
УДК 532.781-548.1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПО ТЕРМОГРАММАМ

© 2021 г. С. А. Фролова^{а, *}, О. В. Соболев^а, Н. В. Щebetовская^а,
А. Ю. Соболев^а, Е. А. Покинтелица^а

^аДонбасская национальная академия строительства и архитектуры, Макеевка, ДНР

*e-mail: primew65@mail.ru

Поступила в редакцию 16.04.2021 г.

После доработки 11.05.2021 г.

Принята к публикации 16.05.2021 г.

Используя термограммы висмута, полученные методом циклического термического анализа (ЦТА), исследованы процессы плавления и различные виды кристаллизации (квазиравновесная (КРК) и неравновесно-взрывная (НРВК)). Непосредственно по кривым нагревания–охлаждения найдены термокинетические параметры (время плавления τ_L^0 и кристаллизации τ_S^0 , скорости нагревания $v_{\text{нагр}}$ и охлаждения $v_{\text{охл}}$ и т.п.), которые использовались для расчета параметров зародышеобразования и кристаллизации. Была отмечена разница в параметрах кристаллизации типа КРК и НРВК, связанная с отсутствием этапов зародышеобразования и коагуляции зародышей при неравновесно-взрывной кристаллизации.

Ключевые слова: висмут, термический анализ, квазиравновесная и неравновесно-взрывная кристаллизация, переохлаждение, зародышеобразование, коагуляция, докристаллизация

DOI: 10.31857/S0235010621050030

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время остается дискуссионным вопрос о процессах равновесной и неравновесной кристаллизаций. Классическая теория объясняет процесс кристаллизации из расплава, в котором структурными элементами являются атомы. Однако много работ посвящено кластерной структуре расплава. Согласно работам [1–3] расплав имеет квазиполикристаллическую структуру, т.е. состоит из микроскопических упорядоченной зоны (кластеров) и разупорядоченной зоны с хаотическим расположением атомов и молекул (жидкая фаза). Также существует кластерно-коагуляционная модель [4], согласно которой в расплаве сохраняются кластеры со структурой твердой фазы, и расплав кристаллизуется, как бы, на собственных затравках, но кристаллоподобные кластеры сохраняются до определенной критической температуры T_K . В работах [5–7] нами было показано, что в зависимости от величины прогрева расплава до температур T_K и при дальнейшем охлаждении меняется вид кристаллизации от квазиравновесной (КРК) без переохлаждения к неравновесно-взрывной (НРВК) из переохлажденного состояния. Процесс кристаллизации при НРВК состоит из трех этапов: зародышеобразование, коагуляция зародышей и изотермическая докристаллизация по сравнению с кристаллизацией КРК, в которой все три этапа неярко выражены.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Различные термические циклические процессы, обеспечивающие повторяемость, а значит надежность, очень важны для изучения обратимых переходов плавление–кристаллизация. Термоциклы дают значительно большее, по сравнению с другими процессами, количество информации о свойствах исследуемой системы. Такими методами, в частности, являются методы циклического термического анализа (ЦТА) и дифференциального термического анализа (ДТА) [8, 9]. Источником информации для процессов кристаллизации при термоциклировании есть группа параметров, характеризующих изучаемую систему массой m :

T_L – температура плавления (или температура ликвидуса для сплавов);

T_S – температура кристаллизации (или температура солидуса для сплавов);

ΔT^+ – перегрев относительно температуры T_L плавления (или температуры ликвидуса для сплавов);

$\Delta T_L^- = T_L - T(T_L > T)$ – степень предкристаллизационного переохлаждения относительно температуры плавления или температуры ликвидуса для сплава;

$\Delta T_S^- = T_S - T(T_S > T)$ – степень переохлаждения относительно температуры солидуса;

T_k^+ – температура структурных перестроек в жидкой фазе, т.е. критический перегрев расплава, при котором меняется вид кристаллизации от квазиравновесной без переохлаждений, к неравновесно-взрывной со значительным переохлаждением, или наоборот;

ΔH_{LS} – удельная теплота плавления;

$\tau_L^0 \approx \tau_L$ – время плавления при КРК и НРВК;

τ_S^0 – время кристаллизации при КРК;

τ_S – общее время при НРВК ($\tau_S = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3$);

τ_1 – инкубационный период зарождения новой фазы;

τ_2 и ω – время и температурная скорость взрывной кристаллизации;

τ_3 – время докристаллизации расплава;

$v_{\text{охл}}$, $v_{\text{нагр}}$ – скорости нагрева и охлаждения.

Для нахождения кинетических характеристик процессов плавления и кристаллизации использовали циклический метод термического анализа [8]. Высокая чувствительность этого метода сводится к тому, что конструкция печи обеспечивает наименьшую температурную разницу между печью и образцом. Обнаруженные при термографировании тепловые эффекты при фазовых переходах проверялись многократным повторением термоциклов. Поэтому нижняя граница $T_{\text{нижн}} < T_L$ поддерживалась постоянной, а верхнюю границу повышали, либо понижали относительно предыдущего цикла на 1–2 градуса. Погрешность результатов определения параметров плавления и кристаллизации составляла 0.2 К.

По полученным термограммам нагрева и охлаждения, характеризующим квазиравновесную и неравновесно-взрывную кристаллизацию, определялись кинетические параметры:

– скорость массовой кристаллизации v_S^0 при равновесном процессе затвердевания:

$$v_S^0 = \frac{m}{\tau_S^0};$$

– скорость массовой кристаллизации v_S при неравновесном процессе затвердевания: $v_S = \frac{m}{\tau_3}$;

– температурная скорость $\bar{\omega}$ взрывной кристаллизации: $\bar{\omega} = \frac{\Delta T^-}{\tau_2}$;

– доля зародышей α в метастабильной области, образовавшихся за время τ_1 : $\alpha = \frac{\tau_1}{\tau_S}$;

– доля зародышей β , участвующих в коагуляции в объеме V_x (массой m_x) за время τ_2 .

Величина β вычисляется из уравнения теплового баланса: $m_x \Delta H_{LS} = c_p^L m \Delta T^-$, где левая часть – теплота кристаллизации некоторой части вещества массой m_x за время τ_2 , правая часть – теплота, которая идет на прогрев всего вещества массой m на величину ΔT^- . Уравнение составлено с учетом того, что скорость теплоотвода намного меньше скорости прогрева образца. Следовательно:

$$\beta = \frac{m_x}{m} = \frac{c_p^L \cdot \Delta T^-}{\Delta H_{LS}}$$

где c_p^L – удельная теплоемкость жидкой фазы;

– доля расплава γ , участвующая в процессе изотермической докристаллизации расплава: $\gamma = \tau_3 / \tau_S$. Эта величина рассчитывается отношением времени изотермической докристаллизации τ_3 при НРВК ко времени изотермической кристаллизации τ_L при КРК при одинаковых условиях эксперимента. Доля расплава γ рассчитывается с учетом того, что за время τ_2 за счет выделения может происходить увеличение или уменьшение объема твердой фазы, образованной за время τ_1 , за счет присоединения атомов из расплава или отрыва атомов от кластера и ухода в расплав. Так как процесс докристаллизации за время τ_3 носит равновесный характер, и масса вещества не меняется, то вероятнее всего за общее время затвердевания взять время τ_S при КРК;

– скорость v_3 изотермического дозатвердевания при НРВК за время τ_3 : $v_3 = \frac{m\gamma}{\tau_3}$;

– константы Z скорости кристаллизации [11]:

при КРК: $Z_1 = \frac{1}{\tau_S^0} \ln \frac{\rho_S}{\rho_L}$, при НРВК: $Z_2 = \frac{1}{\tau_3} \ln \frac{\rho_S}{\rho_L}$,

где ρ_S, ρ_L – плотности твердой и жидкой фаз;

– критический размер l_k зародыша кубической формы [12]:

$$l_k = \frac{4\sigma_{LS}}{\rho_S \Delta H_{LS} - c_p \Delta \rho (T_L - \Delta T^-)}$$

где σ – межфазная поверхностная энергия, Дж/м²;

– работа A_k образования зародыша размером l_k [12]:

$$A_k = \frac{32\sigma_{LS}^3}{(\rho_S \Delta H_{LS} - c_p \Delta \rho (T_L - \Delta T^-))^2}$$

В данной работе ставилась задача вычисления параметров двух видов кристаллизации (КРК и НРВК) по термограммам плавкости на примере висмута. Для этого были выбраны две последовательно записанные термограммы на одном и том же образце висмута массой 4 г (рис. 1).

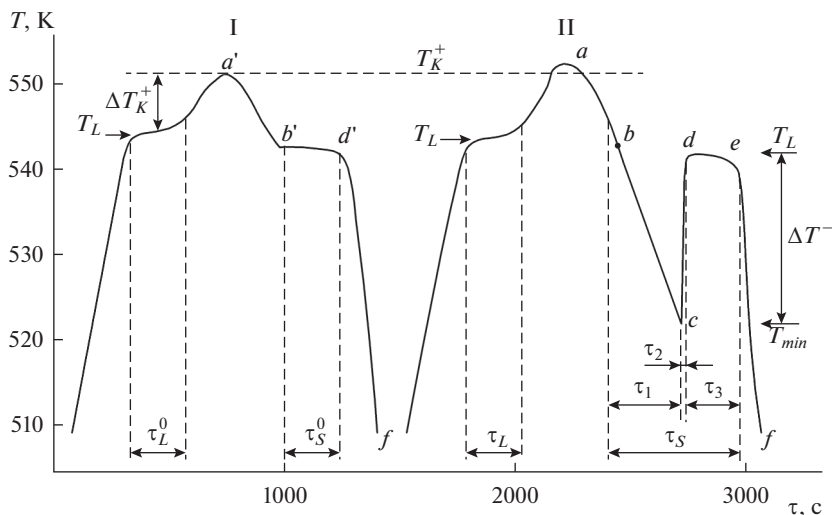


Рис. 1. Термограммы плавкости, характеризующие равновесную (I) и неравновесно-взрывную (II) кристаллизацию.

При циклическом термографировании висмута был обнаружен переход от квазиравновесной кристаллизации к неравновесно-взрывной при температуре $T_k^+ = 554$ К. Охлаждение висмута от температуры T_k^+ и ниже приводило к квазиравновесной кристаллизации, а при охлаждении от температур выше T_k^+ наблюдалась кристаллизация со значительным предкристаллизационным переохлаждением ΔT^- . Из термограмм I и II на рис. 1 видно, что при неравновесно-взрывной кристаллизации $\tau_S = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3$, а также $\tau_S > \tau_L$. При равновесной кристаллизации $\tau_L = \tau_S^0$.

Используя эти данные и физические характеристики висмута (табл. 1), определялись следующие кинетические параметры кристаллизации.

Измеренные и вычисленные значения параметров кристаллизации приведены в табл. 2.

При формировании $N_{\text{зар}}$ в некотором объеме расплава V за время τ_1 должна выделяться теплота зародышеобразования Q_1 . Поскольку при образовании каждого зародыша критического размера l_k совершается работа A_k , то очевидно:

$$Q_1 = A_k N_{\text{зар}},$$

где $N_{\text{зар}} = \frac{V'}{V_{\text{зар}}} = \frac{\alpha V}{l_k^3}$ — число зародышей; V' — объем, занимаемый всеми зародышами;

$V_{\text{зар}} = l_k^3$ — объем одного зародыша.

Теплота Q_2 , выделившаяся при коагуляции зародышей за время τ_2 , показана ранее при расчете доли расплава, затвердевшего за время τ_2 , и определяется по формуле:

$$Q_2 = \beta m \Delta H_{LS}.$$

В процессе затвердевания жидкой фазы как при КРК, так и при НРВК за время τ_3 выделяется теплота докристаллизации Q_3 , вычисляемая по формуле:

$$Q_3 = \gamma m \Delta H_{LS}.$$

Таблица 1. Теплофизические характеристики висмута

T_L , К	ΔH_{LS} , кДж/кг	σ , мДж/м ²	c_{pS} , Дж/кг · К	c_{pL} , Дж/кг · К	ρ_S , 10 ³ кг/м ³	ρ_L , 10 ³ кг/м ³	m_0 , 10 ⁻²⁷ кг
544.6	54.69	54.4	143.0	146.2	10.070	10.050	346.9

Таблица 2. Расчетные значения кинетических параметров плавления и кристаллизации висмута

Параметры		КРК	НРВК
Масса образца	m , г	4	4
Время плавления	τ_L , с	174	174
Время кристаллизации	τ_S , с	174	350.0
Скорость охлаждения	$v_{охл}$, К/с	0.09–0.11	0.09–0.11
Скорость массовой кристаллизации	v_s , г/с	$22.99 \cdot 10^{-3}$	$11.43 \cdot 10^{-3}$
Время зародышеобразования	τ_1 , с	–	203.0
Время коагуляции	τ_2 , с	–	1.0
Время докристаллизации	τ_3 , с	–	146.0
Степень переохлаждения при НРВК	ΔT^- , К	0	20.0
Температурная скорость взрывной кристаллизации	ϖ , К/с	–	20.0
Доля всех зародышей в переохлажденном расплаве, образовавшихся за время τ_1	α	–	0.58
Доля расплава, затвердевшего в объеме V_x за время τ_2	β	–	0.053
Константа скорости коагуляции зародышей	k	–	2.39
Доля расплава γ , участвующая в процессе изотермической докристаллизации	γ	–	0.84
Скорость изотермического дозатвердевания при НРВК	v_3 , кг/с	–	$23.01 \cdot 10^{-6}$
Константа скорости кристаллизации	Z , с ⁻¹	$-0.18 \cdot 10^{-3}$	$-0.21 \cdot 10^{-3}$
Критический размер зародыша	l_k , нм	–	0.396
Работа образования зародыша	A_k , эВ	–	0.273
Теплота зародышеобразования	Q_1 , Дж	–	2.33
Теплота коагуляции	Q_2 , Дж	–	10.94
Теплота докристаллизации	Q_3 , Дж	–	183.76
Скорость теплоотвода при зародышеобразования	u_1 , Дж/с	–	0.023
Скорость теплоотвода при коагуляции	u_2 , Дж/с	–	13.84
Скорость теплоотвода при докристаллизации	u_3 , Дж/с	–	1.406

Скорости тепловыделения u_1, u_2, u_3 вычислялись по отношению:

$$u_1 = Q_1/\tau_1, \quad u_2 = Q_2/\tau_2, \quad u_3 = Q_3/\tau_3.$$

Разница в кинетических параметрах висмута при разных видах кристаллизации (КРК и НРВК) объясняется отсутствием двух этапов (зародышеобразование и коагуляция) при квазиравновесной кристаллизации. А при неравновесно-взрывной кристаллизации появляется возможность определения новых параметров, связанных с

метастабильным состоянием вещества, необходимых для развития кластерно-коагуляционной модели.

ВЫВОДЫ

На примере термограмм плавления и кристаллизации висмута рассчитаны кинетические параметры квазиравновесной и неравновесно-взрывной кристаллизаций, существенно отличающихся для разных видов затвердевания при равных условиях эксперимента. Показано, что при неравновесно-взрывной кристаллизации существенную роль играют процессы зародышеобразования и коагуляции, меньшую — процессы изотермической докристаллизации. Таким образом, по термограммам плавкости, используя метод ЦТА, можно определить кинетические параметры кристаллизации, которые, в свою очередь, будут использованы для получения кристаллов с наперед заданными свойствами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Копцев В.В. Модель предкристаллизационных процессов // Изв. Челябинск. науч. центра. 2001. 4. № 26. С. 30–33.
2. Новохатский И.А., Яршенко А.В. Определение плотности жидкостей в приповерхностных слоях с учетом явления кластерной адсорбции // Тр. Одес. политех. ун-та. 2002. 1. № 17. С. 1–5.
3. Толочко Н.К., Андрушевич А.А. Кластерная структура расплавов // Литье и металлургия. 2013. 4. № 73. С. 59–64.
4. Александров В.Д. Исследование кинетики реального зародышеобразования при кристаллизации переохлажденного расплава и аморфной среды. Дис. ... доктор хим. наук. Донецк: ДПИ. 1992.
5. Александров В.Д. Влияние термической предыстории расплава сурьмы на скачкообразный переход от равновесной кристаллизации к неравновесно-взрывной // Неорганические материалы. 1992. 28. № 4. С. 709–714.
6. Александров В.Д., Фролова С.А. Переохлаждение при кристаллизации соединений In_2Bi и InBi // Неорганические материалы. 2004. 40. № 3. С. 1–4.
7. Александров В.Д., Фролова С.А. Влияние перегрева расплава галлия на его переохлаждение при кристаллизации // Металлы. 2014. С. 19–24.
8. Александров В.Д., Постніков В.А., Фролова С.О. та інші. Спосіб сумісного циклічного та диференційного термічного аналізу. Патент на изобретение. 2008. № 83721. Бюл. № 15. 11.08.2008 р.
9. Александров В.Д., Алимов В.И. и др. Способ количественной оценки степени кристаллизации при охлаждении в вязкой среде. Патент на полезную модель. UA № U201811634, МПК C09 5/06 (2006.01). Заявлено 26.07.2018, опубл. 15.07.2019. Бюл. № 10.
10. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Москва: Мир, 1979.
11. Александров В.Д., Фролова С.А. Термодинамика и кинетика кристаллизации легкоплавких металлов и сплавов. Изд-во “Донбасс”. Донецк, 2020.
12. Александров В.Д., Покинтелица Е.А. Метод расчета размеров зародышей при гомогенной кристаллизации из переохлажденной жидкости // Журн. физической химии. 2016. 90. № 9. С. 1385–1388.

DETERMINATION OF THE KINETIC PARAMETERS OF CRYSTALLIZATION THERMOGRAMS

S. A. Frolova¹, O. V. Sobol¹, N. V. Shebetovskaya¹, A. Yu. Sobolev¹, O. A. Pokyntelytsia¹

¹Donbass National Academy of Civil Engineering and Architecture, Makeevka, DNR

Using thermograms of bismuth, obtained by the method of cyclic thermal analysis (CTA), melting processes and various types of crystallization (quasi-equilibrium) (QRC) and non-equilibrium-explosive (NRVC) are investigated. Thermocinetic parameters (melting τ_L^0 and crystallization τ_S^0 times, heating v_{heat} and cooling v_{cool} rates, etc.), which were used to cal-

culate the parameters of nucleation and crystallization, were found directly from the heating-cooling curves. A difference in the parameters of crystallization of the (QRC) and (NRVC) type was noted, associated with the absence of stages of nucleation and coagulation of nuclei during nonequilibrium explosive crystallization.

Keywords: bismuth, thermal analysis, quasi-equilibrium and nonequilibrium-explosive crystallization, supercooling, nucleation, coagulation, recrystallization

REFERENCES

1. Koptsev V.V. Model' predkristallitsionnyh protsessov [Model of pre-crystallization] // Izv. Chelyabinsk. nauch. tsentra. 2001. 4. № 26. P. 30–33. [In Russian].
2. Novohatskiy I.A., Yaroshenko A.V. Opredeleniye plotnosti zhidkostey v pripoverhnostnykh sloyakh s uchetom yavleniya klasternoy adsorbtsii [Determination of the density of liquid in the near-surface layers taking into account the phenomenon of cluster adsorption] // Tr. Odess. politeh. un-ta. 2002. 1. № 17. P. 1–5. [In Russian].
3. Tolochko N.K., Andrushevich A.A. Klaster'naya struktura rasplavov [Cluster structure of melts] // Lite I metallurgiya. 2013. 4. № 73. P. 59–64. [In Russian].
4. Alexandrov V.D. Issledovaniye kinetiki realnogo zarodysheobrazovaniya pri kristallizatsii pereohlazhdennogo rasplava I amorphnoy sredi [Study of the kinetics of real nucleation during crystallization of a supercooled melt and an amorphous medium]. Dis. ... Doctor of Chem. Sciences. Donetsk: DPI. 1992. [In Russian].
5. Alexandrov V.D. Vliyaniye termicheskoy predistorii rasplava surmi na skachkoobraznyy perehod ot ravnesnoy kristallizatsii k neravnesno-vzrivnoy [Influence of the thermal prehistory of antimony melt on the jump-like transition from equilibrium crystallization to nonequilibrium-explosive] // Neorganicheskiye materialy. 1992. 28. № 4. P. 709–714. [In Russian].
6. Alexandrov V.D., Frolova S.A. Pereohlazhdeniye pri kristallizatsii soyedineniy In_2Bi i InBi [Supercooling during crystallization of compounds In_2Bi and InBi] // Neorganicheskiye materialy. 2004. 40. № 3. P. 1–4. [In Russian].
7. Alexandrov V.D., Frolova S.A. Vliyaniye peregreva rasplava galliya na yego pereohlazhdeniye pri kristallizatsii [Influence of overheating of gallium melt on its supercooling during crystallization] // Metalli. 2014. P. 19–24. [In Russian].
8. Aleksandrov V.D., Postnikov V.A., Frolova S.A. and etc. Sposib sumisnogo tsiklichnogo ta diferentsiynogo termichnogo analizu [Method of cyclic and differential thermal analysis]. Patent on invention. 2008, № 83721. Bul. № 15. 11.08.2008. [In Ukraine].
9. Aleksandrov V.D., Alimov V.I. and etc. Sposob kolichestvennoy otsenki stepeni kristallichnosti pri ohlazhdenii v vyazkoy srede [Method for quantifying of crystallization upon cooling in a viscous medium]. Utility model patent. 2019, № U201811634. Bul. № 10. 15.07.2019. [In Ukraine].
10. Wunderlich B. Phisika macromolecul [Macromolecular Physics]. Moskva: Mir. 1979. [In Russian].
11. Alexandrov V.D., Frolova S.A. Termodinamika i kristallizatsiya legkoplavkhih metallov u splavov [Thermodynamics and kinetics of crystallization of low-melting metals and alloys]. Izd-vo "Donbass". Donetsk. 2020. [In Russian].
12. Alexandrov V.D., Pokintelitsa E.A. Metod rascheta razmerov zarodyshey pri gomogennoy kristallizatsii iz pereohlazhdennoy zhidkosti [A method for calculating the size of nuclei during homogeneous crystallization from a supercooled liquid] // Zhurnal fizicheskoy khimii. 2016. 90. № 9. P. 1385–1388. [In Russian].