

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ ВЗРЫВНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РАСПЛАВОВ

Ф. В. Недопёкин, А. А. Петренко

Выполненные многочисленные количественные расчёты для различных веществ показывают, что длительность единичного акта кристаллизации составляет  $10^{-12} - 10^{-11}$  с, а толщина закристаллизовавшегося при этом слоя составляет  $10^{-10} - 10^{-8}$  м. Расчётные теоретические значения предкристаллизационного переохлаждения  $\Delta T_{кр}^-$  находятся в хорошем согласии с известными экспериментальными данными для многих веществ. Так например, для железа экспериментально зарегистрированные переохлаждения составляют около 300К, расчётное – 282К, соответственно для теллура 105К и 102К, для индия 3,5К и 5,3К.

*Ключевые слова:* взрывная кристаллизация, расплав, физическое переохлаждение, объёмное затвердевание, монокристалл.

**Введение.** Проблема получения качественных монокристаллов и отливок является частью общей теории структурно-фазовых переходов, физики твёрдого тела и кинетики кристаллизации. Знание и понимание кинетики кристаллизации на микроскопическом уровне необходимо для разработки качественных монокристаллов и отливок с заданными свойствами. Известные молекулярно-кинетические теории зародышеобразования и кристаллизации, базирующиеся на термодинамических законах, рост кристалла рассматривают как равновесный диффузионный процесс, при котором отдельные атомы путем блуждания и диффузии отыскивают энергетически наиболее выгодные положения на границе раздела фаз и закрепляются на них. Считается, что термодинамическое равновесие между жидкой и твёрдой фазами возможно только при температуре плавления  $T_n$ . Скорость роста кристалла  $V_p$  пропорциональна квадрату переохлаждения на границе раздела фаз и определяется технологическими параметрами и может быть любой. Это означает, что как только температура расплава ниже  $T_n$ , так в объёме расплава возможно зародышеобразование и рост твёрдой фазы.

На практике кристаллизация в расплавах возникает только после достижения некоторого критического переохлаждения  $\Delta T_{кр}$  и носит взрывной характер [1]. Максимальные скорости кристаллизации на сегодняшний день не определены, однако, экспериментально зарегистрированные составляют десятки и сотни метров в секунду [2, 3]. При высоких скоростях кристаллизации тепловыделение на фронте кристаллизации значительно превышает скорость теплоотвода, а образование твёрдой фазы возможно только путем присоединения предварительно упорядоченных целых комплексов, а не отдельных частиц, т.е. бездиффузионно. На возможность реализации именно пульсирующего механизма кристаллизации, «протекающего с ураганной скоростью путем присоединения из расплава целых слоев» впервые было указано академиком Е.С. Федоровым еще в 1915г. Позже в литературе неоднократно высказывались предложения, что «пульсирующий механизм кристаллизации является внутренним, фундаментальным свойством самого процесса фазового перехода плавление-кристаллизация» [4, 5]. Однако, для описания конкретных физических процессов эта идея теоретического развития так и не получила, т.к. не было решено уравнение теплового баланса для взрывного режима кристаллизации.

В работе [6] нами была рассмотрена теоретическая модель пульсирующей кристаллизации расплава, протекающая со скоростью распространения звука в расплаве.

В данной работе приведены формулы, полученные для расчета основных параметров кристаллизации расплавов. Проводится сравнительный анализ результатов теоретических расчетов с известными экспериментальными данными и с результатами, полученными с помощью нового метода баллистического термического анализа – БТА [6].

**Постановка задачи взрывной кристаллизации расплавов.** В настоящей работе теоретическая модель кристаллизации базируется на следующих основных положениях:

1. Фазовый переход плавление-кристаллизация имеет гистерезисный характер. Это означает, что плавление происходит при одной температуре –  $T_n$ , а кристаллизация при другой  $T_k$ . Величина предкристаллизационного переохлаждения  $\Delta T_k^- = T_n - T_k$  определяется не техническими или технологическими параметрами, а физико-химическими характеристиками вещества и является const. В температурном интервале  $\Delta T_k^-$  расплав находится не в метастабильном, а в устойчивом состоянии и спонтанная кристаллизация не возможна. В дальнейшем эту величину будем называть физическим переохлаждением.

2. Кристаллизация в расплаве возникает только при наличии технического переохлаждения  $\Delta T_m^-$ , т.е. когда температура –  $T_0$  на теплоотводящей поверхности будет ниже температуры кристаллизации

$T_k$ , а общее переохлаждение будет больше физического:  $\Delta T_m^- = \Delta T_o^- - \Delta T_k^- = T_k - T_o \geq 0$ . Поскольку самая низкая температура всегда находится на внешней, теплоотводящей поверхности системы, зародышеобразование и кристаллизация в объеме расплава невозможна. В этом случае средняя скорость роста единичного кристалла, а, следовательно, и массовой кристаллизации, определяется не общим переохлаждением, а только техническим на теплоотводящей поверхности.

3. Кристаллизация расплава на микроскопическом уровне рассматривается в виде серии последовательных элементарных актов кристаллизации. Единичным или элементарным актом кристаллизации называется процесс непрерывного образования твердой фазы со скоростью распространения звука  $V_z$  в расплаве при  $T_n$ . Взрывная кристаллизация возникает только после охлаждения границы раздела фаз до  $T_k$  и продолжается до тех пор, пока температура на границе раздела фаз не повысится до  $T_n$  за счет саморазогрева ГРФ (границы раздела фаз) от выделившейся удельной теплоты кристаллизации. Следующий элементарный акт кристаллизации может возникнуть только после охлаждения ГРФ до  $T_k$ , т.е. при условии, что  $\Delta T_o^- \geq \Delta T_k^-$  или при  $\Delta T_m^- \geq 0$ . Продолжительность единичного акта кристаллизации  $\tau_k$  определяется только теплофизическими параметрами вещества, а время охлаждения  $\tau_o$  закристаллизовавшегося слоя  $\chi_k$  техническим переохлаждением. Чем ниже температура  $T_o$  на внешней, теплоотводящей поверхности, тем меньше время охлаждения  $\tau_o$  границы раздела фаз от  $T_n$  до  $T_k$ . Период между двумя последовательными актами кристаллизации будем считать единичным циклом кристаллизации  $\tau_{ц} = \tau_k + \tau_o$ . Очевидно, что средняя скорость кристаллизации, или роста твердой фазы, регистрируемой экспериментально, определяются именно длительностью единичного цикла кристаллизации  $\tau_{ц}$ .

4. При взрывном процессе кристаллизации диффузионные процессы не работают и для образования монокристаллического зародыша или очередного монокристаллического слоя  $\chi_k$ , в предкристаллизационный период расплав должен успеть приобрести структуру, эквивалентную структуре твердой фазы. Время структурирования расплава определяется скоростью диффузионных процессов в температурном интервале  $\Delta T_k^-$ . Если время охлаждения  $\tau_o$  от  $T_n$  до  $T_k$  меньше времени необходимого для упорядочения расплава в области, прилегающей к твердой фазе как минимум на толщину -  $\chi_k$ , то расплав будет затвердевать в аморфную структуру (стеклование). На микроскопическом уровне механизм кристаллизации для металлических расплавов и для высоковязких, стеклующихся материалов должен быть одним и тем же. При высоких скоростях охлаждения любой материал можно перевести в стеклообразное состояние [7]. При достаточно медленном охлаждении теоретически любой стеклующийся материал может закристаллизоваться.

5. Параметры массовой кристаллизации и затвердевание слитка складываются из большого количества единичных актов кристаллизации, следовательно массовая кристаллизация расплава – затвердевание слитка должны подчиняться тем же законам, что и рост единичного кристалла и описываться теми же уравнениями, но усредненными на объем.

6. Взрывной дискретный механизм кристаллизации в твердом теле должен проявляться в виде полос роста различной периодичностью в выращенных монокристаллах, монокристаллических зернах и сопровождаться характеристическим оптическим и акустическим излучением, наблюдаемых экспериментально [8], параметры которых могут быть рассчитаны.

7. В данной работе при решении уравнений теплового баланса для импульсного режима кристаллизации исходные условия существенно упрощаются. Температуры плавления и кристаллизации вдоль различных кристаллографических направлений принимаются одинаковыми, хотя они всегда различны. Параметры всех остальных теплофизических коэффициентов вещества – изотропными. При рассмотрении кинетики взрывной кристаллизации возникает целый ряд взаимосвязанных физических задач, которые должны найти, как минимум, качественное объяснение, причем с единых физических позиций.

**Расчет параметров кристаллизации.** При взрывном режиме кристаллизации возникает ситуация, аналогичная реализуемой на практике в момент контакта расплавленного металла при заливке в холодную форму. Такая задача решена [2] и успешно используется в металлургии, в расчетах при сверхвысоких скоростях охлаждения тонких пленок и капель [9], при расчетах режимов лазерного облучения [10]. Рассматриваемая задача отличается тем, что теплоотвод от закристаллизовавшегося слоя осуществляется одновременно в твердую и жидкую фазы, находящуюся при температуре  $T_k$ . В данной работе приводятся только конечные формулы для расчета различных параметров кристаллизации. Решение уравнения теплового баланса для взрывного режима кристаллизации рассматривается в работе [1]. Время протекания единичного акта кристаллизации определяется по формуле:

$$\tau_{кр} = 1,27 \frac{\lambda}{C \rho V^2} = 1,27 \Re V^{-2}, \quad (1)$$

где

$\lambda, \mathfrak{R}, \rho$  – коефіцієнти теплопроводности, температуропроводности и плотность вещества;  
 $V_3$  – скорость звука в расплаве при  $T_n$ .

Толщина закристаллизовавшегося слоя за единичный акт кристаллизации определяется по формуле

$$\chi_s = 1.27\mathfrak{R}V^{-1} = 1.13\sqrt{\mathfrak{R}\tau_s}. \quad (2)$$

Предположим, что мгновенно выделившаяся теплота кристаллизации полностью аккумулирована закристаллизовавшимся слоем и прилегающей средой, (жидкой и твердой фазами) при их нагревании от  $T_{кр}$  до  $T_n$  в виде прямоугольного теплового пакета толщиной  $X_n$ . Зная время кристаллизации и толщину закристаллизовавшегося слоя можно определить его условную толщину:

$$X_n = \chi_s L \left( C \Delta T_{кр}^- \right)^{-1} = 1.27\mathfrak{R}L \left( V C \Delta T_{кр}^- \right)^{-1}. \quad (3)$$

Для возникновения следующего акта кристаллизации необходимо, чтобы границы раздела фаз вновь охладится до  $T_{кр}$ . Выделившаяся теплота кристаллизации, сосредоточенная в условном тепловом пакете, может быть отведена в окружающую среду только в том случае, если ее температура на теплоотводящей поверхности, ниже температуры кристаллизации. Очевидно, что при  $\Delta T_t^- \rightarrow 0, -\tau_o \rightarrow \infty$ . Для определения времени остывания теплового пакета от  $T_n$  до  $T_k$  естественно предположить, что теплоотвод осуществляется только в сторону твердой фазы. Данная задача является аналогичной рассмотренной выше [10], за исключением граничных условий. В результате проведенных расчетов получено соотношение для расчета времени охлаждения условного теплового пакета  $X_n$ :

$$\tau_o = 5,06\mathfrak{R}L^2V^{-2}C^{-2} \left( \Delta T_m^- \right)^{-2}. \quad (4)$$

Зная  $\chi_k, \tau_k$  и  $\tau_o$ , получим формулу для вычисления средней или технической скорости роста твердой фазы за один полный цикл кристаллизации при спонтанной кристаллизации:

$$V_p = 0,25VC^2L^{-2} \left( \Delta T_m^- \right)^2. \quad (5)$$

Если в полученном соотношении постоянный множитель обозначим  $K=0,25VC^2L^{-2}$ , то можно записать:

$$V_p = K \left( \Delta T_m^- \right)^2. \quad (6)$$

Данное соотношение по внешнему виду фактически совпадает с хорошо известным эмпирическим соотношением для определения линейной скорости роста кристаллов [11], однако полученным совершенно из других теоретических моделей кристаллизации экспериментальных данных:

$$V_p = K_k \left( \Delta T^- \right)^2, \quad (7)$$

где  $K_k$  – некоторый кинетический коэффициент, подбираемый экспериментально.

С физической точки зрения между этими внешне похожими соотношениями имеется принципиальное отличие. Во первых, в (6) коэффициент  $K$  рассчитывается, а не подбирается экспериментально. Во-вторых, в (6) учитывается только техническое переохлаждение, а в (7) – общее. Это означает, что  $V_k=0$  при  $\Delta T_o^- \leq \Delta T_s^-$  и процесс кристаллизации носит гистерезисный характер. Из соотношения (7) следует, что скорость кристаллизации не равна нулю при сколь угодно малом переохлаждении. Проведенные расчеты показывают, что выражение (6) более правильно и точно описывают реальную кинетику кристаллизации.

При термодинамическом рассмотрении гомогенной кристаллизации считается, что кристаллизация возможна только при возникновении на поверхности или даже в объеме расплава критического устойчивого зародыша, минимальный радиус которого определяется из равенства свободных энергий и силы поверхностного натяжения на границе раздела фаз  $\sigma_{кж}$  [10] из соотношения:

$$R = 2\sigma_{кж}T_s \left( g\Delta T^- \right)^{-1}, \quad (8)$$

где

$\sigma_{кж}$  – энергия поверхности раздела между жидкой и твердой фазами (кристалл - жидкость);  
 $g = L\rho$  – удельная теплота плавления на единицу объема.

Из приведенного соотношения невозможно определить конкретное значение  $R$ , т.к. он является функцией переохлаждения и, согласно принятым представлениям, может быть любым. Это означает, что центры кристаллизации могут достигать критического радиуса при любом, сколь угодно малом переохлаждении, от которого зависит их размер, количество и скорость зародышеобразования. На практике кристаллиза-

ция любого расплава начинается только после достижения некоторого конкретного для каждого вещества значения  $\Delta T_s^-$ . В рамках рассматриваемой взрывной кристаллизации расплавов для определения  $\Delta T_s^-$  воспользуемся полученным соотношением (2). Предположим, что толщина закристаллизовавшегося слоя в течение единичного акта кристаллизации равна диаметру критического зародыша, т.е.  $\chi_s = 2R$ . В этом случае можно найти конкретное значение  $\Delta T_{кр}^-$ , при котором возникший зародыш твердой фазы всегда устойчив и способен к дальнейшему росту:

$$\Delta T_{кр}^- = 3,14\sigma_{кж} T_s V C L^{-1} \lambda^{-1}. \quad (9)$$

Значение  $\sigma_{кж}$  определяется только расчетным путем. Для его вычисления существует много различных формул. В результате проведенных количественных расчетов установлено, что с достаточной для анализа точностью оно может найдено из соотношения, используемого в работах [11, 12].

$$\sigma_{кж} = \sigma_{жс} \left( \frac{\rho_m}{\rho_{жс}} \right)^{\frac{2}{3}} \frac{L_{пл}}{L_{ис}}, \quad (10)$$

где  $L_{пл}$  и  $L_{ис}$  – удельные теплоты плавления и испарения вещества,  $\sigma_{жс}$  – поверхностное натяжение жидкости с окружающей средой, определяемое экспериментально.

Зная  $\tau_s$  и  $\chi_s$  найдем поток энергии  $g_s$  выделяющейся при единичном акте кристаллизации на единицу площади границы раздела фаз из соотношения:

$$g_s = W(S\tau_s)^{-1}, \quad (11)$$

где  $W = \chi_s S \rho L$  – количество энергии, выделившейся в импульсе кристаллизации. Подставляя в (11), получим:

$$g_s = \rho \chi_s L \tau_s^{-1} = V \rho L = 1,27 \rho L \sqrt{\Re \rho_s^{-1}}. \quad (12)$$

Данная формула аналогична известной в лазерной технике для определения пороговой плотности облучения поверхности твердого тела [3]

$$g_l = L \sqrt{\Re \tau_l^{-1}}, \quad (13)$$

где  $\tau_l$  – длительность лазерного импульса.

Расчеты показывают, что у большинства веществ в единичном акте кристаллизации выделяемая энергия равна  $g_s = 10^6 \div 10^8$  вт/см<sup>2</sup>. Аналогичные плотности лазерного луча применяются для оплавления и разрушения некоторых материалов [9]. Из расчетов по формуле (12) следует, что длительность единичного акта кристаллизации составляет  $10^{-10} \div 10^{-12}$  сек., а охлаждения  $10^{-6} \div 10^{-8}$  сек. Толщина закристаллизовавшегося при этом слоя для различных материалов колеблется в широких пределах и составляет десятки и сотни ангстрем. Энергетические параметры и физические процессы взрывного режима кристаллизации имеют много общего с процессами, протекающими на поверхности твердого тела при импульсном облучении материалов лазерным лучом, а расчетные формулы аналогичны.

**Объемное затвердевание.** Если полученные формулы правильно описывают кинетику кристаллизации на микроскопическом уровне, (единичный цикл кристаллизации), то должны давать правильные количественные результаты и на макроскопическом (средняя скорость роста) уровне, т.е. должны быть применимы и для описания и расчетов объемного затвердевания отливок. Для этого в формулу (4) подставим значение  $V$  из (2), числитель и знаменатель умножим на  $\chi^4$ , произведем необходимые преобразования и получим:

$$t_s = \frac{3,14L^2}{\Re C^2 (\Delta T_m^-)^2} \left( \frac{\chi_s^3}{\chi_s^2} \right)^2 = \frac{3,14L^2}{\Re C^2 (\Delta T_m^-)^2} \left( \frac{\Theta}{S} \right)^2. \quad (14)$$

В данном выражении в числителе объем, а в знаменателе суммарная теплоотводящая поверхность слитка. На практике время затвердевания объемных отливок в значительной мере определяется конкретными конструктивными и технологическими параметрами системы, которые не входят в полученную формулу. Однако в неё входит один интегральный параметр – это техническое переохлаждение или температура на теплоотводящей поверхности отливки, которую легко контролировать и, следовательно, рассчитать время затвердевания отливки любого объёма. Отношение объема к поверхности в (14) называется приведенной толщиной слитка и считается главным параметром определяющим динамику его затвердевания [2]. Общепринятых формул для расчета времени затвердевания отливок в настоящее время нет, однако в общем случае динамика затвердевания описывается эмпирической зависимостью:

$$Z_3 = \alpha \sqrt{t_s}, \quad (15)$$

где  $Z$  – толщина затвердевшей корки или соответствующая толщина собранной вместе твердой фазы;  $\alpha$  – некоторая const затвердевания, подбираемая экспериментально. Количественные расчеты по приведённой формуле возможны только в некоторых простейших случаях, т.к. в неё входит трудно определяемый параметр  $\alpha$ . Из соотношения (14) легко получить формулу для расчета толщины закристаллизовавшегося слоя от времени затвердевания расплава в больших объёмах. Для этого представим  $\Theta = ZS$ , подставим в (14), выполнив необходимые преобразования, получим

$$Z_m = \left(0,56CL^{-1}\Delta T_m^- \sqrt{\mathfrak{R}}\right) \sqrt{t_s} . \quad (16)$$

Данное выражение, полученное на базе основных параметров взрывной кристаллизации на микроскопическом уровне, полностью совпадает с эмпирическим выражение (15), а коэффициент  $\alpha$  приобретает четкий физический смысл, который можно рассчитать для каждого вещества. Продифференцировав полученное выражение по  $t_s$ , получим важнейшее в теории литья выражение для расчета скорости затвердевания отливки  $U$ , как комплексной количественной характеристики кристаллизующегося расплава:

$$U = \frac{C\Delta T_m^-}{2L} \sqrt{\frac{\mathfrak{R}}{3,14t_s}} = \left(0,28 \frac{C\sqrt{\mathfrak{R}}}{L\Delta T_m^-}\right) / \sqrt{t_s} . \quad (17)$$

Полученное соотношение для определения  $t_s$ ,  $l_s$ , и  $U$  не содержат эмпирических коэффициентов и почти полностью совпадают с аналогичными формулами, полученными экспериментально [9].

**Полосы роста.** В выращенных из расплавов монокристаллах и на отдельных монокристаллических зернах при массовой кристаллизации наблюдаются различного рода полосы роста и периодические неоднородности, обусловленные кинетикой кристаллизации расплавов: субмикронные, микронные и пилообразные. Период субмикронных полос роста совпадает с расчетной толщиной закристаллизовавшегося слоя  $l_l = \chi_s$  за единичный акт кристаллизации и составляет десятки и сотни ангстрем. При взрывном механизме кристаллизации неизбежно возникает ударная волна с периодом равным периоду единичного акта кристаллизации. Умножив время охлаждения  $\tau_0$  на скорость звука, получим длину акустической волны в расплаве, которая неизбежно отразится на структуре материала, т.к. расплав фактически мгновенно «замораживается» и структура расплава, существующая в предкристаллизационный период.

$$l_2 = 5\mathfrak{R}L^2C^{-2}V\left(\Delta T_t^-\right)^2 . \quad (18)$$

Расчеты показывают, что их период равен несколько микрон. Такие полосы роста хорошо наблюдаются на поверхности монокристаллов и отличаются высокой стабильностью. Предметом многочисленных исследований являются хорошо наблюдаемые на поверхности монокристаллов так называемые пилообразные полосы роста с периодом в несколько десятков микрон. Их происхождение так же объясняется в рамках взрывного пульсирующего механизма кристаллизации с учетом вклада гравитационных и термокапиллярных сил на границе раздела фаз. Получено соотношение (решение не приводится) для вычисления их периода:

$$l_3 = \frac{\partial \sigma}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial Z} \frac{g}{\rho_l} \left(\frac{1 + \sin \alpha}{\sin \alpha}\right)^2 \left(\frac{3,14(90 + \alpha)}{360} + \frac{1}{2 \operatorname{tg} \alpha}\right)^{-1} , \quad (19)$$

где  $\alpha$  – угол наклона расплава вблизи границы раздела фаз.

**Экспериментальные и теоретические результаты.** В данной работе для исследования кинетики кристаллизации расплавов использовался новый метод баллистического термического анализа – БТА [6]. Принципиальное отличие метода БТА от всех известных методов термографирования заключается в том, что образец нагревается и охлаждается многократно циклически. Максимальные и минимальные температуры в исследуемой температурной области достигаются за счет тепловой инерции печи (нагревателя), включаемой или выключаемой в определенные моменты времени. Это означает, что при экстремальных и минимальных температурах температурные градиенты в образце всегда равны нулю. Максимальные и минимальные температуры в образце могут изменяться на 0,5-1К относительно предыдущего цикла. В этом случае на термограммах экзо- и эндотермические плато не размываются и хорошо выражены. Метод БТА позволяет достаточно четко выявить постадийное плавление вещества с разницей в доли градуса, а также определить относительную долю удельной теплоёмкости плавления материала на каждом этапе плавления. Так, например, установлено, что у свинца разница между температурами плавления составляет  $T_{L2}-T_{L1}=0,3\pm 0,05\text{K}$ ,  $T_{L3}-T_{L2}=0,6\pm 0,1\text{K}$ . Олово также плавится в три этапа с разницей по температуре  $T_{L2}-T_{L1}=1,8\pm 0,2\text{K}$ ,  $T_{L3}-T_{L2}=8,5\pm 0,5\text{K}$ . Хлорид натрия NaCl плавится как минимум в четыре этапа при  $T_s=790\pm 0,5$ ;  $798\pm 0,5$ ;  $801\pm 0,5$ ;  $807\pm 0,5^\circ\text{C}$ , т.е. с разницей по температуре между этапами плавления  $T_{L2}-T_{L1}=8,5\pm 0,05\text{K}$ ,  $T_{L3}-T_{L2}=2,5\pm 0,05\text{K}$  и  $T_{L4}-T_{L3}=5,5\pm 0,05\text{K}$ . Этим, по-видимому, объясняется большой разброс по температуре плавления для NaCl, приводимых в различных источниках. У всех исследованных веществ предкристаллизационное переохлаждение изменяется дискретно, увеличиваясь после каждого этапа плавления, достигает максимальной величины и при дальнейшем перегреве расплава не изме-

няется. Для олова  $\Delta T_1^- = 1,8 \pm 0,2K$ ;  $\Delta T_2^- = 4,8 \pm 0,2K$   $\Delta T_3^- = 8 \pm 1K$ . Для свинца  $\Delta T_1^- = 0,06 \pm 0,02K$ ;  $\Delta T_2^- = 3 \pm 0,5K$   $\Delta T_3^- = 4 \pm 0,2K$ .

Впервые обнаружено предкристаллизационное переохлаждение у NaCl равно  $\Delta T_1^- = 0,65 \pm 0,1K$ . Установлено, что независимо от величины предкристаллизационного переохлаждения температура кристаллизации всегда равна температуре плавления вещества на первом этапе. По длительности плавления определены относительные удельные теплоты плавления на каждом этапе. Для свинца  $\Delta L_1 = \Delta L_2 = 0,4 \div 0,5L$  а  $\Delta L_3 = 0,15L$ . Для олова  $\Delta L_1 \approx 0,12L$ ,  $\Delta L_2 \approx 0,65$ ,  $L_3 \approx 0,23L$ . Для NaCl удельные теплоты плавления на каждом этапе примерно равны. Четко выражены различные температуры плавления у теллура при 450, 455 и 462,5°C. Поэтапное плавление наблюдается в PbCl<sub>2</sub> при 498, 503 и 522±1°C, а переохлаждение скачкообразно изменяется от 6К до 9К 24К соответственно. При плавлении InSb наблюдаются четыре эндотермических эффекта при температурах 425, 485, 515 и 525°C, а предкристаллизационные переохлаждения соответственно составляют несколько градусов - 21 и 53К. Аналогичные результаты получены для многих других веществ. Некоторые расплавы очень легко переохлаждаются на очень значительные температуры, например, у теллура  $\Delta T_K^- = 120K$ ; у железа  $\Delta T_K^- = 280 - 300K$ . Расплавы других веществ значительно переохлаждать не удаётся, например, для индия, а для алюминия -  $\Delta T_K^- = 1,8K$ , а у других и того меньше. Максимальные переохлаждения  $\Delta T_K^-$  для каждого вещества могут быть рассчитаны по формуле полученной в данной работе.

В таблице приведены результаты теоретических расчетов параметров кристаллизации некоторых веществ и экспериментальные данные. В справочниках редко приводятся характеристики веществ при температуре плавления, хотя они могут существенно отличаться от измеренных при температурах далеких от T<sub>s</sub>. Тем не менее, полученные результаты свидетельствуют о хорошем совпадении теоретических и экспериментальных данных.

Таблица  
Расчетные значения параметров кристаллизации некоторых веществ

Вещества	$\tau_s$ сек $10^{-12}$	$\chi_s$ м $10^{-10}$	$\tau_o$ сек $10^{-7}$	$X_n$ м $10^{-6}$	$f_{гн}$ $10^6$	$\Delta T_K^-$ экспер	$\Delta T_K^-$ теор.
Na	13,6	360	0,76	3,04	13	3,5	2,39
Al	4,6	212	6,84	9,42	1,5	2,8	4,7
Si	0,4	24	11,7	4,6	0,8	40	41,5
K	16,6	3117	7,89	24,2	1,3	1,8	1,77
Fe	0,4	20,6	1,1	9,52	9,2	280	287
Ni	1,1	52	1,8	2,4	5,6		
Cu	3,98	138	7,37	6,53	1,4	18	12,8
Ga	2,3	666	0,86	1,45	12	69,8	69,9
Ag	2,9	805	44,5	35,7	2,3		
Ge	1,2	41	11,2	4,45	0,9	30	27,8
In	10	232	0,94	2,53	10	5	5,3
Sn	4	100	1,9	2,43	5,3	8	6,5
Sb	4,6	86	12,5	4	0,8	39,5	39,6
Te	2,25	20,7	8,2	1,4	1,2	120	124
Hg	2,26	33	0,12	0,27	83	39,6	30,5
Pb	8,74	159	2,23	2,84	4,5	4,5	7,9
Bi	2,38	39,3	2,8	1,49	3,6	30	27,9
InSb	7,7	169	0,35	13	29	53	-
NaCl						-	0,65
PbCl <sub>2</sub>						24	-
Se						20,5	21,7

**Выводы.** В работе предполагается, что фазовый переход плавление-кристаллизация имеет гистерезисный характер. Кристаллизация расплава возникает только после достижения некоторого конкретного и постоянного для каждого вещества предкристаллизационного переохлаждения. Кристаллизация протекает со скоростью звука до тех пор, пока температура на границе раздела фаз не достигнет температуры плавления. Следующий элементарный акт кристаллизации возникает только после охлаждения расплава до прежней температуры. В результате решения уравнения теплового баланса для пульсирующего режима кристаллизации впервые получены формулы для расчёта времени протекания единичного акта кристаллизации, толщины закристаллизовавшегося при этом слоя и величины предкристаллизационного переохлаждения. В расчетные формулы входят только справочные теплофизические константы веществ.

**РЕЗЮМЕ**

Виконані численні кількісні розрахунки для різних речовин показують, що тривалість одиначного акту кристалізації складає  $10^{-12} - 10^{-11}$  с, а товщина закристалізованого шару становить  $10^{-10} - 10^{-8}$  м. Розрахункові теоретичні значення  $\Delta T_{кр}^-$  перебувають у згоді з відомими експериментальними даними для багатьох речовин. Так, наприклад, для заліза експериментально зареєстровані переохолодження становлять близько 300К, розрахункове - 282К, відповідно для телура 105К і 102К, для індію 3,5 К і 5,3 К.

*Ключові слова:* вибухова кристалізація, розплав, фізичне переохолодження, об'ємне затвердіння, монокристал.

**SUMMARY**

Performed numerous quantitative calculations for different substances show that the duration of a single act of crystallization was equal to a  $10^{-12} - 10^{-11}$  second, and the thickness of crystallized layer at the same time is  $10^{-10} - 10^{-8}$  m. Calculated theoretical values  $\Delta T_{кр}^-$  are in good agreement with available experimental data for many substances. For example, the experimentally recorded for iron re-cooling is about 300 K, estimated - 282K, respectively, for the tellurium 105K and 102K, for indium and 3.5 to 5.3 K.

*Keywords:* explosive crystallization, melt, physical supercooling, volume solidification, single crystal.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Затвердевание металлов и металлических композиций / Ф. В. Недопёкин, В. А. Лейбензон, В. Л. Пилюшенко и др. – К.: Наукова думка, 2009. – 412 с.
2. Салли И. В. Кристаллизация при сверхбольших скоростях охлаждения / И. В. Салли. – К.: Наукова думка, 1972. – 217 с.
3. Херлах Д. Метастабильные материалы из переохлаждённых расплавов / Д. Херлах, П. Галенко, Д. Холланд-Мориц. – М.-Ижевск: НИЦ, 2010. – 496 с.
4. Любов Б. Я. Теория кристаллизации в больших объемах / Б. Я. Любов. – М.: Наука. – 1975. – 230 с.
5. Ролов Б. Н. Физика размытых фазовых переходов / Б. Н. Ролов, В. Э. Юркевич. – Ростов н/Д.: Изд-во Ростовского университета. – 1983. – 320 с.
6. Петренко В. И. Теоретическая модель пульсирующей кристаллизации расплавов со скоростью звука / В. И. Петренко, П. В. Петренко, Ф. В. Недопекин. // Вісник Донецького університету. Сер. А. Природничі науки. – 1999. – № 1. – С. 82-89.
7. Александров В. Д. Новый метод термического анализа для исследования кинетики кристаллизации селена / В. Д. Александров, А. Ю. Кудзин, В. И. Петренко // Неорганические материалы. – 1990. – Т. 26, № 10. – С. 2091-2096.
8. Николаев И. В. Исследование переднего фронта импульса характеристического излучения при спонтанной кристаллизации расплава теллура / И. В. Николаев, А. П. Кожаро // Теплофизические процессы при кристаллизации и затвердевании. – Новосибирск: ИТФ СО АН СССР. – 1984. – С. 104-108.
9. Григорович В. К. Электронное строение и термодинамика сплавов железа / В. К. Григорович. – М.: Наука, 1970. – 288 с.
10. Ефимов В. А. Разливка и кристаллизация стали / В. А. Ефимов. – М.: Металлургия, 1976. – 552 с.
11. Баландин Г. Ф. Основы теории формирования отливки. Ч. II / Г. Ф. Баландин. – М.: Машиностроение. – 1979. – 335 с.
12. Тепломассообменные процессы финишных операций обработки стали / Ф. В. Недопёкин, А. П. Огурцов, А. В. Гресс, И. А. Павлюченков. – Днепропетровск: ДГТУ, 2007. – Кн. 1: Теоретические основы и исследования тепломассообменных процессов ковшовой металлургии и разливки стали в изложницы. – 430 с.

*Поступила в редакцию 28.04.2010 г.*