

Информация о выполнении госбюджетных (кафедральных) тем

Секция: Физика конденсированных сред.

Название приоритетного направления развития науки и техники:

фундаментальные научные исследования по наиболее важным проблемам развития научно-технического, социально-экономического, общественно-политического, человеческого потенциала для обеспечения конкурентоспособности в мире и устойчивого развития общества и государства.

1. Тема НИР: «Развитие физико-химических основ кинетики кристаллизации переохлажденных расплавов и растворов».

2. Руководители НИР: Фролова Светлана Александровна, кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой физики и прикладной химии.

3. Номер государственной регистрации НИР: 0121D000091.

4. Номер учетной карточки заключительного отчета: -

5. Название высшего учебного заведения, научного учреждения: ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры».

6. Срок выполнения: начало – 09.01.2024 г., окончание – 28.12.2024 г.

7. Предмет исследования. Закономерности влияния кинетики зародышеобразования и кристаллизации переохлажденных расплавов на структуру и свойства материалов.

8. Объект исследования. Цветные металлы и сплавы, кристаллогидраты и их смеси, низкомолекулярные органические вещества.

9. Суть процесса исследования. Суть процесса исследования в том, что в литературе отсутствуют систематические исследования относительно влияния зародышеобразования и кинетики кристаллизации переохлажденных расплавов разных веществ на структуру и свойства материалов, которые зависят от условий кристаллизации и влияния разных факторов. Поэтому эта работа направлена на исследования в этом направлении.

10. Основные научные результаты. Выполнен план работы по 4 этапу (2024 г.).

Выполнен план работы по 4 этапу (2024 г.).

Выполнены теоретические и практические исследования по развитию физико-химических основ кинетики зародышеобразования.

Построены диаграммы метастабильного фазового равновесия, которые указывают на наличие термодинамической возможности образования метастабильных фаз в той или иной температурно-концентрационной области. Кроме того, знание положения линий метастабильного равновесия позволяет иметь точку отсчёта для определения движущей силы образования и роста метастабильных фаз, поэтому, желательно знать схему расположения этих линий, т.е. иметь диаграмму метастабильного равновесия, и только потом находить причины их смещения или несоответствия реальных процессов структурообразования.

Установлено, что метастабильное фазовое равновесие подчиняется тем же термодинамическим правилам, которые действуют в случае стабильного равновесия. В частности, температуры и химические потенциалы всех фаз системы при равновесии должны быть равны. Метастабильные диаграммы состояния не содержат каких-либо необычных деталей, за исключением областей вблизи границ метастабильности, где перестаёт существовать барьер зародышеобразования. Если некоторая фаза стабильна на одном участке

диаграммы состояния и становится метастабильной на другом участке, то между двумя такими участками нет никакого разрыва. Пример непрерывного метастабильного продолжения кривых ликвидуса и солидуса ниже температуры эвтектики показан на рис. 1.

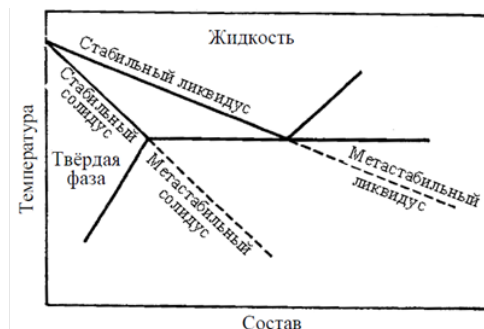


Рис. 1. Часть диаграммы состояния при эвтектической температуре с участками, соответствующими метастабильным жидкой и твёрдой фазам.

Установлено, что при неравновесной кристаллизации происходит смещение границ, разделяющих различные фазовые состояния, по сравнению с их положением на равновесных диаграммах. В основном, это линии солидуса, эвтектические и другие точки. Вместе с тем в определении понятий «неравновесная» кристаллизация и «метастабильная диаграмма» ничего не говорится о наличии предкристаллизационных переохлаждений в сплавах (наподобие таковых у чистых веществ) относительно температур ликвидуса, вызывающих спонтанную кристаллизацию. По определению квазиравновесная кристаллизация (КРК) начинается при температуре ликвидуса T_L и заканчивается при температуре солидуса T_S . Смещение точек солидуса зависит от скорости охлаждения расплава, температурных и концентрационных градиентов. Если последние малы, то система успевает прийти к истинному равновесию. Спонтанная же кристаллизация (СК) не начинается при температуре ликвидуса T_L – она начинается при температурах T_{\min} значительно ниже T_L . Т.е. для такого вида кристаллизации необходимо переохлаждение $\Delta T = T_L - T_{\min}$. Согласно кластерно-коагуляционной модели, пока расплав охлаждается от T_L до T_{\min} в нем возникают зародыши твёрдой фазы за инкубационный период τ_1 . Затем эти зародыши частично коагулируют, создавая начальный объём твёрдой фазы, начиная от которого происходит затвердевание оставшейся части расплава. На начальной стадии СК диффузионные процессы явно не успевают за коагуляционными, причём независимо от скорости охлаждения. В результате коагуляции кластеров-зародышей выделяется достаточное количество теплоты, которое приводит к саморазогреву переохлаждённого объекта. Поскольку время «упущено» на коагуляцию, температура поднимается от T_{\min} до T_X ($T_X < T_L$), и только после этого начинается докристаллизация расплава. Нанесение точек T_{\min} на диаграмму для всех сплавов не означает построение «неравновесной диаграммы состояния». Эти точки образуют границу метастабильного состояния только на момент начала кристаллизации. Знание положения линий, образуемых температурами T_{\min} в одинаковых условиях эксперимента позволяет иметь точки отсчёта для определения движущей силы начальной стадии кристаллизации того или иного сплава.

На рис. 2 приведены диаграммы состояния с границами метастабильности, построенные по экспериментальным данным.

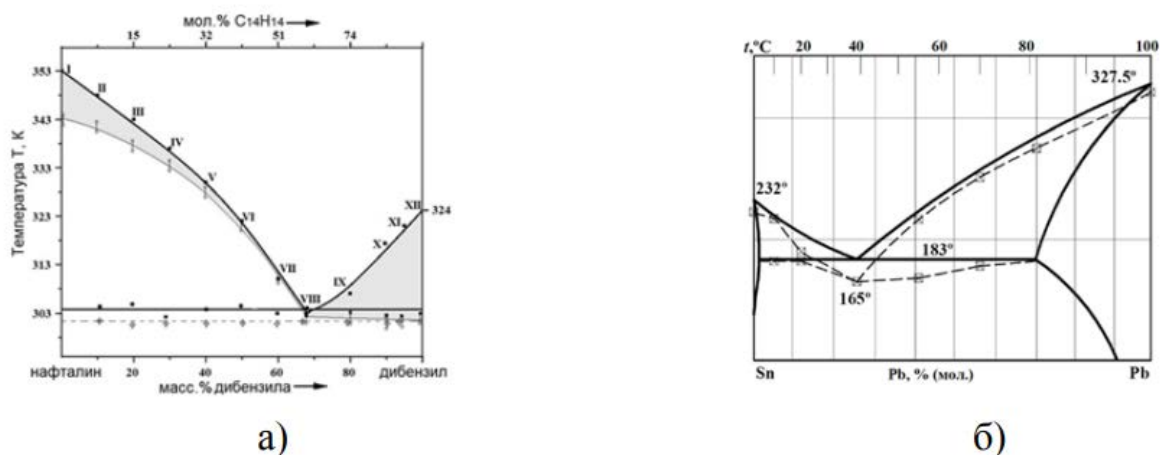


Рис. 2. Диаграммы состояния нафталин-дибензил (а), Sn-Pb (б)

При определении энергетического КПД теплового аккумулятора создана предварительная методика.

Энергоэффективность тепловых аккумуляторов (ТА) с фазопереходным теплоаккумулирующим материалом (ТАМ) определяется т.н. энергетическим КПД:

$$\eta_A = \frac{Q^R - Q_0^R}{Q^Z + Q_0^Z}, \quad (1)$$

где Q^Z – теплота зарядки ТАМ; Q_0^Z – потери теплоты на оболочке капсулы при зарядке;

Q^R – теплота разрядки ТАМ; Q_0^R – потери теплоты на оболочке капсулы при разрядке.

На рис. 3 показана схематическая термограмма условного ТАМ, характеризующая равновесное плавление и равновесную кристаллизацию (РК) при одинаковых скоростях нагревания и охлаждения.

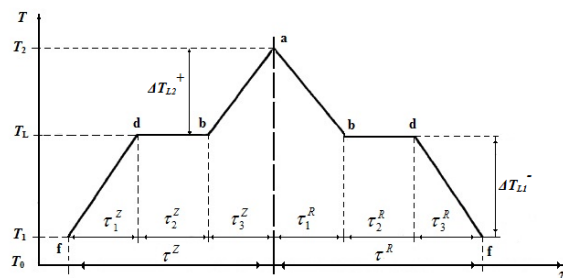


Рис. 3. Схематические термограммы, отражающие процессы зарядки и разрядки ТА при равновесной кристаллизации ТАМ.

На данном рисунке τ_1^Z , τ_2^Z , τ_3^Z – времена нагрева твердой фазы, плавления и нагрева жидкой фазы; τ_1^R , τ_2^R , τ_3^R – времена охлаждения жидкой фазы, равновесной кристаллизации и

охлаждения твердой фазы; τ^Z , τ^R – общие времена зарядки и разрядки: $\tau^Z = \tau_1^Z + \tau_2^Z + \tau_3^Z$, $\tau^R = \tau_1^R + \tau_2^R + \tau_3^R$ при одинаковых скоростях нагревания и охлаждения $\tau^Z = \tau^R$.

Согласно данного рисунка, количество теплоты, аккумулируемое при нагревании ТАМ, равно $Q_A^Z = Q_1^Z + Q_2^Z + Q_3^Z$,

$$\text{или} \quad Q_A^Z = m_A \left[\int_{T_1}^{T_L} c_S(T) dT + \Delta H_{LS} + \int_{T_L}^{T_2} c_L(T) dT \right], \quad (2)$$

где m_A – масса ТАМ; c_S , c_L – удельные теплоемкости ТАМ в областях твердой и жидкой фаз соответственно в интервалах температур от T_1 до T_L и от T_L до T_2 ; T_1 и T_2 – температуры до и после зарядки, ΔH_{LS} и T_L – энтальпия и температура плавления ТАМ.

Количество теплоты, отдаваемое ТАМ в период разрядки (без учета теплотерь), определяется выражением

$$Q_A^R = m_A \left[\int_{T_L}^{T_2} c_L(T) dT + \Delta H_{SL} + \int_{T_1}^{T_L} c_S(T) dT \right], \quad (3)$$

где ΔH_{SL} – энтальпия кристаллизации.

При отсутствии термического гистерезиса, т.е. при равновесном характере как плавления, так и кристаллизации $\Delta H_{LS} = \Delta H_{SL}$.

Потери теплоты ТАМ в капсуле связаны с потерей некоторого количества теплоты Q_0 через оболочку капсулы. Обозначим ее при зарядке через Q_0^Z , а при разрядке через Q_0^R . Если передача теплоты будет осуществляться путем теплопроводности, то можно воспользоваться уравнением Фурье

$$Q_0 = -\chi \frac{dT}{dr} S \tau \quad (4)$$

где τ – время, S – площадь поверхности, через которую осуществляется теплопередача, χ – коэффициент теплопроводности, $\frac{dT}{dr}$ – градиент температуры по толщине слоя оболочки капсулы.

Теплота, расходуемая на нагрев и охлаждение сферической оболочки капсулы, будет равна

$$Q_0 = \int_{r_1}^{r_2} (-\chi S \frac{dT}{dr}) \tau. \quad (5)$$

Примем, что на участке Δr перепад температуры равен $\Delta T = T_1 - T_2$, где T_1 и T_2 температуры соответственно внешней и внутренней поверхностей, а площадь поверхности сферы $S = 4\pi r^2$.

$$\text{Тогда} \quad Q_0 = -4\pi\chi\Delta T \int_{r_1}^{r_2} \frac{r^2}{dr} \quad (6)$$

Следовательно,

$$Q_0 = 4\pi\chi \left(\frac{\Delta T}{\Delta r} \right) r_1 r_2 \tau \quad (7)$$

Допустим, что как при зарядке (Z), так и при разрядке (R) капсулы теплотери одинаковые, тогда $Q_0 = Q_0^Z = Q_0^R$.

КПД «работы» одной капсулы будет равен

$$\eta = \frac{Q^R - 4\pi\chi\left(\frac{\Delta T}{\Delta r}\right)r_1r_2\tau}{Q^Z + 4\pi\chi\left(\frac{\Delta T}{\Delta r}\right)r_1r_2\tau} \quad (8)$$

Из выражения (8) с учетом (2) и (3) следует, что выражение (6) можем записать:

$$\text{в случае зарядки} \quad N^Z = k_A S_A (T_L - T_1), \quad (9)$$

$$\text{в случае разрядки} \quad N^R = k_A S_A (T_2 - T_L). \quad (10)$$

На основании вышеизложенного энергетический КПД ТА с ТАМ запишется в виде

$$\eta_A = \frac{Q^R - k_A S_A (\Delta T^+) \tau^R}{Q^Z + k_A S_A (\Delta T^-) \tau^Z}, \quad (11)$$

где $\Delta T^+ = T_2 - T_L$ – «перегревы», $\Delta T^- = T_L - T_1$ – «переохлаждения».

Методами циклического термического анализа (ЦТА) и дифференциального термического анализа (ДТА) исследован процесс равновесной и неравновесной кристаллизаций химических соединений (интерметаллидов) InBi и In₂Bi, а также их компонентов висмута и индия. Эксперименты проводили в одинаковых условиях.

Исследования соединения In₂Bi показали, что независимо от величины предварительного перегрева ΔT_L^+ до 150 К без изотермической выдержки расплава и с изотермической выдержкой в течение от 5 минут до 4 часов и последующем охлаждении, кристаллизация происходила равновесно при температуре 362 К, что соответствует справочной температуре плавления $T_L=362\text{К}$, а на начальной стадии фиксировалось переохлаждение ΔT_L^- относительно T_L порядка 1,5-2,0 К. Это переохлаждение не изменялось независимо от величины перегрева и увеличения скорости охлаждения расплава на несколько порядков (от 0,002 до 8К/с). Подобная кристаллизация наблюдалась нами и на чистом индии в тех же условиях эксперимента.

Химическое соединение InBi в этих же условиях кристаллизуется иначе. При относительно малых перегревах расплава до $\Delta T_K^+ \sim 4 \div 5$ К и последующем охлаждении кристаллизация InBi, так же, как и In₂Bi, происходила равновесно (РК) без заметного переохлаждения. Достаточно было прогреть расплав до температуры 387-388 К (при $T_L = 383$ К), как кристаллизация сразу меняла свой характер (рис. 1, кривая 3) от равновесной к неравновесно-взрывной (НВК) с предварительным переохлаждением, среднее значение которого составило $\Delta T_L^- \approx 16$ К с разбросом ± 1 К по результатам многочисленных циклов. Таким образом, переход РК \leftrightarrow НВК носил как бы скачкообразный характер зависимости ΔT_L^- от ΔT_L^+ (рис. 4). Величина переохлаждения для InBi не зависела от времени изотермической выдержки расплава до нескольких часов и при изменении скорости охлаждения от 0,002 до 8 К/с. Зависимость ΔT_L^- от ΔT_L^+ для InBi похожа на такую же зависимость для элементарного висмута.

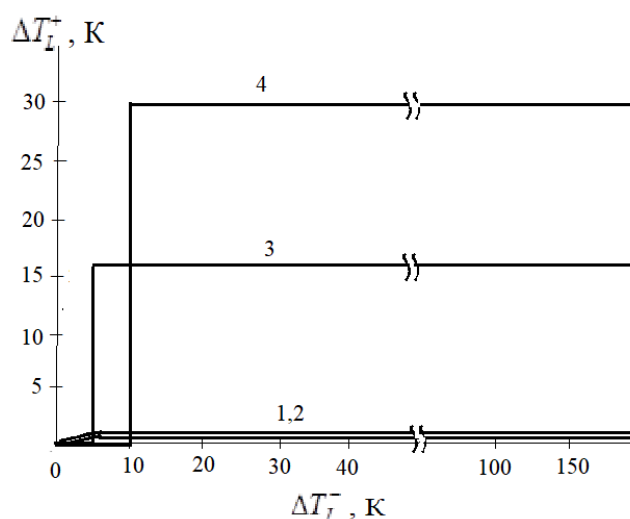


Рис. 4. График зависимости ΔT_L^- от ΔT_L^+ для: 1,2 – In, In₂Bi; 3 – InBi; 4 – Bi

Исследование полимерных материалов дало следующие результаты.

Результаты проведенного термоаналитического исследования межфазных явлений в полимерном покрытии труб для магистральных трубопроводов свидетельствуют о хорошей совместимости фаз на границе их раздела в материале трехслойного покрытия, что даёт основание говорить о его монолитности и долговечности.

При исследовании влияния нанопорошков оксида циркония на свойства эпоксидных композитов предположено, что более высокие значения прочностных характеристик, модуля упругости, работы разрушения и стойкости к истиранию при использовании нанопорошков, полученных при температуре прокаливания 500 °С могут быть связаны как с меньшим размером частиц, так и (что более вероятно) с их большей удельной поверхностью, по сравнению с порошками, полученными при 700 °С.

Проведено системное исследование зависимости динамических механических свойств полимерных материалов на основе смесей эпоксидной смолы с полисульфидным каучуком в зависимости от условий совмещения компонентов (проведение предварительной реакции тиоэтерификации или механическое смешение), содержания каучука и режимов отверждения композиции. Показано, что величина максимума тангенса угла механических потерь, связанного с расстеклованием эпоксидной матрицы, уменьшается по мере увеличения в ней содержания каучука. Термообработка способствует улучшению совместимости компонентов в исследованных композитах.

При исследовании свойств клеевых композиций на основе тирана изменением содержания отвердителя и введением порошковых наполнителей определена возможность регулирования адгезионных, деформационно-прочностных и динамических механических свойств клеевых композиций на основе тiogлицидилового эфира дифенилолпропана (тирана) с помощью изменения содержания отвердителя и введения порошковых наполнителей. Показано, что зависимости адгезионной прочности при сдвиге, прочности при растяжении и сжатии, а также температуры стеклования от содержания отвердителя имеют экстремальный характер. Максимальные значения свойств лежат в области концентраций отвердителя ниже стехиометрического соотношения и существенно смещаются в область более низких концентраций в результате термообработки композитов. Причина такого смещения связана с особенностями химического взаимодействия тиранов с аминными отвердителями. Предположено, что в системах на основе тирана при малых содержаниях отвердителя существенный вклад в формирование комплекса свойств вносит реакция полимеризации дитiogлицидилового эфира. Показано, что введение порошкообразных наполнителей позволяет повысить прочность композитов на основе тиранов без снижения скорости отверждения. Это даёт возможность получать на их основе более дешевые и технологичные композиции для

ремонта и восстановления поврежденных деталей машин и механизмов без использования взрыво- и пожароопасных процессов сварки и пайки.

Проведено системное исследование возможности регулирования адгезионных, деформационно-прочностных и динамических механических свойств клеевых композиций на основе тiogлицидилового эфира дифенилолпропана с помощью порошковых наполнителей. Установлено, что введение порошкообразных наполнителей позволяет повысить когезионную и адгезионную прочность тиранов без снижения скорости отверждения. Это даёт возможность получать на их основе более дешёвые и технологичные композиции для ремонта и восстановления повреждённых деталей машин и механизмов без использования взрыво- и пожароопасных процессов сварки и пайки.

При исследовании возможность регулирования комплекса когезионных и адгезионных свойств эпоксидно-тиоколовых композиций комбинированием продуктов предварительной реакции тиоэтерификации на основе смол разной молекулярной массы и совместным использованием в их составе пластификаторов и разбавителей. Установлено существенное возрастание параметров прочности при растяжении, деформации при разрыве, работы разрушения и адгезионной прочности при смешении продукта реакции тиоэтерификации на основе смолы ЭД-20 со смолой с большей молекулярной массой ЭД-8. Показано, что при замене небольшой части пластификатора ЭДОС моноэпоксидным разбавителем винилокс удастся дополнительно повысить величину адгезионной прочности при сдвиге и прочность при сжатии. Введение в композицию большого количества пылевидного кварца практически не сказывается на величине адгезионной прочности.

Подготовлен промежуточный отчет.

11. Работа над кандидатскими диссертациями.

12. В работе принимали участие 3 студента 1 и 2 курса обучения.

13. Цель и предмет работы.

Основная цель работы – экспериментальные и теоретические исследования кинетики зародышеобразования и массовой кристаллизации расплавов и растворов разных веществ, влияния термической предыстории на параметры равновесной и неравновесной кристаллизации, структуру и свойства материалов.

14. Перечень основных заданий.

Этап 4. 09.01.2024 г.-28.12.2024 г.

Применение кластерно-коагуляционной модели к механизму затвердевания сплавов и к анализу путей их кристаллизации.

Экспериментальные исследования предкристаллизационных переохлаждений кристаллизации смесей кристаллогидратов ($Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ - $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ - $FeSO_4 \cdot 7H_2O$) и системы H_2O - $NaCl$.

Исследование динамики изменения кластерной структуры расплава при образовании твердого раствора и механических смесей. Анализ кластерной структуры бинарного сплава выше и ниже температуры плавления.

Подготовка промежуточного отчета.

15. Реализация заданий работы.

Актуальность работы.

В последнее время кристаллогидраты и их смеси, стали широко использоваться в качестве теплоаккумулирующих материалов на основе фазовых превращений (ФПТАМ), для разработки которых необходимы систематические исследования их основных характеристик (состав смесей, температурные интервалы для работы теплоаккумуляторов (ТА), надежные сведения по условиям образования равновесных и неравновесных диаграмм состояния,

минимальные значения переохлаждений, устойчивость энтальпий плавления при многочисленном термоциклировании и др.)

Важной проблемой в теории кристаллизации вещества в настоящее время является выяснение механизма взаимозависимости этапа зародышеобразования с последующим процессом массовой кристаллизации. Существующая флуктуационная теория не способна объяснить явления взрывной кристаллизации, эффекты поэтапного плавления и кристаллизации, наличия стойких и значительных переохлаждений и пр. Ввиду определенных трудностей прямого наблюдения за начальной стадией формирования кристалла, экспериментальных опытов по кинетике зародышеобразования, динамики развития зародышей, ее морфологии и текстуры, влияния разных дисперсных частиц и др. в настоящее время недостаточно для развития новых теорий кристаллизации.

Для дальнейшего развития теории зародышеобразования, роста кристаллов и массовой кристаллизации необходимо расширять класс исследуемых веществ, усовершенствовать традиционные и разрабатывать новые методики исследований, устанавливать новые закономерности и эффекты при фазовых превращениях, разрабатывать и анализировать неравновесные диаграммы состояния.

Результаты предыдущих наших исследований позволили установить ряд новых уникальных эффектов (скачкообразного перехода от равновесной кристаллизации без переохлаждения к неравновесной кристаллизации с физическим переохлаждением, отсутствие спонтанной кристаллизации в области метастабильного состояния расплава, построение диаграмм состояния сплавов с указанием областей физического переохлаждения, выявление таммановских зависимостей скорости зародышеобразования от переохлаждения при кристаллизации некоторых простых веществ, сплавов и химических соединений, факт уменьшения предкристаллизационного переохлаждения под действием инородных частиц и т.д.), которые содействует управлению структурой и свойствами получаемых материалов после кристаллизации. Вместе с тем имеющихся данных явно недостаточно для построения кластерно-коагуляционной теории кристаллизации.

Основными задачами этапа являлись экспериментальные термографические исследования влияния перегрева расплавов и растворов, времени выдержки выше и ниже температуры фазового превращения, скорости охлаждения, массы образцов и др. на параметры кристаллизации расплавов разных материалов; математическая обработка экспериментальных данных; исследование структуры и свойств материалов.

16. Основные научные результаты:

- Теоретически исследован процесс кинетики кристаллизации с помощью кластерно-коагуляционной модели. Предположено, что при неравновесной кристаллизации происходит смещение границ, разделяющих различные фазовые состояния, по сравнению с их положением на равновесных диаграммах. В основном это линии солидуса, эвтектические и другие точки. Вместе с тем в определении понятий «неравновесная» кристаллизация и «метастабильная диаграмма» ничего не говорится о наличии предкристаллизационных переохлаждений в сплавах (наподобие таковых у чистых веществ) относительно температур ликвидуса, вызывающих спонтанную кристаллизацию. По определению КРК начинается при температуре ликвидуса T_L и заканчивается при температуре солидуса T_S . Смещение точек солидуса зависит от скорости охлаждения расплава, температурных и концентрационных градиентов. Если последние малы, то система успевает прийти к истинному равновесию. Спонтанная же кристаллизация не начинается при температуре ликвидуса T_L – она начинается при температурах T_{\min} значительно ниже T_L . Т.е. для такого вида кристаллизации необходимо переохлаждение $\Delta T = T_L - T_{\min}$. Согласно кластерно-коагуляционной модели, пока расплав охлаждается от T_L до T_{\min} в нем возникают зародыши твёрдой фазы за

инкубационный период τ_1 . Затем эти зародыши частично коагулируют, создавая начальный объём твёрдой фазы, начиная от которого происходит затвердевание оставшейся части расплава. На начальной стадии СК диффузионные процессы явно не успевают за коагуляционными, причём независимо от скорости охлаждения. В результате коагуляции кластеров-зародышей выделяется достаточное количество теплоты, которое приводит к саморазогреву переохлаждённого объекта. Поскольку время «упущено» на коагуляцию, температура поднимается от T_{\min} до T_X ($T_X < T_L$), и только после этого начинается докристаллизация расплава. Нанесение точек T_{\min} на диаграмму для всех сплавов не означает построение «неравновесной диаграммы состояния». Эти точки образуют границу метастабильного состояния только на момент начала кристаллизации. Знание положения линий, образуемых температурами T_{\min} в одинаковых условиях эксперимента позволяет иметь точки отсчёта для определения движущей силы начальной стадии кристаллизации того или иного сплава.

- Изложена методика расчета энергетического КПД теплоаккумулятора. Установлено, что потери теплоты ТАМ в капсуле связаны с потерей некоторого количества теплоты Q_0 через оболочку капсулы. Обозначим ее при зарядке через Q_0^Z , а при разрядке через Q_0^R . На основании вышеизложенного энергетический КПД ТА с ТАМ запишется в виде

$$\eta_A = \frac{Q^R - k_A S_A (\Delta T^+) \tau^R}{Q^Z + k_A S_A (\Delta T^-) \tau^Z}, \quad (11)$$

где $\Delta T^+ = T_2 - T_L$ – «перегревы», $\Delta T^- = T_L - T_1$ – «переохлаждения».

- Методами циклического и дифференциального термического анализа изучены особенности кристаллизации химических соединений In_2Bi и InBi . Установлено, что химическое соединение In_2Bi при кристаллизации ведет себя как индий, т.е. независимо от предварительного перегрева и времени изотермической выдержки расплава до четырех часов кристаллизуется равновесно с незначительным предкристаллизационным переохлаждением $\approx 1,5\text{-}2$ К. А химическое соединение при кристаллизации ведет себя как висмут. Обнаружена температура критического перегрева ΔT_K^+ расплава, при охлаждении от которой кристаллизация носит равновесный характер (РК), а при охлаждении от температур выше ΔT_K^+ кристаллизация носит взрывной характер (НВК) из области переохлажденного состояния. Т.е. зависимость перегрева расплава ΔT_L^+ от переохлаждения ΔT_L^- является скачкообразной. Результаты экспериментов трактуются с точки зрения кластерно-коагуляционной модели кристаллизации расплава.

- Предположено, что влияние нанопорошков оксида циркония на свойства эпоксидных композитов дает более высокие значения прочностных характеристик, модуля упругости, работы разрушения и стойкости к истиранию при использовании нанопорошков, полученных при температуре прокаливания 500°C могут быть связаны как с меньшим размером частиц, так и (что более вероятно) с их большей удельной поверхностью, по сравнению с порошками, полученными при 700°C .

- Системное исследование зависимости динамических механических свойств полимерных материалов на основе смесей эпоксидной смолы с полисульфидным каучуком от условий совмещения компонентов (проведение предварительной реакции тиоэтерификации или механическое смешение), содержания каучука и режимов отверждения композиции показало, что величина максимума тангенса угла механических потерь, связанного с расстеклованием эпоксидной матрицы, уменьшается по мере увеличения в ней содержания каучука.

- Показано, что зависимости адгезионной прочности при сдвиге, прочности при растяжении и сжатии, а также температуры стеклования от содержания отвердителя имеют экстремальный характер. Максимальные значения свойств лежат в области концентраций отвердителя ниже стехиометрического соотношения и существенно смещаются в область более

низких концентраций в результате термообработки композитов. Причина такого смещения связана с особенностями химического взаимодействия тиранов с аминными отвердителями.

- Установлено, что введение порошкообразных наполнителей позволяет повысить когезионную и адгезионную прочность тиранов без снижения скорости отверждения. Это даёт возможность получать на их основе более дешёвые и технологичные композиции для ремонта и восстановления повреждённых деталей машин и механизмов без использования взрыво- и пожароопасных процессов сварки и пайки.

- Показано, что при замене небольшой части пластификатора ЭДОС моноэпоксидным разбавителем винилокс удастся дополнительно повысить величину адгезионной прочности при сдвиге и прочность при сжатии. Введение в композицию большого количества пылевидного кварца практически не сказывается на величине адгезионной прочности.

- Подготовлен промежуточный отчет.
- Результаты работы опубликованы в 13 научных работах, из них: 1 монография, 10 статей, 2 тезисов докладов, апробированы на 5 международных конференциях.
- В рамках научно-исследовательской работы принимали участие 3 студента.

17. Преимущество этой работы над другими имеющимися аналогами заключается в том, что в литературе отсутствуют: систематические экспериментальные исследования кинетики кристаллизации переохлажденных расплавов и влияния внешних действий на параметры кристаллизации элементарных веществ, сплавов, химических соединений, кристаллогидратов, низкомолекулярных веществ и т.п. Из-за отсутствия системных исследований влияния разных факторов на кинетику кристаллизации, литературные данные по этой проблеме содержат много разногласий, которые не дают дальнейшего развития теории кристаллизации из переохлажденного состояния и получении надежных экспериментальных средств влияния на структуру и свойства изделий. Современная теория не способна объяснить явления взрывной кристаллизации, эффекты поэтапного плавления и кристаллизации, наличия устойчивых и значительных переохлаждений, влияния внешних воздействий на зародышеобразование при кристаллизации переохлажденных расплавов и др. Центральный вопрос в теории кристаллизации вещества (механизм формирования зародышей в расплаве) порой остается не выясненным, а существующие представление о зародышеобразовании достаточно дискуссионно. Ввиду определенных трудностей прямого наблюдения за начальной стадией формирования кристалла, экспериментальных опытов по кинетике зародышеобразования, динамики развития зародышей, ее морфологии и текстуры в настоящее время явным образом недостаточно для развития новых теорий кристаллизации.

18. Практическая ценность.

Практическое значение полученных результатов работы заключается в том, что проведенные исследования и выявленные эффекты позволят существенным образом управлять структурой и свойствами разных веществ.

Получен большой теоретический материал по измерению параметров кристаллизации, который интересен для дальнейшего развития теории и практики кристаллизации вещества, о физико-химической природе расплавов, углубление понимания взаимосвязи параметров кристаллизации со структурой и свойствами полученных кристаллов. Результаты работы планируется использовать в научно-исследовательских институтах и производстве.

19. Ценность результатов для учебно-научной работы.

Некоторые результаты работы введены в учебный процесс таких курсов, как «Технология конструкционных материалов», «Материаловедение», «Физико-химическое материаловедение», «Физика» (используются в лекционном курсе, лекционных демонстрациях, лабораторных работах). Например, разработаны лабораторные работы «Измерение

электропроводности в кристаллогидратах при плавлении и кристаллизации», «Определение параметров кристаллизации растворов методом оптической микроскопии» и т.д.

Результаты работы докладывались на научных семинарах кафедры, на 7 международных конференциях различного уровня и были опубликованы в научных журналах. Результаты работы за 2023 г. были рассмотрены и утверждены на заседании кафедры ФФМ 15.12.2023 г, протокол № 4.

В выполнении этой работы принимают участие студенты. Вместе со студентами опубликовано 5 научных работ и доложены на 4 международных конференциях.

20. Перечень разработанной документации и образцов.

1. Аннотированный отчет за второй этап работы.
2. Методические указания к лабораторным работам.

21. Перечень научных публикаций, докладов на конференциях, семинарах.

п/п	Название	Вид работы	Выходные данные	Авторы
1	Термодинамика и кинетика кристаллизации водных растворов неорганических солей и кристаллогидратов	Монография	Макеевка: ФГБОУ ВО «ДОННАСА». – 2024. – 305 с.	О.В. Соболев, А.Ю. Соболев
2	Влияние критического перегрева расплавов на вид кристаллизации	статья	Металлы. – Москва. – 2024 г. – № 3. – С. 1-4. ISSN (PRINT) : 0869-5733	Фролова С.А., Соболев О.В., Покинтелица Е.А., Савенков Н.В.
3	Регулирование свойств клеевых композиций на основе тиирана изменением содержания отвердителя и введением порошковых наполнителей	статья	Клеи. Герметики. Технологии. – Москва – 2024. №6. – С. 2-10. DOI: 10.31044/1813-7008-2024-0-6-2-10.	Кочергин Ю.С., Самойлова Е.Э.
4	Процесс кристаллизации соединений InBi и In ₂ Bi	статья	Первый шаг в науку: Материалы студенческой открытой интернет-конференции. – Горловка: АДИ . – Ч. 2. – 2024.– С. 16-19.	Балычев И.Н., Фролова С.А.
5	Метастабильное фазовое равновесие	тезисы	Химическая термодинамика и кинетика: Сборник материалов Четырнадцатой Всероссийской научной конференции с международным участием. – Тверь: Тверской государственный университет. –13.05 – 17.05.2024. – С.294-295. ISBN 978-5-7609-1127-8.	Соболев О.В., Фролова С.А., Покинтелица Е.А., Тарасевич В.А.
6	ANALYSIS OF THE NONEQUILIBRIUM STATE DIAGRAM IN THE DIPHENYL – DIBENZYL SYSTEM	тезисы	XXIV International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2024). – Иваново. Россия. – 2024. – С. 135.	S.A. Frolova, E.A. Pokintelitsa, O.V.Sobol.

7	Термоаналитическое исследование межфазных явлений в полимерном покрытии труб для магистральных трубопроводов		Химическая термодинамика и кинетика: Сборник материалов Четырнадцатой Всероссийской научной конференции с международным участием. – Тверь: Тверской государственный университет. –13.05 – 17.05.2024. – С.189-190. ISBN 978-5-7609-1127-8.	Е.Э.Самойлова, Ю.С. Кочергин
8	Влияние нанопорошков оксида циркония на свойства эпоксидных композитов		Химическая термодинамика и кинетика: Сборник материалов Четырнадцатой Всероссийской научной конференции с международным участием. – Тверь: Тверской государственный университет. –13.05 – 17.05.2024. – С.191-192. ISBN 978-5-7609-1127-8.	Е.Э.Самойлова, Ю.С. Кочергин
9	Методика определения энергетического ПКД теплового аккумулятора с ФПТАМ	статья	СОВРЕМЕННОЕ СТРОИТЕЛЬСТВО И АРХИТЕКТУРА. ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ: Материалы XV Международной научно-практической конференции, Бендеры. –2024. – С. 108-111.	Соболь О. В., Миськевич А. С., Свириденко С. А.
10	Динамические механические свойства эпоксидно-тиоколовых композиций	статья	Инновационные перспективы развития Приазовья: Сборник тезисов докладов II Региональной научно-практической конференции. – Мариуполь: ФГБОУ ВО «Приазовский Государственный	Е.Э.Самойлова, Ю.С. Кочергин

			Технический Университет», 2024. – Т.1. С. 462-465.	
11	Исследование процессов плавления и кристаллизации в системе Se-S	статья	Макеевка: Вестник ДОННАСА. Современные строительные материалы. – Вып. 2024-1 (165). – С. 123-133. ISSN 25192817 online	Фролова С.А., Соболь О.В., Покинтелица Е.А., Лошакова В.М., Жарикова О.В.
12	Разработка мероприятий по увеличению запаса хода электробусов установкой системы терморегуляции на основе фазопереходных теплоаккумулирующих материалов	статья	Научный рецензируемый журнал "Вестник СибАДИ". – Омск. – № 21(1). – С. 62-73. https://doi.org/10.26518/2071-7296-2024-21-1-62-73 . EDN: <u>ETMKHH</u>	Горожанкин С.А., Савенков Н.В., Соболь О.В., Моржухин А.М.
13	Влияние генеративных нейросетей на образовательные результаты будущих инженеров-строителей	статья	Информатизация образования и методика электронного обучения: цифровые технологии в образовании: Материалы VIII Международной научной конференции. В 4-х частях. – Красноярск. – 2024. – С. 294-296. РИНЦ.	Ташкинов Ю.А., Жарикова О.В., Лошакова В.М., Соболь О.В.

22. Основные выводы.

1. Согласно кластерно-коагуляционной модели, пока расплав охлаждается от T_L до T_{\min} в нем возникают зародыши твёрдой фазы за инкубационный период τ_1 . Затем эти зародыши частично коагулируют, создавая начальный объём твёрдой фазы, начиная от которого происходит затвердевание оставшейся части расплава. На начальной стадии СК диффузионные процессы явно не успевают за коагуляционными, причём независимо от скорости охлаждения. В результате коагуляции кластеров-зародышей выделяется достаточное количество теплоты, которое приводит к саморазогреву переохлаждённого объекта. Поскольку время «упущено» на коагуляцию, температура поднимается от T_{\min} до T_X ($T_X < T_L$), и только после этого начинается докристаллизация расплава.
2. Описана методика определения энергоэффективности тепловых аккумуляторов (ТА) с фазопереходным теплоаккумулирующим материалом (ТАМ) определяется т.н. энергетическим КПД.

3. Установлено, что химическое соединение In_2Bi при кристаллизации ведет себя как индий, т.е. независимо от предварительного перегрева и времени изотермической выдержки расплава до четырех часов кристаллизуется равновесно с незначительным предкристаллизационным переохлаждением $\approx 1,5\text{-}2\text{ K}$. А химическое соединение при кристаллизации ведет себя как висмут. Обнаружена температура критического перегрева ΔT_K^+ расплава, при охлаждении от которой кристаллизация носит равновесный характер (РК), а при охлаждении от температур выше ΔT_K^+ кристаллизация носит взрывной характер (НВК) из области переохлажденного состояния. Т.е. зависимость перегрева расплава ΔT_L^+ от переохлаждения ΔT_L^- является скачкообразной.
4. Установлено, что влияние нанопорошков оксида циркония на свойства эпоксидных композитов дает более высокие значения прочностных характеристик, модуля упругости, работы разрушения и стойкости к истиранию при использовании нанопорошков, полученных при температуре прокаливания $500\text{ }^\circ\text{C}$ могут быть связаны как с меньшим размером частиц, так и (что более вероятно) с их большей удельной поверхностью, по сравнению с порошками, полученными при $700\text{ }^\circ\text{C}$.
5. Установлено, что введение порошкообразных наполнителей позволяет повысить когезионную и адгезионную прочность тиранов без снижения скорости отверждения.

Список научных работ, опубликованных и принятых редакциями в печать в 2024 году в зарубежных изданиях, которые имеют импакт-фактор

№ п/ п	Авторы	Название работы	Название издания, в котором опубликована работа	Том, номер (выпуск, первая, последняя страницы работы)
1	Фролова С.А., Соболь О.В., Покинтелица Е.А., Савенков Н.В.	Влияние критического перегрева расплавов на вид кристаллизации	Металлы. – Москва. – 2024. ISSN (PRINT) : 0869-5733.	№ 3. –С. 1-4. Scopus
2	Кочергин Ю.С., Самойлова Е.Э.	Регулирование свойств клеевых композиций на основе тиирана изменением содержания отвердителя и введением порошковых наполнителей	Клеи. Герметики. Технологии. – Москва. DOI: 10.31044/1813-7008-2024-0-6-2-10.	2024. – № 6. – С. 2-10. RSCI

Сведения о научно-исследовательской работе и инновационной деятельности студентов, молодых ученых

Основные данные

Количество студентов, принимающих участие в научных исследованиях	Количество молодых ученых, работающих в учреждении	Количество молодых ученых, остающихся работать в учреждении после окончания аспирантуры
3	1	-

Участие студентов в НИР

всего	в т.ч. с опл.	х/т	г/т	каф./т
3	-	-	-	2

Публикации студентов / студентов с преподавателями / студентов под руководством преподавателей

№ п/п	Авторы	Название работы	Название издания, в котором опубликована работа	Том, номер (выпуск, первая-последняя страницы работы)
1	Соболь О.В., Фролова С.А., Покинтелица Е.А., Тарасевич В.А.	Метастабильное фазовое равновесие	Химическая термодинамика и кинетика: Сборник материалов Четырнадцатой Всероссийской научной конференции с международным участием.	Тверь: Тверской государственный университет. – 13.05 – 17.05.2024. – С.294-295. ISBN 978-5-7609-1127-8.
2	Соболь О. В., Миськевич А. С., Свириденко С. А.	Методика определения энергетического ПКД теплового аккумулятора с ФПТАМ	СОВРЕМЕННОЕ СТРОИТЕЛЬСТВО И АРХИТЕКТУРА. ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ: Материалы XV Международной научно-практической конференции.	Бендеры. –2024. – С. 108-111.
3	Балычев И.Н., Фролова С.А.	Способы повышения топливной экономичности автомобилей	Сборник научных трудов X республ. конференции молодых ученых, аспирантов, студентов «Научно-технические достижения студентов, аспирантов, молодых ученых строительно-архитектурной области». Ч. 1: Фундаментальные науки.	Макеевка: ФГБОУ ВО «ДонНАСА». – 2024. – С. 450-456.
4	Дунайцев И.Н., Фролова С.А.	Трансмиссия и ходовая часть автомобиля	Сборник научных трудов X республ. конференции молодых ученых, аспирантов, студентов «Научно-технические достижения студентов, аспирантов, молодых ученых строительно-архитектурной области». Ч. 1: Фундаментальные науки.	Макеевка: ФГБОУ ВО «ДонНАСА». – 2024. – С. 457-460.
5	Тарасевич В.А., Фролова С.А.	Анализ поршневой группы ДВС	Сборник научных трудов X республ. конференции молодых ученых, аспирантов, студентов «Научно-технические	Макеевка: ФГБОУ ВО «ДонНАСА». – 2024. – С. 440-449.

			достижения студентов, аспирантов, молодых ученых строительно-архитектурной области». Ч. 1: Фундаментальные науки.	
6	Костровский М.О., Фролова С.А.	Производство колесных дисков	Сборник научных трудов X республ. конференции молодых ученых, аспирантов, студентов «Научно-технические достижения студентов, аспирантов, молодых ученых строительно-архитектурной области». Ч. 1: Фундаментальные науки.	Макеевка: ФГБОУ ВО «ДонНАСА». – 2024. – С. 461-468.
7	Жарук В.И., Самойлова Е.Э.	Роль азота в питании растений	Сборник научных трудов X республ. конференции молодых ученых, аспирантов, студентов «Научно-технические достижения студентов, аспирантов, молодых ученых строительно-архитектурной области». Ч. 1: Фундаментальные науки.	Макеевка: ФГБОУ ВО «ДонНАСА». – 2024. – С. 235-249.
8	Комков, Е.Э., Самойлова Е.Э.	Выбор и обоснование технологической схемы обработки бытовых сточных вод	Сборник научных трудов X республ. конференции молодых ученых, аспирантов, студентов «Научно-технические достижения студентов, аспирантов, молодых ученых строительно-архитектурной области». Ч. 1: Фундаментальные науки.	Макеевка: ФГБОУ ВО «ДонНАСА». – 2024. – С. 407-413.
9	Васькевич, Ю.А., Самойлова Е.Э.	Обращение с промышленными отходами в Донецкой Народной Республике Российской Федерации	Сборник научных трудов X республ. конференции молодых ученых, аспирантов, студентов «Научно-технические достижения студентов, аспирантов, молодых ученых строительно-архитектурной области». Ч. 1: Фундаментальные науки.	Макеевка: ФГБОУ ВО «ДонНАСА». – 2024. – С. 321-326.
10	Кондратьева, С.А., Самойлова	Чайный гриб и его химико-	Сборник научных трудов X республ. конференции молодых ученых,	Макеевка: ФГБОУ ВО «ДонНАСА». –

	Е.Э.	биологические особенности	аспирантов, студентов «Научно-технические достижения студентов, аспирантов, молодых ученых строительно-архитектурной области». Ч. 1: Фундаментальные науки.	2024. – С. 418-423.
11	Моисейчик, О.С., Самойлова Е.Э.	Канализационные очистные сооружения (КОС)	Сборник научных трудов X республ. конференции молодых ученых, аспирантов, студентов «Научно-технические достижения студентов, аспирантов, молодых ученых строительно-архитектурной области». Ч. 1: Фундаментальные науки.	Макеевка: ФГБОУ ВО «ДонНАСА». – 2024. – С. 284-292.
12	Шевченко Д.Я, Соболев О.В.	Кондуктометрическое определение удельной электрической проводимости общей минерализации природных вод	Сборник научных трудов X республ. конференции молодых ученых, аспирантов, студентов «Научно-технические достижения студентов, аспирантов, молодых ученых строительно-архитектурной области». Ч. 1: Фундаментальные науки.	Макеевка: ФГБОУ ВО «ДонНАСА». – 2024. – С. 198-205.
13	Шарака Д.И., Соболев О.В.	Подвески на внедорожниках и пикапах	Сборник научных трудов X республ. конференции молодых ученых, аспирантов, студентов «Научно-технические достижения студентов, аспирантов, молодых ученых строительно-архитектурной области». Ч. 1: Фундаментальные науки.	Макеевка: ФГБОУ ВО «ДонНАСА». – 2024. – С. 227-234.
14	Авраменко М.М., Соболев О.В.	Развитие вентиляции зданий и сооружений	Сборник научных трудов X республ. конференции молодых ученых, аспирантов, студентов «Научно-технические достижения студентов, аспирантов, молодых ученых строительно-архитектурной области». Ч. 1: Фундаментальные науки.	Макеевка: ФГБОУ ВО «ДонНАСА». – 2024. – С. 249-257.
15	Задорожный	Условия среды	Сборник научных трудов	Макеевка:

	И.С., Соболев О.В.	обитания микроорганизмов питьевых и сточных вод	X республ. конференции молодых ученых, аспирантов, студентов «Научно-технические достижения студентов, аспирантов, молодых ученых строительно- архитектурной области». Ч. 1: Фундаментальные науки.	ФГБОУ ВО «ДонНАСА». – 2024. – С. 301- 309.
16	Липовая Д.А., Соболев О.В.	Анализ влияния вентиляции на качество воздуха и здоровье людей в зданиях	Сборник научных трудов X республ. конференции молодых ученых, аспирантов, студентов «Научно-технические достижения студентов, аспирантов, молодых ученых строительно- архитектурной области». Ч. 1: Фундаментальные науки.	Макеевка: ФГБОУ ВО «ДонНАСА». – 2024. – С. 394- 401.
17	Янушевская В.Р., Покинтелица Е.А.	Джулиус Рюберт Оппенгеймер – «Разрушитель миров»	Сборник научных трудов X республ. конференции молодых ученых, аспирантов, студентов «Научно-технические достижения студентов, аспирантов, молодых ученых строительно- архитектурной области». Ч. 1: Фундаментальные науки.	Макеевка: ФГБОУ ВО «ДонНАСА». – 2024. – С. 266- 272.
18	Беляев В.Н., Покинтелица Е.А.	Лазерные системы в космосе	Сборник научных трудов X республ. конференции молодых ученых, аспирантов, студентов «Научно-технические достижения студентов, аспирантов, молодых ученых строительно- архитектурной области». Ч. 1: Фундаментальные науки.	Макеевка: ФГБОУ ВО «ДонНАСА». – 2024. – С. 292- 300.
19	Балакай М.А., Покинтелица Е.А.	Плазма как четвертое агрегатное состояние вещества	Сборник научных трудов X республ. конференции молодых ученых, аспирантов, студентов «Научно-технические достижения студентов, аспирантов, молодых ученых строительно- архитектурной области». Ч. 1: Фундаментальные	Макеевка: ФГБОУ ВО «ДонНАСА». – 2024. – С. 316- 320.

			науки.	
20	Гринь О.А., Покинтелица Е.А.	Альтернативные источники энергии	Сборник научных трудов X республ. конференции молодых ученых, аспирантов, студентов «Научно-технические достижения студентов, аспирантов, молодых ученых строительно- архитектурной области». Ч. 1: Фундаментальные науки.	Макеевка: ФГБОУ ВО «ДонНАСА». – 2024. – С. 236- 333.
21	Морозюк В.А., Покинтелица Е.А.	Медицинская тепловизионная диагностика	Сборник научных трудов X республ. конференции молодых ученых, аспирантов, студентов «Научно-технические достижения студентов, аспирантов, молодых ученых строительно- архитектурной области». Ч. 1: Фундаментальные науки.	Макеевка: ФГБОУ ВО «ДонНАСА». – 2024. – С. 339- 344.
22	Пирожкова А.А., Покинтелица Е.А.	Оптические иллюзии	Сборник научных трудов X республ. конференции молодых ученых, аспирантов, студентов «Научно-технические достижения студентов, аспирантов, молодых ученых строительно- архитектурной области». Ч. 1: Фундаментальные науки.	Макеевка: ФГБОУ ВО «ДонНАСА». – 2024. – С. 354- 359.
23	Кораблёва В.С., Покинтелица Е.А.	Автоматизация процесса электронно- лучевой сварки деталей из разнородных сплавов	Сборник научных трудов X республ. конференции молодых ученых, аспирантов, студентов «Научно-технические достижения студентов, аспирантов, молодых ученых строительно- архитектурной области». Ч. 1: Фундаментальные науки.	Макеевка: ФГБОУ ВО «ДонНАСА». – 2024. – С. 465- 469.

Участие в конференциях других вузов (организаций)

№ п/п	Авторы	Название доклада	Данные о конференции (название, дата и место проведения)	Статус конференции
-------	--------	------------------	---	-----------------------

1	Балычев И.Н., Фролова С.А.	Процесс кристаллизации соединений InBi И In ₂ Bi	Первый шаг в науку: Материалы студенческой открытой интернет- конференции. – Горловка: АДИ . – Ч. 2. – 2024.– С. 16- 19.	студенческая открытая интернет- конференция
---	-------------------------------	--	--	--

**Информация о научной и научно-технической деятельности, которая осуществлялась
совместно с научными учреждениями ДНР**

Название организации	Номер договора о сотрудничестве	Сроки выполнения	Ответственный	Информация о выполнении
Университет «Дубна», г. Дубна	13-38У	31.03.2023- 31.03.2028	Доц. Соболев О.В.	Проведены совместные экспериментальные исследования влияния термической предыстории на кинетику кристаллизации предполагаемых тепло- и холодоаккумулирующих материалов. Опубликованы статьи в соавторстве.

Развитие материально-технической базы для проведения научных исследований

№ п/п	Название прибора и его марка, фирма-производитель, страна происхождения	Использование прибора в разрезе научной тематики, которая выполняется кафедрой	Стоимость (руб.)
	нет	нет	нет