

EDN: YFOPHS

УДК 546.226 221

**С. А. ФРОЛОВА, О. В. СОБОЛЬ, Е. А. ПОКИНТЕЛИЦА, В. М. ЛОШАКОВА, О. В. ЖАРИКОВА**ФГБОУ ВО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры»,  
Российская Федерация, Донецкая Народная Республика, г. о. Макеевка, г. Макеевка

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЛАВЛЕНИЯ-КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СПЛАВОВ В СИСТЕМЕ SE-S

**Аннотация.** Методом циклического термического анализа (ЦТА) исследованы процессы плавления и кристаллизации образцов в системе сера-селен. При исследовании чистой серы и сплава S+10,2%Se установлено, что сера и сплавы, богатые серой, при кристаллизации ведут себя подобно кристаллическим веществам, т. е. имеет место как равновесная кристаллизация (РК), так и неравновесно-взрывная (НВК). При кристаллизации типа НВК зафиксировано три вида переохлаждений: физическое, видимое и фиктивное. Приведены графики зависимости величин переохлаждений от скорости охлаждения и времени выдержки переохлажденного расплава. При кристаллизации, также установлено, что селен и сплавы, богатые селеном, ведут себя подобно вязким стеклообразным веществам кристаллизация происходит очень медленно, тепловые эффекты которой практически не регистрируются при охлаждении. Зафиксировать количество закристаллизованного вещества можно лишь при плавлении, предварительно проведя термовременную обработку переохлажденного расплава. Для селена и сплавов, богатых селеном, предложен способ определения степени кристалличности по эндотермическим эффектам плавления после изотермической выдержки расплава в области переохлаждения.

**Ключевые слова:** термический анализ, сера, селен, сплавы, диаграмма состояния, кристаллизация, переохлаждение, степень кристалличности.

### ФОРМУЛИРОВКА ПРОБЛЕМЫ

Определение степени кристалличности является ключевой задачей исследования кинетики кристаллизации полимеров и других вязких сред. Характер изменения степени кристалличности  $\gamma$  в зависимости от времени кристаллизации  $t$ , описывается уравнением Авраами-Колмогорова [1]. Поскольку по показателям  $n$  и  $Z$  можно судить о механизмах зародышеобразования и роста кристаллов, на первый план выдвигается достоверность и доступность вычисления степени кристалличности в объеме вещества в каждый момент времени при термической обработке.

### ЦЕЛИ

Традиционные методы определения степени кристалличности (дилатометрия, дифференциальный термический анализ (ДТА), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), рентгеноструктурный анализ, инфракрасная (ИК) спектроскопия, оптическая и электронная микроскопии и др.) при решении данной проблемы сталкиваются с некоторыми трудностями, характерными для каждого конкретного вида анализа. В большинстве случаев для измерения плотности или при исследовании структуры и свойств частично закристаллизованных образцов, прекращают термообработку, т. к. степени кристалличности определяют уже в других условиях эксперимента.

В данной работе для решения этой задачи были выбраны вязкие элементарные Se и S, а также отдельные сплавы на их основе.

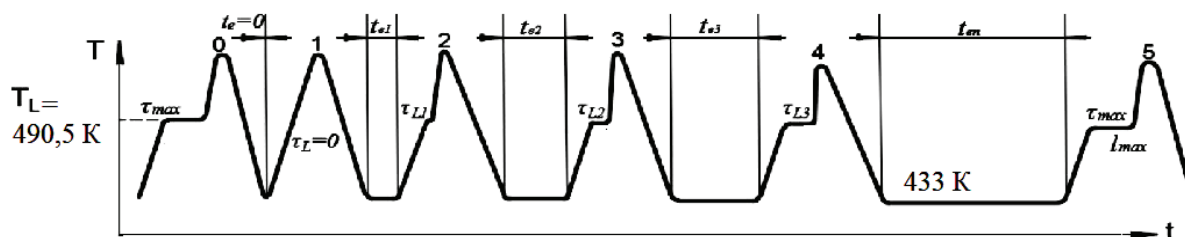
### ОСНОВНОЙ МАТЕРИАЛ

На первом этапе методом ЦТА [2] была изучена кристаллизация селена. Образец Se марки В-5 массой 2 г помещали в кварцевый сосуд Степанова, запаянный под вакуумом  $\sim 10^{-4}$  Па. Во внутреннюю



полость сосуда вставляли хромель-алюмелевую термопару. Нагревание и охлаждение образца проводили циклически со скоростями  $0,02 \div 0,03$  К/с.

На рис. 1 схематически изображены последовательные записи кривых нагревания и охлаждения капли селена в координатах температура-время. Верхний предел нагревания во всех экспериментах был одинаков и составлял 523 К. При понижении температуры расплава от 523 до 323 К измерительным прибором не наблюдалось экзотермического эффекта, свидетельствующего о кристаллизации вещества. Однако, при последующем нагревании того же образца от 323 К, или любой другой температуры (например, от 433 К на рис. 1) и изотермической выдержке в течение определенного промежутка времени на термограммах в интервале  $(490...494) \pm 5$  К появляется плато плавления. Горизонтальный участок плато приходится на 490,5 К, что соответствует температуре плавления селена [3].



**Рисунок 1** – Схематические термоциклы нагревания-охлаждения селена ( $t_1, t_2, t_3, t_4 \dots$  – времена изотермической выдержки полимера при 433 К;  $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4 \dots$  – времена плавления частично закристаллизованного полимера).

Экзотермический эффект кристаллизации высоковязких расплавов не фиксируется аппаратурой из-за чрезвычайно малых скоростей образования зародышей и их роста, в результате чего скорость выделения теплоты фазового перехода на несколько порядков меньше скорости теплоотвода в окружающую среду. Скорость же плавления значительно выше скорости кристаллизации [4], поэтому подводимое тепло легко поглощается образцом и фиксируется термопарой. Установлено влияние времени изотермической выдержки образца  $t_i$  (т. е. времени кристаллизации) при фиксированных температурах (от 343 до 463 К через каждые 30 К) на время полного плавления частично закристаллизованного селена  $\tau_i$ . Из рис. 1 видно, что при увеличении времени изотермической выдержки переохлажденного расплава при 433 К соответственно увеличивается длина плато и время плавления  $\tau_i$ .

По длительности плавления можно судить о кинетике кристаллизации полимера. Количество теплоты, затрачиваемое на плавление  $Q_L$ , равно скрытой теплоте кристаллизации  $Q_S$

$$Q_L = Q_S = \Delta H_L m, \quad (1)$$

где  $m$  – масса,

$\Delta H_L$  – теплота фазового перехода, Дж/кг. Выразив величины  $Q_L$  и  $Q_S$  через массовые скорости плавления  $v_L^m = m/\tau$  и кристаллизации  $v_S^m = m/t$  и подставив их в равенство (1), получим

$$v_L^m \tau = v_S^m t, \quad (2)$$

где  $\tau$  и  $t$  – соответственно времена плавления и кристаллизации. Степень кристалличности образца  $\eta = m_i / m_{\max}$ , где  $m_i = v_S^m t_i$  – масса частично закристаллизованного полимера за время  $t_i$ , а  $m_{\max} = v_S^m t_{\max}$  – масса максимально закристаллизованного полимера за время  $t_{\max}$ . Тогда

$$\eta_i = v_S^m t_i / v_S^m t_{\max} = t_i / t_{\max} \quad (v_S^m = const). \quad (3)$$

Запишем выражение (2) для частично и максимально закристаллизованных полимеров в одних и тех же условиях:  $v_L^m \tau_i = v_S^m t_i$  и  $v_L^m \tau_{\max} = v_S^m t_{\max}$ . Разделив последние равенства друг на друга, получим при  $v_L^m = const$

$$t_i / t_{\max} = \tau_i / \tau_{\max}, \quad (4)$$

тогда степень кристалличности  $\eta_i$  из формулы (3) с учетом выражения (4) можно записать в виде:

$$\eta_i = \tau_i / \tau_{\max}. \quad (5)$$

Степень кристалличности полимера можно рассчитать и по отношению длин плато плавления:  $l_i$  – для частично и  $l_{\max}$  – для максимально закристаллизованных образцов,

$$\eta_i = l_i / l_{\max} \quad (6)$$

Длина плато плавления пропорциональна количеству теплоты, затраченной на плавление образца, а выражение (6) эквивалентно соотношению

$$\eta_i = Q_i / Q_{\max} \quad (7)$$

где  $Q_i$  и  $Q_{\max}$  – количество теплоты, необходимое для полного плавления частично ( $i$ ) и для максимально ( $max$ ) закристаллизованных образцов. Степень кристалличности  $\eta_i$ , определяемая по формуле (7), рассчитывается из сравнения площадей под кривыми, фиксирующими эндотермические эффекты плавления. Преимущество нахождения величины  $\eta_i$  по равенству (6) очевидно, поскольку длительность плавления измерить гораздо проще, а результат – точнее, чем вычисление и сравнение указанных площадей.

Термограммы плавления образцов селена, закристаллизованных при различных температурах расплава и при одинаковой продолжительности изотермического отжига, представлены на рис. 2. Так, при  $t = 30$  мин повышение температуры кристаллизации от 343 до 403 К способствует быстрому увеличению длины плато плавления, а в интервале 403..463 К дальнейшее удлинение плато заметно уменьшается. Зависимость степени кристалличности  $\eta_i$  от времени изотермической кристаллизации  $t$  при различных фиксированных температурах расплава (343, 373, 403, 433, 463 К) описывается  $S$  – образными кривыми. Время изотермической выдержки во всех экспериментах было одним и тем же и составляло: 7,5; 15; 30; 60; 90; 180; 300; 600; 1 200; 2 400; 4 800 мин без учета охлаждения и нагревания образца от температуры плавления до соответствующей температуры выдержки и наоборот.

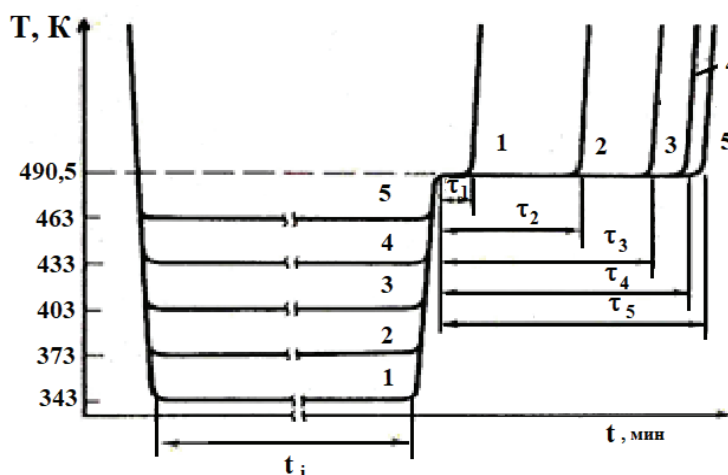


Рисунок 2 – Схематические термограммы плавления селена после изотермической кристаллизации при 343 (1), 373 (2), 403 (3), 433 (4), 463К (5) и одинаковой продолжительности  $t_i = 30$  мин.

Т. о., кристаллизация могла происходить в изотермическом и частично неизотермическом режимах. Доля последней сказывалась лишь на коротких временах отжига и составляла 10...15 % от времени изотермической кристаллизации.

С учетом формул (5) и (6) можно записать:

$$\tau_i / \tau_{\max} = 1 - \exp(-Zt^n), \quad (8)$$

$$l_i / l_{\max} = 1 - \exp(-Zt^n), \quad (9)$$

путем двойного логарифмирования и построения графиков зависимости  $y = (-\ln(1 - \tau_i / \tau_{\max}))$  от  $x = \lg t$ , были найдены значения показателей  $n$  и  $Z$  аналогично [1, 4].

Для расчета параметра Авраами по предложенной методике не обязательно знать максимальную степень кристалличности полимера. В первом приближении уравнение (8) для некоторых моментов времени  $t_i$  и  $t_j$  можно записать в виде

$$\tau_i / \tau_{\max} \approx Z t_i^n \quad (10)$$

$$\tau_j / \tau_{\max} \approx Z t_j^n \quad (11)$$

Разделив (10) на (11) с учетом того, что для близлежащих точек  $n$  и  $Z$  неизменны, получим

$$\tau_i / \tau_j = (t_i / t_j)^n \quad (12)$$

Расчеты показали, что параметры  $n$  и  $Z$  меняются в зависимости от температуры:  $n = 1,85$  и  $Z = 1,28 \cdot 10^{-7}$  при 343 К;  $n = 2,60$  и  $Z = 3,16 \cdot 10^{-7}$  при 373 К;  $n = 3,30$  и  $Z = 7,94 \cdot 10^{-7}$  при 403 К;  $n = 2,40$  и  $Z = 5,70 \cdot 10^{-7}$  при 433 К;  $n = 1,80$  и  $Z = 6,90 \cdot 10^{-7}$  при 463 К. Т. о. максимумы  $n$  и  $Z$  приходятся на температуру  $\approx 403$  К.

Константу  $Z$  определяли по формуле

$$Z = -t^{-n} \ln(1 - \tau_i / \tau_{\max}) \quad (13)$$

Была определена энергия активации кристаллизации  $E_1 \approx 0,43...0,48$  эВ, что отвечает энергиям ван-дерваальсовой связи между соседними молекулами.

Анализ полученных результатов свидетельствует о сложном характере кинетики кристаллизации переохлажденного расплава селена. Расплавы селена состоят из  $\sim 60$  % искаженных цепочек  $\cdot\text{Se}_n\cdot$  и  $\sim 40$  % замкнутых колец. При кристаллизации из расплава образуются кристаллы гексагональной модификации, сложенные из вытянутых вдоль оси с макроцепей. Кольца  $\text{Se}_8$  для данной модификации являются некристаллизующейся фракцией и во многом способствуют образованию сферолитов [5–7]. С понижением температуры расплавы селена постепенно деполимеризуются по схеме [8–10]:  $\cdot\text{Se}_n\cdot \rightarrow \cdot\text{Se}_5\cdot \dots \leftrightarrow \text{Se}_8 \dots$ . Этот процесс достигает максимальных значений в области 373...403 К. Именно при этих температурах максимальной становится и скорость зародышеобразования селена и параметр Авраами.

Такая корреляция конформационно-конфигуративных превращений в переохлажденном расплаве селена с кинетическими аспектами его кристаллизации позволяет сделать предположение о связи явлений кристаллизации и полимеризации. Коэффициенты Авраами, полученные для 403 К, свидетельствуют об атермальном механизме формирования зародышей, когда в качестве «затравок» кристаллизации могут служить разорванные концы цепей или колец.

Электронно-микроскопические и оптические исследования морфологии зародышей гексагонального селена свидетельствуют о том, что при относительно малых переохлаждениях растут монокристаллические зародыши, а при больших переохлаждениях – сферолиты, состоящие из многочисленных нитевидных кристаллитов, расходящихся из единого центра.

На втором этапе методом ЦТА изучено влияние температуры прогрева, времени изотермического отжига и скорости охлаждения расплавленной серы на степень предкристаллизационного переохлаждения [2, 11–12].

Исследовали образцы чистой серы (99,999) разной пробы массой 2 г. Серу помещали в алундовые тигли, а затем нагревали и охлаждали в печи сопротивления. Нижнюю температурную границу 310 К термоциклов поддерживали одной и той же в данной серии экспериментов, а верхнюю границу прогрева систематически поднимали от 310 К на 1...2 К относительно предыдущего цикла до 473 К. Скорость нагревания-охлаждения составляла 0,02...0,03 К/с.

В результате проведенных исследований было установлено, что при медленном нагреве серы со скоростью 0,002 К/с при  $368,4 \pm 0,2$  К наблюдается полиморфный переход – ромбической серы в  $\beta$ -моноклинную модификацию, а при  $392,4 \pm 0,2$  К последняя плавится. Упомянутые температуры близки к справочным температурам соответственно полиморфного перехода  $\alpha \rightarrow \beta$  ( $T_{\alpha\beta} = 368,6$  К) и плавления  $\beta$ -фазы ( $T_{\alpha\beta} = 392,3$  К) [13–15].

При нагреве серы со скоростями 0,02; 0,06; 0,11 и 0,20 К/с плавление начинается при  $T_{L\alpha} \approx 385,4$  К и заканчивается при температуре плавления  $T_{L\beta} = 392,3$  К  $\beta$ -фазы. С увеличением скорости нагревания серы плато  $\alpha \rightarrow \beta$  перехода сокращается, а при  $v_{нагр.} = 0,2$  К/с оно исчезает и вовсе. Возможно, что с возрастанием скорости нагрева не вся  $\alpha$ -фаза успевает перейти в  $\beta$ -фазу. Об этом свидетельствует и перемещение участка плавления от  $T_{L\beta}$  к  $T_{L\alpha}$ . На рис. 3 в полулогарифмических координатах температура  $T$  – время  $\tau$  ( $T - \ln(\tau / \tau^*)$ , где  $\tau^*$  – условное время, равное 2,718 с) приведены схематические кривые 1–3 нагревания серы при  $v_{нагр.} = 0,2; 0,02; 0,002$  К/с, на которых показаны отмеченные выше эффекты. Судить о степени  $\alpha \rightarrow \beta$  превращения при разных скоростях нагрева возможно не только по площади эндотермического эффекта на термограмме при  $T_{\alpha \rightarrow \beta}$ , но и по перемещению условной точки  $M_i$  перегиба между температурами  $T_{L\beta}$  и  $T_{L\alpha}$  в вертикальном направлении. Величину  $\eta$  образовавшейся  $\beta$ -фазы

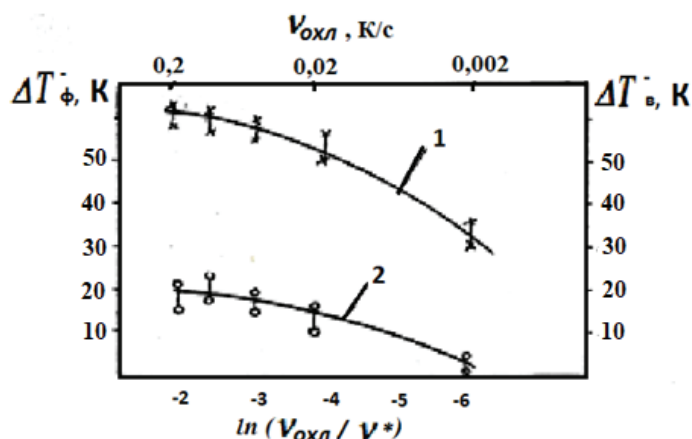


Рисунок 3 – Зависимость переохлаждений  $\Delta T_{\phi}^{-}$  и  $\Delta T_{\beta}^{-}$  от скорости охлаждения  $v_{охл}$ .

при  $T_{\alpha \rightarrow \beta}$  косвенно можно найти по правилу рычага  $\eta = vM_i/av$ . Расчеты дают следующие значения  $\eta$ :  $\sim 0,95$  при скорости нагрева  $0,002$  К/с;  $\sim 0,52$  при  $0,02$  К/с;  $\sim 0,26$  при  $0,06$  К/с;  $\sim 0,16$  при  $0,11$  К/с;  $\sim 0,08$  при  $0,20$  К/с. Если учесть, что при скоростях нагрева  $0,11 \div 0,20$  К/с при  $T_{\alpha \rightarrow \beta}$  практически не фиксируется эндотермический эффект, то правило рычага в интервале  $av$  позволяет оценить долю  $\alpha \rightarrow \beta$  превращения.

При медленном ( $0,002$  К/с) охлаждении твердой серы, прогретой выше температуры  $T_{\alpha \rightarrow \beta}$ , фиксируется обратный  $\beta \rightarrow \alpha$  переход при температуре  $T_{\beta \rightarrow \alpha}$ . Если температура  $T_{\alpha \rightarrow \beta}$  прямого  $\alpha \rightarrow \beta$  – превращения всегда происходила при одной и той же температуре ( $\sim 368,4$  К), то температура  $T_{\beta \rightarrow \alpha}$  была всегда ниже температуры  $T_{\alpha \rightarrow \beta}$  и понижалась с увеличением температуры  $T_{\beta i}$  предварительного прогрева твердой серы от  $T_{\alpha \rightarrow \beta}$  до  $T_{L\beta}$  и «исчезала» по мере приближения  $T_{\beta i}$  к  $T_{L\beta}$  (рис. 4, кривые 4, 5). Подробно это явление описано в работе [16]. При увеличении скорости охлаждения тепловой эффект обратного  $\beta \rightarrow \alpha$  превращения уменьшается, а при  $v_{охл} = 0,2$  К/с он на термограмме уже не фиксируется.

После охлаждения расплавленной серы с любой скоростью (от  $0,002$  до  $0,2$  К/с) и её кристаллизации обратного полиморфного превращения  $\beta$ -моноклинной серы в  $\alpha$ -ромбическую модификацию на термограммах не зарегистрировано.

Для изучения влияния перегрева  $\Delta T^{+}$  жидкой серы относительно температуры плавления, времени изотермической обработки и скорости охлаждения на степень предкристаллизационного переохлаждения  $\Delta T_L^{-}$  необходимо было определиться с реперной точкой для  $\Delta T^{+}$  и  $\Delta T_L^{-}$ , т. е. температурой плавления  $T_L$ . Учитывая уже описанные выше явления при плавлении серы и её окончательное

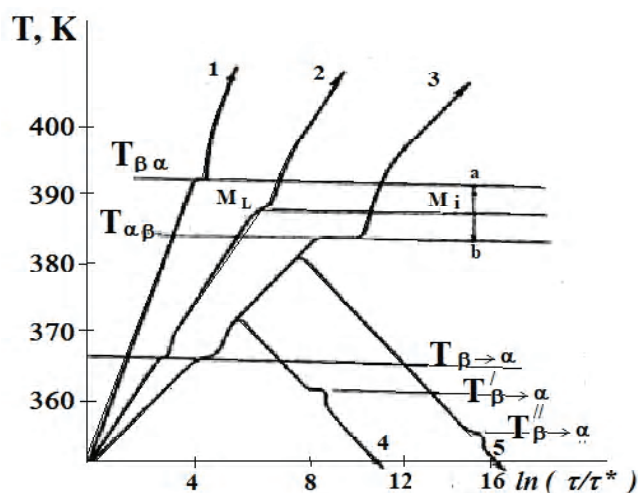
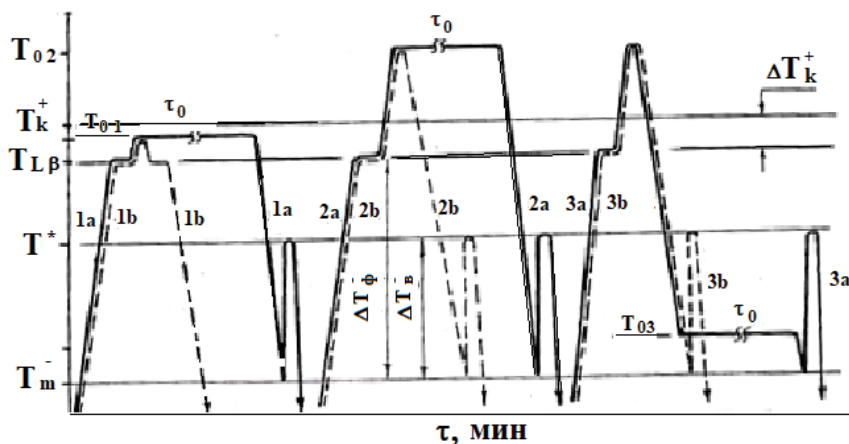


Рисунок 4 – Термограммы нагревания-охлаждения серы со скоростями: 1 –  $v_{нагр.} = 0,2$ ; 2 –  $0,02$ ; 3 –  $0,002$  К/с; 4 и 5 –  $v_{охл} = 0,002$  К/с.  $T_{L\alpha}$ ,  $T_{L\beta}$  – температуры плавления  $\alpha$  и  $\beta$ -фаз;  $T_{\alpha \rightarrow \beta}$ ,  $T_{\beta \rightarrow \alpha}$  – температуры полиморфных переходов  $\alpha \rightarrow \beta$  и  $\beta \rightarrow \alpha$ .

расплавление при температуре  $T_{L\beta} = 392,4$  К при любой скорости нагрева, последняя и была выбрана в качестве отправной точки для вычисления величин  $\Delta T_L^-$  ( $\Delta T_L^- = T_{L\beta} - T_m^-$ ) и  $\Delta T^+$  ( $\Delta T^+ = T - T_{L\beta}$ ), где  $T_m^-$  – минимальная температура начала кристаллизации в области переохлаждения, а  $T$  – температура прогрева расплава выше  $T_{L\beta}$ .

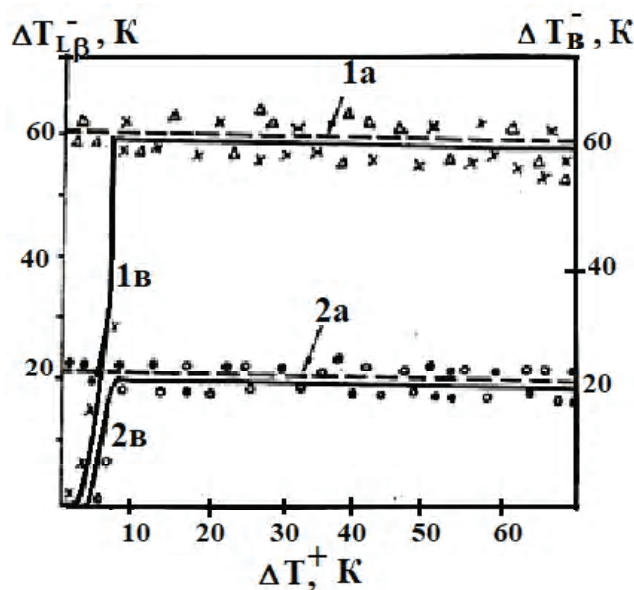
В зависимости от величины перегрева обнаружен эффект быстрого перехода серы от равновесной кристаллизации РК без переохлаждения (рис. 5, кривая 1в) к неравновесно-взрывной НВК с переохлаждением  $\Delta T_\phi^-$  (рис. 5, кривая 2в). Критический перегрев  $\Delta T_k^+$  при переходе от РК к НВК составил порядка  $4 \pm 0,5$  К. Кривые, показанные на рис. 5, построены для скоростей нагрева и охлаждения расплава  $\sim 0,2$  К/с.



**Рисунок 5** – Схематические термограммы нагрева-охлаждения серы, показывающие влияние изотермической выдержки  $\tau_{\text{выд}}$  на степень переохлаждения  $\Delta T_\phi^-$  и  $\Delta T_B^-$ .

При взрывной кристаллизации на кривых охлаждения регистрируются две разновидности переохлаждения (рис. 5, кривые 2в и 3в): – физическое  $\Delta T_\phi^- = T_{L\beta} - T_m^-$  и видимое  $\Delta T_B^- = T^* - T_m^-$ , где  $T^*$  – температура, до которой поднимается температура серы при её затвердевании. С увеличением скорости охлаждения жидкой серы от 0,002 до 0,2 К/с переохлаждения  $\Delta T_\phi^-$  и  $\Delta T_B^-$  постепенно возрастают (рис. 5). На этом рисунке  $v^*$  – условная скорость, равная 1,0 К/с.

Величины  $\Delta T_\phi^-$  и  $\Delta T_B^-$  при постоянной скорости охлаждения практически не зависят от перегрева расплава (до 80 К) выше  $T_{L\beta}$ . [17]. В качестве примера на рис. 6 (кривые 1 и 2) приведена зависимость



**Рисунок 6** – Зависимость переохлаждений  $\Delta T_\phi^-$  и  $\Delta T_B^-$  серы от перегрева  $\Delta T^+$ : 1a, 2a – с изотермической выдержкой; 1в, 2в – без изотермической выдержки.



переохлаждений  $\Delta T_{\phi}^{-}$  и  $\Delta T_B^{-}$  от перегрева  $\Delta T^{+}$  при кристаллизации серы, охлаждаемой со скоростью 0,2 К/с.

На рис. 6 (кривые 1*в* и 2*в*) проиллюстрированы переход от РК к НВК при  $\Delta T^{+}$  и постоянство  $\Delta T_{\phi}^{-}$  независимо от  $\Delta T^{+} > \Delta T_K^{+}$  (без изотермической выдержки расплава). На рис. 7 приведены термограммы нагревания-охлаждения серы массой 2 г, из которых видно, что при разных перегревах  $\Delta T^{+}$  переохлаждение  $\Delta T_{\phi}^{-}$  остается постоянным.

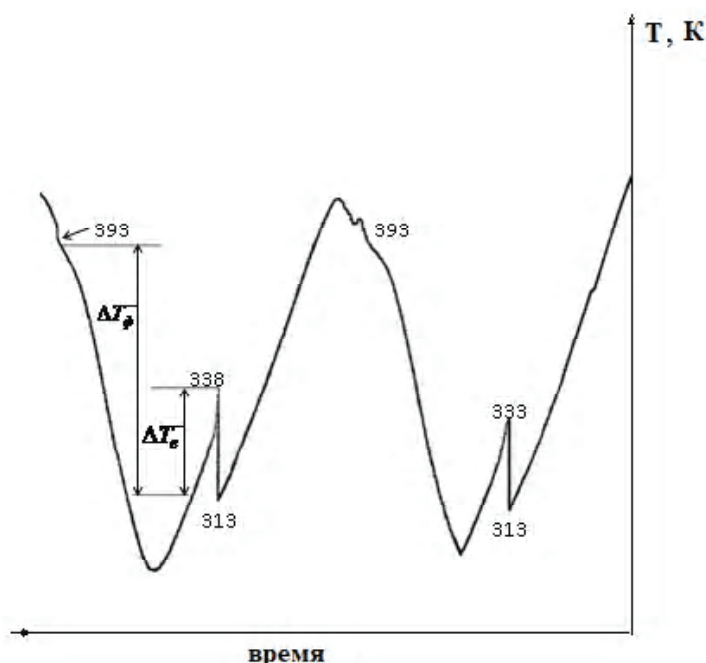


Рисунок 7 – Термограммы нагревания-охлаждения серы массой 2 г со скоростями 0,04 К/с.

На средние величины  $\langle \Delta T_{\phi}^{-} \rangle$  и  $\langle \Delta T_B^{-} \rangle$  при фиксированных скоростях охлаждения и при  $\Delta T^{+} > \Delta T_K^{+}$  не влияет время изотермической обработки от одной минуты до 17 часов (рис. 5, кривая 2*а*). После изотермической выдержки расплава при температуре, лежащей между 392 К и 396 К, в течение 5 минут и больше дальнейшее охлаждение расплава приводит к кристаллизации типа НВК с переохлаждением (рис. 5, кривая 1*а* и рис. 6, прямые 1*а* и 2*а*), тогда как без отжига расплава в этой области кристаллизация носила равновесный характер без переохлаждения (рис. 5, кривая 1*в*).

Долговременная изотермическая обработка переохлажденной жидкой серы в течение от 0,5 до 17 часов не приводила к спонтанной кристаллизации (рис. 5, кривая 3*а*). Кристаллизация наступала лишь при дальнейшем (после изотермического отжига) охлаждении до  $T_m^{-}$ . При кристаллизации этого типа наблюдается скачок температуры от  $T_m^{-}$  до  $T^*$ , что свидетельствует о кристаллизации типа НВК, наблюдаемой и при обычном охлаждении без изотермического отжига (рис. 5, кривая 3*в*). Пример термограммы с изотермической выдержкой серы при температуре 370 °К приведен на рис. 8.

Взрывная кристаллизация переохлажденной серы может быть объяснена тем, что за инкубационный период  $\tau_i$  (время охлаждения серы от  $T_{L\beta}$  до  $T_m^{-}$ ) в расплаве формируются кристаллические зародыши, которые при температуре  $T_m^{-}$  коагулируют с выделением теплоты  $Q' = Lm_x$ , достаточной, чтобы прогреть расплав ( $Q'' = cm\Delta T_B^{-}$ ) на  $\Delta T_B^{-}$ . Без учета теплопотерь  $Q' = Q''$ , откуда можно качественно подсчитать относительную концентрацию  $\alpha$  зародышей в некотором условном объеме  $V_x$  в объеме  $V$  всего образца  $\eta(\Delta T_B^{-}) = \frac{V_x}{V} \approx \left(\frac{c}{L}\right) \Delta T_B^{-}$ , где  $c$  – удельная теплоемкость образца,  $L$  – скрытая теплота кристаллизации. Расчеты показали, что величина  $\eta$  составляет от 0,43 до 0,6 при нормальных скоростях охлаждения.

Относительную концентрацию зародышей для коагуляции можно определить и по инкубационному периоду  $\tau_i$  и общему времени  $\tau$  затвердевания серы:  $\eta = \tau_i / \tau$ , поскольку за время  $\tau_i$  расплав переходит в метастабильное переохлажденное состояние с физическим переохлаждением  $\Delta T_{\phi}^{-}$ . Оценка  $\eta$  из термограмм показала, что она примерно соответствует величинам  $\eta(\Delta T_B^{-})$ .

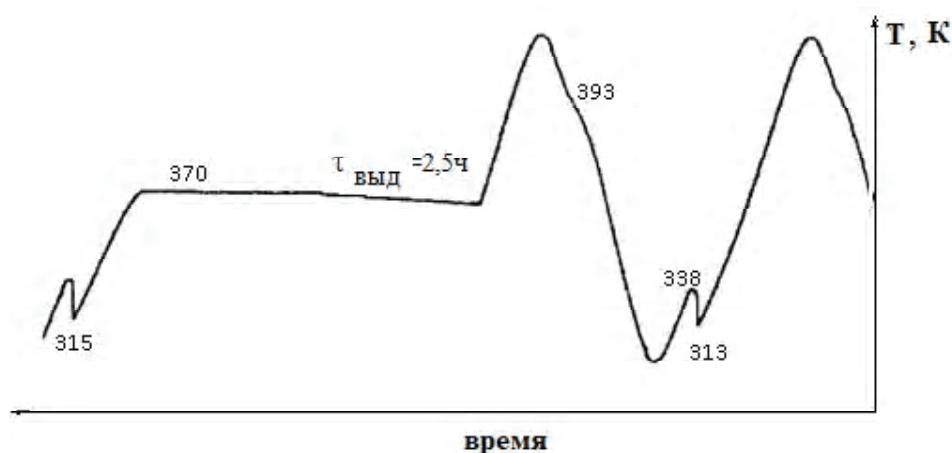


Рисунок 8 – Термограмма нагревания-охлаждения серы массой 2 г со скоростями 0,04 К/с.

На третьем этапе была изучена система Se-S. Диаграмма состояния системы Se-S представлена на рис. 9 и является диаграммой эвтектического типа с ограниченной растворимостью компонентов [18, 19, 20].

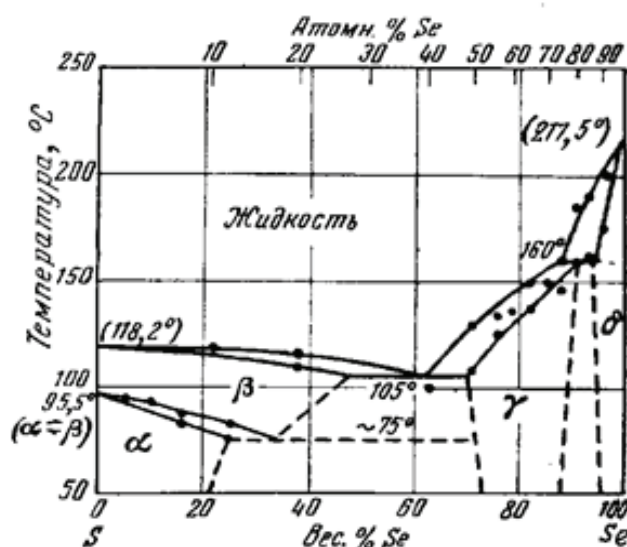


Рисунок 9 – Диаграмма состояния системы Se-S.

Исследовали сплавы в системе  $Se_{100-x}S_x$ , где  $x = 0(I), 10,2(II), 38,0(III), 89,8(IV), 100(V)$  вес.% S. Эксперименты проводили на лабораторной установке для термографирования методом циклического термического анализа. Всего испытано по два экземпляра каждого состава. Сплавы готовили сплавлением порошкообразных компонентов марки ОСЧ соответствующего состава массой 2 г под вакуумом  $10^{-4}$  Торр в кварцевых сосудиках Степанова при температуре 575 К. В процессе термографирования сплавы нагревали и охлаждали в пределах температур от 323 до 575 К. Остальные условия эксперимента были такие же, как и для чистых компонентов.

Ниже приводятся особенности фазовых превращений образцов II-IV.

**Сплавы Se+10,2 вес. % S (II), Se+38,0 вес. % S (III).** Сплавы II и III вели себя, как и чистый Se, т. е. при их охлаждении относительно линии ликвидуса предкристаллизационных переохлаждений не обнаруживалось. Для определения степени кристалличности в этих сплавах по способу, предложенному для чистого Se, была выбрана одна температура, которая была ниже соответствующих температур солидуса на 50 К.

При изотермической выдержке этих сплавов в области переохлаждения и последующего нагревания фиксировались эндотермические эффекты плавления при температурах от 433 К до 453 К для



сплава II и 378 К для сплава III эвтектического состава, что близко к температурам ликвидуса и солидуса для сплава II и эвтектической температуре для сплава III [13, 18]. Величины этих эндотермических эффектов напрямую зависели от времени изотермической выдержки расплавов в области переохлаждения, по которым можно было определить степень кристалличности в этих сплавах и параметры кристаллизации  $Z$  и  $n$  по формуле (7): для сплава II  $Z = 1,5 \cdot 10^{-6}$ ,  $n = 3,03$ , а для сплава III  $Z = 8,5 \cdot 10^{-6}$ ,  $n = 3,33$ . Это означает, что в сплавах с увеличением содержания  $S$  ускоряется процесс кристаллизации с образованием более дефектных зародышей кристаллов.

Заэвтектический сплав IV (Se+89,8вес.% S) кристаллизуется также, как и для  $S$ , фиксируется три вида переохлаждений: физическое  $\Delta T_{\phi}^{-}$ , видимое  $\Delta T_{B}^{-}$ , фиктивное  $\Delta T_{X}^{-}$  относительно температуры ликвидус. Например, при  $v_{охл} = 0,03$  К/с,  $\Delta T_{L}^{-} = 15$ ,  $\Delta T_{B}^{-} = 7$ ,  $\Delta T_{X}^{-} = 8$  К (рис. 10). Из этого рисунка видно, что кристаллизация сплава IV на начальной стадии имеет взрывной характер подобно чистой серы.

Зависимость переохлаждений  $\Delta T_{\phi}^{-}$ ,  $\Delta T_{B}^{-}$  и  $\Delta T_{X}^{-}$  от  $v_{охл}$  является такой же, как и для чистой серы, т. е. с увеличением  $v_{охл}$  величина  $\Delta T_{\phi}^{-}$  практически не меняется, а величина  $\Delta T_{B}^{-}$  – уменьшается.

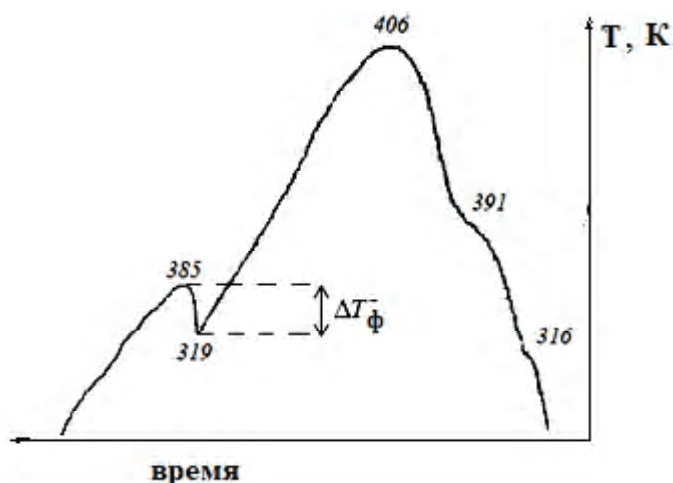


Рисунок 10 – Экспериментальная термограмма нагревания-охлаждения сплава IV (Se+89,8 вес.% S).

## ВЫВОДЫ

Методом ЦТА исследованы процессы плавления и кристаллизации образцов в системе Se-S. Подводя итог исследований процессов плавления и кристаллизации веществ в системе Se-S, можно сделать вывод о том, что  $S$  и сплав IV, богатый  $S$ , при кристаллизации ведут себя подобно металлам и их сплавам, т. е. имеют место быстрая начальная стадия кристаллизации и кристаллизации типа РК и НВК, хорошо регистрируемые термическими методами. Тогда как  $Se$  и сплавы, богатые им, ведут себя совершенно иначе – кристаллизация происходит очень медленно, тепловые эффекты которой практически не регистрируются при охлаждении. Зафиксировать количество закристаллизованного вещества можно лишь при плавлении, предварительно проведя термовременную обработку переохлажденного расплава.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вундерлих, Б. Физика макромолекул / Б. Вундерлих. – Москва : Мир, 1979. – 574 с. – Текст : непосредственный.
2. Патент № 83721 Украина, МПК (2006) G01N 25/02, G01N 25/20. Спосіб сумісного циклічного та диференційного термічного аналізу : № a200608831 : заявл. 07.08.2006 : опубл. 11.08.2008 / Александров В. Д., Фролова С. О., Постніков В. А., Прокоф'єв С. В. ; власник Донбаська національна академія будівництва і архітектури. – 12 с. – Текст : непосредственный.
3. Таблицы физических величин : справочник [принимали участие: В. Г. Аверин, Б. А. Аронзон, Н. С. Бабаев и др.] / И. К. Кикоин. – Москва : Атомиздат. – 1976. – 1006 с. – Текст: непосредственный.
4. Колмогоров, А. Н. О статистике процесса кристаллизации в металлах / А. Н. Колмогоров. – Текст: непосредственный // Известия АН СССР. Серия математика. – 1937. – № 1. – С. 355–361.
5. Stude de verres de Se et Se-Te par analyse thermique differentielle / J. P. Audiere, C. Masieres, J. C. Carballes [et al.]. – Текст : непосредственный // Journal of Physics E Scientific Instruments. – 1974. – Volume 7, № 5. – P. 355–357.

6. Определение  $T_{mz}$ ,  $Q_{mz}$ ,  $\alpha_i$  полиэтилена методом дифференциальной сканирующей калориметрии / В. И. Селихова, Ю. А. Зубов, Н. Ф. Бакеев [и др.]. – Текст : непосредственный // Высокомолекулярные соединения. – 1977. – Том А. 19, № 4. – С. 759–764.
7. Мехтиева, С. И. Изучение кинетики кристаллизации селена методом измерений теплопроводности и электропроводности / С. И. Мехтиева, Д. Ш. Абдинов, Г. М. Алиев. – Текст : непосредственный // Журнал физической химии. – 1968. – Том 17, № 1. – С. 243–245.
8. Dresner, J. Electronic process in the protocrystallization of vitreous selenium / J. Dresner, G. B. Strigfellow. – Текст : непосредственный // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 1968. – Volume 29. – P. 303–311.
9. Rehtin, M. D. Monte-Karlo models of thin films of amorphous selenium / M. D. Rehtin, B. H. Averbach. – Текст : непосредственный // Solid State Communes. – 1973. – Volume 13, № 4. – P. 491–494.
10. Coughlin, M. C. The morphology and mechanism of formation of extended-chain crystals of selenium / M. C. Coughlin, V. Wunderlich. – Текст : непосредственный // Colloid and Polymer Science. – 1972. – Volume 250, № 5. – P. 485–491.
11. Уэндланд, У. Термические методы анализа / У. Уэндланд. – Москва : Мир. – 1978. – 256 с. – Текст : непосредственный.
12. Шестак, Я. Теория термического анализа / Я. Шестак. – Москва : Мир. – 1987. – 456 с. – Текст : непосредственный.
13. Хансен, М. Структуры бинарных сплавов / М. Хансен. – Москва : Металлургиздат, 1941. – 320 с. – Текст : непосредственный.
14. Таран, А. В. Исследование процесса кристаллизации расплавов индивидуальных веществ с переохлаждениями : специальность 05.17.08 «Процессы и аппараты химических технологий» : диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Таран Алла Валентиновна ; Московский институт тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова. – Москва, 1979. – 143 с. – Текст : непосредственный.
15. Демьянов, Э. А. Статистическое исследование кинетики зародышеобразования в расплавах. Влияние термической обработки и скорости охлаждения на скорость зарождения центров кристаллизации в расплавах германия и антимонида индия / Э. А. Демьянов, Ю. Б. Болховитянов, Б. И. Кидяров. – Текст : непосредственный // Журнал физической химии. – 1972. – Том 46, № 10. – С. 2541–2544.
16. Яворский, В. Т. Исследование процесса кристаллизации серы в присутствии инертной среды / В. Т. Яворский, Г. В. Дулыбяник. – Текст : непосредственный // Вестник Львовского политехнического института. – 1988. – № 221. – С. 61–62.
17. Александров, В. Д. Исследование влияния термической предыстории на фазовые превращения в элементарной сере / В. Д. Александров, А. А. Баранников. – Текст : непосредственный // Украинский химический журнал. – 2001. – Том 67, № 2. – С. 88–93.
18. Вол, А. Е. Строение и свойства двойных металлических систем : в 4 томах : том 1. Физико-химические свойства элементов / А. Е. Вол. – Москва : Государственное издательство физико-математической литературы. – 1962. – 982 с. – Текст : непосредственный.
19. Non-isothermal kinetic analysis on the crystallization process in Se-S glassy system / Nadeem Musahwar, Wasi Khan, M. Husain [et al.]. – Текст : непосредственный // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2012. – Volume 110. – P. 823–829.
20. Кочергин, Ю. С. Свойства композитов на основе эпоксидной смолы модифицированной оловоорганическим галогенидом / Ю. С. Кочергин, В. В. Золотарёва. – Текст : электронный // Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. – 2022. – Выпуск 2022-1(153) Современные строительные материалы. – С. 63–72. – URL: [http://donnasa.ru/publish\\_house/journals/vestnik/2022/2022-1\(153\)/st\\_08\\_kochergin\\_zolotareva.pdf](http://donnasa.ru/publish_house/journals/vestnik/2022/2022-1(153)/st_08_kochergin_zolotareva.pdf) (дата публикации: 20.02.2022).

Получена 30.12.2023

Принята 26.01.2024

SVETLANA FROLOVA, OKSANA SOBOLOV, ELENA POKINTELICA,  
VALENTINA LOSHAKOVA, OLGA ZHARIKOVA  
THE INVESTIGATION OF MELTING-CRYSTALLIZATION PROCESSES OF  
ALLOYS IN SE-S SYSTEM

FSBEI HE «Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture», Russian Federation, Donetsk People's Republic, Makeevka

**Abstract.** The processes of melting and crystallization of samples in the sulfur-selenium system were investigated by cyclic-thermal analysis (CTA). When studying pure sulfur and alloy S + 10,2% Se, it was found that sulfur and alloys rich in sulfur behave like crystalline substances during crystallization, that is, both equilibrium crystallization (EC) and non-equilibrium-explosive (NEC) occur. During crystallization of the NEC type, three types of hypothermia were recorded: physical, visible and fictitious. Graphs of overcooling values dependence on cooling rate and overcooled melt holding time are given. During crystallization, it was also found that selenium and alloys rich in selenium behave like viscous glass-like substances – crystallization occurs very slowly, the thermal effects of which are practically not recorded

during cooling. It is possible to fix the amount of crystallized substance only during melting by conducting thermal-time treatment of the supercooled melt. For selenium and alloys rich in selenium, a method is proposed for determining the degree of crystallinity by endothermic melting effects after isothermal exposure of the melt in the supercooling region.

**Keywords:** thermal analysis, sulfur, selenium, alloys, state diagram crystallization, hypothermia, degree of crystallinity.

**Фролова Светлана Александровна** – кандидат химических наук, доцент; заведующая кафедрой физики и прикладной химии ФГБОУ ВО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научные интересы: изучение физико-химических основ кинетики процессов кристаллизации веществ.

**Соболь Оксана Викторовна** – кандидат химических наук, доцент кафедры физики и прикладной химии ФГБОУ ВО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научные интересы: изучение физико-химических основ кинетики процессов кристаллизации веществ.

**Покинтелица Елена Анатольевна** – кандидат технических наук, доцент кафедры физики и прикладной химии ФГБОУ ВО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научные интересы: изучение физико-химических основ кинетики процессов кристаллизации веществ.

**Лошакова Валентина Михайловна** – ассистент кафедры физики и прикладной химии ФГБОУ ВО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научные интересы: изучение физико-химических основ кинетики процессов кристаллизации веществ.

**Жарикова Ольга Владимировна** – ассистент кафедры физики и прикладной химии ФГБОУ ВО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научные интересы: изучение физико-химических основ кинетики процессов кристаллизации веществ.

**Frolova Svetlana** – Ph. D. (Eng.), Associate Professor; Head of the Physics and Applied Chemistry Department, FSBEI HE «Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture». Scientific interests: studying of physical and chemical bases kinetics processes of crystallization of substances.

**Sobol Oksana** – Ph. D. (Chemical), Associate Professor, Physics and Applied Chemistry Department, FSBEI HE «Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture». Scientific interests: studying of physical and chemical bases kinetics processes of crystallization of substances.

**Pokintelica Elena** – Ph. D. (Eng.), Associate Professor, Physics and Applied Chemistry Department, FSBEI HE «Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture». Scientific interests: studying of physical and chemical bases kinetics processes of crystallization of substances.

**Loshakova Valentina** – assistant, Physics and Applied Chemistry Department, FSBEI HE «Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture». Scientific interests: studying of physical and chemical bases kinetics processes of crystallization of substances.

**Zharikova Olga** – assistant, Physics and Applied Chemistry Department, FSBEI HE «Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture». Scientific interests: studying of physical and chemical bases kinetics processes of crystallization of substances.