
УДК 532.781-548.1

КОАГУЛЯЦИОННЫЙ МЕХАНИЗМ ВЗРЫВНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПЕРЕОХЛАЖДЕННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

© 2021 г. В. Д. Александров^{а, *}, С. А. Фролова^а

^аДонбасская национальная академия строительства и архитектуры,
Макеевка, ДНР

*e-mail: primew65@mail.ru

Поступила в редакцию 05.06.2020 г.
После доработки 27.06.2020 г.
Принята к публикации 17.07.2020 г.

На основании термограмм нагревания и охлаждения различных веществ проанализировано явление взрывной кристаллизации переохлажденных жидкостей. В качестве доказательства явления взрывной кристаллизации приведены соответствующие термограммы в координатах температура — время для теллура, висмута, воды и уксусной кислоты. На схематической кривой охлаждения продемонстрированы различные структурные перестройки, происходящие в жидкой фазе, а также этапы затвердевания: образования зародышей кристаллов, их коагуляции и последующей изотермической кристаллизации. Взрывная кристаллизация на втором этапе характеризуется быстрым подъемом температуры из области переохлаждения до температуры плавления со скоростями, превышающими скорости охлаждения (т.е. теплоотвода) на два-три порядка. Сделана попытка объяснения явления взрывной кристаллизации с позиций известных положений кластерно-коагуляционной модели кристаллизации и теории цепных реакций. Расчетами установлено, что критические размеры зародышей кристаллов сопоставимы с размерами элементарных ячеек соответствующих кристаллических решеток, а работа их образования — с энергиями межмолекулярных связей. На основании расчетов теплоты, выделяющейся при образовании зародышей, а также межфазной поверхностной энергии, выделяемой при коагуляции зародышей кристаллов, выдвинута гипотеза о том, что “строительным” материалом роста кристаллов наряду с молекулами, могут служить кристаллоподобные кластеры и устойчивые зародыши кристаллов. Показано, что при образовании зародышей и их коагуляции выделяемая энергия эквивалентна квантам электромагнитного излучения, которая способна к активации появления новых центров кристаллизации, размножения и коагуляции зародышей. Расчеты показали, что при коагуляции множества зародышей выделяется энергия, достаточная для быстрого прогрева вещества из области переохлаждения до температуры плавления. По аналогии с известной диаграммой теплового взрыва построена и проанализирована подобная диаграмма зависимости тепловыделения и теплоотвода от времени для процесса взрывной кристаллизации. Найден критический значения начала взрывного процесса и скорости охлаждения жидкой фазы. Дана оценка завершающей стадии равновесной кристаллизации после взрывной.

Ключевые слова: перегрев, переохлаждение, кластеры, зародыши, коагуляция, взрывная кристаллизация

DOI: 10.31857/S023501062006002X

ВВЕДЕНИЕ

При исследовании процессов кристаллизации переохлажденных жидкостей простых веществ, химических соединений и сплавов сплошь и рядом обнаруживаются явления взрывной кристаллизации [1–8]. Тепловые эффекты взрывного типа основаны на энергии, выделяющейся в результате химических либо ядерных реакциях. Для осуществления таких реакций необходима активация процесса либо за счет повышения температуры, либо облучения и других воздействий. При кристаллизации подобные реакции отсутствуют. Кроме того, взрывная кристаллизация наступает при понижении температуры и происходит самопроизвольно. Для адаптации известных положений теории взрывных процессов к взрывной кристаллизации необходимо: во-первых, определиться с типами размножающихся частиц; во-вторых, с причинами их размножения; в-третьих, с источниками энергии для этого процесса.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Приведем ряд последовательно записанных термограмм в координатах температура T – время τ , характеризующих взрывную кристаллизацию для капель теллура (a) [5], висмута (b) [3], воды (c) [6] и уксусной кислоты (d) [7] (рис. 1).

Несмотря на разные методики и условия экспериментов все эти термограммы характеризуют взрывной характер кристаллизации. Об этом свидетельствуют участки быстрого подъема температуры из переохлажденной области до температуры плавления со скоростями 50–100 К/с, превышающие скорости охлаждения расплавов на несколько порядков. Согласно рис. 1 при охлаждении капель этих веществ с нормальными скоростями охлаждения фиксируются переохлаждения ~ 100 К для теллура, ~ 30 К для висмута, ~ 10 К для воды, ~ 25 К для уксусной кислоты относительно соответствующих температур плавления $T_L = 723; 545; 273; 289$ К.

Проследим за ходом охлаждения расплава по пути $abcdef$ по схематичной термограмме охлаждения (рис. 2), характеризующей различные изменения в структуре жидкой фазы и неравновесно-взрывной характер кристаллизации.

При охлаждении перегретого расплава имеет место обратный процесс формирования кластеров вплоть до температуры плавления. Особый интерес представляет структура частиц при переходе жидкости в переохлажденное состояние. С термодинамических позиций [11, 12], как только расплав охлаждается ниже T_L , при любом переохла-

ждении ΔT^- возникают условия образования кристаллических зародышей. Это условие определяется разностью свободных энергий Гиббса ΔG_{LS} между жидкой G_L и твердой G_S фазами, напрямую зависящая от величины переохлаждения. Если проследить за охлаждением по линии bc (рис. 2), то в каждый момент времени в пределах инкубационного периода τ_1 должен идти непрерывный процесс зародышеобразования. В работе [13] установлено, что критические размеры l_k и работы A_k их образования выражаются следующими формулами:

$$l_k = \frac{4\sigma_{LS}}{\rho_S \Delta H_{LS} - c_p \Delta \rho (T_L - \Delta T^-)}, \quad (1)$$

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

где σ_{LS} – межфазная поверхностная энергия, ρ_S – плотность твердой фазы, ΔH_{LS} – энтальпия плавления, c_p – удельная теплоемкость жидкой фазы.

Как показали расчеты для некоторых веществ (олово, висмут, вода, нафталин, дифенил, уксусная кислота и др.) по формулам (1) и (2), величины l_k и A_k оказались сла-

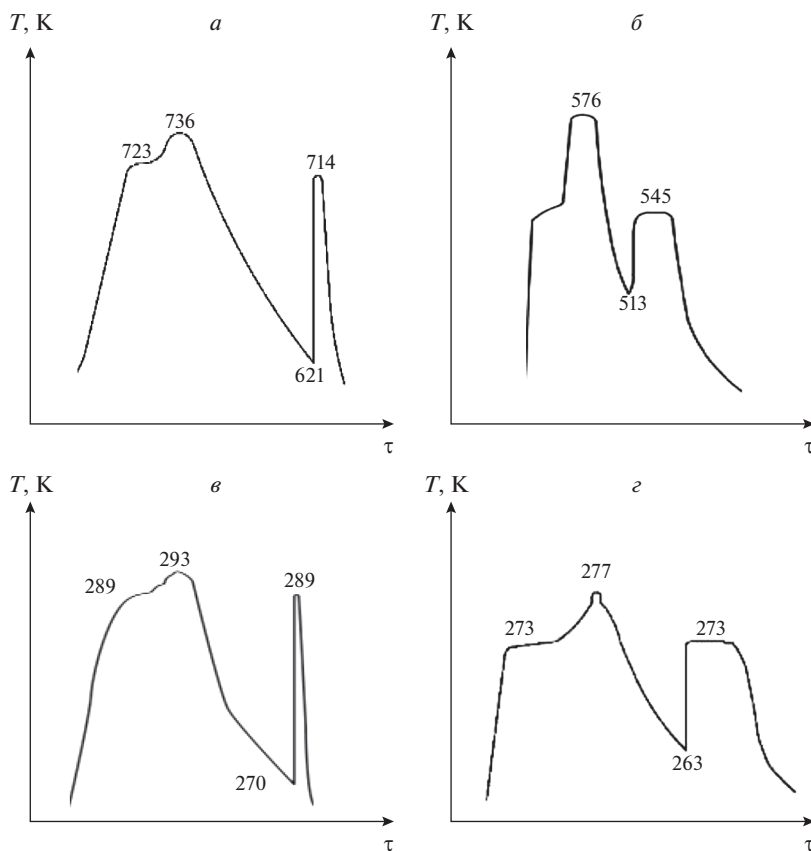


Рис. 1. Термоциклы нагревания и охлаждения теллура [5] (а), висмута [3] (б), воды [6] (в) и уксусной кислоты [7] (г).

бо зависящими функциями от ΔT^- . Кроме того, значения l_k достаточно близки к параметрам соответствующих кристаллических решеток, а A_k к энергиям связей между молекулами. Например, для олова в интервале переохлаждений от 0 до 100 К величины l_k меняются от 0.613 до 0.604 нм, а для висмута — от 0.484 до 0.474 нм. Для сравнения приведем параметры решеток тетрагонального олова $a = 0.583$ нм, $c = 0.318$ нм и ромбоэдрического висмута $a = 0.475$ нм [14]. Получается, что в некоторых случаях зародыш кристалла может состоять всего из одной или двух элементарных ячеек.

Учитывая малый размер зародышей, примем за “строительные кирпичики” роста кристаллов наряду с молекулами кристаллоподобные кластеры и зародыши кристаллов. Вначале рассчитаем теплоту Q_1 , выделяющуюся при образовании одного зародыша кристалла размером в одну элементарную ячейку на примере висмута по формуле $Q = \Delta H_{LS} \rho V_{\text{яч}}$, где ΔH_{LS} — энтальпия кристаллизации, ρ — плотность кристалла, $V_{\text{яч}}$ — объем ячейки. Для висмута $\Delta H_{LS} = 54.7 \cdot 10^3$ Дж/кг, $\rho = 10.7 \cdot 10^3$ кг/м³, $V_{\text{яч}} = a^3$ ($a = 0.475 \cdot 10^{-9}$ м) [14]. Откуда получаем $Q_1 = 0.75 \cdot 10^{-19}$ Дж или 0.47 эВ.

Согласно рис. 2 в переохлажденном расплаве постепенно идет накопление подобных зародышей и их рост за время τ_1 (по пути от точки b до точки c). Из-за медленного

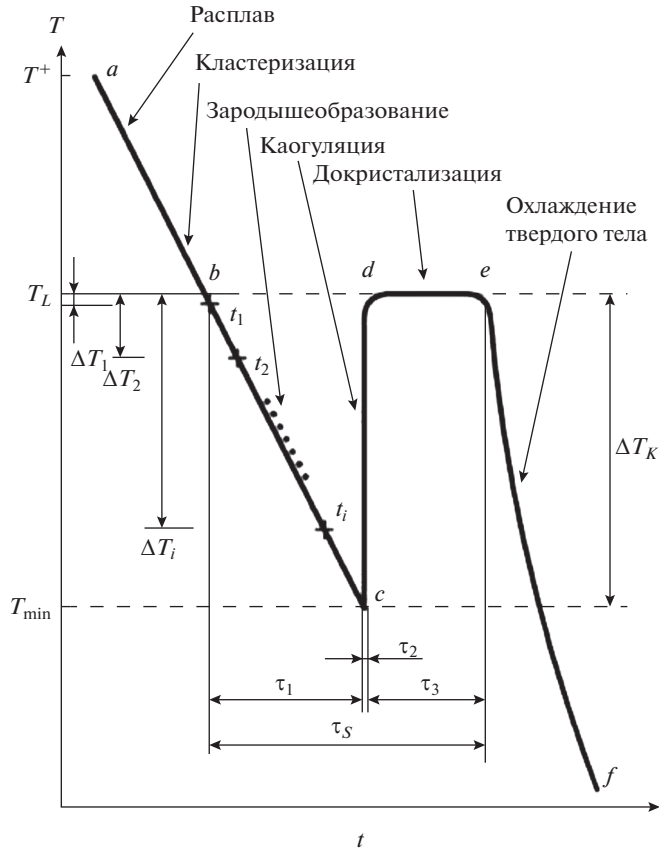


Рис. 2. Схематическая термограмма, характеризующая взрывную кристаллизацию.

формирования зародышей и частичной их аннигиляции теплота зарождение n -го числа зародышей недостаточна для чувствительного прогрева переохлажденного расплава. Когда же концентрация зародышей некоторого критического значения, они начинают коагулировать. В этом случае за счет резкого сокращения общей поверхности зародышей может выделяться значительное количество внутренней межфазной поверхностной энергии, что в конечном итоге может привести к резкому подъему температуры от $T_{\min}$ до T_L (по пути $c \rightarrow d$).

Далее рассчитаем теплоту, выделяющуюся при коагуляции зародышей для того же висмута.

Допустим, что зародыш кубической формы имеет линейный размер, сопоставимый с параметрами элементарной ячейки. Межфазная поверхностная энергия на границе подобного кристалла с жидкостью будет равна $W_3 = 6l_k^2\sigma_{LS}$, где l_k – критический размер зародыша, σ_{LS} – удельная поверхностная энергия. В качестве примера выберем висмут, для которого $l_k = 0.485$ нм, а $\sigma_{LS} = 54.4 \cdot 10^{-3}$ Дж/м². Межфазная поверхностная энергия одной грани такого кубика будет равна $W_1 = l_k^2\sigma_{LS} \approx 1.28 \cdot 10^{-20}$ Дж или 0.08 эВ. Если две подобные грани двух соседних зародышей объединятся, то энергия, выделяющаяся за счет сокращения их общей поверхности, будет равна $W_{12} = 2W_1 \approx 2.56 \cdot 10^{-20}$ Дж. Эта энергия эквивалентна энергии кванта электромагнитного излу-

чения с длиной волны ~ 7.32 мкм, что соответствует инфракрасной области спектра [8]. При объединении таких зародышей по всем граням исходного зародыша высвободится энергия в 6 раз больше $\sim 11.55 \cdot 10^{-20}$ Дж или 0.72 эВ. Этой энергии достаточно для образования пяти новых зародышей, т.к. работа образования одного зародыша равна $\sim 3.1 \cdot 10^{-20}$ Дж или 0.19 эВ. Таким образом, данный процесс со временем может прогрессировать, обеспечивая увеличению концентрации активных центров.

Энергия E_i , высвобождающаяся при коагуляции зародышей, должна способствовать активации “замороженных” кластеров в активные, активных кластеров в устойчивые зародыши, а также стимулировать коагуляцию соседних зародышей. В инкубационный период эти переходы могут происходить медленно, т.к. часть активных частиц дезактивируется, либо исчезает за счет их превращения в устойчивые зародыши, а зародышей в более крупные кристаллиты. В конце инкубационного периода процесс накопления активных кластеров и зародышей кристаллов резко возрастает, что приводит к их коагуляции и взрывной кристаллизации.

Т.о. процессы зародышеобразования и массовой кристаллизации можно уподобить цепной реакции с автономными и разветвляющимися “звеньями”, в которой исходным “материалом” служат кластеры, а продуктами реакции — зародыши и их группировки. В этой связи попытаемся адаптировать основные положения теории цепных реакций [15] к процессу кристаллизации переохлажденной жидкости. Согласно этой теории скорость реакции определяется формулой (3):

$$U^+ = \frac{U_0}{\beta - \delta} \left(1 - e^{-(\beta - \delta)t/\tau_0} \right), \quad (3)$$

где U_0 — предэкспоненциальный множитель характеризующий частоту присоединения частиц из жидкой фазы к поверхности кристалла, β и δ — кинетические коэффициенты реакции обрыва и разветвления цепочек частиц, участвующих в реакции, τ_0 — время между двумя последовательными стадиями цепной реакции.

При $\beta > \delta$ из уравнения (3) следует, что со временем имеем постоянную скорость

$$U^+ \rightarrow U_0/(\beta - \delta). \quad (4)$$

$$\text{При } \beta < \delta \quad U^+ \approx \frac{U_0}{\delta - \beta} \left(e^{(\delta - \beta)t/\tau_0} - 1 \right), \quad (5)$$

$$\text{или } U^+ \approx \frac{U_0}{\delta - \beta} e^{(\delta - \beta)t/\tau_0} \quad (6)$$

и реакция ускоряется [16].

Тепловой эффект цепной реакции при кристаллизации представим в виде

$$q^+ = \Delta H_{LS} U^+ m, \quad (7)$$

где ΔH_{LS} — скрытая теплота кристаллизации, m — масса вещества.

Подставляя выражение (6) в (7), получают [17]

$$q^+ = \frac{U_0 \Delta H_{LS} m}{\delta - \beta} e^{(\delta - \beta)t/\tau_0}. \quad (8)$$

Анализ выражения (8) показывает, что при $\delta > \beta$, т.е. когда вероятность разветвления цепей выше вероятности их обрыва, при $t \rightarrow \infty$ тепловой эффект растет по экспоненте (см. рис. 3, кривая q^+).

Упростив формулу (8) при условии $\delta > \beta$, $\varphi > 0$, получим

$$q^+ = q_0 U^{\varphi t/\tau_0}, \quad (9)$$

где $\varphi = \delta - \beta$ ($\varphi > 0$), $q_0 = U_0 \Delta H_{LS} m$.

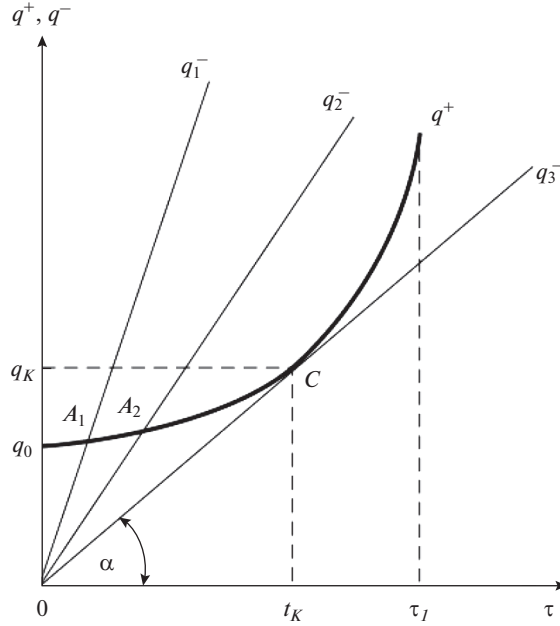


Рис. 3. Зависимость теплоприхода q^+ и теплоотвода q_1^- , q_2^- , q_3^- от времени t протекания цепной реакции.

Из (9) видно, что при $t \rightarrow 0$, $q \rightarrow q_0$, а при $t \rightarrow \infty$, $q^+ \rightarrow \infty$.

Одновременно с тепловыделением происходит теплоотвод. Согласно закону Ньютона [18] скорость теплоотвода

$$q^- = S\chi(T - T_0), \quad (10)$$

где S – площадь стенки сосуда, χ – коэффициент теплопередачи, T_0 – температура окружающей среды.

Свяжем перепад температур $T - T_0$ со скоростью охлаждения $v_{\text{охл}} = (T - T_0)/t$. Тогда получим

$$q^- = S\chi v_{\text{охл}} \cdot t. \quad (11)$$

В зависимости от скорости охлаждения (при $S = \text{const}$, $\chi = \text{const}$), будет меняться наклон прямых $q^- = f(t)$, показанных на рис. 3 (линии q_1^- , q_2^- , q_3^-). Если совместить эти линии с кривой $q^+(t)$, получим известную диаграмму теплового взрыва по Семёнову [15]. Если в работах [15–18] эта диаграмма строится в координатах q – температура T , то в нашем случае ее строим в координатах q – время t . Пересечение графиков $q^+(t)$ и $q_1^-(t)$ в точке A_1 означает, что теплоприход и теплоотвод равны между собой, т.е. $q^+ = q^-$. Следовательно, в точке A_1 можно приравнять уравнения (9) и (10):

$$\frac{q_0}{\varphi} e^{\varphi t/\tau} = S\chi v_{\text{охл}} t. \quad (12)$$

Это равновесие является устойчивым, поскольку отклонения в ту или иную сторону порождают разность тепловых потоков, стремящихся вернуть систему в точку рав-

новесия. Аналогичная картина наблюдается при пересечении кривых $q^+(t)$ и $q_2^-(t)$ в точке A_2 [17]. Т.о. любая точка A_i на участке A_1C характеризует устойчивую реакцию образования и накопления активных кластеров и зародышей. Поскольку линии теплоотвода $q_1^-(t)$ и $q_2^-(t)$ лежат выше кривой теплоприхода $q^+(t)$ (начиная от точек A_1 и A_2), то теплоотвод будет больше теплоприхода.

При дальнейшем уменьшении скорости охлаждения точка пересечения A_i смещается до касания в точке C . Условие касания графиков $q^+(t)$ и $q^-(t)$ в точке C является критическим, которое разделяет спокойную реакцию (СР) от теплового взрыва (ТВ). Условие касания определяется не только равенством (12), но и равенством производных левой и правой частей этого выражения $(dq^+)/dt$ и $(dq^-)/dt$:

$$\frac{q_0}{\tau_0} e^{\varphi/\tau_0} = S\chi v_{\text{охл}}. \quad (13)$$

Поделив равенство (12) на (13), получим “критическое” время t_k перехода от СР к ТВ

$$t_k = \tau_0/\varphi. \quad (14)$$

Подставляя (14) в (13), находим “критическое” значение начала взрывного процесса в точке C .

$$q_k^+ = q_0 e/\varphi, \quad (15)$$

“Критическую” скорость охлаждения для начала ВК определяем из равенства (12) с учетом (14)

$$v_{\text{охл}}^+ = q_0 e/\tau_0 S\chi, \quad (16)$$

Выше точки C кривая $q^+(t)$ лежит выше прямой $q^-(t)$, т.е. тепловыделение превышает теплоотвод, а со временем разрыв между ними стремительно растет.

Проведем параллель между рассмотренными цепными реакциями и процессами образования и коагуляции зародышей кристаллов из переохлажденного состояния в соответствии с термограммой охлаждения (рис. 2). По мере охлаждения расплава из точки b до точки c за инкубационный период τ_1 происходит накопление зародышей в объеме V вещества. Зависимость скорости зародышеобразования I от переохлаждения ΔT^- дается уравнением [19, 20].

$$I = I_0 \exp[-(\Delta G + \Delta G_\eta)/RT], \quad (17)$$

где I_0 — предэкспоненциальный множитель, слабо зависящий от температуры; $R = 8.31$ Дж/моль · К; $\Delta G = A_k$ — работа образования зародышей; $\Delta G_\eta = E$ — энергия активации самодиффузии, $I = \frac{1}{V} \frac{dN}{dt}$ (N — число зародышей).

При непрерывном возникновении зародышей (рис. 2) в метастабильной области нарастает степень кристалличности $\eta = V_x/V$ (где V_x — объем, занимаемый зародышами). В данном случае можно использовать уравнение Аврами—Колмогорова [21]

$$\eta = 1 - \exp(-Z \cdot t^\nu), \quad (18)$$

для нахождения константы зародышеобразования Z и показателя Аврами ν .

Например, по термограмме на рис. 2, схожей с экспериментально наблюдаемой для олова массой 2 г [1], путем измерения η_i на линии bc за промежуток времени t_i и их подстановки в уравнение (18) были вычислены значения $Z = 2.35 \cdot 10^{-3}$ и $\nu = 1.66$.

Степени кристалличности τ_i определяли из термограммы из отношения $\eta_i = t_i/\tau_1$, где $0 < t_i \leq \tau_1$. Например, при скорости охлаждения ~ 0.11 К/с $\eta_i = 65$ с.

При коагуляции зародышей за время τ_2 их число в объеме V_k стремительно уменьшается, образуя начальный твердый конгломерат. Процесс объединения зародышей (на участке cd) за время от τ_1 , до $\tau_1 + \tau_2$ можно описать уравнением [22]:

$$n_k = n_{k0} \cdot \exp(-K/(t - \tau_1)), \quad (19)$$

где $n_{k0} = N_k/V_k$ — концентрация зародышей в объеме V_k на начало коагуляции, N_k — число зародышей перед их коагуляцией, n_k — критическая концентрация зародышей через время $t - \tau_1$ от начала коагуляции. Константу коагуляции K можно найти из термограммы (рис. 2) на основании уравнения (19), считая $\eta_k = n_k/n_{k0}$, где $\eta_k = m_x/m = c_p \Delta T^- / \Delta H_{LS}$ [1]:

$$K = \frac{\ln(c_p \Delta T^- / \Delta H_{LS})}{\tau_2}. \quad (20)$$

Расчеты величин Z и K по формулам (18) и (20) с использованием соответствующих термограмм для олова и висмута, показали, что процесс коагуляции зародышей за время τ_2 в $\sim 10^6$ раз превышает медленное их образование за время τ_1 .

Вернемся к рис. 2 и рассмотрим причину резкого скачка температуры от $T_{\min}$ до T_L на втором этапе кристаллизации за время τ_2 . Самопроизвольный быстрый скачок температуры может быть следствием определенной экзотермической реакции, наподобие рассмотренной выше цепной реакции взрывного типа. Такой адиабатный эффект можно объяснить тепловыделением за счет излишней межфазной энергии при коагуляции частиц. В работе [23] дана оценка энергии объединения n зародышей кубической формы с размером ребра l_k , соответствующего размеру критического зародыша. Расчеты на примере олова показали, что этой энергии достаточно, чтобы прогреть образец массой ~ 2 г на величину ~ 20 К, т.е. от точки c до точки d (рис. 2), что достаточно близко к экспериментально наблюдаемым [4].

Завершающая стадия затвердевания относится к изотермическому процессу докристаллизации оставшейся части 1 — η_k расплава по пути de (рис. 2), происходящей за счет поглощения оставшихся и вторичных зародышей за время τ_3 .

ВЫВОДЫ

Предложен и проанализирован механизм взрывной кристаллизации переохлажденных расплавов, основанный на процессе коагуляции зародышей кристаллов. Результаты трактуются с точки зрения известной теории цепных реакций взрывного типа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шкловский В.А., Кузьменко В.М. Взрывная кристаллизация аморфных веществ // Успехи физических наук. 1989. 57. № 2. С. 311–338.
2. Скрипов В.П., Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М.: Наука, 1984.
3. Александров В.Д. Кинетика зародышеобразования и массовой кристаллизации переохлажденных жидкостей и аморфных сред // Сб. избр. трудов. Донецк: Донбасс, 2011.
4. Александров В.Д., Баранников А.А. Исследование влияния термической предыстории капель олова и свинца на их кристаллизацию методом циклического термического анализа // Химическая физика. 1998. 17. № 10. С. 140–147.

5. Александров В.Д., Петренко В.И. Новые экзо- и эндотермические эффекты в расплаве теллура, обнаруженные методом ЦТА // Расплавы. 1988. **2**. № 5. С. 29–34.
6. Александров В.Д., Баранников А.А. Термические эффекты при кристаллизации капель воды в естественных условиях // Журн. физической химии. 2000. **74**. № 4. С. 595–599.
7. Александров В.Д., Постников В.А., Щebetовская Н.В. Исследование предкристаллизационных переохлаждений капель уксусной кислоты // Вестник Новгородского гос. университета. 2014. № 61. С. 64–68.
8. Шибков А.А., Желтов М.А., Королев А.А., Майоров А.В. Электромагнитная и акустическая эмиссия при взрывной кристаллизации переохлажденной капли воды // Вестник тамбовского гос. ун-та. 1999. **4**. С. 395–398.
9. Дутчак Я.И. Рентгенография жидких металлов. Львов: Вища школа. 1977.
10. Крышевский А.Д. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. М.: Высш. школа. 1980.
11. Chalmers B. Principles of Solidification. New York. London. Sidney: John Wiley Sons/Inc. 1968.
12. Perepezhko I.H. Nucleation in undercooled liquids // Materials Science and Engineering. 1984. **65**. I. № 1. P.125–135.
13. 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.
14. Дриц М.Е. Свойства элементов: Справочник. М.: Металлургия. 1985.
15. Семенов Н.Н. Цепные реакции. Л.: Госхимтехиздат. 1934.
16. Акулов Н.С. Теория цепных реакций. М.-Л.: Гостехиздат. 1951.
17. Андреев К.К., Беляев А.Ф. Теория взрывчатых веществ. М.: Оборонгиз. 1960.
18. Тотай А.В., Казаков О.Г. Теория горения и взрыва. М.:Юрайт. 2018.
19. Volmer M. Kinetik der Phasenbildung. Dreseden-Leipzig, Steinkopf. 1982.
20. Christian J. W. The theory of Transformations in Metals and Alloys. P.1. Equilibrium and General Kinetic Theory. Pergamon Press. 1975.
21. Wunderlich B. Macromolecular Physics. Vol. 2 Crystal Nucleation, Annealing. Academic Press. A Subsidiary of Harcourt Brace Sovanovich, Publishers. 1975.
22. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высшая школа. 2001.
23. Александров В.Д., Зозуля А.П., Соболев А.Ю. Анализ кинетики зародышеобразования и массовой кристаллизации переохлажденного расплава в соответствии с термограммами плавкости // Расплавы. 2018. № 3. С. 350–358.

COAGULATION MECHANISM OF EXPLOSIVE CRYSTALLIZATION OF REFRIGERATED LIQUIDS

V. D. Aleksandrov¹, S. A. Frolova¹

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

Based on the thermograms of heating and cooling various substances, the phenomenon of explosive crystallization of supercooled liquids is analyzed. As evidence of the phenomenon of explosive crystallization, the corresponding thermograms are given in coordinates of temperature – time for tellurium, bismuth, water, and acetic acid. On the schematic cooling curve, various structural transformations occurring in the liquid phase, as well as solidification stages are shown: the formation of crystal nuclei, their coagulation and subsequent isothermal crystallization. Explosive crystallization at the second stage is characterized by a rapid rise in temperature from the region of supercooling to the melting temperature with rates exceeding the cooling rate (i.e., heat removal) by two to three orders of magnitude. An attempt is made to explain the phenomenon of explosive crystallization from the standpoint of the known principles of the cluster-coagulation crystallization model and the theory of chain reactions. The calculations established that the critical sizes of the crystal nuclei are comparable with the sizes of the unit cells of the corresponding crystal lattices, and the work of their formation is comparable with the energies of intermolecular bonds. Based on calculations of the heat released during nucleation, as well as interfacial surface energy released during coagulation of crystal nuclei, it has been hypothesized that crystal-like clusters and

stable crystal nuclei can serve as the “building” material for crystal growth. It is shown that during the formation of nuclei and their coagulation, the released energy is equivalent to quanta of electromagnetic radiation, which is capable of activating the appearance of new centers of crystallization, reproduction and coagulation of nuclei. Calculations showed that during coagulation of many nuclei, sufficient energy is released to quickly heat the substance from the supercooling region to the melting temperature. By analogy with the well-known diagram of thermal explosion, a similar diagram of the dependence of heat release and heat removal on time for the explosive crystallization process is constructed and analyzed. The critical values of the onset of the explosive process and the cooling rate of the liquid phase are found. The final stage of equilibrium crystallization after explosive is estimated.

Keywords: overheating, hypothermia, clusters, embryos, coagulation, exploding crystallization

REFERENCES

1. Shklovsky V.A., Kuzmenko V.M. Vzryvnaya kristallizatsiya amorfnykh veshchestv [Explosive crystallization of amorphous substances] // *Uspekhi fizicheskikh nauk*. 1989. **57**. № 2. P. 311–338. [In Russian].
2. Skripov V.P., Koverda V.P. Spontannaya kristallizatsiya pereokhlazhdennykh zhidkostey [Spontaneous crystallization of supercooled liquids]. M.: Nauka, 1984. [In Russian].
3. Alexandrov V.D. Kinetika zarodysheobrazovaniya i massovoy kristallizatsii pereokhlazhdennykh zhidkostey i amorfnykh sred [Kinetics of nucleation and mass crystallization of supercooled liquids and amorphous media] // Collection of selected works. Donetsk: Donbass, 2011. [In Russian].
4. Alexandrov V.D., Barannikov A.A. Issledovaniye vliyaniya termicheskoy predystorii kapel' olova i svintsa na ikh kristallizatsiyu metodom tsiklicheskogo termicheskogo analiza [Investigation of the influence of the thermal history of tin and lead drops on their crystallization by the method of cyclic thermal analysis] // *Khimicheskaya fizika*. 1998. **17**. № 10. P. 140–147. [In Russian].
5. Alexandrov V.D., Petrenko V.I. Novyye ekzo- i endotermicheskiye efekty v rasplave tellura, obnaruzhennyye metodom TSTA [New exothermic and endothermic effects in the tellurium melt discovered by the CTA method] // *Rasplavy*. 1988. **2**. № 5. P. 29–34. [In Russian].
6. Alexandrov V.D., Barannikov A.A. Termicheskiye efekty pri kristallizatsii kapel' vody v yestestvennykh usloviyakh [Thermal effects during crystallization of water droplets in vivo] // *Zhurnal fizicheskoy khimii*. 2000. **74**. № 4. P. 595–599. [In Russian].
7. Aleksandrov V.D., Postnikov V.A., Schebetovskaya N.V. Issledovaniye predkristallizatsionnykh pereokhlazhdeniy kapel' uksusnoy kisloty [The study of precrystallization supercooling drops of acetic acid] // *Bulletin of the Novgorod state university*. 2014. № 61. P. 64–68. [In Russian].
8. Shibkov A.A., Zheltov M.A., Korolev A.A., Mayorov A.V. Elektromagnitnaya i akusticheskaya emissiya pri vzryvnoy kristallizatsii pereokhlazhdonnoy kapli vody [Electromagnetic and acoustic emission during explosive crystallization of a supercooled drop of water] // *Bulletin of the Tambov state university*. 1999. **4**. P. 395–398. [In Russian].
9. Dutchak Ya.I. Rentgenografiya zhidkikh metallov [X-ray analysis of liquid metals]. Lviv: Vishka school. 1977. [In Russian].
10. Skryshevsky A.D. Strukturnyy analiz zhidkostey i amorfnykh tel [Structural analysis of liquids and amorphous solids]. M.: Vyssh. shkola. 1980. [In Russian].
11. Chalmers B. Principles of Solidification. New York London Sidney: John Wiley Sons / Inc. 1968.
12. Perepezhko I.H. Nucleation in undercooled liquids // *Materials Science and Engineering*. 1984. **65**. I. № 1. P. 125–135.
13. Alexandrov V.D., Pokintelitsa E.A. Metod rascheta razmerov zarodyshey pri gomogennoy kristallizatsii iz pereokhlazhdennoy 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].
14. Drits M.E. Svoystva elementov: Spravochnik [Properties of elements: Reference]. M.: Metallurgy. 1985. [In Russian].
15. Semenov N.N. Tsepnyye reaktsii [Chain reactions]. L.: Goskhimtekhnizdat. 1934. [In Russian].
16. Akulov N.S. Teoriya tsepnykh reaktsiy [Theory of chain reactions]. M.-L.: Gostekhnizdat. 1951. [In Russian].
17. Andreev K.K., Belyaev A.F. Teoriya vzryvchatykh veshchestv [Theory of explosives]. M.: Oborongiz. 1960. [In Russian].

18. Totay A.V., Kazakov O.G. Teoriya goreniiya i vzryva [Theory of combustion and explosion]. M.: Yurait. 2018. [In Russian].
19. Volmer M. Kinetik der Phasenbildung. Dreseden-Leipzig, Steinkopf. 1982.
20. Christian J.W. The theory of Transformations in Metals and Alloys. P.I. Equilibrium and General Kinetic Theory. Pergamon Press. 1975.
21. Wunderlich B. Macromolecular Physics. Vol. 2 Crystal Nucleation, Annealing. Academic Press. A Subsidiary of Harcourt Brace Sovanovich, Publishers. 1975.
22. Stromberg A.G., Semchenko D.P. Fizicheskaya khimiya [Physical chemistry]. M.: Vysshaya shkola. 2001. [In Russian].
23. Alexandrov V.D., Zozulya A.P., Sobolev A.Yu. Analiz kinetiki zarodysheobrazovaniya i massovoy kristallizatsii pereokhlazhdennogo raspava v sootvetstvii s termogrammami plavkosti [Analysis of the kinetics of nucleation and mass crystallization of a supercooled melt in accordance with thermograms of fusibility] // Rasplavy. 2018. № 3. P. 350–358. [In Russian].