



**НИУ МГСУ  
ДОННАСА – филиал НИУ МГСУ**



**Согласовано:**

Директор управления  
научно-исследовательской  
деятельности и инновации

\_\_\_\_\_ В.Ф. Мущанов  
«\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2025 г.

**Утверждаю:**

Директор ДОННАСА –  
Филиала НИУ МГСУ

\_\_\_\_\_ Н.М. Зайченко  
«\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2025 г.

**Отчет о научной работе кафедры**

**за 2025 год**

Зав. кафедрой \_\_\_\_\_ Фролова С.А. \_\_\_\_\_  
Подпись \_\_\_\_\_ ФИО

**Утверждено на заседании кафедры «Физика и прикладная химия»**  
название

«28» ноября 2025 г., протокол № 2

Макеевка 2025

## 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 ученого заведения, научного учреждения:** ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры».

**6. Срок выполнения:** начало –09.01.2025 г., окончание – 28.12.2025 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 являлось проведение теоретических и экспериментальных исследований влияния термообработки расплавов и растворов на кинетику кристаллизации различных веществ. 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 5 этапу (2025 г.).

Выполнен план работы по 5 этапу (2025 г.).

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

Проведены комплекс экспериментов влияния термической предыстории расплава и раствора на вид кристаллизации и величину предкристаллизационного переохлаждения для металлов, сплавов, кристаллогидратов солей натрия, низкомолекулярных органических веществ.

Введены понятия энталпий зародышеобразования  $\Delta H_{nucl}$ , коагуляции зародышей  $\Delta H_{coag}$  и изотермической докристаллизации  $\Delta H_{cont}$ . Для каждого этапа предложены уравнения для расчетов степени зародышеобразования  $\eta_1$ , образования кристаллической фазы  $\eta_2$  при коагуляции зародышей и затвердевания оставшейся части расплава  $\eta_3$ .

Проанализирован термический гистерезис первого рода ТГ-І. При ТГ-І общая энталпия при неравновесной кристаллизации состоит из трех составляющих (энталпий  $\Delta H_1$  зародышеобразования,  $\Delta H_2$  коагуляции зародышей и  $\Delta H_3$  докристаллизации оставшейся части

жидкости), которые в сумме дают значение общей энталпии  $\Delta H_{SL}$  затвердевания  $\Delta H_{SL} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$  (рисунок 3.5). Расчеты для той же воды показывают, что суммарная энталпия кристаллизации  $\Delta H_{SL}$  при ТГ-І примерно совпадает как с энталпийей плавления  $\Delta H_{LS}$ , так и с энталпийей равновесной кристаллизации.

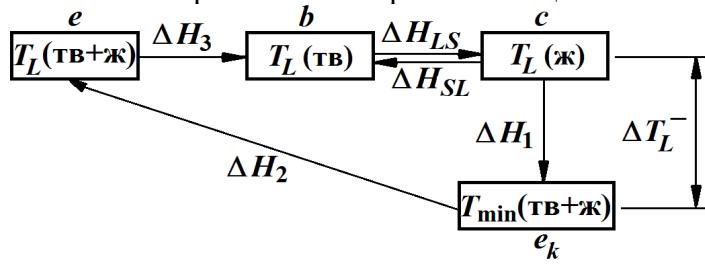


Рисунок 1 – Схема изменения энталпий при формировании ТГ-І

Гистерезис ТГ-І, когда равновесная кристаллизация происходит при постоянной температуре  $T_S < T_L$ .

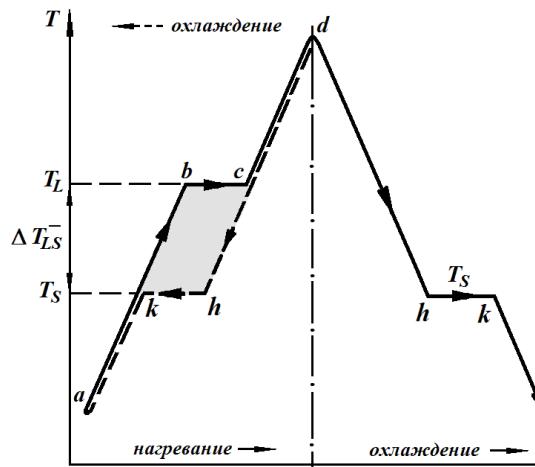


Рисунок 2, а – Схематическая термограмма, характеризующая термический гистерезис второго рода

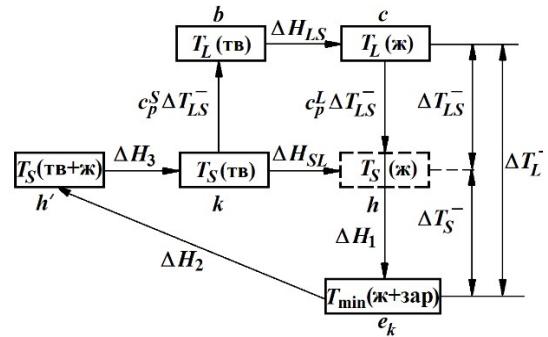


Рисунок 2, б – Схема изменения энталпий плавления и кристаллизации при ТГ-І, ТГ-ІІ и комбинированном гистерезисе

## Гистерезис ТГ-І при неравнорвесно-взрывной кристаллизации.

Установлено, что при образовании зародышей жидкой фазы при плавлении и зародышей кристаллов при кристаллизации, имеет место гистерезисный эффект, связанный с дефектами кристалла. Наличие дефектов в кристалле «облегчает» их плавление, а для образования кристалла с дефектами и их удержания в зародыше требуется дополнительная энергия, что затрудняет и задерживает процесс формирования реальных кристаллов.

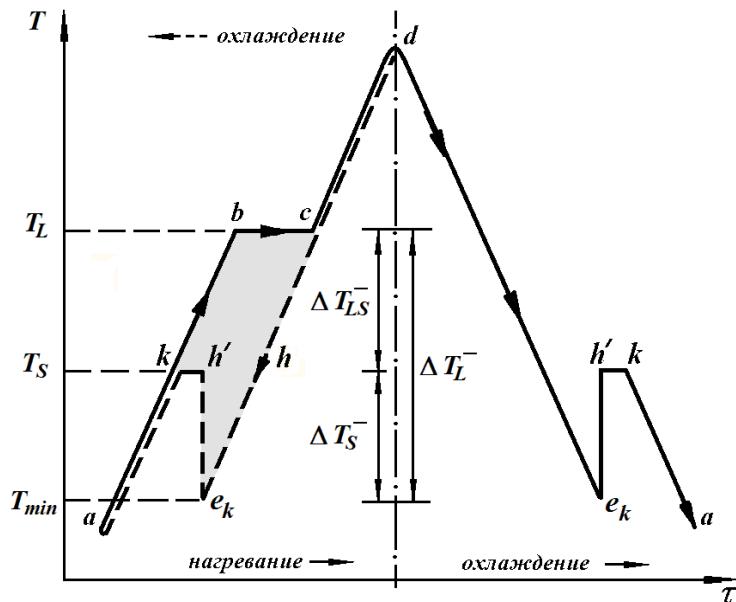


Рисунок 3 - Термограммы, характеризующие комбинированный гистерезис, на основе ТГ-І и ТГ-ІІ

На основании данных кристаллизации сплавов системы Bi-Sb, рассчитанных размеров критических зародышей, работы их образования, построена кривая зависимости степени переохлаждения  $\Delta T^-$  от концентрации сплавов в системе Bi-Sb, имеющая вид кривой с минимумом для сплава  $0,6Bi + 0,4Sb$  (рисунок 4, кривая 1).

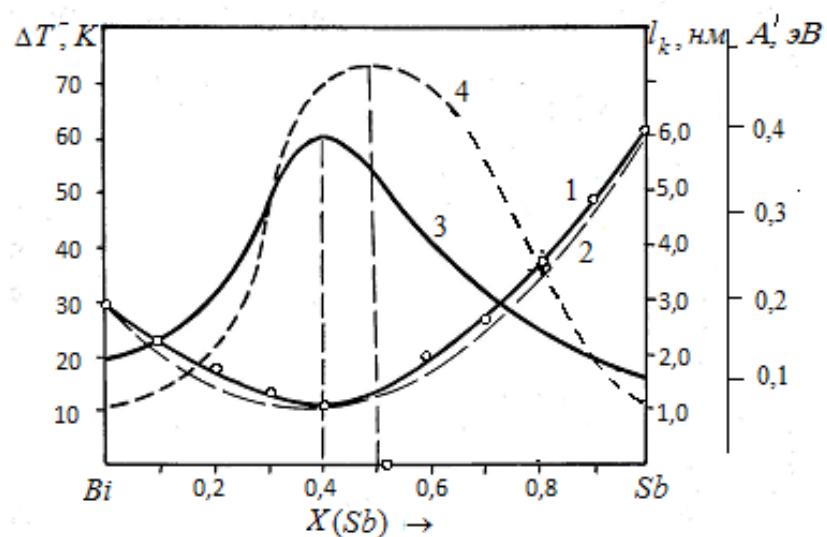


Рисунок 4 – Зависимость степени переохлаждения  $\Delta T^-$  (экспериментальная – кривая 1, расчетная – кривая 2), критического размера  $l_k$  зародыша (кривая 3) и работы  $A'$  его

образования (кривая 4) от состава сплавов в системе *Bi-Sb*

Проведены термографические исследования на изомере дифенилбензолов, а именно *m*-терфениле. Исследовано влияние массы образцов, перегрева расплава относительно температуры плавления и времени изотермической выдержки переохлажденного расплава.

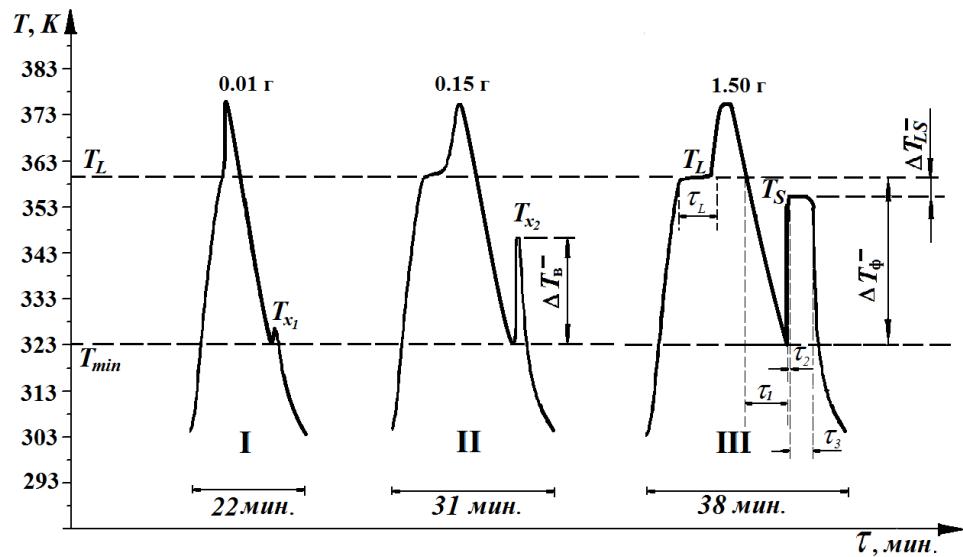


Рисунок 5 – Термограммы нагревания и охлаждения образцов *m*-терфенила массами 0,01 (I); 0,15 (II) и 1,50 (III) г

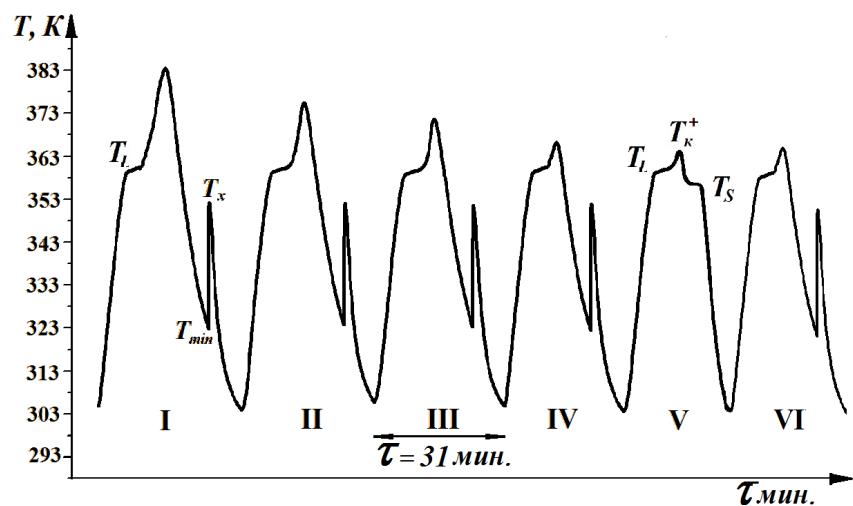


Рисунок 6 – Термограммы плавления и кристаллизации *m*-терфенила массой 0,15 г, характеризующие неравновесно-взрывную кристаллизацию (I, II, III, IV, VI) и квазиравновесную (V)

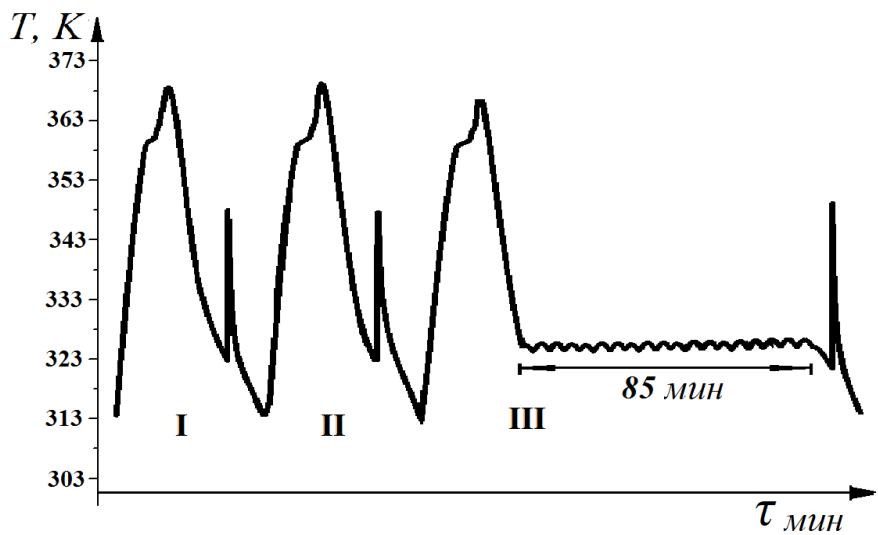


Рисунок 7 – Термограммы *m*-терфенила массой 0,15 г характеризующие вид кривых охлаждения и кристаллизации после изотермической выдержки расплавов в переохлажденном состоянии

Перегрев расплава *m*-терфенила влияет и на структуру образующихся кристаллов. После слабого прогрева расплава ( $\Delta T^+ \leq 2,0$  К) и последующего затвердевания кристаллиты имеют мелкозернистую структуру (рисунок 7, *a*), а после значительного прогрева расплава и дальнейшего затвердевания – столбчатые кристаллы с явно выраженной анизотропией роста (рисунок 7, *б*) кристаллы с явно выраженной анизотропией роста (рисунок 7, *б*).

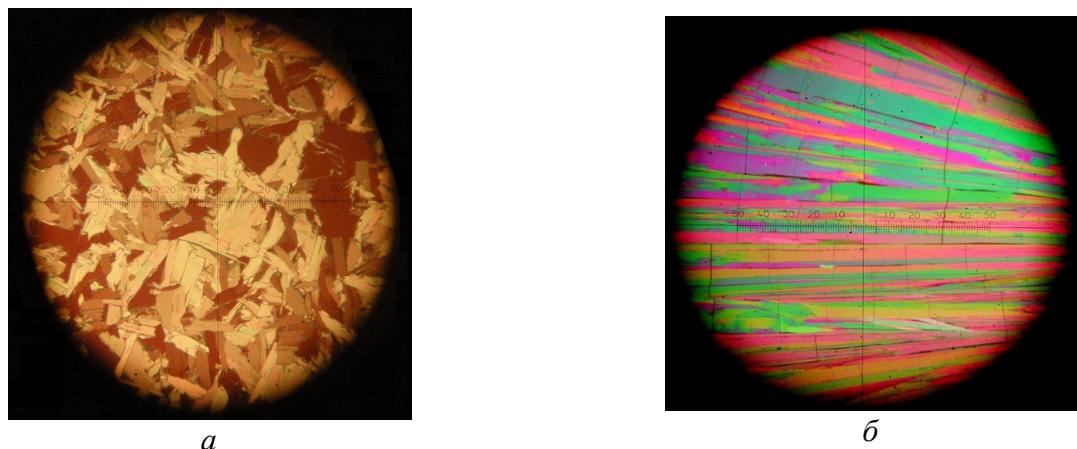


Рисунок 8 – Кристаллы *m*-терфенила, полученные при квазиравновесной (расплав перегрет на 2 К выше  $T_L$ ) (*а*) и неравновесной (расплав перегрет на 10 К выше  $T_L$ ) (*б*) кристаллизации.  $\times 200$

При исследовании сплавов в системе Ga-In была построена метастабильная диаграмма во всем диапазоне концентраций.

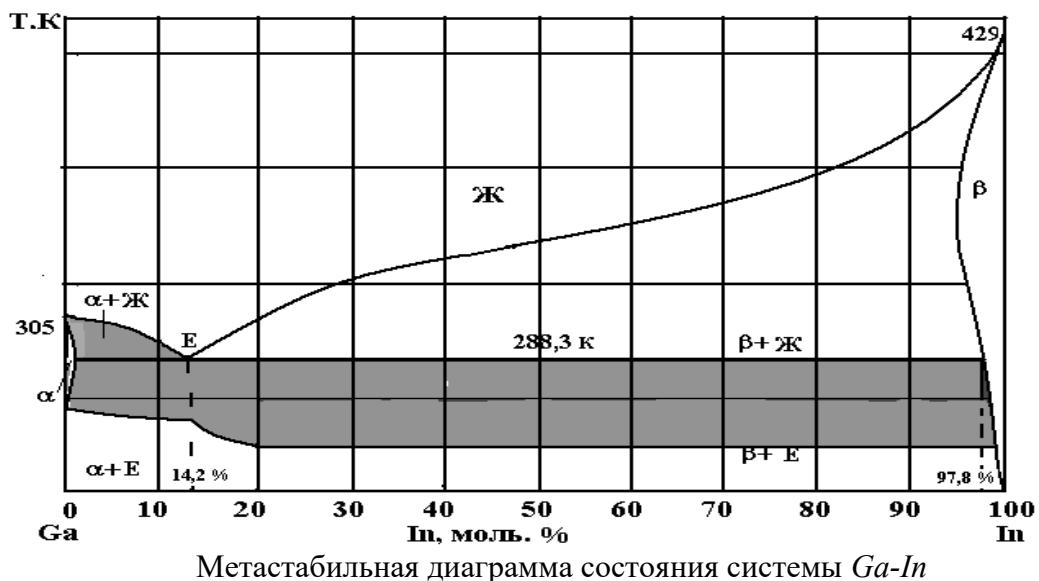


Рисунок 9 –

Метастабильная диаграмма состояния системы *Ga-In*

Проанализирован нуклеационный механизм взрывной кристаллизации при коагуляции наноразмерных зародышей кристаллов. Результаты трактуются с точки зрения известной теории цепных реакций взрывного типа.

При образовании зародышей выделяется скрытая теплота кристаллизации, которая может стимулировать появление новых зародышей из соседних группировок малоактивных близких к друг другу молекул или кластеров (рисунок 9, *a*).

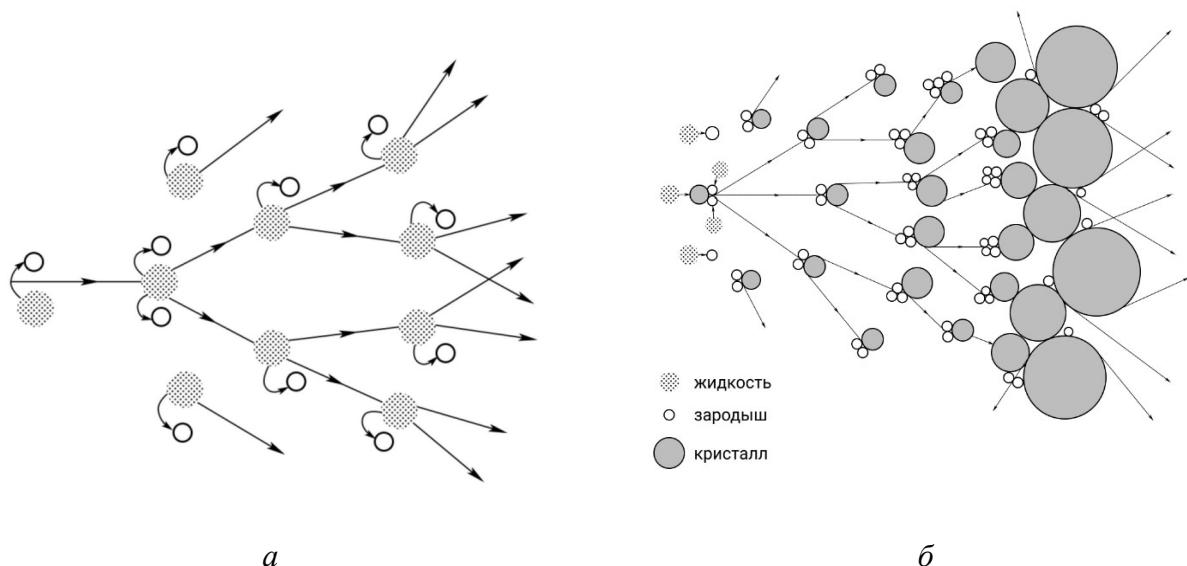


Рисунок 10 – Схема цепной реакции образования зародышей (*a*) и их коагуляции (*б*)

При коагуляции зародышей за время  $\tau_2$  их число в объеме  $V_k$  уменьшается, образуя начальный твердый конгломерат.

Построена диаграмма состояния, дополненная областями сосуществования различных предкристаллизационных структурных единиц (кластеров и зародышей в расплаве) как выше, так и ниже температуры плавления (ликвидуса) позволяет последовательно прослеживать этапы кластеризации, зародышеобразования и последующих видов кристаллизации от равновесной к неравновесной.

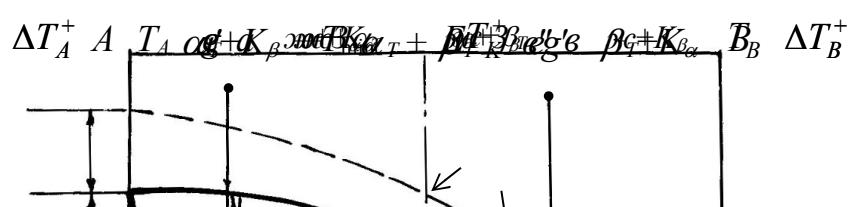


Рисунок 11 – Схема изменения структуры фаз при равновесной и неравновесной кристаллизации сплавов, образующих непрерывный ряд твердых растворов.

При исследовании химических компонентов битума установлено, что чем выше содержание масел в битуме, тем меньше его поверхностное натяжение на границе битум-воздух; а при ухудшении смачивания (при этом краевой угол смачивания и повышаются) работа адгезии повышается. Т.е. с позиции обеспечения высоких когезионных и адгезионных показателей битумов целесообразно использовать битумы с высоким содержанием смол и относительно невысоким содержанием масел.

Поверхностное натяжение смол и асфальтенов ( $M_{cp} = 1000 - 5000$ ) оценивали по формуле, рекомендованной для полимеров:

$$\sigma_c = C_j \left( \sum \Delta E_i / \left( \sum \Delta V_i \right)^{2/3} \cdot m^{1/3} \right),$$

где  $m$  – число атомов в повторяющемся звене молекулы полимера;

$C_j$  для неполярных полимеров I группы (углеводороды, простые полиэфиры), принимали  $C_{1n} = 0,1277$ , для полярных полимеров I группы (сложные полиэфиры),  $C_{1n} = 0,0751$ , для полимеров с кислотными и спиртовыми группами  $C_2 = 0,0476$ ; если полимер содержит только ароматические ядра (полистирол), то  $C_4 = 0,1014$ .

$\Sigma \Delta E_i^*$  и  $\Sigma \Delta V_i$  относятся к повторяющемуся звену полимерной цепи.

Результаты расчетов также приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Поверхностное натяжение ГХК битумов на границе с воздухом ( $\sigma_{\text{об}}$ )

ГХК	Структурная формула	Эмпирическая формула	$M_{\text{cp}}$	С/Н	$\sum_i \Delta E_i^*$ , кДж/моль	$\sum_i \Delta V_i$ , $\text{\AA}^3$	расчет по формуле	
							(1) мономеры и олигомеры	(3) полимеры
M	I	$C_{24}H_{30}$	270	0,80	67,3	394,4	35,9	42,8
M	IV	$C_{22}H_{24}S$	320	0,91	87,0	415,5	35,0	56,0
M	V	$C_{25}H_{32}S$	364	0,78	70,3	412,2	36,4	42,4
M	III	$C_{24}H_{28}OS$	364	0,86	74,9	406,2	42,4	46,7
M	VI	$C_{26}H_{29}S$	373	0,89	79,6	401,4	41,9	49,4
M	II	$C_{33}H_{32}$	428	1,03	94,5	410,0	49,0	54,9
C	II – II	$C_{66}H_{69}$	855	1,03	189	820,0	49,0	54,9
C	VII	$C_{70}H_{78}S_3O$	1030	0,89	210,7	998,9	-	50,9
C	II-II-II	$C_{99}H_{94}$	1280	1,03	283,5	1230,0	-	54,9
A	(I) <sub>n</sub>	$\{-C_{24}H_{28}-\}$	268	0,86	67,3	394,4	-	42,8
A	(II) <sub>n</sub>	$\{-C_{33}H_{30}-\}$	426	1,10	94,5	410,0	-	54,9
A	(III) <sub>n</sub>	$\{-C_{24}H_{26}OS-\}$	362	0,92	74,9	406,2	-	46,7
A	(VII) <sub>n</sub>	$\{-C_{70}H_{76}S_3O-\}$	1028	0,92	210,7	998,9	-	50,9

Изучены физико-химические процессы получения асфальто- и асфальтополимерных вяжущих, процессы на поверхности раздела фаз, которые сопровождаются тепловыми эффектами.

Подготовлен заключительный 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 5. 09.01.2025 г.-28.12.2025 г.

Экспериментальные исследования влияния перегрева, температуры и времени выдержки, скорости охлаждения, числа термоциклов, массы образцов и др. на параметры зародышеобразования при построении неравновесной диаграммы состояния олово-свинец.

Исследование циклических переохлаждений капель жидкого висмута при кристаллизации.

Разработка рекомендаций при производстве теплоаккумулирующих материалов на основе кристаллогидратов солей натрия, магния, железа для использования в транспортных средствах с ДВС, а также для поддержания микроклимата помещений.

Исследование термического гистерезиса при плавлении и кристаллизации макрообъектов. Разработка способа количественной оценки степени кристалличности расплавов.

Подготовка заключительного отчета.

Рекомендации: полученные результаты могут быть использованы в виде рекомендаций для металлургии цветных металлов, для химической промышленности в области производства эвтектических составов органических соединений, для создания теплоаккумулирующих материалов в области теплоэнергетики и т.д.

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 энталпий 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 флюктуационная 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 способствуют 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:**

1. Методами ЦТА и ДТА исследована кинетика кристаллизации индивидуальных веществ и их смесей: индивидуальные вещества и сплавы в металлических системах (олово, висмут, галлий, индий,  $Ga-In$ ,  $Sn-Bi$ ,  $InBi$ ,  $In_2Bi$ ); индивидуальные вещества и смеси в системах кристаллогидратов солей натрия (вода, пятиводный тиосульфат натрия,  $H_2O-Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ ), низкомолекулярные углеводороды и смесей в системах углеводородов (дифенил, нафталин, дibenзил, уксусная кислота, *o*-терфенил, нафталин – дифенил-дibenзил).

2. Проанализированы этапы неравновесной кристаллизации вещества. Введены понятия энталпий зародышеобразования, коагуляции зародышей и изотермической докристаллизации. Для каждого этапа предложены уравнения для расчетов степени зародышеобразования, образования кристаллической фазы при коагуляции зародышей и затвердевания оставшейся части расплава.

3. На примере термограмм плавления и кристаллизации висмута рассчитаны кинетические параметры квазиравновесной и неравновесно-взрывной кристаллизаций, существенно отличающихся для разных видов затвердевания при равных условиях эксперимента. Показано, что при неравновесно-взрывной кристаллизации существенную роль играют процессы зародышеобразования и коагуляции, меньшую - процессы изотермической докристаллизации. Таким образом, по термограммам плавкости, используя метод ЦТА, можно определить кинетические параметры кристаллизации, которые, в свою очередь, будут использованы для получения кристаллов с наперед заданными свойствами.

4. Проанализирован гистерезисный эффект второго рода, относящийся к веществам, испытывающим при затвердевании переходы от одной кристаллической модификации к другой (кристаллогидраты пятиводного тиосульфата натрия, десятиводных сульфатов и карбонатов натрия, сплавы кадмий-олово переходящих при плавлении в другую твердую фазу с пониженными температурами кристаллизации), по сравнению с температурами плавления первичной фазы. Установлено, что при образовании зародышей жидкой фазы при плавлении и зародышей кристаллов при кристаллизации, имеет место гистерезисный эффект, связанный с дефектами кристалла. Наличие дефектов в кристалле «облегчает» их плавление, а для образования кристалла с дефектами и их удержания в зародыше требуется дополнительная энергия, что затрудняет и задерживает процесс формирования реальных кристаллов.

5. Предложен и проанализирован механизм взрывной кристаллизации переохлажденных расплавов, основанный на процессе коагуляции зародышей кристаллов. Результаты трактуются с точки зрения известной теории цепных реакций взрывного типа. Расчеты величин константы зародышеобразования и константы коагуляции с использованием соответствующих термограмм для олова и висмута, показали, что время коагуляции зародышей в  $\sim 10^6$  раз превышает медленное их образование за инкубационный период.

6. Проведен анализ концентрационной зависимости термодинамических параметров кристаллизации идеальных твердых растворов замещения из жидких растворов для бинарных систем с неограниченной растворимостью компонентов. Предложены уравнения, характеризующие концентрационные зависимости термодинамических параметров кристаллизации (энталпии и межфазной поверхностной энергии). На примере бинарной системы  $Bi-Sb$  показана U-образная зависимость этих параметров от концентрации компонентов. Предложены формулы для расчетов критических размеров зародышей твердых растворов замещения из жидких растворов и установлена их зависимость от переохлаждений относительно линий ликвидуса и концентраций второго компонента. Установлено, что максимальное значение

размера критического зародыша приходится на сплав  $0,6Bi + 0,4Sb$ , а максимальная величина работы образования зародыша на сплав  $0,5Bi + 0,5Sb$ .

7. С учетом конфигурационной и колебательной составляющих энтропии фазового превращения первого рода, связанных с наличием вакансий в кристаллах, получены формулы для расчета удельной теплоты плавления реального зародыша с вакансиями. Установлено уменьшение удельной теплоты плавления в зависимости от роста концентрации вакансий. На основании анализа энергии Гиббса выведены соответствующие выражения для расчета критических размеров зародышей кристаллов с вакансиями и работы образования подобных зародышей. Показана слабая зависимость данных параметров от переохлаждения жидкой фазы. Установлено, что критические размеры зародышей соизмеримы с параметрами решеток кристаллов.

8. Используя альтернативные формулы для расчета размера критического зародыша и работы его образования, проведен сравнительный анализ расчета этих параметров для кристаллизации из расплава и раствора (на примере нафталина). Расчеты показали, что размеры зародышей близки к параметрам кристаллической решетки и слабо зависят от переохлаждений (для расплавов) и пересыщений (для растворов). А работы образования зародышей соответствуют энергиям ван-дер-ваальсовых связей между молекулами нафталина и энергиям кристаллических решеток металлов.

9. На основании исследования процессов плавления и кристаллизации легкоплавких металлов (галлий, висмут, олово) и сплавов (39 масс.%  $Pb + Sn$  и 96,3 масс.%  $Ga + Sn$ ) методом циклического термического анализа установлен эффект перехода от квазиравновесной кристаллизации, происходящей практически без переохлаждения, к неравновесно-взварной из переохлаждённого состояния. Показано, что этот эффект связан с термической предысторией жидкой фазы, а именно с температурой предварительного нагрева.

10. Методом циклического термического анализа (ЦТА) на примере *m*-терфенила проведено исследование влияние термической предыстории на вид кристаллизации на основании его молекулярного и кристаллического строения. По параметрам решеток  $a$ ,  $b$ ,  $c$  оценивались относительные энергии связей за счет вандерваальсовых сил  $U$  вдоль этих направлений:  $U^a \approx 0,31 U^b$ ,  $U^a \approx 0,57 U^c$ ,  $U^c \approx 0,54 U^b$ , где  $U^a$ ,  $U^b$ ,  $U^c$  – энергии связей вдоль соответствующих осей  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ . Предположено, что при плавлении в первую очередь должны разрушаться наиболее слабые связи между молекулами вдоль направлений  $a$  и  $c$ .

11. При слабом прогреве кристалла чуть выше температуры плавления в расплаве возможно сохранение групп, связанных между собой молекул  $C_6H_4(C_6H_5)_2$  -1,3 вдоль определенного направления с сохранением ближнего порядка. При охлаждении подобной, не совсем разрушенной решетки, связи могут легко восстанавливаться, а кристаллизация будет квазиравновесной. При больших прогревах жидкой фазы должны разрушаться все связи между молекулами в кристаллах. При охлаждении такой жидкости с хаотически расположенными молекулами им необходим определенный инкубационный период для налаживания связей и встраивания в упорядоченную структуру.

12. Методом ЦТА исследовано влияние перегрева расплава на величину переохлаждения в тройной диаграмме состояния нафталин-дифенил-дибензил. Предложена трактовка наличия предкристаллизационных переохлаждений у двойных сплавов и тройного эвтектического. Возможно, расплав состоит из упорядоченных кластеров чистых компонентов (нафталин, дифенил, дибензил), двойных эвтектик и тройной эвтектики, а также межкластерной разупорядоченной зоны с хаотическим расположением атомов трех сортов. По мере изменения концентрации сплава в расплаве меняется объемное соотношение упорядоченной и разупорядоченной зоны. Можно предположить, что чем с большим переохлаждением кристаллизуется расплав относительно температуры ликвидус, тем большую долю занимает разупорядоченная зона.

13. Методом ЦТА исследовано влияние перегрева расплава на величину переохлаждения эвтектического сплава в системе галлий-индий. Установлено, что зависимость переохлаждения от перегрева для галлия и эвтектики имеет монотонно-возрастающий характер с достижением предельного переохлаждения:  $Ga$ -14,2 мол.%  $In \sim 25$  К;  $Ga \sim 34$  К. Кристаллизация

индия с предельным переохлаждением  $\sim 2$  К всегда была квазиравновесной. Рассчитаны активности и энергии активации компонентов в эвтектике при квазиравновесной и неравновесной кристаллизациях.

14. По величинам переохлаждений соответствующих сплавов построена неравновесная диаграмма состояния системы Ga-In. Определены активности и коэффициенты активности компонентов на момент начала квазиравновесной и неравновесно-взрывной кристаллизаций (только для доэвтектических сплавов). Установлено, что активность галлия во всех сплавах системы Ga-In выше активности индия.

15. Методом ЦТА и ДТА (дифференциальный термический анализ) исследовано влияние перегрева расплава на величину переохлаждения химических соединений  $In_2Bi$  и  $InBi$  двойной системы  $In-Bi$ . Установлено, что соединение  $In_2Bi$  всегда кристаллизуется квазиравновесно с переохлаждением  $\sim 2$  К. Для соединения  $InBi$  установлено наличие переохлаждения  $\sim 16$  К и критического перегрева, охлаждая после которого меняется характер кристаллизации с квазиравновесной на неравновесно-взрывной. Критический перегрев можно объяснить температурой распада кластеров.

16. Впервые на основании термограмм охлаждения предложен и проанализирован механизм взрывной кристаллизации переохлажденных расплавов, основанный на процессе коагуляции наноразмерных зародышей кристаллов. Результаты трактуются с точки зрения известной теории цепных реакций взрывного типа. Процессы зародышеобразования и массовой кристаллизации можно уподобить цепной реакции с автономными и разветвляющимися «звеньями», в которой исходным «материалом» служат молекулы и кластеры, а продуктами реакции – зародыши и их группировки.

17. Методом ЦТА исследовано влияние перегрева расплава на величину переохлаждения растворов в системе  $H_2O - Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ . Рассчитаны и проанализированы значения активностей, коэффициентов активностей и энергии активации в эвтектике при равновесной кристаллизации (КРК) и в области переохлаждения при температуре начала неравновесно-взрывной кристаллизации (НРВК).

18. Изучены теплофизические характеристики низкомолекулярных органических веществ и их смесей, удовлетворяющих основным требованиям, предъявляемым к теплоаккумулирующим системам, с помощью пакета приложения Excel, в котором имеется инструмент «Однофакторный дисперсионный анализ». Установлено, что наименьшую дисперсию имеет дibenзил – дисперсия равна 19,7, а расчетное значение  $F = 0,71$  меньше табличного значения  $F_{kp} = 1,55$ , следовательно, гипотеза о равенстве средних принимается.

19. Впервые проведен анализ концентрационной зависимости термодинамических параметров кристаллизации твердых растворов замещения из жидких растворов в бинарных системах с неограниченной растворимостью компонентов. В отличие от общепринятого анализа  $G(T,x)$  для жидкой ( $G_L$ ) и твердой ( $G_S$ ) фаз показана возможность анализа этой функции для жидкотвердого состояния  $G_{LS}(T,x)$  наряду с  $G_L(T,x)$  и  $G_S(T,x)$ , что позволяет установить условия термодинамической устойчивости системы в жидкокристаллической области.

20. Проанализирована динамика изменения кластеризованной структуры расплава при равновесной и неравновесной кристаллизации для сплавов, образующих непрерывный ряд твердых растворов с учетом стадии зародышеобразования. Дополнена диаграмма состояния областями сосуществования различных предкристаллизационных структурных единиц (кластеров и зародышей в расплаве) как выше, так и ниже температуры плавления (ликвидуса) позволяет последовательно прослеживать этапы кластеризации, зародышеобразования и последующих видов кристаллизации от равновесной к неравновесной.

21. При исследовании химических компонентов битума установлено, что чем выше содержание масел в битуме, тем меньше его поверхностное натяжение на границе битум-воздух; а при ухудшении смачивания (при этом краевой угол смачивания и повышаются) работа адгезии повышается. Т.е. с позиции обеспечения высоких когезионных и адгезионных показателей

битумов целесообразно использовать битумы с высоким содержанием смол и относительно невысоким содержанием масел.

22. При исследовании золошлаковых материалов для производства строительных материалов разработан способ оценки концентрации центров гидратации на поверхности зерен портландцемента. Выявлено, что концентрация центров гидратации на поверхности на много порядков ниже концентрации соответствующих клинкерных минералов.

23. При исследовании физико-химических процессов получения асфальто- и асфальтополимерных вяжущих установлено, что элавой является весьма эффективным полимерным модификатором битума, улучшающим процесс его структурирования минеральным порошком уже на начальных стадиях процесса. При смачивании минеральных порошков битумами, модифицированными реакционноспособными модификаторами, возможно протекание химических реакций как в объеме битума, так и на поверхности раздела фаз.

24. При изучении динамических механических свойств эпоксидно-тиоколовых композиционных материалов 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.

25. При исследовании влияния нанопорошков оксидов циркония ( $ZrO_2$ ) на деформационно-прочностные, адгезионные, трибологические и теплофизические 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°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.

26. Проведено системное исследование возможности регулирования адгезионных, деформационно-прочностных и динамических механических свойств kleевых композиций на основе тиоглицидилового эфира дифенилпропана с помощью порошковых наполнителей. Установлено, что введение порошкообразных наполнителей позволяет повысить когезионную и адгезионную прочность тиiranов без снижения скорости отверждения.

27. Подготовлен промежуточный отчет.

28. Результаты работы опубликованы в 13 научных работах, из них: 1 монография, 10 статей, 2 тезисов докладов, апробированы на 5 международных конференциях.

29. 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

криSTALLA, 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 позволяют 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).

Результаты работы докладывались на научных семинарах кафедры, на 5 международных конференциях различного уровня и были опубликованы в научных журналах. Результаты работы за 2025 г. были рассмотрены и утверждены на заседании кафедры ФПХ 28.11.2025 г, протокол № 2.

В выполнении этой работы принимают участие студенты. Вместе со студентами опубликовано 6 научных работ и доложены на 4 международных конференциях.

### **20. Перечень разработанной документации и образцов.**

1. Заключительный отчет по кафедральной научной теме К-2-15-21.
2. Методические указания к лабораторным работам.

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

№ п/п	Название	Вид работы	Выходные данные	Авторы
1.	Quasi-equilibrium and nonequilibrium explosive crystallization of InBi and In <sub>2</sub> Bi compounds	статья	Melts. – 2025, No 1. – Pp. 3-7. DOI: 10.31857/S02350106250101e6.	S.A. Frolova
2.	Равновесная и неравновесная кристаллизация соединений InBi и In <sub>2</sub> Bi	статья	Расплавы. - Екатеринбург. - 2025, № 1. - С. 3-9. DOI: 10.31857/S0235010625010012. ВАК, RSCI.	Фролова С.А.
3.	Regulation of the Properties of Composites Based on the Products of Thioetherification Reaction of Epoxy Resins with Thiokol by Mixing Epoxy Resins of Different Molecular Weights	статья	Polymer Sci. Ser. D. 2025. Vol.18. No 2. Pp. 271-276 (06 August 2025). DOI: doi.org/10.1134/S1995421225700054.	Yu. S. Kochergin, E. E. Samoilova
4.	Анализ структурного состояния металлических фаз в процессах рафинирования железоуглеродистых сплавов	тезисы	«Химическая термодинамика и кинетика»: Сборник материалов Пятнадцатой Всероссийской научной конференции с международным участием, г. Донецк, 19 – 22 мая 2025 г. – Донецк, 2025. - С. 55-56.	Белов Б.Ф., Фролова С.А.
5.	Растворы Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *5H <sub>2</sub> O как моделирующая среда при физическом моделировании процессов кристаллизации металлов //	тезисы	Материалы международной научно-технической конференции "Материалы, оборудование и ресурсосберегающие технологии". - Могилев, Беларусь: Белорусско-Российский университет. - 24-25.04.2025. - С. 163-164.	Фролова С.А., Соболь О.В., Греднев Д.С.

6.	Переохлаждения эвтектических сплавов в системах: дифенилметан-дифенил, нафталин-дифенилметан	тезисы	Тезисы X Всероссийской конференции. - Ижевск: ФГБОУ ВО "УдГУ" Удмуртский университет. -26-29.03.,2025. С. 66-67.	Е.А. Покинтелица, О.В. Соболь, С.А. Фролова.
7.	Анализ термодинамической активности соединений INBI и IN2BI в квазиравновесных и неравновесных условиях	статья	Макеевка: Вестник ФГБОУ ВО "ДонНАСА"/ Фундаментальные науки. - 2025. -С. 346-355.	Шакиров Д.Ю., Фролова С.А.
8.	Модель ТА на основе ФПТАМ	тезисы	Материалы X Международной научно-практической конференции «Научно-технические аспекты инновационного развития транспортного комплекса» 26 мая 2025 года, Донецкая академия транспорта, 2025, с. 234.	Борисов Д., Костровский М., Савенков Н., Соболь О., Греднев Д.
9.	Теплоаккумулятор на основе фазопереходных материалов	тезисы	Физика конденсированного состояния: сборник тезисов II Научной конференции (8-10 апреля 2025 г., г. Донецк). – Донецк: ФГБНУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина», 2025. - С.88.	Соболь О.В., Савенков Н.В., Греднев Д.С., Борисов Д.В., Костровский М.О.
10.	Экспериментальные исследования образцов воды из различных источников города Макеевки	тезисы	«Химическая термодинамика и кинетика»: Сборник материалов Пятнадцатой Всероссийской научной конференции с международным участием, г. Донецк, 19 – 22 мая 2025 г. – Донецк, 2025.. - С. 125-126.	Соболь О.В.
11.	Изучение энергетической эффективности	тезисы	«Химическая термодинамика и кинетика»: Сборник	Покинтелица, Е.А.

	теплового аккумулятора с применением теплоаккумулирующих материалов, обладающих фазовым переходом		материалов Пятнадцатой Всероссийской научной конференции с международным участием, г. Донецк, 19 – 22 мая 2025 г. – Донецк, 2025. – С. 89.	
12.	Методика преподавания естественно-научных и технологических дисциплин	тезисы	Информационные и инновационные технологии в науке и образовании: сборник научных трудов / отв. ред. Е.С. Арапина-Арапова [Электронный ресурс]. – Ростов-на-Дону: Издательско-полиграфический комплекс РГЭУ (РИНХ), 2025. – С. 539-541. ISBN 978-5-7972-3441-8.	Покинтелица, Е.А.
13.	Влияние колебаний почвы на прочностные характеристики автомобильных дорог	статья	Сборник научных трудов XI Республиканской конференции молодых ученых, аспирантов, студентов: В 3-х т. Т. 1: Фундаментальные науки. – Макеевка: ФГБОУ ВО «ДонНАСА», 2025. – С. 209-217.	Д.А. Колесникова, Е.А. Покинтелица
14.	Изучение процесса кристаллизации расплава дибензила с помощью оптического микроскопа	статья	Сборник научных трудов XI Республиканской конференции молодых ученых, аспирантов, студентов: В 3-х т. Т. 1: Фундаментальные науки. – Макеевка: ФГБОУ ВО «ДонНАСА», 2025. – С. 364-369.	Н.Д. Швырев, Е.А. Покинтелица
15.	Этапы кристаллизации переохлажденных жидкостей	статья	Стратегические векторы развития науки, медицины, цифровых и образовательных технологий: материалы III	О.В. Соболь, С.А. Фролова, Е.А. Покинтелица

			Всероссийской междисциплинарной научно-практической конференции (Кемерово, 19-20 ноября 2025 года) / отв. ред. Е. В. Салтанова. – Кемерово : КемГМУ, 2025. – С. 121-125.	
--	--	--	---	--

## 22. Основные выводы.

1. Методами ЦТА и ДТА исследована кинетика кристаллизации индивидуальных веществ и их смесей: индивидуальные вещества и сплавы в металлических системах (олово, висмут, галлий, индий, *Ga-In*, *Sn-Bi*, *InBi*, *In<sub>2</sub>Bi*); индивидуальные вещества и смеси в системах кристаллогидратов солей натрия (вода, пятиводный тиосульфат натрия,  $H_2O-Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ ), низкомолекулярные углеводороды и смесей в системах углеводородов (дифенил, нафталин, дibenзил, уксусная кислота, *o*-терфенил, нафталин – дифенил-дibenзил).

2. Проанализированы этапы неравновесной кристаллизации вещества. Введены понятия энталпий зародышеобразования, коагуляции зародышей и изотермической докристаллизации. Для каждого этапа предложены уравнения для расчетов степени зародышеобразования, образования кристаллической фазы при коагуляции зародышей и затвердевания оставшейся части расплава.

3. Проанализирован гистерезисный эффект второго рода для веществ с твердофазным превращением. Установлено, что при образовании зародышей жидкой фазы при плавлении и зародышей кристаллов при кристаллизации, имеет место гистерезисный эффект, связанный с дефектами кристалла.

4. Предложен и проанализирован механизм взрывной кристаллизации с точки зрения известной теории цепных реакций взрывного типа. Расчеты показали, что время коагуляции зародышей в  $\sim 10^6$  раз превышает медленное их образование за инкубационный период.

5. Проведен анализ термодинамических параметров кристаллизации идеальных твердых растворов замещения и предложены формулы для расчетов критических размеров зародышей.

6. Получены формулы для расчета удельной теплоты плавления реального зародыша с вакансиями. Установлено уменьшение удельной теплоты плавления в зависимости от роста концентрации вакансий.

7. Впервые предложен и проанализирован механизм взрывной кристаллизации переохлажденных расплавов, основанный на процессе коагуляции наноразмерных зародышей кристаллов. Результаты трактуются с точки зрения известной теории цепных реакций взрывного типа.

8. Проанализирована динамика изменения кластеризованной структуры расплава при равновесной и неравновесной кристаллизации для сплавов, образующих непрерывный ряд твердых растворов с учетом стадии зародышеобразования. Диаграмма состояния дополнена областями сосуществования различных предкристаллизационных структурных единиц (кластеров и зародышей).

9. При исследовании химических компонентов битума установлено, что чем выше содержание масел в битуме, тем меньше его поверхностное натяжение на границе битум-воздух; а при ухудшении смачивания (при этом краевой угол смачивания и повышаются) работа адгезии повышается. Т.е. с позиции обеспечения высоких когезионных и адгезионных показателей битумов целесообразно использовать битумы с высоким содержанием смол и относительно невысоким содержанием масел.

10. При исследовании золошлаковых материалов для производства строительных материалов разработан способ оценки концентрации центров гидратации на поверхности зерен портландцемента. Выявлено, что концентрация центров гидратации на поверхности на много порядков ниже концентрации соответствующих клинкерных минералов.

11. При исследовании физико-химических процессов получения асфальто- и асфальтополимерных вяжущих установлено, что элвалой является весьма эффективным полимерным модификатором битума, улучшающим процесс его структурирования минеральным порошком уже на начальных стадиях процесса. При смачивании минеральных порошков битумами, модифицированными реакционноспособными модификаторами, возможно протекание химических реакций как в объеме битума, так и на поверхности раздела фаз.

12. При изучении динамических механических свойств эпоксидно-тиоколовых композиционных материалов 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.

13. При исследовании влияния нанопорошков оксидов циркония ( $ZrO_2$ ) на деформационно-прочностные, адгезионные, трибологические и теплофизические 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°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.

14. Проведено системное исследование возможности регулирования адгезионных, деформационно-прочностных и динамических механических свойств клеевых композиций на основе тиоглицидилового эфира дифенилолпропана с помощью порошковых наполнителей. Установлено, что введение порошкообразных наполнителей позволяет повысить когезионную и адгезионную прочность тиiranов без снижения скорости отверждения.

**Список научных работ, опубликованных и принятых редакциями в печать в 2025 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)
	S.A. Frolova	Quasi-equilibrium and nonequilibrium explosive crystallization of InBi and In <sub>2</sub> Bi compounds	Melts. (Scopus, WoS)	2025, No 1. – Pp. 3-7. DOI: 10.31857/S02350106250101e6.
	Фролова С.А.	Равновесная и неравновесная кристаллизация соединений InBi и In <sub>2</sub> Bi	Расплавы. – Екатеринбург. (RSCI, BAK РФ)	2025, № 1. - С. 3-9. DOI: 10.31857/S0235010625010012.
	Yu. S. Kochergin, E. E. Samoilova	Regulation of the Properties of Composites Based on the Products of Thioetherification Reaction of Epoxy Resins with Thiokol by Mixing Epoxy Resins of Different Molecular Weights	Polymer Sci. Ser. D. (RSCI, BAK РФ)	2025. Vol.18. No 2. Pp. 271-276 (06 August 2025). DOI: doi.org/10.1134/S1995421225700054.

**Статьи, не вошедшие в отчет по научной деятельности в 2024 году**

27	<u>Regulation of Properties of Thiirane-Based Composite Materials Using Mixtures of Amine Hardeneris</u>	Yu. S. Kochergin, E. E. Samoilova	статья	Polymer Sci. Ser. D. 2024. Vol.17, No 4. Pp. 794-799. (16 March 2025). DOI: doi.org/10.1134/S199542124701429.
28	Regulation of Properties of Adhesive Compositions Based on Thiirane by Changing the Hardener Content and Introducing Powder Fillers	Yu. S. Kochergin, E. E. Samoilova	статья	Polymer Sci. Ser. D. 2024. Vol.17, No 4. Pp. 828-835. (16 March 2025). DOI: doi.org/10.1134/S1995421224701375.

**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)

*Участие в конференциях других вузов (организаций)*

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

**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

**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