. Я. Антоненко. – Киев : Наук. Думка, 1986. – 126 с.
6. Захаров, С. Д. Кластерная структура воды (обзор) [Текст] / С. Д. Захаров, И. В. Мосягина. – Москва : [б. и.], 2011. – 24 с. – (Препринт / Учреждение Российской академии наук Физический институт им. П. Н. Лебедева ФИАН ; 11).
7. Grebenkin, S. Yu. Dynamical Heterogeneity in Glassy o-Terphenyl: Manifestation of Environment Changes in Photoisomerization Kinetics of Probe Molecules [Текст] / S. Yu. Grebenkin, B. V. Bol'shakov // J. Phys. Chem. B. – 2007. – 111 (21). – P. 5921–2926.
8. Александров, В. Д. Новые эффекты кристаллизации расплава селена [Текст] / В. Д. Александров, А. Ю. Кудзин, В. И. Петренко // Письма в ЖТФ. – 1987. – Т. 13, вып. 18. – С. 1120–1124.
9. Александров, В. Д. Новый метод термического анализа для исследования кинетики кристаллизации селена [Текст] / В. Д. Александров, А. Ю. Кудзин, В. И. Петренко // Неорганические материалы. – 1990. – Т. 26, № 10. – С. 2091–2096.
10. Чалмерс, Б. Теория затвердевания [Текст] / Б. Чалмерс. – М. : Мет., 1968. – 288 с.
11. Скрипов, В. П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей [Текст] / В. П. Скрипов, В. П. Коверда. – М. : Наука, 1984. – 298 с.
12. Свойства элементов. Справочник [Текст] / Под ред. М. Е. Дрица. – М. : Мет., 1985. – 672 с.
13. Таблица физических величин. Справочник [Текст] / Под ред. И. К. Кикоина. – М. : Атомиздат, 1976. – 1006 с.
14. Зиновьев, В. Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах [Текст] / В. Е. Зиновьев. – М. : Мет., 1989. – 384 с.
15. Хирс, Дж. П. Образование зародышей при кристаллизации тонких пленок [Текст] / Дж. П. Хирс, К. Л. Моазед // Физика тонких пленок / Под ред Г. Хасса и Р. Э. Туна. – М. : Мир, 1970. – Т. 4. – С. 123–166.
16. Александров, В. Д. Электронно-микроскопическое исследование кинетики зародышеобразования в аморфных пленках селена [Текст] / В. Д. Александров, С. А. Фролова, И. В. Сельская // Поверхность. – 2003. – № 8. – С. 39–42.
17. Ming Mao, Crystallization of selenium [Текст] / Ming Mao and Z. Altainjan // Matter. Sci and Eng. A. – 1991. – Vol. 149, № 1. – P. 15–18.
18. Стромберг, А. Г. Физическая химия [Текст] / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко. – М. : Высшая школа, 2001. – 480 с.

Получено 03.06.2013

О. В. АЛЕКСАНДРОВА, М. В. МАРЧЕНКОВА, О. А. ПОКИНТЕЛИЦЯ АНАЛІЗ ТЕРМІЧНИХ ЕФЕКТІВ, ЩО ХАРАКТЕРИЗУЮТЬ КРИСТАЛІЗАЦІЮ ПЕРЕОХОЛОДЖЕНИХ РОЗПЛАВІВ Донбаська національна академія будівництва і архітектури

На підставі аналізу термограм плавлення і кристалізації розплавів різних речовин встановлені два типи кристалізації – квазірівноважна з практичною відсутністю переохладження та нерівноважна за наявності певного передкристалізаційного переохладження щодо температури плавлення T_L . Докладно описані три етапи затвердіння – етап зародкоутворення за інкубаційний період, етап коагуляції зародків і етап подальшої ізотермічної докристалізації. Введено поняття ентальпії зародкоутворення $\Delta H_{зар}$. Встановлено залежність $\Delta H_{зар}$ від ступеня переохладження ΔT^- $\Delta H_{зар} = \Delta H_{LS} \cdot \Delta T^- / T_L$. Для цілого ряду простих речовин і хімічних сполук проведені розрахунки величини $\Delta H_{зар}$ і ступеня кристалічності $\eta = c_p \Delta T^- / \Delta H_{LS}$ після коагуляції зародків.

термічний аналіз, термограми, розплав, нагрівання, охолодження, плавлення, квазірівноважна кристалізація, нерівноважно-вибухова кристалізація, ендо-та екзоефекти переохладження, ентальпія плавлення, ентальпія кристалізації, інкубаційний період, зародки, кластери, коагуляція, ступінь кристалічності

OLGA ALEKSANDROVA, MARINA MARCHENKOVA, OLENA POKYNTELYTSIA
ANALYSIS OF THERMAL EFFECTS DESCRIBING THE CRYSTALLIZATION OF
OVERCOOLED MELTS

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

Based on the analysis of fusion and crystallization thermograms various substances it has been found out that two types of crystallization: quasi-equilibrium without overcooling and non-equilibrium with defiantly pre-crystallization overcooling relatively liquidus temperature T_L . Three stages of hardening: a nucleation stage during incubatory period, a stage of nucleus coagulation and a stage of the subsequent isothermal permanent crystallization have been described in details. Nucleation enthalpy ΔH_{LS} has been found out. The dependence of enthalpy ΔH_{zap} from overcooling degree ΔT^- $\Delta H_{zap} = \Delta H_{LS} \cdot \Delta T^- / T_L$ has been found out. The values of ΔH_{zap} and crystalline degree $\eta = c_p \Delta T^- / \Delta H_{LS}$ for a number of simple substances and chemical compounds have been carried out.

thermal analysis thermograms, melt, heating, cooling, fusion, quasi-equilibrium crystallization, non-equilibrium explosive crystallization, endo- and exothermic effects, overcooling, fusion enthalpy, enthalpy of crystallization, the incubation period, the nucleus, clusters, coagulation, the degree of crystalline

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.

Марченкова Марина Валеріївна – старший лаборант кафедри фізики і фізичного матеріалознавства Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: термодинаміка та кінетика фазових перетворень.

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

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.

Марченкова Марина Валерьевна – старший лаборант кафедры физики и физического материаловедения Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: термодинамика и кинетика фазовых превращений.

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

Aleksandrova Olga – PhD (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.

Marchenkova Marina – senior laboratory assistant, Physics and Material Science Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: thermodynamic and kinetic phase transformations.

Pokyntelytsia Olena – post-graduate student, Physics and Material Science Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: thermodynamic and kinetic phase transformations.