

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТЕЙ ЗАРОЖДЕНИЯ И РОСТА ЦЕНТРОВ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ

Ю.А. Таран[@], доцент, М.К. Захаров, профессор, А.Л. Таран, профессор, Р.Н. Иванов, аспирант

Кафедра процессов и аппаратов химических технологий им. Н.И. Гельперина, Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий), Москва, 119571 Россия

[@]Автор для переписки, e-mail: taran_yu@mirea.ru

Оценка механизма и корректный расчет фазового превращения невозможны без информации о зависимостях скоростей зарождения и роста центров фазовых превращений от переохлаждения (перегрева) метастабильной фазы относительно равновесной температуры превращения. Данные о кинетике кристаллизации расплавов и энантиотропных полиморфных превращениях применительно к KNO_3 , KOH и NaOH в настоящее время отсутствуют. В работе они были определены экспериментально с использованием предлагаемой универсальной методики и созданных, реализующих ее, оригинальных установок.

Ключевые слова: зародышеобразование, рост кристаллов, полиморфные фазовые превращения.

EXPERIMENTAL DETERMINATION OF THE RATES OF NUCLEATION AND OF GROWTH OF PHASE TRANSFORMATION CENTERS

Yu.A. Taran[@], M.K. Zakharov, A.L. Taran, R.N. Ivanov

Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia

[@]Corresponding author e-mail: taran_yu@mirea.ru

The processes of granulation by crystallization of molten droplets in the flow of a cooling agent (prilling) and on the cooled surfaces of the granulators are widely used in the chemical and allied industries. The process of granulation (crystallization) of melts and qualitative indicators of granular products, their marketability is determined by the transfer phenomena in the phases and by the kinetics of crystallization and enantiotropic polymorphic transformations in the crystalline phase. Quantitatively the latter are given in the form of dependences of the rate of nucleation and growth of centers of transformation. The processes kinetics is usually less studied, but it determines the structure of the formed crystal phase and the maximum rate of the process. Therefore, most attention is focused on its study. The description of the scheme, of developed experimental laboratory facilities for the study of the rates of nucleation and growth of crystallization centers in the polycrystalline front of the growing group of crystals, as is the case when crystallization occurs in devices in real conditions (constrained growth of crystals) and single crystals in a thin layer (unrestricted growth of crystals) is given. The transfer of heat in the measuring cell and the sample and possible errors of experimental results were estimated using the natural scale method.

Keywords: nucleation, crystal growth, polymorphic phase transformations.

Введение

Динамика процесса превращения со структурной перестройкой исходной системы (фазовых превращений), в частности, гранулообразования, зависит от кинетики кристаллизации и энантиотропных полиморфных превращений в кристаллической фазе и явлений переноса. Она контролирует максимальную скорость (интенсивность) процесса гранулообразования [1–8]. Эта стадия наименее изучена. Поэтому универсальность подхода к описанию определения кинетических параметров (скоростей зарождения ω_3 и роста центров превращений v_d) основана на возможности в одном эксперименте независимо определять индукционный период $\tau_{\text{инд}}$, предшествующий началу превращения, и изменение во времени степени превращения. По первому параметру определяют ω_3 , а по скорости ω_3 и по второму параметру определяют v_d [1]. Методика предложена, апробирована и используется на кафедре процессов и аппаратов химической технологии им. Н.И. Гельперина МИТХТ [1, 5–8]. В частности, разработаны, протестированы и используются экспериментальные установки для определения скоростей зарождения и роста кристаллов в расплавах и растворах в «стесненных» условиях, при больших степенях превращения $\eta(\tau) \geq 0.1$ –0.3, и в «нестесненных» условиях, при образовании и росте одиночных кристаллов, с одновременной (по каждому эксперименту) обработкой экспериментальных данных, включая графические изображения границ центров образующейся новой фазы и аналитические, по предлагаемым интерполяционным и экстраполяционным зависимостям с использованием разработанного нами программного обеспечения.

Впервые обработкой косвенных данных были рассчитаны скорости зарождения ω_3 и роста v_d центров превращения, в частности, кристаллизации и энантиотропных модификационных превращений, для NH_4NO_3 с наполнителями, карбамида с наполнителями, высоко- и низкомолекулярной серы, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, а также для расплавов с высокой температурой кристаллизации (300–400°C) (гидроксидов и нитратов щелочных металлов) и ряда органических веществ. Представлены выявленные описания моделей фазовых превращений и определенные обработкой экспериментальных данных: поверхностная энергия на межфазной границе, энергия активации самодиффузии, частота нуклеации в перечисленных расплавах. Впервые экспериментально на созданной установке получено соотношение ω_3 и v_d кристаллов в «стесненных» условиях (поликристаллический фронт) и в «нестесненных» условиях при росте одиночных кристаллов.

Принципы построения новой экспериментальной установки и методика работы

Скорости ω_3 и v_d одиночных кристаллов определяли инструментально непосредственным наблюдением

за зарождением и ростом одиночных кристаллов с обработкой экспериментальных данных с помощью разработанного нами программного обеспечения [1, 5–8]. Разработанную и описанную нами установку [1, 5, 8] модифицировали для исследования высокотемпературных процессов кристаллизации расплавов гидроксидов и нитратов щелочных металлов. Непосредственное определение v_d в «стесненных» условиях для поликристаллического фронта и опосредованное изучение ω_3 в «нестесненных» условиях проводили кристаллизацией в капиллярах. Высокая температура кристаллизации исследуемых расплавов заставила отказаться от жидкостных термостатов и заменить их воздушными [1, 8].

В случае энантиотропных полиморфных превращений, кристаллизации непрозрачных расплавов и других фазовых и формально аналогичных им превращений (например, гранулирования порошков или образования отложений на стенках пор при их закупорке и др.) определяли опосредованно [1, 5, 6, 8] по зависимостям степени превращения $\eta(\tau)$ от времени и кинетике $\omega_3 = f(\Delta t)$. Кинетику энантиотропных полиморфных превращений в гидроксидах и нитратах щелочных металлов, в NH_4NO_3 (с наполнителями) исследовали волюмометрическим и ДТА методами.

Установка исследования кинетики кристаллизации расплавов в капиллярах позволяет одновременно определять скорости «нестесненного» зарождения центров кристаллизации и линейную скорость роста «стесненного» поликристаллического фронта. Схема экспериментальной установки показана на рис. 1.

Определение продолжительности индукционного периода $\tau_{\text{инд}}$, предшествующего началу кристаллизации, создание переохлаждения в капиллярах, измерение скорости движения поликристаллического фронта v_d проводили с использованием предложенной системы термостатирования.

Термостаты 3 и 4 использовали для нагревания (расплавления) и термостатирования капилляров. Они имели независимые системы регулировки и стабилизации напряжения 6 и нихромовые изолированные теплоизоляционным шнуром электронагревательные спирали наружного обогрева и «открытые» спирали внутреннего обогрева 5. Температура воздуха вблизи капилляров измерялась малоинерционными термистором 7, термопарой 7 из проволоки диаметром 0.05 мм с диаметром спая 0.08 мм и блоком 8, который будет описан ниже, для измерения, пересчета, оцифровки, ввода информации в ЭВМ. Сверху на термостаты устанавливали пакет 9 из двух или трех капилляров диаметром 1 мм, длиной 150 мм с нанесенными на них через каждые 5 мм делениями. Оптимальные размеры капилляра: диаметр 1 мм, толщина стенок 0.1 мм; заполнение капилляра рабочим расплавом на 30–100 мм с помощью вакуума и «отпаивание» одного конца отработаны ранее [1, 2, 5–8].

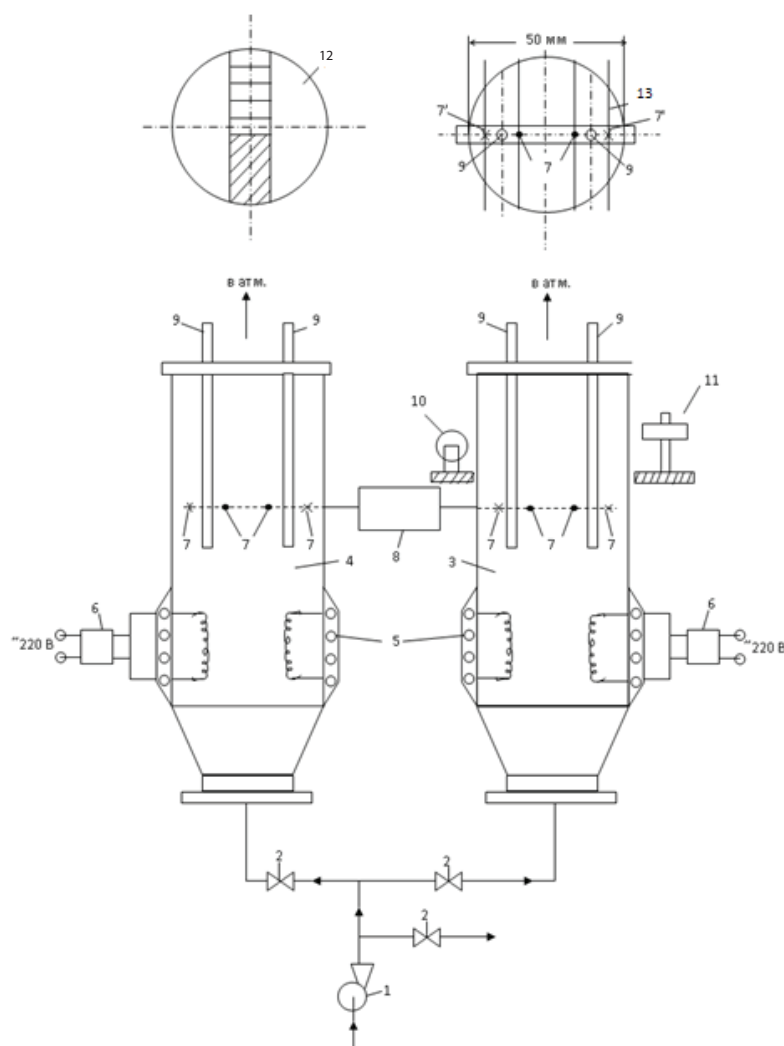


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для исследования кинетики кристаллизации высокотемпературных расплавов в капиллярах: 1 – лабораторные воздуходувки; 2 – вентили; 3 и 4 – воздушные термостаты из кварцевого стекла; 5 – нихромовые нагревательные обмотки с теплоизоляцией; 6 – система регулирования напряжения на обмотках и его стабилизации; 7, 7' – малоинерционные термопары и термисторы соответственно для измерения температуры термостатирующего воздуха вблизи капилляров; 8 – блок измерения, фиксации и преобразования сигналов с термопар и термисторов; 9 – капилляры с расплавом; 10 – источник направленного света; 11 – измерительный микроскоп с ценой деления 0.1 мм (МИР-1); 12 – картина, наблюдаемая в микроскопе; 13 – схема расположения капилляров термопар и термисторов в термостате.

Методика проведения экспериментов кратко заключалась в следующем. Перед началом опыта устанавливали требуемый расход воздуха, сбрасывая его часть в атмосферу через вентиль 2, и необходимые температуры в термостате для расплавления (термостатирования) 4 и в измерительной ячейке 3. Пакет капилляров термостатировали 5 мин (время термостатирования, другие параметры, методика проведения эксперимента отработаны, обоснованы и приведены в [1, 2, 5–8]), визуально наблюдая за состоянием расплава в капиллярах. Затем пакет термопар переносили в измерительную ячейку 3, где поддерживали температуру t_c , соответствующую требуемому переохлаждению расплава. Включали секундомер, визуально фиксировали момент начала кристаллизации $\tau_{\text{инд}}$ в каждом капилляре, скорость перемещения

межфазной границы v_d . Проводили 30 экспериментов. Отдельные прецизионные эксперименты при каждом переохлаждении проводили на одном капилляре с инструментальной (с помощью микроскопа) фиксацией описанных явлений. Значение внешнего коэффициента теплоотдачи α_c определяли решением обратной задачи [1, 14, 15] по экспериментальным кривым изменения во времени температуры внутри заполненного капилляра при его охлаждении. Диапазон исследованных величин переохлаждений указан в табл. 1.

Сопоставление скоростей зарождения и роста одиночных кристаллов в «безграничном» объеме оптически прозрачных расплавов (в «нестесненных» условиях) и определение этих же параметров (в «стесненных» условиях) образования и роста поликристаллического слоя

Таблица 1. Параметры интерполяционных уравнений для восходящих ветвей зависимостей скоростей зарождения $\omega_s = B_s \Delta t_s^{n_s}$ и роста $v_s = B_r \Delta t_s^{n_r}$ кристаллов

Вещество	$B_s, [\text{м}/(\text{с} \cdot \text{град})]$		n_s	
	В капиллярах	Одиночный кристалл	В капиллярах	Одиночный кристалл
NaOH	$(6.4 \pm 0.6) \cdot 10^{-7}$	$(1.18 \pm 0.1) \cdot 10^{-5}$	2.0 ± 0.2	2.0 ± 0.2
KOH	$(5 \pm 0.5) \cdot 10^{-7}$	$(8.2 \pm 0.8) \cdot 10^{-6}$	2.0 ± 0.2	2.0 ± 0.2
KNO ₃	$(1.9 \pm 0.2) \cdot 10^{-7}$	$(4.47 \pm 0.4) \cdot 10^{-6}$	2.3 ± 0.2	2.2 ± 0.2
Вещество	$B_s, [\text{м}^3 \cdot \text{с} \cdot \text{град}]^{-1}$		n_s	
	В капиллярах	Одиночный кристалл	В капиллярах	Одиночный кристалл
NaOH	$(1.1 \pm 0.1) \cdot 10^4$	$(1.1 \pm 0.1) \cdot 10^4$	2.5 ± 0.3	2.5 ± 0.3
KOH	$(1.7 \pm 0.2) \cdot 10^4$	$(1.7 \pm 0.2) \cdot 10^4$	2.2 ± 0.2	2.2 ± 0.2
KNO ₃	$(8.0 \pm 0.8) \cdot 10^3$	$(8.0 \pm 0.8) \cdot 10^3$	2.3 ± 0.2	2.3 ± 0.2

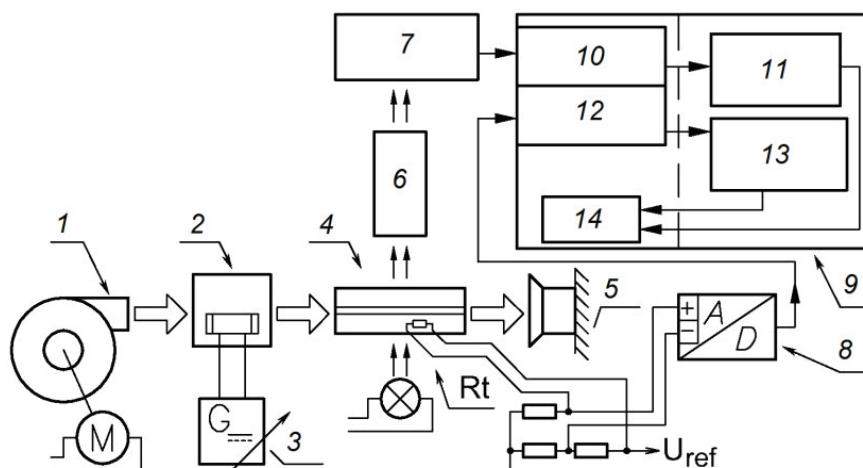


Рис. 2. Блок-схема измерительной установки для метода кристаллизации в тонком слое: 1 – центробежный вентилятор, 2 – воздуховод с нагревателем, 3 – регулируемый источник питания, 4 – измерительная ячейка, 5 – вытяжка, 6 – объектив микроскопа, 7 – матрица видеокамеры, 8 – АЦП (аналого-цифровой преобразователь), 9 – ПК (персональный компьютер), 10 – карта видеозахвата, 11 – программное обеспечение видеозаписи, 12 – порт для подключения АЦП, 13 – программное обеспечение записи температуры, 14 – диск для записи данных, Rt – термистор (датчик температуры).

имеет научно-практическое значение. Для определения кинетических параметров у веществ (табл. 1) была использована установка [16]. Для работы с веществами с температурой кристаллизации до 400°C (расплавами гидроксидов и нитратов щелочных металлов) применяли модернизированную установку (рис. 2) [1, 5, 8].

Она в качестве инструментальной записи с оптического микроскопа с увеличением ($\times 10^3$) двухмерного изображения зарождения и роста центров кристаллизации в тонком ($\delta = 0.5$ мм) слое расплава (раствора) дает видеоряд и одновременно производит запись температуры образца. После цифровой обработки каждый кадр видеоряда содержал численные значения температуры образца и соответствующего момента времени с начала процесса, выводимые на ПЭВМ и обрабатываемые с использованием предложенного программного обеспечения.

Измерительная установка (рис. 2) включала (так же, как и в [16]) персональный компьютер 9 с картой видеовыхода – видеотюннером 10 и блоками

11–14, преобразующими и согласующими обработку и запись изображения, температуры образца и поддержание этой температуры с помощью воздушного термостата – поз. 1, 2, 3, входящие в термический блок.

Этот блок работает по принципу динамической стабилизации температуры потока воздуха. Он содержит центробежный вентилятор 1 с регулируемым (в отличие от [16]) расходом прокачиваемого воздуха, в котором установлен многоспиральный нагреватель, обеспечивающий нагрев воздуха до температуры 400°C и управление мощностью нагрева при помощи как ручного регулирования, так и автоматического за счет включения в этот контур измерения температуры в ячейке 4. Далее нагретый воздух проходит через измерительную ячейку 4 и вытяжку 5.

Верхняя и нижняя грани измерительной ячейки, в отличие от [16], были выполнены из двух сваренных покровных стекол, отвакуумированных и отпаянных, что обеспечивало хорошую теплоизоляцию.

В измерительной ячейке имелись пазы для сдвига и фиксации образцов в поле микроскопа и смены образцов. Образец представлял собой два покровных стекла, между которыми находился слой исследуемого вещества. Наблюдение за образцом было возможно как в отраженном, так и в проходящем свете, а слой исследуемого вещества находился в фокусе объектива микроскопа 6. Изображение участка слоя исследуемого вещества проецировалось на ПЗС-матрицу видеокамеры 7, видеосигнал с которой поступал в модуль видеотюнера 10 в ПЭВМ.

Установка позволяла записывать температуру непосредственно в образце с помощью малоинерционной термопары, выполненной из проводов диаметром 0.05 мм Pt-AuPd, протестированных в агрессивных высокотемпературных расплавах NH_4NO_3 , NPK, KNO_3 , KOH, NaOH, S [1, 5–8, 12, 16] и используемой на кафедре ПАХТ МИТХТ на установке скоростного термического анализа (СТА) Е.А. Казаковой [12], модифицированной [1, 5–8, 16] под решение задач исследования процесса кристаллизации расплавов. Обычно для ускорения работы измерение температуры проводили опосредованно лишь контрольным термистором, находящимся у поля зрения микроскопа. Корпус термистора был выполнен из стекла с толщиной ~ 0.1 мм, что соответствует толщине покровных

стеклообразца. Поэтому можно полагать, что качественно и количественно динамика изменения температуры в слое исследуемого вещества и полупроводниковом материале термистора сходны.

Запись температуры проводили путем оцифровки сигналов с измерительного моста (рис. 2), в одно из плечей которого включали термистор (термопару), при помощи двухканального АЦП интегрирующего типа, управляемого программным обеспечением ПЭВМ.

Требования к исследуемым веществам, методика приготовления образцов, оценка погрешности измерения температуры в термостатирующем потоке воздуха и материале образца и пути ее минимизации, оценка возможности гетерогенного зарождения на стеклянной стенке образца и «ползучего» роста кристалла по поверхности стеклянной стенки подробно описаны в [1, 5–8, 16] и здесь не приводятся. Оценка параметров работы узлов установки (рис. 2) с использованием метода натуральных масштабов [9, 10] приведена ниже.

Оценка параметров узлов установки и характеристика их работы

1. *Определение длины участка стабилизации потока воздуха в плоском канале, подводящем воздух к измерительной ячейке (рис. 3):*

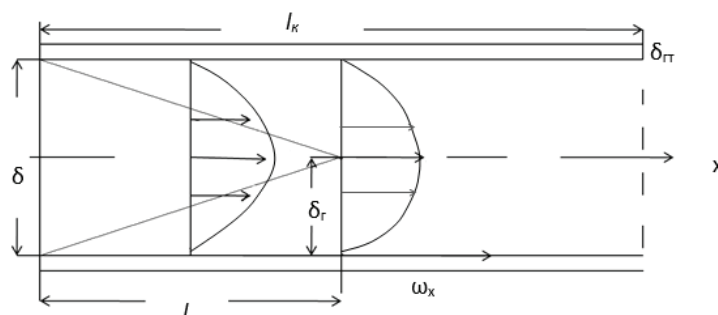


Рис. 3. Участок стабилизации потока воздуха в плоском канале, подводящем воздух к измерительной ячейке.

Параметры канала: $l_k = 85$ мм; $\delta_{\text{ст}} = 2$ мм; $\lambda_{\text{ст}} = 0.7$ Вт/(м·град) (стекло); $\delta = 7$ мм; $\omega = \frac{1}{\delta} \int_0^{\delta} \omega dh = 1$ м/с.

Опираясь на известное [17] выражение для определения толщины гидродинамического слоя $\delta_f / l = 5,1 / \sqrt{\text{Re}}$, имеем зависимость для длины участка гидродинамической стабилизации:

$$l = 0.098 \sqrt{\frac{\omega \delta^3}{\nu_s}} = 0,013 \text{ м} - \text{согласуется с уточненными оценками [18].}$$

2. *Оценка величины охлаждения воздуха при прохождении канала:*

- конвективный коэффициент теплоотдачи от потока воздуха к стенке канала α_s :

$$\text{Re} = \frac{\omega \delta}{\nu_s} = 368 \Rightarrow \text{оценки } \alpha_s = \begin{cases} \frac{2\lambda_s}{\delta} = 8 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{град}} \text{ снизу} \\ \frac{3,66\lambda_s}{\delta} = 14,6 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{град}} \text{ оценка сверху} \end{cases}$$

- коэффициент (фиктивный) теплоотдачи в стенке канала $\alpha_{\text{см}}$:

$$\alpha_{\text{см}} = \frac{\lambda_{\text{см}}}{\delta_{\text{см}}} = 350 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{град}};$$

- эффективный коэффициент теплоотдачи от потока воздуха в канале к внешней среде (с):

$$\frac{1}{\alpha_s} = \frac{1}{\alpha_s} + \frac{1}{\alpha_{\text{см}}} + \frac{1}{\alpha_c} \Rightarrow \alpha_s = 7,8 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{град}}.$$

Определение величины падения температуры воздуха при его движении по каналу:

$$\Delta t = \frac{2l_k \alpha_s (t_s - t_c)}{\delta \rho_s c_s \omega} = 11,4^\circ \text{C}.$$

Экспериментальная проверка показала, что поток воздуха менял температуру со 150°C на входе до

140°C на выходе. Это подтверждает достоверность оценочных расчетов.

3. Определение длины участка стабилизации потока воздуха в канале измерительной ячейки (рис. 4):

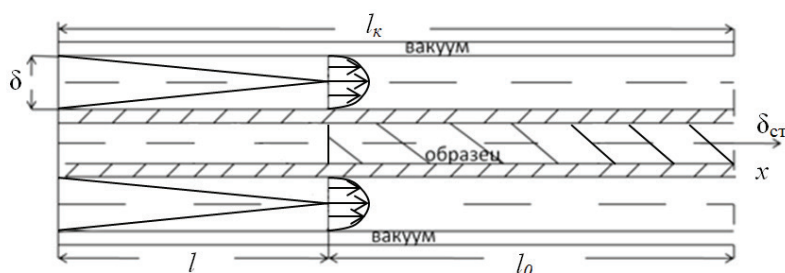


Рис. 4. Участок стабилизации потока воздуха в канале измерительной ячейки.

Параметры ячейки и находящегося в ней образца: $l_k = 47$ мм; $l_0 = 24$ мм; $\delta_{ст} = 0.1$ мм; $\lambda_{ст.} = 0,7 \frac{Вт}{м \cdot град}$ (стекло); $\delta = 1$ мм; скорость воздуха в канале ячейки $\omega_1; \omega_1 \cdot 2 = \omega \cdot 7 \Rightarrow \omega = \frac{7}{2} = 3,5$ м/с. Длина участка стабилизации:

$$l = 0,098 \sqrt{\frac{\omega_1 \delta^3}{\nu_a}} = 0,0013 = 1,3 \text{ мм}; (l_k - l_0) / 2 = 11,5 \text{ мм},$$

т.е. образец обдувается стабилизированным потоком воздуха. Оценка величины охлаждения термостатирующего воздуха при прохождении канала измерительной ячейки:

$$\alpha_s = \frac{2\lambda_s}{\delta} = 56 \frac{Вт}{м^2 \cdot град}; \alpha_{ст.} = \frac{\lambda_{ст.}}{\delta_{ст.}} = 7000 \frac{Вт}{м^2 \cdot град}; \alpha_{вак} \rightarrow 0$$

– коэффициент теплоотдачи через отвакуумированную стенку.

Экспериментальная проверка показала, что поток воздуха при прохождении ячейки в стационарном режиме меняет температуру на 0.15°C, что согласуется с проведенной оценкой.

4. Использование метода натуральных масштабов для оценки хода процесса переноса тепла в измерительной ячейке и образце (рис. 5):

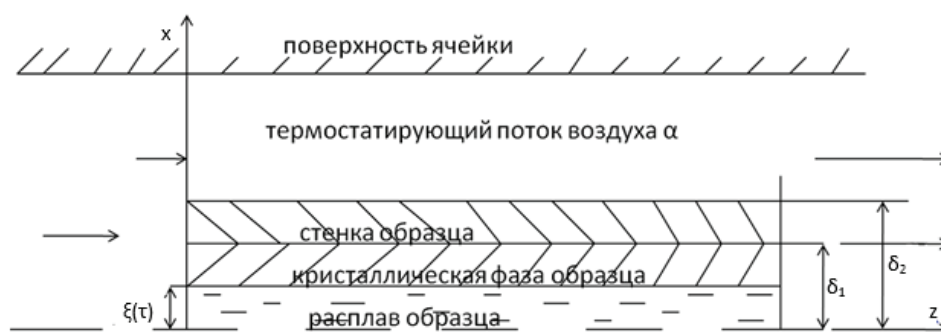


Рис. 5. Схема расположения образца в измерительной ячейке (z – ось симметрии).

Возможная погрешность процессов, происходящих в измерительных ячейках экспериментальных установок для определения кинетических параметров, оценена методом натуральных масштабов [10].

Процесс переноса тепла в образце в приближении последовательного превращения и изотропности параметров сред, установленных экспериментально, описывается известной системой уравнений переноса теплоты [1, 8].

Ввели натуральные масштабы ($t_0, \tau_0, x_0, \nu_{jo}$) и обезразмерили переменные. Записали систему уравнений переноса теплоты в безразмерных переменных. Записали цепочку определительных уравнений, оставляя знаки при соответствующих производных. Оценки натуральных масштабов процесса переноса теплоты в образце описываются системой полученных уравнений.

- Перенос теплоты в покрывном стекле:

$$x_{02} = \frac{\lambda_2}{\alpha} = \frac{0,7}{56} = 0,0125 \text{ м}; \delta_{ст.} = \delta_2 - \delta_1 = 0,0001 \text{ м}$$

стенка препарата практически не оказывает термического сопротивления переносу теплоты по сравнению с термическим сопротивлением конвективного переноса теплоты в хладоагенте (термостатирующем воздухе).

Времена релаксации температурного слоя в стекле препарата и время протекания процесса близки. Процесс близок к стационарному:

$$\tau_{ок} = \frac{\lambda_k C_k \rho_k}{\alpha^2} = \frac{0,2 \cdot 1,3 \cdot 10^3 \cdot 1 \cdot 1 \cdot 10^3}{56^2} = 91 \text{ с} \approx \tau_{проц} \geq 60 \text{ с}$$

Процесс в кристаллической фазе близок к стационарному.

- Перенос теплоты в расплаве:

$$Ki = \frac{L}{C_k (t_{kp} - t_c)} = \frac{199 \cdot 10^3}{1,6 \cdot 10^3 \cdot (320 - 310)} = 12,4.$$

$$x_{\text{осж}} = \lambda_{\text{жс}} / [\alpha(Ki - 1)] = \frac{0,9}{56(12,4 - 1)} = 0,0014 \text{ м}$$

$$\xi(\tau) < \frac{\delta}{2} = 0,0005 \text{ м}$$

Слой расплава не представляет термического сопротивления. Время релаксации температурного поля в расплаве много меньше продолжительности процесса. Процесс близок к стационарному:

$$\tau_{\text{осж}} = \frac{\lambda_{\text{жс}} C_{\text{жс}} \rho_{\text{жс}}}{\alpha^2 (Ki - 1)^2} = \frac{0,9 \cdot 2,19 \cdot 10^3 \cdot 1696}{56^2 \cdot (12,4 - 1)^2} = 8,2 \text{ с} \quad \tau_{\text{проц}} \geq 60 \text{ с.}$$

Масштаб линейной скорости роста кристаллов $v_{\text{л}}$:

$$v_{\text{л}} = B_{\text{л}} \Delta t_{\text{S}}^{\text{нл}} = \frac{\alpha}{c_k \rho_k} = \frac{56}{1,6 \cdot 10^3 \cdot 1696} = 0,00002 \text{ м/с};$$

$v_{\text{л}} \cong 8 \cdot 10^{-3} \text{ м/с}$ – много меньше скоростей движения фронта кристаллизации в экспериментах. Поэтому необходимо учитывать различие температур на фронте кристаллизации t_{s} (разогрев фронта) и в термостатирующем воздухе $t_{\text{с}}$.

5. Оценка температуры фазового превращения на межфазной границе (рис. 6):

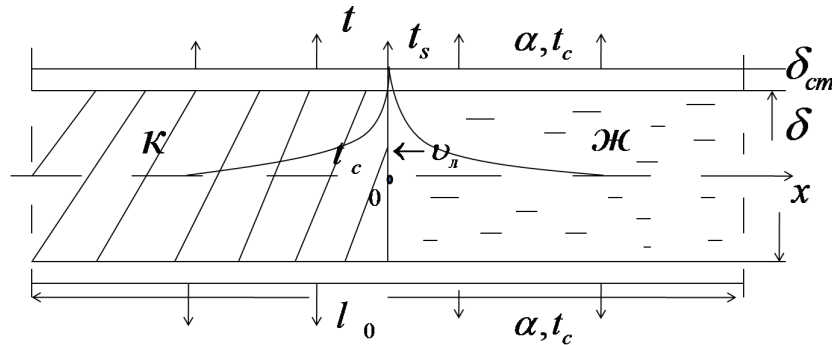


Рис. 6. Фазовое превращение на межфазной границе.

При стационарном движении межфазной границы со скоростью $v_{\text{л}}$ и стационарном переносе теплоты в достаточно протяженном образце $\delta \ll l_0$ в случае, когда перенос теплоты в поперечном сечении образца лимитируется лишь термическим сопротивлением отводу теплоты превращения в хладагент (термостатирующий воздух), математическое описание процесса переноса теплоты имеет вид квазистационарного конвективного уравнения (1):

$$\frac{d^2 t_i}{dx^2} \pm \frac{v_{\text{л}}}{\alpha_i} \frac{dt_i}{dx} - \frac{\alpha \Pi}{\lambda_i S} (t_i - t_c) = 0, \quad -\infty < x < \infty, \quad (1)$$

$i = \text{Ж}, \text{К}; \Pi, S$ – периметр и сечение образца; с граничными условиями:

$$t_i(\infty) = t_c; \quad \frac{dt_i(\infty)}{dx} = 0$$

$$t_i(0) = t_s$$

$$-\lambda_k \frac{dt_k(0)}{dx} - \lambda_{\text{жс}} \frac{dt_{\text{жс}}(0)}{dx} = L \rho_k v_{\text{л}}$$

Данная задача описывает процесс стационарного движения поликристаллического фронта в капилляре и растущего монокристалла в плоском препарате. В общем случае α может учитывать термические сопротивления отводу тепла в термостатирующий поток $1/\alpha'$ и термические сопротивления стенок препарата $-\lambda_{\text{см}}/\delta_{\text{см}}$ капилляра (покровного стекла) и $2\lambda_i/\delta$ – слоя кристаллизующегося вещества. Для

капилляра $\Pi/S = 4/d_k$, d_k – внутренний диаметр капилляра; для пластины $\Pi/S = 2/\delta$, δ – толщина кристаллизующего слоя вещества.

Переписали систему (1), введя безразмерную температуру: $\theta_i = (t_i - t_c)/(t_s - t_c)$.

Характеристическое для уравнения (1) уравнение (1') имело вид:

$$m^2 \pm \frac{v_{\text{л}}}{a_i} m - \frac{\alpha \Pi}{\lambda_i S} = 0, \quad (1')$$

где корни имеют значения:

$$m_{1,2} = -\frac{v_{\text{л}}}{2a_{\text{жс}}} \pm \sqrt{\left(\frac{v_{\text{л}}}{2a_{\text{жс}}}\right)^2 + \frac{\alpha \Pi}{\lambda_{\text{жс}} S}} \quad \text{и} \quad m_{1,2} = \frac{v_{\text{л}}}{2a_k} \pm \sqrt{\left(\frac{v_{\text{л}}}{2a_k}\right)^2 + \frac{\alpha \Pi}{\lambda_k S}} \quad (2)$$

Общее решение уравнения:

$$\theta_i = C_1 e^{m_1 x} + C_2 e^{m_2 x}. \quad (3)$$

Из условия ограниченности температур при $x \rightarrow \infty; -\infty$ пригодны лишь решения:

$$\theta_{\text{жс}} = C_1 \exp \left[\left(-\frac{v_{\text{л}}}{2a_{\text{жс}}} - \sqrt{\left(\frac{v_{\text{л}}}{2a_{\text{жс}}}\right)^2 + \frac{\alpha \Pi}{\lambda_{\text{жс}} S}} \right) x \right] \quad (4)$$

$$\theta_k = C_1 \exp \left[\left(\frac{v_{\text{л}}}{2a_k} - \sqrt{\left(\frac{v_{\text{л}}}{2a_k}\right)^2 + \frac{\alpha \Pi}{\lambda_k S}} \right) x \right] \quad (5)$$

Из граничного условия $x = 0 \Rightarrow C_1 = 1$.

Подставляем выражения для температур в

$$\lambda_k \left[-\frac{v_{\lambda}}{2a_k} + \sqrt{\left(\frac{v_{\lambda}}{2a_k} \right)^2 + \frac{\alpha \Pi}{\lambda_k S}} \right] + \lambda_{жс} \left[\frac{v_{\lambda}}{2a_{жс}} + \sqrt{\left(\frac{v_{\lambda}}{2a_{жс}} \right)^2 + \frac{\alpha \Pi}{\lambda_{жс} S}} \right] = \frac{L \rho_k v_{\lambda}}{t_s - t_c} \quad (6)$$

При определенном экспериментальном v_{λ} из уравнения (6) находим t_s – температуру на межфазной границе, а, следовательно, и реальное переохлаждение (перегрев) метастабильной фазы при движении в ней гранул стабильной фазы.

фазах (4, 5) в условие Стефана на подвижной межфазной границе при $x = 0$:

Результаты экспериментального определения кинетических параметров и их обсуждение

В случае гомогенного зародышеобразования (при отсутствии в метастабильной фазе центров размером больше критического) стационарное распределение зародышей субкритического размера описывается уравнением Френкеля [1–4]:

$$\omega_3 = C \exp\left(-\frac{a}{T}\right) \exp\left[-\frac{b}{T(T_{\phi} - T)^2}\right] = C \exp\left[-\frac{a}{T}\right] \exp\left[-\frac{b}{T \Delta t_s^2}\right]. \quad (7)$$

Поскольку процесс зародышеобразования при кристаллизации и энантиотропных полиморфных превращениях носит вероятностный характер [1–4], то скорость зарождения определяют как наиболее вероятное число зародышей $M(\tau)$, образующихся в единице объема метастабильной фазы V в единицу времени τ :

$$\omega_3 = \frac{1}{V} \frac{dM(\tau)}{d\tau}. \quad (8)$$

Число ожидаемых событий (образования зародышей критического размера) много меньше числа элементарных актов, поэтому вероятность $P(k, \tau)$ образования k центров фазового превращения можно описать распределением Пуассона [1, 5, 6]:

$$P(k, \tau) = \frac{M(\tau)^k}{k!} \exp[-M(\tau)]; \quad k \geq 0. \quad (9)$$

Вероятность фиксации начала превращения (образования одного и более центров превращения) равна:

$$P(k, \tau) = 1 - \exp[-M(\tau)]; \quad k \geq 1. \quad (10)$$

Ее определяли экспериментально, вычисляя эмпирическую функцию ожидания начала превращения $F(\tau)$:

$$P(k, \tau) = F(\tau) = \frac{n(\tau)}{n_{\Sigma} + 1} = 1 - \exp[-M(\tau)]; \quad k \geq 1, \quad (11)$$

где $n(\tau)$ – число опытов, где зафиксировано начало превращения ко времени τ ; n_{Σ} – общее число опытов. Используя зависимости (8) и (11), скорость зарождения можно рассчитать по уравнениям, записанным в дифференциальной и разностной форме:

$$\omega_3 = -\frac{1}{V} \frac{d\{\ln[1 - F(\tau)]\}}{d\tau}, \quad (12)$$

$$\omega_3 = -\frac{1}{V} \frac{\Delta \ln[1 - F(\tau)]}{\Delta \tau}. \quad (13)$$

При определении скорости зародышеобразования используют приращения $\Delta \ln[1 - F(\tau)]$ и $\Delta \tau$. Поэтому точная фиксация времени появления критического зародыша не важна. Методика позволяет определять ω_3 в изотермическом и в неизо-термическом образцах при образовании одного или k зародышей [1, 5, 6, 11]. Доказательством адекватности методики определения ω_3 ходу реального процесса является удовлетворительное согласование расчетных и независимых экспериментальных продолжительностей индукционных периодов, предшествующих началу: кристаллизации, полученных методами скоростного термического анализа (СТА), осаждения капель расплавов в прозрачных жидких хладагентах, полиморфному превращению, полученных методами ДТА, волюмометрии, СТА для NH_4NO_3 (расхождение не более $10 \pm 2\%$ с вероятностью 90%) [1–5].

Преимущество предложенной методики: ее универсальность (применимость для экспериментального определения значений скоростей зарождения и роста новообразований различных фазовых превращений) и экономичность. В каждом эксперименте одновременно фиксировали продолжительности индукционного периода (для определения ω_3) и изменение во времени степени превращения $\eta = f(\tau)$ (для непрозрачных сред), либо скорость перемещения образовавшейся межфазной границы (для прозрачных сред), т.е. сразу v_{λ} . В последнем случае по формулам, приведенным в [1, 5, 6], нужно пересчитывать температуру на межфазной границе, отличную от темпера-

туры термостатирующей среды (уравнение (6)), и строить зависимости: $\omega_3 = f(\Delta t_s)$, $v_{\text{л}} = f(\Delta t_s)$ кинетических параметров

от движущей силы (для названных процессов, от переохлаждения (перегрева) метастабильной фазы – Δt_s):

$$\lambda_k \left[-\frac{v_{\text{л}}}{2a} + \left(\frac{v_{\text{л}}^2}{4a_k^2} + \frac{a_c P}{\lambda_k S} \right)^{1/2} \right] + \lambda_{\text{жс}} \left[-\frac{v_{\text{л}}}{2a_{\text{жс}}} + \left(\frac{v_{\text{л}}^2}{4a_{\text{жс}}^2} + \frac{a_c P}{\lambda_{\text{жс}} S} \right)^{1/2} \right] = \frac{L \rho_k v_{\text{л}}}{t_s - t_c}$$

В первом случае, линейную скорость роста центров превращения $v_{\text{л}}$ определяли опосредованно, фиксируя зависимость степени превращения во времени, по которой, определив предварительно скорость зародышеобразования ω_3 , рассчитывали ли-

нейную скорость роста $v_{\text{л}}$ [1, 5–8]. В основу расчета положены выведенные в [1, 8] формулы зависимости степени объемного превращения от времени при гомогенном и гетерогенном зародышеобразовании соответственно:

$$\eta(\tau_k) = \int_{\tau}^{\tau_k} \beta [v_{\text{л}}(\tau') d\tau']^n \omega_3(\tau) [\eta_{\text{max}} - \eta(\tau)] d\tau + \frac{\beta}{V} \left[\int_{\text{пид}}^{\tau_k} v_{\text{л}}(\tau') d\tau' \right]^n \quad (14)$$

$$\eta(\tau_k) = N_{\text{уд}} \beta \left[\left(r + \int_0^{\tau_k} v_{\text{л}}(\tau') d\tau' \right)^n - r^n \right] + \int_{\text{пид}}^{\tau_k} \beta \left[\int_{\tau}^{\tau_k} v_{\text{л}}(\tau') d\tau' \right]^n \omega_3(\tau) [\eta_{\text{max}} - \eta(\tau)] d\tau + \frac{\beta}{V} \left[\int_{\text{пид}}^{\tau_k} v_{\text{л}}(\tau') d\tau' \right]^n, \quad (15)$$

где β – фактор формы растущих зародышей, $\beta = 4/3\pi$ – для сфер; $1 \leq n \leq 3$ – мерность роста зародышей; $\tau_{\text{инд}}$, τ_k – время начала и окончания процесса; $\eta_{\text{max}} \leq 1$ – максимальная степень превращения; $N_{\text{уд}}$ – количество гетерогенных зародышей в единице объема метастабильной фазы; r – радиус гетерогенного зародыша.

Для практических расчетов $v_{\text{л}}$ по экспериментально определенным зависимостям $\eta = f(\tau)$ в случае «нестесненного» $v_{\text{л}} \neq f(\eta)$ и «стесненного» $v_{\text{л}} = f(\eta)$ роста использовали разностные аналоги уравнений (14), (15), которые для сферических зародышей имеют вид:

$$\eta(\tau_k) = \frac{3}{4} \pi \left[\sum_{i=1}^{N_1} \left[\sum_{j=1}^{N_2} v_{\text{л}j} \Delta \tau_i \right]^3 \right] \omega_{3i} \left[\eta_{\text{max}} - \eta \left(\sum_{i=1}^{N_1} \Delta \tau_i \right) \right] \Delta \tau_i + \frac{1}{V} \left[\sum_{i=1}^{N_1} v_{\text{л}i} \Delta \tau_i \right]^3 \quad (16)$$

$$\eta(\tau_k) = N_{\text{уд}} \frac{3}{4} \pi \left[\left(r + \sum_{k=1}^{N_3} v_{\text{л}k} \Delta \tau_k \right)^3 - r^3 \right] + \frac{3}{4} \pi \left[\sum_{i=1}^{N_1} \left[\sum_{j=1}^{N_2} v_{\text{л}j} \Delta \tau_i \right]^3 \right] \omega_{3i} \left[\eta_{\text{max}} - \eta \left(\sum_{i=1}^{N_1} \Delta \tau_i \right) \right] \Delta \tau_i + \frac{1}{V} \left[\sum_{i=1}^{N_1} v_{\text{л}i} \Delta \tau_i \right]^3 \quad (17)$$

где $N_1 = \frac{\tau_k - \tau_{\text{инд}}}{\Delta \tau_{ij}}$, $N_2 = \frac{(\tau_k - i \Delta \tau_i - \tau_{\text{инд}})}{\Delta \tau_i}$;

$\Delta \tau_j = \begin{cases} 0.5 \Delta \tau_i & \text{при } j = 1; \\ \Delta \tau_i & \text{при } j \neq 1; \end{cases}$ $N_3 = \tau_k / \Delta \tau_i$; $\Delta \tau_k \neq \Delta \tau_j$.

Выбор расчетного уравнения определяется наличием или отсутствием $\tau_{\text{инд}}$. В чистых средах [1, 2, 4–8] $\tau_{\text{инд}} \neq 0$. То есть, надо брать уравнения (14), на практике (16). Затем пошагово по времени, зная связь η_i и τ_i , находят $v_{\text{л}}$, минимизируя однопараметрической оптимизацией функционал $\sum_{i=1}^{N_i} |\eta_i^{\text{д}} - \eta_i^{\text{р}}| \xrightarrow{v_{\text{л}}} \min$ [1, 5–8]. Установлено, что при кристаллизации (серы, карбамида, NH_4NO_3 , KNO_3 , KOH , NaOH , ацетонанила и др.) до $\eta \leq 0.3$ – 0.4 ± 0.05 с вероятностью 90% рост кристаллов «нестесненный» [1, 5, 6, 8], при энантиотропных полиморфных превращениях в NH_4NO_3 , KNO_3 , KOH , NaOH до $\eta = 0.4 \pm 0.05$ с вероятностью 90% рост областей образующихся модификаций тоже «нестесненный». Предложенная методика позволяет учесть на каждом шаге $\Delta \tau_i$ по времени и из-

менение фактора формы β растущего центра, если об этом имеется дополнительная (визуальная, рентгено-структурная, оптическая и др.) информация. Для облегчения расчетов $v_{\text{л}}$ на основе уравнений (14, 15) в [1, 5, 6, 8] при фиксированных допущениях получен ряд упрощенных частных зависимостей.

До настоящего времени не проводили сравнение значений скоростей зарождения и роста кристаллов, полученных (например, в капиллярах) для «стесненных» условий, как это имеет место в реальном процессе, со значениями этих кинетических параметров для одиночных кристаллов в «нестесненных условиях». Все теоретические зависимости по расчету скоростей зарождения и роста кристаллов получены и справедливы только для последнего случая, а их равенство постулируется по умолчанию [1, 4–8]. Без детального анализа этого, невозможны достоверные расчеты хода кристаллизации и полиморфных превращений [1–4, 7, 8]. Экспериментальное определение скоростей зарождения и роста центров превращения возможно при относительно небольших

переохлаждениях (перегревах для обратных энантиотропных полиморфных превращений), чаще на восходящей ветви зависимости $\omega_3=f(\Delta t_s)$, $v_{\text{л}}=f(\Delta t_s)$. Экстрапо-

лировать экспериментальные данные $v_{\text{л}}=f(\Delta t_s)$ в область больших Δt_s предложено известной зависимостью для теоретического расчета $v_{\text{л}}=f(\Delta t_s)$ [1, 2, 4–8]:

$$v_{\text{л}} = C' \exp\left(-\frac{a}{T}\right) \exp\left[-\frac{d}{T(T_{\phi} - T)}\right] = C' \exp\left[-\frac{a}{T}\right] \exp\left[-\frac{d}{T(\Delta t_s)}\right]. \quad (18)$$

где $C, D = \text{const}$, $d = D_{\sigma}$, $a = \frac{U}{R}$; U, σ – энергия активации самодиффузии и поверхностная энергия на межфазной границе, соответственно. Хорошее совпадение значений U (с погрешностью не более $10 \pm 3\%$ и вероятностью 90%), полученных обработкой независимых экспериментальных данных $\omega_3=f(\Delta t_s)$ и $v_{\text{л}}=f(\Delta t_s)$ по уравнениям (7), (18) и по зависимости вязкости расплава от температуры соответственно, косвенно свидетельствует об адекватности предложенной процедуры определения зависимостей ходу реального процесса [1, 5–8]. На это же указывает со-

гласование экстраполяционных данных и результатов непосредственных экспериментов применительно к ряду трудно кристаллизуемых веществ (ацетонанил, сера с высоким содержанием полимерной серы и др.) (рис. 7). Полученные экспериментальные данные (восходящие ветви зависимостей (7) и (18) соответственно) для широкого круга веществ с погрешностью $10 \pm 2\%$ и вероятностью 90% $\omega_3=f(\Delta t_s)$ и $v_{\text{л}}=f(\Delta t_s)$ интерполировали степенными зависимостями $\omega_3 = B_3 \Delta t_s^{n_3}$, где $B_3 = \text{const}$, а $2 \leq n_3 \leq 5$, $v_{\text{л}} = B_{\text{л}} \Delta t_s^{n_{\text{л}}}$, где $B_{\text{л}} = \text{const}$, а $1 \leq n_{\text{л}} \leq 2$, соответственно, что хорошо согласуется с известными теоретическими представлениями [1, 2, 4–8].

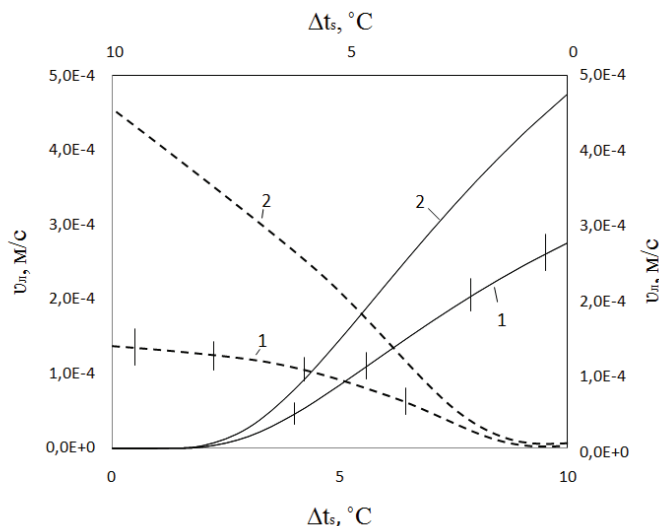


Рис. 7. Зависимости линейной скорости роста кристаллов $v_{\text{л}}$ серы (сплошные линии) и карбамида (штриховые линии) от переохлаждения Δt_s : 1 – полученные экспериментально и отнесенные к $\Delta t_s = t_{\text{кр}} - t_c$, рассчитанной по температуре термостатирующей среды t_c (отсечки – доверительный интервал измерения экспериментальных данных с вероятностью 90%); 2 – полученные экспериментально и отнесенные к $\Delta t_s = t_{\text{кр}} - t_c$, рассчитанной по температуре на межфазной границе, вычисленной с учетом условия Стефана.

По сравнению с [16] программное обеспечение установки (рис. 2) было дополнено возможностью определения ω_3 не только по количеству образовавшихся к данному моменту времени зародышей, но и путем обработки массива $\tau_{\text{инд}}$ по уравнениям (7–18) с применением изложенного алгоритма. Это позволило сопоставить два подхода к определению скорости зародышеобразования, подтвердить их адекватность реальному процессу. Программное обеспечение позволяло также выбрать участок(тки) поверхности растущего кристалла, рассчитать скорость их роста, а по мере накопления информации о линейной скорости роста кристаллов, в зависимости от пе-

реохлаждения, – обработать полученные массивы описанными интерполяционными $v_{\text{л}} = B_{\text{л}} \Delta t_s^{n_{\text{л}}}$ и экстраполяционными (18) зависимостями.

Все то же самое проделали применительно к экспериментальным данным по скорости зародышеобразования в зависимости от переохлаждения расплава, обработав их интерполяционными $\omega_3 = B_3 \Delta t_s^{n_3}$ и экстраполяционными (7) зависимостями. Кроме того, обработкой экспериментальных зависимостей ω_3 , $v_{\text{л}} = f(\Delta t_s)$ программно определяли и сравнивали рассчитанные по независимым данным $\omega_3 = f(\Delta t_s)$, $v_{\text{л}} = f(\Delta t_s)$ энергии активации самодиффузии U , согласование значений последних между собой и данными,

полученными по зависимости вязкости плава от температуры, что явилось дополнительным косвенным свидетельством корректности проделанной работы и ее адекватности ходу реального процесса [1]. Так-

же определяли величину поверхностной энергии на межфазной границе σ , частоту нуклеации ν^* , включенную в постоянные c и c' (уравнения 7 и 18). Полученные данные приведены в табл. 2.

Таблица 2. Значения параметров, входящих в экстраполяционные уравнения для определения скоростей зарождения и роста кристаллов (доверительные интервалы указаны с вероятностью 90%)

Параметр	NaOH		KOH		KNO ₃	
	Одиночный кристалл	В капилляре	В капилляре	Одиночный кристалл	В капилляре	Одиночный кристалл
$c, (\text{M}^3\text{C})^{-1}$	$3.6 \cdot 10^7 \pm 3 \cdot 10^6$	$3.3 \cdot 10^8 \pm 1.2 \cdot 10^7$	$2.2 \cdot 10^9 \pm 2 \cdot 10^8$	$9.2 \cdot 10^8 \pm 2.2 \cdot 10^7$	$1.7 \cdot 10^9 \pm 1.5 \cdot 10^8$	$1.1 \cdot 10^6 \pm 1.2 \cdot 10^5$
a, K	$1.6 \cdot 10^3 \pm 0.2 \cdot 10^2$	$1.6 \cdot 10^3 \pm 1.5 \cdot 10^2$	$2.9 \cdot 10^3 \pm 2 \cdot 10^2$	$2.9 \cdot 10^3 \pm 3 \cdot 10^2$	$2.2 \cdot 10^3 \pm 2 \cdot 10^2$	$2.2 \cdot 10^3 \pm 2 \cdot 10^2$
$U, \text{Дж/кгмоль}$	$1.8 \cdot 10^7 \pm 2 \cdot 10^6$	$1.8 \cdot 10^7 \pm 1.9 \cdot 10^6$	$6.2 \cdot 10^7 \pm 5 \cdot 10^5$	$6.2 \cdot 10^7 \pm 4 \cdot 10^5$	$1.9 \cdot 10^7 \pm 2 \cdot 10^6$	$1.9 \cdot 10^7 \pm 2 \cdot 10^6$
b, K^3	$1.1 \cdot 10^5 \pm 1.2 \cdot 10^4$	$1.1 \cdot 10^5 \pm 1 \cdot 10^4$	$1.2 \cdot 10^5 \pm 1.1 \cdot 10^4$	$1.2 \cdot 10^5 \pm 1.2 \cdot 10^4$	$3.1 \cdot 10^5 \pm 2 \cdot 10^4$	$3.1 \cdot 10^5 \pm 3 \cdot 10^4$
$\sigma, \text{Дж/кгмоль}$	$1.9 \cdot 10^5 \pm 1.5 \cdot 10^4$	$1.9 \cdot 10^5 \pm 1.5 \cdot 10^4$	$2.0 \cdot 10^5 \pm 1 \cdot 10^4$	$2.0 \cdot 10^5 \pm 2 \cdot 10^4$	$3.9 \cdot 10^5 \pm 4 \cdot 10^4$	$3.9 \cdot 10^5 \pm 4 \cdot 10^4$
$T(\omega_3^{\max}), \text{K}$	555±50	555±50	593±5	593±55	557	557
$\omega_3^{\max} (\text{M}^3\text{C})^{-1}$	$1.5 \cdot 10^7 \pm 1.2 \cdot 10^6$	$1.6 \cdot 10^7 \pm 1.5 \cdot 10^6$	$1.4 \cdot 10^7 \pm 1.3 \cdot 10^6$	$1.2 \cdot 10^7 \pm 1.1 \cdot 10^5$	$2.7 \cdot 10^7 \pm 2.5 \cdot 10^6$	$2.4 \cdot 10^7 \pm 2 \cdot 10^5$
$\frac{T(\omega_{3l}^{\max})}{T_{\text{cryst}}}$	0.93±0.1	0.93±0.1	0.94±0.1	0.94±0.1	0.92±0.1	0.92±0.1
$c^i, \text{м/с}$	0.3±0.05	16.4±1.4	$1.1 \cdot 10^2 \pm 1 \cdot 10^1$	1.8±0.15	$1.4 \cdot 10^2 \pm 15$	2.0±0.15
a, K	$1.6 \cdot 10^3 \pm 1.5 \cdot 10^2$	$1.6 \cdot 10^3 \pm 1.5 \cdot 10^2$	$2.9 \cdot 10^3 \pm 2.5 \cdot 10^2$	$2.9 \cdot 10^3 \pm 3 \cdot 10^2$	$2.2 \cdot 10^3 \pm 2.1 \cdot 10^2$	$2.2 \cdot 10^3 \pm 2 \cdot 10^2$
$U, \text{Дж/кгмоль}$	$1.8 \cdot 10^7 \pm 1.9 \cdot 10^6$	$1.8 \cdot 10^7 \pm 1.5 \cdot 10^6$	$6.2 \cdot 10^7 \pm 5 \cdot 10^6$	$6.2 \cdot 10^7 \pm 5 \cdot 10^6$	$1.9 \cdot 10^7 \pm 2 \cdot 10^6$	$1.9 \cdot 10^7 \pm 2 \cdot 10^6$
d, K^2	$1.7 \cdot 10^4 \pm 1.5 \cdot 10^3$	$1.7 \cdot 10^4 \pm 1.5 \cdot 10^3$	$1.9 \cdot 10^4 \pm 1.6 \cdot 10^3$	$1.9 \cdot 10^4 \pm 1.5 \cdot 10^3$	$3.1 \cdot 10^4 \pm 3 \cdot 10^3$	$3.1 \cdot 10^4 \pm 3 \cdot 10^3$
$D, \text{K}^2 \text{ кгмоль/Дж}$	$8.9 \cdot 10^{-2} \pm 9 \cdot 10^{-3}$	$8.9 \cdot 10^{-2} \pm 9 \cdot 10^{-3}$	$9.5 \cdot 10^{-2} \pm 9 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-2} \pm 1.5 \cdot 10^{-3}$	$7.9 \cdot 10^{-2} \pm 7 \cdot 10^{-3}$	$7.9 \cdot 10^{-2} \pm 7 \cdot 10^{-3}$
$T(v_d^{\max}), \text{K}$	525±50	525±50	573±50	573±50	527±50	527±50
$v_d^{\max} (\text{м/с})$	$9.7 \cdot 10^{-3} \pm 9 \cdot 10^{-4}$	$0.5 \cdot 10^{-4} \pm 0.6 \cdot 10^{-5}$	$3.8 \cdot 10^{-4} \pm 4 \cdot 10^{-5}$	$6.2 \cdot 10^{-3} \pm 7 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-3} \pm 1 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-2} \pm 1 \cdot 10^{-3}$
$\frac{T(v_d^{\max})}{T_{\text{cryst}}}$	0.88±0.09	0.88±0.09	0.91±0.09	0.91±0.09	0.87±0.09	0.87±0.08

Заключение

1. Описана теоретически обоснованная фундаментальная универсальная методика непосредственного и опосредованного определения скоростей зарождения и роста новообразований (в частности, кристаллической фазы), разработанная авторами на кафедре ПАХТ имени Н.И. Гельперина Московского технологического университета (МИТХТ).

2. Представлено описание схемы, возможный элементный состав, созданных универсальных экспериментальных лабораторных установок для определения скоростей зарождения и роста центров кристаллизации в поликристаллическом фронте растущего коллектива кристаллов, как это имеет место при работе кристаллизационных аппаратов в реальных условиях («стесненный» рост кристаллов) и одиночных кристаллов в тонком слое («нестесненный» рост кристаллов). Последние данные необходимы для оценки механизмов роста кристаллов и

трудно определяемых кинетических коэффициентов. Впервые установлено, что скорости зародышеобразования различаются в «стесненных» и «нестесненных» условиях незначительно 10-20±2% с вероятностью 90% в большую сторону, то скорости роста кристаллов различаются значительно (в разы). Возможно это объясняет невоспроизводимость результатов, полученных разными авторами в различающихся условиях. Таким образом физико-химические и кристаллографические исследования, а также коэффициенты, например, поверхностной энергии кристалл-расплав, энергии активации самодиффузии, частоты нуклеации при образовании кристаллической поверхности надо определять по экспериментальным данным для одиночных кристаллов, а расчет динамики образования новой фазы, движения межфазных границ и другие инженерные расчеты, используя значительно меньшую скорость стесненного роста кристаллов. Изложенное, видимо, относится и к другим видам превращений со структурной перестройкой исходной системы.

3. Перенос тепла в измерительной ячейке и образце, а также возможные погрешности экспери-

ментальных результатов оценены с использованием метода натуральных масштабов.

Список литературы:

1. Таран Ю.А. Разработка и анализ процессов гранулирования расплавов с использованием экологически безопасных энергосберегающих схем: дис. ... канд. техн. наук. М.: МИТХТ, 2011. 254 с.
2. Любов Б.Я. Теория кристаллизации в больших объемах. М.: Наука, 1975. 256 с.
3. Мелихов И.В. // Теорет. основы хим. технологии. 1988. Т. 22. № 2. С. 168–176.
4. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. 592 с.
5. Таран Ю.А., Пынкова Т.И., Таран А.Л. // Вестник МИТХТ. 2012. Т. 7. № 2. С. 38–42.
6. Taran Yu.A., Kholin A.Yu. // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2011. V. 45. № 3. P. 272–283.
7. Таран А.Л., Долгалев Е.В., Таран Ю.А. // Хим. технология. 2007. Т. 8. № 11. С. 518–524.
8. Таран Ю.А., Таран А.В. / Под общ. ред. А.Л. Тарана. Теория и практика изучения кинетики фазовых и формально аналогичным им превращениях. М.: Издательство МИТХТ, 2015. 246 с.
9. Калмыков В.А., Прохоренко Н.Н., Булычев Э.Ю., Крутов П.В., Громакова А.И. // Тонкие химические технологии. 2015. Т.10. № 5. С. 44–47.
10. Прохоренко Н.Н. Метод натуральных масштабов. Калуга: Изд-во научной литературы Н.Ф. Бочкаревой, 2006. 187 с.
11. Покидько Б.В., Лукин В.А., Булавцев В.В. // Вестник МИТХТ. 2014. Т. 9. № 6. С. 87–94.
12. Казакова Е.А. Гранулирование и охлаждение азотсодержащих удобрений. М.: Химия, 1980. 289 с.
13. Олевский В.М. Технология аммиачной селитры. М.: Химия, 1978. 312 с.
14. Лыков А.В. Теория теплопроводности. М.: Высшая школа, 1967. 593 с.
15. Самарский А.А. Теория разностных схем. М.: Наука, 1983. 616 с.
16. Холин А.Ю. Кристаллизация расплавов бинарных смесей на охлаждаемых поверхностях: дис. ... канд. техн. наук. М.: МИТХТ, 2009. 190 с.
17. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Теоретическая физика: учебное пособие. В 10 т. Т. 6. Гидродинамика. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит., 1988. 736 с.
18. Шлихтинг Г. Теория пограничного слоя. М.: Наука, 1974. 390 с.

References:

1. Taran Yu.A. Design and analysis of melt granulation processes using environment friendly energy-saving schemes: diss. ... Ph.D. Moscow, 2011. 254 p. (in Russ.).
2. Lubov B.Ya. The theory of crystallization in large volumes. Moscow: Nauka Publ., 1975. 256 p. (in Russ.).
3. Melichov I.V. Teoret. osnovy chim. technologii (Theoretical Foundations of Chemical Technology). 1988. V. 22. № 2. P. 168–176. (in Russ.).
4. Frenkel Ya.I. Kinetic Theory of Liquids. Leningrad: Nauka Publ., 1975. 592 p. (in Russ.).
5. Taran Yu.A., Pyinkova T.I., Taran A.L. Vestnik MITHT (Fine Chemical Technologies). 2012. V. 7. № 2. P. 38–42. (in Russ.).
6. Taran Yu.A., Cholin A.Yu. Theoretical Foundations of Chemical Technology. 2011. V. 45. № 2. P. 1–12.
7. Taran A.L., Dolgalyev E.V., Taran Yu.A. Chimihsckaya tekhnologiya (Chemical Technology) 2007. V. 8. № 11. P. 518–524. (in Russ.).
8. Taran Yu.A., Taran A.V. / Ed. by A.L. Taran. Theory and Practice of Studying the Kinetics of Phase and Formally Analogous Transformations. Moscow: MITHT Publ., 2015. 246 p.
9. Kalmykov V.A., Prochorenko N.N., Bulychov E.Yu. [et al.] Tonkiye khimicheskie tekhnologii (Fine Chemical Technologies). 2015. V. 10. № 5. P. 44–47. (in Russ.).
10. Prochorenko N.N. Method of natural scales. Kaluga: Izd. nauchnoi literatury – N.F. Bochkaryeva Publ., 2006. 187 p. (in Russ.).
11. Pokid'ko B.V., Lukin V.A., Bulavtsev V.V. Vestnik MITHT (Fine Chemical Technologies). 2014. V. 9. № 6. P. 87–94. (in Russ.).
12. Kazakova E.A. The granulation and cooling of nitrogen fertilizers. Moscow: Khimiya Publ., 1980. 289 p. (in Russ.).
13. Olevskiy V.M. Technology of ammonium nitrate. Moscow: Khimiya, 1978. 312 p. (in Russ.).
14. Lykov A.V. Theory of thermal conductivity. Moscow: Vysshaya shkola Publ., 1967. 593 p. (in Russ.).
15. Samarskiy A.A. The theory of differential schemes. Moscow: Nauka Publ., 1983. 616 p. (in Russ.).
16. Cholin A.Yu. Crystallization of binary mixtures melts on cooled surfaces: diss. ... Ph.D. Moscow, 2009. 190 p. (in Russ.).
17. Landau L.D., Livshitz E.M. Theoretical Physics. In 10 vol. V. 6. Hydrodynamics. Moscow: Nauka Publ. (Gl. red. fiz.-mat. lit.), 1988. 736 p. (in Russ.).
18. Shlihting G. Boundary layer theory. Moscow: Nauka Publ., 1974. 390 p. (in Russ.).