



(19)-0387-1

ЭТАПЫ РАЗВИТИЯ КЛАСТЕРНО-КОАГУЛЯЦИОННОЙ МОДЕЛИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПЕРЕОХЛАЖДЁННЫХ МЕТАЛЛОВ

В. Д. Александров¹, С. А. Фролова², А. П. Зозуля³

ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры»,
2, ул. Державина, г. Макеевка, ДНР, 86123.

E-mail: ¹ avd-crystal@mail.ru, ² primew65@mail.ru, ³ zozulyanastya@yandex.ua

Получена 01 марта 2019; принята 22 марта 2019.

Анотация. В работе дан анализ последовательных этапов кристаллизации при охлаждении расплавов металлов: кластеризации, зародышеобразования, коагуляции зародышей и массового затвердевания. Перечисленные этапы проанализированы на основании термограмм охлаждения, охватывающих температуры как выше, так и ниже температуры плавления (т.е. области перегревов и переохлаждений расплавов). В результате подобных исследований были выявлены следующие закономерности: обнаружен быстрый переход от квазиравновесной кристаллизации с практическим отсутствием переохлаждения к неравновесно-взрывной со значительным переохлаждением; установлено, что этот эффект связан с определённым критическим прогревом жидкой фазы; средние переохлаждения не зависят от дальнейшего увеличения прогрева расплава выше критической температуры; область температур существования кластеров отнесена к мезофазе. Выведены соответствующие каждому этапу уравнения зависимости энергий Гиббса от температуры. Разработана схема изменения энтальпий каждого этапа кристаллизации. Результаты согласуются с основными положениями кластерно-коагуляционной модели кристаллизации расплавов.

Ключевые слова: расплав, перегрев, переохлаждение, кластеризация, зародышеобразование, коагуляция, зародыши кристаллов, кристаллизация, параметр порядка, энергия Гиббса, энтальпия, работа образования зародышей, степень кристалличности.

ЕТАПИ РОЗВИТКУ КЛАСТЕРНО-КОАГУЛЯЦІЙНОЇ МОДЕЛІ КРИСТАЛІЗАЦІЇ ПЕРЕОХОЛОДЖЕНИХ МЕТАЛІВ

В. Д. Александров¹, С. О. Фролова², А. П. Зозуля³

ДОНУ ВПО «Донбаська національна академія будівництва і архітектури»,
2, вул. Державіна, м. Макіївка, ДНР, 86123.

E-mail: ¹ avd-crystal@mail.ru, ² primew65@mail.ru, ³ zozulyanastya@yandex.ua

Отримана 01 березня 2019; прийнята 22 березня 2019.

Аннотация. У роботі дано аналіз послідовних етапів кристалізації при охолодженні розплавів металів: кластеризації, зародкоутворення, коагуляції зародків і масового затвердіння. Перераховані етапи проаналізовані на підставі термограм охолодження, що охоплюють температури як вище, так і нижче від температури плавлення (тобто області прогріву і переохолоджень розплавів). У результаті подібних досліджень були виявлені наступні закономірності: виявлено швидкий перехід від квазірівноважної кристалізації з практичною відсутністю переохолодження до нерівноважновибухової зі значним переохолодженням; встановлено, що цей ефект пов'язаний з певним критичним прогрівом рідкої фази; середні переохолодження не залежать від подальшого збільшення прогріву розплаву вище від критичної температури; область температур існування кластерів віднесена до мезофази. Виведено відповідні

кожному етапу рівняння залежності енергій Гіббса від температури. Розроблено схему зміни ентальпій кожного етапу кристалізації. Результати узгоджуються з основними положеннями кластерно-коагуляційної моделі кристалізації розплавів.

Ключові слова: розплав, перегрів, переохолодження, кластеризація, зародкоутворення, коагуляція, зародки кристалів, кристалізація, параметр порядку, енергія Гіббса, ентальпія, робота утворення зародків, ступінь кристалічності.

DEVELOPMENT STAGES OF THE CLUSTER-COAGULATION MODEL OF SUPERCOOLED METALS CRYSTALLIZATION

Valeriy Aleksandrov ¹, Svetlana Frolova ², Anastasia Zozulia ³

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture,

2, Derzhavina Str., Makeyevka, DPR, 86123.

E-mail: ¹ avd-crystal@mail.ru, ² primew65@mail.ru, ³ zozulyanastya@yandex.ua

Received 01 March 2018; accepted 22 March 2018.

Abstract. The paper analyzes the successive stages of crystallization during cooling of metal melts: clustering, nucleating, nucleus coagulation and mass solidification. The step listed are analyzed on the basis of cooling thermograms that cover both temperatures above and below the melting point (that is areas overheating and undercooling of melts). As a result of such studies, the following patterns were identified: a rapid transition from quasi-equilibrium crystallization with a practical absence of supercooling to non-equilibrium-explosive with significant supercooling; It is established that this effect is associated with a certain critical heating of the liquid phase; mean supercooling does not depend on a further increase in the heating of the melt above the critical temperature; The temperature range of the existence of clusters is related to the mesophase. The dependence equations of the Gibbs energy on temperature corresponding to each stage are derived. A scheme has been developed for the change in enthalpy of each crystallization stage. Results are consistent with the main provisions of the cluster-coagulation model of melt crystallization.

Keywords: melt, overheating, overcooling, clustering, nucleation, coagulation, crystal nuclei, crystallization, order parameter, Gibbs energy, enthalpy, nucleation work, crystallinity degree.

Введение

По вопросам кристаллизации в литературе накоплен громадный материал как в виде конкретных исследований того или иного вещества, так и в виде обобщающих монографий обзорного и теоретического характера, одно лишь перечисление которых заняло бы достаточно много места. Их анализ свидетельствует о том, что в настоящее время имеются ясные представления о механизмах массовой кристаллизации и роста монокристаллов и разработаны научно обоснованные методы управления структурой и свойствами твёрдой фазы. Тем не менее эти же работы говорят о многочисленных противоречиях результатов, полученных для одних и тех же веществ с применением различных методов и методик, об

отсутствии планомерного подхода к изучению разных веществ с учётом периодичности молекулярного и кристаллического строения, полиморфизма, изоморфизма и пр.

Процесс кристаллизации состоит из ряда последовательных этапов: зародышеобразования, роста зародышей, их слияния и т.н. массовой кристаллизации. Механизмы каждого этапа затвердевания хорошо известны.

Теория зародышеобразования при кристаллизации расплавов была создана Гиббсом, Фольмером и Косселем [1–3]. Она основана на предположении, что в результате флуктуации в переохлаждённой фазе можно преодолеть энергетический барьер зародышеобразования, обусловленный формированием поверхности кристалла.

Исходя из этих предположений и теории абсолютных скоростей реакций, Торнбалл и Холломон [4, 5] вывели классическую формулу для скорости зародышеобразования:

$$I = (1/V) dN / dt = I_0 \exp(-(\Delta G + \Delta G_\eta) / RT). \quad (1)$$

Скорость I показывает, какое число зародышей N образуется в секунду в объеме V . Второй член в экспоненте уравнения (1) представляет собой свободную энергию активации ΔG_η процессов диффузии кристаллизующегося элемента через границу фаз на небольшое расстояние.

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

Эта работа для критического размера l_k зародыша кристалла кубической формы, устойчивого к дальнейшему росту, равна [6]:

$$A_k = 32\sigma_{SL}^3 / \Delta\mu^2 = (32\sigma_{SL}^3 / T_L^2) / \left(\rho_T^2 \Delta H_{SL}^2 (T^-)^2 \right), \quad (2)$$

а сам критический размер равен:

$$l_k = 4\sigma_{SL} / \Delta\mu_V = 4\sigma_{SL} T_L / \rho \Delta H_{SL} \Delta T^-, \quad (3)$$

где $\Delta\mu_V$ – изменение химического потенциала при фазовом превращении;

σ_{SL} – межфазная поверхностная энергия на границе расплав – кристалл;

T_L и ΔH_{SL} температура и энтальпия плавления;

ρ_T – плотность твёрдой фазы;

ΔT^- – предкристаллизационное переохлаждение.

Ещё одной важной кинетической характеристикой является массовая кристаллизация и связанная с ней степень кристалличности η , которая зависит от скорости зародышеобразования I , скорости роста зародышей v , инкубационного периода τ_1 .

Макроскопическое описание зависимости степени кристалличности η от времени t было дано Колмогоровым [7], Джонсоном и Мэлом [8]. Уравнение Авраами-Колмогорова

$$\eta = 1 - \exp[-Z(t - \tau_1)^n] \quad (4)$$

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

$$\eta = V_x / V. \quad (5)$$

Константа кристаллизации Z связана со скоростью зародышеобразования I и скоростью роста зародышей v . Например, для кубических зародышей $Z = Iv^3$. Показатель Авраами n характеризует морфологию кристаллов и тип кристаллизации.

Теория массовой кристаллизации из расплавов разрабатывалась на основе данных, полученных на металлах и их сплавах. В общих чертах она применима и для других систем и не только при затвердевании из расплава, но и при кристаллизации из раствора, пара, аморфной среды. Однако в любом случае остаётся мало изученным один из основных этапов процесса затвердевания – этап зародышеобразования. Это связано с недоступностью непосредственного наблюдения за зародышами, особенно в непрозрачных массивных веществах. Поэтому в наших исследованиях по массовой кристаллизации особое внимание уделялось вопросам зародышеобразования.

Разработка теории зародышеобразования и массовой кристаллизации жидкой фазы должна основываться на различных экспериментальных исследованиях. Одним из главных методов изучения фазовых превращений первого рода является термический анализ. Термограммы нагревания и охлаждения в координатах температура T – время t , также как и ДТА-граммы, дают обширную информацию о явлениях, происходящих в веществе в процессе нагревания и охлаждения как твёрдой, так и жидкой фаз. Однако в литературе зачастую обсуждение того или иного механизма кристаллизации практически дается без ссылок на экспериментальные термограммы плавкости. В этом можно убедиться, просматривая труды даже классиков в науке о кристаллизации (М. Фольмер [2], Б. Чалмерс [10], Р. Н. Холломон, Д. Торнбалл [4], Г. М. Паунд [11], Дж. Кристиан [12], М. Флеминг [13], Р. Ф. Стрикленд-Констэбл [14], В. И. Данилов [15], Д. Е. Овсиенко [16], В. П. Скрипов [17] и др.).

Этапы кристаллизации переохлаждённых расплавов

В данной работе анализируются различные этапы кристаллизации переохлаждённых

расплавов по термограммам $T - t$ с точки зрения кластерно-коагуляционной модели.

Для иллюстрации этих этапов на рисунке 1 приводится схематическая термограмма охлаждения расплава в координатах температура T – время τ по пути $abcdef$. Из этой термограммы следует, что весь процесс затвердевания вещества происходит в четыре этапа: кластеризации выше температуры T_L , зародышеобразования за время τ_1 (на участке bc), взрывной кристаллизации (по пути cd) за время τ_2 , докристаллизации оставшегося расплава за время (от точки d до точки e). Кривая ef характеризует охлаждение полностью затвердевшего вещества.

Проследим за первым этапом, т. е. за ходом охлаждения расплава, характеризующим различные изменения в структуре жидкой фазы. Считается, что сразу после плавления структура кристалла разрушается с образованием кристаллоподобных кластеров, а при последующем нагревании эти частицы теряют наследствен-

ную структуру и переходят в состояние т.н. «френкелевской жидкости». При охлаждении расплава имеет место обратный процесс формирования кластеров вплоть до температуры плавления.

В литературе особое внимание уделяется кластерному строению расплавов вблизи температуры плавления [15, 18–22], т. к. от этого зависят структура и свойства твёрдой фазы. Вместе с тем практически отсутствуют исследования границ существования кристаллоподобных кластеров и процессов их образования из жидкой фазы. Такими границами могут служить перегревы расплавов. Перегрев расплава ΔT_L^+ относительно температуры плавления T_L является важнейшей характеристикой процесса кристаллизации. От величины перегрева зависит предкристаллизационное переохлаждение ΔT^- , вследствие чего меняется характер кристаллизации. Такая зависимость есть прямое доказательство взаимосвязи между строением жидкости и структурой кристаллов, образующихся из неё.

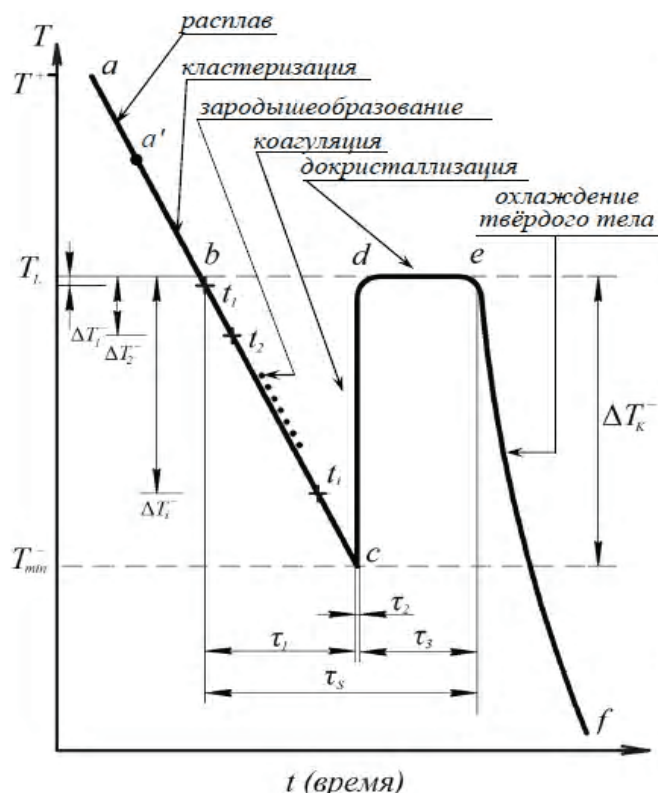


Рисунок 1. Схематическая термограмма охлаждения при неравновесной кристаллизации.

Для исследования влияния перегрева ΔT^+ на переохлаждение ΔT^- нами была разработана методика циклического термического анализа (ЦТА), суть которой заключается в непрерывном термоциклировании объектов в заданном температурном интервале с сохранением нижней границы циклов и последовательном изменении верхней границы цикла выше (либо ниже) предыдущего. Пользуясь этой методикой, проводились многочисленные эксперименты по влиянию прогрева жидкой фазы на степень переохлаждения на различных металлах и сплавах [21–23].

В результате подобных исследований были выявлены следующие закономерности:

- обнаружен быстрый переход от квазиравновесной кристаллизации (КРК) с практическим отсутствием переохлаждения к неравновесно-взрывной (НРВК) со значительным переохлаждением;
- установлено, что этот эффект связан с определённым критическим прогревом жидкой фазы до температуры T_C^+ ; недогретый до T_C^+ расплав при охлаждении кристаллизуется при охлаждении по типу КРК, а прогретый выше T_C^+ – по типу НРВК;
- средние переохлаждения не зависят от дальнейшего увеличения прогрева расплава выше температуры T_C^+ ;
- область температур в интервале от T_L до T_C^+ отнесена к мезофазе.

Данный эффект связан с тем, что в слабо прогретом расплаве вблизи температуры плавления (т. е. в области мезофазы) сохраняются кристаллоподобные кластеры. При охлаждении такой жидкости кристаллизация носит квазиравновесный характер с практическим отсутствием переохлаждения. При большем прогреве (выше T_C^+) эти кластеры окончательно разрушаются. В процессе охлаждения от полностью разупорядоченной жидкости идёт обратный процесс налаживания утраченных связей за определённый инкубационный период. Достигнув некоторой предельной концентрации кластеров, последние коагулируют, вызывая стартовую быструю кристаллизацию из переохлаждённого состояния.

Математическую зависимость средних значений $\langle \Delta T^- \rangle$ от $\langle \Delta T^+ \rangle$ в этих примерах представлено в виде:

$$\langle \Delta T^- \rangle = \langle \Delta T_{st}^- \rangle \cdot \Theta(\Delta T^+ - \Delta T_C^+),$$

где Θ – ступенчатая функция Хевисайда:

$$\Theta = \begin{cases} 0, \Delta T^+ < \Delta T_C^+, \\ 1, \Delta T^+ \geq \Delta T_C^+. \end{cases}$$

Обобщая данные по эффекту перехода от одного типа кристаллизации (КРК) к другому (НРВК) в зависимости от предварительного прогрева жидкой фазы, нарисуем ряд схематических последовательных термоциклов нагревания и охлаждения (рис. 2). Условно покажем на этом рисунке области жидкой фазы (L), мезофазы (M), метастабильного (N) и твёрдого (S) состояния, разделённых друг от друга пунктирными горизонтальными линиями.

Область сосуществования жидкости с кристаллоподобными кластерами напоминает жидко-кристаллическое состояние (мезофазу M), характерное для классических жидких кристаллов [24], которые имеют две температуры плавления. В нашем случае также имеются как бы две температуры плавления – основная T_L и окончательная T_K^+ , при которой мезофаза переходит в «идеальное» изотропное состояние L . Т. о. можно утверждать, что критические температуры T_C^+ характеризуют верхнюю границу, а температуры плавления T_L нижнюю границу жидко-кластерного состояния.

Условия устойчивости той или иной фазы представляют на основании температурных зависимостей свободных энергий [25]:

- для жидкой (L) фазы:

$$G_L = H_L - TS_L = H_L - T \int (c_p^L / T) dT, \quad (6)$$

где $c_p^L = a' + b'T + c'T^2$;

- для твёрдой (S) фазы:

$$G_S = H_S - TS_S = H_S - T \int (c_p^S / T) dT, \quad (7)$$

где $c_p^S = a'' + b''T + c''T^2$;

H_L, H_S – энтальпии;

c_p^L, c_p^S – удельные теплоёмкости жидкой и твёрдой фаз;

a, b, c со штрихами – постоянные коэффициенты.

В отсутствие мезофазы эти кривые пересекаются в точке O , относящейся к температуре

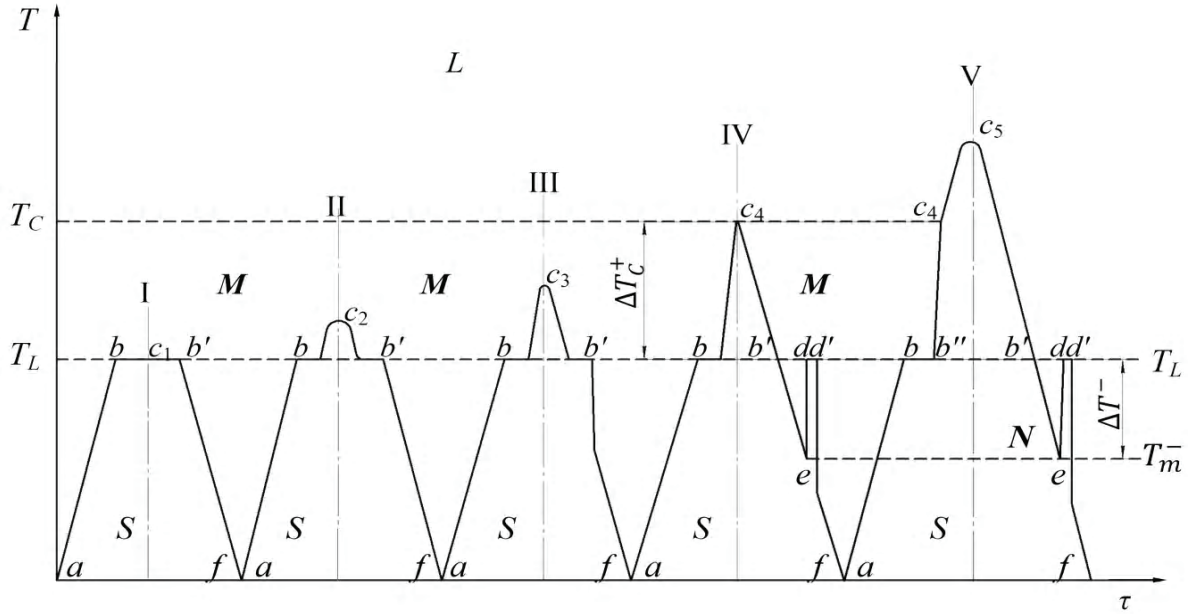


Рисунок 2. Схематические термоциклы, характеризующие переход от КРК (I-III) к НРБК (IV-V). Обозначения: L – liquid; S – solid; M – mesophase; N – nucleus.

плавления T_o (рис. 3). Введём ещё одну характеристику, а именно энергию Гиббса для жидко-кластерного состояния $G_M(T)$, т. е. мезофазы M :

$$G_M = H_M - TS_M = H_M - T \int (c_p^M / T) dT, \quad (8)$$

где $c_p^M = a'' + b'''T + c'''T^2$;

H_M , c_p^M – энтальпия и удельная теплоёмкость мезофазы.

Кривая $G_M(T)$ должна удовлетворять основным требованиям термодинамического равновесия и поэтому пересекает кривые G_L и G_S в точках m и n (рис. 3), соответствующих температурам T_L и T_C^+ . Ниже температуры плавления устойчива твёрдая фаза, т. к. $G_S < G_M < G_L$, а выше температуры T_C^+ – жидкая фаза, т. к. $G_S > G_M > G_L$. На участке mn между температурами T_L и T_C^+ термодинамически устойчива мезофаза. Видно, что в этой области $G_M < G_S$ и $G_M < G_L$. В то же время основная температура плавления сдвигается из точки O в точку m . Кроме того, вблизи температуры T_L могут происходить фазовые переходы $S \leftrightarrow M$, а вблизи температуры T_C^+ переходы $L \leftrightarrow M$ с соответствующими «движущими силами» ΔG_{LM} и ΔG_{MS} .

Для анализа свободной энергии для случая образования кластеров в мезофазе можно вос-

пользоваться представлениями о параметре порядка, используемого в феноменологической теории жидких кристаллов. Параметр порядка имеет вид:

$$Q_{ij} = Q(n_i n_j - 1/3 \delta_{ij}), \quad (9)$$

где Q – скалярная величина, характеризующая долю молекул, направленных вдоль определённого направления;

n_i, n_j – компоненты директора;

δ_{ij} – символ Кронекера: $\delta_{ij} = 1$ при $i = j$ и $\delta_{ij} = 0$ при $i \neq j$.

Разложение свободной энергии по степеням параметра Q [26] даёт уравнение для области мезофазы:

$$G_M = G_L + U_a Q^2 - U_b Q^3 + U_c Q^4. \quad (10)$$

Откуда движущая сила фазового превращения от изотропной жидкости L к мезофазе M будет равна:

$$\Delta G_{LM} = U_a Q^2 - U_b Q^3 + U_c Q^4. \quad (11)$$

График зависимости $\Delta G_{LM} = f(Q)$ имеет вид, показанный на рисунке 4 (кривая 1). Эта кривая для олова соответствует значениям $U_a = U_c = 14$ eV и $U_b = 3$ eV. Максимальное значение ΔG_{max} , относящаяся к работе A_c образования кластера, составляет 0,068 eV.

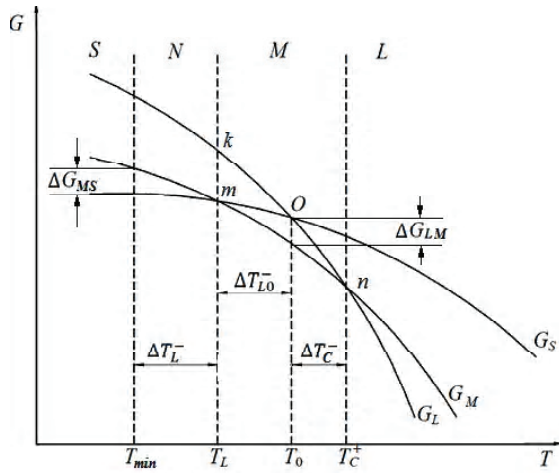


Рисунок 3. Зависимости свободных энергий для жидкой (G_L), твердой (G_S) и жидко-твердой (G_M) фаз от температуры.

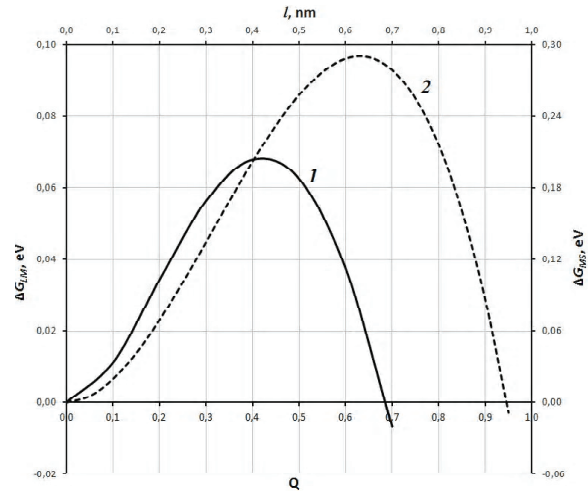


Рисунок 4. Зависимости изменения свободной энергии ΔG_{LM} от параметра порядка Q (1) и энергии ΔG_{MS} от размера зародыша l (2).

Сравним работу $A_C = \Delta G_{LM}$ образования кластера при переходе из изотропной жидкости L в мезофазу M с работой $A_N = \Delta G_{MS}$ формирования кристаллического зародыша при переходе из мезофазы M в твердое состояние S по формуле (2) для олова. На рисунке 4 показаны зависимости ΔG_{LM} от Q (кривая 1) и ΔG_{MS} от l (кривая 2).

Сравнивая кривые 1 и 2 на рисунке 4 между собой, видим, что для образования кластеров требуется меньше работы, чем для устойчивого кристаллического зародыша.

Следующий этап — это стадия зародышеобразования. С термодинамических позиций [1], как только расплав охлаждается ниже температуры плавления, при любом переохлаждении ΔT^- возникают условия для образования кристаллических зародышей. Это условие определяется разностью свободных энергий Гиббса ΔG_{LS} между жидкой G_L и твердой G_S фазами, напрямую зависящими от величины переохлаждения. Если проследить за охлаждением по линии bc (рис. 1), то в каждый момент времени в пределах инкубационного периода τ_i должен идти непрерывный процесс зародышеобразования. При этом классическая теория зародышеобразования предлагает выражения (2) и (3) для вычисления работы A_k образования зародышей и их «крити-

ческих» размеров l_k . Элементарный анализ показывает, что с уменьшением переохлаждения величины A_k и l_k быстро увеличиваются, а вблизи температуры плавления достигают бесконечно больших величин, чего на практике никогда не наблюдается. Данное обстоятельство привело нас к разработке иного варианта расчёта A_k и l_k [23]:

$$l'_k = \frac{4\sigma_{LS}}{\rho_S \Delta H_{LS} - c_P \Delta \rho (T_L - \Delta T^-)}, \quad (12)$$

$$A'_k = \frac{32\sigma_{LS}^3}{(\rho_S \Delta H_{LS} - c_P \Delta \rho (T_L - \Delta T^-))^2}. \quad (13)$$

Как показали расчёты для металлов по формулам (12) и (13), величины l'_k и A'_k достаточно близки к параметрам соответствующих кристаллических решёток, а A_k к энергиям связей между атомами.

По мере охлаждения расплава из точки b до точки c за инкубационный период τ_i происходит накопление зародышей в объёме V вещества (рис. 1). Согласно флуктуационной модели зависимость скорости зародышеобразования I от переохлаждения ΔT^- даётся уравнением (1).

Вид функции $I = f(\Delta T^-)$ показан на рисунке 5 (кривая bmp). Для её сопоставления с термограммой (рис. 1) на рисунке 5 эта зависимость представлена для удобства в «перевернутом»

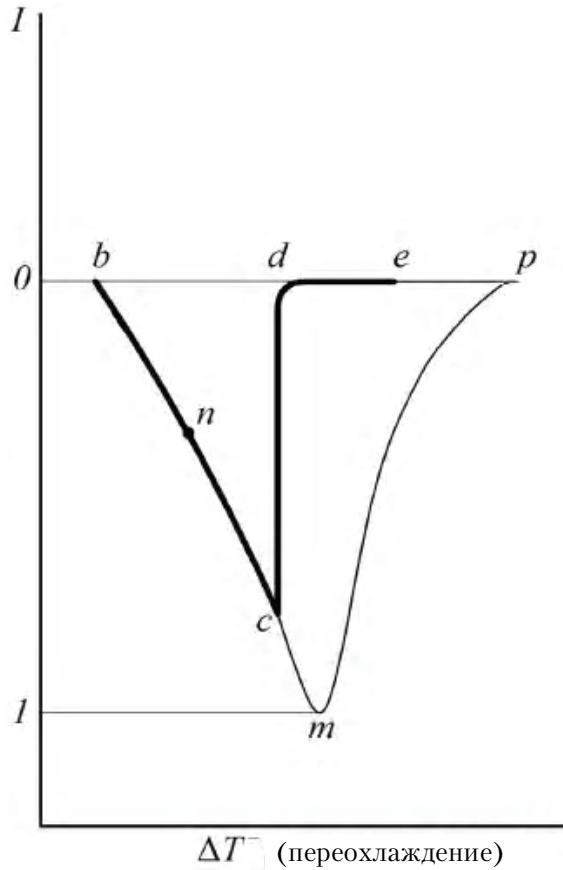


Рисунок 5. Зависимость скорости зародышеобразования I от переохлаждения ΔT^- .

виде. В общем виде зависимость I от ΔT^- по пути bmp характерна для вязких жидкостей, у которых не наблюдается взрывная кристаллизация. Для невязких жидкостей, как видим по рисунку 5, процесс, во всяком случае, первичного зародышеобразования заканчивается при температуре T_{min} , т.е. в точке c .

При непрерывном возникновении зародышей (рис. 1) в метастабильной области нарастает степень кристалличности $\eta = V_x / V$ (где V_x – объем, занимаемый зародышами). В данном случае можно использовать уравнение (4) в виде:

$$\eta = 1 - \exp(-Z/t^n), \quad (14)$$

Следующий этап затвердевания связан с быстрым подъёмом температуры от T_{min} до T_L в соответствии с термограммой на рисунке 1. В

настоящее время в литературе факт быстрого подъёма температуры за время τ_2 практически не обсуждается. Нами выдвинута идея [21] о том, что кластеры и зародыши, накопившиеся в объёме расплава и достигшие «критических» концентраций, могут коагулировать друг с другом с выделением межфазной поверхностной энергии, способной прогреть металл на величину ΔT^- .

При коагуляции зародышей за время τ_2 их число в объёме V_k стремительно уменьшается, образуя начальный твёрдый конгломерат. Процесс объединения зародышей (на участке cd) за время τ_2 можно описать уравнением [25]:

$$n_k = n_{k0} / \exp(-K/(t - \tau_1)), \quad (15)$$

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

N_k – число зародышей перед их коагуляцией;

n_k – критическая концентрация зародышей, образовавшаяся за время τ_1 .

Константу коагуляции K можно найти из термограммы (рис. 1) на основании уравнения (15), считая $\eta_k = n_k / n_{k0}$, где $\eta_k = m_x / m = c_p \Delta T^- / \Delta H_{LS}$ [21]:

$$K = \frac{\ln(c_p \Delta T^- / \Delta H_{LS})}{\tau_2}. \quad (16)$$

Заключительный этап затвердевания за время τ_3 (рис. 1) происходит изотермически, а расчёты параметров такой кристаллизации достаточно хорошо описываются классическими уравнениями (1–4).

Объединяя все этапы кристаллизации, получаем выражения для энтальпий:

– зародышеобразования:

$$\Delta H_1 = \Delta H_{LS} \Delta T^- / 2T_L; \quad (17)$$

– коагуляции зародышей

$$\Delta H_2 = \left(\frac{3}{2} \Delta H_{LS} \Delta T^- \right) / T_L; \quad (18)$$

– докристаллизации:

$$\Delta H_3 = (1 - \eta_k) \Delta H_{LS}; \quad (19)$$

– с общей энтальпией:

$$\Delta H_{LS} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3. \quad (20)$$

На рисунке 6 приводится схема изменения энтальпий на каждом этапе как равновесной, так и неравновесной кристаллизации.

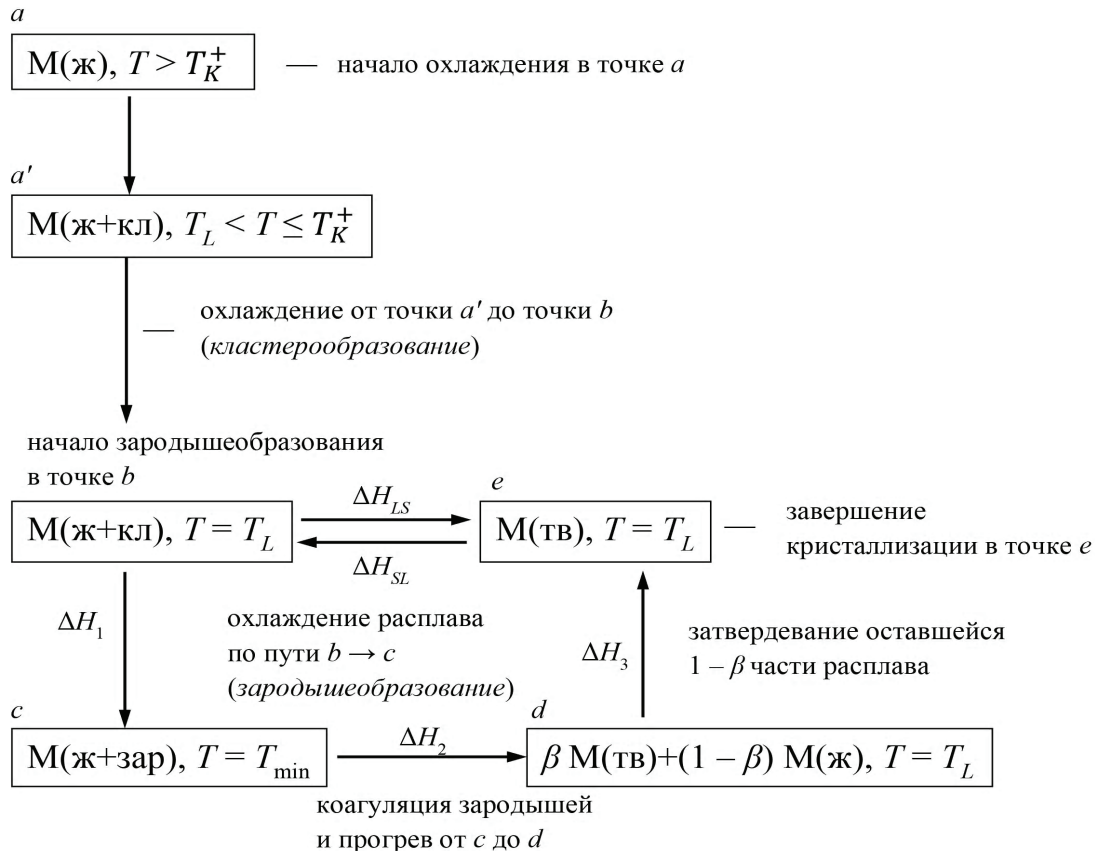


Рисунок 6. Схема изменения энтальпий на каждом этапе равновесной и неравновесной кристаллизации.

Заключение

1. Проанализированы различные этапы развития кластерно-коагуляционной теории кристаллизации на основании термограмм охлаждения расплавов. Выдвинута гипотеза о существовании т.н. мезофазы выше температуры плавления, характеризующей наличие кристаллоподобных кластеров.
2. Введена новая функциональная зависимость энергии Гиббса от температуры для жидко-твёрдой фазы, которая позволила

показать пути как равновесной, так и неравновесно-взрывной кристаллизации.

3. Разработан альтернативный вариант расчёта критических размеров зародышей кристаллов и работы их образования.
4. Этап взрывной кристаллизации объяснён с позиций теории коагуляции.
5. Предложены формулы для расчёта энтальпий зародышеобразования, коагуляции зародышей и массовой кристаллизации, и разработана схема их изменения при затвердевании.

Литература

1. Гиббс, Дж. В. Термодинамические работы / Дж. В. Гиббс. – М.–Л.: Гостехиздат, 1950. – 492 с.
2. Volmer, M. Kinetik der Phasenbildung. Dresden / M. Volmer. – Leipzig, Steinkopf: [S. l.], 1982. – 204 p.
3. Nucleation / Ed. by A. C. Zettlemoyer. – N.-Y.: Marcel Dekker Inc., – 1969. – 698 p.
4. Turnbull, D. Homogeneous nucleation / D. Turnbull, I. H. Hollomon // Physical of powder metallurgy. – N.-Y.: [S. l.], 1951. – P. 109–142.

References

1. Gibbs, J. V. Thermodynamic works / J. V. Gibbs. – M. – L.: Gostekhizdat, 1950. – 492 p. (in Russian)
2. Volmer, M. Kinetik der Phasenbildung. Dresden / M. Volmer. – Leipzig, Steinkopf: [S. l.], 1982. – 204 p.
3. Nucleation / Ed. by A. C. Zettlemoyer. – N.-Y.: Marcel Dekker Inc., – 1969. – 698 p.
4. Turnbull, D., Hollomon, I. H. Homogeneous nucleation / D. Turnbull, I. H. Hollomon // In: *Physical of powder metallurgy*. – N.-Y.: [S. l.], 1951. – P. 109–142.

5. Turnbull, D. Phase changer / D. Turnbull // *Solid state physics*. 1956. Vol. 3. P. 225–306.
6. Takahashi, T. The supercooling dependence for nucleation of some metals on the liquid drop size / T. Takahashi, W. A. Tiller // *Acta Metallurgika*. 1969. Vol. 17. P. 643–650.
7. Колмогоров, А. Н. О статистике процесса кристаллизации в металлах / А. Н. Колмогоров // *Известия АН СССР. Серия математическая*. 1937. № 3. С. 335–359.
8. Johnson, W. A. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth / W. A. Johnson, K. E. Mehl // *Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers*. Vol. 195. P. 416–442.
9. Avrami, M. Kinetics of phase change / M. Avrami // *The journal of chemical physics*. Vol. 7. 1939. P. 1103. Access mode : <https://doi.org/10.1063/1.1750380>
10. Чалмерс, Б. Теория затвердевания / Б. Чалмерс. – М. : Металлургия, 1968. – 88 с.
11. Паунд, Г. М. Зарождение кристаллов при затвердевании металлов / Г. М. Паунд // *Жидкие металлы и их затвердевание : сб. статей ; пер. с англ. / пер. Д. Е. Темкин ; ред. Б. Я. Любов.* – М. : Металлургия, 1962. – С. 107–125.
12. Christian, J. W. The theory of Transformations in Metals and Alloys / J. W. Christian. Part 1. Equilibrium and General Kinetic Theory. – [S. c.] : Pergamon Press, 1975. – 806 p.
13. Флеминг, М. Процессы затвердевания / М. Флеминг. – М. : Мир, 1977. – 424 с.
14. Стрикленд–Констэбл, Р. Ф. Кинетика и механизм кристаллизации / Р. Ф. Стрикленд–Констэбл. – Л. : Недра, 1971. – 412 с.
15. Данилов, В. И. Строение и кристаллизация жидкости / В. И. Данилов. – Киев : АН УССР, 1956. – 566 с.
16. Овсиенко, Д. Е. Зарождение центров кристаллизации в переохлажденных жидких металлах / Д. Е. Овсиенко // *Проблемы современной кристаллографии : сб. статей памяти академика А. В. Шубникова.* – М. : Наука, 1972. – С. 127–149.
17. Скрипов, В. П. Метастабильная жидкость / В. П. Скрипов. – М. : Наука, 1972. – 312 с.
18. Архаров, В. И. К вопросу о трактовке механизма фазовых превращений на основе диаграмм равновесных состояний сплавов / В. И. Архаров // *Физика твёрдого тела : Республиканский межведомственный научно–технический сборник*, 1979. Вып. 9. С. 73–80.
19. Большаков, В. И. Кластерные модели жидкости и пути повышения качества металлических слитков / В. И. Большаков // *Теоретическая и практическая металлургия*, 2010. № 5–6. С. 120–123.
20. Толочко, Н. К. Кластерная структура расплавов / Н. К. Толочко, А. А. Андрушович // *Литье и металлургия*, 2013. Вып. 4(73). С. 59–63.
21. Александров, В. Д. Кинетика зародышеобразования и массовой кристаллизации переохлаждённых
5. Turnbull, D. Phase changer / D. Turnbull // In : *Solid state physics*. 1956. Vol. 3. P. 225–306.
6. Takahashi, T., Tiller, W. A. The supercooling dependence for nucleation of some metals on the liquid drop size / T. Takahashi, W. A. Tiller // In : *Acta Metallurgika*. 1969. Vol. 17. P. 643–650.
7. Kolmogorov, A. N. On statistics of the crystallization process in metals / A. N. Kolmogorov // In : *News of the Academy of Sciences of the USSR. Mathematical series*. 1937. № 3. S. 335–359. (in Russian)
8. Johnson, W. A., Mehl, K. E. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth / W. A. Johnson, K. E. Mehl // In : *Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers*. Vol. 195. P. 416–442.
9. Avrami, M. Kinetics of phase change / M. Avrami // In : *The Journal of Chemical Physics*. Vol. 7. 1939. P. 1103. Access mode : <https://doi.org/10.1063/1.1750380>
10. Chalmers, B. Theory of solidification / B. Chalmers. – M. : Metallurgy, 1968. – 88 p. (in Russian)
11. Pound, G. M. Crystal formation during solidification of metals / G. M. Pound // In : *Liquid metals and their solidification : com. of articles ; transl. from English / transl. D. E. Temkin ; edit. B. Ya. Lyubov.* – M. : Metallurgy, 1962. – P. 107–125. (in Russian)
12. Christian, J. W. The theory of Transformations in Metals and Alloys / J. W. Christian. Part 1. Equilibrium and General Kinetic Theory. – [S. c.] : Pergamon Press, 1975. – 806 p.
13. Fleming, M. Processes of solidification / M. Fleming. – M. : Mir, 1977. – 424 p. (in Russian)
14. Strickland Constable, R. F. Kinetics and crystallization mechanism / R. F. Strickland–Constable. – L. : Nedra, 1971. – 412 p. (in Russian)
15. Danilov, V. I. Structure and crystallization of a liquid / V. I. Danilov. – Kiev : USSR Academy of Sciences, 1956. – 566 p. (in Russian)
16. Ovsienko, D. Ye. The emergence of crystallization centers in supercooled liquid metals / D. Ye. Ovsienko // In : *Problems of modern crystallography : coll. articles in memory of academician A. V. Shubnikov.* – M. : Science, 1972. – P. 127–149. (in Russian)
17. Skripov, V. P. Metastable liquid / V. P. Skripov. – M. : Science, 1972. – 312 p. (in Russian)
18. Arkharov, V. I. To the question of the interpretation of the mechanism of phase transformations based on the diagrams of equilibrium states of alloys / V. I. Arkharov // In : *Solid State Physics : Republican Interdepartmental Scientific-Technical Collection*, 1979. Issue 9. P. 73–80. (in Russian)
19. Bolshakov, V. I. Cluster fluid models and ways to improve the quality of metal ingots / V. I. Bol'shakov // In : *Theoretical and practical metallurgy*, 2010. № 5–6. P. 120–123. (in Russian)
20. Tolochko, N. K., Andrushovich A. A. Cluster structure of melts / N. K. Tolochko, A. A. Andrushovich // In : *Casting and metallurgy*, 2013. Issue. 4(73). P. 59–63. (in Russian)

- жидкостей и аморфных сред / В. Д. Александров : (сборник избранных трудов). – Донецк : Донбасс, 2011. – 580 с.
22. Александров, В. Д. Кластерно–коагуляционная кристаллизация переохлаждённых жидкостей / В. Д. Александров, Е. А. Покинтелица. – [Б. м.] : Palmarium Academic Publishing, 2015. – 176 с. ISBN 978-3-659-60015-9.
 23. Сонин, А. С. Введение в физику жидких кристаллов / А. С. Сонин. – М. : Наука, 1983. – 320 с.
 24. Стромберг, А. Г. Физическая химия / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко. – М. : Высшая школа, 2001. – 480 с.
 25. Чистяков, И. Г. Жидкие кристаллы / И. Г. Чистяков, С. А. Пикин // Современная кристаллография (в четырех томах). – Т. 4. Физические свойства кристаллов. – М. : Наука, 1981. – С. 425–472.
 21. Aleksandrov, V. D. Kinetics of nucleation and mass crystallization of supercooled liquids and amorphous media / V. D. Alexandrov : collection of selected works. – Donetsk : Donbass, 2011. – 580 p. (in Russian)
 22. Aleksandrov, V. D., Pokyntelytsia O. A. Cluster-coagulation crystallization of supercooled liquids / V. D. Aleksandrov, E. A. Pokintelitsa. – [S. c.] : Palmarium Academic Publishing, 2015. – 176 p. ISBN 978-3-659-60015-9. (in Russian)
 23. Sonin, A. S. Introduction to the physics of liquid crystals / A. S. Sonin. – M. : Science, 1983. – 320 p. (in Russian)
 24. Stromberg, A. G., Semchenko D. P. Physical chemistry / A. G. Stomberg, D. P. Semchenko. – M. : High School, 2001. – 480 p. (in Russian)
 25. Chistyakov, I. G., Pikin S. A. Liquid crystals / I. G. Chistyakov, S. A. Pikin // In : *Modern crystallography* (in four volumes). – Vol. 4. Physical properties of crystals. – M. : Science, 1981. – P. 425–472. (in Russian)

Александров Валерий Дмитриевич – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физики и физического материаловедения «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научные интересы: кинетика зародышеобразования и массовой кристаллизации переохлаждённых жидкостей и аморфных сред.

Фролова Светлана Александровна – кандидат химических наук, доцент кафедры физики и физического материаловедения «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научные интересы: кинетика зародышеобразования и массовой кристаллизации переохлаждённых жидкостей и аморфных сред.

Зозуля Анастасия Петровна – аспирант; ассистент кафедры физики и физического материаловедения «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры». Научные интересы: кинетика зародышеобразования и массовой кристаллизации переохлаждённых жидкостей и аморфных сред.

Александров Валерій Дмитрович – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри фізики і фізичного матеріалознавства «Донбаська національна академія будівництва і архітектури». Наукові інтереси: кінетика зародкоутворення і масової кристалізації переохолоджених рідин і аморфних середовищ.

Фролова Світлана Олександрівна – кандидат хімічних наук, доцент кафедри фізики і фізичного матеріалознавства «Донбаська національна академія будівництва і архітектури». Наукові інтереси: кінетика зародкоутворення і масової кристалізації переохолоджених рідин і аморфних середовищ.

Зозуля Анастасія Петрівна – аспірант, асистент кафедри фізики і фізичного матеріалознавства «Донбаська національна академія будівництва і архітектури». Наукові інтереси: кінетика зародкоутворення і масової кристалізації переохолоджених рідин і аморфних середовищ.

Aleksandrov Valeriy – D.Sc. in Chemistry, Professor, Head of Physics and Physical Materials Science Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: kinetics of nucleation and mass crystallization of supercooled liquids and amorphous media.

Frolova Svetlana – Ph.D. (Chemical Sciences), Associate Professor; Physics and Physical Materials Science Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: kinetics of nucleation and mass crystallization of supercooled liquids and amorphous media.

Zozulia Anastasia – postgraduate; assistant, Physics and Physical Materials Science Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interest kinetics of nucleation and mass crystallization of supercooled liquids and amorphous media.