

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
Донбаська національна академія будівництва і архітектури

# **ВІСНИК**

**Донбаської національної академії  
будівництва і архітектури**

**ЗБІРНИК НАУКОВИХ ПРАЦЬ**

Видається з грудня 1995 року  
Виходить 8 разів на рік

**Випуск 2013-4(102)**

**АКТУАЛЬНІ ПРОБЛЕМИ  
ФІЗИКО-ХІМІЧНОГО  
МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА**

**Макіївка 2013**

## **Засновник і видавець**

Донбаська національна академія будівництва і архітектури

Свідоцтво про державну реєстрацію друкованого засобу масової інформації КВ № 9643  
видано 2 березня 2005 року Державним комітетом телебачення і радіомовлення України

Автори надрукованих матеріалів несуть відповідальність за вірогідність наведених відомостей,  
точність даних за цитованою літературою і за використання в статтях даних, що не підлягають відкритій  
публікації.

У випадку використання матеріалів посилання на «Вісник ДонНАБА» є обов'язковим.

Друкується за рішенням вченої ради  
Донбаської національної академії будівництва і архітектури  
Протокол № 10 від 25.06.2013 р.

### **Редакційна колегія:**

Горохов Є. В., д. т. н., професор (головний редактор);  
Мущанов В. П., д. т. н., професор (відповідальний редактор);  
Зайченко М. М., д. т. н., професор (відповідальний редактор випуску);  
Постніков В. А. (відповідальний секретар випуску);  
Меліхов І. В., член-кореспондент РАН (Росія);  
Кабанов В. В., д. х. н., професор (Республіка Беларусь);  
Александров В. Д., д. х. н., професор;  
Братчун В. І., д. т. н., професор;  
Єфремов О. М., д. т. н., професор;  
Сердюк О. І., д. х. н., професор;  
Троцян А. І., д. т. н., професор;  
Недопъокін Ф. В., д. т. н., професор;  
Белошенко В. О., д. т. н., професор;  
Приседський В. В., д. х. н., професор;  
Опейда І. О., д. х. н., професор.

Коректори Л. М. Лещенко, О. В. Гнєздилова  
Програмне забезпечення С. В. Гавенко  
Комп'ютерне верстання Є. А. Солодкова

Підписано до друку 22.07.2013. Формат 60x84 1/8. Папір багатофункціональний офісний.  
Друк різографічний. Умов. друк. арк. 20, 12. Тираж 300 прим. Заказ 144-13.

### **Адреса редакції і видавця**

Україна, 86123, Донецька область, м. Макіївка, вул. Державіна, 2,  
Донбаська національна академія будівництва і архітектури  
Телефони: (0622) 90-29-38; (0623) 22-20-51, (0623) 22-24-67  
Tel/fax: (0623) 22-06-16, E-mail: vestnik@donnasa.edu.ua,  
[http://donna.su.ru/publishing\\_house/vestnik](http://donna.su.ru/publishing_house/vestnik)

Постановою Президії ВАК України від 27.05.2009 р. № 1-05/2 журнал внесено до переліку  
наукових фахових видань із технічних наук і архітектури

Надруковано у поліграфічному центрі ДонНАБА  
86123, Донецька область, м. Макіївка, вул. Державіна, 2

UDC 541.64:542.62:546.23

**VALERY ALEKSANDROV**

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

## **TOPICAL PROBLEMS OF THE NUCLEATION KINETICS AND MASS CRYSTALLIZATION OF SUPER-COOLED MELTS AND SOLUTIONS**

The paper contains a short list of the nucleation and mass crystallization classical characteristics of super-cooled melts and solutions. There are given the basic problems of this kind of phase transformation and the principles the team of the Department of Physics and Physical Material Science of the Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture followed in their investigation. There was created a cluster-coagulation model of crystallization based on the following stages: nucleation, nucleus coagulation, growth and coalescence. A crystallographic table of the chemical elements was developed, with phase transformations in the condensed state being specified. This table served as the basis for the cluster-coagulation model development.

**nucleation kinetics, mass crystallization, super-cooled melts, super-cooled solutions, interrelationship between crystal structure and liquid phase**

A lot of information on crystallization, both in the form of specific investigations of this or that substance and in the form of the monograph summaries, has been stored; its only listing would take a sufficiently large place. Its analysis gives an accurate account of the functional mechanisms of mass crystallization and mono-crystal growth and of the scientifically substantiated control of a structure and solid phase properties. Nevertheless, these very papers are indicative of numerous contradictions in the results obtained for the same substances with the use of different methods and techniques which means that there is no systematic approach to the investigation of different substances taking into account the periodicity of the molecular and crystal structure, polymorphism, isomorphism etc.

The crystallization process consists of a series of successive phases: nucleation, nucleus growth, coalescence of nuclei and the so-called mass crystallization. The mechanisms of each phase of solidification are well known [1].

The nucleation theory on the crystallization of melts was created by Gibbs, Volmer and Kossel [2]. It is based on the assumption that as a result of fluctuation in the super-cooled phase the energy barrier of nucleation conditioned by crystal surfacing can be overcome.

Keeping in mind these assumptions and the theory of the absolute rate of reactions, Tornball and Fischer [3] derived a classical formula for the nucleation rate

$$I = (1/V) dN/dt = (N_0 kT/h) \exp(-(\Delta G + \Delta G_n)/nkT) \quad (1)$$

Rate  $I$  shows a number of nuclei generating of  $N$  non-crystallized molecules per second as a result of a single act of crystallization,  $k$  is the Boltzmann constant,  $h$  is the Planck constant,  $n$  is the number of molecules in a nucleus. The second member in the exponent of equation (1) is the free energy of activation  $\Delta G_n$  of the processes of crystallizing element diffusion through a phase boundary for a short distance.

For vitrification-prone substances,  $\Delta G_n$  is found from formula  $\Delta G_n = kT(a + b/(T - T_c))$ , where  $a, b - const$ ,  $T_c$  is the vitrification temperature.

The quantity  $\Delta G$  specifies the Gibbs energy change when a critical nucleus is generated. The difference of the Gibbs energies  $\Delta G$  of the coexisting phases is indicative of the direction of the phase transformation and is equal to the work of a new phase formation, for example, in the transition melt ( $L$ ) → crystal ( $S$ ) ( $A_{S,L} = |\Delta G| = |G_L - G_S|$ ).

In the expansion of function  $\Delta G = \Delta G(\Delta T^-)$  into a series, the following equation is derived:

$$\Delta G = \frac{\Delta H_L}{T_L} \Delta T + \frac{(C_{ps} - C_{pl})}{2T_L} \Delta T^2 + \frac{1}{6T_L} \left( \frac{\partial C_{ps}}{\partial T} - \frac{\partial C_{pl}}{\partial T} \right) \Delta T^3 + \dots, \quad (2)$$

where  $C_{ps}, C_{pl}$  – are heat capacities of solid and liquid phases.

This work for a critical nucleus size  $l_k$  of a cube-shaped crystal stable to a further growth is equal to  $A_k = 32\sigma_{SL}^3 / \Delta\mu_v^3 = 32\sigma_{SL}^3 / T_L^2 / \rho^2 \Delta H_{SL}^2 (\Delta T^-)^2$  and the critical nucleus size itself is equal to:

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

where  $\Delta\mu_v$  is a chemical potential change in a phase transformation,  $\sigma_{SL}$  is the inter-phase surface energy on the melt-crystal boundary,  $T_L$  and  $\Delta H_{SL}$  are melting temperature and enthalpy,  $\rho$  is density,  $\Delta T^-$  is a pre-crystallization super-cooling.

Another important kinetic characteristic is mass crystallization and the related degree of crystallinity  $\eta$  which is dependent on the nucleation rate  $I = \frac{1}{V} \frac{dN}{dt}$  ( $V$  – volume,  $N$  – number of nuclei), nucleus growth rate  $v$ , incubation period  $\tau_1$ , degree of super-cooling  $\Delta T^-$ .

The macroscopic description of the dependence of the degree of crystallinity  $\eta$  on time  $t$  was given by Kolmogorov, Johnson and Mall Avrami. The Avrami-Kolmogorov equation

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

allows calculating a relative part  $\eta$  of crystallized volume with respect to the whole volume  $V$  of a substance:

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

Crystallization constant  $Z$  is related to nucleation rate  $I$  and nucleus growth rate  $v$ . For example, for crystal nuclei  $Z = Iv^3$ . The Avrami index  $n$  characterizes the crystal morphology and the type of crystallization.

Mass crystallization from melts was being theorized on the base of the data obtained for metals and their alloys. This theory is roughly applied for other systems too, both in solidification from melt and for crystallization from melt, vapor and amorphous medium. But in any case, one of the main stages of solidification – the nucleation stage – is scarcely known because it is hardly possible to directly observe nuclei, especially in opaque solid substances. That is why in our research of mass crystallization a special attention has been paid to the nucleation issues.

In our research we tried to follow the following concepts:

- investigation of the kinetics of real nucleation and mass crystallization in dependence on the degree of liquid phase super-heating and super-cooling, heat removal velocity, external actions and clearing-up of some important moments of this complex process as applied to different substances has been always an urgent scientific and technical problem since the crystallization conditions are of decisive importance in the formation of the nano-, micro- and macrostructure of crystals and determine their quality and physical-technical properties;

- in the experimental investigations of the kinetics of crystallization of different substances the complex (thermal, X-ray diffraction, optical and other) and systematic studies are to be carried out in the same conditions and the all-round expansion of the nomenclature of the materials (from the simple to complex ones) under study is needed;

- analysis of the research results and development of the ideas on the crystallization of different systems are to be performed from unified positions, namely on the base of the cluster-coagulation model of crystallization suggested and developed by the author in numerous publications. This model is based on the cluster structure of a liquid phase both above and below the temperature of melting. In the process of super-cooling, crystalline nuclei are generated from clusters; these nuclei store up and then coagulate with each other.

All these taken together presuppose an account of various phase transformation and a close interrelationship between a solid body structure and a liquid phase structure.

When dealing with the problem of solid and liquid state of chemical elements, Mendeleev's periodic law and the structural-crystallographic table of the chemical elements created by the author [4] were taken as the base for analysis and generalization.

Analysis of the structural-crystallographic table resulted in the following conclusions:

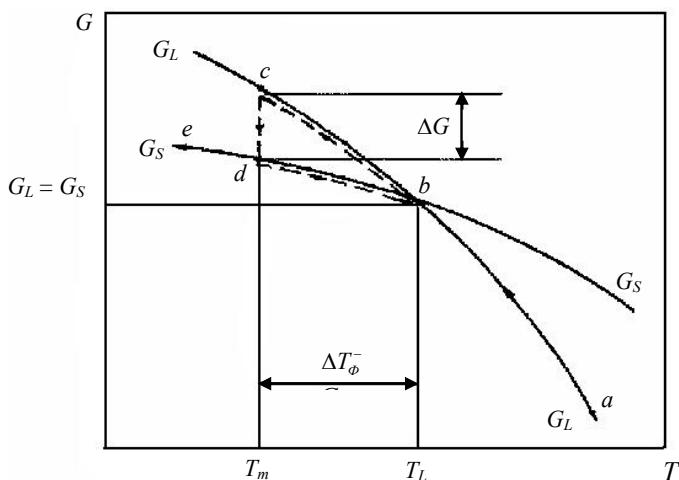
- at temperature of chemical element melting the high-temperature modification melts. This very modification is formed in the inverse process, i. e. on crystallization;

- in a small zone of melt super-heating above melting temperature, clusters resembling the structure of a high-temperature crystalline modification survive.

As super-heating increases, the short-range order rearrangement takes place in melts and as a result of this different kinds of crystallization (from quasi-equilibrium to non-equilibrium-explosive one) might be observed in cooling:

– on the base of the structural-crystallographic table one can predict new modifications in some chemical elements, a «queue» of polymorphic transformations as temperature and pressure change as well as structural rearrangements of clusters in a liquid phase.

The thermodynamic treatment of crystallization is based on the analysis of the dependence of the Gibbs thermodynamic potential  $G$  (Gibbs free energy) on temperature, pressure, concentration etc. In Figure 1 is shown the dependence of the Gibbs energy for crystal  $G_s$  and for melt  $G_L$  on temperature  $T$  for an equilibrium phase transformation taking place at melting temperature  $T_L$ . Temperature changing to this or that side of  $T_L$ , the difference of the Gibbs energies  $\Delta G = G_s - G_L$  reverses sign. At  $T > T_L$ ,  $\Delta G > 0$  a liquid phase is stable, and at  $T < T_L$ ,  $\Delta G < 0$  a solid phase is stable. Such a phase transition, taking place in point  $T_L$  without super-coolings ( $\Delta T^- = 0$ ), is equilibrium. In this case, on cooling the melt, the curve  $G(T)$  will proceed the path  $abe$  (Figure 1).



**Figure** – Dependence of Gibbs energy  $G$  on temperature  $T$  for solid  $G_s$  and liquid  $G_L$  phases.

But under definite conditions, deviations from the specified equilibriums can be observed for the same substances. There are known the effects of crystal super-heating on melting and a considerable super-cooling of a melt on crystallization. In the latter case the Gibbs energy  $G$  will proceed the path  $abcdbe$  as the melt cools. The range of temperatures from  $T_L$  up to the crystallization onset  $T_m$  is called a pre-crystallization physical super-cooling  $\Delta T_\phi^- = T_L - T_m$ , and the liquid state in this range is meta-stable.

The super-cooling quantity is taken into account at the analysis of different thermodynamic and kinetic characteristics of phase transformations: nucleation work, critical dimensions of nuclei and nucleation rate, crystal growth rate, degree of crystallinity and mass crystallization constant. So, the first priority task in the investigation of the crystallization kinetics is the investigation of super-coolings and their being influenced by different factors (thermal prehistory of melts, testing conditions, external actions, impurities etc.).

The basic techniques of studying super-coolings as well as thermal effects under phase transformations are the thermal ones. Of prime importance are the methods developed by the author and his colleagues, which include the method of the cyclic thermal analysis (CTA) with a special sensitivity of thermocouples [5] and a combined method of the CTA and differential thermal analysis (DTA) [6], the method of determining a heat-accumulating material in the form of a mixture of crystalline hydrates on the base of the diagram states [7]. These methods proved to be effective in revealing quite a number of new endo- and exothermal effects described in [8].

## REFERENCES

1. Чалмерс, Б. Теория затвердевания [Текст] / Б. Чалмерс. – М. : Мет., 1968. – 287 с.
2. Фольмер, М. Кинетика образования новой фазы [Текст] / М. Фольмер. – М. : Наука, 1986. – 208 с.
3. Холломон, Р. Н. Образование зародышей при фазовых превращениях [Текст] // Успехи физики металлов. Т. 1 / Р. Н. Холломон, Д. Торнбэлл; под ред. Б. Чалмерса. – М. : Гос. научн.-техн. изд. лит-ры по черной и цв. металлургии, 1956. – С. 304–367.

4. Александров, В. Д. Систематизация полиморфных превращений химических элементов [Текст] / В. Д. Александров // Физика металлов и металловедение. – 1989. – Т. 67, № 6. – С. 1219–1223.
5. Пат. 33399A Україна, МПК 6G 01N 25/02. Спосіб термічного аналізу [Текст] / заявники Александров В. Д., Баранніков О. О., власники патенту Александров В. Д., Баранніков О. О. – № 99020930 ; дата подання 18.02.1999 ; опубл. 15.02.2001, Бюл. № 1 (П ч.). – 7 с. : іл.
6. Пат. 83721 Україна, МПК (2006) G 01N 25/02 G 01N 25/20. Спосіб сумісного циклічного та диференційного термічного аналізу [Текст] / заявники Александров В. Д., Фролова С. О., Постніков В. А., Прокоф'єв С. В., власник патенту Донбаська національна академія будівництва і архітектури. – № a2006 08831 ; дата подання 07.08.2006 ; опубл. 11.08.2008, Бюл. № 15 (П ч.). – 4 с. : іл.
7. Пат. 80212 Україна, МПК C09K 5/06 (2006.01). Спосіб знаходження складу теплоакумулюючого матеріалу у вигляді суміші кристалогідратів на основі діаграм стану [Текст] / заявники Александров В. Д., Соболь О. В., Соболев А. Ю., Постніков В. А., Щебетовская Н. В., Фролова С. О., власник патенту Александров В. Д. – № 2012 08744 ; дата подання 16.07.2012 ; опубл. 27.05.2013, Бюл. № 10 (П ч.). – 3 с. : іл.
8. Александров, В. Д. Кинетика зародышеобразования и массовой кристаллизации переохлажденных жидкостей и аморфных сред [Текст] / В. Д. Александров. – Донецк : Донбасс, 2011. – 580 с.

Получено 08.05.2013

**В. Д. АЛЕКСАНДРОВ**  
**АКТУАЛЬНІ ПРОБЛЕМИ КІНЕТИКИ ЗАРОДКОУТВОРЕННЯ Й МАСОВОЇ**  
**КРИСТАЛІЗАЦІЇ ПЕРЕОХОЛОДЖЕНИХ РОЗПЛАВІВ І РОЗЧИНІВ**  
 Донбаська національна академія будівництва і архітектури

Повідомлення складається з короткого переліку класичних характеристик процесів зародкоутворення й масової кристалізації переохолоджених розплавів і розчинів. Наведено основні проблеми цього фазового переходу й принципи, яких дотримується у своїх дослідженнях колектив кафедри фізики й фізичного матеріалознавства Донбаської національної академії будівництва й архітектури. Розроблено кластерно-коагуляційну модель кристалізації, яка заснована на наступних етапах: зародкоутворення, коагуляція зародків, їх ріст і об'єднання. Розроблено кристалографічну таблицю хімічних елементів із вказівкою фазових перетворень у конденсованому стані, на основі якої набуvalа розвитку кластерно-коагуляційна модель.

**кінетика зародкоутворення, масова кристалізація, переохолоджені розплави, переохолоджені розчини, взаємозв'язок структури кристалів і рідкої фази**

**В. Д. АЛЕКСАНДРОВ**  
**АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ КИНЕТИКИ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ И**  
**МАССОВОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ПЕРЕОХЛАЖДЕННЫХ РАСПЛАВОВ И**  
**РАСТВОРОВ**  
 Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

В сообщении дан краткий перечень классических характеристик процессов зародышеобразования и массовой кристаллизации переохлажденных расплавов и растворов. Перечислены основные проблемы данного фазового перехода и принципы, которых придерживается в своих исследованиях коллектив кафедры физики и физического материаловедения Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Разработана кластерно-коагуляционная модель кристаллизации, которая основана на следующих этапах: зародышеобразование, коагуляция зародышей, их рост и слияние. Разработана кристаллографическая таблица химических элементов с указанием фазовых превращений в конденсированном состоянии, на основе которой развивалась кластерно-коагуляционная модель.

**кинетика зародышеобразования, массовая кристаллизация, переохлажденные расплавы, переохлажденные растворы, взаимосвязь структуры кристаллов и жидкой фазы**

**Александров Валерій Дмитрович** – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри фізики і фізичного матеріалознавства Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: аналіз фізико-хімічних основ кінетики процесів кристалізації речовин: зародкоутворення, росту кристалів, масової кристалізації для отримання матеріалів з наперед заданою структурою та властивостями.

**Александров Валерий Дмитриевич** – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физики и физического материаловедения Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: изучение физико-химических основ кинетики процессов кристаллизации веществ: зародышеобразования, роста кристаллов, массовой кристаллизации для получения материалов с наперед заданной структурой и свойствами.

**Aleksandrov Valery** – DSc. (Chem.), Professor, Head of the Department Physics and Physical Material Science, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: investigation of physical and chemical bases of the kinetics of crystallization of substances: nucleation, crystal growth, mass crystallization to obtain materials with the pre-given structure and properties.

УДК 546.06

**О. Д. ЛИННИКОВ**

Інститут хімії твердого тела УрО РАН

## **СООТНОШЕНИЕ МЕЖДУ ЭНЕРГИЯМИ АКТИВАЦИИ ПРОЦЕССОВ ЗАРОЖДЕНИЯ И РОСТА КРИСТАЛЛОВ**

Предпринята попытка учесть влияние процесса сольватации частиц растворённого вещества на зарождение и рост кристаллов при кристаллизации из растворов в классической термодинамической теории нуклеации. Получен ряд интересных соотношений между энергиями активации процессов зарождения и роста кристаллов. Проведено сопоставление с опубликованными литературными данными.

**раствор, зародышеобразование, рост кристаллов, метастабильная фаза, энергия активации, сольватация, нуклеация**

Согласно классической термодинамической теории скорость образования новой фазы в объёме метастабильной (материнской) фазы является флуктуационным процессом и прямо пропорциональна концентрации критических зародышей возникающей новой фазы [1–8]:

$$J = Z \cdot \omega \cdot n_c^*, \quad (1)$$

$$n_c^* = n^* \exp\left(-\frac{A_c}{k_B T}\right), \quad (2)$$

$$A_c = \frac{4}{3} \pi R_c^2 \sigma, \quad (3)$$

где  $J$  – скорость объёмного зародышеобразования (в объёме пара, газа, расплава или раствора),  $\text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-3}$ ;

$Z$  – неравновесный фактор Зельдовича;

$\omega$  – частота, с которой частицы кристаллизующегося вещества присоединяются к зародышам критического размера, превращая их в стабильно растущие центры кристаллизации,  $\text{с}^{-1}$ ;

$n_c^*$  – концентрация критических зародышей новой фазы (зародышей, находящихся в равновесии с пересыщенной материнской фазой),  $\text{м}^{-3}$ ;

$n^*$  – концентрация частиц кристаллизующегося вещества в пересыщенной материнской фазе,  $\text{м}^{-3}$ ;

$k_B$  – постоянная Больцмана, Дж/К;

$T$  – абсолютная температура, К;

$A_c$  – работа образования критического зародыша новой фазы, Дж;

$R_c$  – радиус критического зародыша новой фазы, м;

$\sigma$  – удельная поверхностная энергия (поверхностное натяжение), Дж/ $\text{м}^2$ .

Приведённые выше уравнения справедливы для кристаллизации из паровой и газовой фазы. Представляет интерес вопрос о том, как изменятся эти уравнения классической теории при их приложении к случаю кристаллизации из растворов, если в первом приближении учесть гидратацию (для неводных растворов – сольватацию) частиц кристаллизующегося вещества в растворе. При этом для более чёткого выявления отличий процессов кристаллизации в различных конденсированных средах вначале рассмотрим процесс зародышеобразования в молекулярных расплавах. Следует

отметить, что обычно уравнения классической теории нуклеации, описывающие зародышеобразование в паровой или газовой фазе, автоматически, почти без изменений, с небольшими оговорками, переносятся и на случай кристаллизации в конденсированных средах. Очевидно, это не совсем верно. Более того, в явном виде прямой учёт отличий процессов зародышеобразования в конденсированных средах от зародышеобразования в паровой или газовой фазе до последнего времени не производился. Ниже будет предпринята попытка заполнить этот пробел (в самом первом грубом приближении).

Так, при образовании новой фазы в молекулярных расплавах (при затвердевании такого расплава) в отличие от кристаллизации в паровой или газовой фазе необходимо, по-видимому, учитывать дополнительный энергетический барьер, связанный с преодолением частицами кристаллизующегося вещества связывающих их с расплавом межмолекулярных сил. Другими словами, следует учесть процесс диффузии частиц кристаллизующегося вещества в расплаве. Вследствие этого формула (2) должна быть преобразована к виду:

$$n_c^* = n^* \exp\left(-\frac{A_c}{k_b T}\right) \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right), \quad (4)$$

где  $E_D$  – энергия активации процесса диффузии частиц кристаллизующегося вещества в объёме конденсированной среды, Дж/моль;

$R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(К·моль).

Если образующийся зародыш новой фазы имеет форму сферы с радиусом  $R_c$ , то при кристаллизации в молекулярном расплаве множитель  $\omega$  в уравнении (1) определяется выражением [2, 5]:

$$\omega = 4\pi R_c^2 K_n n^* a f_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right), \quad (5)$$

где  $K_n$  – коэффициент пропорциональности, включающий в себя стерический фактор (вероятность подходящей ориентации частиц кристаллизующегося вещества в момент столкновения с зародышем) и ряд других неучтённых факторов;

$a$  – длина диффузионного скачка частицы кристаллизующегося вещества, м;

$f_0$  – частота тепловых колебаний частиц кристаллизующегося вещества, с<sup>-1</sup>.

Радиус критического зародыша может быть найден по уравнению Гиббса-Томпсона [3–8]:

$$R_c = \frac{2\sigma \cdot \Omega}{k_b N_A T \ln\left(\frac{n^*}{n_0^*}\right)}, \quad (6)$$

где  $\Omega$  – объём одного моля вещества зародыша, м<sup>3</sup>/моль;

$n_0^*$  – равновесная концентрация частиц кристаллизующегося вещества в материнской фазе при данной температуре, м<sup>-3</sup>;

$N_A$  – число Авогадро, моль<sup>-1</sup>.

С учётом формул (1)–(6) для скорости зародышеобразования в молекулярных расплавах можно получить уравнение:

$$J = \frac{16Z\pi a f_0 K_n \sigma^2 \Omega^2 \cdot (n^*)^2}{(RT)^2 \ln^2\left(\frac{n^*}{n_0^*}\right)} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \exp\left(-\frac{16\pi N_A \sigma^3 \Omega^2}{3(RT)^3 \ln^2\left(\frac{n^*}{n_0^*}\right)}\right), \quad (7)$$

где  $R = k_b N_A$ ;  $E_1$  – энергия активации процесса зародышеобразования в объёме конденсированных сред, Дж/моль. Как видно, для молекулярных расплавов  $E_1 = 2E_D$ .

При переходе от молекулярных расплавов к водным (и неводным) растворам неорганических солей следует учесть, что в таких растворах растворённое вещество находится в виде гидратированных (сolvатированных) молекул и ионов. Поэтому присоединение молекулы или иона кристаллизующегося вещества к критическому зародышу (да и само возникновение критического зародыша) будет, по-видимому, связано с преодолением ещё одного дополнительного потенциального барьера, обусловленного гидратацией (сolvатацией) молекул или ионов растворённого вещества в растворе.

Как известно, процесс растворения твёрдых веществ в жидкостях и, в частности, неорганических солей, обусловлен взаимодействием молекул растворителя с молекулами и ионами растворяемого вещества. При этом происходит ослабление межмолекулярных и межионных связей в твёрдом веществе. В результате молекулы или ионы, из которых состоит растворяющее вещество, начинают переходить в раствор, и происходит растворение твёрдого вещества. При этом молекулы или ионы растворённого вещества в растворе гидратированы (сольватированы), т. е. окружены оболочкой из молекул растворителя. Поэтому для обратного перехода из жидкой фазы в твёрдую им необходимо сбросить эту оболочку. Последнее сопряжено с преодолением соответствующего потенциального барьера. Поэтому присоединение молекул или ионов растворённого вещества к критическому зародышу (да и само возникновение критического зародыша) будет возможно только после их частичной (или полной) дегидратации (десольватации). Таким образом, в уравнения (4) и (5) необходимо, по-видимому, ввести новые дополнительные экспоненциальные множители, учитывающие этот потенциальный барьер:

$$n_c^* = n^* \exp\left(-\frac{A_c}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \exp\left(-\frac{E_{ds}}{RT}\right), \quad (8)$$

$$\omega = 4\pi R_c^2 K_n n^* a f_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \exp\left(-\frac{E_{ds}}{RT}\right), \quad (9)$$

где  $E_{ds}$  – энергия дегидратации (десольватации) частиц растворённого вещества при переходе их из объёма жидкой фазы в твёрдую, Дж/моль.

Если учесть также, что  $n^* = [C] \cdot 10^3 \cdot N_A$ , где  $[C]$  – молярная концентрация (моль/л) пересыщенного раствора кристаллизующегося вещества, то получим уравнение, описывающее скорость гомогенного зародышеобразования в растворах солей:

$$J = \frac{16 \cdot 10^6 Z \pi a f_0 K_n \sigma^2 \Omega^2 N_A^2 [C]^2}{(RT)^2 \ln^2\left(\frac{[C]}{[C_0]}\right)} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) \exp\left(-\frac{16\pi N_A \sigma^3 \Omega^2}{3(RT)^3 \ln^2\left(\frac{[C]}{[C_0]}\right)}\right), \quad (10)$$

где  $E_1 = 2(E_D + E_{ds})$ .

Рассмотрим теперь процесс гетерогенного зародышеобразования на инородной и собственной подложках. Так, скорость поверхностного зародышеобразования на чужеродной подложке и концентрация критических зародышей, возникших на поверхности подложки в соответствии с принятыми допущениями, будут определяться выражениями:

$$J_s = Z \cdot \omega_s \cdot n_{cs}^*, \quad (11)$$

$$n_{cs}^* = n_s^* \exp\left(-\frac{A_c}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{E_{DS}}{RT}\right) \exp\left(-\frac{E_{dsad}}{RT}\right), \quad (12)$$

где  $J_s$  – скорость поверхностного зародышеобразования на инородной подложке,  $\text{с}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$ ;

$\omega_s$  – частота, с которой частицы кристаллизующегося вещества присоединяются к зародышам критического размера на поверхности подложки, превращая их в стабильно растущие центры кристаллизации,  $\text{с}^{-1}$ ;

$n_{cs}^*$  – концентрация критических зародышей на поверхности подложки,  $\text{м}^{-2}$ ;

$n_s^*$  – концентрация частиц кристаллизующегося вещества, адсорбировавшихся на поверхности подложки,  $\text{м}^{-2}$ ;

$E_{DS}$  – энергия активации процесса поверхностной диффузии частиц кристаллизующегося вещества вдоль поверхности подложки, Дж/моль;

$E_{dsad}$  – энергия дегидратации (десольватации) частиц кристаллизующегося вещества при их присоединении к критическому зародышу из адсорбированного слоя на поверхности подложки, Дж/моль.

Отметим, что формула (11), в соответствии с классической теорией нуклеации [3, 5], предполагает, что критические зародыши образуются из частиц кристаллизующегося вещества, адсорбировавшихся на поверхности подложки.

Как и при зарождении в объёме, при гетерогенном зародышеобразовании возникшие зародыши критического размера становятся центрами кристаллизации и продолжают свой устойчивый дальнейший рост только после присоединения к себе ещё хотя бы одной частицы (молекулы или иона) кристаллизующегося вещества. Однако в отличие от гомогенного зародышеобразования, в данном случае, это присоединение может протекать двумя путями [5]: (1) за счёт прямого встраивания частиц кристаллизующегося вещества из объёма раствора и (2) за счёт встраивания частиц кристаллизующегося вещества, адсорбировавшихся на поверхности подложки и их последующей поверхностной диффузии к возникшему зародышу новой фазы.

Если при зародышеобразовании на инородной подложке критический зародыш имеет форму шарового сегмента и его дальнейший рост протекает путём присоединения молекул (ионов) кристаллизующегося вещества прямо из объёма раствора, то в соответствии с [5] и принятыми допущениями уравнение (9) примет вид:

$$\omega_s = 2\pi R_c^2 (1 - \cos \theta) K_n n^* a f_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \exp\left(-\frac{E_{ds}}{RT}\right). \quad (13)$$

Если дальнейший рост критического зародыша происходит за счёт присоединения частиц кристаллизующегося вещества, адсорбировавшихся на подложке, то аналогично получим

$$\omega_s = 2\pi R_c \sin \theta \cdot K_n n_s^* a f_0 \exp\left(-\frac{E_{ds}}{RT}\right) \exp\left(-\frac{E_{dsad}}{RT}\right). \quad (14)$$

В первом приближении можно также принять, что

$$n_s^* = K_{na} \cdot n^* \cdot \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) \exp\left(-\frac{E_{dsa}}{RT}\right), \quad (15)$$

где  $K_{na}$  – коэффициент пропорциональности;

$E_{dsa}$  – энергия дегидратации (десольватации) частиц кристаллизующегося вещества при их адсорбции на поверхности подложки (при переходе из объёма жидкой фазы на поверхность подложки), Дж/моль. Очевидно, что  $E_{ds} = E_{dsa} + E_{dsad}$ .

Тогда после соответствующих подстановок можно получить уравнения, описывающие скорость гетерогенного зародышеобразования на чужеродной подложке в растворе:

$$J_s = \frac{8 \cdot 10^6 Z \pi a f_0 (1 - \cos \theta) K_n K_{na} \sigma^2 \Omega^2 N_A^2 [C]^2}{(RT)^2 \ln^2 \left( \frac{[C]}{[C_0]} \right)} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \exp\left(-\frac{16\pi N_A \sigma_{ef}^3 \Omega^2}{3(RT)^3 \ln^2 \left( \frac{[C]}{[C_0]} \right)}\right), \quad (16)$$

$$J_s = \frac{4 \cdot 10^6 Z \pi a f_0 \sin \theta \cdot K_n K_{na} \sigma \Omega N_A^2 [C]^2}{RT \ln \left( \frac{[C]}{[C_0]} \right)} \exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right) \exp\left(-\frac{16\pi N_A \sigma_{ef}^3 \Omega^2}{3(RT)^3 \ln^2 \left( \frac{[C]}{[C_0]} \right)}\right), \quad (17)$$

где  $E_2 = 2(E_D + E_{ds}) + E_{ds}$  – энергия активации процесса поверхностного зародышеобразования при росте критического зародыша путём присоединения молекул (ионов) кристаллизующегося вещества из объёма раствора, Дж/моль;

$E_3 = 2(E_D + E_{ds} + E_{dsad})$  – энергия активации процесса поверхностного зародышеобразования при росте критического зародыша за счёт присоединения молекул (ионов) кристаллизующегося вещества, адсорбировавшихся на подложке, Дж/моль;

$\sigma_{ef}$  – эффективная удельная поверхностная энергия, Дж/м<sup>2</sup> [3–6].

Как видно, при справедливости сделанных предположений,  $E_3 = E_2 + E_{ds}$ . Отсюда следует, что, вследствие более низкой энергии активации, процесс гетерогенного зародышеобразования в растворах должен протекать преимущественно путём присоединения молекул (ионов) кристаллизующегося вещества из объёма раствора.

Гетерогенное зародышеобразование на собственной подложке, в отличие от зародышеобразования на чужеродной подложке, протекает путём образования не трёхмерных, а двухмерных зародышей [3–8]. В случае если образующийся критический зародыш имеет форму диска, его радиус ( $R_{cs}$ ) и работа образования ( $A_{cs}$ ) равны [3–8]:

$$R_{cs} = \frac{\sigma \cdot \Omega}{RT \ln\left(\frac{n^*}{n_0}\right)}, \quad (18)$$

$$A_{cs} = \frac{\pi \cdot \Omega \sigma^2 a_0}{RT \ln\left(\frac{n^*}{n_0}\right)}, \quad (19)$$

где  $a_0$  – параметр кристаллической решётки кристаллизующегося вещества, м.

Как и ранее, можно предположить, что поверхностное зародышеобразование на собственной подложке может идти двумя путями: (1) за счёт встраивания частиц кристаллизующегося вещества из объёма раствора и (2) за счёт встраивания частиц кристаллизующегося вещества, адсорбировавшихся на поверхности подложки. Соответствующие подстановки приводят к уравнениям, описывающим скорость зародышеобразования на собственной подложке:

$$J_s^* = \frac{2 \cdot 10^6 Z \pi a f_0 (1 - \cos \theta) K_n K_{na} \sigma^2 \Omega^2 N_A^2 [C]^2}{(RT)^2 \ln^2\left(\frac{[C]}{[C_0]}\right)} \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) \exp\left(-\frac{a_0 \pi N_A \sigma^2 \Omega}{(RT)^2 \ln\left(\frac{[C]}{[C_0]}\right)}\right), \quad (20)$$

$$J_s^* = \frac{2 \cdot 10^6 Z \pi a f_0 \sin \theta \cdot K_n K_{na} \sigma \Omega N_A^2 [C]^2}{RT \ln\left(\frac{[C]}{[C_0]}\right)} \exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right) \exp\left(-\frac{a_0 \pi N_A \sigma^2 \Omega}{(RT)^2 \ln\left(\frac{[C]}{[C_0]}\right)}\right). \quad (21)$$

Рассмотрим теперь процесс роста кристаллов (кинетический режим, когда диффузией можно пренебречь). В случае атомно-шероховатых граней и нормального механизма роста частицы кристаллизующегося вещества могут присоединяться к растущему кристаллу в любой точке его поверхности, и скорость роста описывается уравнением первого порядка относительно пересыщения раствора [5]:

$$V = k_1 \exp\left(-\frac{E_4}{RT}\right) ([C] - [C_0]), \quad (22)$$

где  $V$  – линейная скорость роста грани кристалла, м/с;

$k_1$  – коэффициент пропорциональности;

$E_4$  – энергия активации процесса роста кристаллов при нормальном механизме роста, Дж/моль.

Очевидно, что если кристаллы имеют атомно-шероховатые грани, то частицы кристаллизующегося вещества перед встраиванием в кристаллическую решётку растущего кристалла, также как и при образовании зародыша, должны сначала совершить диффузионный скачок из объёма раствора к излому на поверхности кристалла, а затем сбросить окружающую их оболочку из молекул растворителя. Тогда следует ожидать, что

$$E_4 = E_D + E_{ds}. \quad (23)$$

При дислокационном росте граней и низких пересыщениях раствора [5]:

$$V = k_2 \exp\left(-\frac{E_5}{RT}\right) ([C] - [C_0])^2, \quad (24)$$

где  $k_2$  – коэффициент пропорциональности;

$E_5$  – энергия активации процесса роста кристаллов при дислокационном механизме роста, Дж/моль.

При дислокационном механизме роста, аналогично процессу гетерогенного зародышеобразования, встраивание частиц кристаллизующегося вещества в решётку растущего кристалла может протекать двумя путями: (1) за счёт прямого присоединения частиц кристаллизующегося вещества из объёма раствора и (2) за счёт встраивания частиц кристаллизующегося вещества, адсорбировавшихся

на поверхности кристалла и их последующей поверхностной диффузии к ступеням роста. В первом случае энергия активации процесса роста должна также описываться формулой (23) (т. е.  $E_5 = E_4$ ), а во втором, при учёте процесса поверхностной диффузии, можно получить:

$$E_5 = E_D + E_{DS} + E_{dsad} + E_{dsa} = E_D + E_{DS} + E_{ds} = E_4 + E_{DS}. \quad (25)$$

Если принятые допущения верны, то можно записать следующие соотношения между энергиями активации процессов роста и зарождения кристаллов:

$$E_1 = 2E_D + 2E_{ds} = 2E_4, \quad (26)$$

$$E_2 = 2(E_D + E_{ds}) + E_{DS} = 2E_4 + E_{DS} \approx 2E_4. \quad (27)$$

Из полученных выражений следует, что энергия активации процесса гомогенного зародышеобразования в молекулярных расплавах [формула (7)] должна быть равна удвоенной энергии активации процесса диффузии частиц кристаллизующегося вещества в объёме расплава, а гетерогенное зародышеобразование и рост кристаллов в растворах преимущественно протекают за счёт присоединения частиц кристаллизующегося вещества прямо из объёма раствора, так как энергии активации этих процессов ниже энергий активации процессов присоединения частиц кристаллизующегося вещества из адсорбированного слоя на поверхности подложки или кристалла. Кроме того, процессы гетерогенного зародышеобразования на чужеродной и собственной подложках должны иметь почти одинаковую энергию активации.

Представляет интерес сравнить полученные закономерности с имеющимися в литературе экспериментальными данными. К сожалению, необходимые для этого сведения мы нашли только в нескольких работах [9–13].

В двух наших старых работах [9, 10] было показано, что скорость гетерогенного зародышеобразования сульфата кальция на чужеродной (нержавеющая сталь) и собственной подложках действительно лучше всего описываются уравнениями (16) и (20), а их энергии активации практически совпадают. Так, согласно [9, 10] энергия активации процесса зародышеобразования сульфата кальция на поверхности нержавеющей стали (чужеродная подложка) равна  $100,9 \pm 15,6$  кДж/моль, а на собственной подложке –  $139,4 \pm 40,8$  кДж/моль (уровень значимости 0,05). Видно, что в пределах ошибки эксперимента они совпадают. Далее, энергия активации процесса дислокационного роста (квадратичная зависимость скорости роста от пересыщения раствора) грани (120) кристаллов гипса составила  $59,1 \pm 7,8$  кДж/моль (уровень значимости 0,05) [10], что также подтверждает полученное выше соотношение (27):

$$E_2 = 139,4 \pm 40,8 \text{ кДж/моль} \approx 2E_4 = 2 \times (59,1 \pm 7,8) \text{ кДж/моль} = 118,2 \pm 15,6 \text{ кДж/моль.}$$

В работе [11] методом термодинамического цикла были рассчитаны энергии гидратации хлоридов калия и натрия в водных растворах, которые равны  $60,8\text{--}61,5$  кДж/моль и  $47,4\text{--}47,8$  кДж/моль соответственно. Экспериментальные данные по энергиям активации процессов нормального роста кристаллов хлоридов калия и натрия при спонтанной кристаллизации этих солей из водных растворов получены в работах [12, 13], они оказались равны  $61,8\text{--}65,2$  кДж/моль [13] и  $49,1 \pm 5,9$  кДж/моль [13]. Между тем, согласно формуле (23), энергия активации процесса роста кристаллов по нормальному механизму должна быть приблизительно равна энергии дегидратации соли [входящую в уравнение (23) величину энергии активации процесса диффузии можно не учитывать, так как она для водных растворов имеет значение всего в несколько кДж/моль]. Как видно из приведённых выше данных работ [11–13], наблюдается удивительно точное выполнение этого соотношения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Фольмер, М. Кинетика образования новой фазы [Текст] / М. Фольмер. – М. : Наука. Гл. ред. Физ.-мат. лит., 1986. – 208 с.
- Френкель, Я. И. Кинетическая теория жидкостей [Текст] / Я. И. Френкель. – Л. : Наука, 1975. – 592 с.
- Хирс, Д. Испарение и конденсация [Текст] / Д. Хирс, Г. Паунд. – М. : Металлургия, 1966. – 196 с.
- Анисимов, М. П. Нуклеация: теория и эксперимент [Текст] / М. П. Анисимов // Успехи химии. – 2003. – Т. 72, В. 7. – С. 664–705.
- Современная кристаллография [Текст]. Т 3. Образование кристаллов / А. А. Чернов, Е. И. Гиваргизов, Х. С. Багдасаров и др. – М. : Наука, 1980. – 403 с.
- Сангвал, К. Травление кристаллов: Теория, эксперимент, применение [Текст] : пер. с англ. / К. Сангвал. – М. : Мир, 1990. – 492 с.

7. Mullin, J. W. Crystallization [Text] / J. W. Mullin. – 4th ed. – Oxford : Butterworth-Heinemann, 2001. – 594 p.
8. Стрикленд-Констэбл, Р. Ф. Кинетика и механизм кристаллизации [Текст] : пер. с англ. / Р. Ф. Стрикленд-Констэбл. – Л. : Недра, 1971. – 310 с.
9. Linnikov, O. D. Investigation of the initial period of sulphate scale formation. Part 1. Kinetics and mechanism of calcium sulphate surface nucleation at its crystallization on a heat-exchange surface [Текст] / O. D. Linnikov // Desalination. – 1999. – V. 122. – P. 1–13.
10. Linnikov, O. D. Investigation of the initial period of sulphate scale formation. Part 2. Kinetics of calcium sulphate surface crystal growth at its crystallization on a heat-exchange surface [Текст] / O. D. Linnikov // Desalination. – 2000. – V. 128. – P. 35–46.
11. Горощенко, Я. Г. Расчт энергий гидратации и диссоциации хлоридов лития, натрия и калия в водных растворах [Текст] / Я. Г. Горощенко, Р. В. Куприна // ЖФХ. – 1983. – Т. 57, № 1. – С. 54–57.
12. Linnikov, O. D. Spontaneous crystallization of potassium chloride from aqueous and aqueous-ethanol solutions. Part 1: Kinetics and mechanism of the crystallization process [Текст] / O. D. Linnikov // Crystal Research and Technology. – 2004. – V. 39, No. 6. – P. 516–528.
13. Linnikov, O. D. Spontaneous crystallization of sodium chloride from aqueous-ethanol solutions. Part 1. Kinetics and mechanism of the crystallization process [Текст] / O. D. Linnikov // Crystal Research and Technology. – 2006. – V. 41, No. 1. – P. 10–17.

Получено 15.05.2013

О. Д. ЛІННІКОВ  
СПІВВІДНОШЕННЯ МІЖ ЕНЕРГІЯМИ АКТИВАЦІЇ ПРОЦЕСІВ  
ЗАРОДЖЕННЯ І РОСТУ КРИСТАЛІВ  
Інститут хімії твердого тіла УрВ РАН

У даній роботі зроблено намагання врахувати вплив процесу сольватації часток розчиненої речовини на зародження і ріст кристалів при кристалізації з розчинів у класичній термодинамічній теорії нуклеації. Отриманий ряд цікавих співвідношень між енергіями активації процесів зародження і росту кристалів. Проведене зіставлення з опублікованими літературними даними.

**розчин, зародкоутворення, ріст кристалів, метастабільна фаза, енергія активації, сольватація, нуклеація**

OLEG LINNIKOV  
RATIO BETWEEN ENERGY OF ACTIVATION OF PROCESSES ORIGIN AND  
GROWTH OF CRYSTALS  
Institute of Chemistry Solid State of Russian Academy of Sciences

Attempt to consider influence of process of a salvation of particles of the dissolved substance on origin and growth of crystals at crystallization from solutions in the classical thermodynamic theory of a nucleation is made. A number of interesting ratios between energy of activation of processes of origin and growth of crystals has been obtained. Comparison to the published literary data have been carried out.  
**solution, nucleation, growth of crystals, metastable phase, energy of activation, salvation, nucleatio**

**Лінников Олег Дмитрович** – доктор хімічних наук, професор Інституту хімії твердого тіла УрВ РАН. Наукові інтереси: аналіз фізико-хімічних основ кінетики процесів кристалізації речовин.

**Линников Олег Дмитриевич** – доктор химических наук, профессор Института химии твёрдого тела УрО РАН. Научные интересы: изучение физико-химических основ кинетики процессов кристаллизации веществ.

**Linnikov Oleg** – PhD in Chemistry, professor of Institute of Chemistry Solid State of Russian Academy of Sciences. Scientific interests: studying of physical and chemical bases kinetics processes of crystallization of substances.

УДК 541.64:542.62:546.23

**В. Д. АЛЕКСАНДРОВ<sup>a</sup>, Ш. К. АМЕРХАНОВА<sup>b</sup>, І. В. ГРИЦУК<sup>c</sup>, Ю. В. КОСТАНДА<sup>a</sup>, В. В. ОСТАПЕНКО<sup>a</sup>,  
В. А. ПОСТНІКОВ<sup>a</sup>, О. В. СОБОЛЬ<sup>a</sup>, Н. В. ЩЕБЕТОВСЬКА<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>Донбаська національна академія будівництва і архітектури, <sup>b</sup>Карагандинський державний університет  
ім. академіка Е. А. Букетова, <sup>c</sup>Інститут залізничного транспорту

## **РОЗРОБКА ТЕПЛОАКУМУЛЮВАЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ ДІАГРАМ СТАНУ**

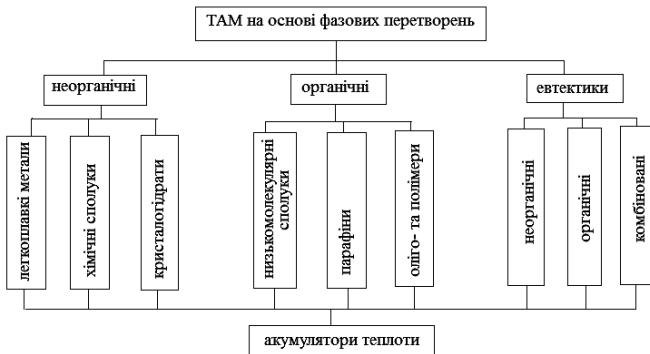
У статті в концентрованій формі викладено основні принципи розробки теплоакумулювальних матеріалів (ТАМ) на основі фазоперехідних процесів. Дано класифікацію речовин (легкоплавких металів, неорганічних сполук, кристалогідратів, низькомолекулярних вуглеводнів), з яких у лабораторіях кафедри фізики й фізичного матеріалознавства розробляються суміші, що відповідають вимогам, які пред'являються до ТАМ. Представлено методику дослідження основних властивостей ТАМ методами циклічного термічного аналізу й диференціального термічного аналізу, а також побудови й аналізу рівноважних і нерівноважних діаграм стану сумішей з цих речовин. Наведено приклади деяких сумішей евтектических сполук для використання їх як термоакумулятори.

**теплоакумулювальні матеріали, фазові переходи, плавлення, кристалізація, метали, кристалогідрати, вуглеводні, діаграми стану, термічний аналіз, евтектичні сполуки, переохолодження, термоцикли**

### КЛАСИФІКАЦІЯ ТАМ

У широкому колі завдань використання альтернативних джерел енергії досить актуальними є технології теплоакумулювання на основі теплоти  $Q$  фазового переходу рідини  $\leftrightarrow$  тверде тіло. Теплоакумулювальні матеріали (ТАМ) широко використовуються в будівництві: у пристроях для кондиціювання приміщень, при виготовленні панелей для утеплення підлог і стін тощо. Крім того, при розробці і дослідженні систем комбінованого прогріву двигунів внутрішнього згорання з елементами прискореного прогріву та елементами утилізації теплоти двигуна, до теплових акумуляторів фазового переходу ставиться основна вимога їх створення – зменшення витрати палива і шкідливих викидів при підтриманні температури системи охолодження енергетичної установки або транспортного засобу при за-глушенному двигуні в межах температур «гарячого пуску» при низьких температурах навколошнього повітря в реальних умовах експлуатації [1].

На рис. 1 наведена класифікація матеріалів, що застосовуються як ТАМ на основі фазових перетворень першого роду (ФП1). Ця класифікація відображає в основному групи речовин, що були досліджені авторами цієї роботи.



**Рисунок 1** – Класифікація класів речовин, що застосовуються як ТАМ на основі фазових перетворень.

У табл. 1–2 наведені характеристики деяких однокомпонентних матеріалів. Ці речовини та їх суміші є головними компонентами для створення ТАМ [2–3].

Для того, щоб використовувати ТАМ як тепло акумулятори, до них висувають наступні вимоги:

– фазовий перехід повинен мати виразний ефект скритої теплоти (тобто здатність накопичувати велику кількість теплоти при плавленні);

– наявність незначних переохолоджень при кристалізації;

– наявність доброї відтворюваності фазоперехідних властивостей протягом великого числа термоциклів;

**Таблиця 1** – Характеристики речовин, що використовуються як ТАМ

№	Речовина	Хімічна формула	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$T_L$ , °C	$\cdot\Delta T^+$ , °C	$\Delta H$ , кДж/кг
<b>Легкоплавкі метали</b>						
1	Індій	In	7,30	156,4	1–2	28,47
2	Олово	Sn	5,85	232,0	10	61,0
3	Свинець	Pb	11,34	327,44	11	23,4
4	Галій	Ga	5,9	29,76	40	80,2
5	Вісмут	Bi	9,84	271,0	25	54,69
6	Сурма	Sb	6,60	630,5	60	162,44
7	Телур	Te	6,27	449,95	100	137,25
<b>Неорганічні сполуки</b>						
1	Вода	H <sub>2</sub> O	1,0	0	10	335,0
2	Їдкий калій	KOH	2,12	405,0		134
3	Їдкий натрій	NaOH	2,13	322,0		160
4	Хлорид натрію	NaCl	2,17	801,0		486
5	Хлорид калію	KCl	1,99	776,0		355
6	Прустит	Ag <sub>2</sub> AsS <sub>3</sub>	5,57	498,0	80	
7	Двохлористий свинець	PbCl <sub>2</sub>	5,85	500,0	24	
8	Інтерметалеві сполуки	In <sub>2</sub> Bi	8,14	89,2	2	
9		InBi	8,57	110,0	16	
10	Антимонід індію	InSb	5,77	525,2	6	107,87
<b>Кристалогідрати</b>						
1	Пентагідрат натрію тіосульфат	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O	–	48,0	44	201,0–206,0
2	Декагідрат натрію сульфат	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·10H <sub>2</sub> O	1,55	32,4	16	251,0
3	Гептагідрат натрію сульфіт	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O	1,17	33,4	25	179,0
4	Декагідрат натрію карбонат	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ·10H <sub>2</sub> O	1,44	22,0–36,1	–	247,6
5	Тригідрат натрію ацетат	Na(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	1,45	58,0	70	272,4
6	Натрію тетраборат	Na <sub>2</sub> BO <sub>7</sub> ·10H <sub>2</sub> O	–	68,0	–	241,0
7	Декагідрат тетра натрію пірафосфат	Na <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·10H <sub>2</sub> O	–	70,0	–	184,0
8	Гептагідрат алюмінію нітрат	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·7H <sub>2</sub> O	–	70,0	–	155,1
9	Гексагідрат магнію нітрат	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1,50	95,0	–	160,1
10	Октагідрат барію оксид	BaOH·8H <sub>2</sub> O	–	78,0	–	301,0
<b>Органічні сполуки</b>						
1	Бензол	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0,97 (0 °C)	5,6	4	128
2	Нафталін	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	1,03 (20 °C)	80,3	10	147
3	Дифеніл	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>	1,18 (0 °C)	71,1	10	190
4	Парафін (T-3)	–	–	54–56	2	130
5	Пірокатехін	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> –1,2	1,15 (20 °C)	105	30	207
6	Гідрохіон	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> –1,4	1,36 (20 °C)	175,6	9	246
7	Резорцин	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> –1,3	1,29 (20 °C)	110,8	60	194
8	п'рогалол	C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> (OH) <sub>3</sub> –1,2,3	1,45 (20 °C)	132,5	13	166,7
9	Дibenзил	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub>	–	52	24	129,4
10	антрацен	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	1,25 (20 °C)	216,0	2	161,2
11	кумарин	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCOC <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,93(20 °C)	70	14	68,1
11	<i>o</i> -терфеніл	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> –1,2	1,37 (20 °C)	57	23	74,65
12	<i>m</i> -терфеніл	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> –1,3	1,40 (20 °C)	85	38	–
13	<i>p</i> -терфеніл	C <sub>18</sub> H <sub>14</sub> –1,4	1,20 (0 °C)	213	13	154
14	фенол	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	1,07 (25 °C)	40,5	16	120
15	$\alpha$ -нафтоль	C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> OH	1,09 (25 °C)	91,6	23	163
16	Бензойна кислота	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COOH	1,27 (15 °C)	122,4	20	147
17	Деканова кислота	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> COOH	0,89 (40 °C)	31,5	–	163
18	Корична кислота	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH=CHCOOH	1,25 (4 °C)	133	–	153
19	Пальмітинова кислота	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> COOH	0,85 (62 °C)	62,9	4	212
20	Стеаринова кислота	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOH	0,85 (70 °C)	69,4	2	215
21	Оцтова кислота	CH <sub>3</sub> COOH	1,05 (20 °C)	16,7	19	192

Таблиця 2 – Евтектика кристалогідратів солей натрію

№	Евтектика	$T_e, ^\circ\text{C}$	$\cdot \Delta T^-, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_L, \text{кДж/кг}$
1	52,2 % $\text{H}_2\text{O} + 47,8 \% \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-15,0	1-2	193,7
2	90 % $\text{H}_2\text{O} + 10 \% \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	-1,2	2	-
3	60 % $\text{H}_2\text{O} + 40 \% \text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	-5,0	-	-
4	60 % $\text{H}_2\text{O} + 40 \% \text{Na}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-18,0	1	-
5	78 % $\text{H}_2\text{O} + 22 \% \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	-3,0	0	-
6	40 % $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + 60 \% \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-1,5	1-2	-
7	50 % $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + 50 \% \text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	-1,0	0	-
8	45 % $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 55 \% \text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	15,0	5	-
9	47 % $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + 53 \% \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	-1,0	2	-
10	34 % $\text{Na}(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 66 \% \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	-	1	-

- фазовий перехід повинен відбуватися близько до реальної температури плавлення;
- вони повинні бути недорогими й доступними;
- ТАМ повинні задовольняти вимогам санітарної й екологічної безпеки;
- упакування ТАМ у контейнер і матеріал контейнера повинні забезпечувати найкращі умови передачі тепла.

### ТЕРМІЧНИЙ АНАЛІЗ

Як уже було сказано, при кристалізації рідких середовищ спостерігається цікавий і до кінця не вивчений ефект – явище передкристалізаційного переохолодження. Ступінь переохолодження  $\Delta T^-$ , обумовлений як різниця між мінімальною температурою рідкої фази  $T_{\min}$  і температурою плавлення  $T_L$  ( $\Delta T^- = T_L - T_{\min}$ ), є ключовим кінетичним і термодинамічним параметром кристалізації. Величина  $\Delta T^-$  безпосередньо пов'язана з рушійною силою кристалізації  $\Delta G$  – різницею вільних енергій Гіббса рідкої та твердої фаз

$$\Delta G = \Delta H \cdot \Delta T^- / T_L,$$

де  $\Delta H$  – ентропія фазового перетворення.

У свою чергу величина  $\Delta G$  визначає практично всі кінетичні та термодинамічні параметри кристалізації (швидкість зародкоутворення і швидкість росту кристалів, швидкість масової кристалізації, ступінь перетворення тощо).

Дуже добре зв'язок між переохолодженням рідкої фази та рушійною силою кристалізації  $\Delta G$  проілюстровано на рис. 2. Як видне із цього рисунка, у рідкій ( $T > T_L$ ) і твердій ( $T < T_L$ ) фазах величина  $\Delta G$  визначається відповідною лінією – ( $G_L$  – у рідкій і  $G_S$  – у твердій). Охолоджуючись нижче від  $T_L$ , рідина стає метастабільною, тобто в термінах енергії Гіббса, перебуває на більш високій за енергією лінії, ніж лінія, відповідна до твердих станів. Чим більше значення переохолодження, тим більше відхилення функції  $G$  від термодинамічної рівноваги. Іншими словами величина  $\Delta T^-$  визначає ступінь нерівноважності системи. У випадку ж роботи теплоакумуляторів процес кристалізації повинен бути

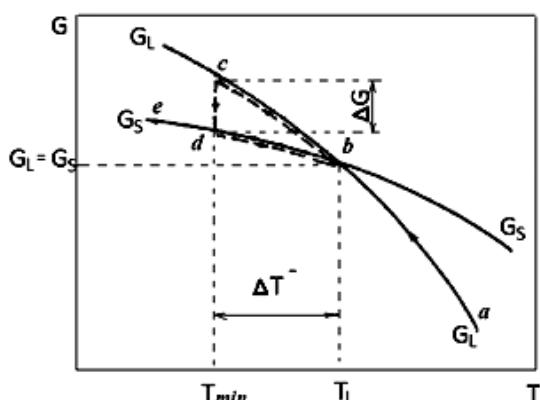
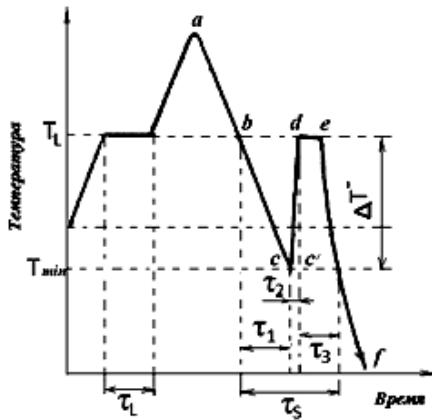


Рисунок 2 – Залежність енергії Гіббса  $G$  від температури  $T$  для твердої ( $G_S$ ) і рідкої ( $G_L$ ) фаз. Відображені шляхи рівноважної  $abe$  і нерівноважної кристалізації  $abcde$ .

контрольованим, у силу чого величина  $\Delta T^-$  повинна бути керованою. Тому першочерговим завданням при дослідженні кінетики кристалізації є вивчення переохолоджень і вплив на них різних факторів (термічної передісторії розплавів, умов проведення експериментів, зовнішніх впливів, домішок тощо) [3]. Найзручнішим методом дослідження переохолоджень є термічний аналіз з записом температури від часу з урахуванням фазових перетворень (рис. 3).



**Рисунок 3** – Термограма плавкості речовин в координатах температура  $T$  – час  $\tau$ ;  $\Delta T^-$  – фізичне переохолодження;  $\tau_L$  – час плавлення,  $\tau_1$  – інкубаційний період,  $\tau_2$  – час початкової вибухової кристалізації;  $\tau_3$  – час ізотермічної кристалізації,  $\tau_s$  – загальний час затвердіння.

При дослідженні ендо- і екзотермічних ефектів фазових перетворень досить інформативними методами є диференціальний термічний аналіз (ДТА), статистичний термічний аналіз (СТА) [4], диференційно-сканувальна калориметрія (ДСК) тощо, що дозволяють кількісно і якісно визначати температурні інтервали фазових перетворень, ступені переохолоджень, перетворень тощо.

У багатьох роботах послідовний циклічний термічний аналіз (ЦТА), розроблений професором Александровим В. Д. [5–7], разом із ДТА виступають як головні експериментальні методи дослідження закономірностей кристалізації та плавлення речовин.

У вивчені фазових перетворень особливе місце займають періодичні процеси або термоцикли, що забезпечують багаторазове повторення експерименту в тих же самих умовах. Таким методом саме і є метод ЦТА. У методі ЦТА джерелом інформації є ціла група параметрів, що характеризують процеси плавлення, кінетику кристалізації переохолоджених розчинів і інших фазових перетворень, що супроводжуються екзо- і ендотермічними ефектами. Такими параметрами є:

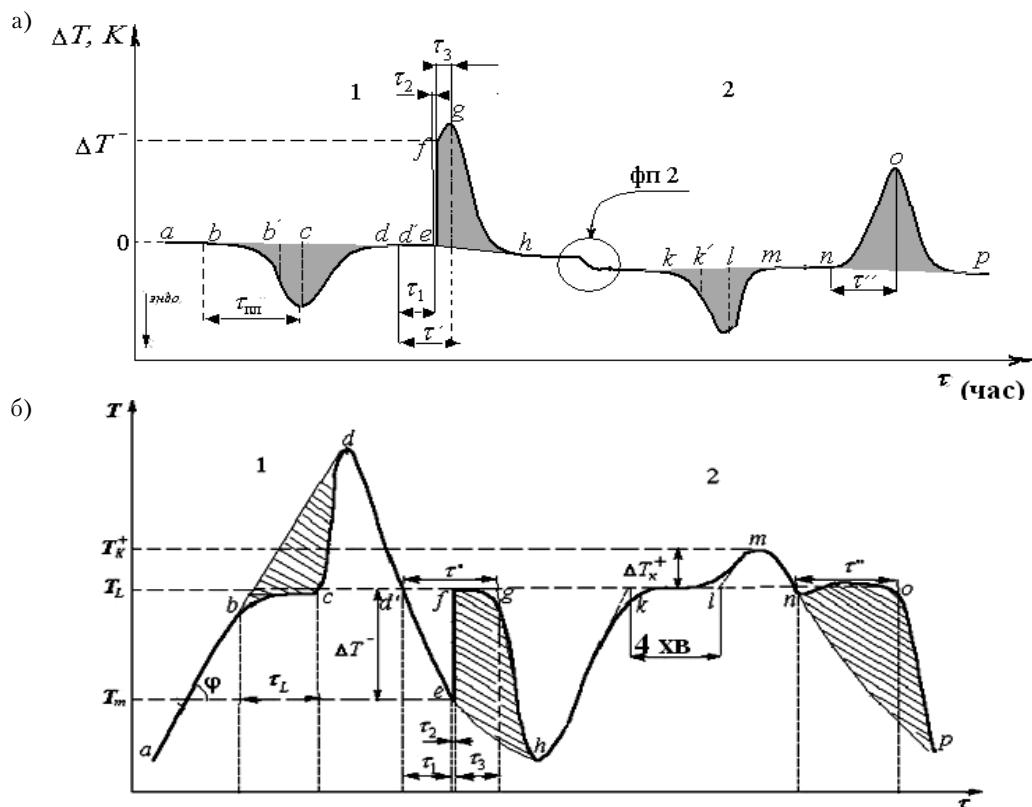
- $T_L$  – температура плавлення;
- $T_s$  – температура рівноважної кристалізації;
- $\Delta T^+$  – величина перегріву рідкої фази щодо температури плавлення  $T_L$ ;
- $\Delta T_{\min}$  – границя метастабільності;
- $\Delta T^-$  – ступінь передкристалізаційного переохолодження;
- $\Delta T_L^-$ ,  $\Delta T_s^-$  – переохолодження щодо ліній ліквідус і солідус для бінарних систем;
- $T_k$  – температура структурних перебудов у рідкій фазі;
- $\Delta H_{LS}$  – ентальпія плавлення або кристалізації;
- $\tau_i$  і  $v$  – час і швидкість плавлення або кристалізації;
- $\tau_1$  – інкубаційний період зародження нової фази;
- $\tau_e$  – час ізотермічної витримки розплаву;
- $\tau_2$  і  $v_k$  – час і швидкість коагуляції зародків;
- $\tau_3$  – час затвердіння після коагуляції зародків;
- $\eta$  – ступінь кристалічності;
- $v_{\text{нагр}}, v_{\text{охол}}$  – швидкості нагрівання й охолодження тощо;
- $n$  – число термоциклів нагрівання – охолодження в межі температур, що охоплюють той чи інший фазовий перехід.

Сутність методу ЦТА полягає в тому, що для виявлення нових ендо- і екзотермічних ефектів перевіряється кожний градус, після чого ретельно досліджується виявлений фазовий перехід шляхом термоциклування.

Розглянемо більш докладно картину, що виявляється методами ЦТА та ДТА при плавленні і кристалізації речовин. На рис. 6, а і б для двох послідовних термоциклів наведені схематичні узагальнені криві нагрівання та охолодження, що характеризують плавлення та кристалізацію речовини з різними переохолодженнями. На ділянках *abcd* (термоцикл 1) і *hklm* (термоцикл 2) відбувається нагрівання. Ділянки *bc* термоцикла 1 і *kl* термоцикла 2 свідчать про плавлення зразка за час  $\tau_L$  (при однаковій швидкості нагрівання). На лінії *dd'e* (в 1-му термоциклі) зразок охолоджується. На ділянці *d'e* рідина перебуває в переохолодженому метастабільному стані в перебігу часу  $\tau_1$ . Остудившись до деякої мінімальної температури  $T_m$ , зразок протягом часу  $\tau_2$  мимовільно прогрівається до температури плавлення  $T_L$  (лінія *ef*). На ділянці *fg* іде подальше затвердіння зразка протягом часу  $\tau_3$ , і далі, на лінії *gh* затверділий зразок охолоджується. Таким чином, повний час кристалізації  $\tau' = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3$ . Швидкість охолодження  $v_{\text{хол}}$  (або нагрівання  $v_{\text{нагр}}$ ) у будь-який момент часу (у відсутності фазових перетворень) визначаються як тангенс кута  $\varphi$  між дотичною до температурної кривої в даній точці та віссю часу –  $v_{\text{хол}} = dt/d\tau = tg\varphi$ .

Термоцикл 1 являє собою узагальнений приклад нерівноважної кристалізації (НРВК) з наступною ізотермічною докристалізацією при  $T_L$ . Термоцикл 2 являє собою узагальнений приклад квазирівноважної кристалізації (КРК), що відбувається практично без переохолодження  $\Delta T^-$ . Два послідовні термоцикли, в одному з яких кристалізація проходить за типом НРВК, а в іншому за типом КРК, служать джерелом для визначення ступеня кристалічності  $\eta$  на різних етапах НРВК.

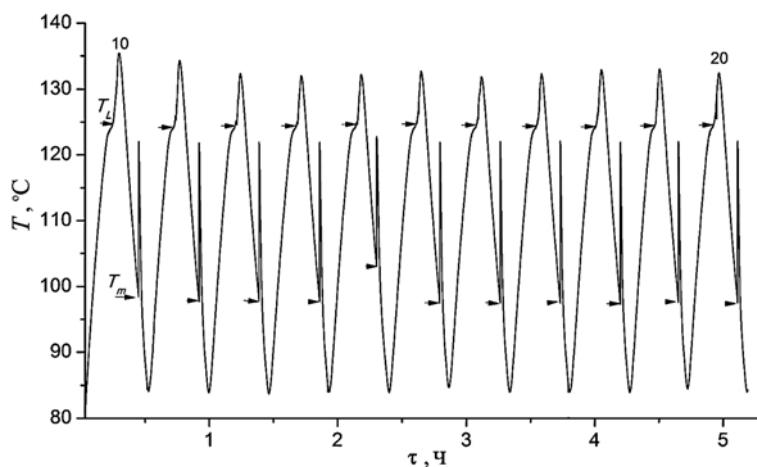
Методи ДТА та ЦТА по відношенню один до одного мають переваги і недоліки. Так, за кривими ЦТА неможливо задовільно оцінювати величини теплових ефектів, оскільки площи ефектів (заштриховані ділянки на рис. 4) залежать від швидкості охолодження (нагрівання). Основні недоліки методу ДТА для дослідження кінетики зародкоутворення при кристалізації індивідуальної речовини – це відсутність на диференціальних кривих інформації про інкубаційний період нуклеації, а також складності добору матеріалу для еталона. Але очевидно, що ці два методи чудово доповнюють один одного: ДТА дає оцінку, що відбувається в зразку ендо- і екзотермічних ефектів фазових



**Рисунок 4** – Загальна картина фазового переходу, що виявляється методами ЦТА та ДТА при плавленні і кристалізації речовин: а – схематичні криві нагрівання та охолодження, що характеризують кристалізацію речовини з переохолодженням (термоцикл 1) і без переохолодження (термоцикл 2), отримані методом ЦТА; б – криві ДТА, що відповідають верхнім температурним кривим.

перетворень і хімічних реакцій (похибка визначення питомої величини ентальпії перетворення може становити не більше 2 %); ЦТА ж представляє загальну картину зміни температури зразка від часу.

Для відбору матеріалів для ТАМ найважливішим є випробування тривалим термоциклуванням, оскільки включений в обладнання теплоакумулятора матеріал повинен без серйозних змін витримати більш ніж тисячократне термоциклування. Для прикладу на рис. 5 наведена серія експериментальних безперервних термоциклів плавлення та кристалізації зразка бензойної кислоти, що характеризує наявність значного (біля 30 градусів) переохолодження при кристалізації.



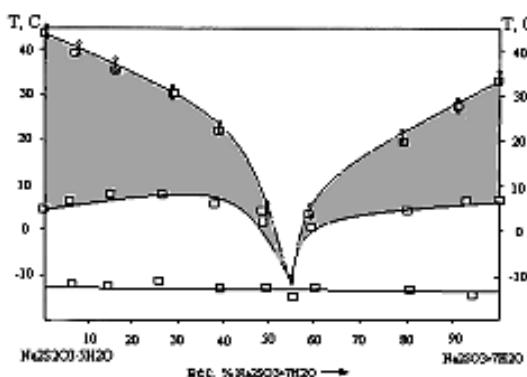
**Рисунок 5 – Серія експериментальних кривих ЦТА, що характеризують плавлення та кристалізацію зразка бензойної кислоти.**

### ЕВТЕКТИЧНІ СПЛАВИ

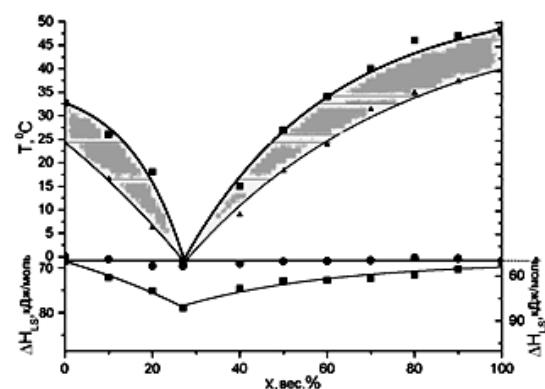
Досить важливими завданнями в процесі пошуку й розробці ТАМ є дослідження кінетичних і термодинамічних закономірностей кристалізації та плавлення у двох і більш компонентних системах. Дані дослідження узагальнюються та систематизуються компактним чином у вигляді діаграм стану в координатах температура  $T$  – склад  $C$ . У випадку розчинів стан системи можливо змінювати ще й шляхом варіювання складу, що значно збагачує можливості у виборі ТАМ. Діаграма стану дозволяє позначити параметри суміші, що найбільш підходять за тепловими властивостями до вимог, передбачених до ТАМ: склад, температуру плавлення, ступінь переохолодження, ентальпії плавлення й кристалізації, а також їх стійкість до численного термоциклування. Це стосується не тільки відомих діаграм стану. У літературі найчастіше відсутні діаграми стану речовин, що використовуються в теплових акумуляторах у вигляді робочого тіла. У першу чергу це стосується суміші кристалогідратів, суміші низькомолекулярних органічних речовин тощо. Тому для створення надійних ТАМ необхідний науковий підхід до побудови й аналізу рівноважних і нерівноважних діаграм стану, а також до вивчення термодинаміки й кінетики фазових перетворень як індивідуальних речовин, так і їх сумішей. Опираючись на подібні дослідження, що проведенні на кафедрі фізики й фізичного матеріалознавства ДонНАБА протягом останніх років, розроблені склади сумішей для використання як ТАМ, які представлено в таблиці 2. Як приклад, на рис. 6–8 наведені діаграми стану кристалогідратів  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O - Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$  (рис. 6),  $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O - Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  (рис. 7).

Із затемнених ділянок цих систем (що характеризують метастабільні зони), видно, що найбільш прийнятними сполуками є суміші евтектичних складів, в яких величина переохолодження близька до нуля з високими значеннями теплот фазових перетворень. Analogічна тенденція спостерігається й у системі вуглеводнів. Наприклад, дифеніл – нафталін (рис. 8).

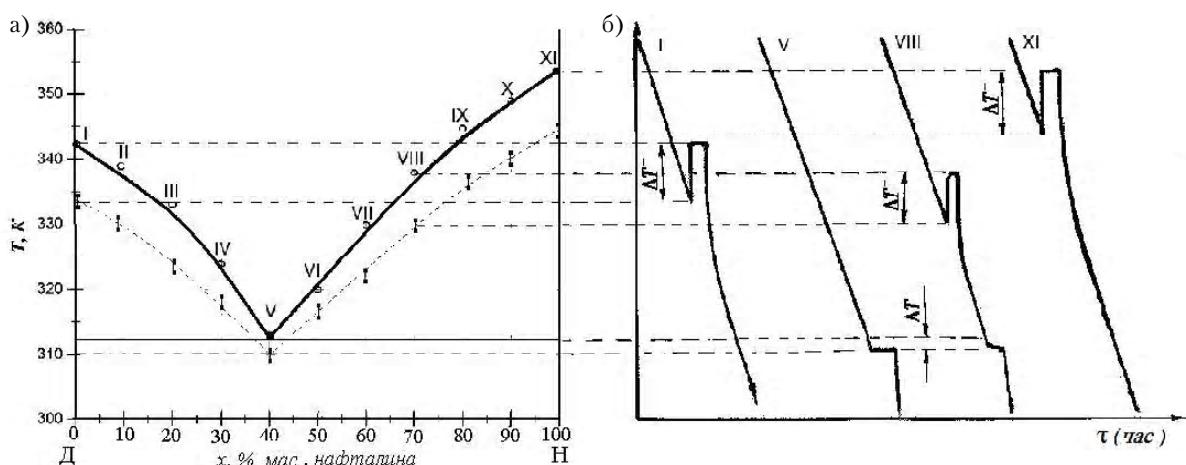
На цій діаграмі праворуч наведені деякі термограми охолодження, що характеризують зменшення переохолодження при наближенні до евтектичного складу. Крім того, на підставі численного термоциклування встановлено, що величина переохолодження зменшується при зниженні перегріву суміші відносно евтектичної температури. Це явище наявно продемонстроване на прикладі евтектичного сплаву бензойна кислота – нафталін (рис. 8). Евтектичні склади, найбільш прийнятні до ТАМ, що розроблені нами для різних систем, наведені в таблиці 2.



**Рисунок 6 – Діаграма стану кристалогідратів  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  –  $Na_2SO_3 \cdot 7H_2O$  з метастабільними зонами (затемнені зони).**



**Рисунок 7 – Діаграма стану  $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$  –  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  з метастабільними зонами (затемнені зони).**



**Рисунок 8 – Діаграма стану дифеніл – нафталін (а) (суцільна лінія) з межами метастабільного стану (пунктирні лінії) і схематичні термограми плавкості (б): для дифенілу (І), нафталіну (XI), евтектичної суміші V і заевтектичного складу VIII.**

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Пат. № 62417 (UA), МКП F01P 3/22 (2006.01), НТУ, UA. Система регулювання температури охолоджуючої рідини газопоршневого електроагрегату з утилізацією теплоти з тепловим акумулятором [Текст] / І. В. Грицук, З. І. Краснокутська, Д. С. Адров і др. – № 2011 01845 ; дата подання 17.02.2011 ; опуб. 25.08.2011, Бюл. № 16. – 6 с.
- Кенисарин, М. М. Кратковременное аккумулирование солнечной энергии. 1. Низкотемпературные фазопереходные материалы [Текст] / М. М. Кенисарин // Гелиотехника. – 1993. – № 2. – С. 46–63.
- Александров, В. Д. Кинетика зародышеобразования и массовой кристаллизации переохлажденных жидкостей и аморфных сред [Текст] / В. Д. Александров. – Донецк : Донбасс, 2011. – 580 с.
- Кидяров, Б. И. Кинетика образования кристаллов из жидкой фазы [Текст] / Б. И. Кидяров. – Новосибирск : Наука СО АН СССР, 1979. – 132 с.
- Пат. 33399A Україна, МПК G 01N 25/02. Спосіб термічного аналізу [Текст] / заявники Александров В. Д., Баранніков О. О., власники патенту Александров В. Д., Баранніков О. О. – № 99020930 ; дата подання 18.02.1999 ; опубл. 15.02.2001, Бюл. № 1 (П ч.). – 7 с. : іл.
- Александров, В. Д. Исследование кинетики реального зародышеобразования при кристаллизации переохлажденного расплава и аморфной среды [Текст] : дис. ... доктора хим. наук : 12. 03. 92 / Александров Валерий Дмитриевич. – Донецк, 1992. – 299 с.
- Пат. 83721 Україна, МПК (2006) G 01N 25/02 G 01N 25/20. Спосіб сумісного циклічного та диференційного термічного аналізу [Текст] / заявники Александров В. Д., Фролова С. О., Постників В. А., Прокоф'єв С. В., власник патенту Донбаська національна академія будівництва і архітектури. – № a2006 08831 ; дата подання 07.08.2006 ; опубл. 11.08.2008, Бюл. № 15 (П ч.). – 4 с. : іл.

Отримано 16.05.2013

В. Д. АЛЕКСАНДРОВ<sup>a</sup>, Ш. К. АМЕРХАНОВА<sup>b</sup>, И. В. ГРИЦУК<sup>c</sup>,  
Ю. В. КОСТАНДА<sup>a</sup>, В. В. ОСТАПЕНКО<sup>a</sup>, В. А. ПОСТНИКОВ<sup>a</sup>, О. В. СОБОЛЬ<sup>a</sup>,  
Н. В. ЩЕБЕТОВСКАЯ<sup>a</sup>

## РАЗРАБОТКА ТЕПЛОАККУМУЛИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ

<sup>a</sup>Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, <sup>b</sup> Карагандинский государственный университет им. академика Е. А. Букетова, <sup>c</sup> Институт железнодорожного транспорта

В статье в концентрированной форме излагаются основные принципы разработки теплоаккумулирующих материалов (ТАМ) на основе фазопереходных процессов. Данна классификация веществ (легколавких металлов, неорганических соединений, кристаллогидратов, низкомолекулярных углеводородов), из которых в лабораториях кафедры физики и физического материаловедения разрабатываются смеси, подходящие под требования, предъявляемые к ТАМ. Данна методика изучения основных свойств ТАМ методами циклического термического анализа и дифференциального термического анализа, а также построения и анализа равновесных и неравновесных диаграмм состояния смесей из перечисленных веществ. Приведены некоторые смеси эвтектического состава для использования в качестве термоаккумуляторов.

**теплоаккумулирующие материалы, фазовые переходы, плавление, кристаллизация, металлы, кристаллогидраты, углеводороды, диаграммы состояния, термический анализ, эвтектические составы, переохлаждение, термоциклы**

VALERY ALEKSANDROV<sup>a</sup>, SHAMSHIYA AMERKHANOVA<sup>b</sup>, IGOR GRITSUK<sup>c</sup>,  
YURIY KOSTANDA<sup>a</sup>, VITALIY OSTAPENKO<sup>a</sup>, VALERIY POSTNIKOV<sup>a</sup>,  
OKSANA SOBOL<sup>a</sup>, NATALIYA SHCHEBETOVSAYA<sup>a</sup>

## DEVELOPMENT OF HEAT-STORAGE MATERIALS BASED ON PHASE DIAGRAMS

<sup>a</sup> Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture, <sup>b</sup> Karahandynskyy State University Academician E. A. Bukyetova, <sup>c</sup> Institute of Railway Transport

In the article in a concentrated form the main principles for the development of heat-retaining material (TAM) based on the phase transition are given. The classification of substances (fusible metals, inorganic compounds, crystalline, low molecular weight hydrocarbons), of which the laboratories of the department of physics and materials science developed a mixture suitable for requirements for TAM has been also given. The method for studying the basic properties of TAM by cyclic thermal analysis and differential thermal analysis, and design and analysis of equilibrium and non-equilibrium phase diagrams of mixtures of these substances has been given. Some of the eutectic mixtures for use as a thermal storage have been given.  
**heat-storage materials, phase transitions, melting, crystallization, metal, crystal hydrates, hydrocarbons, phase diagrams, thermal analysis, eutectic compositions, supercooling, thermal cycles**

**Александров Валерій Дмитрович** – доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри фізики і фізичного матеріалознавства Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: аналіз фізико-хімічних основ кінетики процесів кристалізації речовин.

**Амерханова Шамшія Кенжегазінівна** – доктор хімічних наук, професор кафедри фізичної і аналітичної хімії Карагандинського державного університету ім. Є. А. Букетова. Наукові інтереси: фізико-хімічні дослідження процесів комплексоутворення важких, благородних металів і РЗЕ з різними низькомолекулярними і високомолекулярними органічними сполуками; розробка наукової бази для використання високоефективних вітчизняних флотореагентів з метою збагачення корисних копалин; синтез і дослідження плівок на основі водорозчинних полімерів, модифікованих наночастинками срібла, рідкоземельними елементами (самарій, европій).

**Грицук Ігор Валерійович** – кандидат технічних наук, доцент кафедри рухомий склад залізниць Донецького інституту залізничного транспорту Української державної академії залізничного транспорту. Наукові інтереси: системи регулювання енергетичних установок стаціонарних і транспортних засобів, акумулятори теплової енергії.

**Костанда Юрій Васильович** – завідувач лабораторіями кафедри фізики і фізичного матеріалознавства Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: вплив коливальних процесів на кристалізацію переохолоджених розплавів.

**Остапенко Віталій Валерійович** – асистент кафедри теплотехніки, теплогазопостачання та вентиляції Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: енергозберігаючі технології в системах тепло-постачання.

**Постников Валерій Анатолійович** – кандидат хімічних наук, доцент, докторант кафедри фізики і фізичного матеріалознавства Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: термодинаміка та кінетика фазових перетворень.

**Соболь Оксана Вікторівна** – кандидат хімічних наук, доцент кафедри фізики і фізичного матеріалознавства Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: аналіз фізико-хімічних основ кінетики процесів кристалізації речовин.

**Щебетовська Наталія Віталіївна** – кандидат хімічних наук, доцент кафедри фізики і фізичного матеріалознавства Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: аналіз фізико-хімічних основ кінетики процесів кристалізації речовин.

**Александров Валерий Дмитриевич** – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физики и физического материаловедения Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: изучение физико-химических основ кинетики процессов кристаллизации веществ.

**Амерханова Шамшия Кенжегазиновна** – доктор химических наук, профессор кафедры физической и аналитической химии Карагандинского государственного университета им. Е. А. Букетова. Научные интересы: физико-химические исследования процессов комплексообразования тяжелых, благородных металлов и РЭ с различными низкомолекулярными и высокомолекулярными органическими соединениями; разработка научной базы для использования высокоэффективных отечественных флотореагентов в целях обогащения полезных ископаемых; синтез и исследование пленок на основе водорастворимых полимеров, модифицированных наночастицами серебра, редкоземельными элементами (самарий, европий).

**Грицук Ігорь Валерійович** – кандидат технических наук, доцент кафедры подвижной состав железных дорог Донецкого института железнодорожного транспорта Украинской государственной академии железнодорожного транспорта. Научные интересы: системы регулирования энергетических установок стационарных и транспортных средств, аккумуляторы тепловой энергии.

**Костанда Юрій Васильєвич** – заведуючий лабораториями кафедры физики и физического материаловедения Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: влияние колебательных процессов на кристаллизацию переохлажденных расплавов.

**Остапенко Виталий Валерійович** – асистент кафедри теплотехники, теплогазоснабження и вентиляции Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: энергосберегающие технологии в системах теплоснабжения.

**Постников Валерий Анатольевич** – кандидат химических наук, доцент, докторант кафедры физики и физического материаловедения Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: термодинамика и кинетика фазовых превращений.

**Соболь Оксана Вікторовна** – кандидат химических наук, доцент кафедры физики и физического материаловедения Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: изучение физико-химических основ кинетики процессов кристаллизации веществ.

**Щебетовская Наталья Віталіївна** – кандидат химических наук, доцент кафедры физики и физического материаловедения Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: изучение физико-химических основ кинетики процессов кристаллизации веществ.

**Aleksandrov Valery** – DSc(Eng), Professor; Head of Physics and Material Science Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: studying of physical and chemical bases kinetics processes of crystallization of substances.

**Amerkhanova Shamshiya** – PhD in Chemistry, Professor of Physical and Analytical Chemistry Department, Buketov Karaganda State University. Scientific interests: physical-chemical studies of the complexation of processes of heavy, precious metals and rare-earth elements with a variety of low molecular- and high molecular organic compounds; development of the scientific basis for the use of domestic high-flotation agents for mineral processing; synthesis and study of films based on water-soluble polymers modified with nanoparticles of noble metals (silver, gold, palladium), rare-earths (samarium, europium).

**Gritsuk Igor** – PhD (Eng.), Associate Professor of Railway Rolling Stock Donetsk Institute of Rail Transport Ukrainian State Academy of Railway Transport. Scientific interests: systems of adjusting of the power settings of stationary and transport facilities, accumulators of thermal energy.

**Kostanda Yuriy** – head of laboratory, Physics and Material Science Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: the influence of wave-processes on crystallization of up-cold melted substances.

**Ostapenko Vitaliy** – the assistant of Heat Engineering, Heat and Gas Supply and Ventilation Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: technologies of the savings of energy in systems of a heat supply.

**Postnikov Valeriy** – PhD (Chem.Sc.), Associate Professor, Physics and Material Science Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: thermodynamics and kinetics of phase transformations.

**Sobol Oksana** – PhD (Chem.Sc.), Associate Professor, Physics and Material Science Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: studying of physical and chemical bases kinetics processes of crystallization of substances.

**Shchebetovskaya Nataliya** – PhD (Chem.Sc.), Associate Professor, Physics and Material Science Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: studying of physical and chemical bases kinetics processes of crystallization of substances.

УДК 541.64:542.62:546.23

**Н. В. ЩЕБЕТОВСКАЯ**

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

## **ПОСТРОЕНИЕ И АНАЛИЗ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ РЕЗОРЦИН – ГИДРОХИНОН**

В работе методами термического анализа впервые построена равновесная диаграмма состояния резорцин – гидрохинон. Установлено, что она является диаграммой эвтектического типа. Эвтектике соответствует состав 67 масс. % резорцина и 33 масс. % гидрохинона, эвтектическая температура ~363 К. При одинаковых скоростях охлаждения (~0,9 К/с) определены предкристаллизационные переохлаждения относительно линии ликвидуса и обнаружено их уменьшение при увеличении концентрации второго компонента. В системе найдены автономные экзотермические эффекты кристаллизации относительно температур ликвидуса и солидуса. Оценена доля теплового эффекта относительно температуры ликвидуса к общей энталпии кристаллизации и начальная доля затвердевшего образца за инкубационный период и выявлено их закономерное уменьшение по мере приближения состава сплавов к эвтектическому.

**резорцин, гидрохинон, сплавы, диаграмма состояния, ликвидус, солидус, эвтектика, термический анализ, переохлаждения, экзотермические эффекты, энталпия плавления, энталпия кристаллизации, треугольник Таммана**

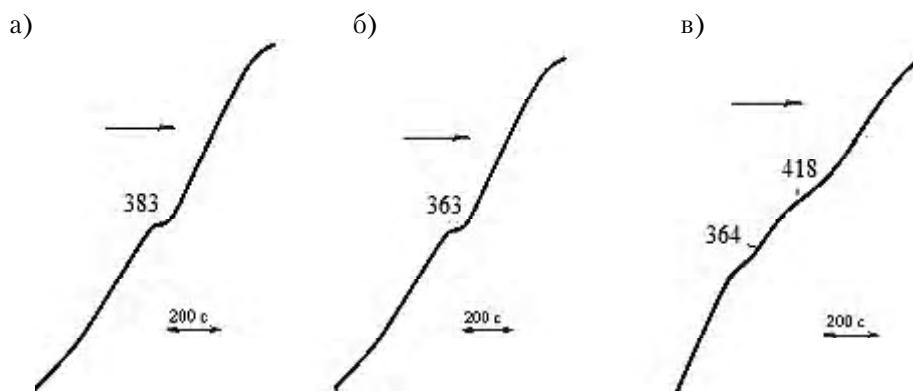
В литературе для целого ряда смесей органических соединений практически отсутствуют такие фундаментальные сведения, как диаграммы состояния, их анализ, расчет термодинамических характеристик, параметров зародышебразования и массовой кристаллизации на основании этих диаграмм. В связи с этим в работе была предпринята попытка построить бинарную диаграмму состояния резорцин – гидрохинон, определить условия перехода от равновесной кристаллизации к неравновесной, установить метастабильные области переохлаждений, проанализировать закономерности изменения переохлаждений при кристаллизации сплавов в зависимости от концентрации компонентов. Ранее подобные исследования были проведены нами для систем бензол – нафталин [1], дифенил – нафталин [2], бензол – дифенил [3] с известными в литературе диаграммами состояния.

Были исследованы смеси пятнадцати составов резорцин ( $P_{100-x}$ ) – гидрохинон ( $\Gamma_x$ ), где  $x = 0$  (образец I – чистый резорцин P), 5 (II), 10 (III), 20 (IV), 30 (V), 33 (VI), 35 (VII), 40 (VIII), 50 (IX), 60 (X), 70 (XI), 80 (XII), 85 (XIII), 90 (XIV), 100 мас. %  $\Gamma$  (XV – чистый гидрохинон  $\Gamma$ ). Сплавы готовили путем предварительного диспергирования компонентов, их смешения, сплавления и тщательного перемешивания. Образцы помещались в кварцевые сосудики Степанова диаметром 13, высотой 15 мм и толщиной стенок 1,5 мм. Масса всех образцов была одинаковой и составляла 0,45 г. Массы отдельных компонентов взвешивали на электронных весах ВЛКТ-500г-М.

Основными методами исследования были метод обычного термического анализа (ТА) в координатах температура  $T$  – время  $\tau$  и дифференциально-термического анализа (ДТА). Термоциклирование проводили в специально изготовленной печи сопротивления со скоростями нагревания и охлаждения в пределах 0,08–0,10 К/с. Приведенные скорости и массы, как было показано в работах [1–3], являются наиболее удобными для изучения предкристаллизационных переохлаждений  $\Delta T^-$ , поскольку их средние значения достаточно устойчивы и практически не зависят от скоростей охлаждения от 0,001 до 10 К/с, от массы (от 0,1 до нескольких грамм), от величины прогрева  $\Delta T^+$  жидкой фазы относительно  $T_L$  (от 10 до 60 градусов) и от времени изотермической выдержки расплава в течение нескольких часов. Температуру измеряли с помощью хромель-алюмелевой термопары толщиной 0,2 мм, спай которой был погружен в образец. Погрешность измерения температуры составляла 0,5 К. Термограммы

записывали на диаграммную ленту потенциометра КСП-4. Кроме того, температуру контролировали электронным вольтметром В7-38. Достоверность результатов подтверждалась на основании их воспроизводимости при большом количестве последовательных термоциклов (до 20 на каждом образце) и совпадением реперных точек (температуру плавления резорцина и гидрохинона) со справочными данными.

На основании кривых ДТА и ЦТА найдены значения температур ликвидуса  $T_L$  и солидуса  $T_s$  с разбросом  $\pm 1,0 \div 1,5$  K. Эти сведения приведены в таблице. Для примера на рис. 1 приведены кривые нагревания резорцина (а), эвтектического сплава 33 мас. % Г (б) и сплава 70 мас. % Г (в).

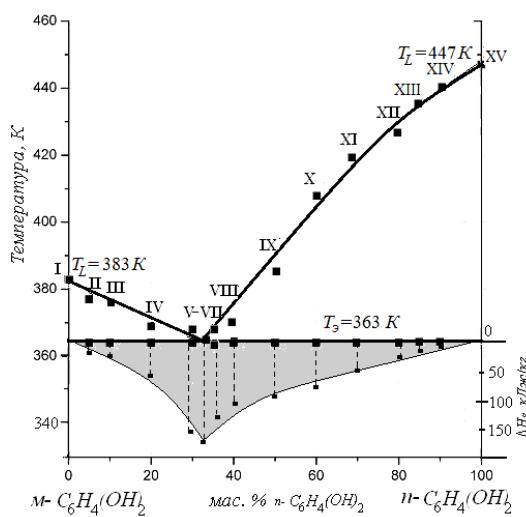


**Рисунок 1** – Термограммы плавления резорцина (а), эвтектического сплава 33 % гидрохинона (б) и сплава 70 % гидрохинона (в), полученные методом ТА. Температуры даны в градусах Кельвина.

Статистическая обработка полученных результатов позволила построить интерполяционные кривые зависимости температур ликвидуса от состава  $T_L = f(x)$  для доэвтектических ( $x \leq 0,33$ ) и заэвтектических ( $x \geq 0,33$ ) смесей

$$T_L = \begin{cases} 382,726 - 1,03664x + 0,0152086x^2, & x \leq 0,33, R^2 = 0,972679, SSE = 7,34467 \\ 296,903 + 2,10921x - 0,0597893x^2, & x \geq 0,33, R^2 = 0,990996, SSE = 69,4362 \end{cases}$$

По температурам  $T_s$  и  $T_L$  построена диаграмма состояния резорцин – гидрохинон в области плавления и кристаллизации (рис. 2).



**Рисунок 2** – Диаграмма состояния резорцин – гидрохинон, построенная по экспериментальным точкам  $T_L$  и  $T_s$ .

Как видно из этого рисунка, диаграмма состояния резорцин – гидрохинон является диаграммой эвтектического типа. Для точного определения состава эвтектики применен принцип построения треугольника Таммана [4]. Для этого использованы данные энталпий кристаллизаций  $\Delta H_s$ , посчитанные по ДТА-граммам и приведенные в таблице. По полученным точкам установлена зависимость  $\Delta H_s$  от концентрации компонентов  $x$ , которая имеет вид:

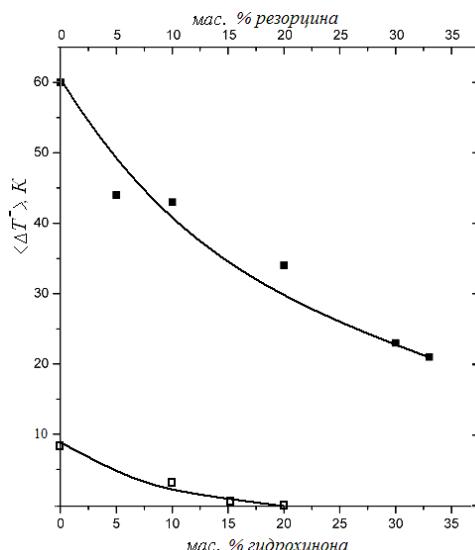
$$\Delta H_s(x) = \begin{cases} 213,63352 - 6,91271x + 0,02795x^2, & x \leq 0,33, R^2 = 0,96899 \\ 1,10724 - 0,2866x + 0,01917x^2, & x \geq 0,33, R^2 = 0,98014 \end{cases}$$

По точке пересечения этих линий был определен состав эвтектики 33 мас. % гидрохинона при температуре 363 K. Подобная методика была апробирована нами на известной в литературе диаграмме состояния дифенил – нафталин.

Причина образования диаграммы состояния эвтектического типа в системе резорцин – гидрохинон, по-видимому, заключается в том, что оба вещества имеют разные кристаллические модификации при высоких температурах: моноклинный резорцин и ромбоэдрический гидрохинон.

На следующем этапе были проанализированы предкристаллизационные переохлаждения  $\Delta T^-$  образцов I–XV относительно линии ликвидуса.

На рис. 3 приведен обобщающий график зависимости средних переохлаждений для доэвтектической области. Из этих рисунков видно, что с увеличением концентрации гидрохинона переохлаждение закономерно уменьшаются от 60 до 20 градусов. Для заэвтектической области относительно малые переохлаждения чистого гидрохинона ( $8^\circ$ ) по мере увеличения концентрации резорцина быстро уменьшаются до нуля при составе с 20 мас. % резорцина (табл.).



**Рисунок 3** – График зависимости средних переохлаждений от концентрации компонентов в доэвтектической (■) и заэвтектической (□) областях в системе резорцин – гидрохинон.

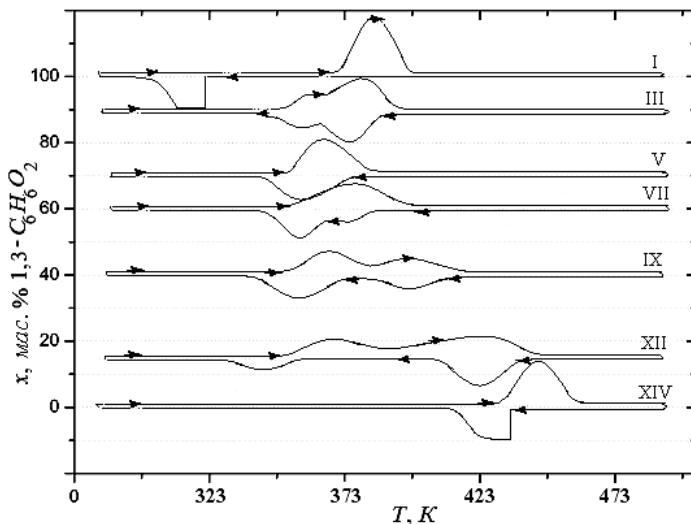
При изучении эндо- и экзотермических эффектов при термоциклировании методом ДТА были установлены энталпии плавления  $\Delta H_{ls}$  образцов I–XV (табл.) и закономерности их изменения по мере увеличения концентрации одного из компонентов.

На рис. 4 в качестве примеров приведены замкнутые циклы плавления – кристаллизации для образцов I, III, V, VIII, X, XIII, XV.

Из этого рисунка виден переход от непрерывных тепловых эффектов к автономным для сплавов при кристаллизации типа НРВК относительно линии ликвидуса и солидуса. Ранее подобный эффект был обнаружен в системе дифенил – нафталин [2]. Следует отметить, что данный эффект особенно выражен в заэвтектической области, богатой гидрохиноном. При кристаллизации типа КРК с  $\Delta T^- \approx 0$  подобных эффектов не наблюдается. Явление разделения экзоэффектов в сплавах при неравновесной кристаллизации, по-видимому, связано с тем, что в переохлажденном расплаве скапливается большое число кристаллоподобных кластеров или зародышей одного из компонентов. При неравновесной кристаллизации относительно температуры ликвидуса образуется первичный состав кристаллов одного из компонентов (за счет коагуляции) с выделением энергии коагуляции. В данном случае расплав обедняется молекулами основного компонента. Следовательно, дальнейшая его кристаллизация значительно уменьшается. А по мере охлаждения до температур близких к эвтектической начинают кристаллизоваться «остатки» первого компонента плюс второго компонента с выделением новой порции теплоты фазового превращения.

**Таблица** – Экспериментальные данные по температурам солидуса  $\langle T_s \rangle$ , ликвидуса  $\langle T_L \rangle$ , минимальным температурам  $\langle T_{min} \rangle$  в области переохлаждения, энталпиям плавления расплавов  $\Delta H_{LS}$ , энталпиям кристаллизации относительно эвтектики  $\Delta H_s$  и расчетным параметрам  $\eta$  и  $\alpha$  в системе резорцин – гидрохинон

№ образцов	Состав сплавов, мас, % Г	$\langle T_s \rangle$ , К	$\langle T_L \rangle$ , К	$\langle T_{min} \rangle$ , К	$\Delta H_{LS}$ , кДж/кг	$\Delta H_s$ , кДж/кг	$\eta$	$\alpha$
I	0	383	383	323	194	–	1,00	0,45
II	5	363	377	333	179	14	0,92	0,35
III	10	364	375	333	131	38	0,71	0,36
IV	20	364	367	334	138	73	0,47	0,36
V	30	365	367	345	168	166	0,01	0,20
VI (э)	33	363	364	346	170	170	0,00	0,17
VII	35	363	366	355	163	122	0,25	0,09
VIII	40	364	368	368	160	104	0,35	0,00
IX	50	363	382	382	149	91	0,39	0,00
X	60	362	402	402	174	78	0,55	0,00
XI	70	365	419	418	187	47	0,75	0,01
XII	80	364	427	425	198	28	0,86	0,01
XIII	85	363	434	430	218	21	0,90	0,03
XIV	90	363	438	432	235	16	0,93	0,03
XV	100	447	447	439	246	–	1,00	0,04



**Рисунок 4** – Экспериментальные ДТА-граммы, характеризующие плавление и кристаллизацию смесей в системе резорцин – гидрохинон.

Полученные переохлаждения и энталпии фазовых превращений были использованы для расчетов некоторых параметров кристаллизации как индивидуальных веществ (резорцина и гидрохинона), так и сплавов в данной системе. Вначале оценим долю  $\eta$  теплового эффекта относительно температуры ликвидуса ( $\Delta H_L$ ) к суммарной энталпии кристаллизации ( $\Delta H_{LS}$ ) по формуле  $\eta = \Delta H_L / \Delta H_{LS}$ . Эти данные приведены в таблице. Затем проанализируем начальную стадию кристаллизации образцов (I–XV), происходящую за время подъема температуры от  $T_{min}$  до  $T_L$ , считая его временем коагуляции зародышей (или кластеров) в расплаве в течение инкубационного периода в процессе охлаждения жидкой фазы от  $T_L$  до  $T_{min}$ . Сравнивая скорости охлаждения расплавов (0,13–0,17 К/с) со скоростями подъема температуры от  $T_{min}$  до  $T_L$  на величину  $\Delta T^-$  (25–30 К/с), теплопотерями можно пренебречь и использовать уравнение теплового баланса  $Q_1 \approx Q_2$ , где  $Q_1 = m_x \cdot \Delta H_{LS}$  – теплота кристаллизации части образца, массой  $m_x$ , выделившаяся на начальном этапе,  $Q_2 = c_p^L m \Delta T^-$  – теплота, затраченная на прогрев всего образца массой  $m$  на величину  $\Delta T^-$  ( $c_p^L$  – удельная теплоемкость расплава). Из этого уравнения можно рассчитать начальную долю затвердевшего образца  $\alpha = m_x / m = c_p^L \Delta T^- / H_L$ . Поскольку в доэвтектической области относительно линии ликвидуса  $T_L$  выпадают кристаллы резорцина, а в заэвтектической зоне – кристаллы гидрохинона и учитывая «автономный характер»

экзотермических эффектов, описанных выше, можно воспользоваться данными  $\Delta T^-$  и  $\Delta H_L$  и оценить значения  $\alpha$  для всех образцов (табл.). Ввиду отсутствия надежных сведений по удельным теплоемкостям расплавов в системе резорцин – гидрохинон, за основу принят аддитивный характер изменения  $c_p^L$  для расплавов в зависимости от состава. Исходя из справочных значений  $c_p^L$  для резорцина 160 и гидрохинона 152 Дж/моль·К [5, 6] были рассчитаны значения  $c_p^L$ , по которым были определены показатели  $\alpha$  для всех образцов (табл.).

Из таблицы следует корреляция между ходом изменения параметров  $\eta$ ,  $\alpha$  и  $\langle \Delta T^- \rangle$  от концентрации компонентов. Указанные параметры закономерно уменьшаются и достигают своих минимальных значений для сплавов, у которых переохлаждения практически отсутствуют, что свидетельствует о квазиравновесном характере кристаллизации. Разница между параметрами  $\eta$  и  $\alpha$ , по-видимому, связана с тем, что параметр  $\eta$  характеризует процесс зародышеобразования во всем образце массой  $m$ , а параметр  $\alpha$  – процесс коагуляции зародышей в некотором объеме образца массой  $m_x$ .

Таким образом, в работе впервые методами термического анализа построена диаграмма состояния резорцин – гидрохинон. Установлено, что она является диаграммой эвтектического типа с эвтектикой 33 мас. % гидрохинона при температуре  $T_g = 363$  К. Определены переохлаждения относительно линии ликвидуса при нормальных условиях кристаллизации. В системе установлены автономные экзотермические эффекты кристаллизации относительно температур ликвидуса и солидуса. Оценена доля  $\eta$  теплового эффекта относительно температуры ликвидуса к общей энタルпии кристаллизации и начальная доля затвердевшего образца  $\alpha$ .

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александров, В. Д. Исследование переохлаждений в системе бензол – нафталин [Текст] / В. Д. Александров, В. А. Постников, Н. В. Щебетовская // Журнал физической химии. – 2010. – Т. 84, № 6. – С. 1013–1019.
2. Александров, В. Д. Предкристаллизационные переохлаждения в системе дифенил – нафталин [Текст] / В. Д. Александров, Н. В. Щебетовская // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія. – 2010. – Вип. 14(162). – С. 63–70.
3. Александров, В. Д. Исследование переохлаждений при кристаллизации смесей в системе бензол – дифенил [Текст] / В. Д. Александров, Н. В. Щебетовская // Материаловедение. – 2012. – Вып. 7. – С. 13–18.
4. Аносов, В. Я. Основные начала физико-химического анализа [Текст] / В. Я. Аносов, С. А. Погодин ; отв. ред. Г. Г. Уразов. – М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1947. – 876 с.
5. Рабинович, В. А. Краткий химический справочник [Текст] / В. А. Рабинович, З. Я. Хавин. – Л. : Химия, 1978. – 356 с.
6. Справочник химика [Текст] : в 3-х т. Т. 1 : Общие сведения. Строение вещества. Свойства важнейших веществ. Лабораторная техника / [редкол. : Б. П. Никольский (гл. ред.) [и др.] ; сост. : Н. А. Абрамова [и др.]. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. ; Л. : Госхимиздат, 1962. – 1071 с.

Получено 27.05.2013

### Н. В. ЩЕБЕТОВСЬКА ПОБУДОВА Й АНАЛІЗ ДІАГРАМИ СТАНУ РЕЗОРЦИН – ГІДРОХІНОН Донбаська національна академія будівництва і архітектури

У роботі методами термічного аналізу вперше побудовано рівноважну діаграму стану резорцин – гідрохінон. Установлено, що вона є діаграмою евтектичного типу. Евтектиці відповідає склад 67 мас. % резорцину й 33 мас. % гідрохінону, евтектична температура ~363 К. При одинакових швидкостях охолодження (~0,9 К/с) визначено передкристалізаційне переохолодження щодо лінії ліквідусу й виявлено їх зменшення при збільшенні концентрації другого компонента. У системі знайдені автономні екзотермічні ефекти кристалізації щодо температур ліквідусу й солідуса. Зроблено оцінку частці теплового ефекту щодо температури ліквідусу до загальної енталпії кристалізації й початковій частці затверділого зразка за інкубаційний період і виявлене їх закономірне зменшення при наближенні складу сплавів до евтектичного.

**резорцин, гідрохінон, сплави, діаграма стану, ліквідус, солідус, евтектика, термічний аналіз, переохолодження, екзотермічні ефекти, енталпія плавлення, енталпія кристалізації, трикутник Таммана**

NATALIYA SHCHEBETOVSAYA  
CONSTRUCTION AND ANALYSIS OF THE PHASE DIAGRAM OF  
RESORCINOL – HYDROQUINONE  
Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

For the first time the methods of thermal analysis the diagram of resorcinol – hydroquinone have been made. This diagram of the eutectic type has been carried out. The composition of 67 wt. % resorcinol and 33 wt. % hydroquinone, the eutectic temperature of ~363 K correspond to the eutectic cooling rate. At the same cooling rates (~0,9 K/s) crystallization super cooling relative to the liquids line have been determined and their decrease under increasing of concentration of the second component have been found out. The system established autonomous exothermic crystallization effects relative to the liquid and solid temperatures. The portion of the thermal effect with respect to the liquids temperature of the total enthalpy of crystallization and the initial share of the solidified sample of the incubation period have been evaluated, and their regular decrease as you get closer to the eutectic composition of the alloy has been found out.

**resorcinol, hydroquinone, alloys, state diagram, thermal analysis, liquidus, solidus, eutectic, super cooling, exothermic effects, enthalpy of melting, enthalpy of crystallization, Taman's triangle**

**Щебетовська Наталія Віталіївна** – кандидат хімічних наук, доцент кафедри фізики і фізичного матеріалознавства Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: аналіз фізико-хімічних основ кінетики процесів кристалізації речовин.

**Щебетовская Наталья Витальевна** – кандидат химических наук, доцент кафедры физики и физического материаловедения Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: изучение физико-химических основ кинетики процессов кристаллизации веществ.

**Shchebetovskaya Nataliya** – PhD (Chem. Sci.), Associate Professor, Physics and Material Science Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: studying of physical and chemical bases kinetics processes of crystallization of substances.

УДК 547.521.68

**В. А. ПОСТНИКОВ<sup>a</sup>, Т. В. МОЗГУНОВА<sup>a</sup>, Р. М. ШЛЯПОВ<sup>b</sup>, А. С. УАЛИ<sup>b</sup>**

<sup>a</sup>Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, <sup>b</sup> Карагандинский государственный университет им. академика Е. А. Букетова

## **ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ГРАНИЦА МЕТАСТАБИЛЬНОСТИ ПЕРЕОХЛАЖДЕННЫХ РАСТВОРОВ В БИНАРНЫХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ НАФТАЛИНА**

Методами термического анализа (ЦТА, ДТА) исследованы фазовые равновесия и переохлаждения расплавов в бинарных эвтектических системах бензол ( $C_6H_6$ ) – нафталин ( $C_{10}H_8$ ), дифенил ( $C_{12}H_{10}$ ) – нафталин, дибензил ( $C_{14}H_{14}$ ) – нафталин и бензойная кислота ( $C_6H_5COOH$ ) – нафталин. Определены температуры ликвидуса  $T_L$ , солидуса  $T_s$ , а также средние минимальные температуры  $T_{min}$  переохлажденных расплавов. Методами термодинамического моделирования в данных системах проведен анализ фазовых равновесий. Установлено, что в системах с ван-дер-ваальсовым типом межмолекулярных взаимодействий ( $C_6H_6-C_{10}H_8$ ,  $C_{12}H_{10}-C_{10}H_8$ ,  $C_{14}H_{14}-C_{10}H_8$ ) линии ликвидуса и эвтектическая точка удовлетворительно описываются в приближении идеальных растворов. В системе  $C_6H_5COOH-C_{10}H_8$  приближение идеальных растворов дает неудовлетворительные результаты при расчете фазовых равновесий. Адекватное экспериментальным данным описание фазовых равновесий в системе бензойная кислота – нафталин получено при моделировании парциальных избыточных функций Гиббса на основе несимметричного уравнения Маргулеса.

**термический анализ, переохлаждение, бинарные эвтектические системы, бензол, нафталин, дифенил, дибензил, бензойная кислота, фазовые равновесия, ликвидус, солидус, энергия Гиббса, уравнение Маргулеса**

### **ВВЕДЕНИЕ**

Жидко-твердые фазовые равновесия в органических эвтектических системах представляют большой интерес как для прикладных направлений материаловедения и химической технологии, так и для фундаментальных исследований поведения веществ в конденсированном состоянии. В работах данного направления авторами практически не рассматриваются вопросы метастабильного состояния жидкой фазы ниже температуры ликвидуса  $T_L$ , за исключением небольшого числа работ [1–2], в которых, в частности, исследуется также и кинетика кристаллизации в зависимости от величины предкристаллизационного переохлаждения  $\Delta T_L^-$  ( $\Delta T_L^- = T_L - T_m$ ,  $T_m$  – минимальная температура переохлажденного расплава). От величины  $\Delta T_L^-$  зависят движущая сила кристаллизации – разность свободных энергий Гиббса твердой и жидкой фаз, работа образования и размеры критических зародышей, скорость образования и роста кристаллов и, в конечном счете, структура и свойства материала. При исследовании кристаллизации растворов бинарных как органических, так и неорганических эвтектических систем ранее нами установлены определенные закономерности, связанные с влиянием концентрации компонент  $x$  на предкристаллизационные переохлаждения  $\Delta T_L^-$  [3–6].

Данная работа посвящена анализу фазовых равновесий и предкристаллизационных переохлаждений расплавов в группе эвтектических систем на основе нафталина: бензол – нафталин, дифенил – нафталин, дибензил – нафталин и бензойная кислота – нафталин.

### **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. МЕТОДИКА**

В настоящей работе, как и в представленных ранее исследованиях в системах бензол – нафталин и дифенил – нафталин [5–6], экспериментальное изучение фазовых равновесий и предкристаллизационных переохлаждений проведено методами дифференциального-термического (ДТА) и

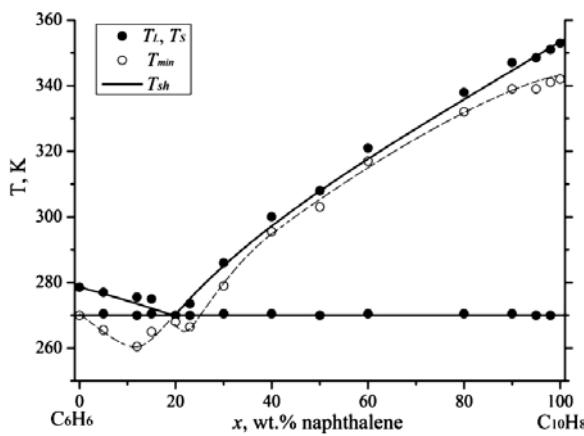
циклического термического (ЦТА) анализа [3–6]. Использовались бензол  $C_6H_6$ , нафталин  $C_{10}H_8$ , дифенил  $C_{12}H_{10}$ , дibenзил  $C_{14}H_{12}$  и бензойная кислота  $C_6H_5COOH$  марки ЧДА. Литературные данные [7–8] по температурам и энталпиям плавления чистых веществ приведены в таблице 1. Образцы подготавливались массой по 200 мг. Взвешивание проводилось на аналитических весах Techniprot WT-T5. Гомогенизация сплавов проводилась путем многократной перекристаллизации в режиме быстрого охлаждения. Образцы герметизировались в стеклянных пробирках диаметром 8 мм и высотой 90 мм с помощью резиновых пробок, сквозь которые протягивались ХА-термопары диаметром 0,5 мм. Термоциклирование образцов велось в диапазоне температур с фиксированной нижней границей, а верхняя граница постепенно изменялась от цикла к циклу, либо также оставалась фиксированной, но не превышала 30 К выше температуры плавления  $T_L$  наиболее тугоплавкого соединения в системе. При таком подходе верхняя грань термоцикла всегда оставалась значительно ниже температуры кипения  $T_b$  компонент и сплавов на их основе (таблица 1). Нагрев и охлаждение образцов проводился со скоростями 3÷4 К/мин. Запись температуры осуществлялась с помощью цифрового двухканального термоизмерителя UNI-t UT 325 через интерфейс RS-232 на ПК. Максимальная приборная погрешность измерения в исследуемом интервале температур  $\Delta = \pm 0,6$  К. Калибрование измерений температуры проводилось путем сравнения показаний прибора в адиабатических условиях с показаниями ртутного термометра с ценой деления 0,1 К. Достоверность полученных данных подтверждалась на основании их воспроизводимости в результате многократного термоциклирования (не менее 10 последовательных термоциклов нагрева-охлаждения на каждом образце) при использовании трёх образцов в каждом составе.

**Таблица 1** – Физико-химические параметры исследуемых веществ: молярная масса  $M$  (г/моль), температура  $T_L$  и энталпия  $\Delta H_V$  (кДж/моль) плавления чистых веществ [7–8], температура кипения  $T_b$ , энталпия испарения  $\Delta H_v$  (кДж/моль); средние переохлаждения  $\Delta T^-$  чистых веществ относительно температуры плавления

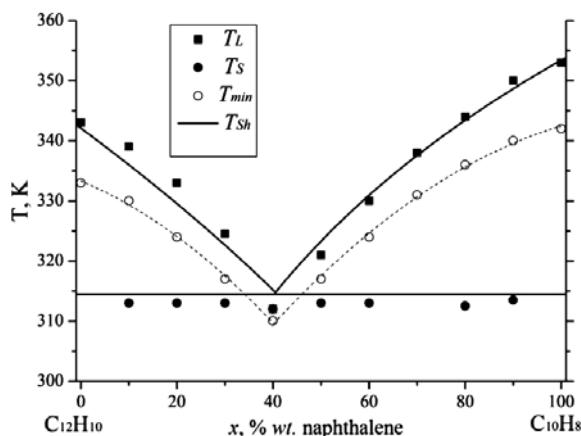
Вещество	Хим. формула	$M$	$T_L$ , К	$\Delta H_L$	$T_b$ , К	$\Delta H_V$	$\Delta T^-$ , К
бензол	$C_6H_6$	78,1	278,6	9,95	353,2	30,8	8
нафталин	$C_{10}H_8$	128,2	353,4	18,8	491	43,5	12
дифенил	$C_{12}H_{10}$	154,2	344	19,61	529	48,5	12
дibenзил	$C_{14}H_{12}$	182,3	325,6	22,73	558	67,5	22
бенз. к-та	$C_6H_5COOH$	122,0	395,5	17,32	522	64,3	27

## ТЕРМОАНАЛИТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Методом ДТА по пикам эндотермических эффектов плавления в исследуемых бинарных системах определены температуры ликвидуса  $T_L$  и солидуса  $T_e$ , экспериментальные значения которых в виде точек нанесены на соответствующие диаграммы состояния, приведенные на рисунках 1–4.



**Рисунок 1** – Диаграмма состояний в системе бензол – нафталин.



**Рисунок 2** – Диаграмма состояний в системе дифенил – нафталин.

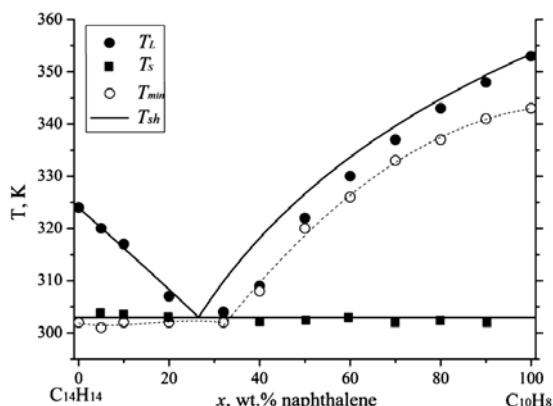


Рисунок 3 – Диаграмма состояний в системе дибензил – нафталин.

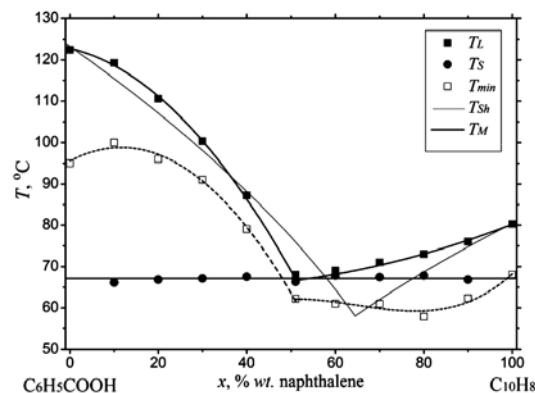


Рисунок 4 – Диаграмма состояний в системе бензойная кислота – нафталин.

Опытные и литературные данные по эвтектическим точкам исследуемых систем приведены в таблице 2. Как видно из таблицы 2, установленные экспериментальные значения достаточно хорошо согласуются с литературными данными.

Таблица 2 – Температура  $T_e$  (К) и концентрация  $x_e$  (вес. %) эвтектики в исследуемых системах на основе нафталина

Назв. компоненты	Опыт		Расчет				Лит. данные	
	$x_e$	$T_e$	$x_e$	$T_e$	–	–	$x_e$	$T_e$
бензол	20	270,0	19,7	269,8	–	–	20	269,5 [9]
дифенил	40	313,0	40,5	314,8	–	–	39	312 [10]
дибензил	32	304,0	26,5	303,0	–	–	31	305,5 [11]
бензойная к-та	52	340,0	64,5	331,0	51	341,5	50	341,5 [12]

На следующем этапе исследований проводилось изучение особенностей кристаллизации бинарных расплавов. Данные по величинам  $\Delta T_c$  для чистых веществ приведены в таблице 1. Рассмотрим в качестве примера приведенную на рис. 5 экспериментальную температурную кривую  $T(\tau)$ , характеризующую плавление и кристаллизацию образца состава бензойная кислота +20 вес. % нафталина (ниже приведена соответствующая дифференциально-термическая кривая).

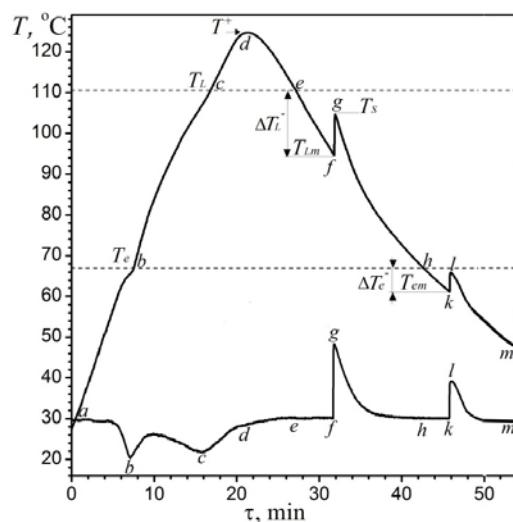


Рисунок 5 – Экспериментальные температурная и дифференциально-термическая кривые, характеризующие плавление и кристаллизацию образца состава бензойная кислота +20 вес. % нафталина.

Горизонтальными пунктирными линиями обозначены температуры ликвидуса  $T_L$  и солидуса  $T_e$ . В режиме нагревания на кривой  $T(\tau)$  можно выделить следующие участки: нагрев твердой фазы ( $a-b$ ), плавление эвтектики (окрестность точки  $b$ ), плавление бензойной кислоты ( $b-c$ ), переход в состояние расплава (окрестность точки  $c$ ) и дальнейший его перегрев до температуры  $T^+$  ( $c-d$ ). На следующем этапе ( $d-m$ ) происходит охлаждение образца. Участок  $def$  характеризует охлаждение жидкой фазы, причем на линии  $ef$  расплав находится в переохлажденном метастабильном состоянии (переохлаждение относительно  $T_L$ ). При температуре  $T_{Lm}$  (точка  $f$ ) происходит резкий (~20 К/с) прогрев образца до температуры  $T_s$  (точка  $g$ ), что свидетельствует о начале кристаллизации из раствора бензойной кислоты. Судя по резкому повышению температуры, можно сказать, что процесс кристаллизации на данном этапе имеет неравновесно-взрывной характер. Далее на линии  $ghk$  вещество охлаждается, при этом на участке  $hk$  оно переохлаждено в данном случае по отношению к температуре солидуса  $T_e$ . При температуре  $T_{em}$  (точка  $k$ ) вновь наблюдается скачкообразный прогрев образца от точки  $k$  до точки  $l$ . Этот скачок температуры может быть объяснен завершением кристаллизации за счет затвердевания оставшегося раствора. Затем система охлаждается в твердом состоянии до точки  $m$ . Т. о., при охлаждении бинарного расплава наблюдаются переохлаждения жидкой фазы  $\Delta T_L^-$  ( $\Delta T_L^- = T_L - T_{Lm}$ ) и  $\Delta T_e^-$  ( $\Delta T_e^- = T_e - T_{em}$ ) как относительно температуры ликвидуса  $T_L$ , так и относительно эвтектической температуры  $T_e$  соответственно. В данном примере  $\Delta T_L^- \sim 13$  К и  $\Delta T_e^- \sim 6$  К. Точки  $a, b, c, d, e, f, g, h, k, l, m$  на ДТА-кривой соответствуют таким же точкам на вышеописанной температурной кривой  $T(\tau)$ . Картина, представленная на рис. 5, характеризующая особенности плавления и кристаллизации бинарных смесей, является типичной для всех представленных в данной работе систем. Наблюдаемые переохлаждения  $\Delta T_L^-$  и  $\Delta T_e^-$  для конкретных образцов сплавов при фиксированных значениях верхнего и нижнего температурных пределов, а также скоростей нагрева и охлаждения, как правило, не изменяется в процессе многократного термоциклирования, колебляясь от цикла к циклу в пределах  $\pm 2,5$  и  $\pm 1,0$  К соответственно относительно своих средних значений, что свидетельствует об устойчивом характере наблюдавшихся экзотермических эффектов. Средние переохлаждения  $\Delta T^-$  для расплавов чистых веществ, установленные нами ранее [5, 6, 12], приведены в таблице 1. Как видно из данной таблицы, в ряду ароматических углеводородов (от бензола до дibenзила) величина  $\Delta T^-$  увеличивается по мере увеличения молярной массы  $M$ , и вместе с этим увеличиваются энталпии плавления  $\Delta H_L$  и испарения  $\Delta H_v$ , а также температура кипения  $T_b$  данных веществ.

Значения средних минимальных температур  $T_{Lm}$  переохлажденных расплавов на диаграммах состояния исследуемых систем обозначены полыми точками, а пунктирная кривая, соединяющая данные точки, характеризует границу метастабильности жидкой фазы в условиях проведения экспериментов. Как видно из рисунков 1–4, для всех систем наименьшее значение величины переохлаждения  $\Delta T_L^-$  жидкой фазы приходится на эвтектический состав. Для системы дифенил – нафталин (рис. 2) наблюдается монотонное снижение переохлаждений при переходе от чистых компонент к эвтектике. Для остальных систем наблюдается общая закономерность: со стороны компонента с меньшей температурой плавления переохлаждения  $\Delta T_L^-$  расплавов относительно ликвидуса понижаются до некоторого максимального значения.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ

Основой теоретических исследований фазовых равновесий твердое тело-жидкость является анализ изменения свободной энергии Гиббса  $\Delta G$ . Для 2-х компонентных систем

$$\Delta G = x_1 \Delta \mu_1 + x_2 \Delta \mu_2, \quad (1)$$

где  $\Delta \mu_1$  и  $\Delta \mu_2$  – парциальные изменения химических потенциалов компонент 1 и 2. Для эвтектических механических смесей

$$\Delta \mu_i = \Delta H_{Li} (1 - T / T_{Li}) + RT \ln(x_i y_i) = \Delta H_{Li} (1 - T / T_{Li}) + RT \ln(x_i) + G_{ex,i}, \quad (2)$$

где  $\Delta H_{Li}$  и  $T_{Li}$  – энталпия и температура плавления компонента  $i$ ,  
 $y_i$  – коэффициент активности компонента  $i$ ,  
 $R$  – универсальная газовая постоянная,  
 $G_{ex,i} = RT \ln(y_i)$  – парциальная избыточная энергия Гиббса. Из (2) при условии  $\Delta \mu_1 = 0$  получаем уравнение линии ликвидуса

$$T_L(x) = \begin{cases} \frac{\Delta H_{L1} + G_{ex,1}(x)}{\Delta H_{L1}/T_{L1} - RT \ln(x)}, & x < x_e \\ x_1 = 1 - x_2, x_2 = x. \\ \frac{\Delta H_{L2} + G_{ex,2}(x)}{\Delta H_{L2}/T_{L2} - RT \ln(1-x)}, & x \geq x_e \end{cases} \quad (3)$$

В приближении идеальных растворов ( $G_{ex,i} = 0$ ) получаем уравнение Шредера – ван Лаара [13]. На диаграммах состояния систем бензол – нафталин (рис. 1), дифенил – нафталин (рис. 2), дibenзил – нафталин (рис. 3) и бензойная кислота – нафталин (рис. 4) рассчитанная в приближении идеальных растворов линия ликвидуса приведена в виде тонкой сплошной кривой ( $T_{sh}$ ). Расчетные данные эвтектической точки по уравнению Шредера – ван Лаара приведены в таблице 2. Как видно из рис. 1 и 2, для систем бензол – нафталин и дифенил – нафталин описание линии ликвидуса в приближении идеальных растворов достаточно хорошо согласуется с опытными данными. Для системы дibenзил – нафталин (рис. 3) кривая ликвидуса в модели идеальных растворов хорошо согласуется с опытными данными в доэвтектической области и несколько хуже в заэвтектической области, а расчетная концентрация  $x_e$  эвтектики не сходится с опытными и литературными данными более, чем на 5 вес. %. В случае с системой бензойная кислота – нафталин линия ликвидуса, рассчитанная по уравнению Шредера – ван Лаара, значительно отклоняется от экспериментальных точек, как видно из рис. 4 и из данных таблицы 2. В данном случае для нахождения избыточных термодинамических потенциалов  $G_{ex,i}$  компонент в растворе предлагаются следующие степенные функции состава:

$$G_{ex,1} = (A_1 + B_1 x_1) x_2^2, \quad (4)$$

$$G_{ex,2} = (A_2 + B_2 x_2) x_1^2. \quad (5)$$

Система уравнений (4)–(5) является несимметричным уравнением Маргулеса [13]. Методом наименьших квадратов найдены параметры системы (4)–(5):  $A_1 = -8,25$ ,  $B_1 = 5,24$ ,  $A_2 = 13,85$ ,  $B_2 = 0,00$  (в единицах кДж/моль). Как видно из рис. 4, кривая ликвидуса, рассчитанная на основе избыточных функций (4)–(5), хорошо описывает экспериментальные точки.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенных термоаналитических исследований и термодинамического моделирования можно заключить, что в системах ароматических углеводородов с исключительно вандервальсовским типом межмолекулярного взаимодействия (бензол-нафталин, дифенил-нафталин и дibenзил-нафталин) фазовые равновесия удовлетворительно описываются в приближении идеальных растворов (уравнение Шредера – ван Лаара). В системе бензойная кислота – нафталин приближение идеальных растворов не эффективно, что, по-видимому, обусловлено наличием между молекулами  $C_6H_5COOH$ , кроме того, более сильной анизотропной водородной связи. В поведении переохлажденных бинарных расплавов общей для всех исследуемых в данной работе систем является закономерность снижения величин  $\Delta T_L^-$  по мере приближения состава к эвтектическому. В системах бензол – нафталин, дibenзил – нафталин и бензойная кислота – нафталин также наблюдается уширение области переохлаждений со стороны компонента с наименьшей температурой плавления. Из анализа данных, представленных на рис. 1, 3–4 и таблиц 1–2, можно предположить о наличии в данном случае определенного правила: в системе, где компонент с наименьшей температурой плавления имеет склонность переохлаждаться ниже соответствующей температуры солидуса, со стороны данного компонента может происходить уширение области переохлажденных состояний расплавов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Rai, R. N. Thermal, solid-liquid equilibrium, crystallization, and microstructural studies of organic monotectic alloy: 4,4-Dibromobiphenyl-succinonitrile [Текст] / R. N. Rai, R. S. B. Reddi // Thermochimica Acta. – 2009. – 496. – P. 13–17.
- Sharma, K. P. Solid – liquid equilibria, physicochemical and microstructural studies of binary organic eutectic alloy: urea + 2-aminobenzothiazole system [Текст] / K. P. Sharma, P. R. Shakya and R. Rai // Scientific World. – 2012. – Vol. 10, № 10. – P. 91–94.
- Построение диаграммы состояния Pb–Sb по предкристаллизационным переохлаждениям [Текст] / В. Д. Александров, М. Р. Раухман, В. И. Борович [и др.] // Металлы. – 1992. – № 6. – С. 184–195.

4. Александров, В. Д. Влияние термовременной обработки жидкой фазы на кристаллизацию сплавов в системе Sn–Bi [Текст] / В. Д. Александров, С. А. Фролова // Расплавы. – 2003. – Т. 3. – С. 14–21.
5. Александров, В. Д. Исследование переохлаждений в системе бензол-нафталин [Текст] / В. Д. Александров, В. А. Постников, Н. В. Щебетовская // Журнал физ. Химии. – 2010. – Т. 84, № 6. – С. 1–7.
6. Александров, В. Д. Эндо- и экзотермические эффекты плавления и кристаллизации смесей в системе дифенил – нафталин [Текст] / В. Д. Александров, Н. В. Щебетовская // Украинский хим. Журнал. – 2012. – Т. 78, № 3. – С. 32–36.
7. Рабинович, В. Я. Краткий химический справочник [Текст] / В. Я. Рабинович, З. Я. Хавин. – Л. : Химия, 1991. – 432 с.
8. Химическая энциклопедия [Текст] : в 5-х томах : Т. 1. / [редкол.: И. Л. Кнуниэнц (глав. ред.) и др.]. – М. : Советская энциклопедия, 1988. – 623 с.
9. Малин, Дж. В. Кристаллизация [Текст] / Дж. В. Малин. – М. : Металлургия, 1965. – 343 с.
10. Мартинсон, И. Г. Направленная кристаллизация эвтектики дифенил-нафталин в управляемом температурном поле [Текст] / И. Г. Мартинсон // Журнал физ. Химии. – 1998. – Т. 72, № 9. – С. 1698–1703.
11. Уэндландт, У. Термические методы анализа [Текст] / У. Уэндландт. – М. : Мир, 1978. – 527 с.
12. Постников, В. А. Влияние числа перекристаллизаций и перегрева расплава на предкристаллизационные переохлаждения бензойной кислоты [Текст] / В. А. Постников, Т. В. Мозгунова // Вестник Донецкого Университета. Серия А. Естественные науки. – 2012. – № 2. – С. 106–109.
13. Уэйлес, С. М. Фазовые равновесия в химической технологии [Текст]. В 2-х ч. Ч. 1 : Пер. с англ. / С. М. Уэйлес. – М. : Мир, 1989. – 304 с. – ISBN 5-03-001106-4

Получено 07.05.2013

В. А. ПОСТНИКОВ<sup>a</sup>, Т. В. МОРГУНОВА<sup>a</sup>, Р. М. ШЛЯПОВ<sup>b</sup>, А. С. УАЛІ<sup>b</sup>  
**ФАЗОВІ РІВНОВАГИ Й МЕЖА МЕТАСТАБІЛЬНОСТІ  
 ПЕРЕОХОЛОДЖЕНИХ РОЗЧИНІВ У БІНАРНИХ ЕВТЕКТИЧНИХ  
 СИСТЕМАХ НА ОСНОВІ НАФТАЛІНУ**

<sup>a</sup>Донбаська національна академія будівництва і архітектури, <sup>b</sup> Карагандинський  
 державний університет ім. академіка Е. А. Букетова

Методами термічного аналізу (ЦТА, ДТА) досліджені фазові рівноваги й переохолодження розплавів у бінарних евтектических системах бензол (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) – нафталин (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>), дифеніл (C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>) – нафталин, дібензил (C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>) – нафталин і бензойна кислота (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH) – нафталин. Визначені температури ліквідуса  $T_L$ , солідуса  $T_s$ , а також середні мінімальні температури  $T_{\min}$  переохолоджених розплавів. Методами термодинамічного моделювання в даних системах проведений аналіз фазових рівноваг. Установлено, що в системах з ван-дер-ваальсовим типом міжмолекулярних взаємодій (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>–C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>; C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>–C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>; C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>–C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>) ліній ліквідусу ї евтектична точка задовільно описуються в наближенні ідеальних розчинів. У системі C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH–C<sub>10</sub>H<sub>8</sub> наближення ідеальних розчинів дає незадовільний результат при розрахунках фазових рівноваг. Адекватно експериментальним даним опис фазових рівноваг у системі бензойна кислота – нафталин отримане при моделюванні парціальних надлишкових функцій Гіббса на основі несиметричного рівняння Маргулеса.

**термічний аналіз, переохолодження, бінарні евтектичні системи, бензол, нафталин, дифеніл, дібензил, бензойна кислота, фазові рівноваги, ліквідус, солідус, енергія Гіббса, рівняння Маргулеса**

VALERIY POSTNIKOV<sup>a</sup>, TATIANA MOZGUNOVA<sup>a</sup>, RUSTAM SHLYAPOV<sup>b</sup>,  
 UALI AITOLKYN SAILAUBEKKYZY<sup>b</sup>  
**PHASE EQUILIBRIUM AND THE BOUNDARY OF METASTABLE  
 SUPERCOOLED SOLUTIONS IN BINARY EUTECTIC SYSTEM BASED  
 NAPHTHALENE**

<sup>a</sup>Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture, <sup>b</sup>Karahandynskyy State University Academician E. A. Bukyetova

By thermal analysis (CTA and DTA) the phase equilibrium and super cooling binary eutectic melts in the benzene (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) – naphthalene (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>), biphenyl (C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>) – naphthalene, dibenzyl (C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>) – naphthalene and benzoic acid (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH) – naphthalene have been researched. The temperatures of the liquidus  $T_L$ , solidus  $T_s$  as well as the average minimum temperature  $T_{\min}$  super cooled melts have been determined. In the given systems the analysis of phase equilibrium has been carried out by modeling methods of these systems. It has been found out that in systems with van-der-waals type of intermolecular interactions (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>–C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>–C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>–C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>) the liquidus and eutectic point satisfactorily described in

the approximation of ideal solutions. In the system  $C_6H_5COOH-C_{10}H_8$  approximation of ideal solutions gives unsatisfactory results in the calculation of phase equilibrium. An adequate description of the experimental data of the phase equilibrium in the benzoic acid – naphthalene obtained in the simulation of the partial excess Gibbs functions on the basis of asymmetric Margules equation.

**thermal analysis, super cooling, binary eutectic melts, liquidus, solidus, benzene, naphthalene, biphenyl, dibenzil, benzoic acid, phase equilibrium, Gibbs energy, Margules equation**

**Постников Валерий Анатольевич** – кандидат химических наук, доцент, докторант кафедры физики и физического материаловедения Донбасской национальной академии будиннictва і архітектури. Наукові інтереси: термодинаміка та кінетика фазових перетворень.

**Мозгунова Татьяна Васильевна** – лаборант кафедри фізики і фізичного матеріалознавства Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: аналіз фізико-хімічних основ кінетики процесів кристалізації речовин.

**Шляпов Рустам Маратович** – кандидат химических наук, доцент кафедры физической и аналитической химии Карагандинского государственного университета им. Е. А. Букетова. Научные интересы: физико-химические исследования процессов комплексообразования тяжелых, благородных металлов и РЗЭ с различными низкомолекулярными и высокомолекулярными органическими соединениями; разработка научной базы для использования высокоэффективных отечественных фотореагентов в целях обогащения полезных ископаемых; синтез и исследование пленок на основе водорастворимых полимеров, модифицированных наночастицами серебра, редкоземельными элементами (самарий, европий).

**Уали Айтолжин Сайлаубеккызы** – кандидат химических наук, доцент кафедры физической и аналитической химии Карагандинского государственного университета им. Е. А. Букетова. Научные интересы: физико-химические исследования процессов комплексообразования тяжелых, благородных металлов и РЗЭ с различными низкомолекулярными и высокомолекулярными органическими соединениями; разработка научной базы для использования высокоэффективных отечественных фотореагентов в целях обогащения полезных ископаемых; синтез и исследование пленок на основе водорастворимых полимеров, модифицированных наночастицами серебра, редкоземельными элементами (самарий, европий).

**Постников Валерий Анатольевич** – кандидат химических наук, доцент, докторант кафедры физики и физического материаловедения Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: термодинамика и кинетика фазовых превращений.

**Мозгунова Татьяна Васильевна** – лаборант кафедры кафедры физики и физического материаловедения Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: изучение физико-химических основ кинетики процессов кристаллизации веществ.

**Шляпов Рустам Маратович** – кандидат химических наук, доцент кафедры химической технологии и нефтехимии Карагандинского государственного университета им. Е. А. Букетова. Научные интересы: физико-химические исследования процессов комплексообразования тяжелых, благородных металлов и РЗЭ с различными низкомолекулярными и высокомолекулярными органическими соединениями; разработка научной базы для использования высокоэффективных отечественных фотореагентов в целях обогащения полезных ископаемых; синтез и исследование пленок на основе водорастворимых полимеров, модифицированных наночастицами серебра, редкоземельными элементами (самарий, европий).

**Уали Айтолжин Сайлаубеккызы** – кандидат химических наук, доцент кафедры химической технологии и нефтехимии Карагандинского государственного университета им. Е. А. Букетова. Научные интересы: физико-химические исследования процессов комплексообразования тяжелых, благородных металлов и РЗЭ с различными низкомолекулярными и высокомолекулярными органическими соединениями; разработка научной базы для использования высокоэффективных отечественных фотореагентов в целях обогащения полезных ископаемых; синтез и исследование пленок на основе водорастворимых полимеров, модифицированных наночастицами серебра, редкоземельными элементами (самарий, европий).

**Postnikov Valeriy** – PhD (Chem. Sci.), Associate Professor, Physics and Material Science Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: thermodynamics and kinetics of phase transformations.

**Mozgunova Tatiana** – laboratory assistant, Physics and Material Science Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: studying of physical and chemical bases kinetics processes of crystallization of substances.

**Shlyapov Rustam** – PhD (Chem. Sci.), Associate Professor, Chemical Engineering and Petroleum Chemistry Department, Buketov Karagandy State University. Scientific interests: physical-chemical studies of the complexation processes of heavy, precious metals and rare-earth elements with a variety of low molecular- and high molecular organic compounds;

development of the scientific basis for the use of domestic high- flotation agents for mineral processing; synthesis and study of films based on water-soluble polymers modified with nanoparticles of noble metals (silver, gold, palladium), rare-earths (samarium, europium).

**Sailaubekkyzy Uali Aitolkyn** – PhD (Chem. Sci.), Associate Professor, Chemical Engineering and Petroleum Chemistry Department, Buketov Karagandy State University. Scientific interests: physical-chemical studies of the complexation processes of heavy, precious metals and rare-earth elements with a variety of low molecular- and high molecular organic compounds; development of the scientific basis for the use of domestic high- flotation agents for mineral processing; synthesis and study of films based on water-soluble polymers modified with nanoparticles of noble metals (silver, gold, palladium), rare-earths (samarium, europium).

УДК 546.06

**И. В. СЕЛЬСКАЯ, А. Ю. СОБОЛЕВ**

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

## **ВЛИЯНИЕ ЗАТРАВОК НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ КАПЕЛЬ ВОДНОГО РАСТВОРА $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$**

В работах различных авторов при исследовании кинетики кристаллизации  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и его водных растворов методом циклического термического анализа был установлен основной фактор влияния на различные виды кристаллизации – предварительный прогрев жидкой фазы относительно температуры  $T_L$  плавления и изучено влияние затравок на термические эффекты кристаллизации. Вместе с тем представляет интерес изучить влияние различных затравок на форму кристаллов, начальную и последующую стадии кристаллизации пентагидрата тиосульфата натрия из собственной кристаллизационной воды и из его водных растворов другими методами. В данной работе методами оптической микроскопии изучена кинетика кристаллизации пентагидрата тиосульфата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  из капель водного раствора и влияние затравок в виде солей натрия на характер его кристаллизации и морфологию кристаллов. Установлено, что родственные затравки – кристаллы  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  ускоряют процесс затвердевания, а другие – задерживают. Разработана схема путей кристаллизации раствора на диаграмме вода – тиосульфат натрия.

**оптическая микроскопия, водные растворы, пентагидрат тиосульфата натрия, декагидрат сульфата натрия, декагидрат карбоната натрия, хлорид натрия, кристаллизация раствора, затравка**

### **ВВЕДЕНИЕ**

Кристаллы пентагидрата тиосульфата натрия (TCH-5) находят широкое применение в качестве теплоаккумулирующего материала (ТАМ) [1–2] на основе фазового превращения плавление–кристаллизация. Одной из основных проблем при использовании ТСН-5 в качестве ТАМ является подавление переохлаждения и взрывной кристаллизации, что достигается обычно введением различных добавок. В работах [3–5] при исследовании кинетики кристаллизации ТСН-5 и его водных растворов методом циклического термического анализа был установлен основной фактор влияния на различные виды кристаллизации – предварительный прогрев жидкой фазы относительно температуры  $T_L$  плавления и изучено влияние затравок на термические эффекты кристаллизации. Вместе с тем представляет интерес изучить влияние различных затравок на форму кристаллов, начальную и последующую стадии кристаллизации ТСН-5 из собственной кристаллизационной воды и из его водных растворов другими методами.

В данной работе методами оптической микроскопии изучена кинетика кристаллизации пентагидрата тиосульфата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  из капель водного раствора и влияние затравок в виде солей натрия на характер его кристаллизации и морфологию кристаллов.

### **МЕТОДИКА**

Объектом исследования являлись капли водного раствора тиосульфата натрия с концентрацией ~62 масс. % ТСН-5 массой ~ 15÷16 мг. Раствор готовили смешиванием дистиллированной воды с кристаллогидратом натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  марки «ч» при температуре 60 °C. Выбор данного процентного состава водного раствора пентагидрата тиосульфата натрия связан с тем, что исследования проводились при комнатной температуре, т. е. при температуре максимальной растворимости ТСН-5 в воде, которая составляла 41,2 г на 100 г воды при 20 °C. На первом этапе изучали кристаллизацию водного раствора ТСН-5 без введения добавок. Для этого капли раствора помещали на предметное стекло микроскопа «Биолам»; при этом капли растекались в жидкое «пятно» толщиной ~70÷80 мкм

и площадью  $\sim 100 \div 110 \text{ мм}^2$ . За процессом кристаллизации и структурой образовавшихся кристаллов наблюдали с помощью микроскопа при увеличениях от  $\times 20$  до  $\times 110$ . Скорость роста  $v_p$  отдельных кристалликов по направлению наибольшего продвижения фронта кристаллизации определяли с помощью объект-микрометра и секундомера. Массовую скорость  $v_m$  кристаллизации находили по времени появления первых зародышей до полного затвердевания. Структуру кристаллов на отдельных этапах затвердевания фотографировали цифровым фотоаппаратом «OLYMPUS», встроенным в микроскоп.

На втором этапе этим же методом изучали влияние затравок на кристаллизацию водного раствора ТСН-5 [затравки выбирались по катионному ( $\text{Na}^+$ ) признаку]. В качестве затравочных веществ выступали: собственные кристаллы ТСН-5 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ); безводные кристаллы ТСН ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ); кристаллогидрат десятиводного сульфата натрия СН-10 ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ); безводная соль сульфата натрия СН ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ); хлорид натрия ХН ( $\text{NaCl}$ ).

Затравочный материал использовали либо стандартный (ТСН-5, СН-10,  $\text{NaCl}$ ), либо специально приготовленный. В частности, безводную соль ТСН получали путем отжига кристаллогидрата ТСН-5 при температуре  $\sim 400^\circ\text{C}$  в течение 2 часов. Затравки вводили в раствор через промежутки времени 10 мин, 30 мин, 24 часа после нанесения капли раствора на стекло. Затравки вносились на кончике иглы на поверхность изучаемой капли водного раствора ТСН. Отсчет времени для выяснения роли затравок на параметры кристаллизации проводили с момента их помещения в раствор. В процессе опыта фиксировали следующие отрезки времени:  $\tau_1$  – время выдержки раствора перед вводом затравки;  $\langle\tau_2\rangle$  – время растворения затравки;  $\langle\tau_3\rangle$  – время до начала кристаллизации после полного растворения затравки (это время можно считать инкубационным периодом зарождения центров кристаллизации);  $\langle\tau_4\rangle$  – время кристаллизации раствора. На основании многочисленных опытов рассчитывались средние значения времен  $\langle\tau_2\rangle$ ,  $\langle\tau_3\rangle$ ,  $\langle\tau_4\rangle$  и скоростей  $\langle v_m \rangle$  – массовая скорость кристаллизации раствора;  $\langle v_p \rangle$  – линейная скорость роста кристаллов. Температура кристаллизации раствора составляла во всех экспериментах  $\sim 20 \pm 1^\circ\text{C}$ .

Масса затравок была примерно на порядок меньше массы капли испытуемого водного раствора ТСН. Всего изучено около ста капель затравок водного раствора ТСН, а для выяснения роли затравок последние вводились в раствор по несколько раз.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При изучении кристаллизации пентагидрата тиосульфата натрия без затравок установлено, что после расплавления выше температуры плавления  $T_n = 48^\circ\text{C}$  и охлаждения капли ТСН-5 закристаллизовывались мгновенно. Наблюдать за динамикой затвердевания было практически невозможно. Поэтому для дальнейших опытов был выбран 62%-й водный раствор.

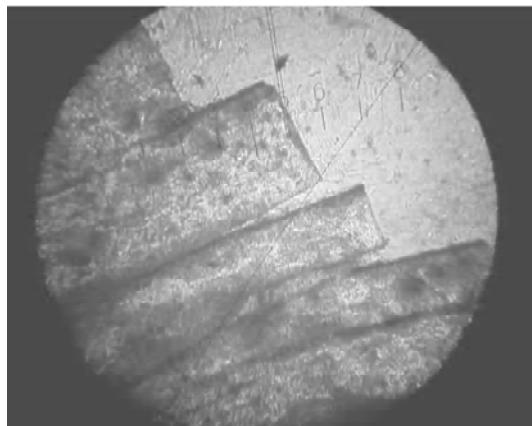
Исследования показали, что капля раствора после размещения ее на стеклянной подложке при температуре  $\sim 20^\circ\text{C}$  закристаллизовывалась лишь спустя нескольких суток. При многочасовой выдержке часть воды испаряется и наступает состояние пересыщения. В данном случае создаются условия для самопроизвольной кристаллизации, что и наблюдается на опыте. О том, что из водного раствора ТСН-5 растут кристаллы  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , а не кристаллы безводной соли  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  подтверждается рентгеноструктурными исследованиями и схожестью габитуса растущих кристаллов с известными литературными данными [6–7].

Первые зародыши кристаллов обычно возникают на краю капли, которые растут в одном направлении. Кристаллизация ТСН-5 из раствора после появления зародышей происходит довольно быстро и вся капля затвердевает в течение нескольких минут. При этом кристаллы имеют пластинчатую форму (рис. 1) и растут с линейной скоростью  $\langle v_p \rangle$  в пределах от 36 до 50 мкм/с.

Результаты исследования влияния затравок на кристаллизацию ТСН-5 из водного раствора приведены в табл.

Из этих данных следует, что при введении затравок в раствор тиосульфата натрия спустя некоторое время  $\tau_1$  после его приготовления наблюдается их растворение в течение времени  $\langle\tau_2\rangle$ . Затем после инкубационного периода  $\langle\tau_3\rangle$  появляются первые зародыши – кристаллики  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . От момента их появления до полного затвердевания всей капли проходит время  $\langle\tau_4\rangle$ .

Установлено, что чем дольше время  $\tau_1$  пребывания раствора в нормальных условиях, тем быстрее начинает кристаллизоваться раствор после введения в него любой из изученных затравок. Наряду с этим увеличивается и массовая скорость  $\langle v_m \rangle = m / \langle\tau_4\rangle$  затвердевания. Закономерностей в зависимости линейных скоростей  $\langle v_p \rangle$  отдельных кристалликов от времени  $\tau_1$ ,  $\langle\tau_2\rangle$ ,  $\langle\tau_3\rangle$  установить не

Рисунок 1 – Растущие кристаллы ТЧН-5 (без затравок)  $\times 60$ .**Таблица** – Средние значения параметров растворения затравок и кристаллизации водного раствора ТЧН-5

Типы затравок в растворе вода +62 % ТЧН-5	$\tau_1$	$\langle \tau_2 \rangle$	$\langle \tau_3 \rangle$	$\langle \tau_4 \rangle$	$\langle v_m \rangle \text{ мг/с}$	$\langle v_p \rangle \text{ мкм/с}$
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	10 мин	4 мин	16 мин	28 мин	0,0009	51,8
	30 мин	–	34 мин	3 мин	0,08	41
	24 часа	–	–	1 с	12,0	–
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	10 мин	1 мин	3,5 часа	40 мин	0,006	36,6
	30 мин	–	–	35 мин	0,007	27
	24 часа	–	–	1 с	15,0	–
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	10 мин	15 мин	7 суток	3 мин	0,083	29
	30 мин	–	7 суток	10 мин	0,25	25
	24 часа	–	6 суток	1,5 часа	0,003	57,5
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	10 мин	50 мин	35 мин	150 мин	0,0017	46,8
	30 мин	–	4 суток	35 мин	0,007	47
	24 часа	–	10 мин	10 мин	0,025	99
$\text{NaCl}$	10 мин	6 суток	40 мин	50 мин	0,005	56
	30 мин	–	8 суток	40 мин	0,006	17,4
	24 часа	–	25 мин	1 с	15,0	–

удалось. Это связано с трудно контролируемыми в наших опытах условиями отвода теплоты кристаллизации на фронте роста каждого кристаллита, флюкционным характером их появления и т. д.

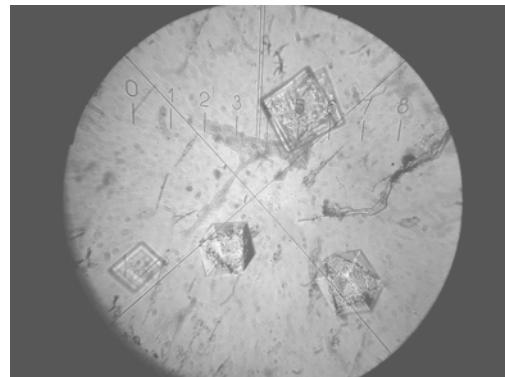
Различный характер влияния конкретных затравок на затвердевание капель водного раствора тиосульфата натрия проявляется в следующем. При использовании затравок «собственной» природы – кристаллов  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , либо безводного тиосульфата натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  после суточной выдержки исходного раствора кристаллизация происходила почти «мгновенно» сразу после их ввода в раствор. Хлорид натрия тоже способствует «мгновенному» затвердеванию подобного раствора после появления первых зародышей  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Однако в отличие от действия собственных затравок процессу кристаллизации раствора после введения  $\text{NaCl}$  предшествует инкубационный период ( $\langle \tau_3 \rangle \approx 25$  мин) после ввода затравки.

Кристаллы декагидрата сульфата натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и сульфата натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  не вызывают быстрой массовой кристаллизации. Кристаллизация такого раствора начинается после длительного инкубационного периода. При появления первых зародышей капля затвердевает со скоростями на несколько порядков меньшими, чем кристаллизация, вызванная «родными» затравками в подобных условиях эксперимента. Отличие действия затравок СН-10 и СН друг от друга на кристаллизацию водного раствора ТЧН заключается в том, что при использовании затравок безводной соли  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  раствор кристаллизуется относительно быстрее и требует меньше инкубационного периода ( $\langle \tau_3 \rangle$  (и то и другое примерно в 8–9 раз), чем при вводе затравок  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ). Это отличие, видимо, связано с «вводом» новых молекул  $\text{H}_2\text{O}$  за счет кристаллизационной воды СН-10, для испарения которой необходимо дополнительное время.

Особенность затравок  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ ,  $Na_2SO_4$  и  $NaCl$  являлось то, что они после растворения в водном растворе тиосульфата натрия кристаллизовались самостоятельно наряду с кристаллами  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ . Об этом свидетельствуют игольчатые кристаллы декагидрата сульфата натрия (рис. 2) и пирамидалевые кристаллы  $NaCl$  (рис. 3), встречающиеся наряду с пластинчатыми кристаллами ТСН-5.



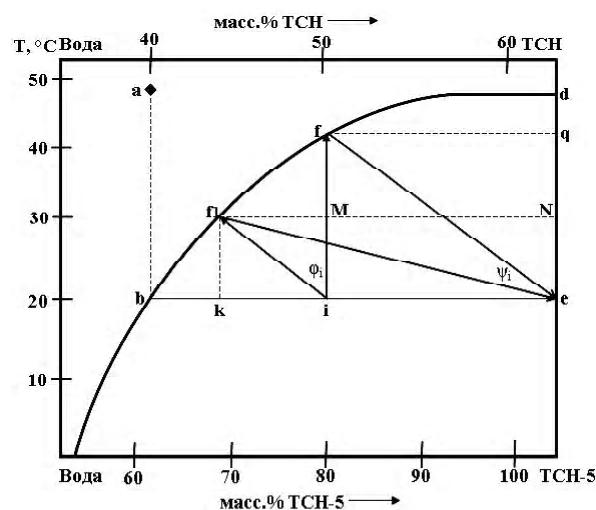
**Рисунок 2** – Кристаллы  $Na_2SO_4$ , выпавшие из водного раствора вода-ТСН-5-ЧН  $\times 60$ .



**Рисунок 3** – Кристаллы  $NaCl$ , выпавшие из водного раствора вода-ТСН-5-хлорид натрия  $\times 60$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Характер кристаллизации водного раствора тиосульфата натрия без затравок и с затравками можно проследить по путям кристаллизации [8–10] на основе диаграммы растворимости вода – тиосульфат натрия. На ней можно выделить участок, относящийся к растворимости кристаллогидрата  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  в воде. На рис. 4 представлена заэвтектическая область данной участка, в которой ниже линии ликвидус обычно выпадают кристаллы ТСН-5. Изобразим пути охлаждения изученного нами 62%-го водного раствора ТСН-5, его изотермической выдержки при 20 °C и последующей кристаллизации.



**Рисунок 4** – Пути кристаллизации пентагидрата тиосульфата натрия из водного раствора в заэвтектической области диаграммы состояния вода – тиосульфат натрия.

При охлаждении жидкого раствора от фигуративной точки **a**, приходящейся на температуру 60 °C, он достигает точки **b**, т. е. до температуры максимальной растворимости данного состава раствора, которая приходится на 20 °C. При этой температуре на пути от точки **b** до точки **e** осуществляется дальнейшая изотермическая выдержка капли. Очевидно, что за время выдержки  $\tau_1$  (линия **be**) часть воды выпаривается, и состав водного раствора меняется. В любой промежуточной точке **i** за время  $\tau_i$  (на линии **be**) может начаться кристаллизация – самопроизвольная либо вынужденная под действием затравок.

Если бы кристаллы начали сразу выпадать при температуре ликвидус в точке ***b*** и далее происходила изотермическая кристаллизация, то ее путь лежал бы на линии ***be***. Однако в наших опытах кристаллы в точке ликвидус (в точке ***b***) не возникали. Более того, они не появлялись и в течение длительного отрезка времени при 20 °C без ввода затравок.

Предположим, что начало кристаллизации приходится на точку ***i***. В данном случае возможны варианты. Если скорость теплоотвода в окружающую среду значительно больше, чем скорость выделения теплоты, то путь изотермической кристаллизации будет проходить от точки ***i*** к точке ***e***. Если же кристаллизация на начальном этапе носит «мгновенный» (адиабатный) характер, то в идеале теплота кристаллизации  $Q_1 = Lm_x$  части образца  $m_x$  может прогреть весь образец массой  $m$  на величину  $\Delta t_{\max}$  (линия ***eq***) до линии ликвидус по пути ***i* → *f***. Без учета теплопотерь  $Q_1 \approx Q_2$ , где  $Q_2 = c_p m \Delta t_{\max}$ . Откуда вычисляется доля  $\xi$  затвердевшей на начальном этапе части образца  $\xi = \frac{m_x}{m} = \frac{c_p \Delta t}{L}$ , где  $c_p$  и  $L$  – удельные теплоемкость и теплота плавления кристаллогидратов ТСН-5. Оставшаяся часть будет затвердевать по условной линии ***fe***. Этот процесс будет политеческим со «снятием» пересыщения  $\Delta C^\circ$  (линия ***fq***). В данном примере общий путь охлаждения раствора, его изотермической выдержки, начальной и последующей кристаллизации схематически можно изобразить как ***a* → *b* → *i* → *f* → *e***.

В реальности температура на начальной стадии поднимается лишь на  $\Delta t_i$ , т. е. до точки ***M***. Об этом свидетельствуют и термограммы кристаллизации водных растворов тиосульфата натрия [3, 4]. Точка ***M*** соответствует насыщенный раствор состава, приходящегося на точку ***f<sub>1</sub>***. В фигуративной точке ***M*** на диаграмме по правилу рычага можно определить и степень кристалличности  $\alpha_k$  по коноде ***f<sub>1</sub>N***:  $\alpha_k = MN / f_1 N$ . Оставшаяся часть раствора будет затвердевать по политеческому пути ***f<sub>1</sub>e*** со снятием пересыщения  $\Delta C_i$  (***f<sub>1</sub>M***) +  $\Delta C^\circ$ . Общее направление всех процессов в этом случае изобразится схемой ***a* → *b* → *i* → *f<sub>1</sub>* → *e***. Таким образом, пути кристаллизации можно представить в виде двух «концентрационно-термических» векторов  $R_1$  (***if<sub>1</sub>***) и  $R_2$  (***if***), характеризующих начальный и последующий этапы кристаллизации. Начальное положение этих векторов (точка ***i***), их величины и направления  $\Phi_i$  и  $\Psi_i$  характеризуют состояние раствора на момент начала и последующих этапов кристаллизации. Чем ближе точка ***i*** будет приближаться к точке ***e***, тем больше она будет отражать увеличивающуюся вероятность начала кристаллизации, а уменьшение углов  $\Phi_i$  и  $\Psi_i$  – отражать тенденцию увеличения скорости затвердевания до «мгновенной» при  $\Phi_i$  и  $\Psi_i \approx 0$ . Как показали опыты, подобному процессу кристаллизации водного раствора тиосульфата натрия способствуют «однотипные» затравки:  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Обратный эффект наблюдается при вводе затравок другой природы, хоть и схожих по катионному признаку, но отличающихся иными химическими связями:  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Левенберг, В. Д. Аккумулирование тепла [Текст] / В. Д. Левенберг, М. Р. Ткач. – Киев : Техника, 1991. – 220 с.
- Кенисарин, М. М. Кратковременное аккумулирование солнечной энергии. 1. Низкотемпературные фазопереходные материалы [Текст] / М. М. Кенисарин // Гелиотехника. – 1993. – № 2. – С. 46–63.
- Александров, В. Д. Анализ изменения энергии Гиббса при затвердевании кристаллогидратов из водных растворов [Текст] / В. Д. Александров, О. В. Соболь, Н. В. Савенков // Вісник Донецького університету. Серія А: природничі науки. – 2006. – Вип. 1. – С. 213–219.
- Александров, В. Д. Экспериментальное исследование влияния перегрева  $\Delta T^+$  жидкой фазы относительно температуры плавления  $T_L$  на процесс кристаллизации натрия тиосульфата пятиводного [Текст] / В. Д. Александров, О. В. Соболь // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія. – 2005. – № 108(8). – С. 65–71.
- Александров, В. Д. Дослідження передкристалізаційних переохолоджень в системі вода – пентагідрат тіосульфату натрію [Текст] / В. Д. Александров, О. В. Соболь, М. В. Савенков // Фізика і хімія твердого тіла. – Івано-Франківськ, 2007. – № 4. – С. 1–5.
- Киргинцев, А. Н. Растворимость неорганических веществ в воде [Текст] : Справочник / А. Н. Киргинцев, Л. Н. Трушникова, В. Г. Лаврентьев. – Л. : Химия, 1972. – 248 с.
- Levy, Henri Crystal structures of sodium sulfate decahydrate borax. Redetermination by neutron diffraction [Текст] / Henri Levy // Acta crystalogr. – 1978. – В. 34, № 12. – Р. 3502–3510.
- Handa, Y. P. Difference in energy between cubic and hexagonal ice [Текст] / Y. P. Handa, D. D. Klug // J. Chem. Phys. – 1986. – V. 84, № 12. – Р. 7009–7010.
- Александров, В. Д. Зарождение кристаллогидратов из водных растворов. Анализ изменения энергии Гиббса [Текст] / В. Д. Александров, О. В. Соболь, С. В. Горбань // Известия ВУЗов. Серия: Материалы электронной техники. – Москва, 2006. – № 3. – С. 65–67.

10. Линников, О. Д. Механизм срастания кристаллов при массовой кристаллизации из водных растворов [Текст] / О. Д. Линников // IV международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Нанокристаллизация. Биокристаллизация», Иваново 24–28 сен. 2006 г. : тезисы докладов / Институт химии растворов РАН. – Иваново : Изд-во «Иваново», 2006. – С. 91.

Получено 31.05.2013

I. В. СЕЛЬСЬКА, О. Ю. СОБОЛЄВ  
ВПЛИВ ЗАПАЛІВ НА КРИСТАЛІЗАЦІЮ КРАПЕЛЬ ВОДНОГО РОЗЧИНУ  
 $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$   
Донбаська національна академія будівництва і архітектури

У роботах різних авторів при дослідженні кінетики кристалізації  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  та його водних розчинів методом циклічного термічного аналізу було установлено основний фактор впливу на різні види кристалізації – попередній прогрів рідкої фази щодо температури  $T_L$  плавлення і вивчено вплив запалів на термічні ефекти кристалізації. Разом з тим становить інтерес вивчити вплив різних запалів на форму кристалів, початкову та наступну стадії кристалізації пентагідрату тіосульфату натрію із власної кристалізаційної води та з його водних розчинів іншими методами. У цій роботі методами оптичної мікроскопії вивчена кінетика кристалізації пентагідрату тіосульфату натрію  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  із крапель водного розчину та вплив запалів у вигляді солей натрію на характер його кристалізації і морфологію кристалів. Установлено, що споріднені запали – кристали  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  і  $Na_2S_2O_3$  прискорюють процес затвердіння, а інші – затримують. Розроблена схема шляхів кристалізації розчину на діаграмі вода – тіосульфат натрію.

**оптична мікроскопія, розчин, пентагідрат тіосульфату натрію, декагідрат сульфату натрію, декагідрат карбонату натрію, хлорид натрію, кристалізація розчину, запал**

IRINA SELSKAYA, ALEKSANDR SOBOLEV  
INFLUENCE OF PRIMINGS ON CRYSTALLIZATION OF DROPS WATER  
 $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  SOLUTION  
Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

In works of various authors at research of kinetics of crystallization of  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  and its water solutions the method of the cyclic thermal analysis a major factor of influence on different types of crystallization – preliminary warming up of a liquid phase concerning temperature of  $T_L$  of melting has been found out and influence of priming on thermal effects of crystallization has been studied. At the same time there is an interest to study influence of various priming on a form of crystals, initial and subsequent stages of crystallization of pent hydrate of thiosulphate of sodium from own crystallization water and from its water solutions other methods. In this work by the methods of optical microscopy the kinetics of crystallization of pent hydrate of thiosulphate of  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  sodium from drops of water solution and influence of priming in the form of sodium salts on nature of its crystallization and morphology of crystals has been studied. It has been found out that related priming – crystals of  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  and  $Na_2S_2O_3$  accelerate hardening process, and others – detain. The scheme of ways of crystallization of solution on the chart water – sodium thiosulphate has been developed.

**of optical microscopy, water solutions, sodium thiosulphate pent hydrate, sodium sulphate decahydrate, sodium carbonate decahydrate, sodium chloride, crystallization of solution, priming**

**Сельська Ірина Володимирівна** – кандидат хімічних наук, доцент кафедри фізики і фізичного матеріалознавства Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: аналіз фізико-хімічних основ кінетики процесів кристалізації речовин: зародкоутворення, росту кристалів, масової кристалізації для отримання матеріалів з наперед заданою структурою та властивостями.

**Соболев Олександр Юрійович** – асистент кафедри фізики і фізичного матеріалознавства Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: аналіз фізико-хімічних основ кінетики процесів кристалізації речовин: зародкоутворення, росту кристалів, масової кристалізації для отримання матеріалів з наперед заданою структурою та властивостями.

**Сельская Ирина Владимировна** – кандидат химических наук, доцент кафедры физики и физического материаловедения Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: изучение физико-

химических основ кинетики процессов кристаллизации веществ: зародышеобразования, роста кристаллов, массовой кристаллизации для получения материалов с наперед заданной структурой и свойствами.

**Соболев Александр Юрьевич** – ассистент кафедры физики и физического материаловедения Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: изучение физико-химических основ кинетики процессов кристаллизации веществ: зародышеобразования, роста кристаллов, массовой кристаллизации для получения материалов с наперед заданной структурой и свойствами.

**Selskaya Irina** – PhD (Chem. Sc.), Associate Professor, Physics and Material Science Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: studying of physical and chemical bases kinetics processes of crystallization of substances: growth of crystals, mass crystallization for reception of materials with givens structure and properties.

**Sobolev Aleksandr** – the assistant, Physics and Material Science Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: studying of physical and chemical bases kinetics processes of crystallization of substances: growth of crystals, mass crystallization for reception of materials with givens structure and properties.

УДК 546.06

**А. Ю. СОБОЛЕВ**

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

## **АНАЛИЗ ИЗМЕНЕНИЯ ЭНЕРГИИ ГИББСА ПРИ ОБРАЗОВАНИИ РЕАЛЬНЫХ ЗАРОДЫШЕЙ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ**

Изменение энергии Гиббса  $\Delta G$  при образовании зародышей кристаллогидратов из водных растворов представлено в виде суммы четырех составляющих: объемной, поверхностной, молекулярно-вакансационной и составляющей, связанной с содержанием кристаллизационной воды. Анализ этой энергии позволил получить выражения для определения реальных размеров зародышей и работы их образования с учетом перечисленных дефектов и кристаллической структуры кристаллогидратов сульфата и карбоната натрия.

энергия Гиббса, молекулярные ваканции, молекулы, вода, кристаллогидраты, декагидрат сульфата натрия, декагидрат карбоната натрия, реальный зародыш, критический размер, энергия образования зародышей, кластеры

В реальных кристаллогидратах возможны самые разнообразные дефекты в виде дислокаций, молекулярных вакансий, нехватки или излишка кристаллизационной воды и пр. Обратимся к кристаллическим решёткам, например, таких кристаллогидратов, как декагидрат сульфата натрия (CH-10)  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$  (рис. 1) и декагидрат карбоната натрия (KH-10)  $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$  (рис. 2).

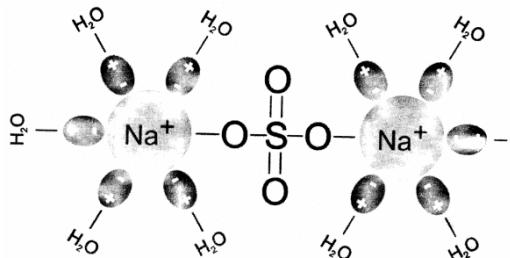


Рисунок 1 – Структура молекулы  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ .

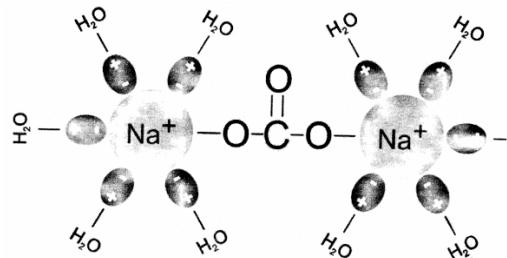
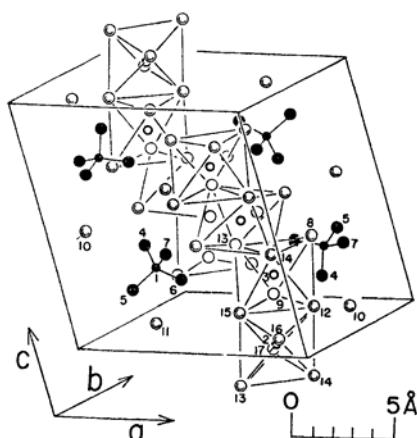


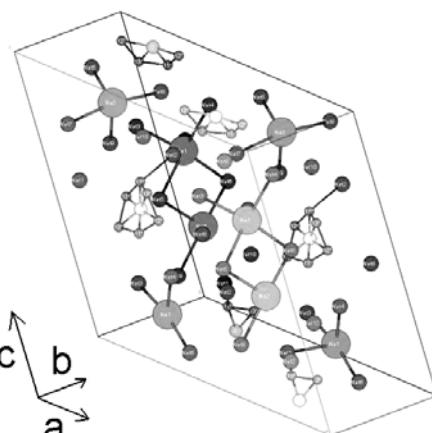
Рисунок 2 – Структура молекулы  $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ .

Размер катионного радиуса  $Na^+ = 0,09$  нм очень мал, поэтому он легко притягивает 5 диполей молекул воды (рис. 3, 4). Молекулы  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$  и  $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$  образуют моноклинные кристаллические решетки с параметрами  $a = 11,51$  Å,  $b = 10,38$  Å,  $c = 12,83$  Å,  $\beta = 107^\circ 45'$  координационным числом  $Z = 4$  для CH-10 и  $a = 12,830$  Å,  $b = 9,026$  Å,  $c = 13,440$  Å,  $Z = 4$ ,  $\beta = 123,00$  для KH-10 [1, 2].

Структура моноклинных кристаллов CH-10 (KH-10) состоит из ионов  $SO_4^{2-}$  ( $CO_3^{2-}$ ) и ионов  $Na^+$ , окруженных молекулами воды, расположенными в вершинах искаженного октаэдра (рис. 3, 4). Октаэдры имеют общие ребра и образуют цепи вдоль оси «c». В искаженных октаэдрах с цепями вдоль оси «c» заняты 8 из 10 молекул  $H_2O$ . Все молекулы воды участвуют в водородных связях  $H_2O-H_2O$ ,  $H_2O-SO_4^{2-}$  ( $H_2O-CO_3^{2-}$ ) с неравнозначными энергиями связи. Два типа молекул из занятых в октаэдре образуют при помощи водородных связей 4-х членное кольцо, в котором водородные связи



**Рисунок 3 –** Кристаллическая структура кристалло-гидрата  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .



**Рисунок 4 –** Кристаллическая структура кристаллогидрата  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

могут осуществляться двумя различными способами. Кроме того, имеются катионные цепочки ионов, координированные мостиковыми молекулами  $\text{H}_2\text{O}$  параллельно оси «*c*» [3, 4] *H*-связи в цепочках соединяют соседние немостиковые молекулы воды. Анионы образуют линейные цепочки *H*-связей и заполняют каналы на краях катионных сеток. Имеется некоторый изгиб цепочек, так что соседние октаэдры отклоняются от параллельной конфигурации. Вследствие этого внутрицепочечные *H*-связи короче, чем расстояния между центрами соседних октаэдров.

Из приведённых кристаллохимических параметров строения молекул  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и кристаллогидратов СН-10 и КН-10 следует, что не все молекулы воды прочно связаны с кристаллическим каркасом. Слабо связанные молекулы воды легко удаляются из решетки, что может привести к образованию других модификаций по схеме:



Кроме того, вдоль оси «*c*» (с наименьшими связями вдоль неё) имеются «каналы», сквозь которые могут диффундировать наименее связанные молекулы воды. В пределах нескольких элементарных ячеек, образующих нанозародыши кристаллогидратов, распределение молекул  $\text{H}_2\text{O}$  может быть неоднозначным. Наряду с идеальными элементарными ячейками, соответствующими стехиометрическому составу  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , в одном и том же кристалле могут встречаться молекулы с нестехиометрическим содержанием воды. При кристаллизации из водяных растворов возможен и вариант с избыточным содержанием молекул  $\text{H}_2\text{O}$  (подобие примесей) в зародыше.

Это вполне допустимо, если в реальном зародыше не все элементарные ячейки образуют монокристаллическую структуру, а несколько разориентированы относительно друг друга. Очевидно, что нехватка или избыток молекул  $\text{H}_2\text{O}$  внесут свой «вклад»  $\pm \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}$  в энергию образования зародыша кристалла. Эту энергию можно выразить в виде  $\pm \Delta G_d \cdot W_d \cdot n_{\text{H}_2\text{O}}$ , где  $n_{\text{H}_2\text{O}}$  – число молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в зародыше,  $W_d$  – энергия гидратации (дегидратации), приходящаяся на одну молекулу. При нехватке молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в кристаллогидратах используют знак « $-$ », а в случае их избытка – знак « $+$ ».

Кроме стехиометрических дефектов возможны классические дефекты вакансационного типа, где в роли вакантных узлов могут выступать целые молекулы  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  в соответствующих кристаллогидратах. Число подобных молекулярных вакансий  $n_{\text{vac}}$  в зародыше кристаллогидрата невелико ( $n_{\text{vac}} \ll n_{\text{H}_2\text{O}}$ ), однако они вполне могут быть и существенно влиять на общую энергию образования зародыша.

С учетом изложенного общее изменение энергии Гиббса  $\Delta G$  при формировании твердой фазы из водного раствора можно записать в виде:

$$\Delta G = -\Delta G_V + \Delta G_S + \Delta G_{\text{vac}} \pm \Delta G_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (1)$$

Объемная составляющая  $\Delta G_V$  зависит от концентрации  $x$  пересыщенного раствора

$$\Delta G_V = V \Delta \mu = (V \rho R T / M) \ln(f_1 x / f_2 x_0), \quad (2)$$

где  $V$  – объем зародыша;  
 $\Delta\mu$  – изменение химического потенциала при фазовом превращении;  
 $f_1, f_2$  – коэффициенты среднеионной активности в соответствующих фазах;  
 $\rho$  – плотность кристалла;  
 $R$  – универсальная газовая постоянная;  
 $T$  – абсолютная температура;  
 $M$  – молекулярная масса;  
 $x, x_0$  – концентрации пересыщенного и насыщенного растворов.

Поверхностная составляющая  $\Delta G_s$  зависит от площади поверхности  $S$  и поверхностного натяжения  $\sigma$  на границе раздела кристалл-раствор:

$$\Delta G_s = S\sigma. \quad (3)$$

При формировании каркаса кристаллогидрата из соседних цельных молекул некоторые из них могут отсутствовать в структуре кристалла. В данном случае слагаемое  $\Delta G_{vac}$  в (1) можно представить в виде:

$$\Delta G_{vac} = W_{vac} \cdot n_{vac} \cdot l, \quad (4)$$

где  $W_{vac}$  – энергия образования вакансии;  
 $n_{vac}$  – число вакансий, простирающихся вдоль всего зародыша в направлении оси «с», вдоль которой энергия связи между молекулами в CH-10 и KN-10 минимальная.

При недостаточной или избыточной гидратации каркаса зародыша кристаллогидрата молекулами воды, очевидно, что в выражении (1) появится дополнительное слагаемое:

$$\Delta G_g = \pm W_g n_{H_2O}, \quad (5)$$

где  $W_g$  – энергия гидратации, приходящаяся на одну молекулу воды;  
 $n_{H_2O}$  – число молекул воды, недостающих в кристалле для его соответствия формуллярному идеальному кристаллогидрату.

Для одного и того же вещества, если  $f_1$  не сильно отличается от  $f_2$ , множитель  $\ln(f_1 x / f_2 x_0)$  в выражении (2) можно записать через абсолютное  $\Delta x$  и относительное  $\alpha = \Delta x / x_0$  – пересыщение. Тогда в первом приближении  $\ln x / x_0 = \ln(1 + \Delta x / x_0) \approx \Delta x / x_0 = \alpha$ . С учетом данного приближения, а также выражений (2)–(5) общее изменение энергии Гиббса при образовании изотропного зародыша кристаллогидрата кубической формы с длиной ребра  $l$  из водного раствора примет вид

$$\Delta G = -\frac{l^3 \rho R T \Delta x}{M x_0} + 6l^2 \sigma + W_{vac} n_{vac} l / c \pm W_g n_{H_2O}. \quad (6)$$

На практике величину относительного пересыщения можно уподобить относительному переохлаждению  $\Delta T^- / T_L$ , где  $T_L$  – температура ликвидуса, т. е.  $\alpha = (\Delta x / x_0) \approx (\Delta T^- / T_L)$ . Эта величина достаточно удобна для термографических исследований.

Проанализируем функцию  $\Delta G = f(l)$  на предмет наличия экстремумов.

Для фиксированного пересыщения  $\alpha = \text{const}$ :

$$\frac{\partial(\Delta G)}{\partial l} \Big|_{l_k} = -\frac{3\rho R T l^2 \alpha}{M} + 12l\sigma + W_{vac} n_{vac} l / c = 0, \quad (7)$$

откуда после ряда преобразований получим два значения критических размеров:

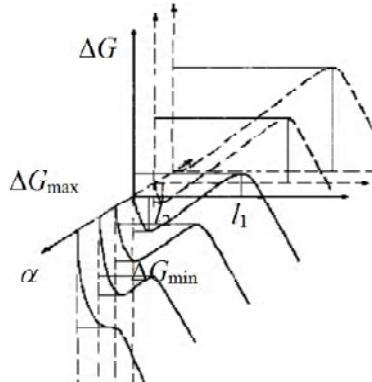
$$l_{1,2} = l_0 \left[ 1 \pm (1 - \xi)^{1/2} \right], \quad (8)$$

где

$$l_0 = \frac{2\sigma}{\Delta\mu} = \frac{2\sigma M}{\rho R T \alpha}, \quad (9)$$

$$\xi = \frac{W_{vac} n_{vac} \rho R T \alpha}{12\sigma^2 M c}. \quad (10)$$

При  $l = l_1$  друга похідна  $\frac{\partial^2(\Delta G)}{\partial l^2} \Big|_{l_1} < 0$ , а при  $l = l_2$   $\frac{\partial^2(\Delta G)}{\partial l^2} \Big|_{l_2} > 0$ . Следовательно, функція  $\Delta G = f(l)$  в точці  $l_1$  має максимум  $\Delta G_{\max}$ , а в точці  $l_2$  – мінімум  $\Delta G_{\min}$ . При  $l = l_0$  є перегиб, так як  $\frac{\partial^2(\Delta G)}{\partial l^2} \Big|_{l_0} = 0$ . Графік залежності  $\Delta G$  від  $l$  показаний на рис. 5. Кривая 1 відповідає образуванню кристалла з молекулярними вакансіями ( $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$  або  $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ ), а кривая 2 – ідеальному  $\Delta G_{vac} = 0, \Delta G_{\text{ideal}} = 0$ .



**Рисунок 5** – Залежність змінення свободної енергії Гіббса  $\Delta G$  при образуванні реальних зародышів і кластерів кристаллогідратів від їх розмірів  $l$  при різних пересищеннях  $\alpha$  (сплошні лінії) і недосыпніях (пунктирні лінії) розчинів.

Подставляючи вираження (8) в (6), отримаємо

$$\Delta G_{\max} = -\Delta\mu l_1^3 + 6l_1^2\sigma + W_{vac}n_{vac}l/c \pm W_g n_{H_2O}, \quad (11)$$

$$\Delta G_{\min} = -\Delta\mu l_2^3 + 6l_2^2\sigma - W_{vac}n_{vac}l/c + W_g n_{H_2O}. \quad (12)$$

Здесь  $\Delta G_{\max} = A_1$  – робота формування устійчивого зародыша кристаллогідрата критичного розміру  $l_1$ ;

$\Delta G_{\min} = A_2$  – робота формування устійчивого кристаллоподібного кластера, по якій-либо причині не способного до формування кристаллогідрата даного складу.

Із виражень (6) і (8) слідує, що при  $\xi = 0$ , т. е. тільки з насиченого ( $\alpha = 0$ ) розчину в ідеальних квазіравновесних умовах можуть формуватися ідеальні зародиши з критичним розміром  $l_1^{u\delta} = \frac{4\sigma}{\Delta\mu}$ .

Для аналізу залежності роботи формування зародишів (11) і кластерів (12) від ступеня пересищення  $\alpha$  молекулами  $H_2O$  упростим формулу (8). Ограничуючись двома першими членами розкладення, розміри кубіческих зародишів  $l_1$  і кластерів  $l_2$  приближено можна представити в вигляді:

$$l_1 \approx l_0(2 - \xi/2), \quad l_2 \approx l_0\xi/2. \quad (13)$$

Подставляючи вираження (13) відповідно в уравнення (11) і (12), отримаємо:

$$A_1 = \Delta G_{\max} = \left(\frac{\sigma}{\Delta\mu}\right)^3 (\xi^3 + 6\xi^2 - 48\xi + 32) \pm W_g n_{H_2O}, \quad (14)$$

$$A_2 = \Delta G_{\min} = -\left(\frac{\sigma}{\Delta\mu}\right)^3 (\xi^3 + 6\xi^2) \pm W_g n_{H_2O}. \quad (15)$$

Якщо в зародиших кристаллогідратів відсутні молекулярні вакансії ( $n_{vac} = 0, \xi = 0$ ), то робота формування зародиша  $A'_1$  буде відрізнятися від  $A_1$  на величину  $W_g n_{H_2O}$

$$A'_1 = \frac{32\sigma^3}{\Delta\mu^2} \pm W_g n_{H_2O} \quad (16)$$

де перше слагане в правій частині представляє собою роботу формування ідеального зародиша ( $A'^{u\delta} = 32\sigma^3 / \Delta\mu^2$ ).

Из выражений (14)–(15) следует, что отсутствие либо излишнее присутствие небольшого числа молекул воды в зародыше кристаллогидрата почти не влияет на критические размеры зародышей, однако заметно влияет на работу их образования.

На основании уравнения (2) построены аналитические кривые зависимости энергии Гиббса  $\Delta G$  от размеров  $l$  зародышей и кластеров кристаллогидратов при разных пересыщениях  $\alpha$  (сплошные линии) и недосыщении (пунктирные линии) растворов.

Из этих кривых следует, что с увеличением степени пересыщения раствора  $\alpha$  уменьшаются работы образования реальных зародышей, а также их критические размеры. С учетом дефектного строения кристаллов, наряду с ними в метастабильной области раствора образуются устойчивые антикристаллические структуры.

Эти кластеры сохраняются даже в ненасыщенной области ( $\alpha < 1$ ) и «исчезают» при некотором критическом «недосыщении» (или критическом перегреве  $T_k$ ):

$$\alpha_k = 24\sigma M / \rho R T_k^+. \quad (17)$$

Здесь учтено, что при растворении подобных кластеров в ненасыщенном растворе «связанные» молекулы  $H_2O$  «ушли» в растворитель, т. е. в воду.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kracke, Ottmeur. The crystallization pressyre of sodium sulphate decahydrate [Текст] / Ottmeur Kracke, Robert Von Erdberg // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. – 1975. – V. 75, № 8. – P. 653–657.
2. Ruben, H. W. Olusson crystal. structure and entropy of sodium sulfate decahydrate [Текст] / H. W. Ruben, D. H. Templeton // J. Amer. Soc. – 1961. – V. 83, № 4. – P. 820–824.
3. Levy, Henri. Crystal structures of sodium sulfate decahydrate borax. Redetermination by neutron diffraction [Текст] / Henri Levy // Acta crystallogr. – 1978. – B. 34, № 12. – P. 3502–3510.
4. Taga, T. Crystall structure of  $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$  [Текст] / T. Taga // Acta Crystallographica Section B. – 1969. – Volume 25, Issue 12. – P. 2656–2658.
5. Киргинцев, А. Н. Растворимость неорганических веществ в воде [Текст] : Справочник / А. Н. Киргинцев, Л. Н. Трушникова, В. Г. Лаврентьева. – Л. : Химия, 1972. – 248 с.

Получено 05.06.2013

О. Ю. СОБОЛЕВ

АНАЛІЗ ЗМІНИ ЕНЕРГІЇ ГІББСА ПРИ УТВОРЕННІ РЕАЛЬНИХ ЗАРОДКІВ  
КРИСТАЛОГІДРАТІВ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

Донбаська національна академія будівництва і архітектури

Зміна енергії Гіббса  $\Delta G$  при утворенні зародків кристалогідратів з водних розчинів представлена у вигляді суми чотирьох складових: об'ємної, поверхневої, молекулярно-вакансійної та складової, що пов'язана із вмістом кристалізаційної води. Аналіз цієї енергії дозволив одержати вирази для визначення реальних розмірів зародків і роботи їхнього утворення з урахуванням перерахованих дефектів і кристалічної структури кристалогідратів сульфату й карбонату натрію.

**енергія Гіббса, молекулярні вакансії, молекули, вода, кристалогідрати, декагідрат сульфату натрію, декагідрат карбонату натрію, реальний зародок, критичний розмір, енергія утворення зародків, кластери**

ALEKSANDR SOBOLEV

GIBBS ENERGY CHANGE DURING REAL NUCLEATION OF CRYSTAL HYDRATES  
FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

Gibbs energy changes during real nucleation of crystal hydrates from aqueous solutions presented as sum of four components: volume, surface, molecular vacation associated with crystallization water content. Analysis of this energy allowed to obtain expressions for real sizes of nucleus and its formation work taking into account listed defects and crystal structure of sodium sulfate and sodium carbonate.

**Gibbs energy, molecularvacancy, molecule, aqua, crystal hydrates, sodium sulfate decahydrate, sodium carbonate decahydrate, real nucleus, critical size, formation energy, cluster**

**Соболев Олександр Юрійович** – асистент кафедри фізики і фізичного матеріалознавства Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: аналіз фізико-хімічних основ кінетики процесів кристалізації речовин: зародкоутворення, росту кристалів, масової кристалізації для отримання матеріалів з наперед заданою структурою та властивостями.

**Соболев Александр Юрьевич** – ассистент кафедры физики и физического материаловедения Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: изучение физико-химических основ кинетики процессов кристаллизации веществ: зародышеобразования, роста кристаллов, массовой кристаллизации для получения материалов с наперед заданной структурой и свойствами.

**Sobolev Aleksandr** – the assistant, Physics and Material Science Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: studying of physical and chemical bases kinetics processes of crystallization of substances: growth of crystals, mass crystallization for reception of materials with givens structure and properties.

УДК 541.64:542.62:546.23

**Е. А. ПОКИНТЕЛИЦА**

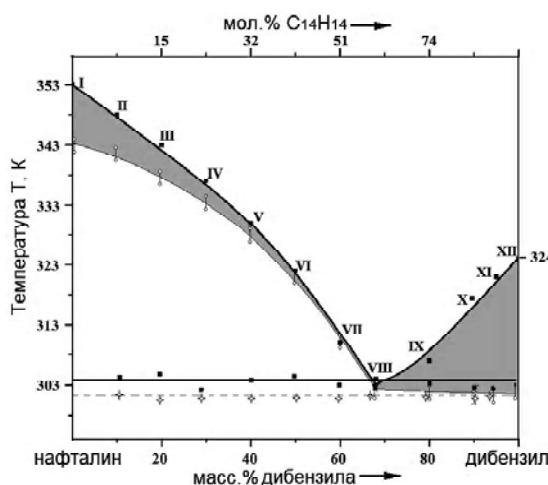
Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

## АНАЛИЗ ПАРАМЕТРОВ РАВНОВЕСНОЙ И НЕРАВНОВЕСНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СПЛАВОВ В СИСТЕМЕ НАФТАЛИН – ДИБЕНЗИЛ

На основе равновесной и неравновесной диаграмм состояния в системе нафталин – дибензил разработаны схемы изменения энергии Гиббса и активностей компонентов в зависимости от температуры и концентрации при кристаллизации сплавов. Установлено, что в доэвтектической области коэффициенты активностей возрастают, а в заэвтектической – уменьшаются. Максимальное значение коэффициента активности приходится на эвтектический состав.

**нафталин, дибензил, сплавы, термический анализ, энталпия плавления, переохлаждение, диаграмма состояния, зародышеобразование, кристаллизация, энергия Гиббса, активность**

В работе [1] методами циклического термического анализа (ЦТА) и дифференциального термического анализа (ДТА) нами на основании изучения температур ликвидуса  $T_L$ , солидуса  $T_s$ , минимальных температур  $T_{min}$  в метастабильной области на момент начала самопроизвольной кристаллизации (табл.), а также предкристаллизационных переохлаждений  $\Delta T^-$  ( $\Delta T_L^- = T_L - T_{min}$ , где  $T_L$  – температура ликвидуса) была построена неравновесная диаграмма состояния в системе нафталин – дибензил: нафталин (1 –  $x$ ) – дибензил ( $x$ ), где  $x$  (масс. %) = 0 (I); 10 (II); 20 (III); 30 (IV); 40 (V); 50 (VI); 60 (VII); 68 (VIII); 80 (IX); 90 (X); 95 (XI); 100 (XII) (рис. 1). Для сравнения на том же рисунке показаны равновесная диаграмма (обведена жирными линиями), метастабильная область (показана серым цветом). Диаграмма нафталин (Н) – дибензил (Дб) является диаграммой эвтектического типа с эвтектикой 32 масс. % Н + 68 масс. % Дб, приходящейся на температуру  $T_s \approx 304$  К [1, 2].



**Рисунок 1** – Диаграмма состояния нафталин – дибензил (сплошные линии) с нижними границами метастабильного состояния (пунктирные линии).

Для интерпретации равновесной и неравновесной кристаллизаций (послуживших основой для построения соответствующих диаграмм) с термодинамических позиций [3, 4, 5] проанализируем

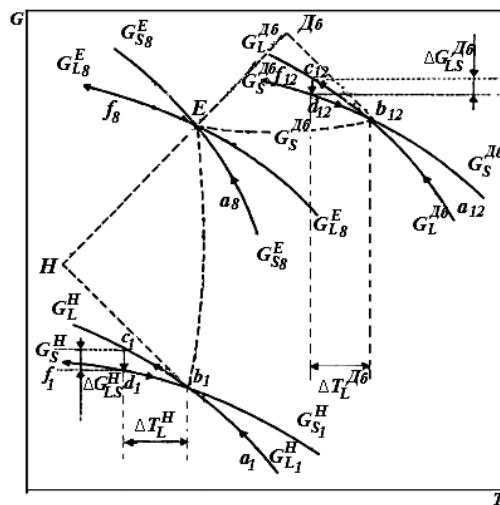
© Е. А. Покинтелица, 2013

**Таблиця 1** – Експериментальні данні по середнім температурам  $\langle T_L \rangle$ ,  $\langle T_{\min} \rangle$ , переохлажденням  $\langle \Delta T_L \rangle$ , ентальпіям  $\Delta H_{LS}$  плавлення сплавів і ентальпіям кристалізації  $\Delta H_L$  относительно  $T_L$ , а також расчетні данні по коефіцієнтом активностей  $\gamma_L^H$ ,  $\gamma_L^{D\delta}$ ,  $\gamma_{T_{\min}}^H$ ,  $\gamma_{T_{\min}}^{D\delta}$  і по роботам  $A'_k$

№ образцов	$\langle T_L \rangle$ , K	$\langle T_{\min} \rangle$ , K	$\langle \Delta T_L \rangle$ , K	$\Delta H_{LS}$ , кДж/моль	$\Delta H_L$ , кДж/моль	$\gamma_L^H$ , $\gamma_L^{D\delta}$	$\gamma_{T_{\min}}^H$ , $\gamma_{T_{\min}}^{D\delta}$	$A'_k$ , эВ
I	353	343	10	18,8	18,8	1,00	0,83	0,006
II	348	341	7	18,6	16,0	1,04	0,97	0,005
III	343	337	6	18,3	13,3	1,19	1,05	0,004
IV	337	333	4	18,0	10,8	1,23	1,17	0,003
V	330	326	4	17,8	7,8	1,32	1,25	0,003
VI	322	320	2	17,4	4,5	1,38	1,36	0,001
VII	309	308	1	17,2	2,3	1,35	1,33	0,007
VIII(э)	304	302	2	17,0	–	1,22 0,97	1,49 1,47	0,004 0,002
IX	306	302	4	16,6	5,9	0,89	1,25	0,003
X	317	302	15	16,4	11,8	0,80	1,11	0,010
XI	320	301	19	16,3	13,3	0,98	1,05	0,020
XII	324	302	22	16,1	16,1	1,00	0,69	0,030

схеми изменения энергий Гиббса для нафтилина (1), дібензила (12), эвтектического сплава (8), одного доевтектического (4) и одного заэвтектического сплава (10) при охлаждении с учетом кристаллизации.

Рассмотрим вначале пути изменения энергии Гиббса при кристаллизации для чистых компонентов  $H$ ,  $D\delta$  и эвтектической смеси  $E$ . Анализ функции  $G = f(T)$  для индивидуального однофазного вещества  $H$  (или  $D\delta$ ) сводится к анализу энергий  $G^H = H^H - S^H T$  или ( $G^{D\delta} = H^{D\delta} - S^{D\delta} T$ ), где  $S^H = \int_0^T C_p^H dT$  или  $S^{D\delta} = \int_0^T C_p^{D\delta} dT$  – энтропии компонентов  $H$  и  $D\delta$ , где  $H^H, H^{D\delta}, C_p^H, C_p^{D\delta}$  – энтальпии и теплоемкости этих же компонентов. На рис. 2 показаны подобные зависимости для жидкой  $G_L^H(T)$ ,  $G_L^{D\delta}(T)$  и для твердой  $G_S^H(T)$ ,  $G_S^{D\delta}(T)$  фаз для компонентов  $H$  (слева) и  $D\delta$  (справа) при охлаждении температур от точек  $a_i$  до точек  $f_i$ .



**Рисунок 2** – Залежності енергії Гіббса  $G$  від температури для жидкої ( $G_L$ ) і твердої ( $G_S$ ) фаз, побудовані для чистих нафтилина і дібензила і эвтектического сплава  $E$  по діаграммі состояння  $H$ – $D\delta$ .

В точці  $b_1$  пересекаються криві  $G_L^H(T)$  і  $G_S^H(T)$ , а точке в  $b_{12}$  – криві  $G_L^{D\delta}(T)$  і  $G_S^{D\delta}(T)$ . Эти точки соответствуют температурам плавления  $T_L^H$  нафтилина и  $T_L^{D\delta}$  дібензила. При этих температурах соблюдається равновесие, т. к.  $G_L^H = G_S^H$  в точке  $b_1$  и  $G_L^{D\delta} = G_S^{D\delta}$  в точке  $b_{12}$ . При равновесной кристаллизации с учетом фазового превращения и охлаждения расплава кривая  $G(T)$  проходит через точки  $a_1 \rightarrow b_1 \rightarrow f_1$  для нафтилина и через точки  $a_{12} \rightarrow b_{12} \rightarrow f_{12}$  для дібензила, а для эвтектической смеси  $E$  через точки  $a_8 \rightarrow E \rightarrow f_8$ .

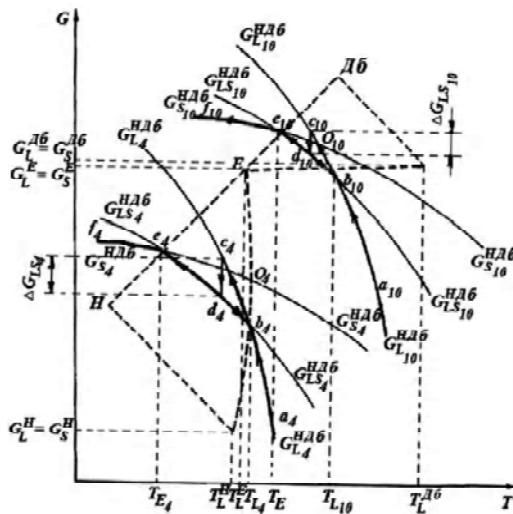
Видно, что выше температуры  $T_L^H$  (или  $T_L^{Дб}$ ) устойчива жидккая фаза, а ниже этих температур твердая фаза, т. к. в любой точке энергия Гиббса одной из фаз меньше энергии Гиббса другой фазы в этой же точке.

При неравновесной кристаллизации зависимость  $\Delta G = f(\Delta T^-)$  является движущей силой фазового перехода и универсальна для любого превращения относительно соответствующих температур плавления, ликвидуса  $T_L$  и солидуса  $T_S$ . На рис. 2 наглядно видна температурная зависимость энергии Гиббса  $G$  от температуры для жидкой ( $G_L$ ) и твердой ( $G_S$ ) фазы, построенные для чистых нафталина и дibenзила и эвтектического сплава  $E$  по диаграмме состояния  $H$ -Дб. Пути неравновесной кристаллизации для нафталина пролегают через точки  $a_1 \rightarrow b_1 \rightarrow c_1 \rightarrow d_1 \rightarrow f_1$ ; для дibenзила через точки  $a_{12} \rightarrow b_{12} \rightarrow c_{12} \rightarrow d_{12} \rightarrow f_{12}$ .

Такой порядок изменения энергий Гиббса согласуется с ходом изменения соответствующих термограмм охлаждения [6].

При кристаллизации сплавов следует иметь ввиду, что состояние системы проходит через три зоны – жидкую, жидкотвердую и твердую. Учитывая отсутствие в литературе надежных данных по зависимости  $G = f(T, x)$  для сплавов, можно лишь провести качественную оценку методами геометрической термодинамики значения  $G_L^{НДб}(T)$ ,  $G_{LS}^{НДб}(T)$ ,  $G_S^{НДб}(T)$  для указанных областей. Рассмотрим бинарную систему  $H$ -Дб. Проанализируем температурные зависимости  $G_L^{НДб}(T)$ ,  $G_{LS}^{НДб}(T)$ ,  $G_S^{НДб}(T)$  для сплава  $H$ -Дб фиксированного состава с учетом фазовых превращений.

На рис. 3 показана зависимость энергии Гиббса от температуры для одного доэвтектического (4) и для одного заэвтектического (10) сплавов. Для сплава (4) фиксированного состава ниже температуры  $T_{L4}$  должны сходиться на линии  $b_4e_4$  три кривые:  $G_{L4}^{НДб}(T)$ ,  $G_{LS4}^{НДб}(T)$  и  $G_{S4}^{НДб}(T)$ . Для сплава (10) сходятся кривые  $G_{L10}^{НДб}(T)$ ,  $G_{LS10}^{НДб}(T)$ ,  $G_{S10}^{НДб}(T)$ , а их поведение аналогично подобным зависимостям для доэвтектического. Выбор этих энергий связан с тем, что для  $i$ -го сплава выше  $T_{Li}$  устойчив жидкый раствор, ниже температуры ликвидуса устойчиво жидкотвердое состояние, а при температурах ниже солидуса  $T_{Si}$  затвердевает смесь кристаллов  $H$ -Дб. При этом общее содержание компонентов  $H$  и Дб сохраняется неизменным как выше  $T_{Li}$ , так и ниже  $T_{Li}$  и  $T_{Si}$ . Выше  $T_{Li}$   $G_{Li}^{НДб} < G_{LSi}^{НДб} < G_{Si}^{НДб}$ . Между  $T_{Li}$  и  $T_{Si}$  до точки  $O_i$   $G_{Li}^{НДб} < G_{LSi}^{НДб} < G_{Si}^{НДб}$ , а после  $O_i$   $G_{LSi}^{НДб} < G_{Si}^{НДб} < G_{Li}^{НДб}$ . Ниже эвтектической температуры  $T_E$ ,  $G_{LSi}^{НДб} < G_{Si}^{НДб} < G_{Li}^{НДб}$ .



**Рисунок 3** – Зависимости энергии Гиббса от температуры для одного доэвтектического (4) и для одного заэвтектического (10) сплавов.

На рис. 3 жирными линиями  $a_4 \rightarrow b_4 \rightarrow e_4 \rightarrow f_4$  и  $a_{10} \rightarrow b_{10} \rightarrow e_{10} \rightarrow f_{10}$  выделены пути изменения энергии Гиббса для остивающей жидкой фазы, равновесной кристаллизации между температурами ликвидуса и солидуса и дальнейшего охлаждения твердой фазы. Пути же изменения энергий Гиббса при неравновесной кристаллизации соответствующих сплавов проходят через точки  $a_4 \rightarrow c_4 \rightarrow d_4 \rightarrow b_4 \rightarrow e_4 \rightarrow f_4$  и  $a_{10} \rightarrow c_{10} \rightarrow d_{10} \rightarrow b_{10} \rightarrow e_{10} \rightarrow f_{10}$ . На рис. 3 показаны также зависимости  $\Delta G$  от  $\Delta T^-$  для сплавов 4 и 10.

На втором этапе экспериментальных исследований методом ДТА в работе [1] найдены энталпии плавления  $\Delta H_{LS}$  сплавов и «самостоятельные» энталпии кристаллизации относительно линий ликвидуса  $\Delta H_L$  и солидуса  $\Delta H_S$  (таблица). Здесь следует отметить явление раздвоения экзо-эффектов

кристалізації, одна частина яких  $\Delta H_L$  має місце близько температури ліквидуса, а друга частина  $\Delta H_s$  близько температури солідуса [1]. При цьому сума  $\Delta H_L$  і  $\Delta H_s$  дорівнює загальній енталпії плавлення  $\Delta H_{LS}$  ( $\Delta H_L + \Delta H_s = \Delta H_{LS}$ ).

На основі знайдених значень  $\Delta T_L^-$ ,  $\Delta H_{LS}$ ,  $\Delta H_L$  проаналізуємо різноманітні параметри кристалізації сплавів в цій системі. В першу чергу розглянемо величину рухомої сили кристалізації – свободну енергію Гіббса  $\Delta G$  як різницю енергій для рідини  $G_L$  і твердої фази  $G_s$  при температурах ліквидуса і в переохолодженні состоянні при температурах  $T_{\min}$  на межі метастабільності розчинів. Для парціальних величин  $\Delta G_i$  використовуємо вираз для ідеальних розчинів [7]:

$$\Delta G_i = \Delta H_i \left( 1 - \frac{T}{T_i} \right) + RT \ln(x_i) / M_i, \quad (1)$$

де  $\Delta H_i$ ,  $T_i$ ,  $x_i$  і  $M_i$  – відповідно енталпія плавлення, температура плавлення, концентрація і молярна маса  $i$ -го компонента,  
 $R$  – універсальна газова стала.

Для всіх складів дослідженої системи в разі рівновесної кристалізації запишемо величину  $\Delta G_{LS}$  для до- і заетектических областей, вважаючи, що кристалізація починається при температурі ліквидуса і закінчується при температурі солідуса.

$$\Delta G_{LS} = \begin{cases} \Delta G_{LS}^H = \Delta H_{LS}^H \left( 1 - \frac{T_L^H}{T_{LS}^H} \right) + RT_L^H \ln(x_H) / M_H, x_H > x_\Theta \\ \Delta G_{LS}^{\Delta\delta} = \Delta H_{LS}^{\Delta\delta} \left( 1 - \frac{T_L^{\Delta\delta}}{T_{LS}^{\Delta\delta}} \right) + RT_L^{\Delta\delta} \ln(x_{\Delta\delta}) / M_{\Delta\delta}, x_{\Delta\delta} > x_\Theta \end{cases}, \quad (2)$$

де  $T_L^H$  і  $T_L^{\Delta\delta}$  – температури плавлення,  
 $\Delta H_{LS}^H$  і  $\Delta H_{LS}^{\Delta\delta}$  – енталпії плавлення,  
 $x_H$  і  $x_{\Delta\delta}$  – відносительні концентрації нафталину ( $H$ ) і дібензилу ( $\Delta\delta$ ),  
 $T_L$  – температура ліквидуса.

Полученную закономірність спробуємо адаптувати до процесу нерівновесної кристалізації сплавів з урахуванням предкристалізаційних переохолоджень  $\Delta T_L^-$  і енталпії плавлення  $\Delta H_L$  (табл.) відносно температур ліквидуса. В цьому разі в рівнянні (2) замінено енталпії плавлення чистих компонентів  $\Delta H_{LS}^H$  і  $\Delta H_{LS}^{\Delta\delta}$  на індивідуальні  $\Delta H_L^H$  і  $\Delta H_L^{\Delta\delta}$ , а температури плавлення  $T_L^H$  і  $T_L^{\Delta\delta}$  на відповідні температури ліквидуса.

$$\Delta G_L = \begin{cases} \Delta G_L^H = \Delta H_L^H \left( 1 - \frac{T_{\min}^H}{T_L^H} \right) + RT_L^H \ln(x_H) / M_H, x_H > x_\Theta \\ \Delta G_L^{\Delta\delta} = \Delta H_L^{\Delta\delta} \left( 1 - \frac{T_{\min}^{\Delta\delta}}{T_L^{\Delta\delta}} \right) + RT_L^{\Delta\delta} \ln(x_{\Delta\delta}) / M_{\Delta\delta}, x_{\Delta\delta} > x_\Theta \end{cases}. \quad (3)$$

На рис. 3 для порівняння приведені графики залежності  $\Delta G_{LS}$  і  $\Delta G_L$  від концентрації  $x$ .

Як видно з цього зображення, вид графіків  $\Delta G_{LS}(x)$  і  $\Delta G_L(x)$  має одинаковий характер і відповідні величини виражують рухому силу кристалізації розчинів в системі нафталин – дібензил як відносно квазірівновесної, так і відносно нерівновесної кристалізації.

На основі даних, приведених в таблиці, обчислено і коєфіцієнти активностей компонентів на момент початку як рівновесної, так і нерівновесної кристалізації. В першому разі є відомими активності  $a_L^H$  і  $a_L^{\Delta\delta}$  на лінії ліквидуса відповідно в до- і заетектических областях. Следовательно, можна використовувати рівняння Шредера [7]:

$$\ln a_L^H = \frac{\Delta H_{LS}^H}{R} \left( \frac{1}{T_{LS}^H} - \frac{1}{T_L^H} \right) \text{ і } \ln a_L^{\Delta\delta} = \frac{\Delta H_{LS}^{\Delta\delta}}{R} \left( \frac{1}{T_{LS}^{\Delta\delta}} - \frac{1}{T_L^{\Delta\delta}} \right), \quad (4)$$

де  $R = 8,31$  Дж/моль·К,

$T_L^{\Delta\delta}$  і  $T_L^H$  – температури плавлення дібензилу і нафталину,  
 $\Delta H_{LS}$  – енталпія плавлення сплавів.

Во втором случае имеются ввиду активности  $a_{T_{\min}}^H$  и  $a_{T_{\min}}^{D\delta}$  в метастабильной области вблизи температуры  $T_{\min}$  на момент начала самопроизвольной кристаллизации соответственно в до- и заэвтектической областях. В данном варианте в уравнениях (4) заменены  $\Delta H_{LS}^H$  на  $\Delta H_L^H$ ,  $\Delta H_{LS}^{D\delta}$  на  $\Delta H_L^{D\delta}$ ,  $T_{LS}^H$  на  $T_L^H$ ,  $T_{LS}^{D\delta}$  на  $T_L^{D\delta}$ ,  $T_L^H$  и  $T_L^{D\delta}$  на  $T_{\min}$ :

$$\ln a_{T_{\min}}^H = \frac{\Delta H_L^H}{R} \left( \frac{1}{T_L^H} - \frac{1}{T_{\min}} \right) \text{ и } \ln a_{T_{\min}}^{D\delta} = \frac{\Delta H_L^{D\delta}}{R} \left( \frac{1}{T_L^{D\delta}} - \frac{1}{T_{\min}} \right). \quad (5)$$

Кроме того, рассчитывали соответствующие коэффициенты активностей компонентов относительно температур  $T_L$  и  $T_{\min}$  –  $\gamma_L^H$ ,  $\gamma_L^{D\delta}$ ,  $\gamma_{T_{\min}}^H$ ,  $\gamma_{T_{\min}}^{D\delta}$  по общей формуле  $\gamma_i = a_i / x_i$ . Значения активностей  $a_i$  и коэффициентов  $\gamma_i$  для сплавов приведены в таблице.

Из таблицы видно, что в доэвтектической области коэффициенты активностей возрастают, а в заэвтектической – уменьшаются. Максимальное значение коэффициента активности приходится на эвтектический состав.

Полученные переохлаждения и энталпии при кристаллизации образцов были использованы для расчета работы образования зародышей критических размеров  $A'_k$  в расчете на одну элементарную ячейку [8] для кристаллов нафталина и дibenзила, образующихся как из собственных расплавов, так и из растворов. Полученные значения  $A'_k$ , приведенные в таблице, примерно соответствуют энергиям ван-дер-ваальсовых связей между молекулами [9, 10].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Александров, В. Д. Кинетика зародышеобразования и массовой кристаллизации переохлажденных жидкостей и аморфных сред [Текст] / В. Д. Александров. – Донецк : Донбасс, 2011. – 580 с.
- Уэйлес, С. М. Фазовые равновесия в химической технологии [Текст]. В 2-х ч. Ч. 1 : Пер. с англ. / С. М. Уэйлес. – М. : Мир, 1989. – 304 с. – ISBN 5-03-001106-4.
- Flemings, M. C. Solidification Processing [Текст] / M. C. Flemings. – New York : McGraw – Hill Book company, 1974. – 420 р.
- Chalmers, B. Principles of Solidification [Текст] / B. Chalmers. – New York ; London ; Sidney : John Wiley Sons/Inc., 1968. – 288 р.
- Коттрелл, А. Х. Строение металлов и сплавов [Текст] / А. Х. Коттрелл. – М. : Гос. НТИ литературы по черной и цветной металлургии, 1961. – 288 с.
- Анализ изменения энергии Гиббса при равновесной кристаллизации сплавов эвтектического типа методами геометрической термодинамики [Текст] / В. Д. Александров, Н. В. Щебетовская, О. В. Александрова, Е. А. Покинтелица // Физико-химические аспекты изучения кластеров,nanoструктур и наноматериалов : межвуз. сб. науч. тр. – Тверь : Твер. гос. ун-т, 2012. – Вып. 4. – С. 4–9.
- Стромберг, А. Г. Физическая химия [Текст] / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко. – М. : Высшая школа, 2001. – 528 с.
- Александров, В. Д. Кристаллография реальных зародышей при кристаллизации [Текст] / В. Д. Александров, Н. В. Щебетовская // Кристаллография. – 2010. – Том 55, № 1. – С. 157–161.
- Туманян, Б. П. Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем [Текст] / Б. П. Туманян. – М. : Энергия. – 2000. – 337 с.
- Коулсон, Ч. Валентность [Текст] / Ч. Коулсон. – М. : Мир, 1965. – 426 с.

Получено 04.06.2013

## О. А. ПОКИНТЕЛИЦЯ

**АНАЛІЗ ПАРАМЕТРІВ РІВНОВАЖНОЇ І НЕРІВНОВАЖНОЇ  
КРИСТАЛІЗАЦІЇ СПЛАВІВ У СИСТЕМІ НАФТАЛІН – ДИБЕНЗИЛ**  
Донбаська національна академія будівництва і архітектури

На основі рівноважної і нерівноважної діаграм стану у системі нафталін – дibenзил розроблені схеми зміни енергії Гіббса й активностей компонентів залежно від температури і концентрації при кристалізації сплавів. Встановлено, що у доевтектичній зоні коефіцієнти активностей зростають, а у заевтектичній – зменшуються. Максимальне значення коефіцієнта активності припадає на евтектичний склад.  
**нафталін, дibenзил, сплави, термічний аналіз, енталпія плавлення, переохолодження, діаграмма стану, зародкоутворення, кристалізація, енергія Гіббса, активність**

OLENA POKYNTELYTSIA

ANALYSIS OF PARAMETERS OF EQUILIBRIUM AND NON-EQUILIBRIUM  
CRYSTALLIZATION OF ALLOYS IN THE SYSTEM NAPHTHALENE –  
DIBENZYL

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

On the basis of equilibrium and nonequilibrium state diagrams in the naphthalene – dibenzyl developed Gibbs energy change circuit and the active component, depending on temperature and concentration crystallization alloys. It is established that coefficients of activities is increasing in to eutectic region, and in the region behind it – are reduced. Activity coefficient has a maximum at eutectic composition.  
**naphthalene, dibenzyl, alloys, thermal analysis, melting enthalpy, hypothermia, state diagram, nucleation, crystallization, Gibbs energy, activity**

**Покинтелиця Олена Анатоліївна** – аспірант кафедри фізики і фізичного матеріалознавства Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: термодинаміка та кінетика фазових перетворень.

**Покинтелица Елена Анатольевна** – аспирант кафедры физики и физического материаловедения Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: термодинамика и кинетика фазовых превращений.

**Pokyntelytsia Olena** – postgraduate student, of the Department Physics and Material Science, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: thermodynamic and kinetic phase transformations.

УДК 532.7:532.783:539.213

**О. В. АЛЕКСАНДРОВА, М. В. МАРЧЕНКОВА, Е. А. ПОКИНТЕЛИЦА**  
Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

## **АНАЛИЗ ТЕРМИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИХ КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ ПЕРЕОХЛАЖДЕННЫХ РАСПЛАВОВ**

На основании анализа термограмм плавления и кристаллизации расплавов различных веществ установлены два типа кристаллизации – квазиравновесная с практическим отсутствием переохлаждения и неравновесная при наличии определенного предкристаллизационного переохлаждения относительно температуры плавления  $T_L$ . Подробно описаны три этапа затвердевания – этап зародышеобразования за инкубационный период, этап коагуляции зародышей и этап последующей изотермической докристаллизации. Введено понятие энталпии зародышеобразования  $\Delta H_{\text{зар}}$ . Установлена зависимость  $\Delta H_{\text{зар}}$  от степени переохлаждения  $\Delta T^-$ :  $\Delta H_{\text{зар}} = \Delta H_{LS} \cdot \Delta T^- / T_L$ . Для целого ряда простых веществ и химических соединений проведены расчеты величины  $\Delta H_{\text{зар}}$  и степени кристалличности  $\eta = c_p \Delta T^- / \Delta H_{LS}$  после коагуляции зародышей.

**термический анализ, термограммы, расплав, нагревание, охлаждение, плавление, квазиравновесная кристаллизация, неравновесно-взрывная кристаллизация, эндо- и экзоэффекты, переохлаждение, энталпия плавления, энталпия кристаллизации, инкубационный период, зародыши, кластеры, коагуляция, степень кристалличности**

Многочисленные термограммы, получаемые методами термического анализа ТА и дифференциального термического анализа ДТА, свидетельствуют о двух разновидностях процесса кристаллизации: квазиравновесной (КРК), происходящей при практическом отсутствии переохлаждения (рис. 1, участок II) и неравновесно-взрывной (НРВК) из переохлажденного состояния (рис. 1, участок III) [1–3]. При нагреве твердой фазы в том и другом случаях (рис. 1, участок I) по линии плато  $bc$  при температуре плавления  $T_L$  за время  $\tau_L$  оно плавится. За это время происходит поглощение теплоты  $Q_L = m\Delta H_{LS}$ , где  $m$  – масса образца,  $\Delta H_{LS}$  – энталпия плавления. Количество теплоты принято определять по заштрихованной площади  $bcdb$ . При одинаковой чувствительности методов ТА и ДТА эти площади равнозначны друг другу (на рис. 1 кривые, полученные методами ТА и ДТА совмещены).

При охлаждении и дальнейшей квазиравновесной кристаллизации затвердевание происходит по линии плато  $fg$  за время  $\tau_s$ . Заштрихованная площадь  $fghf$  символизирует теплоту кристаллизации  $Q_s = m\Delta H_{SL}$ , где  $\Delta H_{SL}$  – энталпия кристаллизации. При равенстве всех условий плавления и равновесной кристаллизации (скорости нагревания и охлаждения, массы образцов, внешних воздействий и пр.) площади фигур, вырисовываемые как при плавлении  $bcdb$ , так и при КРК  $fghf$  (методами ТА и ДТА) одинаковы, следовательно,  $Q_s = Q_L$  и  $\Delta H_{LS} = \Delta H_{SL}$ .

Рассмотрим кристаллизацию с переохлаждением (рис. 1, участок III). При охлаждении расплава из точки  $e_1$  до точки  $f'_1$  (в особенности, от точки  $f_1$  до точки  $f'_1$ ) на термограмме какие-либо экзотермические эффекты не фиксируются. Принято считать, что в точке  $f'_1$  при температуре  $T_{\min} < T_L$ , т. е. при некотором предкристаллизационном переохлаждении  $\Delta T^- = T_L - T_{\min}$ , начинается затвердевание расплава через определенный инкубационный период времени  $\tau_1$  (т. е. времени понижения температуры от точки  $f_1$  до точки  $f'_1$ ). Далее температура быстро поднимается от температуры  $T_{\min}$  (в точке  $f'_1$ ) до температуры плавления  $T_L$  (в точке  $f''_1$ ) за время  $\tau_2$ . Быстрый подъем температуры от точки  $f'_1$  до точки  $f''_1$  свидетельствует о некотором адиабатном процессе, происходящем в переохлажденном расплаве, в результате которого расплав прогревается от  $T_{\min}$  до  $T_L$ . Затем в течение времени  $\tau_3$  прочерчивается небольшое горизонтальное плато, характеризующее изотермический характер затвердевания по линии  $f'_1g_1$ . Заштрихованная область  $f'_1f'_1g_1h_1f'_1$  характеризует теплоту  $Q'_s$  фазового превращения при НРВК.

© О. В. Александрова, М. В. Марченкова, Е. А. Покинтелица, 2013

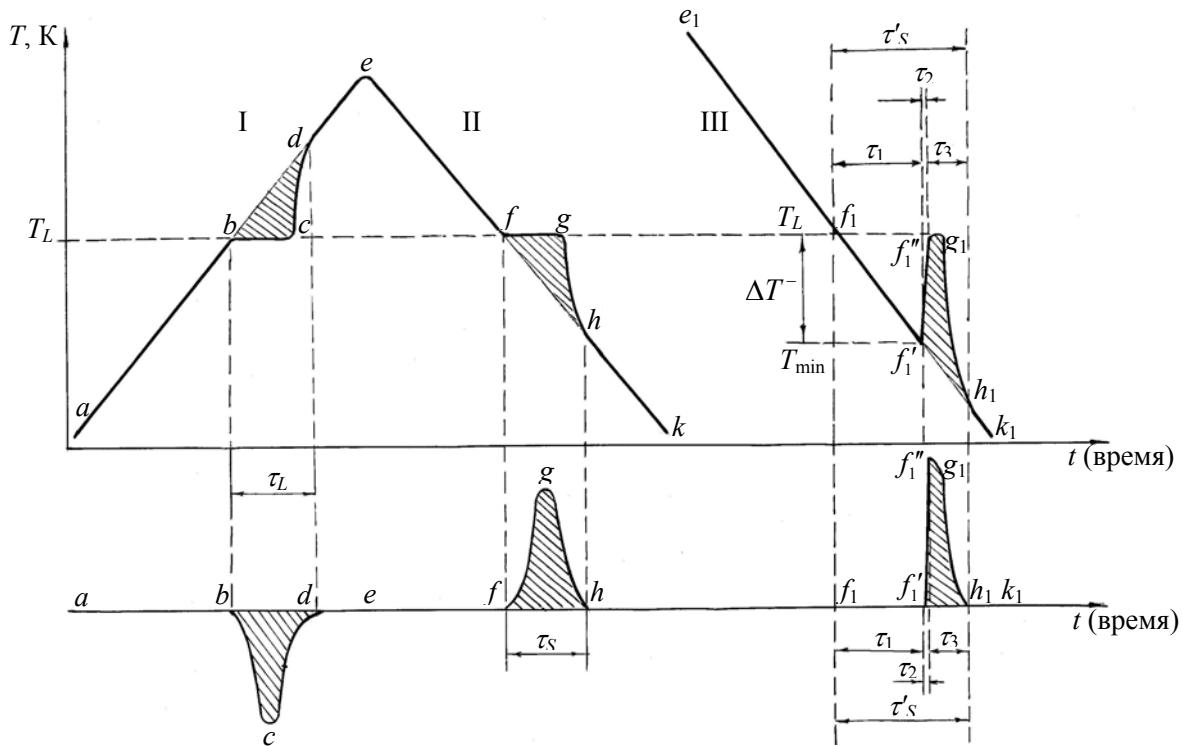


Рисунок 1 – Термограмми ТА і ДТА, характеризуючи плавлення (І), рівновесну кристалізацію (ІІ) і нерівновесну кристалізацію зі переохлажденого состояння (ІІІ).

Аналіз временных отрезков всех эндо- и экзоэффектов, сопровождающих процессы плавления и кристаллизации двух типов (КРК и НРВК), говорит о том, что время плавления  $\tau_L$  равно времени КРК  $\tau_s$  ( $\tau_L = \tau_s$ ), но не равно времени  $\tau'_s$  всех процессов, происходящих при НРВК ( $\tau_L < \tau'_s$ ) и времени  $\tau_3$  изотермической кристаллизации при НРВК ( $\tau_L > \tau_3$ ). Общее время затвердевания при НРВК  $\tau'_s$  состоит из трех частей  $\tau'_s = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3$ . При этом  $\tau_2 \ll \tau_1$  и  $\tau_3$ . Длительности  $\tau_1$  и  $\tau_3$  зависят от скорости охлаждения, массы образцов и пр.

Рассмотрим с термодинамической точки зрения процесс кристаллизации переохлажденного расплава. Движущей силой кристаллизации является разность свободных энергий Гиббса  $\Delta G = G_L - G_S$  между жидкой ( $L$ ) и твердой ( $S$ ) фазами [4]. Энергии  $G_L$  и  $G_S$ , связанные с энтропией  $S$  и энтальпией  $H$  соответствующих фаз ( $G_L = H_L - TS_L$ ,  $G_S = H_S - TS_S$ ), в классической теории фазовых равновесий не зависят друг от друга. В состоянии термодинамического равновесия  $G_L = G_S$ , а кривые  $G_L(T)$  и  $G_S(T)$  пересекаются при температуре плавления  $T_L$   $\Delta G = 0$ , и как бы нет движущей силы фазового превращения.

Из выражений  $G_L$  и  $G_S$  следует  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ . Если принять изменение энтропии при плавлении как  $\Delta S = \Delta H / T_L$ , то получим зависимость  $\Delta G$  от переохлаждения  $\Delta T^-$  в виде

$$\Delta G = \Delta H \Delta T^- / T_L. \quad (1)$$

В расчете на единицу объема ( $\Delta G / V = \Delta q_V$ ) удельную энергию фазового превращения  $\Delta q_V$  можно представить в виде

$$\Delta q_V = \rho \Delta H \Delta T^- / T_L, \quad (2)$$

где  $\rho$  – плотность среды,  $[\Delta q_V] = \text{Дж}/\text{м}^3$ ,  $[\Delta H] = \text{Дж}/\text{кг}$ .

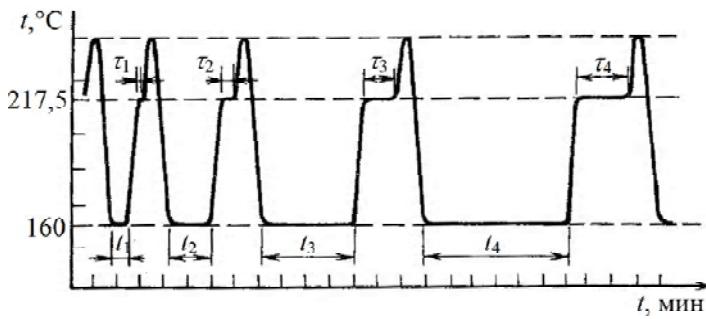
Выражение (1) приемлемо лишь в случае наличия переохлаждения  $\Delta T^-$ . Применительно к термограмме III на рис. 1 функция  $\Delta G = f(\Delta T^-)$  может быть отнесена лишь к участку, где имеется переохлаждение, т. е. только к начальному этапу зародышебразования. Оно уже не может «работать» на участке плато  $f''g$ , где происходит изотермическая докристаллизация при  $\Delta T^- = 0$ . Эта же движущая сила «не работает» и при КРК, т. к. и здесь  $\Delta T^- \approx 0$ ! В данном случае термодинамика не учитывает структурных особенностей кристаллов и расплавов вблизи температуры плавления: это и дефекты

кристаллической решетки, и кластерное строение расплавов, и наличие температурных градиентов на границе жидкость-кристалл, между образцом и контейнером и пр. При КРК термограмма охлаждения есть зеркальное отражение термограммы нагревания с учетом плавления. Подобная кристаллизация имеет место после относительно слабого прогрева расплава выше  $\Delta T^-$  и дальнейшего охлаждения. В этом случае в расплаве вблизи  $T_L$  сохраняются более сильные кристаллохимические связи между молекулами, а также остатки не успевших полностью разрушится кристаллических фрагментов в виде доменов, зародышей, кластеров и др. При охлаждении подобного расплава кристаллизация происходит «гетерогенно», как бы на собственных затравках. При прогреве расплава до более высоких температур все эти фрагменты полностью разрушаются, а при охлаждении подобной жидкости необходим некоторый инкубационный период  $\tau_1$  для начала кристаллизации. Поэтому расплав переохлаждается, а кристаллизация начинается при некотором переохлаждении  $\Delta T^- = T_L - T_{\min}$  (рис. 1, участок III) и носит неравновесный характер на первом этапе кристаллизации.

Проанализируем различные этапы затвердевания переохлажденного расплава за промежутки времени  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ,  $\tau_3$ . Наиболее приемлемой моделью, объясняющей последовательные этапы кристаллизации расплава, является кластерно-коагуляционная [1]. Согласно этой модели при охлаждении ниже температуры плавления в переохлажденном расплаве формируются кристаллоподобные зародыши и различные кластеры. За время  $\tau_1$  во всем объеме  $V$  расплава идет накопление этих надмолекулярных частиц. За этот период по мере понижения температуры изменяются плотность, вязкость и другие свойства жидкости, а также ее структура.

При охлаждении жидкости ниже  $T_L$  внутренняя энергия системы уменьшается, подвижность молекул снижается. В то же самое время усиливается роль межмолекулярных связей, за счет которых могут формироваться разнообразные надмолекулярные частицы. По этой причине плотность жидкости  $\rho_{\infty}$  по мере роста переохлаждения приближается к плотности кристаллического состояния  $\rho_{\text{мо}}$ . При этом неважно, что для одних веществ  $\rho_{\infty} < \rho_{\text{мо}}$ , а для других (висмут, сурьма, галлий, вода)  $\rho_{\infty} > \rho_{\text{мо}}$ . Так, при понижении температуры воды ниже 0 °C плотность воды уменьшается и приближается к плотности льда [5–6] за счет увеличения концентрации льдообразных кластеров. Молекулы  $H_2O$  связаны друг с другом водородными и частично колебательными связями. Водородные связи удаляют молекулы  $H_2O$  друг от друга, а колебательные сближают. В веществах, у которых  $\rho_{\infty} > \rho_{\text{мо}}$ , например в металлах, ковалентные связи в переохлажденных расплавах способствуют сближению атомов, вследствие чего плотность жидкости увеличивается, приближаясь к плотности твердой фазы. Аналогичные процессы происходят в самых разнообразных веществах (как неорганических, так и органических). Так, [7–8] в переохлажденном жидкок о-терфениле был обнаружен медленный процесс перестройки структуры микрообластей. Медленный процесс проявляется при измерении времени жизни структуры этих областей. Было найдено, что время, в течение которого скорость вращения зондовых молекул остается неизменной, может быть длиннее самих времён вращения в сотни и даже в тысячи раз. Таким образом, налицо два сильно различающихся по времени динамических процесса. Один поддерживает высокую скорость вращения молекул, но не меняет саму величину скорости. Другой, гораздо более медленный процесс, приводит к изменению скорости вращения, т. е. динамических свойств области. Лишь одна модель, предложенная недавно [8], объясняет причину появления двух процессов перестройки структуры. Предполагается, что в переохлажденной жидкости со временем может образовываться динамическая «сетка» из более плотно упакованных молекул. Эта сетка разделяет образец на ячейки (области). Молекулярные переупаковки внутри ячейки задают скорость вращения молекул в ней, а более медленная перестройка самой сетки приводит к изменению этой скорости во времени. Подобные динамические процессы происходят не только при небольших переохлаждениях, но даже в стеклообразном о-терфениле в интервале температур 204–244 K (температура стеклования 243 K).

С энергетической точки зрения за инкубационный период  $\tau_1$  при образовании кристаллоподобных частиц происходит медленное тепловыделение за счет восстановления некоторых кристаллохимических связей. При формировании большого количества зародышей или кластеров должна выделяться определенная энергия в виде теплоты  $Q_1$  за инкубационный период времени  $\tau_1$ . Тот факт, что на участке  $f_1 f'_1$  (рис. 2) не фиксируются какие-либо признаки экзо- эффектов, не есть доказательство того, что за время  $\tau_1$  в расплаве ничего не происходит. Имеется немало работ [11–12], свидетельствующих о том, что в переохлажденном расплаве флуктуационно возникают единичные зародыши кристаллов. Однако теплота, выделяемая при этом, настолько мала, что практически не может быть зарегистрирована измерительной аппаратурой, тем более, что скорость теплоотвода в окружающую среду намного больше скорости подобного тепловыделения за время  $\tau_1$ .



**Рисунок 2 – Схематичное изображение последовательной записи термограмм при нагревании и охлаждении селена ( $t_1, t_2, t_3, t_4, \dots$  – времена изотермической выдержки полимера при  $160^{\circ}\text{C}$ ;  $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4, \dots$  – времена плавления частично закристаллизованного полимера).**

Наглядным примером, подтверждающим подобное утверждение, является исследование процессов плавления и кристаллизации селена [9–10]. В этих работах методом циклического термического анализа установлено, что по мере относительно медленного охлаждения жидкого селена ниже температуры плавления  $217^{\circ}\text{C}$  и дальнейшей изотермической обработке при  $160^{\circ}\text{C}$  на кривых охлаждения экзотермические эффекты не фиксируются. Отсутствие экзоэффектовказалось свидетельствует о том, что в переохлажденном состоянии в селене нет никаких признаков кристаллизации. Однако при нагревании этого же образца при температуре  $217^{\circ}\text{C}$  фиксировался эндоэффект в виде плато плавления. Более того, было установлено, что с увеличением времени пребывания расплава в переохлажденном состоянии (за счет изотермической выдержки) соответственно увеличивалась длина плато плавления (рис. 2). Факт плавления свидетельствует о том, что в переохлажденной жидкости происходило накопление кристаллоподобных структур (кластеров, зародышей), несмотря на отсутствие экзоэффектов кристаллизации на термограммах.

Каким образом можно выразить количество теплоты  $Q_1$ ? Если оно действительно имеется, то его можно назвать теплотой, выделяющейся при образовании  $N_3$  зародышей. Поскольку при возникновении каждого зародыша критического размера  $l_k$  совершается работа  $A_k$ , то очевидно

$$Q_1 \approx A_k N_3. \quad (3)$$

При образовании, например, критического зародыша кубической формы с длиной ребра  $l_k$  [5]:

$$l_k = 4\sigma / \Delta q_V; A_k = -\Delta q_V \cdot l_k^3 + 6\sigma l^2 = 32\sigma^3 / \Delta q_V^2, \quad (4)$$

где  $\sigma$  – межфазная поверхностная энергия.

Число «критических» зародышей  $N_k$  можно определить отношением объема тела  $V$  к объему  $V_{\text{зар}}$  одного зародыша в случае, если все зародыши полностью заполняют объем тела, т. е. суммарный объем всех зародышей равен объему тела

$$N_k = V / V_{\text{зар}} = V / l_k^3 = \Delta q_V^3 V / 64\sigma^3. \quad (5)$$

Следовательно, с учетом формулы (2) и (3), получаем  $Q_1 = A_k N_k = \Delta q_V V / 2$ . Окончательно

$$Q_1 = m \Delta H_{\text{зар}} \cdot \Delta T^- / 2T_L. \quad (6)$$

Однозначно можно сделать вывод о том, что движущая сила кристаллизации (1) проявляется в виде выделяющейся теплоты  $Q_1$  ( $Q_1 = \Delta G_i$ ) и применима лишь к участку  $f_1 f'_1$  (рис. 1), т. е. к этапу зародышобразования за время  $\tau_1$ , связанному с переохлаждением.

Введем понятие энталпии зародышобразования  $\Delta H_{\text{зар}}$  и свяжем ее с теплотой  $Q_1$ , т. е.

$$Q_1 = m \Delta H_{\text{зар}}. \quad (7)$$

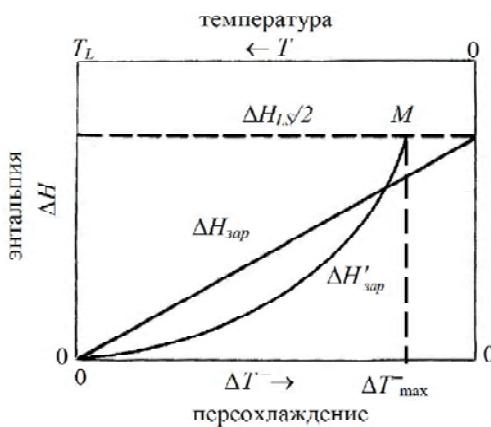
Сравнивая выражения (6) и (7), получим связь между  $\Delta H_{\text{зар}}$  и энталпиею плавления  $\Delta H_{\text{зар}}$

$$\Delta H_{\text{зар}} = \Delta H_{\text{зар}} \cdot \Delta T^- / 2T_L. \quad (8)$$

Из формулы (8) можно сделать вывод о том, что энталпия зародышобразования  $\Delta H_{\text{зар}}$  есть функция от переохлаждения. При температуре плавления  $\Delta T^- = 0$  и  $\Delta H_{\text{зар}} = 0$ , т. е. нет процесса зародышобразования. Другой предельный случай, когда  $T = 0$  К, тогда  $\Delta T = T_L$  и  $\Delta H_{\text{зар}} = \Delta H_{\text{зар}}$ , т. е. при максимально возможном переохлаждении энталпия зародышобразования равна энталпии плавления.

Зависимость  $\Delta H_{\text{зар}}$  от температуры  $T$  (или от переохлаждения) показана на рис. 3. Аналогичную зависимость  $\Delta H_{\text{зар}}$  от нуля до единицы имеет и энергетический коэффициент зародышеобразования

$$K = \Delta H_{\text{зар}} / \Delta H_{LS} = \Delta T^- / 2T_L. \quad (9)$$



**Рисунок 3** – Зависимость энталпий зародышеобразования  $\Delta H_{\text{зар}}$ ,  $\Delta H'_{\text{зар}}$  от переохлаждения  $\Delta T^-$ ,  $\Delta H_{LS}$  – энталпия плавления.

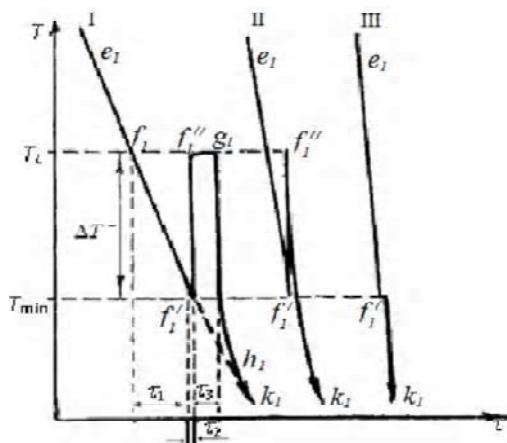
В нижеследующей таблице для целого ряда простых веществ и химических соединений приведены расчетные значения  $\Delta H_{\text{зар}}$  и  $K$  при одинаковых для всех веществ переохлаждениях  $\Delta T^- = 20$  К. Примерно такие переохлаждения имеют место вещества при нормальных условиях кристаллизации (атмосферном давлении, скоростях охлаждения от 0,001 до 1,000 К, массах от 1 мг до нескольких грамм и т. д. [1–2]). Из таблицы видно, что  $\Delta H_{\text{зар}}$  составляет незначительную долю от энталпии плавления  $\Delta H_{LS}$  и лишь при температуре 0 °К  $\Delta H_{\text{зар}} = \Delta H_{LS}/2$ .

**Таблица** – Параметры зародышеобразования  $\Delta H_{\text{зар}}$ ,  $\Delta H'_{\text{зар}}$ ,  $K$ ,  $\eta$  и справочные характеристики [13–15] некоторых веществ

Вещество	$T_L$ , К	$\Delta H_{LS}$ , кДж/кг	$c_p$ , кДж/кг·К	при $\Delta T^- = 20$ К			
				$\Delta H_{\text{зар}}$ , кДж/кг	$K$ , %	$\eta$ , %	$\Delta H'_{\text{зар}}$ , кДж/кг
Ga	302,9	80,2	0,40	5,29	6,6	10,1	0,53
In	429,3	28,5	0,26	1,31	4,6	18,2	0,24
Sn	505,1	59,6	0,26	2,38	4,0	8,0	0,21
Pb	600,6	23,4	0,14	0,80	3,4	12,0	0,09
Bi	544,6	54,7	0,15	1,97	3,6	6,1	0,11
Sb	903,9	162,4	0,25	3,57	2,2	3,0	0,11
S	392,0	49,2	0,35	2,07	4,2	7,0	0,36
Se	490,0	68,1	0,35	2,72	4,0	14,2	0,29
Te	723,0	137,5	0,21	3,85	2,8	3,1	0,12
$H_2O$	273,0	335,0	2,10	24,12	7,2	12,5	3,08
$C_6H_6$	278,6	127,6	1,64	9,18	7,2	25,7	2,35
$C_{10}H_8$	353,5	146,9	1,70	8,22	5,6	23,1	1,92
$C_{12}H_{10}$	343,5	120,8	1,35	7,0	5,8	22,4	1,57
$C_{14}H_{10}$	489,0	162,1	1,23	6,48	4,0	15,2	1,01
$C_6H_5OH$	313,5	120,1	1,95	7,68	6,4	32,5	2,49
$C_{10}H_7OH$	369,1	162,9	1,14	8,80	5,4	14,0	1,24
$C_6H_4(OH)_2 \cdot 1,2$	378,0	207,0	1,59	10,97	5,3	15,4	1,68
$C_6H_4(OH)_2 \cdot 1,3$	383,8	193,6	1,59	10,07	5,2	16,4	1,66
$C_6H_4(OH)_2 \cdot 1,4$	446,8	246,1	1,59	11,07	4,5	12,9	1,42
$C_6H_3(OH)_3 \cdot 1,2,3$	405,5	119,0	1,39	5,83	4,9	23,4	1,37
$NaCH_3COO \cdot 3H_2O$	331,0	274,4	2,8	16,46	6,0	20,4	3,38
$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	321,0	204,8	1,45	12,70	6,2	14,2	1,81
$Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$	305,4	191,4	1,04	12,44	6,5	10,9	1,36
$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	306,0	210,4	1,66	13,68	6,5	15,8	2,17
$C_{18}H_{14}$	330,0	84,6	1,80	6,40	7,6	53,2	3,41

Становиться понятним, почему аппаратура не фиксирует термических эффектов за время  $\tau_1$ . Элементарный расчет показывает, что скорость  $u$  наращивания теплоты за время  $\tau_1$  меньше скорости теплоотвода  $u''$  в десятки раз. Например, для висмута массой 5 г  $u = Q / \tau_1 = m\Delta H_{\text{зап}} / \tau_1$ ;  $u'' = m\Delta H_{\text{LS}} / \tau_3$  и при  $\tau_1 \approx \tau_3$  имеем  $u = 0,036u''$ .

Уравнения (5)–(9) выведены из условия, что объем всех зародышей равен объему всего тела, т. е. за время  $\tau_1$  весь переохлажденный сплав оказался полностью состоящим из кристаллоподобных зародышей. Т. е. фактически игнорируются процессы, происходящие за время  $\tau_2$  и  $\tau_3$ . Получается, что процесс массовой кристаллизации ограничивается процессом зародышеобразования. По термограмме III на рис. 1 это означает, что весь сплав закристаллизовывается в точке  $f'_1$ . Такой вид кристаллизации действительно имеет место при больших скоростях охлаждения (рис. 4, термограмма III) [1].



**Рисунок 4** – Схематичні термограмми охолодження сплавів індивідуальних речовин з переохолодженням. Скорість охолодження змінюється від термограмм I → II → III.

С учетом второго и третьего этапов характер массовой кристаллизации меняется. Если кристаллизация заканчивается в точке  $f''_1$  (рис. 4, термограмма II), то необходимо учитывать и процесс, происходящий за время  $\tau_2$ . Если кристаллизация заканчивается в точке  $g_1$ , то приплюсовывается процесс, происходящий за время  $\tau_2$  (т. е. процесс коагуляции).

Проанализируем второй этап кристаллизации, связанный с быстрым подъемом температуры от  $T_{\min}$  до  $T_L$  за время  $\tau_2$  из области переохлаждения. За инкубационный период  $\tau_1$  в переохлажденном сплаве накапливается достаточно большое количество зародышей и кластеров. В реальном метастабильном сплаве распределение этих частиц неоднородно. В наиболее «благоприятной» области образца объемом  $V_x$  (массой  $m_x$ ) концентрация кластеров-зародышей достигает критического значения  $\eta_k$

$$\eta_k = V_x / V = m_x / m. \quad (10)$$

Близость этих надмолекулярных структур способствует их быстрому объединению (коагуляции) за время  $\tau_2$  с образованием первичной твердой массы  $m_x$ . О том, что нанокристаллы в переохлажденном сплаве образуются за время  $\tau_1$ , затем разворачиваются друг относительно друга благоприятными плоскостями и быстро сливаются друг с другом, свидетельствуют электронномикроскопические исследования [16–17] процесса зародышеобразования и массовой кристаллизации. При коагуляции надмолекулярных частиц выделяется теплота  $Q_2 = m_x \Delta H_{\text{LS}}$ , которая затрачивается на прогрев всего образца  $c_p m \Delta T$  от температуры  $T_{\min}$  до  $T_L$ . Скорость такого прогрева  $u' = c_p m \Delta T / \tau_2$ , а скорость теплоотвода  $u'' = m \Delta H_{\text{LS}} / \tau_s$ . Выражение для  $u''$  вытекает из изотермического характера процесса кристаллизации на линии плато; при этом теплота кристаллизации, выделяющаяся в единицу времени, компенсируется такой же величиной отвода теплоты в окружающую среду. Расчеты показывают, что отношение  $u'/u'' = (c_p \Delta T \cdot \tau_s) / (\Delta H_{\text{LS}} \cdot \tau_s)$ , например при  $\Delta T = 20$  К, составляет порядка 15–20. Т. е. скорость тепловыделения при коагуляции намного превосходит скорость теплоотвода при подъеме температуры от  $T_{\min}$  до  $T_L$ . Это позволяет пренебречь теплопотерями в окружающую среду и приравнять  $m_x \Delta H_{\text{LS}} = c_p m \Delta T$ , откуда можно рассчитать долю  $\eta_k$  первоначально закристаллизованной части образца

$$\eta_k = m_x / m = c_p \Delta T^- / \Delta H_{LS}, \quad (11)$$

где  $c_p$  – удельная теплоемкость вещества.

В таблице при переохлаждениях  $\Delta T^- = 20$  К приведены значения  $\eta_k$  для тех же веществ, для которых рассчитывались величины  $\Delta H_{\text{зар}}$  и  $K$ . Сравнивая параметры  $K$  и  $\eta_k$ , можно сделать вывод о том, что второй этап тепловыделения при кристаллизации переохлажденного расплава намного превосходит тепловыделение при образовании зародышей.

Вернемся к уравнениям (5)–(9) в предположении, что объем зародышей, накопившихся за время  $\tau_1$ , составляет  $V_x = \eta \cdot V$ , т. е.  $V_x < V$ . Тогда уравнение (5) запишется в виде

$$N'_k = V_x / V_{\text{зар}} = \eta \cdot V / V_{\text{зар}}, \quad (12)$$

а с учетом формул (2), (3), (4) и (11), получим выражение для теплоты  $Q'_1$ , выделяющейся за время  $\tau_1$

$$Q'_1 = mc_p (\Delta T^-)^2 / 2T_L. \quad (13)$$

Если записать формулу (7) в виде  $Q'_1 = \Delta H_{\text{зар}} \cdot m$ , то получаем из (11) зависимость  $\Delta H_{\text{зар}}$  от переохлаждения в виде

$$\Delta H'_{\text{зар}} = c_p (\Delta T^-)^2 / 2T_L. \quad (14)$$

Видно, что при  $c_p \approx \text{const}$  зависимость  $\Delta H_{\text{зар}}$  от  $\Delta T^-$  имеет вид параболы (рис. 3), пересекающей прямую  $\Delta H_{LS}/2$  в точке  $M$ , т. е. при некотором максимальном переохлаждении  $\Delta T_{\max}^-$ .

Значения  $\Delta H_{\text{зар}}$  для разных веществ при  $\Delta T^- = 20$  К приведены в таблице, из которой видно, что в целом они составляют в процентном выражении величины порядка  $\eta$ .

В процессе затвердевания жидкой фазы как при КРК за время  $\tau_s$ , так и при НРВК за время  $\tau'_s$  функция тепловыделения за счет теплоты кристаллизации  $\Delta H_L$  имеет вид

$$Q(r, t) = \Delta H_L \frac{dm}{dt} = \Delta H_L m_0 \frac{d\eta}{dt}, \quad (15)$$

где  $\eta = m(t) / m_0$  – степень кристалличности,

$Q(t)$  – теплота, выделяемая при кристаллизации массы  $dm$  расплава за время  $dt$ ,

$m$  – масса образца.

Очевидно, что при кристаллизации типа КРК (участок  $fg$  на рис. 1) степень нарастания твердой фазы подчиняется известному уравнению Джонсона-Мэла-Аврами [18]:

$$\eta = 1 - \exp(-Z't^n), \quad (16)$$

где  $Z'$  – константа скорости затвердевания за время  $\tau'$ ,

$n$  – показатель Аврами, зависящий от формы кристаллитов (обычно  $n$  лежит в пределах от 2 до 4). Параметры  $Z'$ ,  $n$  определяются путем двойного логарифмирования и построения соответствующих графиков.

В случае НРВК данное уравнение применимо лишь для участка плато  $f''g_1$  (рис. 1), когда затвердование происходит при постоянной температуре за время  $\tau_3$ . Вид этого уравнения в данном случае зависит от учета процессов, происходящих за время  $\tau_1$  и  $\tau_2$ .

При коагуляции кластеров за время  $\tau_2$  их число в объеме  $V_\kappa$  стремительно уменьшается, образуя начальный твердый конгломерат. Процесс объединения зародышей (на участке  $f'_1f''_1$ ) за время от  $\tau_1$ , до  $\tau_1 + \tau_2$  можно описать уравнением [19]:

$$n_\kappa = n_{\kappa 0} \exp(-k(t - \tau_1)), \quad (17)$$

где  $n_{\kappa 0} = N_\kappa / V_\kappa$  – концентрация зародышей в объеме  $V_\kappa$  на начало коагуляции,

$N_\kappa$  – число кластеров перед их коагуляцией,

$n_\kappa$  – концентрация кластеров через время  $t - \tau_1$  от начала коагуляции.

Константу коагуляции  $k$  можно найти из термограммы (рис. 1) на основании уравнений (11) и (17), считая  $\eta_\kappa = n_\kappa / n_{\kappa 0}$ :

$$k = \frac{\ln(c_p \Delta T_L^- / \Delta H_L)}{\tau_2}. \quad (18)$$

Таким образом, динаміку змінення ступеня кристалличності за інтервал времені  $\tau_e$  можна представити в виде:

$$\eta_1 = \eta_\kappa \{1 - \exp[-k(t - \tau_2)]\Theta(t - \tau_2)\},$$

$$\Theta(t - \tau_2) = \begin{cases} 0, & t \leq \tau_2, \\ 1, & t > \tau_2. \end{cases} \quad (19)$$

Наличие  $\Theta$ -функції Хевісайда обусловлено быстрым наращиванием твердой фазы в расплаве за время  $\tau_2$ . Дальнейшее затвердеванием за время  $\tau_3 >> \tau_2$  происходит гораздо медленнее и может быть описано уравнением (17), преобразованным для участка  $f'_1 f''_1$  (рис. 1) к виду:

$$\eta_2 = (1 - \eta_\kappa) \exp[-Z''(t - \tau_1 - \tau_2)^n] \quad (20)$$

при  $t > \tau_1 + \tau_2$ .

Учитывая, что  $\eta = \eta_1 + \eta_2$ , получим

$$\eta(t) = \eta_\kappa \{1 - \exp[-k(t - \tau_2)]\Theta(t - \tau_2)\} + (1 - \eta_\kappa) \exp[-Z''(t - \tau_1 - \tau_2)^n]. \quad (21)$$

Скорость изменения ступени кристалличности будет иметь вид

$$\frac{d\eta}{dt} = I_1 + I_2 + I_3, \quad (22)$$

где

$$I_1 = \eta_\kappa k \Theta(t - \tau_2) \exp[-k(t - \tau_2)], \quad (23)$$

$$I_2 = -\eta_\kappa \exp[-k(t - \tau_2)] \delta(t - \tau_2), \quad (24)$$

$$I_3 = -(1 - \eta_\kappa) Z'' n \exp[-Z''(t - \tau_1 - \tau_2)^n] \cdot (t - \tau_1 - \tau_2)^{n-1}, \quad (25)$$

$\delta(t - \tau_2) - \delta$  – функция.

Расчеты, проведенные по формуле (22) с учетом условий (23–25) и параметров эксперимента, дали достаточно хорошее полуэмпирическое описание экспериментальных кинетических кривых  $T(t)$  как при взрывной, так и при квазиравновесной кристаллизации.

Подводя итог по анализу термограмм, кристаллизации переохладженных сплавов, можно сделать вывод, что движущая сила всего процесса кристаллизации по пути  $f_1 f'_1 f''_1 g_1 h_1$  (рис. 1, термограмма III) не может быть описана уравнением (1), поскольку она относится лишь к стадии зародышеобразования. С учетом всех этапов НРВК изменение энергии Гиббса по указанному пути можно записать в виде суммы четырех слагаемых

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 + \Delta G_4 + \Delta G_5, \quad (26)$$

где  $\Delta G_1$  – относится к участку  $f_1 f'$  при зародышеобразовании,

$\Delta G_2$  к  $f'_1 f''_1$  при коагуляции зародышей,

$\Delta G_3$  к  $f''_1 g_1$  при изотермической кристаллизации,

$\Delta G_4$  к участку охлаждения жидкости по пути  $f_1 f'$  и к участку  $\Delta G_5$  охлаждения твердой фазы по пути  $g_1 h_1$  (рис. 4). Соответственно энтропия и энтальпия всего процесса будут иметь вид

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 + \Delta S_5, \quad (27)$$

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5 = c_p^* (\Delta T^-)^2 / 2T_L + \int_{T_{\min}}^{T_L} c_p^\eta \frac{dT}{T} + \Delta H_{SL} + \int_{T_L}^{T_{\max}} (c_p^* + c_p^{m6}) \frac{dT}{T}, \quad (28)$$

где  $c_p^*$ ,  $c_p^{m6}$  – теплоемкости жидкої та твердої фаз,

$c_p^\eta$  – теплоемкость, зависящая не только от температуры, но и от концентрации жидкої та твердої фаз по мере коагуляции зародышей от нуля до  $\eta$  за время  $\tau_2$ .

Таким образом, в работе на основании термограмм проанализированы различные этапы затвердевания сплавов (зародышеобразования, коагуляции и дальнейшей изотермической кристаллизации). Впервые введено понятие энтальпии зародышеобразования как функции переохлаждения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александров, В. Д. Кинетика зародышеобразования и массовой кристаллизации переохлажденных жидкостей и аморфных сред [Текст] / В. Д. Александров. – Донецк : Донбасс, 2011. – 591 с.
2. Данилов, В. И. Строение и кристаллизация жидкостей [Текст] / В. И. Данилов. – Киев : Изв. АН УССР, 1956. – 556 с.
3. Кидяров, Б. И. Кинетика образования кристаллов из жидкой фазы [Текст] / Б. И. Кидяров. – Новосибирск : Наука, 1979. – 134 с.
4. Фольмер, М. Кинетика образования новой фазы [Текст] / М. Фольмер. – М. : Наука, 1986. – 208 с.
5. Антоненко В. Я. Физика воды [Текст] / В. Я. Антоненко. – Киев : Наук. Думка, 1986. – 126 с.
6. Захаров, С. Д. Кластерная структура воды (обзор) [Текст] / С. Д. Захаров, И. В. Мосягина. – Москва : [б. и.], 2011. – 24 с. – (Препринт / Учреждение Российской академии наук Физический институт им. П. Н Лебедева ФИАН ; 11).
7. Grebenkin, S. Yu. Dynamical Heterogeneity in Glassy o-Terphenyl: Manifestation of Environment Changes in Photoisomerization Kinetics of Probe Molecules [Текст] / S. Yu. Grebenkin, B. V. Bol'shakov // J. Phys. Chem. B. – 2007. – 111 (21). – Р. 5921–2926.
8. Александров, В. Д. Новые эффекты кристаллизации расплава селена [Текст] / В. Д. Александров, А. Ю. Кудзин, В. И. Петренко // Письма в ЖТФ. – 1987. – Т. 13, вып. 18. – С. 1120–1124.
9. Александров, В. Д. Новый метод термического анализа для исследования кинетики кристаллизации селена [Текст] / В. Д. Александров, А. Ю. Кудзин, В. И. Петренко // Неорганические материалы. – 1990. – Т. 26, № 10. – С. 2091–2096.
10. Чалмерс, Б. Теория затвердевания [Текст] / Б. Чалмерс. – М. : Мет., 1968. – 288 с.
11. Скрипов, В. П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей [Текст] / В. П. Скрипов, В. П. Конверда. – М. : Наука, 1984. – 298 с.
12. Свойства элементов. Справочник [Текст] / Под ред. М. Е. Дрица. – М. : Мет., 1985. – 672 с.
13. Таблица физических величин. Справочник [Текст] / Под ред. И. К. Кикоина. – М. : Атомиздат, 1976. – 1006 с.
14. Зиновьев, В. Е. Теплофизические свойства металлов при высоких температурах [Текст] / В. Е. Зиновьев. – М. : Мет., 1989. – 384 с.
15. Хирс, Дж. П. Образование зародышей при кристаллизации тонких пленок [Текст] / Дж. П. Хирс, К. Л. Моазед // Физика тонких пленок / Под ред Г. Хасса и Р. Э. Туна. – М. : Мир, 1970. – Т. 4. – С. 123–166.
16. Александров, В. Д. Электронно-микроскопическое исследование кинетики зародышеобразования в аморфных пленках селена [Текст] / В. Д. Александров, С. А. Фролова, И. В. Сельская // Поверхность. – 2003. – № 8. – С. 39–42.
17. Ming Mao, Crystallization of selenium [Текст] / Ming Mao and Z. Altainjan // Matter. Sci and Eng. A. – 1991. – Vol. 149, № 1. – Р. 15–18.
18. Стромберг, А. Г. Физическая химия [Текст] / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко. – М. : Высшая школа, 2001. – 480 с.

Получено 03.06.2013

### О. В. АЛЕКСАНДРОВА, М. В. МАРЧЕНКОВА, О. А. ПОКИНТЕЛИЦЯ АНАЛІЗ ТЕРМІЧНИХ ЕФЕКТІВ, ЩО ХАРАКТЕРИЗУЮТЬ КРИСТАЛІЗАЦІЮ ПЕРЕОХОЛОДЖЕНИХ РОЗПЛАВІВ Донбаська національна академія будівництва і архітектури

На підставі аналізу термограм плавлення і кристалізації розплавів різних речовин встановлені два типи кристалізації – квазірівноважна з практичною відсутністю переохолодження та нерівноважна за наявності певного передкристалізаційного переохолодження щодо температури плавлення  $T_L$ . Докладно описані три етапи затвердіння – етап зародкоутворення за інкубаційний період, етап коагуляції зародків і етап подальшої ізотермічної докристалізації. Введено поняття ентальпії зародкоутворення  $\Delta H_{\text{зар}}$ . Встановлено залежність  $\Delta H_{\text{зар}}$  від ступеня переохолодження  $\Delta T^-$ :  $\Delta H_{\text{зар}} = \Delta H_{LS} \cdot \Delta T^- / T_L$ . Для цілого ряду простих речовин і хімічних сполук проведені розрахунки величини  $\Delta H_{\text{зар}}$  і ступеня кристалічності  $\eta = c_p \Delta T^- / \Delta H_{LS}$  після коагуляції зародків. **термічний аналіз, термограми, розплав, нагрівання, охолодження, плавлення, квазірівноважна кристалізація, нерівноважно-вибухова кристалізація, ендо-та екзоекспекти переохолодження, ентальпія плавлення, ентальпія кристалізації, інкубаційний період, зародки, кластери, коагуляція, ступінь кристалічності**

OLGA ALEKSANDROVA, MARINA MARCHENKOVA, OLENA POKYNTELYTSIA  
ANALYSIS OF THERMAL EFFECTS DESCRIBING THE CRYSTALLIZATION OF  
OVERCOOLED MELTS

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

Based on the analysis of fusion and crystallization thermograms various substances it has been found out that two types of crystallization: quasi-equilibrium without overcooling and non-equilibrium with defiantly pre-crystallization overcooling relatively liquidus temperature  $T_L$ . Three stages of hardening: a nucleation stage during incubatory period, a stage of nucleus coagulation and a stage of the subsequent isothermal permanent crystallization have been described in details. Nucleation enthalpy  $\Delta H_{\text{sap}}$  has been found out. The dependence of enthalpy  $\Delta H_{\text{sap}}$  from overcooling degree  $\Delta T^-$   $\Delta H_{\text{sap}} = \Delta H_{LS} \cdot \Delta T^- / T_L$  has been found out. The values of  $\Delta H_{\text{sap}}$  and crystalline degree  $\eta = c_p \Delta T^- / \Delta H_{LS}$  for a number of simple substances and chemical compounds have been carried out.

thermal analysis thermograms, melt, heating, cooling, fusion, quasi-equilibrium crystallization, non-equilibrium explosive crystallization, endo- and exothermic effects, overcooling, fusion enthalpy, enthalpy of crystallization, the incubation period, the nucleus, clusters, coagulation, the degree of crystalline

**Александрова Ольга Валеріївна** – кандидат фізико-математичних наук, асистент кафедри вищої та прикладної математики і інформатики Донбаської національної академії будівництва та архітектури. Наукові інтереси: інваріантні множини стохастичних диференціальних рівнянь Іто, перші інтеграли стохастичних диференціальних рівнянь.

**Марченкова Марина Валеріївна** – старший лаборант кафедри фізики і фізичного матеріалознавства Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: термодинаміка та кінетика фазових перетворень.

**Покінтелиця Олена Анатоліївна** – аспірант кафедри фізики і фізичного матеріалознавства Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: термодинаміка та кінетика фазових перетворень.

**Александрова Ольга Валерьевна** – кандидат физико-математических наук, ассистент кафедры высшей и прикладной математики и информатики Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: инвариантные множества стохастических дифференциальных уравнений Ито, первые интегралы стохастических дифференциальных уравнений.

**Марченкова Марина Валерьевна** – старший лаборант кафедры физики и физического материаловедения Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: термодинамика и кинетика фазовых превращений.

**Покинтелица Елена Анатольевна** – аспирант кафедры физики и физического материаловедения Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: термодинамика и кинетика фазовых превращений.

**Aleksandrova Olga** – PhD (Physical and Mathematical Sciences), Assistant, Higher and Applied Mathematics and Informatics Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: invariant solution of stochastic differential equations of Ito, first integrals of the stochastic differential equation.

**Marchenkova Marina** – senior laboratory assistant, Physics and Material Science Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: thermodynamic and kinetic phase transformations.

**Pokyntelytsia Olena** – post-graduate student, Physics and Material Science Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: thermodynamic and kinetic phase transformations.

УДК 546.06

**О. В. СОБОЛЬ**

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

## **ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКА НА РАБОТУ ОБРАЗОВАНИЯ ЗАРОДЫШЕЙ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ**

На основе анализа изменения энергии Гиббса при кристаллизации жидкостей получены выражения, характеризующие уменьшение величины критических размеров зародышей и работы их образования под действием ультразвукового поля, что коррелирует с экспериментальными исследованиями. Оценена степень влияния ультразвука на перечисленные характеристики зародышеобразования при кристаллизации переохлажденной воды.

**кристаллизация, зародыш, работа образования, критический размер, энергия Гиббса, ультразвук, вода, лед, степень переохлаждения, интенсивность и время ультразвукового воздействия**

Движущей силой кристаллизации в отсутствие внешних воздействий является разность свободных энергий Гиббса  $\Delta G_{LS}^0 = G_L^0 - G_S^0$  между жидккой ( $G_L^0$ ) и твердой ( $G_S^0$ ) фазами [1]. Она связана с переохлаждением  $\Delta T^-$  относительно температуры плавления  $T_L$  ( $\Delta T^- = T_L - T$ ,  $T < T_L$ ), т. к.

$$\Delta G_{LS}^0 = \Delta H_{LS}^0 - T \Delta S_{LS}^0 = \Delta H_{LS}^0 \Delta T_0^- / T_L, \quad (1)$$

где  $\Delta H_{LS}^0$ ,  $\Delta S_{LS}^0$  – энталпия и энтропия фазового превращения,  
 $\Delta T_0^-$  – переохлаждение в отсутствие внешнего воздействия,  
 $\Delta G_{LS}^0$  и  $\Delta H_{LS}^0$  измеряются в Дж/моль.

Для целей данной работы запишем выражение (1) в виде

$$\Delta G_{LS}^0 = (\rho \Delta H_{LS}^0 \Delta T_0^- / T_L) V, \quad (2)$$

где  $[\Delta G_{LS}]$  = Дж, а  $[\Delta H_{LS}^0]$  = Дж/кг,  
 $\rho$  – плотность,  
 $V$  – объем тела.

Вклад ультразвукового поля в процесс фазового превращения можно определить следующим образом. Пусть интенсивность ультразвука ослабевает при его прохождении через твердое тело по закону [2]

$$J_S = J_0 e^{-2\mu_s l}, \quad (3)$$

а через жидкость

$$J_L = J_0 e^{-2\mu_l l}, \quad (4)$$

где  $J_0$  – интенсивность падающих на тело лучей,  
 $\mu_s$ ,  $\mu_l$  – коэффициенты поглощения УЗ в твердой и жидкой среде соответственно,  
 $l$  – линейный размер тела вдоль направления лучей.

Интенсивности  $J_S$  и  $J_L$  лучей, поглощенных конденсированными средами, очевидно, будут равны

$$J_S = J_0 (1 - e^{-2\mu_s l}), \quad (5)$$

$$J_L = J_0 (1 - e^{-2\mu_l l}). \quad (6)$$

Разность  $\Delta J$  характеризует интенсивность волн, влияющая на энергетику фазового превращения жидкость-твердое тело

$$\Delta J = J_0 (e^{-2\mu_L l} - e^{-2\mu_S l}). \quad (7)$$

В первом приближении

$$\Delta J \approx 2J_0 \Delta \mu l, \quad (8)$$

где  $\Delta \mu = \mu_L - \mu_S$ .

Для равномерного потока, поглощаемого телом через площадь сечения  $F$  за время  $t$ ,  $\Delta J = \Delta W/Ft$ . Тогда поглощенная телом энергия  $\Delta W$  ультразвука в процессе кристаллизации может быть выражена в виде

$$\Delta W = \Delta J F t \approx 2\sigma V \Delta \mu. \quad (9)$$

где  $\sigma = J_0 t$  – энергия на единицу площади.

Объединяя (2) и (9), можно найти изменение энергии Гиббса  $\Delta G_{LS}^{y3}$  при фазовом превращении с учетом вклада энергии  $\Delta W$  ультразвука

$$\Delta G_{LS}^{y3} = \Delta G_{LS}^0 + 2\sigma V \Delta \mu. \quad (10)$$

Воспользовавшись полученными характеристиками фазового превращения под действием ультразвука, проанализируем выражение для  $\Delta G$  в случае образования зародышей кристаллов в переохлажденной воде по методике, изложенной в работе [9]. Величина  $\Delta G$  при кристаллизации зародыша в ультразвуковом поле может быть представлена в виде объемной  $\Delta G_V^{y3}$  и поверхностной  $\Delta G_F^{y3}$  составляющих:

$$\Delta G_{LS}^{y3} = -\Delta G_V^{y3} + \Delta G_F^{y3}. \quad (11)$$

Величина  $\Delta G_V$  имеет вид (1), а в случае столь малого объекта, как зародыш, конкурентом  $\Delta G_V$  выступает поверхностная энергия  $\Delta G_F = \sigma_{LS} \cdot F$  (где  $\sigma_{LS} = 32,0 \text{ МДж/м}^2$  – межфазная поверхностная энергия на границе раздела лед-вода [1],  $F$  – площадь поверхности зародыша).

Если пренебречь влиянием ультразвука на межфазную поверхностную энергию  $\sigma_{LS}$ , то для зародыша, например, кубической формы можно записать с учетом (10)

$$\Delta G_{LS}^{y3} = -\Delta q_{LS}^{y3} \cdot l^3 + 6\sigma_{LS} \cdot l^2, \quad (12)$$

$$\Delta q_{LS}^{y3} = \Delta q_{LS}^0 + 2\sigma \Delta \mu, \quad (13)$$

где  $\Delta q_{LS}^{y3}, \Delta q_{LS}^0$  – плотности энергии Гиббса в присутствии и отсутствии ультразвука соответственно;

$l$  – длина ребра куба. Анализируя (12) на предмет наличия экстремальных значений

$$\frac{\partial(\Delta G^{y3})}{\partial l} \Big|_{l=l_k^{y3}} = 0, \text{ находим выражение для критических размеров зародышей кристаллов при}$$

криSTALLизации в ультразвуковом поле

$$l_k^{y3} = 4\sigma_{LS}^2 / \Delta q_{LS}^{y3}, \quad (14)$$

а с учетом (13) получим

$$l_k^{y3} = \frac{4\sigma_{LS}}{\Delta q_{LS}^0 + 2\sigma \Delta \mu}, \quad (15)$$

где  $\Delta q_{LS}^0 = \frac{\rho \Delta H_{LS} \Delta T^-}{T_L}$ .

Подставляя (15) в (16), находим работу образования критического зародыша в ультразвуковом поле

$$A_k^{y3} = \Delta G^{y3} = \frac{32\sigma_{LS}^3}{(\Delta q_{LS}^0 + 2\sigma \Delta \mu)^2}. \quad (16)$$

Из (15) и (16) следует, что при увеличении интенсивности звука  $J_0$  и времени  $t$  его воздействия на фазовый переход, величины  $l_k^{y3}$  и  $A_k^{y3}$  уменьшаются. Т. е. под воздействием звуковых волн облегчается

процесс зародышеобразования, что и наблюдается в целом ряде экспериментальных исследований [3, 10].

Расчеты показывают, что при кристаллизации переохлажденной воды при  $\tau = 1,9 \text{ МДж/м}^2$   $l_k^{y^3} \approx 5,2 \text{ нм}$  и  $A_k^{y^3} \approx 10,87 \text{ эВ}$ , а без воздействия ультразвука ( $\tau = 0$ )  $l_k \approx 10,3 \text{ нм}$ ,  $A_k \approx 111,36 \text{ эВ}$ . Физический смысл, очевидно, имеет работа образования зародыша в расчете на одну элементарную ячейку  $A_k(\text{яч}) = A_k / N_{\text{яч}}$ , где  $N_{\text{яч}}$  – число элементарных ячеек, приходящихся на один зародыш критического размера.  $N_{\text{яч}} = V_k / V_{\text{яч}}$ , где  $V_k = l_k^3$  – объем критического зародыша,  $V_{\text{яч}}$  – объем элементарной ячейки. Расчеты дают  $V_k^{y^3} \approx 140 \text{ нм}^3$  в УЗ поле при  $\tau = 1,9 \text{ МДж/м}^2$  и  $V_k^0 \approx 1,092,7 \text{ нм}^3$  в его отсутствие. Объем ячейки оценивали по параметрам  $a = 0,45$ ,  $c = 0,735 \text{ нм}$  [11]:  $V_{\text{яч}} \approx 0,15 \text{ нм}^3$ . Тогда в отсутствие ультразвука формируется зародыш критических размеров, состоящий из 7 285, а в присутствии УЗ из элементарных ячеек. Следовательно,  $A_k^0 \approx 0,015 \text{ эВ}$ ,  $A_k^{y^3} \approx 0,012 \text{ эВ}$ . Эти значения близки к энергиям, способствующим деформации химических связей между молекулами  $H_2O$  и переходу льда в льдоподобную воду при плавлении, либо выпрямлению этих связей при кристаллизации [12].

## ВЫВОД

Проведенный термодинамический анализ процесса кристаллизации жидкости позволил вывести уравнения зависимости критических размеров кристаллических зародышей и работы их образования и выявить закономерности их изменения в зависимости от параметров ультразвукового воздействия. Оценена степень влияния ультразвука на перечисленные характеристики зародышеобразования при кристаллизации переохлажденной воды.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чалмерс, Б. Теория затвердевания [Текст] / Б. Чалмерс. – М. : Металлургия, 1968. – 288 с.
2. Михайлов, И. Г. Основы молекулярной акустики [Текст] / И. Г. Михайлов, В. А. Соловьев, Ю. П. Сырников. – М. : Наука, 1964. – 514 с.
3. Данилов, В. И. Строение и кристаллизация жидкости [Текст] / В. И. Данилов. – Киев : АН УССР, 1956. – 568 с.
4. Кузнецов, Д. М. Акустическая эмиссия при фазовых превращениях в воде [Текст] / Д. М. Кузнецов, А. Н. Смирнов, А. В. Сыроежкин // Российский химический журнал (Журнал Росс. хим. общества им. Д. И. Менделеева). – 2008. – Т. LII, № 1. – С. 114–121.
5. Епифанов, В. П. Акустические характеристики как индикаторы особенностей движения льда в ледниках [Текст] / В. П. Епифанов, А. Ф. Глазовский // Криосфера Земли. – 2010. – Т. XIV, № 4. – С. 42–55.
6. Таблица физических величин [Текст] / Под редакцией И. К. Кикоина. – М. : Атомиздат, 1976. – 1008 с.
7. Богородский, В. В. Затухание звуковых волн во льду в диапазоне частот 200–100 кГц [Текст] / В. В. Богородский, А. В. Гусев // Акустический журнал. – 1973. – Т. XIX, В. 2. – С. 133–139.
8. Зарембо, Л. К. О распространении ультразвуковых волн конечной амплитуды в жидкостях [Текст] / Л. К. Зарембо, В. А. Красильников, В. В. Шкловская-Корди // Акустический журнал. – 1957. – Т. III, В. 1. – С. 29–36.
9. Александров, В. Д. Кинетика зародышеобразования и массовой кристаллизации переохлажденных жидкостей и аморфных сред [Текст] : (сборник избранных трудов) / В. Д. Александров. – Донецк : Донбасс, 2011. – 590 с.
10. Киани, Х. Исследование влияния ультразвука на зародышеобразование воды при замораживании образцов гель агара в флаконах [Текст] / Х. Киани, А. Дельгадо, З. Чанг // Ultrason Sonochem. – 2012. – V. 19, № 3. – Р. 35–41.
11. Коган, В. С. Изотопические эффекты в структурных свойствах твердых тел [Текст] / В. С. Коган // Успехи физических наук. – 1962. – Т. LXXVII, В. 4. – С. 579–617.
12. Особенности кристаллизации и плавления льда в водных растворах изопропиленового спирта [Текст] / О. Б. Яценко, В. А. Шульгин, О. В. Дуванова, Ж. Б. Кравченко // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2009. – Т. 11, № 2. – С. 166–172.

Получено 22.05.2013

**О. В. СОБОЛЬ**  
**ВПЛИВ УЛЬТРАЗВУКУ НА РОБОТУ УТВОРЕННЯ ЗАРОДКІВ ПРИ**  
**КРИСТАЛІЗАЦІЇ**  
 Донбаська національна академія будівництва і архітектури

На основі аналізу зміни енергії Гіббса при кристалізації рідин отримані вирази, що характеризують зменшення величини критичних розмірів зародків і роботи їх утворення під дією ультразвукового поля, що корелює з експериментальними дослідженнями. Оцінений ступінь впливу ультразвуку на перераховані характеристики зародкоутворення, та роботи утворення при кристалізації переохолодженої води.

**кристалізація, зародок, робота утворення, критичний розмір, енергія Гіббса, ультразвук, вода, лід, ступінь переохолодження, інтенсивність і час ультразвукового впливу**

OKSANA SOBOL

INFLUENCE OF ULTRASOUND ON WORK OF FORMATION OF GERMS AT CRYSTALLIZATION

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

On the basis of the analysis of change of energy of Gibbs at crystallization of liquids, the expressions characterizing reduction of size of the critical sizes of germs and work their education under the influence of an ultrasonic field that correlates with pilot studies have been obtained. Extent of influence of ultrasound on the listed characteristics at crystallization of the overcooled water has been evaluated.

**crystallization, germ, education work, critical size, Gibbs's energy, ultrasound, water, ice, extent of overcooling, intensity and time of ultrasonic influence**

**Соболь Оксана Вікторівна** – кандидат хімічних наук, доцент кафедри фізики і фізичного матеріалознавства Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: аналіз фізико-хімічних основ кінетики процесів кристалізації речовин.

**Соболь Оксана Викторовна** – кандидат химических наук, доцент кафедры физики и физического материаловедения Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: изучение физико-химических основ кинетики процессов кристаллизации веществ.

**Oksana Sobol** – PhD (Chem. Sc.), Associate Professor, Physics and Material Science Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: studying of physical and chemical bases kinetics processes of crystallization of substances.

УДК 669.184.244.22:669.14.541.64

**В. С. ЖИВЧЕНКО<sup>a</sup>, С. А. ФРОЛОВА<sup>b</sup>, Р. А. КАНИЩЕВ<sup>c</sup>, О. М. ФРОЛОВА<sup>c</sup>**

<sup>a</sup> GmbH «Swiss Steel Fire GmbH», Цюрих, Швейцария, <sup>b</sup> Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, <sup>c</sup> Технический университет Кошице, Словакия

## **МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОДУВКИ РАСПЛАВА В ЭЛЕКТРОДУГОВЫХ ПЕЧАХ**

В данной статье приведены результаты физического моделирования процессов гидродинамики при продувке жидкого металла через пористые вставки (пробки) и продувочные устройства в электродуговых печах. Исследования показали, что локальные продувочные устройства (пробки) не могут осуществлять объемные циркуляционные потоки, т. к. в межэлектродном пространстве возникает застойная зона. С целью предотвращения застойных зон в объеме расплава предложена продувка расплава с помощью строчечно-капиллярных секций, обеспечивающих объемное перемешивание в мелкопузырьковом режиме (шлейфовая продувка расплава – ШПР). При таком способе обработки жидкого металла существенно увеличивается скорость процессов, протекающих в расплаве, что снижает время плавки.

**электродуговая печь, продувка, расплав, пористые пробки, продувочные устройства, мелкопузырьковый шлейфовый режим, нисходящий и восходящий поток, подэлектродная зона, двухконтурное движение**

### **ВВЕДЕНИЕ**

Основным недостатком плавильных печей с верхним нагревом является противоречие между тепло- и массопереносом в расплаве, что влечет за собой не только энергетические, но и экономические потери: снижение производительности печи из-за длительности плавки в окислительные и восстановительные периоды, увеличивается расход электроэнергии, электродов в дуговых печах, газообразного топлива в пламенных печах, оgneупоров и т. д. Поэтому во всех странах, имеющих металлургическое производство, проводятся работы по конструктивному усовершенствованию плавильных печей с верхним нагревом. Особенно остро эта проблема стоит при эксплуатации электродуговых печей.

Широкое применение на многих металлургических предприятиях в технически развитых странах [1] получила конструкция дуговой сталеплавильной печи, у которой для интенсификации перемешивания с целью гомогенизации расплава для улучшения контроля химического состава и эффективности передачи энергии предусмотрена продувка ванны снизу через подину через три пробки с направленной пористостью. Эти пробки расположены между каждым из трех электродов по окружности, вдвое большей, чем диаметр электродов. Следует отметить, что такая подача газа имеет локальное воздействие с присущими ей недостатками. Многочисленные публикации [1–4] по данному вопросу показали, что высокие локальные скорости подъема расплава над пробкой приводят к снижению срока службы подины при повышенном расходе оgneупоров.

Для исследования гидродинамики внепечной обработки широко используются водяные модели [5, 6, 7]. В экспериментах на моделях используют метод ввода индикатора, который позволяет быстро получить требуемую информацию по распределению времени пребывания в системе, а также различные методы исследования поля скоростей. Таким путем легко определяются условия, приводящие к возникновению коротких контуров циркуляции, оцениваются объемы «мертвых» зон, исследуется распределение потоков газа по времени пребывания, рациональное положение продувочного устройства относительно центра сечения ковша т. п.

С целью установки траектории движения потоков было проведено физическое моделирование для электродуговых печей. При выборе модели продувочного устройства, а также критериев подобия

образца и модели определились с параметрами, влияющими на гидродинамику: скорость подъема газовых пузырей в жидкости  $\omega$ ; плотность жидкости  $\rho$ ; диаметр газовых пузырей  $d$ ; поверхностное натяжение газ-жидкость  $\sigma$ ; вязкость жидкости  $\nu$ ; ускорение свободного падения  $g$ ; характерный размер  $L$ . Эти параметры входят в гидродинамические критерии Рейнольдса, Вебера и Фруда:

$$Re = \frac{\omega d}{\nu}, \quad (1)$$

$$We = \rho \omega^2 L / \sigma, \quad (2)$$

$$Fr = \frac{\omega^2}{gd}. \quad (3)$$

Следовательно, стационарный процесс продувки стали в ковше газом с целью рафинирования может быть выражен зависимостью  $\varepsilon = f(We, Fr, Re)$ .

Из равенства критерия  $We$  (2) на образце и модели можно произвести расчет масштаба модели. Данные, используемые при моделировании, приведены в табл. 1.

**Таблица 1 – Исходные данные для расчета модели [5]**

Материал	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$\nu$ , м <sup>2</sup> /с	$\sigma$ , Н/м <sup>2</sup>	$D$ , м	$\omega$ , м/с	Высота расплава $L$ , м
Расплав	6 900	$0,8 \times 10^{-5}$	1,8600	0,15÷0,3	0,22	2,7
Вода	1 200	$1,0 \times 10^{-6}$	0,0723	0,04; 0,05; 0,10	0,22	

Взяв из таблицы значения, определим критерий Вебера для образца  $We_o$ :

$$We_o = \frac{\rho \omega^2 L}{\sigma} = \frac{6900 \cdot 0,22^2 \cdot 2,7}{1,86} = 487,8. \quad (4)$$

Приравняв критерии Вебера для модели  $We_m$  и образца  $We_o$ , получим значение высоты расплава  $L$  на модели  $L = 0,7$  м. Т. о. по отношению высот расплавов образца и модели получим масштаб модели 1:3,86 ( $2,7/0,7 = 3,86$ ).

Моделирование процесса гидродинамики с использованием трех продувочных пробок показало, что при установке продувочных элементов симметрично оси подины по окружности образуется двухконтурное движение потоков, при котором внешний контур движется к периферии. При этом объем расплава над пробкой поднимается вверх, прижимаясь к краю, и по подине скользит вниз к продувочному элементу. Таким образом, внешний контур циркуляции замыкается. Во внутреннем контуре потоки сталкиваются в центральной части ванны, где происходит их взаимное торможение, образуя застойную зону с нулевой скоростью. Поэтому на всех горизонтальных сечениях расплава температурные поля с максимальными температурами располагаются в зоне распада электродов. Следовательно, локальные продувочные устройства не могут осуществлять объемные циркуляционные потоки. Так, на рис. 1 видна застойная зона в центральной части ванны, внутренний циркуляционный контур и периферийные циркуляционные потоки внешнего контура.



**Рисунок 1 – Моделирование процесса продувки в электродуговой печи с помощью продувочных пробок.**

Таким образом, с точки зрения гидродинамики эффективность такого способа продувки с целью перемешивания незначительная.

Площадь продувочного устройства является одним из важнейших условий для эффективного воздействия на расплав. При подаче газа через пористые вставки с небольшой площадью (рабочий диаметр пробки не более 100 мм, площадь соответственно равна  $7\ 850\ \text{мм}^2$ ) тепломассообменные процессы протекают по периферии газового потока. При этом скорость центральных потоков выше на порядок [8]. Не принимая участия в процессах, он выходит на поверхность жидкой ванны с образованием буруна. Таким образом, с точки зрения гидродинамики эффективность такого способа продувки с целью перемешивания незначительная.

Из выше приведенного можно сделать вывод, что с целью предотвращения застойных зон в объеме расплава необходимо продувочное устройство устанавливать по центру подины, режим продувки должен быть объемный и мелкопузырьковый. Такой режим осуществим при использовании технологии шлейфовой продувки расплава (ШПР).

ШПР производится через продувочные устройства в виде строчечно-капиллярных секций [9–11]. Так в строчечно-капиллярных секциях продувочные зоны выполнены в виде капилляров расположенных в одну линию – строчку. Расстояние между строчками 20–40 мм, что предотвращает слияние выходящего газа в сплошной грибообразный пузырь, следовательно, продувка протекает в мелкопузырьковом режиме, при этом площадь взаимодействия расплава и газа возрастает в десятки тысяч раз.

Установка продувочного устройства в корне меняет вид газового потока и процессы, которые при этом протекают: холодные придонные объемы расплава, поднимаясь вверх, внедряются в центр горячего объема и симметрично перемещают его к более холодной периферии. Затем, остывая, опускаются вниз к центру к продувочному устройству, вновь поднимаются вверх и цикл повторяется. То есть, в объеме жидкой ванны отсутствуют застойные зоны, следовательно, процессы гомогенизации протекают значительно эффективней. На рис. 2 приведена фотография физического моделирования процесса продувки в электродуговой печи с помощью продувочного устройства в виде строчечно-капиллярных секций, на котором видно равномерное движение жидкости без застойных зон.



**Рисунок 2** – Моделирование процесса продувки в электродуговой печи с помощью продувочного устройства в виде строчечно-капиллярных секций.

Использование строчечно-капиллярных секций способствовало получению мелкопузырькового газового потока, разделенного на отдельные шлейфы, при такой структуре газового потока химические реакции взаимодействия жидкости и газовой фазы протекают на некотором расстоянии от поверхности секции. Этот фактор дает возможность производить продувку расплава окислительным газом (углекислый газ, воздух, смесь аргона с кислородом, а также чистым кислородом) без риска прогара продувочного устройства. Это дает возможность проводить операцию продувки расплава кислородом в любое технологически необходимое время без опаски заметалливания сопел продувочного устройства. Кроме того, подача кислорода в мелкопузырьковом шлейфовом режиме значительно повышает эффективность продувки по двум факторам: площадь массообмена увеличена в тысячи раз, и настолько же увеличена площадь теплопереноса. Следовательно, происходит объемный нагрев расплава. При таком процессе теплообмена отсутствуют перегретые зоны и, как следствие, угар металла. Отпадает необходимость в дополнительной установке кислородной фурмы и постоянной подачи газа.

Исследования как на холодных моделях, так и натурные испытания при выплавке стали на двух- и пятитонных электродуговых печах показали, что при таком способе обработки жидкого металла

скорость процессов существенно увеличивается. Реальное время выплавки и доводки сталей до заданного химического состава и температуры сокращается в два раза. Кроме того, снижается содержание растворенных газов (водород, азот, кислород), неметаллических включений.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Риччи, М. Оптимизация донного перемешивания в 165-т электродуговой печи фирмы «ArcelorMittal Dofako» [Текст] / М. Риччи, С. Вотерфул, С. Сан // Сталь. – 2009. – № 6. – С. 29–34.
2. Guo, D. C. Developments in Modelling of Gas Injection and Slag Foaming [Текст] / D. C. Guo, L. Gu, G. A. Irons // Applied Mathematical Modelling. – 2002. – Vol. 26. – P. 263–280.
3. Gu, L. Physical and Mathematical Modeling of Bottom Stirring and Gas Evolution in Electric Arc Furnaces [Текст] / L. Gu, G. A. Irons // Iron & Steelmaker. – 2001. – Vol. 28, N 1. – P. 57–68.
4. Изучение методами моделирования возможностей повышения эффективности использования установок ковш-печь [Текст] / В. П. Пиптиюк, В. Ф. Поляков, Э. В. Приходько [и др.] // Труды десятого конгресса сталеплавильщиков / Под редакцией Чернова А. А. – Москва : Металлургиздат, 2008. – С. 539–545.
5. Яковлев, Ю. Н. Физическое и математическое моделирование сталеплавильных процессов [Текст] / Ю. Н. Яковлев // Вопросы теории и практики сталеплавильного производства : Сборник науч. трудов ММИ / Мариупольский Металлургический Институт. – М. : Металлургия, 1991. – С. 32–44.
6. Suvankar, Ganguly. Numerical Investigation on Role of Bottom Gas Stirring in Controlling Thermal Stratification in Steel Ladles [Текст] / Ganguly Suvankar, Suman Chakraborty // ISIJ International. – 2004. – Vol. 44, N 3. – P. 537–546.
7. Живченко, В. С. Моделирование турбулентных потоков в барботируемом ковше [Текст] / В. С. Живченко, С. А. Фролова // Сталь. – Москва, 2010. – № 12. – С. 27–30.
8. Гиазатулин, Р. А. Исследование механизма обработки стали газовосходящими потоками при барботировании ванны нейтральным газом [Текст] / Р. А. Гиазатулин // Труды шестого конгресса сталеплавильщиков / Под редакцией Чернова А. А. – Москва : Металлургиздат, 2001. – С. 321–323.
9. Живченко, В. С. Гомогенизация и рафинирование стали продувкой аргоном в шлейфовом мелкопузырьковом режиме [Текст] / В. С. Живченко, А. И. Троцан, С. А. Фролова // Черная металлургия : Бюллетень научно-технической и экономической информации. – Москва, 2008. – № 2(1298). – С. 70–76.
10. Живченко, В. С. Влияние технологии шлейфовой продувки металла на его вязкостные свойства [Текст] / В. С. Живченко, С. А. Фролова // Сталь. – Москва, 2010. – № 4. – С. 35–37.
11. Живченко, В. С. Влияние технологических факторов внепечного рафинирования на степень усвоения наполнителей в порошковой проволоке [Текст] / В. С. Живченко, С. А. Фролова // Сталь. – Москва, 2008. – № 4. – С. 14–16.

Получено 20.05.2013

В. С. ЖИВЧЕНКО <sup>a</sup>, С. О. ФРОЛОВА <sup>b</sup>, Р. О. КАНИЩЕВ <sup>c</sup>, О. М. ФРОЛОВА <sup>c</sup>

МОДЕЛЮВАННЯ ПРОДУВКИ РОЗПЛАВУ В ЕЛЕКТРОДУГОВИХ ПЕЧАХ

<sup>a</sup> GmbH «Swiss Steel Fire GmbH» Цюрих, Швейцарія, <sup>b</sup> Донбаська національна академія будівництва і архітектури, <sup>c</sup> Технічний університет, Кошице, Словаччина

У даній статті наведені результати фізичного моделювання процесів гідродинаміки при продувці рідкого металу через пористі вставки (пробки) і продувні пристрой в електродугових печах. Дослідження показали, що локальні продувні пристрой (пробки) не можуть здійснювати об'ємні циркуляційні потоки, тому що в міжелектродному просторі виникає застійна зона. З метою запобігання застійних зон в об'ємі розплаву запропонована продувка розплаву за допомогою рядково-капілярних секцій, що забезпечують об'ємне переміщування в дрібнопухирцевому режимі (шлейфова продувка – ШПР). Установлено, що цей продувний пристрой докорінно змінює вид газового потоку. При такому способі обробки рідкого металу суттєво збільшується швидкість процесів, що протикають у розплаві, що знижує час плавки.

**електродугова піч, продувка, розплав, пористі пробки, продувні пристрой, дрібнопухирцевий шлейфовий режим, низхідний і висхідний потік, піделектродна зона, двоконтурний рух**

VLADIMIR ZHIVCHENKO <sup>a</sup>, SVETLANA FROLOVA <sup>b</sup>, RUSLAN KANISHCHEV <sup>c</sup>,  
OLGA FROLOVA <sup>c</sup>

MODELING OF MELT EXPULSION IN ARC FURNACES

<sup>a</sup> GmbH «Swiss Steel Fire GmbH», Zurich, Switzerland, <sup>b</sup> Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture, <sup>c</sup> The Technical University of Košice, Slovakia

This paper has presented the results of physical modeling of hydrodynamic processes at expulsion of liquid metal through porous inserts (plugs) and blowing-off devices in arc furnaces. Researches have showed that local blowing-off devices (plugs) can't carry out volume circulating streams because of a stagnant zone in interelectrode space. To avoid stagnant zones in volume of melt it has been offered the melt expulsion by means of the line-capillary sections providing volume hashing in a small-bubble mode (a plume expulsion of melt – PEM). At such way of processing of liquid metal the speed of the processes proceeding in melt significantly increases melting time reduces.

**the arc furnace, expulsion, melt, porous plugs, blowing-off devices, the small-bubble plume mode, descending and ascending stream, subelectrode zone, double-circuit movement**

**Живченко Володимир Семенович** – кандидат технічних наук, доцент, заступник директора по інноваціях фірми GmbH «Swiss Steel Fire GmbH», Цюріх, Швейцарія. Наукові інтереси: рафінування металевих розплавів.

**Фролова Світлана Олександровна** – кандидат хімічних наук, доцент кафедри фізики і фізичного матеріалознавства Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: кінетика кристалізації розплавів, дослідження гідродинаміки рідких середовищ.

**Канищев Руслан Олександрович** – аспірант кафедри металевих конструкцій будівельного факультету Технічного університету, м. Кошице, Словаччина. Наукові інтереси: кристалізація металевих розплавів.

**Фролова Ольга Михайлівна** – аспірант кафедри геотехніки будівельного факультету Технічного університету, м. Кошице, Словаччина. Наукові інтереси: технології одержання якісних матеріалів.

**Живченко Владислав Семенович** – кандидат технических наук, доцент, заместитель директора по инновациям фирмы GmbH «Swiss Steel Fire GmbH», Цюрих, Швейцария. Научные интересы: рафинирование металлических расплавов.

**Фролова Светлана Александровна** – кандидат химических наук, доцент кафедры физики и физического материаловедения Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: кинетика кристаллизации расплавов, исследование гидродинамики жидких сред.

**Канищев Руслан Александрович** – аспирант кафедры металлических конструкций строительного факультета Технического университета, г. Кошице, Словакия. Научные интересы: кристаллизация металлических расплавов.

**Фролова Ольга Михайловна** – аспирант кафедры геотехники строительного факультета Технического университета, г. Кошице, Словакия. Научные интересы: технологии получения качественных материалов.

**Zhivchenko Vladimir** – PhD (Eng.), the Associate Professor, the deputy director for GmbH «Swiss Steel Fire GmbH» firm innovations, Zurich, Switzerland. Scientific interests: refinement of metal melts.

**Frolova Svetlana** – PhD (Chem. Sc.), the Associate Professor, Physics and Material Science Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: kinetics of crystallization of melts, research of hydrodynamics of liquid environments.

**Kanishchev Ruslan** – post-graduate student of Metal Designs Department of Construction Faculty of The Technical University of Košice, Slovakia. Scientific interests: crystallization of melt metal.

**Frolova Olga** – post-graduate student of Geotekhnika Department of Construction Faculty of The Technical University of Košice, Slovakia. Scientific interests: technologies of receiving qualitative materials.

УДК 621.793.6

**М. М. ВЛАСЕНКО**

Донецький національний технічний університет

## **ПІДВИЩЕННЯ КОРОЗІЙНОЇ СТІЙКОСТІ СТАЛІ 20 ПРИ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОМУ БОРУВАННІ**

При проведенні електролізного борування на поверхні зразків було отримано дві боридні фази:  $\text{Fe}_2\text{B}$  і  $\text{FeB}$ , але товщина шару  $\text{FeB}$  не перевищувала 10 мкм. Шар  $\text{Fe}_2\text{B}$  мав більш значну протяжність, яка залежить від тривалості процесу борування. Корозійна стійкість борованої сталі 20 зросла у 5 разів по відношенню до електрохімічної корозії і у 2 рази по відношенню до газової корозії.

**сталі, борування, корозія, жаростійкість, мікроструктура, рентгеноструктурний аналіз**

### **ФОРМУЛЮВАННЯ ПРОБЛЕМИ**

Корозія металевих труб, особливо сталевих, призводить до величезних витрат металу, скорочує термін служби водопровідних ліній, є причиною аварій і витоків води, збільшує шорсткість внутрішньої поверхні стінок труб і, отже, втрати напору в них, що пов'язано з додатковими витратами на подачу води. Корозії піддається як зовнішня, так і внутрішня поверхні стінок труб. Таким чином, корозія труб спричиняє збільшення як будівельних, так і експлуатаційних витрат в системах водопостачання. Останнім часом широкого поширення набув метод нанесення неметалічних покріттів на поверхню сталевих виробів. Одним з таких методів є борування.

### **АНАЛІЗ ОСТАННІХ ДОСЛІДЖЕНЬ І ПУБЛІКАЦІЙ**

Одним з ефективних способів поверхневого зміцнення і підвищення корозійної стійкості сталей є борування. Зусилля багатьох вітчизняних і зарубіжних учених спрямовані на удосконалювання цього процесу, про що свідчать сотні публікацій, узагальнених у монографіях [1, 2]. Підвищений інтерес до процесу борування обумовлений можливістю одержання в поверхневій зоні оброблюваних виробів моно- чи багатофазних боридних шарів, що характеризуються унікальним комплексом фізико-хімічних властивостей і його прийнятністю для оброблення широкої гами конструкційних і інструментальних сталей та сплавів [3, 4].

Ефективність процесу багато в чому залежить від режимів і параметрів даного оброблення. Саме тому розробка технології хіміко-термічного оброблення труб є важливим завданням виробничого процесу в цілому. Значна частина потужності металургійних підприємств витрачається на заповнення втрат металу внаслідок корозії. Проте це далеко не повністю відображає дійсний збиток, пов'язаний з виходом із ладу виробів з металу. Значні втрати обумовлені аваріями устаткування, простими його, втратами і відходами в металообробленні, порушеннями якості продукції і кінець кінем підвищенням її собівартості і зниженням продуктивності праці.

### **ЦІЛІ**

Метою даної роботи є вивчення процесу рідинного борування сталі 20 для підвищення корозійної стійкості елементів трубопровідної водохолоджувальної арматури електродугової печі ЕДП-120 з підвищеними техніко-експлуатаційними характеристиками, які повинні забезпечити надійне і безаварійне функціонування основного технологічного устаткування, підвищення економічності виробництва електроенергії і впровадження сучасних автоматизованих технологій.

## ОСНОВНИЙ МАТЕРІАЛ

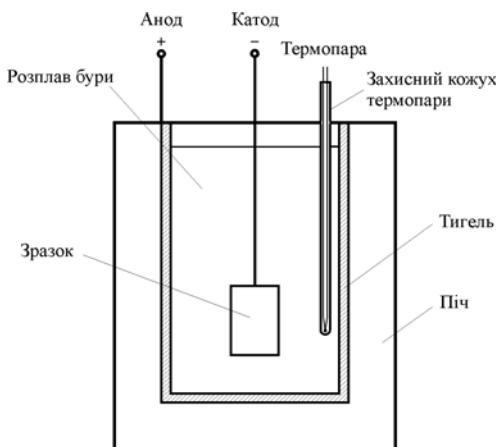
Для проведення досліджень використовували зразки зі сталі 20. Хімічний склад сталі був визначений у ЦКЛ «ДМЗ» спектральним методом. Результати проведеного аналізу зведені в таблиці 1.

**Таблиця 1 – Хімічний склад сталі 20, % (мас.)**

C	Si	Mn	Ni	S	P	Cr	Cu	As
0,17–0,24	0,17–0,37	0,35–0,65	до 0,25	до 0,04	до 0,04	до 0,25	до 0,25	до 0,08

Сталь 20 використовується для виготовлення елементів труб водоохолоджувального склепінного патрубка печі ЕДП-120. Згідно з існуючою технологією через патрубок відводяться гази з температурою 1 000–1 200 °C, які омивають зовнішню поверхню труб. Труби є водоохолоджувальними елементами – усередині них тече вода з температурою 40 °C.

Для електролізного борування був виготовлений тигель з неіржавійної сталі X18H9T. Така сталь має досить високу корозійну стійкість у розплаві бури і, через наявність в ній високого вмісту хрому, сама майже не піддається боруванню. Схема установки для електролізного борування наведена на рис. 1.



**Рисунок 1 – Схема установки для електролізного борування сталі.**

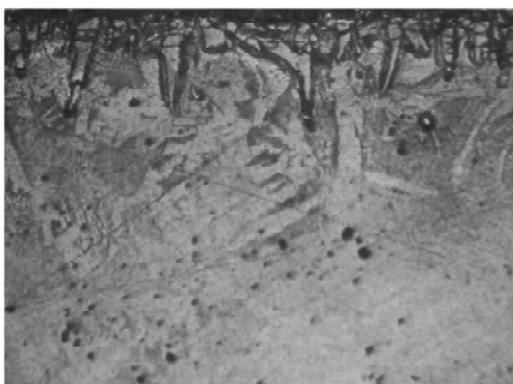
До схеми установки входили також регульовані джерела живлення печі і електролізної ванни, прибори контролю струму і напруги на зразку, цифровий вольтметр В7-21А для вимірювання термо ЕРС термопари, які на схемі не вказані.

Борування сталі проводили у розплаві чистої бури, яка при 950 °C має досить високу текучість. Крім того, періодично (раз у 2–3 хвилини) проводилось переміщування розплаву шляхом переміщення зразка у вертикальному напрямку безпосередньо у процесі борування.

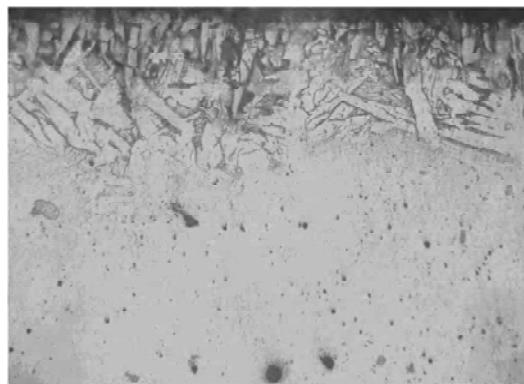
Тривалість процесу борування при температурі 950 °C становила 2 і 4 годин при густині електролізного струму 50 мА/см<sup>2</sup>. Для циліндричних зразків діаметром 20 мм і висотою 30 мм перерахунок на загальну площину зразка давав струм 1,5 А. Після завершення процесу борування зразки охолоджувались у воді для полегшення зняття зі зразків залишків розплаву бури.

На рисунках 2 та 3 наведені мікроструктури борованої сталі 20.

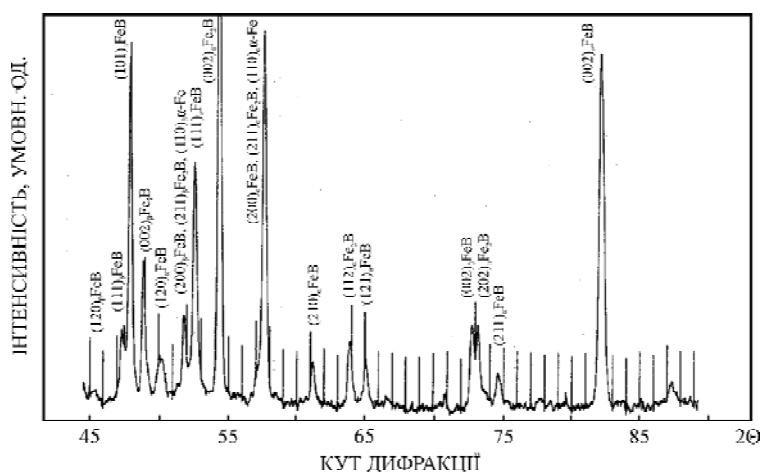
Якісний рентгенофазовий аналіз борованих зразків показав, що на їх поверхні чітко фіксується наявність дифракційних ліній, які відповідають двом боридним фазам заліза: Fe<sub>2</sub>B і FeB. Дифракційні лінії, що відповідають α-Fe, на дифрактограмі, яка була знята з поверхні зразка, відсутні. Після зняття шару зразка товщиною 10 мкм шляхом абразивного зішліфування фазовий аналіз показав повне зникнення на цій глибині від поверхні фази FeB. Відсутні також і лінії, що відповідають фазі α-Fe. При подальшому заглибленні у зразок з кроком 10 мкм на дифрактограмі залишаються лише лінії фази Fe<sub>2</sub>B, інтенсивність яких поступово зменшується, а інтенсивність лінії (200) α-Fe починає зростати. Більш інтенсивна лінія (110) α-Fe, на жаль, має такий же кут дифракції, що і у лінії (200) FeB і (211) Fe<sub>2</sub>B. Тому появу або зникнення фази α-Fe можна контролювати лише за лінією (200). На рисунках 4, 5, 6, і 7 наведені дифрактограми сталі 20 після електролізного борування при 950 °C протягом 2 годин при покрововому заглибленні в зразок до 80 мкм.



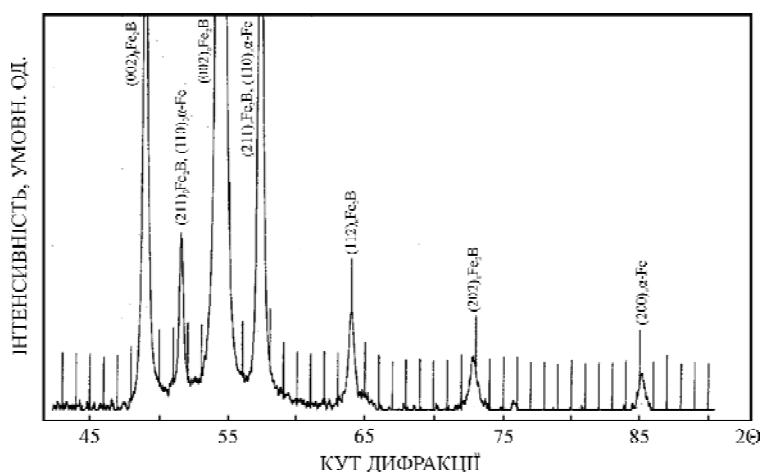
**Рисунок 2 – Структура борованого шару сталі 20  
 $(T = 950^{\circ}\text{C}, t = 2 \text{ год}) \times 400$ .**



**Рисунок 3** – Структура борованого шару сталі 20  
 $(T = 950^{\circ}\text{C}, t = 4 \text{ год}) \times 400$ .



**Рисунок 4** – Дифрактограма борованого покриття з поверхні зразка.



**Рисунок 5** – Дифрактограма борованого покриття після зняття шару 10 мкм.

На зразках, борованих при тих же умовах протягом 4 годин, спостерігається така ж сама поведінка фазових складових, однак протяжність борованого шару у цьому випадку складає вже не 80, а 150 мкм.

Для того, щоб відстежити за кількісними змінами фазових складових борованого шару на сталі 20 при заглибленні у зразок, була використана програма X-Ray Graphic. Ця програма дозволяє на першому етапі оброблення даних «оцифрувати» дифрактограму, записану на діаграмній стрічці за допомогою модуля програми X-Ray Scanner.

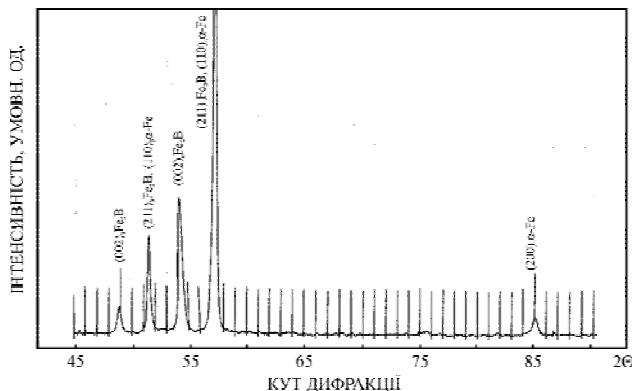


Рисунок 6 – Дифрактограма борованого покриття після зняття шару 50 мкм.

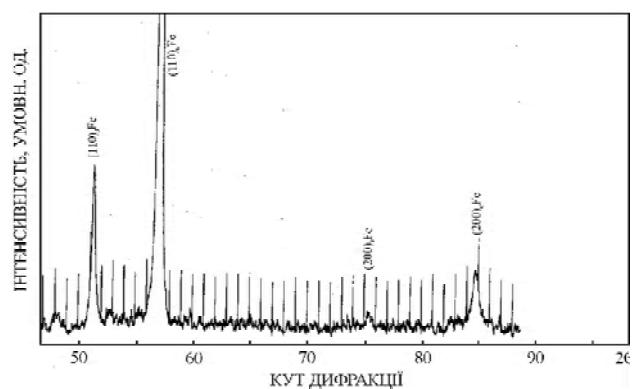


Рисунок 7 – Дифрактограма борованого покриття після зняття шару 80 мкм.

Отримані за допомогою цих програм результати досліджень зразків сталі 20, борованих 2 години, наведені на рисунку 8, а борованих 4 години – на рисунку 9.

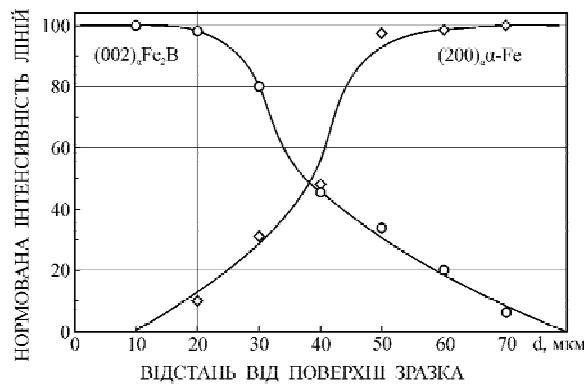


Рисунок 8 – Інтенсивність дифракційних ліній при заглибленні у борований протягом 2 годин зразок.

Випробування на корозійну стійкість проводили в 10 % розчині сірчаної кислоти впродовж 30 хвилин при кімнатній температурі. Випробуванню піддавалися борований протягом 4 годин та неборований зразки із сталі 20. Результати узагальнені на рисунку 10.

З цих випробувань видно, що при кімнатній температурі корозійна стійкість борованої сталі 20 приблизно у 5 разів вища від корозійної стійкості неборованої сталі.

Випробування на газову корозію проводили шляхом нагрівання зразків в печі до температури 750 °C протягом 15 годин з подальшим зважуванням зразків на аналітичних вагах. Результати порівняльних випробувань борованої та неборованої сталі 20 на газову корозію наведені на рисунку 11.

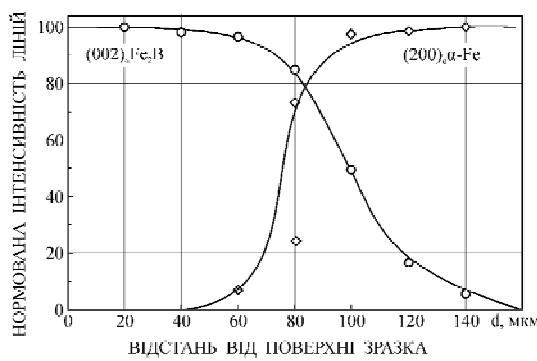


Рисунок 9 – Інтенсивності дифракційних ліній при заглибленні у борований протягом 4 годин зразок.

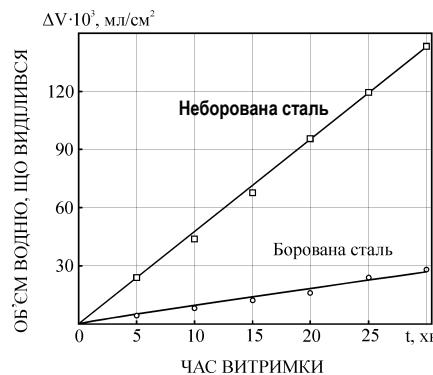


Рисунок 10 – Графік залежності виділення водню від часу дії розчину.



Рисунок 11 – Результати випробувань сталі 20 на газову корозію.

З наведеного графіка видно, що при температурі 750 °С корозійна стійкість борованої сталі 20 відносно газової корозії перевищує корозійну стійкість неборованої сталі 20 більше, ніж у 2 рази.

## ВИСНОВКИ

На підставі проведених досліджень можна зробити наступні висновки:

- При проведенні електролізного борування на поверхні зразка були виявлені дві боридні фази:  $\text{Fe}_2\text{B}$  і  $\text{FeB}$  (півборид і борид заліза), але шар  $\text{FeB}$  досить тонкий, менше 10 мкм. Шар  $\text{Fe}_2\text{B}$  мав більш значну протяжність, яка залежить від тривалості процеса борування.
- Проведені дослідження підтвердили можливість отримання монофазного боридного покриття при густині струму, що не перевищує «критичного» для даного складу розплаву, яке при гартуванні не утворює на поверхні зразка тріщин і відколів.
- Корозійна стійкість борованої сталі 20 зросла у 5 разів по відношенню до електрохімічної корозії і у 2 рази по відношенню до газової корозії.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- Ворошнін, Л. Г. Борирование промышленных сталей и чугунов [Текст] : Справ. пособие / Л. Г. Ворошнин. – Минск : Беларусь, 1981. – 205 с. – ISBN 5-1426723-А.
- Белкин, П. Н. Электрохимико-термическая обработка металлов и сплавов [Текст] / П. Н. Белкин.– М. : Мир, 2005. – 336 с. – ISBN 5-03-003713-6.
- Комплексные боридные покрытия применительно к повышению коррозионной стойкости стальных труб в условиях воздействия кавитационно-эррозионных сред [Текст] / В. И. Змий, Г. Н. Картмазов, Н. Ф. Карцев и др. // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2010. – № 5(96). – С. 84–88.
- Мамонова, А. А. Особенности фазового состава и тонкой структуры боридных слоев спеченных порошковых сталей [Текст] / А. А. Мамонова // Ресурсозберігаючі технології виробництва та обробки тиском матеріалів у машинобудуванні : Збірник наукових праць. – Луганськ, 2012. – № 1. – С. 124–133. – ISSN 2218-1806.

5. Мовчан, В. А. Микроскопическая неоднородность в литых сплавах [Текст] / В. А. Мовчан. – Киев : гос. Изд-во техн. лит-ры УССР, 1962. – 340 с.

Отримано 29.05.2013

Н. Н. ВЛАСЕНКО  
ПОВЫШЕНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ СТАЛИ 20 ПРИ  
ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОМ БОРИРОВАНИИ  
Донецкий национальный технический университет

При проведении электролизного борирования на поверхности образцов было получено две боридные фазы:  $\text{Fe}_2\text{B}$  и  $\text{FeB}$ , но толщина слоя  $\text{FeB}$  не превышала 10 мкм. Слой  $\text{Fe}_2\text{B}$  имел более значительную протяжность, которая зависит от продолжительности процесса борирования. Коррозионная стойкость борированной стали 20 выросла в 5 раз по отношению к электрохимической коррозии и в 2 раза по отношению к газовой коррозии.

**сталь, борирование, коррозия, жаростойкость, микроструктура, рентгеноструктурный анализ**

MYKOLA VLASENKO  
INCREASE OF CORROSION STABILITY OF STEEL 20 AT ELECTROLYTIC  
BORATING  
Donetsk National Technical University

During realization of the electrolytic borating on the surface of samples two boride phases were got:  $\text{Fe}_2\text{B}$  and  $\text{FeB}$ , but the thickness of layer of  $\text{FeB}$  did not exceed 10 mkm. The layer of  $\text{Fe}_2\text{B}$  had more considerable extension that depends on duration of process of borating. Corrosion resistance of the borated steel 20 grew in 5 times in relation to electrochemical corrosion and in 2 times in relation to gas corrosion.

**steel, borating, corrosion, heat resistance, microstructure, X-ray analysis**

**Власенко Микола Миколайович** – кандидат технічних наук, доцент кафедри фізичного матеріалознавства Донецького національного технічного університету. Наукові інтереси: фазові перетворення, модифікування поверхні металів і сплавів при хіміко-термічній обробці.

**Власенко Николай Николаевич** – кандидат технических наук, доцент кафедры физического материаловедения Донецкого национального технического университета. Научные интересы: фазовые превращения, модификация поверхности металлов и сплавов при химико-термической обработке.

**Vlasenko Mykola** – PhD (Eng.), Associate Professor, Physical Materials Science Department, Donetsk National Technical University. Scientific interests: phase transformations, modification of metal and alloy surfaces at the chemical heat treatment.

УДК 541.1; 539.26; 666.233

**И. В. СЕЛЬСКАЯ**

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

## **ОСОБЕННОСТИ РОСТА И СТРУКТУРА ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДА**

Реальная структура искусственных пленок на основе углерода определяет большинство их физических свойств. Важнейшую роль в этом играют параметры синтеза: давление, температура, концентрация газа. Правильно выбранные условия синтеза дают возможность управлять процессом роста и получать материалы с заданной структурой. Рентгенодифракционным методом изучались особенности роста и реальная структура тонких алмазных пленок. Начальный этап роста пленки сопровождается сильной конкуренцией между зародышеобразованием алмаза и формируемой карбидной фазой. Исследования реальной структуры алмазных пленок показали, что в зависимости от температуры подложки структура пленок изменяется. Выявлена температурная зависимость формирования карбидов. В алмазных пленках, в зависимости от температуры подложки, присутствует текстура с осью <110> или <311> или двойная текстура <110>+<311>.

**структуря, давление, температура, концентрация, пленки, карбиды, текстура, синтез, углерод, алмазная фаза, вольфрам**

Одной из проблем в материаловедении тонких пленок является создание пленочных структур с необходимыми свойствами. Реальная структура искусственных пленок определяет большинство их физических свойств [1, 2]. Важнейшую роль в этом играют параметры синтеза: давление, температура, концентрация газа [3, 4]. Правильно выбранные условия синтеза дают возможность управлять процессом роста и получать материалы с заданной структурой. Поэтому вопросы диагностики реальной структуры пленок представляют интерес как для технологии синтеза, так и для последующего использования тонких пленок. Синтез алмаза проводят как на алмазных, так и на чужеродных подложках, используя практически все методы тонкопленочной технологии [5, 6].

В данной работе изучалось влияние температуры подложки на начальный этап роста и реальную структуру пленок на основе углерода, полученных на поликристаллических вольфрамовых подложках как с затравочными материалами, так и без затравок. В качестве затравочных материалов использовали мелкодисперсный природный алмазный порошок. Синтез кристаллических алмазных пленок осуществляли методом химической транспортной реакции [3, 7, 8] в системе графит-водород-метан при давлениях ниже атмосферного. Рентгенодифракционным методом изучалась реальная структура алмазных пленок. Изучение начального роста алмазных пленок с «затравкой» и без «затравки» проводили поэтапно в три стадии (через каждые 10 минут синтеза) в течение 30 минут (пленку каждый раз наращивали).

Согласно работам [9, 10, 11], в которых изучали начальный процесс осаждения алмазной пленки на различных подложках, было выявлено, что начальный этап роста пленки сопровождается сильной конкуренцией между зародышеобразованием алмаза и формируемой карбидной фазой как на монокристаллических, так и на поликристаллических подложках. Тем не менее, характер этих карбидных фаз зависит от типа подложки [9]. Карбидная фаза является промежуточным слоем между подложкой и алмазной пленкой.

Наши эксперименты по синтезу алмаза показали, что до формирования алмазных пленок из пара, содержащего  $CH_4$ ,  $H_2$  и углерод летящий от угольного активатора, на W подложке образуются карбиды  $W_2C$  и  $WC$  толщиной до 0,8 мкм. Возможно проникновение одного карбида в другой и в приповерхностный слой W, что подтверждают авторы работы [12]. В этих двухфазных областях одна фаза располагалась, как правило, в порах, образуемых зернами второй фазы, т. е. происходит диффузия

© И. В. Сельская, 2013

углерода по границам зерен. Отмечается, что диффузия углерода происходит быстрее по свободной поверхности пор и трещин, чем в объеме кристалла. Диффундирующий углерод, взаимодействуя с вольфрамом, при высоких температурах образует карбиды  $W_2C$  и  $WC$ . Контроль карбida  $W_2C$  вели по интенсивностям рентгеновских отражений от плоскости (101) [ASTM card 20-1314, 20-1315. (American Soc. for Testing and Materials. Philadelphia)] и для карбida  $WC$  по интенсивности отражения от плоскости (101).

Рассмотрим результаты исследований по зародышеобразованию и формированию начальной стадии алмазной фазы при следующих условиях синтеза: 2 %  $CH_4$  и 98 %  $H_2$ , давления 10,7 кПа, для температур подложки 1 053, 1 083 и 1 113 К без нанесения на вольфрамовую подложку «затравок» и с «затравками».

Установлено, что при температуре подложки 1 053 К в начальный период синтеза в течение 10 минут наблюдается появление карбida  $W_2C$  и  $WC$ . При дальнейшем синтезе фаза карбida  $W_2C$  стабилизируется. В течение 20 минут синтеза наблюдается монотонный рост карбida  $WC$ , о чем свидетельствует увеличение интенсивности рентгеновских отражений от плоскости (101)  $WC$ . Дальнейший рост этого карбida также стабилизируется. При указанной температуре подложки алмазная фаза образуется после 30 минут синтеза, т. е. после формирования стабильных карбидов  $WC$  и  $W_2C$ . Отражение рентгеновских лучей от плоскости алмаза (111) [ASTM card 6-0675. (American Soc. for Testing and Materials. Philadelphia)] пленки регистрируется на дифрактограмме после 30 минуты синтеза. Толщина алмазной пленки порядка 0,15 мкм. После следующих 10 минут синтеза на дифрактограмме от пленки ( $d = 0,3$  мкм) также присутствует отражение только от плоскости (111), т. е. в этом случае образуется алмазная пленка, которая состоит из кристаллитов алмаза с ориентацией плоскостью (111) относительно поверхности подложки. Кроме того, положение линии  $2\theta_{(111)} = 43^\circ 93$  алмаза на дифракционной картине дает межплоскостное расстояние  $d_{(111)} = 0,206$  нм, которое совпадает с межплоскостным расстоянием для линии природного алмаза от плоскости (111) [9].

Описанные выше закономерности роста карбидов  $W_2C$  и  $WC$  имеют место при температуре подложки 1 053 К с применением затравочных алмазных порошков.

В течение первых 10 минут синтеза идет быстрый рост фазы карбida  $W_2C$ . На дифрактограмме от пленок выявляются сильные отражения от  $W_2C$ . Контроль пленок после следующих 10 минут синтеза показал, что интенсивность отражения от плоскости (101) карбida  $W_2C$  резко возрастает. В процессе синтеза карбидная фаза  $W_2C$  увеличивается. Карбид  $WC$  после первых 10 минут синтеза на дифрактограмме не регистрируется. Отражение от плоскости (101) карбida  $WC$  на дифрактограмме фиксируется после 20 минут синтеза. При дальнейшем синтезе карбид  $WC$  растет стабильно. При температуре подложки 1 053 К алмазная пленка на «затравках» регистрируется на дифрактограмме после 20 минут синтеза. На рентгеновских дифрактограммах от пленок появляются отражения от плоскостей алмаза (111) и (220). Отношение интенсивностей отражений этих плоскостей 100:73, т. е. в пленках ( $d = 0,45$  мкм) наблюдается текстура с осью <110>. Это говорит о том, что в пленках преобладает рост кристаллитов с ориентацией плоскостью (110) относительно поверхности подложки. На дифрактограмме, отражающей дальнейший процесс синтеза (третий этап в течение 10 минут), присутствуют отражения от плоскостей (111), (220), (311) алмаза с отношением интенсивностей (111)60:(220)100:(311)35. В пленках толщиной 1,8 мкм появляется двойная текстура <110>+<311>. В этом случае наблюдается преимущественный рост кристаллитов алмаза с ориентацией плоскостью (110) и (311).

При температуре подложки 1 083 К (синтез без затравочных алмазных порошков) в начальный период синтеза (после 10 минут) наблюдается быстрое формирование карбida  $W_2C$ , о чем свидетельствует сильный дифракционный максимум от плоскости (101)  $W_2C$ , а после следующих 10 минут синтеза (и в дальнейшем) наблюдается уменьшение интенсивности отражения от плоскости (101)  $W_2C$ . Возможно, это связано с растворением данной фазы. Карбид  $WC$  быстро растет в течение первых 10 минут синтеза, а в процессе дальнейшего синтеза рост фазы  $WC$  стабилизируется. Можно предположить, что рост карбida  $WC$  происходит за счет карбida  $W_2C$ . Следует отметить, что при температуре подложки 1 083 К алмазная пленка фиксируется на дифрактограмме после первых 10 минут синтеза. Об этом свидетельствует рентгеновские отражения от плоскостей (111), (220), (311), а отношение интенсивностей отражений как 51:100:75, что указывает на сильную двойную текстуру <110>+<311> в пленке толщиной порядка 0,26 мкм. Таким образом, преобладает преимущественный рост кристаллитов алмаза с ориентацией плоскостью (220) и (311) относительно подложки вольфрама. Двойная текстура сохраняется в пленке на протяжении всего начального роста, но происходит ослабление текстуры <311>, а отражение от плоскости (111) усиливается. Так, после следующих 2×10 минут роста пленки ( $d = 0,5$  и  $d = 0,7$  мкм) на

дифрактограмме присутствуют линии от плоскостей (111):(220):(311), а отношение интенсивностей отражений выполняется как 80:100:56 и 78:100:59.

Синтез алмазных пленок с затравочными порошками при температуре подложки 1 083 К дал следующие результаты. В течение первых 10 минут синтеза рентгеновский контроль пленок показал, что в тонком покрытии на основе углерода присутствуют карбидные фазы  $W_2C$  и  $WC$ . Причем интенсивность от плоскости (101) карбида  $W_2C$  сильнее, чем интенсивность максимума от плоскости (101) от карбида  $WC$ . В дальнейшем, контроль поведения карбидов ( $2 \times 10$  минут синтеза) выявил, что карбидная фаза  $W_2C$  растворяется (наблюдается уменьшение интенсивности от максимума (101)). А для карбида  $WC$  интенсивность от линии (101) увеличивается, что показывает на его рост. Для данной температуры алмазная фаза регистрируется на первых 10 минутах синтеза. На дифрактограмме от пленки 0,65 мкм присутствуют отражения от плоскостей (111) и (220) причем отношение интенсивности выполняется как 100:49, т. е. в пленке присутствует кристаллиты с текстурой <110>, которая усиливается при следующих 10 минутах синтеза [(110):(220) как 90:100].

При повышении температуры подложки до 1 113 К (синтез без затравочных порошков) для начального периода синтеза в течение 10 минут наблюдается быстрый рост карбида  $W_2C$ , что подтверждают сильные рентгеновские отражения от плоскости (101)  $W_2C$ . Но через следующие 10 минут синтеза интенсивность дифракционного максимума от плоскости (101)  $W_2C$  уменьшается, т. е. идет растворение данной фазы. Уменьшение интенсивности отражения от (101) сохраняется на протяжении всего синтеза. После каждого этапа синтеза для карбида  $WC$  прослеживается монотонное увеличение интенсивности отражения от плоскости (101)  $WC$ , что свидетельствует о росте фазы  $WC$ . Можно предположить, что рост карбида  $WC$  происходит за счет карбида  $W_2C$ . При температуре подложки 1 113 К алмазная фаза на дифрактограмме регистрируется после 20 минут синтеза. На дифрактограмме от пленки ( $d = 0,12$  мкм), кроме максимума от плоскости (111), присутствует максимум и от плоскости (220), причем интенсивность последнего сильнее (38:100:0). Для пленок толщиной 0,2 мкм, выращенных после 30 минут синтеза, на дифрактограмме также имеются отражения от плоскостей (111):(220), а отношение интенсивностей рентгеновских отражений практически сохраняется 45:100:0. Алмазные пленки на начальном этапе роста имеют кристаллиты с осью текстуры <110>, т. е. кристаллиты растут с ориентацией плоскостью (110) относительно поверхности подложки.

При температуре подложки 1 113 К с применением затравочных алмазных порошков в течение первых 10 минут синтеза быстро растут карбиды  $W_2C$  и  $WC$ . Это следует из дифрактограмм, на которых видно сильное отражение от плоскости (101) карбида  $W_2C$  и (101)  $WC$ . На дифрактограмме, полученной после следующих 10 минут синтеза, интенсивность рентгеновского отражения от плоскости (101) карбида  $W_2C$  убывает, что свидетельствует о растворении карбидной  $W_2C$  фазы. Карбид  $WC$  растет стабильно. Можно заключить, что рост карбида  $WC$  происходит за счет карбида  $W_2C$ . Алмазная фаза на «затравках» при температуре подложки 1 113 К на дифрактограмме регистрируется после первых 10 минут синтеза. Рентгеновский контроль от алмазного покрытия толщиной 1,1 мкм показал, что на дифрактограмме от пленок присутствуют отражения от плоскостей (111) и (220). Отношение интенсивностей отражений от этих плоскостей составляет 100:82, что указывает на наличие кристаллитов с осью текстуры <110>. Дальнейший рост пленок не влияет на текстуру. После следующих  $2 \times 10$  минут синтеза до толщины  $d = 1,7$  мкм (отношение интенсивностей отражений дает (111):(220) как 100:60) и до  $d = 2,75$  мкм (отношение интенсивностей отражений от плоскостей (111):(220) составляет 100:40). Но с увеличением толщины алмаза интенсивность отражения от плоскости (220) убывает.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что начальному росту алмазной фазы на вольфрамовой подложке предшествует образование карбидов  $W_2C$  и  $WC$ . Последовательность образования  $W_2C \rightarrow WC \rightarrow алмаз$  имеет место при выращивании пленок как на «затравках», так и без «затравок». Выявлена температурная зависимость формирования карбидов. Рентгенодифракционные исследования реальной структуры алмазных пленок показали, что в зависимости от температуры подложки структура пленок изменяется. В пленках содержится текстура с осью <110>, преобладает преимущественный рост кристалликов алмаза с ориентацией плоскостью (110) относительно подложки вольфрама. С повышением температуры подложки наблюдается произвольная ориентация кристалликов нарастающего алмаза. В пленках проявляется текстура с осью <110> или двойная текстура <110>+<311>. Выявлено, что затравочный алмазный порошок влияет на начало роста алмазной пленки. Для пленок, полученных на затравках, время формирования алмазной фазы уменьшается.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алмазосодержащие пленки с микро- и нанокристаллической структурой, выращенные из активируемой газовой фазы [Текст] / А. Н. Блаут-Блачев, Л. Л. Буйлов, В. И. Золотаревский [и др.] // Известие высших учебных заведений. Химия и химическая технология. ИГХТУ. – Иваново, 2010. – Т. 53, № 10. – С. 59–64.
2. Баринов, И. Н. Высокотемпературные датчики давления на основе поликристаллического алмаза [Текст] / И. Н. Баринов, В. С. Волков // Датчики и системы: методы, средства и технологии получения и обработки измерительной информации (Датчики и системы – 2012) : Тр. Междунар. науч.-техн. конф. с элементами научной школы для молодых ученых (г. Пенза, 22–26 октября 2012 г.) / под ред. Е. А. Ломтева, А. Г. Дмитриенко. – Пенза : Изд-во ПГУ, 2012. – С. 91–93.
3. Спицын, Б. В. Кристаллизация алмаза методом химической транспортной реакции [Текст] / Б. В. Спицын // Техника средств связи. Серия: Технология производства и оборудования. – 1991. – Вып. 4. – С. 71–76.
4. Баринов, И. Н. Особенности процессов химического осаждения пленок поликристаллического алмаза [Текст] / И. Н. Баринов, В. С. Волков // Известия ПГПУ. – Пенза, 2012. – № 29. – С. 343–347.
5. Influence of the substrates (Si, Cu, Ti, Ni) on the diamond nucleation and growth process [Текст] / F. Le Normand, S. Rey, L. Demuysk, L. Constant, J. C. Arnault // 10th European conference on Diamond, Diamond-like Materials, Carbon Nanotubes, Nitrides & Silicon Carbide. 12–17 September 1999. Prague Hilton Atrium, Czech Republic : Abstract Book / by European conference on Diamond, diamond-like materials, carbon nanotubes, nitrides & silicon carbide, 10., Praha, 1999. – Amsterdam : Elsevier science, 1999. – P. 5.224.
6. Spitsyn, B. V. Vapor growth of diamond on diamond and other surface [Текст] / B. V. Spitsyn, L. L. Bouilov, B. V. Derjagun // J. Cryst. Growth. – 1981. – V. 52. – P. 219–226.
7. Кулакова, И. И. Химический синтез алмаза и метастабильность [Текст] / И. И. Кулакова, А. П. Руденко // Proceeding of 4th International Symposium on diamond films and related materials / editors A. F. Belyanin [et al.]. – Kharkov : [s. n.], 1999. – P. 61–76.
8. Сельская, И. В. Зависимость реальной структуры и скорости роста алмазных пленок от давления газовой смеси  $\text{CH}_4+\text{H}_2$  и температуры подложки [Текст] / И. В. Сельская, В. Д. Александров // Сверхтвердые материалы. – 2005. – № 2. – С. 15–22.
9. Bachmann, P. K. Monitoring the early stages of diamond growth [Текст] / P. K. Bachmann, D. Leers and P. V. Wiechert // Diamond 1992: Covering All Aspects of Diamond and Related Materials; ICNDST-3, Third International Conference on the New Diamond Science and Technology Jointly with Diamond Films '92, 3rd European Conference on Diamond, Diamond-like and Related Coatings; Abstracts, August 31 – September 4, 1992, Convention Center «Stadthalle» Heidelberg, Germany / Edited by P. K. Bachmann, A. T. Collins and M. Seal. – Amsterdam : Elsevier science, 1992. – P. 8.91.
10. Xiang-Lu Jiang. Studies on transition layers between CVD diamond films and substrates of strong carbide forming elements [Текст] / Xiang-Lu Jiang // Diamond 1992 : Covering All Aspects of Diamond and Related Materials; ICNDST-3, Third International Conference on the New Diamond Science and Technology Jointly with Diamond Films '92, 3rd European Conference on Diamond, Diamond-like and Related Coatings; Abstracts, August 31 – September 4, 1992, Convention Center «Stadthalle» Heidelberg, Germany / Edited by P. K. Bachmann, A. T. Collins and M. Seal. – Amsterdam : Elsevier science, 1992. – P. 8.49.
11. Aleksandrov, V. D. Effect of synthesis conditions on growth rate and structure of diamond films [Текст] / V. D. Aleksandrov, I. V. Sel'skaya // Inorganic materials. – Hew-York, 2003. – Vol. 39, № 5. – P. 455–458.
12. Креймер, Г. С. О реактивной диффузии углерода в вольфрам [Текст] / Г. С. Креймер, Л. Д. Эфрос, Е. А. Воронкова // Журнал технической физики. – 1952. – Т. XXII, Вып. 5. – С. 858–873.

Получено 15.05.2013

**I. В. СЕЛЬСЬКА  
ОСОБЛИВОСТІ РОСТУ І СТРУКТУРА ТОНКИХ ПЛІВОК НА ОСНОВІ  
ВУГЛЕЦЮ  
Донбаська національна академія будівництва і архітектури**

Реальна структура штучних плівок на основі вуглецю визначає більшість їх фізичних властивостей. Найважливішу роль у цьому відіграють параметри синтезу: тиск, температура, концентрація газу. Правильно обрані умови синтезу дають можливість управлюти процесом зростання і отримувати матеріали із заданою структурою. Рентгенодифракційним методом вивчалися особливості росту і реальна структура тонких алмазних плівок. Початковий етап зростання плівки супроводжується сильною конкуренцією між зародкоутворенням алмазу і формованою карбідною фазою. Дослідження реальної структури алмазних плівок показали, що залежно від температури підкладинки структура плівок змінюється. Виявлено температурну залежність формування карбідів. У алмазних плівках, залежно від температури підкладинки, присутня текстура з віссю  $<110>$  або  $<311>$  або подвійна текстура  $<110> + <311>$ .

**структуря, тиск, температура, концентрація, плівки, карбіди, текстура, синтез, вуглець, алмазна фаза, вольфрам**

IRINA SELSKAYA

GROWTH CHARACTERISTICS AND STRUCTURE OF THIN FILMS BASED ON CARBON

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

The actual structure of manufactured films based on carbon determine the most of their physical properties. The most important role in this synthesis parameters have been played by pressure, temperature, gas concentration. Properly selected synthesis conditions allow to manage the growth process and to obtain materials with a given structure. X-ray diffraction patterns of growth and the actual structure of diamond thin films were studied. The initial stage of growth of the film is accompanied by a strong competition between the nucleation of diamond and carbide phase formed. Studies of real structure of diamond films showed that, depending on the temperature of the substrate structure of the films change. The temperature dependence of the formation of carbides has been determined. In the diamond films, depending on the substrate temperature, there is a structure with an axis  $<110>$  or  $<311>$  texture or double  $<110> + <311>$ .

**structure, pressure, temperature, concentration, films, carbide, texture, synthesis, carbon, diamond phase, tungsten**

**Сельська Ірина Володимирівна** – кандидат хімічних наук, доцент кафедри фізики і фізичного матеріалознавства Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: фізика кристалізації, екологічні проблеми в будівництві.

**Сельская Ирина Владимировна** – кандидат химических наук, доцент кафедры физики и физического материаловедения Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: физика кристаллизации, экологические проблемы в строительстве.

**Selskaya Irina** – PhD (Chem. Sc.), the Associate Professor of the Department Physics and Material Science, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: physics of crystallization, and environmental problems in construction.

УДК 537.611.3

**А. А. ШИТОВ<sup>a</sup>, В. С. ГЕРАСИМЧУК<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, <sup>b</sup> Национальный технический университет Украины «КПИ»

## ДВИЖЕНИЕ ДОМЕННЫХ ГРАНИЦ В МУЛЬТИФЕРРОИКАХ

В работе теоретически исследовано влияние переменных электрического и магнитного полей на динамику доменных границ (ДГ) **ab**-типа в слабых ферромагнетиках (СФМ) с линейным или квадратичным магнитоэлектрическим взаимодействием (МЭВ). Установлено, что при учете линейного МЭВ дрейф ДГ возможен только в чисто магнитном поле или скрещенных электрическом и магнитном полях. При учете квадратичного МЭВ, помимо указанных эффектов, становится возможным дрейф ДГ в чисто электрическом поле.

**мультиферроики, доменные границы, магнитоэлектрическое взаимодействие, слабый ферромагнетик**

В последнее время наблюдается повышенный интерес к мультиферроикам – материалам, в которых проявляются взаимосвязь магнитных и электрических свойств [1]. Интерес к данным материалам связан с возможностью их использования в спиновой электронике (например, в качестве устройств хранения и обработки информации) и сенсорной технике. В настоящее время обработка информации в устройствах магнитной памяти осуществляется с помощью магнитного поля, которое создается электрическим током. При уменьшении размеров проводников для создания полей той же напряженности необходимо увеличивать плотность тока, что может привести к излишнему выделению тепла и нежелательным последствиям. Использование мультиферроиков позволяет управлять магнитным состоянием с помощью электрического поля, что может существенно снизить плотности токов и тепловые потери в устройствах магнитной памяти.

В работе [2] теоретически предсказана возможность колебательного движения ДГ в *переменных* электрических полях в отсутствии внешнего магнитного поля. В [3, 4] указывается на возможность движения ДГ в ферромагнетике в неоднородном электрическом поле. Экспериментально смещение ДГ под действием постоянного и импульсного электрического поля наблюдалось в эпитаксиальных пленках феррит-гранатов [5, 6]. При напряжении в 400 вольт скорость смещения ДГ достигала 50 м/с. В качестве механизма наблюданного явления авторами предложен неоднородный магнитоэлектрический эффект. В мультиферроике MnWO<sub>4</sub> под действием импульса ступенчатого напряжения наблюдалось [6] движение ДГ со скоростью порядка 1 м/с.

В данной работе изучена нелинейная динамика ДГ **ab**-типа в двухподрешеточном СФМ. Рассматривается модель СФМ с *линейным* МЭВ, которая может описывать магнитную подсистему ромбических сегнетомагнетиков (например, Ni-Cl-борацитов или редкоземельных мanganитов, имеющих кристаллический класс C<sub>2v</sub>). Во второй части работы рассмотрен мультиферроик, обладающий *квадратичным* МЭВ.

### ЛИНЕЙНОЕ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Запишем плотность функции Лагранжа  $L(\mathbf{l})$  двухподрешеточного СФМ в терминах единичного вектора антиферромагнетизма  $\mathbf{l}$ ,  $\mathbf{l}^2=1$  [7]:

$$L(l) = M_0^2 \left[ \frac{\alpha}{2c^2} (\dot{\mathbf{l}})^2 - \frac{\alpha}{2} (\nabla l)^2 - \left( \frac{\beta_1}{2} l_z^2 + \frac{\tilde{\beta}_2}{2} l_y^2 \right) + \frac{2d}{\delta} (h_x l_z - h_z l_x) - w_{me}(l) + \frac{4}{\delta g M_0} (\mathbf{h} \cdot [\dot{\mathbf{l}} \times \mathbf{l}]) - \frac{2}{\delta} (\mathbf{l} \cdot \mathbf{h})^2 \right], \quad (1)$$

где точка над вектором  $\mathbf{l}$  обозначает производную по времени  $t$ ;

$M_0$  – модуль векторов намагниченности подрешеток;

$c = gM_0\sqrt{\alpha\delta}/2$  – минимальная фазовая скорость спиновых волн;  
 $\delta$  и  $\alpha$  – соответственно постоянные однородного и неоднородного обменного взаимодействия;  
 $g$  – гиromагнитное отношение, которое мы считаем одинаковым для каждой из подрешеток;  
 $\beta_1$  и  $\tilde{\beta}_2$  – эффективные константы ромбической анизотропии,  $\tilde{\beta}_2 = \beta_2 + d^2/\delta$ ,  
 $d$  – константа взаимодействия Дзялошинского;  
 $\mathbf{h} = \mathbf{H}/M_0$ ;  
 $\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 \cos(\omega t + \chi)$  – внешнее переменное магнитное поле с частотой  $\omega$  и сдвигом фазы  $\chi$ ;  
 $w_{me}(\mathbf{l})$  – плотность энергии магнитоэлектрического взаимодействия.

Направим внешнее электрическое поле  $\mathbf{E}(t) = E_y \cos(\omega t)$  вдоль пироэлектрической оси. Так как  $E_y$  преобразуется по единичному представлению пироэлектрического класса  $C_{2v}$ , то  $w_{me}(\mathbf{l})$  имеет ту же конструкцию, что и плотность энергии магнитной анизотропии, но с другими феноменологическими константами:

$$w_{me}(\mathbf{l}) = E_y(t) \cdot \left( \frac{b_1}{2} l_z^2 + \frac{b_2}{2} l_y^2 \right), \quad (2)$$

где  $b_1$  и  $b_2$  – константы магнитоэлектрического взаимодействия.

Динамическое торможение ДГ, обусловленное различными диссипативными процессами будем учитывать с помощью диссипативной функции  $F$

$$F = \frac{\lambda M_0}{2g} \dot{\mathbf{l}}^2, \quad (3)$$

где  $\lambda$  – константа затухания Гильберта.

При описании динамики намагниченности удобно перейти в сферическую систему координат, считая, что  $\mathbf{l}^2 = 1$ :

$$l_x = \sin \theta \cos \varphi, \quad l_y = \cos \theta, \quad l_z = \sin \theta \sin \varphi. \quad (4)$$

Из плотности функции Лагранжа (1) с учетом параметризации (4) получим уравнения движения для угловых переменных  $\theta$  и  $\varphi$  с учетом релаксационных слагаемых:

$$\begin{aligned} & \alpha \left( \Delta \theta - \frac{1}{c^2} \ddot{\theta} \right) + \sin \theta \cos \theta \left[ \alpha \left( \frac{1}{c^2} (\dot{\varphi})^2 - (\nabla \varphi)^2 \right) + (\tilde{\beta}_2 + b_2 E_y) - \right. \\ & \left. - (\beta_1 + b_1 E_y) \sin^2 \varphi \right] - \frac{4}{\delta} ((h_x \cos \varphi + h_z \sin \varphi) \sin \theta + h_y \cos \theta) + \\ & (h_x \cos \theta \cos \varphi - h_y \sin \theta + h_z \cos \theta \sin \varphi) + \frac{2d}{\delta} \cos \theta (h_x \sin \varphi - h_z \cos \varphi) + \\ & + \frac{4}{\delta g M_0} [\dot{h}_x \sin \varphi - \dot{h}_z \cos \varphi + h_y \dot{\varphi} \sin 2\theta + 2\dot{\varphi} \sin^2 \theta (h_z \sin \varphi + h_x \cos \varphi)] = \frac{\lambda}{g M_0} \dot{\theta}, \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} & \alpha \nabla ((\nabla \varphi) \sin^2 \theta) - \frac{\alpha}{c^2} \frac{d}{dt} (\dot{\varphi} \cdot \sin^2 \theta) - (\beta_1 + b_1 E_y) \sin^2 \theta \sin \varphi \cos \varphi + \\ & + \frac{4}{\delta} [(h_x \cos \varphi + h_z \sin \varphi) \sin \theta + h_y \cos \theta] (h_z \cos \varphi - h_x \sin \varphi) \sin \theta + \\ & + \frac{2d}{\delta} (h_x \cos \varphi + h_z \sin \varphi) \sin \theta + \frac{4}{\delta g M_0} [\dot{h}_x \cos \varphi + \dot{h}_z \sin \varphi] \sin \theta \cos \theta - \\ & - \dot{h}_y \sin^2 \theta - h_y \dot{\theta} \sin 2\theta - 2\dot{\theta} \sin^2 \theta (h_z \sin \varphi + h_x \cos \varphi)] = \frac{\lambda}{g M_0} \dot{\varphi} \sin^2 \theta. \end{aligned} \quad (6)$$

Будем считать, что  $\beta_1 > \tilde{\beta}_2 > 0$ , в этом случае в СФМ устойчивой является ДГ **аб**-типа, этой ДГ соответствует значение  $\varphi = \varphi_0 = 0$ , а переменная  $\theta = \theta_0$  удовлетворяет уравнению

$$\alpha \theta_0'' + \tilde{\beta}_2 \sin \theta_0 \cos \theta_0 = 0, \quad (7)$$

и граничным условиям  $\theta_0(\pm\infty) = \pm\pi/2$ . Мы считаем распределение неоднородным вдоль оси  $Y$  (штрих обозначает дифференцирование по этой переменной).

Решение уравнения (7), описывающее статические 180-градусные ДГ, имеет вид

$$\theta'_0 = \cos \theta_0(y)/y_0 = 1/(y_0 \operatorname{ch} y/y_0), \quad \sin \theta_0(y) = \operatorname{th} y/y_0, \quad (8)$$

где  $y_0 = \sqrt{\alpha/\tilde{\beta}_2}$  – толщина ДГ.

Для описания нелинейной макроскопической динамики ДГ воспользуемся одной из версий теории возмущений для солитонов [8–10]. Введем коллективную переменную  $Y(t)$  как координату центра ДГ, производная от которой представляет собой мгновенную скорость ДГ  $V(t) = \dot{Y}(t)$ . Скорость дрейфа ДГ при этом определяется как среднее значение мгновенной скорости по периоду колебаний  $V_{dr} = \bar{V}(t)$ . Считая амплитуды электрического  $E_y$  и магнитного  $\mathbf{h}$  полей малым параметром, представим функции  $\theta(y, t)$ ,  $\varphi(y, t)$  и  $V(y, t)$  в виде рядов по степеням амплитуды:

$$\begin{cases} \theta(y, t) = \theta_0(\xi) + \theta_1(\xi, t) + \theta_2(\xi, t) + \dots, \\ \varphi(y, t) = \varphi_1(\xi, t) + \varphi_2(\xi, t) + \dots, \\ V = V_1(t) + V_2(t) + \dots, \end{cases} \quad (9)$$

где  $\xi = y - Y(t)$ ; индексы  $n = 1, 2, \dots$  указывают на порядок малости величины относительно амплитуды поля  $\theta_n$ ,  $\varphi_n$ ,  $V_n \sim h^n$ ; функция  $\theta_0(\xi)$ , описывающая движение неискаженной ДГ. Функции высших порядков  $\theta_n(\xi, t)$  и  $\varphi_n(\xi, t)$ , ( $n = 1, 2, \dots$ ) описывают искажение формы ДГ.

Подставляя разложения (9) в уравнения (5)–(6), выделим члены различного порядка малости. Очевидно, в нулевом приближении мы получим уравнение (7), которое описывает покояющуюся ДГ **ab**-типа. Из условия отсутствия амплитуды голдстоуновской моды [9–11] в решениях уравнений первого и второго порядка теории возмущений получаем уравнения для определения скорости ДГ при колебательном и дрейфовом режимах движения, соответственно.

Особенности колебательного движения ДГ обусловлены тем, что электрическое поле в линейном по полю приближении не вызывает движения ДГ **ab**-типа. Амплитуда скорости колебательного движения ДГ определяется выражением:

$$V_1 = (y_0 g M_0 h_{0z}/2) \cdot \sqrt{(d g M_0)^2 + (\pi \omega)^2} / (\omega^2 + \omega_r^2), \quad (10)$$

где  $\omega_r = \lambda \delta g M_0 / 4$  – характеристическая релаксационная частота.

Скорость дрейфа ДГ имеет вид [9]:

$$V_{dr} = \nu_0 [A_1(\omega; \chi) + D_1(\omega; \chi)] H_{0x} H_{0y} + \tilde{\nu}_0 [A_2(\omega; \chi_z) + D_2(\omega; \chi_z)] H_{0z} E_{0y}, \quad (11)$$

где  $\nu_0 = g^2 y_0 / \omega_r$  и  $\tilde{\nu}_0 = \nu_0 \cdot b_2 / \tilde{\beta}_2$  – подвижности ДГ,

$\chi = \chi_x - \chi_y$  – относительный сдвиг фаз. Слагаемые первого типа  $D_1(\omega; \chi)$  и  $D_2(\omega; \chi_z)$  обусловлены взаимодействием Дзялошинского, а второго типа  $A_1(\omega; \chi)$  и  $A_2(\omega; \chi_z)$  присутствуют и в чистом антиферромагнетике.

При анализе выражения (11) установлено, что при наличии чисто магнитного поля в плоскости XY наибольший эффект дрейфа ( $V_{dr} \approx 2,3$  м/с при  $H_{0x} = H_{0y} = 1$  Э) обусловлен взаимодействием Дзялошинского. Слагаемое  $D_1(\omega; \chi)$  принимает наибольшее значение в окрестности резонансной частоты  $\omega_1 \sqrt{\sigma+1}$  при  $\chi = 0$  ( $\omega_1 = c/y_0 = g M_0 \sqrt{\tilde{\beta}_2 \delta} / 2$  – частота активации нижней ветви объемных спиновых волн,  $\sigma = (\beta_1 - \tilde{\beta}_2) / \tilde{\beta}_2$ ). Максимальный вклад в скорость дрейфа за счет  $H_{0z} E_{0y}$  обеспечивается слагаемым  $A_2(\omega; \chi_z)$ . Вблизи резонансной частоты  $\omega = \omega_1$  при  $H_{0z} = 10$  Э,  $E_{0y} = 0,1$  ед. СГСЕ и  $\chi = \pi/2$  скорость дрейфа может достигать 4 м/с.

## КВАДРАТИЧНОЕ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Рассмотрим теперь поведение в электрическом и магнитном полях ДГ **ab**-типа в мультиферроике с квадратичным МЭВ. Для описания мультиферроика с квадратичным МЭВ будем использовать плотность функции Лагранжа (1) и диссипативную функцию (3). В этом случае плотность магнитоэлектрической энергии будет иметь вид

$$\begin{aligned} w_{me}(I) = & \frac{1}{2} [(b_1 E_x^2 + b_2 E_y^2 + b_3 E_z^2) I_x^2 + (b_4 E_x^2 + b_5 E_y^2 + b_6 E_z^2) I_y^2 + \\ & + (b_7 E_x^2 + b_8 E_y^2 + b_9 E_z^2) I_z^2 + b_{10} E_y E_z I_y I_z + b_{11} E_x E_z I_x I_z + b_{12} E_x E_y I_x I_y], \end{aligned} \quad (12)$$

здесь  $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 + \mathbf{e}$ ,  $\mathbf{E}_0$  – постоянное электрическое поле,  
 $\mathbf{e}$  – переменное электрическое поле.

Уравнения Ландау-Лифшица в этом случае имеют вид подобный (5)–(6), но с другим вкладом от слагаемых, которые описывают квадратичное МЭВ (12). Для решения этих уравнений также используется версия теории возмущения, связанная с ведением коллективной переменной  $Y(t)$ . Переменные поля  $\mathbf{h}$  и  $\mathbf{e}$  считаются малыми, постоянное электрическое поле может быть произвольным и малым не считается. Уравнения Ландау-Лифшица решаются в предположении малости констант МЭВ ( $b_i/\tilde{\beta}_2 \ll 1$ ). В первом порядке теории возмущений получено выражение для скорости колебания ДГ, совпадающее с (10).

При анализе выражения для скорости дрейфа ДГ ограничимся случаем, когда постоянное электрическое поле направлено вдоль легкой оси, то есть  $\mathbf{E}_0 = (E_{0x}, 0, 0)$ . Тогда выражение для скорости дрейфа ДГ принимает вид [10]:

$$\begin{aligned} V_{dr} = & v_0[A_1(\omega; \chi) + D_1(\omega; \chi)]H_{0x}H_{0y} + v_0[A_3(\omega; \chi) + D_3(\omega; \chi)]E_{0x}e_{0x}H_{0z} + \\ & + v_0[A_4(\omega; \chi) + D_4(\omega; \chi)]E_{0x}e_{0z}H_{0x} + v_0A_5(\omega; \chi)E_{0x}^2e_{0x}e_{0y}. \end{aligned} \quad (13)$$

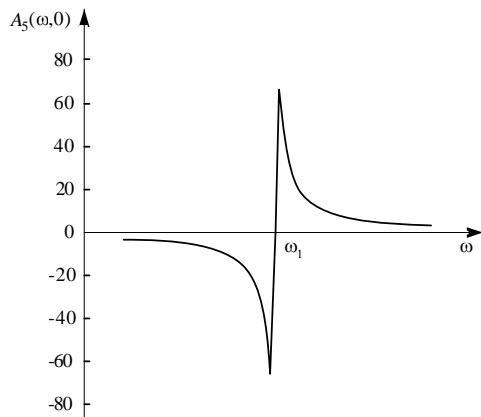
Слагаемые  $A_1(\omega; \chi)$  и  $D_1(\omega; \chi)$  описывают вклад в скорость дрейфа ДГ за счет чисто магнитного поля в плоскости XY и совпадают с соответствующими слагаемыми в (11).

Все дальнейшие оценки проведены для иттриевого ортоферрита YFeO<sub>3</sub> в полях  $H_{0i} = 1$  Э,  $E_{0x} = 5$  ед. СГСЕ и  $e_{0x} = e_{0y} = 0,1$  ед. СГСЕ. Следует отметить, что критерий малости амплитуды в теории возмущений остается справедливым и при  $H_{0i} = 10$  Э:  $h_{0i} = H_{0i}/M_0 \ll 1$ . В этом случае значение скорости дрейфа ДГ может возрасти на порядок.

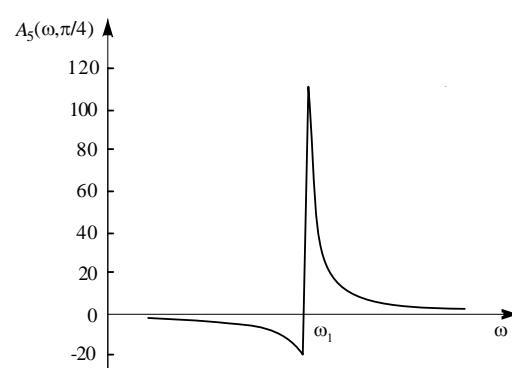
Слагаемые  $A_3(\omega; \chi)$  и  $D_3(\omega; \chi)$  имеют зависимость от частоты аналогичную  $A_2(\omega; \chi_z)$  и  $D_2(\omega; \chi_z)$ . Вклад слагаемого  $D_3(\omega; \chi)$  в скорость дрейфа значительно меньше, чем  $A_3(\omega; \chi)$ . Наибольший вклад в скорость дрейфа от слагаемого  $A_3(\omega; \chi)$  достигается вблизи резонансной частоты  $\omega = \omega_1$  при относительном сдвиге фаз  $\chi = 0$  и составляет 81 см/с.

Частотная зависимость слагаемого  $A_4(\omega; \chi)$  имеет такой же характер, как и рассмотренные выше. Наибольшая скорость дрейфа достигается при  $\chi = 0$  на резонансной частоте  $\omega = \sqrt{\sigma} \cdot \omega_1$  и составляет 17 см/с. На частотной зависимости функции  $D_4(\omega; \chi)$  наблюдаются две резонансные частоты:  $\omega = \sqrt{\sigma} \cdot \omega_1$  и  $\omega = \sqrt{\sigma+1} \cdot \omega_1$ . Максимального значения скорость дрейфа достигает при  $\chi = \pi/2$  и составляет 19 и 4 см/с, соответственно вблизи каждой из резонансных частот.

Особо отметим слагаемое  $A_5(\omega; \chi)$ , которое обеспечивает дрейф ДГ в чисто электрическом поле. Его зависимость от частоты электрического поля при различных значениях сдвига фаз представлена на рисунках 1–3. Наибольший вклад в скорость дрейфа наблюдается при  $\chi = \pi/2$  вблизи частоты  $\omega_1$ , причем  $A_5(\omega_1; \pi/2) \approx 131$  Э<sup>2</sup>, что обеспечивает значение скорости дрейфа ДГ в 13,5 см/с.



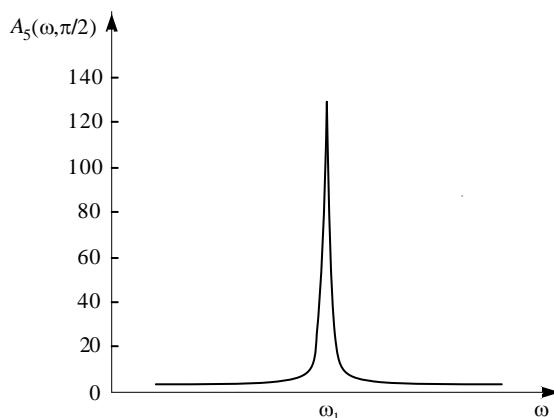
**Рисунок 1** – Зависимость от частоты  $A_5(\omega; \chi)$  от частоты при значениях сдвига фаз  $\chi = 0$  (1).



**Рисунок 2** – Зависимость от частоты  $A_5(\omega; \chi)$  от частоты при значениях сдвига фаз  $\chi = \pi/4$  (2).

## ВЫВОДЫ

Исследована нелинейная динамика ДГ **аб**-типа в мультиферроиках, обладающих линейным и квадратичным магнитоэлектрическим взаимодействием, во внешних переменных полях. Установлено, что в этих материалах электрическое поле не влияет на характер колебательного движения, но оказывает влияние на поступательное движение ДГ.



**Рисунок 3** – Зависимость от частоты  $A_5(\omega; \chi)$  от частоты при значениях сдвига фаз  $\chi = \pi/2$  (3).

Показано, что скорость дрейфа ДГ формируется слагаемыми двух типов: одно из них обусловлено взаимодействием Дзялошинского, другое имеет антиферромагнитное происхождение. Слагаемые первого типа обеспечивают наибольший вклад в скорость поступательного движения в переменном магнитном поле, а слагаемые второго типа – в остальных случаях.

Дрейфовое движение ДГ может быть вызвано: переменным чисто электрическим полем, ориентированным вдоль легкой и средней осей магнетика *при наличии постоянного электрического поля вдоль легкой оси*; скрещенными переменными электрическим и магнитным полями; переменным магнитным полем, ориентированным вдоль легкой и средней осей магнетика. Дрейф ДГ **ab**-типа в чисто электрическом поле возможен только в мультиферроиках с квадратичным магнитоэлектрическим взаимодействием.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Пятаков, А. П. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики [Текст] / А. П. Пятаков, А. К. Звездин // УФН. – 2012. – Т. 182, № 6. – С. 593–620.
- Соболева, Т. К. Нелинейная динамика доменных границ в условиях фазового перехода типа Морина в ромбических сегнетомагнетиках [Текст] / Т. К. Соболева, Е. П. Стефановский, А. Л. Сукстанский // ФТГ. – 1984. – Т. 26, № 9. – С. 2725–2728.
- Dzyaloshinskii, I. Magnetoelectricity in ferromagnets [Текст] / I. Dzyaloshinskii // Europhysics Letters. – 2008. – V. 83. – P. 67001-1–67001-2.
- Шамсутдинов, М. А. Структура и динамика доменной стенки в ферромагнетике с неоднородным магнитоэлектрическим взаимодействием [Текст] / М. А. Шамсутдинов, А. Т. Харисов, Ю. Е. Nikolaev // ФММ. – 2011. – Т. 111, № 5. – С. 472–479.
- Room temperature magnetoelectric control of micromagnetic structure in iron garnet films [Текст] / A. S. Logginov, G. A. Meshkov, A. V. Nikolaev [et al.] // Applied physics letters. – 2008. – V. 93. – P. 182510-1–182510-3.
- Time-resolved imaging of magnetoelectric switching in multiferroic MnWO<sub>4</sub> [Текст] / T. Hoffmann, P. Thielen, P. Becker [et al.] // Phys. Rev. B. – 2011. – V. 84, № 18. – P. 184404–184410.
- Баръяхтар, В. Г. Нелинейные волны намагниченности и динамика доменных границ в слабых ферромагнетиках [Текст] / В. Г. Баръяхтар, Б. А. Иванов, А. Л. Сукстанский // ЖЭТФ. – 1980. – Т. 78, № 5. – С. 1509–1523.
- Баръяхтар, В. Г. Дрейф доменных границ в осциллирующем магнитном поле [Текст] / В. Г. Баръяхтар, Ю. И. Горобец, С. И. Денисов // ЖЭТФ. – 1990. – Т. 98, № 4. – С. 1345–1353.
- Gerasimchuk, V. S. Induced motion of domain walls in multiferroics [Текст] / V. S. Gerasimchuk, A. A. Shitov // Journal of Phys.: Condensed Matter. – 2009. – V. 21, № 17. – Art. 176003. – P. 1–6.
- Gerasimchuk, V. S. Induced motion of domain walls in multiferroics with quadratic interaction multiferroics [Текст] / V. S. Gerasimchuk, A. A. Shitov // JMMM. – 2013. – V. 344. – P. 124–128.
- Раджараман, Р. Солитоны и инстантоны в квантовой теории поля [Текст] / Р. Раджараман. – М. : Мир, 1985. – 408 с.

Получено 06.06.2013

А. А. ШИТОВ<sup>a</sup>, В. С. ГЕРАСИМЧУК<sup>b</sup>  
РУХ ДОМЕННИХ МЕЖ У МУЛЬТИФЕРОЇКАХ

<sup>a</sup> Донбаська національна академія будівництва і архітектури, <sup>b</sup> Національний технічний університет України «КПІ»

В роботі проводяться теоретичні дослідження впливу змінних електричних і магнітних полів на динаміку доменних меж (ДМ) **ав**-типу в слабких феромагнетиках (СФМ) з лінійною та квадратичною магнітоелектричною взаємодією (МЕВ). Встановлено, що при урахуванні лінійної МЕВ дрейф ДМ можливий лише у чисто магнітному або схрещених електричному та магнітному полях. При урахуванні квадратичної МЕВ, крім зазначених ефектів, стає можливим дрейф ДМ у чисто електричному полі.

**мультифероїки, доменні межі, магнітоелектрична взаємодія, слабкий феромагнетик**

ANATOLY SHITOV<sup>a</sup>, VICTOR GERASIMCHUK<sup>b</sup>  
MOTION OF DOMAIN WALLS IN MULTIFERROICS

<sup>a</sup> Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture, <sup>b</sup> National Technical University of Ukraine «Kyiv Polytechnic Institute»

We theoretically study the influence of alternating magnetic and electrical fields on the dynamics of **ab**-type domain walls (DW) in weak ferromagnetism (WFM) with linear or quadratic magneto electric interaction (MEI). It has been carried out that at the accounting of linear MEI the drift of DW is possible only in a pure magnetic or crossed electric and magnetic fields. At the accounting of square MEI the drift of DW in pure electric field becomes possible besides the mentioned effects.

**multiferroics, domain walls, magnetoelectric interaction, weak ferromagnet**

**Шитов Анатолій Анатолійович** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри вищої та прикладної математики і інформатики Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: фізика магнітних явищ, магнітні доменні структури, доменні межі, теорія збурень.

**Герасимчук Віктор Семенович** – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри математичної фізики національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут». Наукові інтереси: нелінійна фізика, фізика магнітних явищ, магнітні доменні структури, доменні межі, нелінійні збудження, солітоны, асимптотичні методи, теорія збурень.

**Шитов Анатолий Анатольевич** – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры высшей и прикладной математики и информатики Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: физика магнитных явлений, магнитные доменные структуры, доменные границы, теория возбуждений.

**Герасимчук Виктор Семенович** – доктор физико-математических наук, профессор кафедры математической физики национального технического университета Украины «Киевский политехнический институт». Научные интересы: нелинейная физика, физика магнитных явлений, магнитные доменные структуры, доменные границы, нелинейные возбуждения, солитоны, асимптотические методы, теория возбуждений.

**Shitov Anatoly** – PhD (Physical and Mathematical Sciences), Associate professor, Higher and Applied Mathematics and Informatics Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: physics of the magnetic phenomena, magnetic domain structures, domain walls, the perturbation theory.

**Gerasimchuk Victor** – Doctor of Physical and Mathematical Sciences, professor, Mathematical Physics Department, National Technical University of Ukraine «Kyiv Polytechnic Institute». Scientific interests: nonlinear physics, physics of the magnetic phenomena, magnetic domain structures, domain walls, nonlinear excitation, solitons, asymptotic methods, the perturbation.

УДК 621.714.122-426:620.178.4/.6

**В. И. АЛИМОВ<sup>a</sup>, А. И. МАКСАКОВ<sup>b</sup>, О. В. ПУШКИНА<sup>a</sup>, Д. В. ПОНОМАРЕНКО<sup>a</sup>**  
<sup>a</sup>ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», <sup>b</sup>НПО «ДОНИКС»

## **ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СВАРОЧНОЙ ПРОВОЛОКИ**

В работе проведено сравнение качества сварочных проволок диам. 1,2–1,6 мм из сталей с марганцем и кремнием национальных производителей и шведской компании ESAB. Производили ускоренную оценку коррозионной устойчивости к кислой среде; величину удельного электросопротивления оценивали четырехзондовым методом; моделировали износ поверхности при подаче проволоки в сварочном аппарате; оценивали скручиваемость двух проволок между собой, её способность к изгибам на 90° до момента поломки, величину прогиба за счет приложенной нагрузки и пружинение, микроструктуру и микротвердость в исходном (потребительском) состоянии и после полного перекристаллизационного отжига, имитирующего процессы послесварочного охлаждения. Установлено, что сварочная проволока национального производства после плазменной обработки обладает ситуационными преимуществами в сравнении с проволокой шведской компании ESAB, обеспечивая в то же время удешевление стоимости сварки.

**сварочная проволока, нестандартные испытания на износ, коррозионная стойкость, электросопротивление, изгиб, пружинение**

### **ФОРМУЛИРОВКА ПРОБЛЕМЫ**

Стальную сварочную проволоку широко используют для сварки и наплавки строительных и машиностроительных металлоконструкций и изделий из углеродистых, легированных и высоколегированных сталей, для производства электродов и для полуавтоматической и аргонно-дуговой сварки, особенно нержавеющих сталей аустенитного класса в среде защитных газов. Важную роль в улучшении качества и технологии сварки играет качество подготовки ее поверхности, в результате чего производители такой проволоки, желающие оставаться конкурентоспособными в условиях рынка, разрабатывают различные способы улучшения поверхности сварочной проволоки при возможном уменьшении затрат на ее производство и обработку.

### **АНАЛИЗ ПОСЛЕДНИХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ПУБЛИКАЦИЙ**

Стальная сварочная проволока занимает 9,8–10,5 % от всего производства отечественной стали [1]. На поверхности такой проволоки не должно быть зазубрин, следов грязи, окалины или пятен масла, для обеспечения чего в последние годы, как сообщается в отечественной и зарубежной литературе, осваивают такие методы обработки поверхности сварочной проволоки, как ультразвуковая [2, 3] и электроискровая [4] очистка, плазменная обработка [5] и несколько необычная очистка при помощи текстильного шнура [6]. Все методы позиционируются как способствующие улучшению качества поверхности готовой сварочной проволоки, обеспечивающей в свою очередь чистоту и прочность сварного шва.

### **ЦЕЛЬ**

Целью данной работы является оценка некоторых нестандартизированных физико-механических свойств сварочной проволоки отечественного производителя в сравнении с проволокой шведской компании ESAB; особенности производства отечественной проволоки связаны с плазменной обработкой поверхности на промышленной установке [7], обеспечивающей не только очистку, но и активацию поверхности проволоки [8].

## ОСНОВНОЙ МАТЕРИАЛ

В таблице 1 приведены характеристики сварочной проволоки для исследований и принятые условные обозначения.

**Таблица 1 – Характеристика проволоки для исследований**

Условное название стали	А	Б	В	Г	Д	Е	Ж	Ш
Диаметр проволоки, мм	1,54	1,25	1,58	1,18	1,2	0,8	1,58	1,2
Примечания	Поверхность обработана плазмой			Сталь аустенитного класса		Омедненная поверхность	То же	Изготовитель – ESAB

Вначале проводили визуально-тактильный осмотр и многократное измерение диаметров по длине отрезков проволоки. Затем определяли величину удельного электросопротивления с помощью моста Р4833. Для этого определяли длину, диаметр и величину электрического сопротивления каждого образца, после чего рассчитывали удельное электрическое сопротивление.

Далее проводили испытания проволоки на износ. Предварительно измеряли массу и диаметры образцов, а также их длину, после чего к грузу массой 100 г прикрепляли наждачную бумагу зернистостью 400 и в течение 30 минут истирали поверхность проволоки. Путь истирания составил 231 м. После этого снова измеряли массу и диаметры. Результатирующий износ рассчитывали по формулам:

$$\frac{\Delta l}{S \cdot l \cdot \tau}, \frac{\Delta m}{S \cdot l \cdot \tau}, \quad (1)$$

где  $\Delta l$  – высота сечения проволоки после износа, мм;

$\Delta m$  – разница между исходной массой и массой проволоки после износа, г;

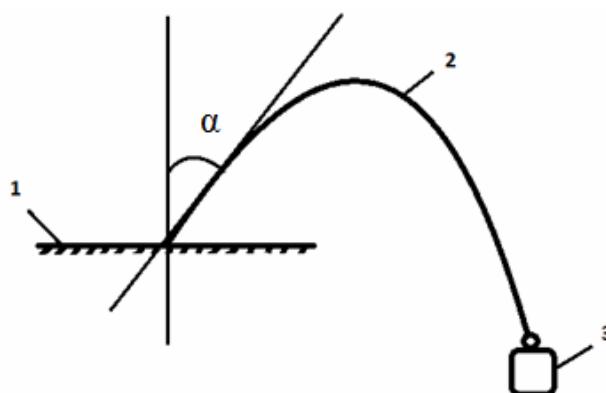
$S$  – исходная площадь сечения проволоки,  $\text{мм}^2$ ;

$l$  – путь истирания, м;

$\tau$  – время истирания, ч.

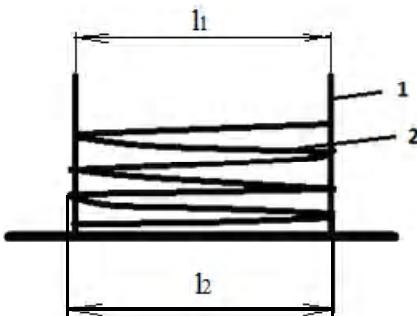
Для исследования пластических свойств брали по 2 образца каждого вида проволоки одинаковой длины и скручивали между собой, а затем раскручивали до исходного состояния. В процессе раскручивания оба образца разрушились, поэтому в дальнейшем образцы подвергали двухстороннему погибу.

Для определения упругих свойств брали образцы длиной 420 мм и подвешивали груз, как показано на рисунке 1. Угол прогиба рассчитывали с помощью программы «Компас».



**Рисунок 1 – Схема определения упругих свойств проволоки: 1 – зажимы; 2 – проволока; 3 – груз.**

Пружинение проволоки изучали путем обматывания каждой из проволок вокруг металлических опор, последующего их снятия и измерения расстояния от изгиба до изгиба (схема опыта приведена на рисунке 2).



**Рисунок 2 – Схема определения пружинения: 1 – опоры; 2 – проволока;  $l_1$  – расстояние между опорами;  $l_2$  – расстояние между витками после снятия проволоки с опор.**

Для исследования коррозионной стойкости отбирали образцы длиной порядка 40 мм, измеряли их массу и диаметр до испытаний и через 5 мин в течение 15 мин после их опускания в 30%-й водный раствор серной кислоты. Стойкость против коррозии определяли по формулам:

$$\frac{\Delta m}{\tau}, \quad \frac{\Delta d}{\tau}, \quad (2)$$

где  $\Delta m$  – разница масс до и после испытания, г;

$\Delta d$  – разница диаметров образцов до и после испытания, мм;

$\tau$  – время проведения испытаний, с.

Также проводили исследование микроструктуры образцов в деформированном состоянии и после термической обработки, в качестве которой выбирали полный перекристаллизационный отжиг. Проволоку из стали «А» и «Ш» помещали в тигель и засыпали карбюризатором, затем помещали в предварительно нагретую до температуры 900 °C муфельную печь на 30 мин, охлаждение образцов производили с печью. После охлаждения изучали микроструктуру, измеряли микротвердость на поперечном и продольном сечениях проволоки, а также измеряли размер зерен феррита и перлита.

При визуально-тактильном осмотре установлено, что проволока из стали «А» имеет более гладкую поверхность и отражательную способность, чем из стали «Ш». Выявлено, что сталь отечественного производства имеет более гладкую поверхность и отражательную способность, чем сталь шведской компании. Также при увеличении поверхности ( $\times 400$ ) наглядно видно, что количество царапин и неровностей меньше у проволоки отечественного производства.

В таблице 2 приведены значения и частота повторяемости диаметров проволоки, выраженные в натуральных величинах и в процентах. Измерение диаметров показало наибольший разброс значений у проволоки шведской компании по сравнению с образцами проволоки остальных изученных марок.

**Таблица 2 – Значения диаметров и их повторяемость**

Сталь	А			III				
	d, мм	1,55	1,6	1,65	1,2	1,25	1,3	1,35
Кол-во замеров с диаметром d		19	96	6	37	110	14	13
Частота повторения d, %		15,7	79,34	4,96	21,26	63,22	8,05	7,47
Сталь	Б		В			Г		
d, мм	1,2	1,25	1,55	1,6	1,6	1,2	1,25	
Кол-во замеров с диаметром d		11	39	7	43	47	3	
Частота повторения d, %		22	78	14	86	94	6	
Сталь	Д		Е			Ж		
d, мм	1,25	1,3	0,8	0,85	1,65	1,65	1,7	
Кол-во замеров с диаметром d		30	20	21	29	30	20	
Частота повторения d, %		60	40	42	58	60	40	

Исходя из расчетных данных (табл. 3), можно сделать вывод, что удельное электрическое сопротивление у проволоки из стали «Ш» несколько больше, чем из стали «А». Проволока из стали «А» имеет наименьшее сопротивление из ряда рассмотренных образцов, что говорит в пользу ее лучшей свариваемости.

**Таблица 3 – Удельное электросопротивление проволок**

Сталь	А	Б	В	Г	Д	Е	Ж	Ш
Удельное электросопротивление, Ом·м, $10^{-8}$	28,91	32,04	31,05	79,12	29,57	29,44	89,26	30,12

Видно (табл. 4), что сталь «А» сопротивляется износу в 2 раза эффективнее стали «Ш», что свидетельствует о большей прочности поверхности проволоки, обработанной по технологии национального производителя.

**Таблица 4 – Результаты испытаний образцов проволоки на износ**

Сталь	$\frac{\Delta l}{S \cdot l \cdot \tau}$ , мм/(мм <sup>2</sup> ·м·ч)	$\frac{\Delta m}{S \cdot l \cdot \tau}$ , г/(мм <sup>2</sup> ·м·ч)
А	34,21	12,93
Ш	73,72	16,07

Изучение перегибов на 90° привело к излому проволоки из стали «Ш» после четырех перегибов, из стали «А» – после пяти, что свидетельствует о несколько более высоких пластических свойствах стали «А» после плазменной обработки поверхности. Подобные результаты получены при расчете упругих свойств (табл. 5) – проволока из стали «А» проявляет наибольшую упругость из всех рассмотренных образцов.

**Таблица 5 – Данные по расчету упругих свойств**

Сталь	А	Б	В	Г	Д	Е	Ж	Ш
Угол прогиба $\alpha$ , °	12	14	24	15	18	31	26	19

Изучение пружинения (табл. 6) показало близкий уровень значений для всех изученных образцов, проволока из сталей «А» и «Ш» по данному свойству не имеют преимуществ перед другими изученными сталью.

**Таблица 6 – Экспериментальные данные оценки пружинения**

Сталь	А	Б	В	Г	Д	Е	Ж	Ш
Расстояние между опорами $l_1$ , см	3,9	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
Расстояние между изгибами $l_2$ , см	4,2	3,8	3,6	3,5	3,8	3,8	3,8	3,5
$\Delta l = l_2 - l_1$ , см	0,3	0,3	0,1	0	0,3	0,3	0,3	0

Как видно (табл. 7), в течение первых 5 мин выдержки в кислой коррозионноактивной среде изменение массы сталей «А» и «Ш» имеет близкие значения и на порядок ниже значений, полученных для других исследованных образцов. Однако в итоге через 15 мин выдержки уменьшение массы стали «Ш» выросло в 4 раза, в то время как для стали «А» осталось практически неизменным.

Следует отметить, что после полного перекристаллизационного отжига в структуре шведской проволоки наблюдаются (рис. 3–4, табл. 8) неравноосные зерна, а у отечественной – преимущественно вытянутые; в связи с этим микротвердость у зарубежной проволоки при отжиге снижается интенсивнее (табл. 9).

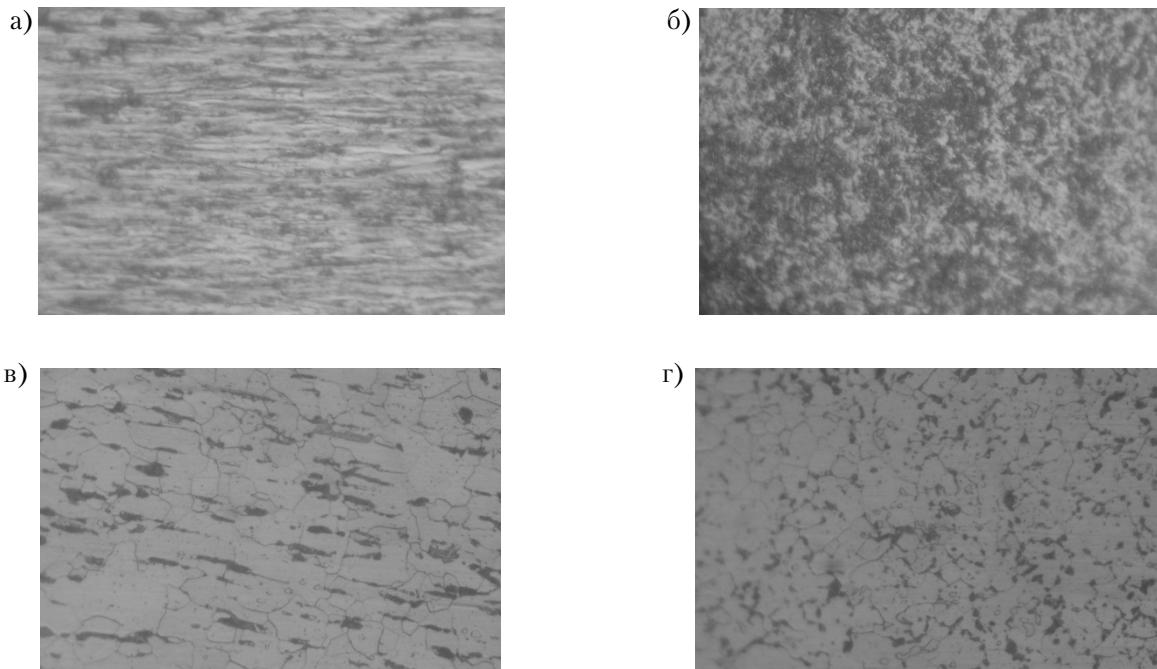
## ВЫВОДЫ

1. Нестандартные методы сравнительной оценки качества различных химсоставов и диаметров сварочной проволоки дают положительные результаты, отражающие ее технологические и потребительские свойства, являясь относительно нетрудоемкими и малозатратными.

**Таблица 7 – Результаты измерений изменения массы и диаметра проволоки до и после выдержки в кислотной среде \***

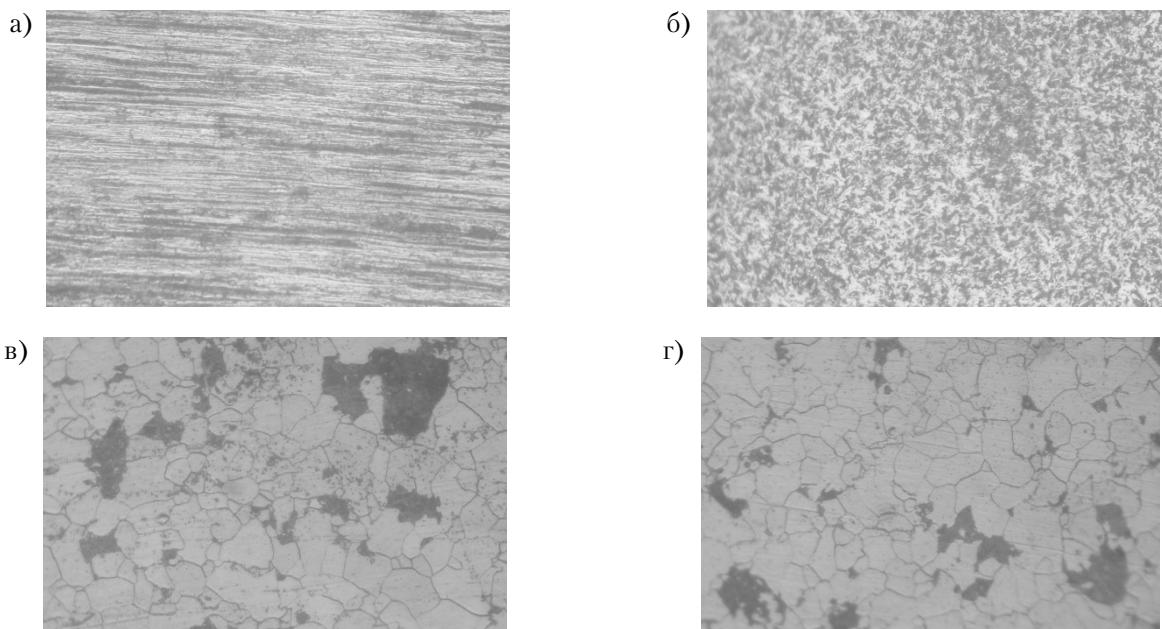
Сталь Время выдержки \	А	Б	В	Г	Д	Е	Ж	Ш
0	–	–	–	–	–	–	–	–
5	$\frac{-0,7}{0,005}$	$\frac{-8,5}{0,2 \times 10^{-3}}$	$\frac{-7,8}{0,2 \times 10^{-3}}$	<u>1,3</u>	<u>1,5</u>	<u>2,2</u>	<u>-6,8</u>	$\frac{-1}{0,01}$
10	$\frac{-2}{0,01}$	$\frac{-1,3}{0,2 \times 10^{-3}}$	<u>-4,7</u> —	$\frac{-1,8}{0,2 \times 10^{-3}}$	$\frac{-3}{0,2 \times 10^{-3}}$	<u>-0,7</u> —	<u>-7,5</u> —	<u>-6</u> —
15	$\frac{-1}{0,005}$	<u>-4,1</u> —	<u>-8,2</u> —	<u>-2,2</u> —	<u>-0,3</u> —	<u>-1,3</u> —	<u>-8,5</u> —	<u>-5</u> —
За 15	$\frac{-1}{6,7 \times 10^{-3}}$	$\frac{-4,6}{0,1 \times 10^{-3}}$	$\frac{-7}{0,1 \times 10^{-3}}$	$\frac{-0,9}{0,1 \times 10^{-3}}$	$\frac{-0,6}{0,1 \times 10^{-3}}$	<u>0,06</u> —	<u>-7,6</u> —	$\frac{-4}{3,3 \times 10^{-3}}$

\* Примечание: В числителе приведены значения  $\Delta m/\tau, \times 10^{-6}$ , г/с; в знаменателе –  $\Delta d/\tau$ , мм/с.

**Рисунок 3 – Микроструктуры проволоки из стали «А» в исходном состоянии (продольное (а) и поперечное (б) сечения) и после отжига (продольное (в) и поперечное (г) сечения), ×450.****Таблица 8 – Размеры поперечника зерен структурных составляющих \***

Сталь		А			Ш		
Сечение	структура	min	max	среднее	min	max	среднее
Продольное	феррит	3,81	27,51	11,97	1,94	30,18	9,86
	перлит	2,15	17,61	9,36	7,08	49,79	18,3
Поперечное	феррит	4,82	29,16	11,51	3,43	30,16	12,34
	перлит	3,14	19,51	7,05	4,96	33,43	14,38

\* Примечание: Все размеры представлены в мкм.



**Рисунок 4 – Микроструктуры проволоки из стали «Ш» в исходном состоянии (продольное (а) и поперечное (б) сечения) и после отжига (продольное (в) и поперечное (г) сечения), ×450.**

**Таблица 9 – Результаты измерений микротвердости (Н/мм<sup>2</sup>)**

Состояние	До отжига		После отжига	
	Сталь	А	Ш	А
Среднее значение ± ошибка		1 659±106	2 701±132	1 346±80
				1 443±194

2. Проведенные испытания, описанными в работе методами дают основания считать, что сварочная проволока отечественного производства после плазменной обработки обладает ситуационными преимуществами в сравнении с проволокой шведской компании ESAB, обеспечивая в то же время удешевление стоимости сварки.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Мировое производство стальной проволоки. Анализ [Электронный ресурс] / Информационный портал о металлах, метизной промышленности и метизном рынке // Ассоциация Росметиз. – Режим доступа : <http://www.rosmetiz.ru/index.php?section=13&id=293>.
- Освоение технологии производства сварочной проволоки с ультразвуковой очисткой поверхности от остатков технологической смазки [Текст] / М. И. Махнев, Л. Ф. Жаров, Н. М. Лебедев и др. // Сталь. – 2010. – № 7. – С. 93-95.
- Using ultrasonic treatment in the cleaning of the surface of filler wires for argon-shielded arc welding [Текст] / G. V. Dubinin, M. V. Mishin, V. Yu. Khanygin [et al.] // Welding International. – 2013. – Vol. 27, № 5. – P. 381–383.
- Электроискровая очистка поверхности стали 08Г2С [Текст] / Ю. П. Егоров, М. В. Журавлев, Г. Е. Ремнев и др. // Известия ТПУ. – 2012. – Т. 320, № 2. – С. 63–67.
- Пат. 2347010 Российская Федерация, МПК C 23 F 4/00, C 23 C 4/02, C 23 C 14/02, C 23 G 1/00 (2006.01). Способ электродуговой очистки поверхности металлических изделий [Текст] / Никитина Е. Е. ; заявитель Никитина Е. Е. ; патентообладатель Закрытое акционерное общество «Петроплазма». – № 2007107061/02 ; заявл. 19.02.2007 ; опубл. 27.08.2008, Бюл. № 5. – 6 с.
- A Novel Method for Preparing Welding Wire Surfaces [Текст] / Y. G. Boockmann, K. Boockmann, R. Fichtner [et al.] // Welding Journal. – 2008. – № 9. – P. 26–30.
- Пат. 91246 Российская федерация, МПК H05B7/08, C21D1/44 (2006.01). Установка для плазменной обработки проволоки в потоке [Текст] / Максаков А. И., Алимов В. И., Кияев В. Н. и др. – № 2009131635/22 ; заявл. 20.08.2009 ; опубл. 21.01.2010, Бюл. № 3. – 4 с. : ил.
- Пат. на кор. модель 68476 Україна, МПК C21C14/38 (2006.01). Спосіб активізації поверхні дроту перед нанесенням покриттів [Текст] / Максаков А. І., Алімов В. І., Максакова А. А. и др. – № 2011 11011 ; заявл. 14.09.2011 ; опубл. 26.03.2012, Бюл. № 6. – 2 с.

Получено 07.05.2013

В. І. АЛІМОВ<sup>a</sup>, А. І. МАКСАКОВ<sup>b</sup>, О. В. ПУШКІНА<sup>a</sup>, Д. В. ПОНОМАРЕНКО<sup>a</sup>  
ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЗВАРЮВАЛЬНОГО ДРОТУ  
<sup>a</sup>ДВНЗ «Донецький національний технічний університет», <sup>b</sup>НВО «ДОНІКС»

У роботі проведено порівняння якості зразків дротів діам. 1,2–1,6 мм із сталей з марганцем і кремнієм національних виробників у порівнянні з якістю дроту шведської компанії ESAB. Досліджували корозійну стійкість в 30%-му водному розчині сірчаної кислоти; величину питомого електроопору оцінювали чотиризондовим методом; крім того, вивчали знос поверхні, скручуваність двох дротів між собою, перегин на 90° до моменту злому, прогин за рахунок доданої маси і пружинення, мікроструктуру і мікротвердість у вихідному стані і після повного перекристалізаційного відпалау, що імітує процеси післязварювального охолодження. Встановлено, що зварювальний дріт вітчизняного виробництва після плазмового оброблення має ситуаційні переваги в порівнянні з дротом шведської компанії ESAB, забезпечуючи в той же час здешевлення вартості зварювання.

**зварювальний дріт, нестандартні випробування на знос, корозійна стійкість, електроопір, вигин, пружинення**

VALERIY ALIMOV<sup>a</sup>, ANATOLIY MAKSAKOV<sup>b</sup>, OKSANA PUSHKINA<sup>a</sup>, DARIA PONOMARENKO<sup>a</sup>

### PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF WELDING WIRE

<sup>a</sup>Donetsk National Technical University, <sup>b</sup>Scientific-Production Association «DONIX»

This paper compares the quality of samples wire dia. 1,2–1,6 mm of steel with manganese and silicon domestic producers as compared to the quality of the wire of the Swedish company ESAB. The corrosion resistance was studied in 30% – aqueous solution of sulfuric acid, the value of the specific electrical resistance was assessed by means of four-terminal method, moreover we studied the wear of the surface, the curl of two wires among themselves, inflection by 90° till breakage, the deflection due to applied weight and spring, microstructure and micro hardness in the initial state and after complete recrystallization annealing, simulating processes of post-weld cooling. It has been carried out that the welding wire of domestic production after the plasma treatment possesses the situational advantages in comparison with the wire of the Swedish company ESAB, ensuring at the same time the reduction of the cost of welding.

**welding wire, non-standard wear tests, corrosion resistance, electrical resistivity, bending, springback**

**Алімов Валерій Іванович** – доктор технічних наук, професор кафедри фізичного матеріалознавства Донецького національного технічного університету, член-кореспондент АГН України. Наукові інтереси: теорія, технологія і устаткування для термічної, хіміко-термічної та термомеханічної обробки металевих виробів, корозія і захист матеріалів, металогенетика, створення й захист об'єктів інтелектуальної власності.

**Максаков Анатолій Іванович** – керівник Запорізького відділення НВО «Донікс». Наукові інтереси: теорія і практика виробництва протяжних виробів, теорія, технологія і устаткування для обробки металовиробів плазмою та іншими ВДЕ, патентний захист технічних рішень.

**Пушкіна Оксана Вікторівна** – аспірант, інженер 1-ої категорії кафедри фізичного матеріалознавства Донецького національного технічного університету. Наукові інтереси: фазово-структурні перетворення при деформаційно-термічній обробці дроту, спадкові зв'язки структури і властивостей деформованих виробів при прямих і зворотних фазово-структурних перетвореннях.

**Пономаренко Дар'я Вікторівна** – магістр кафедри фізичного матеріалознавства Донецького національного технічного університету. Наукові інтереси: критерії оцінки якості протяжних виробів, одержуваних деформаційно-термічним обробленням.

**Алімов Валерій Іванович** – доктор технических наук, профессор кафедры физического материаловедения Донецкого национального технического университета, член-корреспондент АГН Украины. Научные интересы: теория, технология и оборудование для термической, химико-термической и термомеханической обработки металлических изделий, коррозия и защита материалов, металлогенетика, создание и защита объектов интеллектуальной собственности.

**Максаков Анатолий Иванович** – руководитель Запорожского отделения НПО «Доникс». Научные интересы: теория и практика производства протяжённых изделий, теория, технология и оборудование для обработки металлоизделий плазмой и другими ВИЭ, патентная защита технических решений.

**Пушкина Оксана Викторовна** – аспирант, инженер 1-ой категории кафедры физического материаловедения Донецкого национального технического университета. Научные интересы: фазово-структурные превращения при деформационно-термической обработке проволоки, наследственные связи структуры и свойств деформированных изделий при прямых и обратных фазово-структурных превращениях.

**Пономаренко Дарья Викторовна** – магистр кафедры физического материаловедения Донецкого национального технического университета. Научные интересы: критерии оценки качества протяжённых изделий, получаемых деформационно-термической обработкой.

**Alimov Valeriy** – DrEng, Professor, Physical Materials Science Department, Donetsk National Technical University, corresponding member of Academy of Mining Sciences of Ukraine. Scientific interests: theory, technology and equipment for thermal, chemical-thermal and thermo-mechanical treatment of metal products, corrosion protection materials, metal genetics, development and protection intellectual property rights.

**Maksakov Anatoliy** – head of Zaporizhia branch of scientific production association «DONIX». Scientific interests: the theory and practice of production of long products, theory, technology and equipment for metal treatment by plasma and other renewable energy sources, patent protection of technical solutions.

**Pushkina Oksana** – post-graduate, engineer of 1 st cat., Physical Materials Science Department, Donetsk National Technical University. Scientific interests: structural phase transformation during deformation and heat treatment of wire, hereditary connection between the structure and properties of wrought products in the forward and reverse phase-structural transformations.

**Ponomarenko Daria** – Master, Physical Materials Science Department, Donetsk National Technical University. Scientific interests: the criteria for assessing the quality of long products received strain-heat treatment.

УДК 544.31

**А. Н. КОРОГОДСКАЯ, Г. Н. ШАБАНОВА**

Національний техніческий університет «Харківський політехнічний інститут»

## **СТРОЕНИЕ СИСТЕМЫ $SrO-Al_2O_3-Cr_2O_3$ В ОБЛАСТИ СУБСОЛИДУСА**

В статье представлены результаты термодинамических и геометро-топологических расчетов, позволивших установить в трехкомпонентной системе  $SrO-Al_2O_3-Cr_2O_3$  стабильные пары сосуществующих фаз и разбить систему на элементарные политопы. На основании проведенных расчетов обоснован выбор области системы, оптимальной с точки зрения получения огнеупорных коррозионностойких вяжущих материалов.

**трехкомпонентная система, алюминаты стронция, хромит стронция, сосуществующие фазы, геометро-топологические характеристики, субсолидусное строение, огнеупорность**

Огнеупорные неформованные материалы в последние десятилетия все чаще используются в металлургической, химической, нефтеперерабатывающей, энергетической отраслях промышленности. Повышенный интерес к данным материалам вызван широкими технологическими возможностями их применения: создание монолитных бесшовных футеровок сложной конфигурации; возможность вариации вещественного состава, что позволяет регулировать физико-механические и технические свойства готовых изделий в широких пределах; быстрое проведение плановых и аварийных ремонтов высокотемпературных агрегатов с вводом их в эксплуатацию.

Наиболее часто в огнеупорных неформованных материалах в качестве связки используют цементы, обладающие более низкой стоимостью и повышенными технологическими свойствами по сравнению с органическими или другими минеральными связующими. Возможность вариации фазового состава вяжущего материала позволяет добиться матричного сродства с основой заполнителя и наполнителя, что придает готовому материалу повышенную прочность, низкую пористость, огнеупорность, пониженное разупрочнение при высоких температурах, термостойкость, стойкость к воздействию агрессивных сред.

Наиболее распространенным вяжущим для производства огнеупорных неформованных изделий являются глиноземистый и высокоглиноземистый цементы, основу которых составляют алюминаты кальция. Недостатком данных вяжущих материалов является сильный разогрев в начальный период твердения за счет повышенной скорости гидратации алюминатов кальция, а также перекристаллизация высокоосновных гидратных новообразований, приводящих в более поздние сроки твердения к появлению трещин и сбросу прочности до 40 %.

Значительно повысить огнеупорность и коррозионную стойкость вяжущего можно заменой алюминатов кальция на алюминаты стронция, а также вводом в состав цемента оксида хрома (III), образующего хромит стронция. Однако разработка оптимального состава такого цемента затрудняется отсутствием литературных данных о строении трехкомпонентной системы  $SrO-Al_2O_3-Cr_2O_3$  в области субсолидуса. При исследовании многокомпонентных систем наиболее предпочтительным является термодинамический метод анализа, поскольку он позволяет теоретически осуществить разбиение системы на элементарные политопы путем использования сравнительно небольшого числа термических констант, участвующих в реакциях соединений, и несложного математического аппарата, не прибегая к трудоемким экспериментам. Таким образом, целью данного исследования является изучение субсолидусного строения трехкомпонентной системы  $SrO-Al_2O_3-Cr_2O_3$ , являющейся основой для создания огнеупорных коррозионностойких высокопрочных вяжущих материалов.

Бинарные системы, входящие в состав исследуемой трехкомпонентной системы, изучены достаточно полно. Так, исследования различных авторов выявили, что в системе  $SrO-Al_2O_3$  существует 5

© А. Н. Корогодская, Г. Н. Шабанова, 2013

термодинамически стабильных соединений: SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, SrAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Sr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> и Sr<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [1–3]. Установлена аналогия между алюминатами стронция и кальция. Так, Sr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> имеет кубическую структуру, тождественную Ca<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Такие же аналогии наблюдаются между SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> и CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> (гексагональная сингония), SrAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub> и CaAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (моноклинная сингония). Предполагаемая аналогия между соединениями SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> подтверждена не была [4]. Так, моноалюминат стронция по структуре аналогичен моноалюминату бария и имеет гексагональную структуру, тогда как моноалюминат кальция имеет моноклинную либо ромбическую структуру в зависимости от условий синтеза. Соединение Sr<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, не имеющее аналога в кальциевой системе, имеет две модификации: высокотемпературную  $\alpha$ -Sr<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, устойчивую в области температур 1 320–1 690 °C, и низкотемпературную  $\beta$ -Sr<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, устойчивую в области температур 1 125–1 320 °C. Низкотемпературная модификация Sr<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>7</sub> образует твердые растворы с глиноzemом (или Sr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) [2].

Соединение Sr<sub>4</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>7</sub> плавится инконгруэнтно при температуре 1 880 °C с разложением на SrO и жидкость, обогащенную Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Соединения Sr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> и SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> плавятся конгруэнтно при 1 820 и 2 015 °C соответственно. Соединения SrAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub> и SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> плавятся инконгруэнтно при 1 830 и 1 960 °C соответственно [2, 5, 6].

В системе SrO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> существует соединение SrCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Тем не менее, до сих пор процесс его образования и свойства не изучены. Одной из причин этого является довольно интенсивное окисление оксида хрома до хромового ангидрида в присутствии SrO, вследствие чего синтез SrCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в атмосфере воздуха затруднен, а продукт реакции содержит некоторое количество шестивалентного хрома [6]. Однако авторами [7] установлено, что кристаллы SrCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> принадлежат к псевдогексагональной симметрии с параметрами кристаллической решетки:  $a = 11,643 \text{ \AA}$ ,  $b = 5,881 \text{ \AA}$ ,  $c = 5,115 \text{ \AA}$ ; при этом его кристаллическая структура состоит из тетраэдрических слоев с центральным атомом хрома и атомами кислорода в его вершинах, разделенных атомами стронция. Плотность SrCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> составляет 4 850 кг/м<sup>3</sup>. Соединение SrCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> синтезируется в стехиометрической смеси чистых оксидов при температурах выше 2 000 °C. В работе [7] указывается на наличие магнитоструктурной связи умеренной степени в кристаллах SrCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> при изменении структурной плоскости треугольной решетки Cr<sup>3+</sup> во время сдвига ее к октаэдрам Cr<sup>6+</sup>, при этом наблюдается орторомбическое искажение гексагональной симметрии.

Приведенные данные о существующих бинарных соединениях и отсутствие данных о трехкомпонентных соединениях позволяют перейти к триангуляции трехкомпонентной системы SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в области субсолидуса.

Для проведения расчетов по установлению субсолидусного строения системы SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> были использованы термодинамические данные, приведенные в таблице 1.

**Таблица 1** – Термодинамические константы соединений системы SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Соединение	−ΔH <sub>298</sub> <sup>0</sup> , кДж/моль	S <sub>298</sub> <sup>0</sup> , Дж/моль·К	C <sub>p</sub> = a + b·T + c·T <sup>−2</sup> , Дж/моль·К			Интервал температур, К	Источник
			a	b·10 <sup>3</sup>	−c·10 <sup>5</sup>		
α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 675,61	50,92	114,77	12,08	35,44	298–1 800	[1]
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 128,43	81,17	119,37	9,21	15,65	298–1 800	[8]
SrAl <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	11 289,09	360,26	755,04	57,51	291,50	298–2 233	[9, 10]
SrAl <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	3 911,31	156,23	273,40	30,45	82,82	298–2 103	[9, 10]
SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	2 326,72	106,69	154,6	22,47	35,10	298–2 288	[1, 2, 9]
Sr <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	3 546,78	217,56	237,44	41,09	31,34	298–2 093	[2, 9, 10]
Sr <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	4 119,57	271,96	253,72 398,15	96,34 11,02	–	298–1 593 1 593–2 153	[2, 9] [2, 9]
SrCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1 804,73	131,85	147,35	40,25	25,68	298–2 273	[11]

Термодинамический анализ субсолидусного строения изучаемой трехкомпонентной системы проводился путем сопоставления величины свободной энергии Гиббса в интервале температур 800–2 000 K по методике, представленной в [1], для следующих модельных реакций обмена:

- 1)  $\text{SrCr}_2\text{O}_4 + 6\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ ;
- 2)  $\text{SrCr}_2\text{O}_4 + 2\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{SrAl}_4\text{O}_7$ ;
- 3)  $\text{SrCr}_2\text{O}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{SrAl}_2\text{O}_4$ ;
- 4)  $3\text{SrCr}_2\text{O}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 3\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ;
- 5)  $4\text{SrCr}_2\text{O}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3 = 4\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7$ ;
- 6)  $2\text{SrCr}_2\text{O}_4 + \text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} = 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{SrAl}_4\text{O}_7$ ;

- 7)  $5\text{SrCr}_2\text{O}_4 + \text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} = 5\text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{SrAl}_2\text{O}_4$ ;  
 8)  $17\text{SrCr}_2\text{O}_4 + \text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} = 17\text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ;  
 9)  $23\text{SrCr}_2\text{O}_4 + \text{SrAl}_{12}\text{O}_{19} = 23\text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7$ ;  
 10)  $\text{SrCr}_2\text{O}_4 + \text{SrAl}_4\text{O}_7 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{SrAl}_2\text{O}_4$ ;  
 11)  $5\text{SrCr}_2\text{O}_4 + \text{SrAl}_4\text{O}_7 = 5\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ;  
 12)  $7\text{SrCr}_2\text{O}_4 + \text{SrAl}_4\text{O}_7 = 7\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7$ ;  
 13)  $\text{SrCr}_2\text{O}_4 + 2\text{SrAl}_2\text{O}_4 = 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ;  
 14)  $3\text{SrCr}_2\text{O}_4 + \text{SrAl}_2\text{O}_4 = 3\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7$ ;  
 15)  $\text{SrCr}_2\text{O}_4 + \text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7$ .

Результаты расчета представлены в таблице 2.

**Таблица 2** – Результаты расчета величины свободной энергии Гиббса модельных реакций системы  $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$

№ реакции	Величина свободной энергии Гиббса, Дж/моль, при температуре, К						
	800	1 000	1 200	1 400	1 600	1 800	2 000
1	-579,8	-590,5	-601,1	-611,3	-620,9	-629,7	-637,6
2	111,3	110,1	108,9	108,2	108,1	108,6	109,7
3	22,3	22,1	22,3	23,1	24,3	26,1	28,4
4	149,1	148,7	149,6	151,7	155,4	160,7	167,8
5	226,4	207,6	187,2	166,2	145,4	125,4	106,7
6	914,2	920,3	927,8	936,0	945,3	955,4	966,6
7	712,8	722,7	735,1	749,8	766,8	786,3	808,2
8	1 474,2	1 482,9	1 498,5	1 521,8	1 553,5	1 594,2	1 644,2
9	1 938,5	1 836,0	1 724,1	1 608,5	1 493,4	1 382,3	1 277,7
10	-67,2	-65,9	-64,2	-62,1	-59,5	-56,4	-52,8
11	186,7	187,5	190,2	195,3	202,7	212,9	225,9
12	341,4	305,2	265,4	224,1	182,7	142,3	109,7
13	126,9	126,7	127,2	128,7	131,1	134,6	139,3
14	204,3	185,5	164,8	143,1	121,1	99,3	78,3
15	77,4	58,8	37,6	14,4	-10,0	-35,3	-61,1

Анализ результатов расчета величины свободной энергии Гиббса для блока реакций (1)–(5) указывает на термодинамическую стабильность комбинации фаз  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-SrAl}_{12}\text{O}_{19}$  по реакции (1) по сравнению с менее термодинамически стабильной комбинацией хромита стронция с корундом по реакциям (2)–(5).

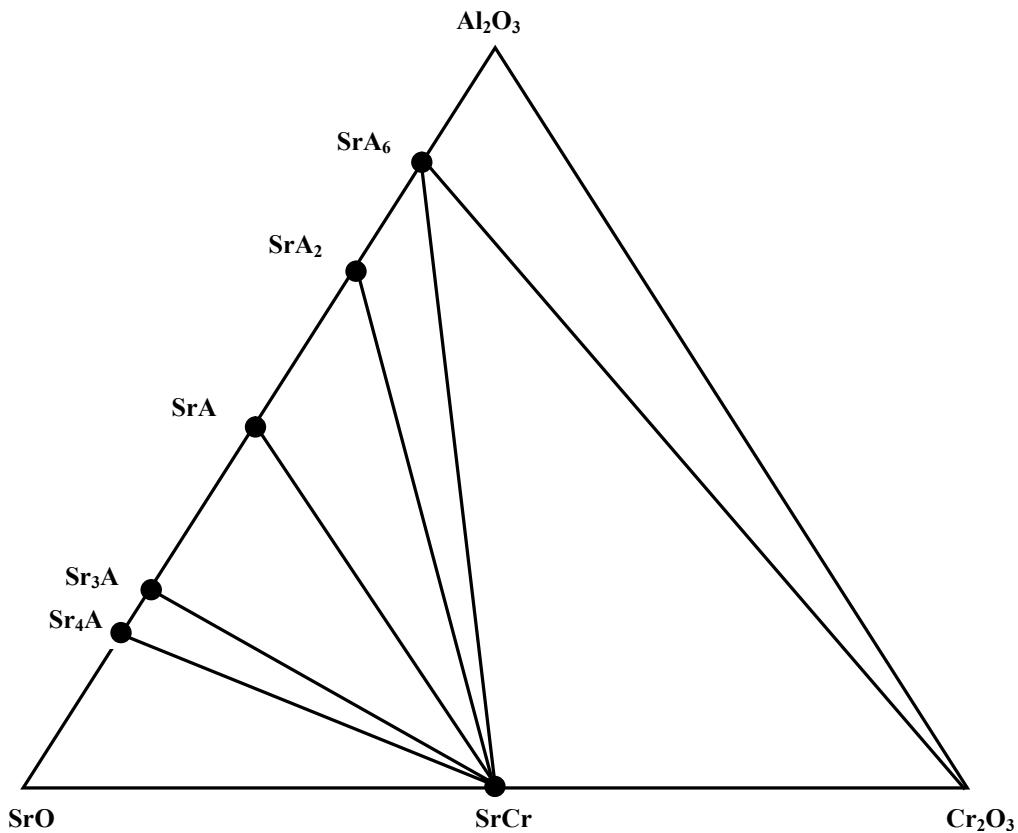
Анализ результатов расчета величины свободной энергии Гиббса для блока реакций (6)–(9) также однозначно замыкает конноду  $\text{SrCr}_2\text{O}_4\text{-SrAl}_{12}\text{O}_{19}$ .

По результатам анализа результатов расчета величины свободной энергии Гиббса для блока реакций (10)–(12) существующими являются фазы  $\text{SrCr}_2\text{O}_4$  и  $\text{SrAl}_4\text{O}_7$  (по реакциям (11) и (12)) по сравнению с комбинацией фаз  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-SrAl}_2\text{O}_4$  по реакции (10), для которой изменение свободной энергии Гиббса хоть и является отрицательным, однако модульное ее значение является более высоким по сравнению с данными для реакций (11) и (12) и имеет тенденцию к увеличению в сторону положительных значений.

Блок реакций (13) и (14) является определяющим по отношению к существованию фаз  $\text{SrCr}_2\text{O}_4$  и  $\text{SrAl}_4\text{O}_7$ , что отвечает наличию данной конноды в субсолидусном строении трехкомпонентной системы  $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Реакция (15) является неоднозначной, поскольку она обратима при температуре 1 535 К. Согласно данным расчетов до приведенной температуры стабильной является комбинация фаз  $\text{SrCr}_2\text{O}_4\text{-Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ , а свыше – комбинация  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7$ . Однако сопоставление полученных данных с результатами расчетов по реакциям (5), (9), (12) и (14) показало, что комбинация фаз  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7$  является термодинамически невозможной во всем исследуемом интервале температур. Кроме того, замыкание конноды  $\text{SrCr}_2\text{O}_4\text{-SrAl}_2\text{O}_4$  в концентрационном треугольнике  $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$  приводит к безальтернативному существованию коннод  $\text{SrCr}_2\text{O}_4\text{-Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  и  $\text{SrCr}_2\text{O}_4\text{-Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7$  из геометротопологических принципов в псевдосечении  $\text{SrCr}_2\text{O}_4\text{-SrAl}_4\text{O}_7\text{-SrO}$ .

Приведенные термодинамические исследования позволяют произвести триангуляцию трехкомпонентной системы  $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ , субсолидусное строение которой приведено на рисунке.



**Рисунок** – Строение трехкомпонентной системы SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в области субсолидуса.

Правильность разбиения системы подтверждается выполнением правила Курнакова [8]:

$$X_3 = 1 + \Sigma C_2 + 2 \cdot \Sigma C_3$$

$$7 = 1 + 6 + 2 \cdot 0,$$

где  $\Sigma C_2$  – суммарное число бинарных соединений в рассматриваемой системе,  
а  $\Sigma C_3$  – суммарное число трехкомпонентных соединений.

Вследствие отсутствия в системе SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> тройных соединений топологический граф взаимосвязи элементарных треугольников вырождается в прямую линию.

Наличие в системе коннод, соединяющих гидравлически активные алюминаты стронция с хромитом стронция, имеющим высокую температуру плавления, позволяет предположить вероятность синтеза на основе соединений области SrCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-SrAl<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-Sr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> огнеупорных коррозионностойких вяжущих материалов с комплексом заданных эксплуатационных характеристик. Для подтверждения данного вывода был проведен геометро-топологический анализ системы SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Результаты расчетов площадей элементарных треугольников системы SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также степеней их асимметрии приведены в таблице 3.

Как видно из приведенных результатов расчета, наибольшие площади существования имеют треугольники, содержащие в своем составе один из оксидов системы. В выбранной оптимальной области наибольшую площадь имеет треугольник SrCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Sr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (148,1 %). По имеющимся литературным данным комбинация фаз SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Sr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> имеет весьма значительную механическую прочность, почти вдвое большую, чем прочность отдельно взятых соединений SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и Sr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, что обусловлено явлением синергетического воздействия [12].

При анализе степени асимметрии треугольников установлено, что выбранный оптимальный треугольник отличается наименьшей степенью асимметрии в системе, что позволяет свободно дозировать исходные сырьевые компоненты.

Результаты геометро-топологического анализа фаз представлены в таблице 4.

**Таблица 3 – Характеристика элементарных треугольников системы SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

№ п/п	Элементарный треугольник	Площадь, %	Степень асимметрии
1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SrAl <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	144,8	6,91
2	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SrAl <sub>12</sub> O <sub>19</sub> -SrCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	346,7	2,31
3	SrAl <sub>12</sub> O <sub>19</sub> -SrCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -SrAl <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	114,2	3,95
4	SrCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -SrAl <sub>4</sub> O <sub>7</sub> -SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	99,3	3,78
5	SrCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Sr <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	148,1	2,22
6	SrCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Sr <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub> -Sr <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	29,5	10,58
7	SrCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Sr <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>7</sub> -SrO	117,4	3,01
Сумма	–	1 000,0	–
Max	–	346,7	10,58
Min	–	29,5	2,22

**Таблица 4 – Геометро-топологическая характеристика фаз системы SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Соединение	Со сколькими фазами сосуществует	В скольких треугольниках существует	Площадь существования, S <sub>i</sub> , %	Вероятность существования, ω, %
SrO	2	1	117,4	39,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	1	144,8	48,3
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	2	491,5	163,8
SrCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	7	6	855,2	285,0
SrAl <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	4	3	605,7	201,9
SrAl <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	3	2	213,5	71,2
SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	3	2	247,4	82,5
Sr <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	3	2	177,6	59,2
Sr <sub>4</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	3	2	146,9	49,0
Сумма	–	–	3 000,0	1 000,0
Max	7	6	855,2	285,0
Min	2	1	117,4	39,1

Из полученных результатов следует, что для получения огнеупорных материалов с температурами эксплуатации свыше 1 650 °C необходимо корректировать задаваемый фазовый состав материала в сторону увеличения содержания фаз SrCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Анализ полученных результатов показывает, что наибольшей вероятностью существования в системе SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обладают фазы SrCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub> и Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, входящие в состав треугольника с максимальной площадью. Выбранные треугольники оптимальной области содержат алюминаты стронция с незначительной вероятностью существования. Таким образом, при разработке составов цементов на основе соединений сечения SrCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Sr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> системы SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> необходимо добиваться максимально возможного содержания SrCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в составе вяжущего материала, поскольку его наличие будет обеспечивать сосуществование гидравлически активных алюминатов стронция.

Для установления максимально возможной температуры эксплуатации материалов, разрабатываемых на основе композиций выбранного оптимального треугольника, были рассчитаны температуры и составы эвтектик бинарных и тройного сечения SrCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Sr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> по методике [13]. Результаты расчетов представлены в таблице 5.

**Таблица 5 – Характеристики эвтектических точек сечения SrCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Sr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>**

№ п/п	Сечение	T <sub>евт</sub> , °C	Состав эвтектики, мол. %		
			X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>
1	SrCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	1 802	51,0	49,0	–
2	SrCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Sr <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	1 730	39,0	61,0	–
3	SrCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -SrAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Sr <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	1 665	29,9	28,1	42,0

Таким образом, в результате комплекса проведенных расчетов установлено, что в трехкомпонентной оксидной системе SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> оптимальным по термодинамическим и геометро-топологическим характеристикам с точки зрения получения огнеупорных вяжущих материалов является тройное псевдосечение SrCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Sr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, содержащее фазы, обладающие гидравлической

активностью ( $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  и  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ), огнеупорностью и коррозионной устойчивостью ( $\text{SrCr}_2\text{O}_4$ ). Значительная площадь существования данного треугольника в системе и высокие значения вероятностей существования фаз, входящих в состав треугольника, позволяют предполагать, что на основании его композиций возможно получение вяжущих материалов специального назначения с комплексом стабильных эксплуатационных характеристик.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бабушкин, В. И. Термодинамика силикатов [Текст] / В. И. Бабушкин, Г. М. Матвеев, О. П. Мчедлов-Петровский. – М. : Стройиздат, 1986. – 408 с.
2. Диаграммы состояния силикатных систем [Текст] : Справочник. Вып. 1. Двойные системы / Н. А. Торопов, В. П. Бараковский, В. В. Лапин, Н. М. Курцева. – Л. : Наука, 1969. - 822 с.
3. Thermodynamic Description of SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System and Comparison with Similar Systems [Текст] / Y. Xinyu, Zh. Weidong, W. Jingfang [et al.] // J. Phase Eq. and Diff. – 2007. – V. 28, № 4. – P. 362–368.
4. Glasser, F. P. Crystal Chemistry of Some AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Compounds [Текст] / F. P. Glasser, L. S. Dent Glasser // J. Amer. Ceram. Soc. – 1963. – V. 46, I. 8. – P. 377–380.
5. Журавлев, В. Ф. Химия вяжущих веществ [Текст] / В. Ф. Журавлев. – Л.-М. : Госхимиздат, 1951. – 207 с.
6. Будников, П. П. Реакции в смесях твердых веществ [Текст] / П. П. Будников, А. М. Гинстлинг. – М. : Стройиздат, 1971. – 487 с.
7. Von, H. Pausch Ein neuer Bautyp zur Formel  $\text{Me}^{2+}\text{M}^{23+}\text{O}_4$ . Die Kristallsfruktur von  $\text{SrCr}_2\text{O}_4$  [Текст] / Von H. Pausch, Hk. Müller-Buschbaum // Z. anorg. Allg. Chemie. – 1974. – Bd. 405, Heft 1. – S. 1–7.
8. Бережной, А. С. Многокомпонентные системы окислов [Текст] / А. С. Бережной. – К. : Наукова думка, 1970. – 544 с.
9. Корогодская, А. Н. Термодинамическая база данных огнеупорных алюминатов стронция [Текст] / А. Н. Корогодская, Г. Н. Шабанова // Збірник наукових праць ПАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А. С. Бережного». – 2012. – № 112. – С. 208–213.
10. Термические константы веществ [Текст] : Справочник. В 9-ти томах. Т. 9 / В. П. Глушко, В. А. Медведева, Г. Н. Бергман и др.; под ред. В. П. Глушко. – М. : Изд-во АН СССР, 1979. – 574 с.
11. Термодинамическая база данных соединений типа RO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (R-Mg, Ca, Sr, Ba) [Текст] / А. Н. Корогодская, Г. Н. Шабанова, З. И. Ткачева и др. // Збірник наукових праць ВАТ «УкрНДІВогнетривів імені А. С. Бережного». – 2007. – № 107. – С. 147–155.
12. Журавлев, В. Ф. Химия вяжущих веществ [Текст] / В. Ф. Журавлев. – Л.-М. : Госхимиздат, 1951. – 207 с.
13. Epstein, L. F. Binary mixture of UO<sub>2</sub> on other oxiden [Text] / L. F. Epstein, W. H. Howland // J. Amer. Ceram. Soc. – 1953. – V. 36, № 10. – P. 334–335.

Получено 17.05.2013

А. М. КОРОГОДСЬКА, Г. М. ШАБАНОВА  
БУДОВА СИСТЕМИ SRO-AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CR<sub>2</sub>O<sub>3</sub> У ЗОНІ СУБСОЛІДУСА  
Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

У статті наведені результати термодинамічних та геометро-топологічних розрахунків, що дозволили встановити у трикомпонентній системі SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> стабільні пари співіснуючих фаз та розбити систему на елементарні політопи. На основі проведених розрахунків обґрунтовано вибір зони системи, оптимальної з точки зору отримання вогнетривких корозійностійких в'яжучих матеріалів.

**трикомпонентна система, алюмінати стронцію, хроміт стронцію, співіснуючі фази, геометро-топологічні характеристики, субсолідусна будова, вогнетривкість**

ALLA KOROHODSKAYA, GALINA SHABANOVA  
THE STRUCTURE OF SRO-AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CR<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SYSTEM IN SUB SOLIDUS AREA  
National Technical University «Kharkov Polytechnic Institute»

The results of thermodynamic and geometro-topological calculations, thus establishing a ternary system SrO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> stable pair of coexisting phases and break the system into elementary polytopes are presented. On the basis of the calculations justify the choice of the system, the optimum from the point of view of obtaining refractory corrosion resistant binding materials has been proved.

**three-component system, strontium aluminate, strontium chromite, coexisting phases, geometro-topological characteristics, sub solidus structure, fire resistance**

**Корогодська Алла Миколаївна** – кандидат технічних наук, докторант кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». Наукові інтереси: дослідження багатокомпонентних оксидних систем для отримання спеціальних в'яжучих матеріалів поліфункціонального призначення з комплексом заданих експлуатаційних характеристик.

**Шабанова Галина Миколаївна** – доктор технічних наук, професор кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». Професор зі спеціальності 05.17.11 – технологія тугоплавких неметалічних матеріалів. Наукові інтереси: створення поліфункціональних в'яжучих матеріалів спеціального призначення: радіаційностійких, вогнетривких, корозійностійких, тампонажних.

**Корогодская Алла Николаевна** – кандидат технических наук, докторант кафедры технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей Национального технического университета «Харьковский политехнический институт». Научные интересы: исследование многокомпонентных оксидных систем для получения специальных вяжущих материалов полифункционального назначения с комплексом заданных эксплуатационных характеристик.

**Шабанова Галина Николаевна** – доктор технических наук, профессор кафедры технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей Национального технического университета «Харьковский политехнический институт». Профессор по специальности 05.17.11 – технология тугоплавких неметаллических материалов. Научные интересы: создание полифункциональных вяжущих материалов специального назначения: радиационностойких огнеупорных, коррозионностойких, тампонажных.

**Korohodskaya Alla** – candidate of engineering science, doctoral student, Ceramics, Refractories, Glass and Enamels Technology Department, National Technical University «Kharkov Polytechnic Institute». Scientific interests: a study of multi-component oxide systems for special-purpose multi-functional binders with a complex of performance characteristics.

**Shabanova Galina** – doctor of engineering sciences, professor, Ceramics, Refractories, Glass and Enamels Technology Department, National Technical University «Kharkov Polytechnic Institute». Professor in the specialty 05.17.11 – technology of refractory non-metallic materials. Scientific interests: development of multifunctional binding materials for special applications: radiation-resistant, refractory, corrosion-resistant, oil-well tamping.

УДК 539.234:621.78.061

**А. И. БАЖИН, А. Е. ПОКИНТЕЛИЦА, Н. С. ЩЕГЛОВА, В. А. СТУПАК, А. Н. ТРОЦАН**  
Донецкий национальный университет

## **СТРУКТУРНЫЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЕГИРОВАННЫХ ГАЛЛИЕМ ТОНКИХ ПЛЕНОК ОКСИДА ЦИНКА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ**

Известно, что различные структурные, электрические и оптические характеристики пленок сильно зависят от параметров процесса осаждения, таких как давление газа в камере, температура подложки и скорость осаждения. Путем изменения условий нанесения был изготовлен ряд образцов на стеклянных подложках. Тонкие пленки легированного галлием оксида цинка были получены методом импульсного магнетронного распыления керамической мишени ZnO с добавкой Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3,5 at %). Выполнен отжиг пленок в условиях среднего вакуума в атмосфере, содержащей остаточный воздух. Получены спектры пропускания, а также дифрактограммы образцов до и после отжига. Проведена оценка поверхностного сопротивления исходных и отожженных пленок.

**тонкопленочные покрытия, прозрачные проводящие оксиды, оксид цинка, магнетронное распыление, легирование, отжиг, нанокристаллы**

### **АКТУАЛЬНОСТЬ ПРОБЛЕМЫ**

Прозрачные проводящие оксиды (transparent conductive oxides, в дальнейшем ТСО) относятся к классу полупроводников с широкой запрещенной зоной  $E_g > 3$  эВ и высокой прозрачностью в видимом диапазоне спектра. Типичными представителями таких полупроводниковых материалов являются оксид индия-олова (indium tin oxide, далее ITO), легированный фтором оксид олова. Проводимость данных материалов осуществляется собственными (внутренние дефекты) и примесными (легированные атомы) носителями. Тонкие пленки ТСО находят применение в производстве широкого спектра фотоэлектрических устройств, таких как полупроводниковые светодиоды, солнечные элементы и электрохромные ячейки [1]. Глобальный рост потребности в энергоэффективных и компактных приборах стимулирует глубокий интерес исследователей к данному классу материалов.

Оксид цинка (ZnO) – полупроводник группы соединений A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> с шириной запрещенной зоны  $E_g = 3,4$  эВ и высокой энергией связи экситона  $E_{ex} = 60$  мэВ [2]. Обладая химической инертностью, стабильностью свойств во времени, устойчивостью к атмосферному воздействию, пленки ZnO применяются в качестве прозрачных в видимой и ближней инфракрасной областях спектра покрытий с низким сопротивлением [3].

Элементы III группы – алюминий, галлий, индий – выступают в роли донорных примесей в пленках оксида цинка. Легирование этими элементами позволяет получать низкоомные покрытия n-ZnO [4], которые могут применяться в качестве прозрачных проводящих слоев в устройствах пленочной электроники, твердотельных источниках и приемниках излучения. Отмечено, что слои легированного галлием оксида цинка (ZnO:Ga) являются сравнительно недорогой альтернативой прозрачным проводящим пленкам ITO [5].

### **АНАЛИЗ НЕДАВНИХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ПУБЛИКАЦИЙ**

Свойства пленочных покрытий находятся в строгой зависимости от способа и условий их получения. Разработано множество методов получения пленок на основе оксида цинка для устройств электроники и оптики, такие как пиролиз из водного раствора [6], импульсное лазерное осаждение [4],

электронно-лучевое осаждение [7], а также магнетронное распыление на постоянном [8, 9] и переменном [10, 11] токе.

Используемый для нанесения прозрачных проводящих пленок метод магнетронного распыления позволяет варьировать условия осаждения, путем изменения параметров плазмы [12]. Синтез покрытий на основе ZnO из магнетронного разряда проводят как с использованием реактивного газа [10, 11, 13, 14], так и распылением керамической мишени [4, 8, 9].

Применение метода импульсного магнетронного распыления позволяет стабилизировать процесс осаждения оксидных пленок. Импульсный разряд с частотой от десяти до сотен килогерц препятствует возникновению микродуг на поверхности мишени за счет того, что мишень-катод подвергается распылению лишь во время длительности импульса, величину которого можно выбрать меньше времени, необходимого для поджига дуги. Во время отсутствия отрицательного потенциала на мишени компенсируются заряженные области за счет электронов из плазмы [15].

Режим импульсного питания магнетрона может быть двух видов: униполярный и биполярный. Биполярный режим отличается наличием добавочного положительного напряжения на мишени во время отсутствия отрицательного (распыляющего) напряжения.

Температурные воздействия на пленки, полученные в сильно неравновесных условиях, каковым является процесс осаждения покрытия из магнетронного разряда, приводят к модификации свойств пленки. Ключевую роль в процессе отжига играет окружающая атмосфера. Влияние состава атмосферы на электрофизические и оптические свойства ТСО пленок на основе легированного оксида цинка показано в работах [7, 15].

Таким образом, тонкие пленки легированного галлием оксида цинка представляют собой перспективный материал для устройств микроэлектроники и оптики. В свою очередь, метод магнетронного распыления, используемый для нанесения пленок, отличается эффективностью, гибкостью и прикладным характером, что делает его предпочтительным для лабораторных исследований.

## ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Синтез функциональных покрытий с заданными характеристиками является актуальной задачей современного материаловедения. Разработчикам важно определить такой режим магнетронного распыления, который позволяет достичь оптимальных свойств и структуры пленок с учетом влияния материала подложки. Технологический процесс может включать в себя дополнительную обработку пленки (термическую, ионную). Исходя из сказанного выше, целью данной работы было исследование влияния отжига на структурные, оптические и электрические свойства тонкопленочных покрытий ZnO:Ga, осажденных на стеклянные подложки при различных режимах импульсного магнетронного распыления.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследуемые образцы получали на установке ВУП-5М с приставкой магнетронного распыления и импульсным источником питания приставки. Катод-мишень распылялся в атмосфере аргона при различных режимах питания магнетрона. Рабочая камера предварительно откачивалась до остаточного давления порядка  $10^{-4}$  Па. Давление рабочего газа составляло 0,27 Па. Пленки осаждали на предварительно очищенные стеклянные подложки, расположенные параллельно плоскости мишени на фиксированном расстоянии. Подложкодержатель был оборудован радиационным нагревателем, а его температура контролировалась термопарой хромель-алюмель. Потенциал держателя подложек изменялся в зависимости от режима нанесения покрытия. Распыляемой мишенью служил керамический диск ZnO+Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3,5 at %). Условия получения образцов пленок ZnO:Ga, представлены в таблице 1.

Отжиг проводился при давлении 4–6 Па в атмосфере, содержащей остаточный воздух. Образцы нагревались в вакуумной камере в течение 5 минут до температуры 400 °C, выдерживались 40 минут при постоянной температуре и затем свободно остывали при поддержании вакуума.

Электрофизические свойства покрытий изучались путем измерения поверхностного сопротивления пленок между двумя контактными полосками с одинаковыми длиной и расстоянием между ними. Рентгеноструктурные исследования пленок и мишени проводили с помощью дифрактометра ДРОН-4 в диапазоне углов  $2\theta$  от 9 до 90°. Использовали рентгеновское CuK<sub>α</sub> – излучение с длиной волны 0,15418 нм. Оптическое пропускание образцов исследовали на спектрофотометре СФ-4 в диапазоне длин волн от 400 до 1 000 нм при комнатной температуре. Образцом сравнения служил воздух. Толщина нанесенных пленок измерялась при помощи микропротерометра МИИ-4.

Таблица 1 – Условия осаждения покрытий

	Порядковый номер образца			
	1	2	3	4
Режим распыления мишени	Импульсный биполярный	Импульсный униполярный	Импульсный униполярный	Импульсный униполярный
Амплитуда импульса $U_a$ , В	-475, +40	-620	-490	-500
Средний ток в разряде $I$ , мА	60	60	70	70
Частота импульсов $f$ , кГц	30	30	30	30
Коэффициент заполнения импульса $\gamma$	0,4	0,2	0,6	0,6
Длительность осаждения $t$ , мин	40	40	40	40
Температура подложки $T$ , °C	30	200	200	230
Потенциал смещения на держателе подложек	«плавающий»	«плавающий»	заземленный держатель	импульсный потенциал смещения $U_{cm} = 300$ В, $f_{cm} = 45$ кГц, $\gamma_{cm} = 0,5$

На рис. 1 приведены участки дифрактограмм образцов до и после отжига. Для сравнения на рисунках показан участок дифрактограммы чистой подложки. Как видно из рисунка, пленки ZnO:Ga, полученные в униполярном режиме на подогреваемых подложках, имеют на дифрактограммах ярко выраженный максимум, который соответствует отражению от плоскости (002) в кристаллической решетке оксида цинка. Из этого следует, что данные покрытия являются поликристаллическими с гексагональной структурой и преимущественной ориентацией оси с перпендикулярно плоскости подложки. Такой результат находится в хорошем согласии с литературными данными [8, 10, 13].

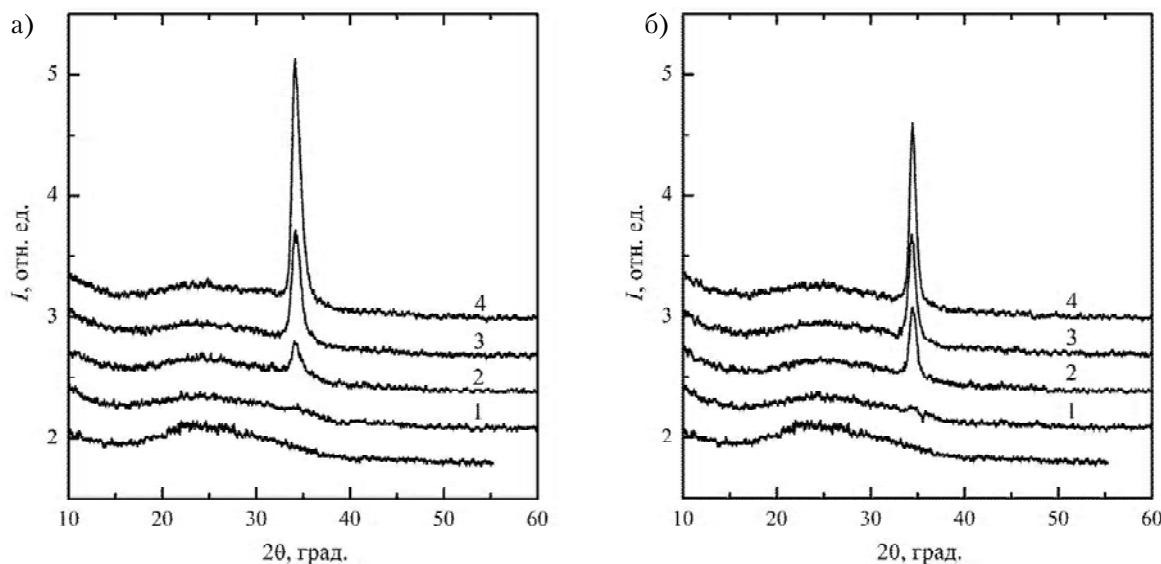


Рисунок 1 – Участки дифрактограмм тонких пленок ZnO:Ga на стеклянных подложках; а) до отжига, б) после отжига. Цифрами обозначены номера образцов. Участок дифрактограммы чистой стеклянной подложки без обозначений.

На дифрактограмме образца № 1 обнаруживается лишь размытый пик (002) малой интенсивности, который говорит о переходе пленки из рентгеноаморфного состояния в нанокристаллическое.

Результаты анализа данных дифрактометрии исследуемых покрытий и мишени сведены в таблицу 2. Также в этой таблице представлены значения толщины и поверхностного сопротивления покрытий. Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) находились по уширению дифракционных пиков, используя формулу Селякова-Шеррера:

$$D = (0,9\lambda)/(w \cos \theta), \quad (1)$$

где  $D$  – размер ОКР,

$\lambda$  – длина волны используемого рентгеновского излучения,

$\theta$  – угол отражения,

$w$  – полуширина соответствующего пика. Заметим, что в случае нанокристаллических материалов инструментальное уширение мало в сравнении полушириной пика, а следовательно, им можно пренебречь.

При использовании формулы (1) предполагается, что уширение профиля линии обусловлено только лишь величиной области когерентного рассеяния.

Постоянная решетки  $c$  была определена из квадратичной формы для гексагональной сингонии по формуле:

$$d_{hkl}^2 = \left( \frac{4(h^2 + k^2 + hk)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)^{-1}, \quad (2)$$

где  $d_{hkl}$  – межплоскостное расстояние, рассчитанное для плоскости  $(hkl)$ ;

$h, k, l$  – индексы Миллера соответствующей плоскости;

$a$  – постоянная решетки. Из (2) видно, что для плоскости  $(002)$  вычисления значительно упрощаются.

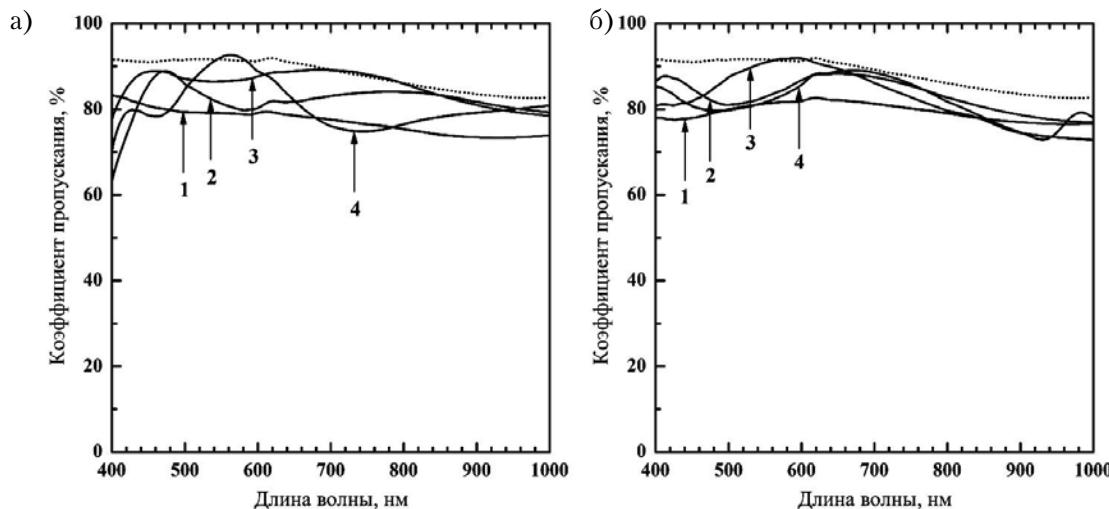
Из таблицы 2 следует, что термический отжиг образцов приводит к увеличению размеров ОКР, а следовательно, и кристаллитов. Также можно утверждать, что отжиг текстурированных образцов не внес изменений в характер текстуры. Отжиг наименее кристаллического образца № 1 привел к появлению дополнительных отражений от плоскостей  $(100)$ ,  $(101)$  и  $(102)$  гексагональной решетки  $ZnO$ , но интенсивность их невелика.

**Таблица 2** – Структурные характеристики, толщина, а также поверхностное сопротивление исследуемых образцов и керамической мишени

Мишень		Порядковый номер образца							
		До отжига				После отжига			
		1	2	3	4	1	2	3	4
Центр тяжести пика $x_c$ , град	34,454	34,671	34,329	34,331	34,375	34,392	34,523	34,439	34,521
Параметр решетки $c$ , нм	0,5206	0,5174	0,5224	0,5224	0,5218	0,5215	0,5196	0,5208	0,5196
Размер ОКР $D$ , нм	44,0	3,2	7,6	7,2	7,6	9,4	9,1	8,4	9,9
Толщина $h$ , нм	–	250	300	340	490	250	300	340	490
Поверхностное сопротивление $R$ , Ом/□	–	$2,0 \cdot 10^6$	$2,0 \cdot 10^5$	$2,7 \cdot 10^5$	$2,0 \cdot 10^5$	$1,0 \cdot 10^3$	200	$1,6 \cdot 10^3$	330

Кроме того, вызывает интерес тот факт, что пленки, осажденные на нагретые подложки при униполярном режиме распыления мишени, имеют больший параметр кристаллической решетки с нежели поликристаллическая мишень. Для образца, нанесенного на неподогреваемую подложку при биполярном режиме питания магнетрона, зависимость противоположная. Отжиг пленок, в свою очередь, снижает различие параметров решетки мишени и образцов. Это свидетельствует о том, что первоначальное несоответствие параметра с мишени и образцов связано с наличием напряжений в осажденных пленках, которые частично снимаются в процессе отжига при перераспределении дефектов (как собственных, так и примесных). Следует отметить, что наличие напряжений в пленке в большей степени связано с температурой подложки, чем с режимом питания магнетронной приставки. При нанесении пленок на подложки при низкой температуре внедренные и выбитые в междуузлия атомы имеют низкую подвижность в приповерхностном слое осаждаемой пленки. Эти дефекты являются причиной высоких сжимающих напряжений. По мере роста пленки эти напряжения могут накапливаться и в дальнейшем релаксировать с образованием дислокаций.

Результаты измерения поверхностного сопротивления покрытий демонстрируют его существенное снижение под действием термического отжига в вакууме. Снижение сопротивления в отожженных пленках легированного оксида цинка связано как с увеличением числа свободных носителей за счет роста концентрации кислородных вакансий, так и с увеличением подвижности носителей, вследствие уменьшения их рассеяния на границах зерен.



**Рисунок 2** – Спектры пропускания образцов тонкопленочных покрытий ZnO:Ga на стеклянных подложках и чистых подложках: а) до отжига, б) после отжига. Цифрами обозначены номера образцов. Спектр стеклянной подложки обозначен пунктиром.

На рис. 2 приведены спектры пропускания пленок ZnO:Ga на стеклянных подложках и чистых подложек. Видно, что исходные и отожженные образцы обладают хорошей прозрачностью. Образцы № 2, № 3 и № 4 имеют коэффициент пропускания более 80 % практически во всем исследуемом диапазоне длин волн. Также наблюдается сдвиг области края фундаментального поглощения в результате отжига в коротковолновую сторону. Прозрачность образца № 1 лежит в пределах 75–80 %, а его спектр пропускания не имеет интерференционных максимумов, что может говорить о снижении его пропускания за счет увеличения поглощения в пленке.

Подобные картины спектров оптического пропускания наблюдались в работе [14] при исследовании покрытий, полученных реактивным магнетронным распылением Zn-мишени, и в работе [8], где пленки получались при распылении керамической мишени. Аналогичное влияние отжига на спектры пропускания описано авторами в работе [15], где изучались пленки оксида цинка легированного алюминием.

В целом результаты проведенных исследований хорошо согласуются с литературными данными. Полученные образцы покрытий легированного галлием оксида цинка могут выступать как в качестве прозрачных проводящих оксидов, так и промежуточных высокоомных слоев в зависимости от режима нанесения и параметров последующей термической обработки.

## ВЫВОДЫ

Таким образом, исследование полученных пленок ZnO:Ga на стеклянных подложках показало эффективность метода импульсного магнетронного распыления для синтеза прозрачных проводящих оксидных покрытий.

Обнаружено, что пленки, осаждаемые на холодные подложки, имеют низкую степень кристалличности, а их оптическое пропускание составляет 75–80 % и обусловлено в первую очередь увеличением поглощения, в то время как пленки, нанесенные на подогреваемые подложки, имеют ярко выраженную текстуру вдоль оси с перпендикулярно плоскости подложки, которая сохраняется после термического отжига, а их пропускание лежит в пределах 80–85 %.

Показано, что термический отжиг в вакууме существенно снижает поверхностное сопротивление образцов и не приводит к выделению примесей в виде отдельных фаз, что характеризует данные покрытия как термически стабильные в исследуемом диапазоне температур. Отмечено, что отжиг в среде с низким содержанием кислорода вызывает сдвиг области края фундаментального поглощения в коротковолновую сторону.

Данные, полученные в ходе экспериментов, могут служить основой для исследований по оптимизации технологических процессов с целью получения тонких пленок с высокой проводимостью.

Работа выполнена в рамках программы прикладных исследований Министерства образования и науки Украины (№ госрегистрации 0113U001533).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Guillén, C. TCO/metal/TCO structures for energy and flexible electronics [Текст] / C. Guillén, J. Herrero // Thin Solid Films. – 2011. – Vol. 520. – P. 1–17.
- Hanada, T. Basic Properties of ZnO, GaN, and Related Materials [Текст] / T. Hanada // Oxide and nitride semiconductors: processing, properties, and applications / Eds. Y. Takafumi, H. Soon-Ku. – Berlin-Heidelberg : Springer, 2009. – P. 1–19.
- Ellmer K. Transparent conductive zinc oxide: basics and applications in thin film solar cells [Текст] / Eds. K. Ellmer, A. Klein, B. Rech. – Berlin-Heidelberg : Springer-Verlag, 2008. – 446 p.
- Оптические и структурные характеристики пленок оксида цинка, легированных галлием [Текст] / О. А. Новодворский, Л. С. Горбатенко, В. Я. Панченко и др. // Физика и техника полупроводников. – 2009. – Т. 4, № 43. – С. 439–444.
- Minami, T. New n-type transparent conducting oxides [Текст] / T. Minami // MRS Bulletin. – 2000. – Vol. 25, No 8. – P. 38–44.
- Growth and characterization of ZnO nanocrystalline thin films and nanopowder via low-cost ultrasonic spray pyrolysis [Текст] / P. Singh, A. Kumar, Deepak, D. Kaur // Journal of Crystal Growth. – 2007. – Vol. 306, No 2. – P. 303–310.
- Влияние отжига на оптические и электрические свойства пленок ZnO:Er [Текст] / Н. Р. Агамалян, Р. К. Овсепян, Е. А. Кафадарян и др. // Известия НАН Армении. Физика. – 2008. – Т. 43, № 3. – С. 224–232.
- Characteristic of Ga-doped ZnO films deposited by DC magnetron sputtering with a sintered ceramic ZnO:Ga target [Текст] / L. Jung-Chul, K. Yang-Do, S. Pung-Keun et al. // Journal of the Korean Physical Society. – 2008. – Vol. 53, No 1. – P. 416–420.
- Пленки легированного галлием оксида цинка, нанесенные с использованием несбалансированной магнетронной распылительной системы [Текст] / А. Н. Захаров, К. В. Оскомов, С. В. Работкин и др. // Журнал технической физики. – 2010. – Т. 80, № 5. – С. 127–131.
- Microstructures and optical properties of Cu-doped ZnO films prepared by radio frequency reactive magnetron sputtering [Текст] / L. Ma, S. Ma, H. Chen et al. // Applied Surface Science. – 2011. – Vol. 257, No 23. – P. 10036–10041.
- Исследование режимов нанесения нанокристаллических пленок оксида цинка методом высокочастотного реактивного магнетронного распыления [Текст] / Е. Ю. Гусев, В. А. Гамалеев, А. С. Михно, О. О. Мироненко // Фундаментальные исследования. – 2012. – Т. 11, № 2. – С. 389–391.
- Кузьмичев, А. И. Магнетронные распылительные системы [Текст]. Книга 1: Введение в физику и технику магнетронного распыления / А. И. Кузьмичев. – К. : Аверс, 2008. – 244 с.
- Получение тонких пленок оксида цинка методом реактивного магнетронного распыления и исследование их электрических и оптических характеристик [Текст] / В. Б. Залесский, Т. Р. Леонова, О. В. Гончарова и др. // Фізика і хімія твердого тіла. – 2005. – Т. 6, № 1. – С. 44–49.
- Вольпян, О. Д. Получение оптических пленок оксида цинка магнетронным распылением на постоянном и переменном токе [Текст] / О. Д. Вольпян, Ю. А. Обод, П. П. Яковлев // Прикладная физика. – 2010. – Т. 3. – С. 24–30.
- Advanced coatings through pulsed magnetron sputtering [Текст] / P. J. Kelly, J. Hisek, Y. Zhou et al. // Surface Engineering. – 2004. – Vol. 20, No 3. – P. 157–162.

Получено 21.05.2013

А. И. БАЖИН, А. Е. ПОКИНТЕЛИЦЯ, Н. С. ЩЕГЛОВА, В. А. СТУПАК,  
А. М. ТРОЦАН

СТРУКТУРНІ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЛЕГОВАНИХ ГАЛІЄМ ТОНКИХ  
ПЛІВОК ОКСИДУ ЦИНКУ, ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ ІМПУЛЬСНОГО  
МАГНЕТРОННОГО РОЗПИЛЕННЯ

Донецький національний університет

Відомо, що різноманітні структурні, електричні та оптичні характеристики плівок істотно залежать від параметрів процесу осадження, таких як тиск газу у камері, температура підкладки і швидкість осадження. Шляхом варіації умов нанесення було виготовлено низку зразків на скляних підкладках. Тонкі плівки легованого галієм оксиду цинку було отримано методом імпульсного магнетронного розпилення керамічної мішенні ZnO із домішкою  $Ga_2O_3$  (3,5 at %). Виконано відпал плівок в умовах середнього вакууму в атмосфері, що містить залишкове повітря. Отримано спектри пропускання, а також дифрактограми зразків до та після відпалу. Проведено оцінювання поверхневого опору первинних та відпалених плівок.

**тонкоплівкові покриття, прозорі провідні оксиди, оксид цинку, магнетронне розпилення, легування, відпал, нанокристали**

ANATOLY BAZHIN, ARTEM POKYNTELYTSIA, NATALIA SHCHEGLOVA,

VOLODYMYR STUPAK, ANTONINA TROTSAN

STRUCTURAL AND OPTICAL PROPERTIES OF GALLIUM DOPED ZINC  
OXIDE THIN FILMS PRODUCED BY PULSED MAGNETRON SPUTTERING

Donetsk National University

It is known that the various structural, electrical, and optical characteristics of the deposited films are strongly sensitive to the parameters of the deposition process, such as the gas pressure in the chamber, the substrate temperature, and the deposition rate. By varying the coating conditions a series of samples were produced onto glass substrates. Thin films of gallium doped zinc oxide were obtained by pulsed magnetron sputtering of the ceramic ZnO target with the addition of  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (3,5 at%). The films were annealed in middle vacuum with the presence of residual air. Transmission spectra and X-ray diffraction patterns of the samples were registered prior to and after annealing. Surface resistivity of deposited films and annealed ones was estimated.

**thin-film coatings, transparent conductive oxides, zinc oxide, magnetron sputtering, doping, annealing, nanocrystals**

**Бажин Анатолій Іванович** – д.ф.-м.н., професор кафедри нанофізики Донецького національного університету. Академік АН ВШ України. Наукові інтереси: іони, фуллерени, елементний склад, спектри випромінювання і поглинання, іонно-фотонна емісія.

**Покінтелиця Артем Євгенович** – аспірант кафедри нанофізики Донецького національного університету. Наукові інтереси: тонкоплівкові покриття, осаждення покріттів у вакуумі, структура тонких плівок, наноматеріали.

**Щеглова Наталія Сергіївна** – аспірант кафедри нанофізики Донецького національного університету. Наукові інтереси: тонкоплівкові покріття, електрохромні покріття, оптичні властивості тонких плівок.

**Ступак Володимир Аврамович** – старший науковий співробітник кафедри нанофізики Донецького національного університету. Наукові інтереси: іони, фуллерени, елементний склад, вторинна іонна мас-спектрометрія, тонкі плівки, магнетронне розпилювання.

**Троцан Антоніна Миколаївна** – к.ф.-м.н., доцент кафедри нанофізики Донецького національного університету. Наукові інтереси: структура і властивості тонких плівок.

**Бажин Анатолій Іванович** – д.ф.-м.н., профессор кафедры нанофизики Донецкого национального университета. Академик АН ВШ Украины. Научные интересы: ионы, фуллерены, элементный состав, спектры излучения и поглощения, ионно-фотонная эмиссия.

**Покинтелица Артем Евгеньевич** – аспирант кафедры нанофизики Донецкого национального университета. Научные интересы: тонкопленочные покрытия, осаждение покрытий в вакууме, структура тонких пленок, наноматериалы.

**Щеглова Наталья Сергеевна** – аспирант кафедры нанофизики Донецкого национального университета. Научные интересы: тонкопленочные покрытия, электрохромные покрытия, оптические свойства тонких пленок.

**Ступак Владимир Аврамович** – старший научный сотрудник кафедры нанофизики Донецкого национального университета. Научные интересы: ионы, фуллерены, элементный состав, вторичная ионная масс-спектрометрия, тонкие пленки, магнетронное распыление.

**Троцан Антонина Николаевна** – к.ф.-м.н., доцент кафедры нанофизики Донецкого национального университета. Научные интересы: структура и свойства тонких пленок.

**Bazhin Anatoly** – professor of the Department of Nanophysics, Donetsk National University, Academician, member of the National Academy of Sciences of Ukraine. Scientific interests: ions, fullerenes, elemental composition, emission and absorption spectra, ion-photon emission.

**Pokyntelytsia Artem** – post-graduate student, Nanophysics Department, Donetsk National University. Scientific interests: thin film coatings, vacuum deposition, structure of thin films, nanomaterials.

**Shcheglova Natalia** – post-graduate student, Nanophysics Department, Donetsk National University. Scientific interests: thin film coatings, vacuum deposition, structure of thin films, nanomaterials.

**Stupak Volodymyr** – senior researcher of the Department of Nanophysics, Donetsk National University. Scientific interests: ions, fullerenes, elemental composition, secondary ions mass spectrometry, thin films, magnetron sputtering.

**Trotsan Antonina** – PhD, Associate Professor, Nanophysics Department, Donetsk National University. Scientific interests: structure and properties of thin films.

УДК 669.017.113:669.13

**Б. Ф. БЕЛОВ <sup>а</sup>, А. И. ТРОЦАН <sup>а</sup>, И. Л. БРОДЕЦКИЙ <sup>а</sup>, Ф. С. КРЕЙДЕНКО <sup>а</sup>, О. С. МИСЮРА <sup>б</sup>**

<sup>а</sup> Институт проблем материаловедения НАН Украины, <sup>б</sup> ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет»

## СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ СИЛИКАТОВ КАЛЬЦИЯ

Рассмотрены основные положения разрабатываемой феноменологической теории строения жидких и твердых металлургических фаз по модели гармонических структур вещества; представлены результаты анализа структурно-химического состояния силикатов кальция в процессах рафинирования железоуглеродистых расплавов. Определены оптимальные составы рафинировочных шлаков с основностью  $1,0 \leq B^0 \leq 2,0$ , обладающих повышенной жидкотекучестью и адсорбционной емкостью.

**гармонические структуры, рафингование, полигональные диаграммы, структуризация, шлакообразование, силикаты кальция**

### СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА И ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Классическая теория metallургических процессов (ТМП), основанная на химической термодинамике равновесных систем, не позволяет достаточно точно выполнить физико-химический анализ формирования плавильных и ковшевых шлаков, а также неметаллических включений при рафинировании железоуглеродистых расплавов и, следовательно, прогнозировать и оптимизировать эффективность технологий печной и ковшевой обработки стали. Ограниченные возможности ТМП обусловлены законами химической термодинамики для закрытых систем, которые не учитывают обмена энергией и веществом с окружающей средой, тогда как metallургические процессы реализуются в открытых необратимых системах, когда константы равновесия становятся условными величинами. Кроме того, ТМП не рассматривает структурные и химические аспекты образования и существования metallургических фаз, которые в значительной степени определяют механизм рафинирования и уровень качества стали.

Физико-химические свойства шлаковых расплавов описывают в рамках молекулярной и ионной теорий, для металлических расплавов используют кластерные модели [1–6], опубликованных в конце прошлого века. Современные публикации являются дальнейшим развитием классических теорий строения metallургических расплавов [7–9] с привлечением накопленной базы экспериментальных данных и компьютерного моделирования metallургических процессов. Полученные результаты служат для расчета термодинамических функций химических реакций и их адекватности экспериментальным данным. В химической термодинамике по знаку и величине термодинамического потенциала определяют направление протекания химической реакции, а при заданной температуре, в соответствии с законом действующих масс, устанавливают константу равновесия. Для необратимых metallургических процессов в стохастических системах направление и полнота протекания химических реакций подчиняется законам вероятности и применение законов термодинамики весьма ограничено.

Технология metallургических процессов определяется не только законами химической термодинамики, сколько механизмом взаимодействия компонентов в гетерогенной системе газ-шлак-металл, который описывается последовательным рядом структурно-химических реакций в стохастических системах, что позволяет регламентировать тип и количество присадочных материалов, а также шлаковых и неметаллических включений. Предлагаемая в настоящей статье теория строения шлаковых расплавов разрабатывается на основе модельных представлений о межатомных взаимодействиях в metallургических фазах.

## ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Изучение механизмов рафинирования железоуглеродистых расплавов силикатами кальция с учетом структурно-химического состояния исходных и конечных компонентов стохастических систем, исследованных в рамках разрабатываемой теории строения metallургических фаз по модели гармонических структур (теория МГС-фаз).

Теория МГС-фаз [10] включает следующие методические разработки: определение параметров (длина и энергия) химической связи элементов по квантово-механическим параметрам атомов на базе радиально-орбитальной модели электронного строения (модель РОМ-атома, [11]); новый графо-аналитический метод построения полигональных диаграмм состояния двойных и тройных metallургических систем во всем интервале концентраций твердых и жидких компонентов; анализ структурно-химического состояния исходных компонентов и промежуточных фаз на полигональных диаграммах; анализ структуры ионно-молекулярных комплексов (СИМ – комплексов); стохастический анализ metallургических систем с помощью последовательного ряда структурно-химических реакций и уравнений материального баланса технологического процесса.

Теория МГС-фаз, как современная парадигма материаловедения металлов и шлаков, является дальнейшим развитием ТМП на базе ассоциированных растворов [7] и квазиполикристаллической модели жидкого состояния [1].

В соответствии с теорией МГС-фаз жидкое состояние, как промежуточное между кристаллическим и газообразным, характеризуется разномерными и разноупорядоченными структурными элементами: трех → двух → одно → нульмерными. Трехмерные кристаллические образования обладают высшей степенью упорядоченности и включают все остальные структурные элементы. Для кристаллов, например, кубической сингонии структурными элементами являются нульмерные (точечные) вершины куба → линейные (мономерные) – ребра → плоские (двухмерные) грани, обладающие различной степенью упорядоченности. В интервале температур плавления – кипения существуют три структурных типа жидкости: при малых перегревах над ликвидусом – полиэдрическая, при высоких перегревах – разупорядоченная, при средних перегревах – полигональная [1, 10].

В настоящей работе представлены результаты анализа структурно-химического состояния силикатов кальция с помощью полигональной диаграммы состояния системы  $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ , построенной графо-аналитическим методом (ПДС-метод) во всем интервале твердых и жидких исходных компонентов. Структура полигональных диаграмм состояния (ПДС) определяется координатами первичной промежуточной фазы (ППФ), которая отличается тем, что образуется в твердом состоянии при низкой температуре, плавится конгруэнтно, включает минимальное число частиц максимально плотноупакованных на плоскости или объеме в виде полигональных (ПГЯ) или полиэдрических (ПДЯ) ячеек, отвечающих определенному стехиометрическому составу химического соединения.

Для бинарной системы  $\text{CaO}-\text{SiO}_2$  выполненnanoструктурный анализ ПГЯ и ПДЯ исходных компонентов и промежуточных фаз. СИМ-комpleксы (таблица 1) включают исходные компоненты – оксиды сеткообразующие и сеткоразрушающие на базе полигональных  $(\text{SiO}_4)^4-$  и  $(\text{Ca}_4\text{O}_4)^0$  или полиэдрических  $(\text{Si}_4\text{O}_8)^0$  и  $(\text{Ca}_8\text{O}_8)^0$  ячеек, геометрические параметры которых рассчитаны по уравнениям радиально-орбитальной модели электронного строения атомов [11].

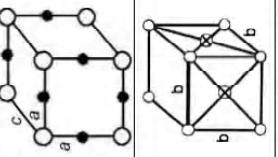
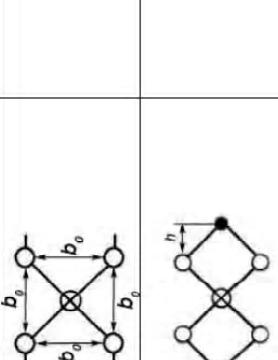
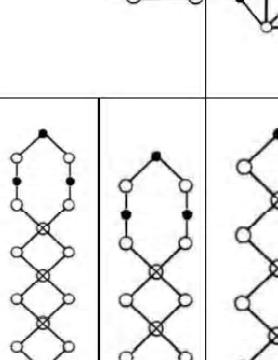
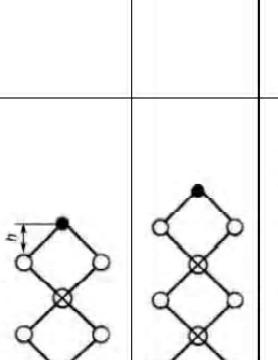
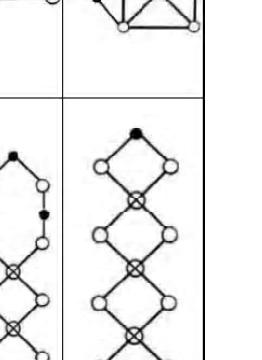
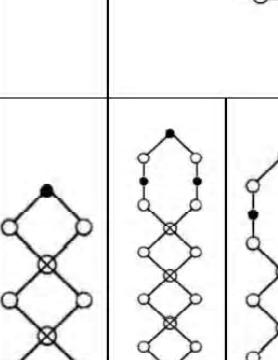
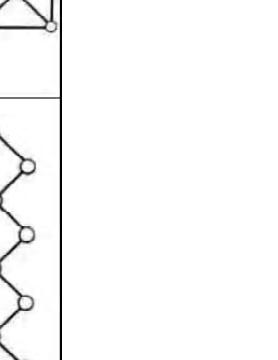
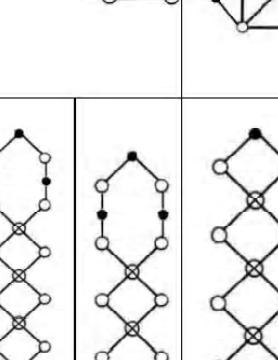
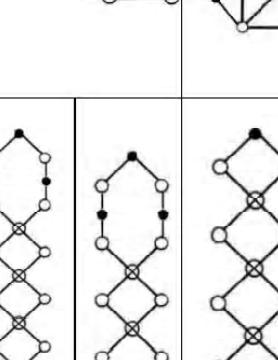
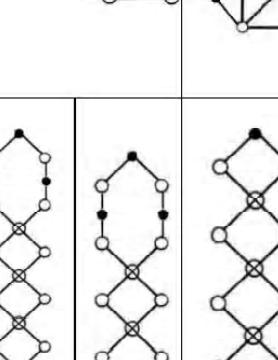
Диаграмма  $\text{CaO}-\text{SiO}_2$  приведена на рисунке, ее классификация в таблице 2.

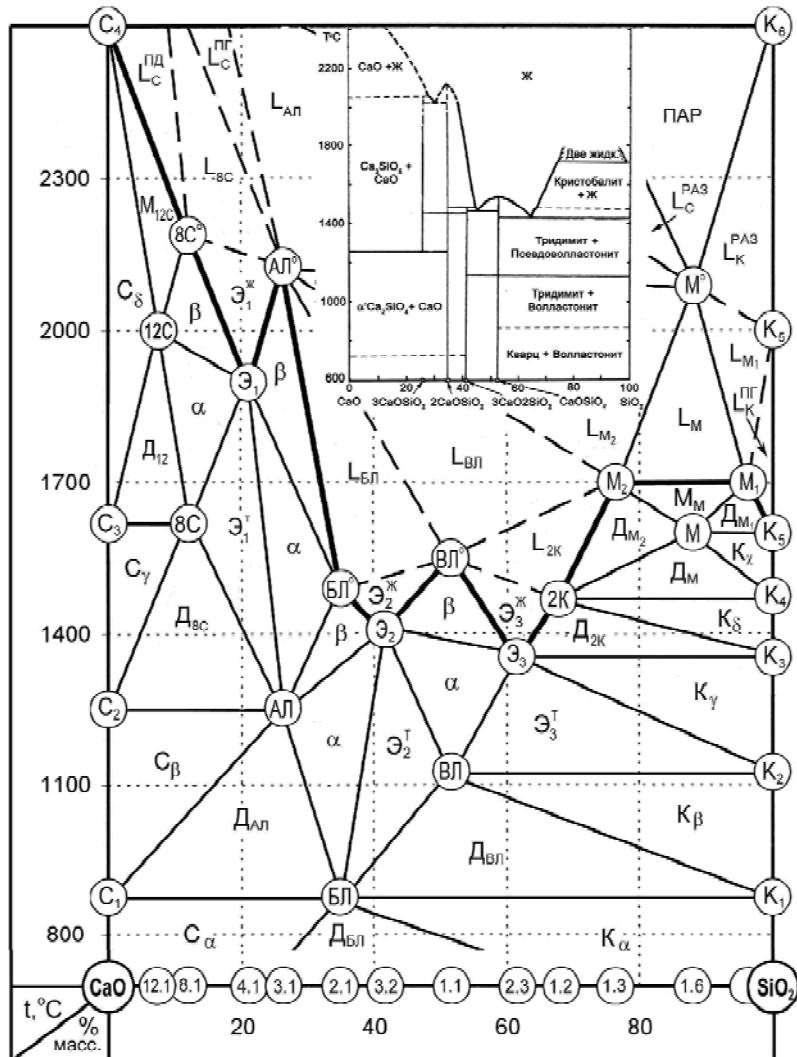
Последовательный ряд силикатов кальция включает 12 промежуточных фаз:

$\text{CaO} \rightarrow 12\text{CaOSiO}_2$  (12C)  $\rightarrow 8\text{CaOSiO}_2$  (8C)  $\rightarrow 4\text{CaOSiO}_2$  ( $\mathcal{E}_1$ )  $\rightarrow 3\text{CaOSiO}_2$  (АЛ-алит)  $\rightarrow 2\text{CaOSiO}_2$  (БЛ-белит)  $\rightarrow 3\text{CaO}_2\text{SiO}_2$  ( $\mathcal{E}_2$ -ранкинит)  $\rightarrow \text{CaOSiO}_2$  (ВЛ-волластонит)  $\rightarrow 2\text{CaO}_3\text{SiO}_2$  ( $\mathcal{E}_3$ )  $\rightarrow \text{CaO}_2\text{SiO}_2$  (2K)  $\rightarrow \text{CaO}_3\text{SiO}_2$  ( $M_2$ )  $\rightarrow \text{CaO}_6\text{SiO}_2$  (M)  $\rightarrow \text{CaO}_24\text{SiO}_2$  ( $M_1$ )  $\rightarrow \text{SiO}_2$ .

При этом на классической диаграмме (вставка на рис. 1 [12]) представлены только четыре из них, которые находятся на ПДС: АЛ  $\rightarrow$  БЛ  $\rightarrow$  ВЛ  $\rightarrow$  РН( $\mathcal{E}_2$ ). Жирная линия ликвидус проходит через точки плавления исходных компонентов, сингулярные фазы (8C<sup>0</sup>, АЛ<sup>0</sup>, БЛ<sup>0</sup>, ВЛ<sup>0</sup>, 2K) эвтектик ( $\mathcal{E}_1$ ,  $\mathcal{E}_2$ ,  $\mathcal{E}_3$ ), монотекти ( $M_2$ ,  $M_1$ ) и разделяет твердые и жидкие растворы на базе исходных компонентов и промежуточных фаз. Сплошные линии сольвуса разделяют области гомогенности твердых растворов, штриховые линии ликвидуса разделяют жидкие растворы. На оси абсциссы цифрами обозначены стехиометрические коэффициенты промежуточных фаз: первые для  $\text{CaO}$ , вторые –  $\text{SiO}_2$ . Сингулярные фазы, которые образуются в твердом состоянии и плавятся конгруэнтно, образуют две модификации  $\alpha$  и  $\beta$  в области гомогенности; ниже точки образования находится гомогенный периодический двухструктурный (диссипативный) твердый раствор – (Д), выше точки плавления – жидкий раствор (L). Это же относится к эвтектическим и монотектическим фазам.

Таблица 1 – Структуризация силикатов кальция

№ п/п	Стехиометрический	Формульный состав		СИМ – комплексы	
		ПГЯ	Структурный ПДЯ	(О – кислород, ● – кальций, ✕ – кремний) Геометрические параметры, нм	
1	CaO	$(\text{Ca}_2\text{O}_4)^0$ $S = 0,0949 \text{ нм}^2$ $S_0 = 0,0119$	$(\text{Ca}_8\text{O}_8)^0$ $V = 0,0228 \text{ нм}^3$ $V_0 = 0,0014$	$a = 0,154, b_o = 0,229, c = 0,199, c_o = 0,24, h = 0,34, h = 0,12, d = 0,682$	
2	SiO <sub>2</sub>	$(\text{SiO}_4)^4-$ $S = 0,0524 \text{ нм}^2$ $S_0 = 0,0175$	$(\text{Si}_4\text{O}_8)^0$ $V = 0,0079 \text{ нм}^3$ $V_0 = 0,0007$		
3	$2\text{CaO}\text{SiO}_2$ (бепп)	$(\text{Ca}_2\text{SiO}_4)^0$ $S = 0,0635 \text{ нм}^2$ $S_0 = 0,0091$	$(\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_8)^0$ $V = 0,0122 \text{ нм}^3$ $V_0 = 0,0009$		
4	$\text{CaOSiO}_2$ (волластонит)	$(\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_6)^0$ $S = 0,1031 \text{ нм}^2$ $S_0 = 0,0103$	$(\text{Ca}_4\text{Si}_4\text{O}_{12})^0$ $V = 0,0244 \text{ нм}^3$ $V_0 = 0,0012$		
5	$3\text{CaO}2\text{SiO}_2$ (раннишит)	$\text{Ca}_6\text{Si}_4\text{O}_{14}$ $N = 24$ $S = 0,3049 \text{ нм}^2$ $S_0 = 0,0127$	$\text{Ca}_{12}\text{Si}_4\text{O}_{20}$ $N = 36$ $V = 0,0739 \text{ нм}^3$ $V_0 = 0,0020$		
6	$3\text{CaO}\text{SiO}_2$ (ампир)	$\text{Ca}_8\text{Si}_2\text{O}_{10}$ $N = 18$ $S = 0,2257 \text{ нм}^2$ $S_0 = 0,0125$	$\text{Ca}_{12}\text{Si}_4\text{O}_{20}$ $N = 36$ $V = 0,0739 \text{ нм}^3$ $V_0 = 0,0020$		
7	CaO2SiO <sub>2</sub>	$\text{Ca}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$ $N = 16$ $S = 0,1823 \text{ нм}^2$ $S_0 = 0,0114$	$\text{Ca}_4\text{Si}_4\text{O}_{20}$ $N = 32$ $V = 0,0561 \text{ нм}^3$ $V_0 = 0,0018$		



**Рисунок** – Полигональная диаграмма CaO-SiO<sub>2</sub>.

Для промежуточных фаз, плавящихся инконгруэнтно, выше точки их образования существует гомогенный одноструктурный непрерывный твердый раствор ( $M$ ). Для исходных компонентов выше точки плавления существуют полиздрическая ( $L^{PD}$ ), полигональная ( $L^{PG}$ ) и разупорядоченная ( $L^{PA3}$ ) жидкости, в твердом состоянии – структурные модификации  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  и т. д., которые являются следствием тепловых или концентрационных воздействий.

На коноде  $M_1M_2$  находится купол несмешиваемости ( $L_M$ ) двух жидкостей  $L_{M_1}$  и  $L_{M_2}$  с критической точкой  $M_0$ . Кристобаллит ( $\text{SiO}_2$ ) плавится при  $1\ 600\ ^\circ\text{C}$ , образуя вязкую стеклофазу полигональной структуры ( $L_K^{III}$ ), оптически прозрачное стекло существует в области гомогенности ( $L_K^{I-IV}$ ). В таблице 2 приведены химические реакции образования промежуточных фаз, температуры их образования и плавления, области гомогенности твердых и жидких растворов.

Информация о структуре и составе СИМ – комплексов позволяет исследовать механизм рафинирования и оптимизировать технологические параметры шлаковой обработки. Для ковшевой обработки стали основное требование к рафинировочным шлакам – низкая температура плавления и высокая адсорбционная емкость к примесным элементам и неметаллическим включениям. Силикатные шлаки заданного химического и фазового состава широко используются при ковшевой обработке стали. Легкоплавкие шлаки в системе силикатов кальция относятся к эвтектическим составам  $3\text{CaO}2\text{SiO}_2$  ( $\mathcal{E}_2$ ,  $T_{\text{пл}} \sim 1400^\circ\text{C}$ ) и  $2\text{CaO}3\text{SiO}_2$  ( $\mathcal{E}_3$ ,  $T_{\text{пл}} \sim 1350^\circ\text{C}$ ). Адсорбционная емкость определяется структурой СИМ – комплекса, приведенного к активированному состоянию за счет освобождения химической связи кислорода с кальцием и образования его свободных ионов (катионов). Активирование происходит при тепловой обработке с большим перегревом, достаточным для диссоциации оксидов кальция или при

Таблица 2 – Классификация промежуточных фаз системы CaO-SiO<sub>2</sub>

№ пп	Линейные системы	Химические реакции	Стехиометрический состав	Промежуточные фазы		Температура, °C	Плавления
				Условные обозначения	SiO <sub>2</sub> , масс. %	CaO/ SiO <sub>2</sub>	Образования
	CaO-SiO <sub>2</sub>	2CaO+SiO <sub>2</sub> ↔ 2CaOSiO <sub>2</sub> 3(CaO)SiO <sub>2</sub> ↔ 3CaO2SiO <sub>2+</sub> 3CaOSiO <sub>2</sub>	2CaOSiO <sub>2</sub> (бенг.)	2.I(BJ)	34,9	1,87	<u>875</u> н.д.
2	SiO <sub>2</sub> - -2CaCSiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> +2CaOSiO <sub>2</sub> ↔ 2(CaOSiO <sub>2</sub> ) 5(CaOSiO <sub>2</sub> )↔ 3CaO2SiO <sub>2</sub> +2(CaOSiO <sub>2</sub> ) (полистонит)	CaOSiO <sub>2</sub>	1.I(BJ)	51,7	0,93	<u>1125</u> <u>1125</u> 1.550 1.545
3	CaOSiO <sub>2</sub> -SiO <sub>2</sub>	2(CaOSiO <sub>2</sub> )+SiO <sub>2</sub> ↔ 2CaO3SiO <sub>2</sub> 2(2CaO3SiO <sub>2</sub> )↔ CaO2SiO <sub>2</sub> +CaOSiO <sub>2</sub>	2CaO3SiO <sub>2</sub>	2.3(Э <sub>3</sub> )	61,6	0,62	<u>1350</u> 1.400 1.400
4	2CaO3SiO <sub>2</sub> - -SiO <sub>2</sub>	2CaO3SiO <sub>2</sub> +SiO <sub>2</sub> ↔ 2(CaO2SiO <sub>2</sub> ) 2(CaO2SiO <sub>2</sub> )+CaOSiO <sub>2</sub> +Ca3SiO <sub>2</sub>	CaO2SiO <sub>2</sub>	1.2(2K)	68,2	0,47	<u>1475</u> н.д.
5	SiO <sub>2</sub> - -CaO2SiO <sub>2</sub>	4SiO <sub>2</sub> +CaO2SiO <sub>2</sub> ↔ CaO6SiO <sub>2</sub> 10(CaO6SiO <sub>2</sub> )↔ 9(CaO4SiO <sub>2</sub> )+CaO24SiO <sub>2</sub>	CaCa6SiO <sub>2</sub>	1.6(MM <sup>0</sup> )	86,5	0,16	<u>1600</u> н.д.
6	CaO2SiO <sub>2</sub> - -CaO6SiO <sub>2</sub>	CaO2SiO <sub>2</sub> +CaO6SiO <sub>2</sub> ↔ 2(CaO4SiO <sub>2</sub> )	CaCa3SiO <sub>2</sub>	1.4(M <sub>2</sub> )	81,1	0,23	<u>1700</u> н.д.
7	SiO <sub>2</sub> - CaO6SiO <sub>2</sub>	CaO3SiO <sub>2</sub> +18SiO <sub>2</sub> ↔ CaO24SiO <sub>2</sub>	CaO24SiO <sub>2</sub>	1.24(M <sub>1</sub> )	96,3	0,04	<u>1700</u> н.д.
8	CaO- -2CaCSiO <sub>2</sub>	5CaO+2CaOSiO <sub>2</sub> ↔ 8CaOSiO <sub>2</sub> 2(3CaOSiO <sub>2</sub> )↔ 4CaOSiO <sub>2</sub> +2CaOSiO <sub>2</sub>	8CaOSiO <sub>2</sub> (амр.)	8.I(8С)	11,8	7,5	<u>1250</u> н.д.
9	CaO- -3CaCSiO <sub>2</sub>	3CaO+3CaOSiO <sub>2</sub> ↔ 6CaOSiO <sub>2</sub> 2(8CaOSiO <sub>2</sub> )↔ 4CaOSiO <sub>2</sub> +12CaOSiO <sub>2</sub>	6CaOSiO <sub>2</sub>	6.I(6С)	15,2	5,58	<u>1600</u> н.д.
10	CaO- -6CaCSiO <sub>2</sub>	6CaO+6CaCSiO <sub>2</sub> ↔ 12CaOSiO <sub>2</sub>	12CaOSiO <sub>2</sub>	12.I(12С)	8,2	11,2	<u>1900</u> н.д.
11	3CaOSiO <sub>2</sub> - -6CaCSiO <sub>2</sub>	4(3CaOSiO <sub>2</sub> )+6CaCSiO <sub>2</sub> ↔ 5(4CaOSiO <sub>2</sub> )	4CaOSiO <sub>2</sub>	4.I(Э <sub>1</sub> )	21,1	3,73	<u>1900</u> 2.000
12	CaOSiO <sub>2</sub> - -2CaCSiO <sub>2</sub>	CaOSiO <sub>2</sub> +2CaCSiO <sub>2</sub> ↔ 3CaO2SiO <sub>2</sub>	3CaO2SiO <sub>2</sub> (ранкинит)	3.2(Э <sub>2</sub> )	41,7	1,4	<u>1400</u> 1.400 1.400
13	12CaCSiO <sub>2</sub> - -6CaCSiO <sub>2</sub>	2(6CaOSiO <sub>2</sub> )+12CaOSiO <sub>2</sub> ↔ ↔ 3(8CaOSiO <sub>2</sub> )	8CaO2SiO <sub>2</sub> (ранкинит)	8.I(8С <sup>0</sup> )	11,8	7,47	<u>2100</u> н.д.

взаимодействии оксидов и химических элементов с высоким сродством к кислороду. Последовательный возрастающий ряд химической активности отдельных элементов к кислороду, рассчитанный по модели РОМ-атома [11], включает:  $\text{Fe} \rightarrow \text{Mn} \rightarrow \text{Ca} \rightarrow \text{Mg} \rightarrow \text{Al} \rightarrow \text{C} \rightarrow \text{Ti} \rightarrow \text{Si}$ , следовательно, оксиды кальция восстанавливаются  $\text{Mg}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Si}$ . Механизм рафинирования шлаками металлических расплавов включает последовательный ряд структурно-химических реакций шлакообразования, активирования и адсорбции примесных элементов (кислород, сера и др.). Сопоставительный анализ эффективности рафинирования шлаками на базе силикатов кальция, представленных на построенной полигональной диаграмме состояния  $\text{CaO}-\text{SiO}_2$  (рис.), приведен в таблице 3.

**Таблица 3 – Эффективность рафинирования силикатными шлаками**

Параметры шлака и металла	Стехиометрический состав силикатов кальция						
	$3\text{CaOSiO}_2$	$2\text{CaOSiO}_2$	$3\text{CaO}_2\text{SiO}_2(\mathcal{E}_2)$	$\text{CaOSiO}_2$	$2\text{CaO}_3\text{SiO}_2(\mathcal{E}_3)$	$\text{CaO}_2\text{SiO}_2$	$\text{CaO}_3\text{SiO}_2$
$B^0$	2,8	1,87	1,40	0,93	0,62	0,47	0,31
$T_{пл}, ^\circ\text{C}$	2 100	1 500	1 400	1 550	1 350	1 475	1 700
$A_s, \%$	24,6	17,0	20,0	13,0	10,4	8,7	6,6
$\Delta S, \%$	0,028	0,018	0,022	0,014	0,011	0,009	0,007

где  $B^0 = \text{CaO} / \text{SiO}_2$  – основность шлака;  $A_s, \%$  – содержания S в шлаке;  $\Delta S, \%$  – эффективность рафинирования (убыль серы в металле при расходе рафинировочного шлака 1,0 кг/т металла).

При температурах металлического расплава порядка 1 600 °C рафинировочные шлаки находятся в жидком состоянии, кроме алита  $3\text{CaOSiO}_2$  и монотектики  $\text{CaO}_3\text{SiO}_2$  (таблица 3). Оптимальными являются шлаки с основностью ( $1,0 \leq B^0 \leq 2,0$ ); при этом наиболее эффективен эвтектический ранкинит-шлак  $3\text{CaO}_2\text{SiO}_2$  с основностью ( $B^0 = 1,4$ ), обладающий высокой жидкотекучестью ( $T_{пл} \approx 1 400 ^\circ\text{C}$ ), адсорбционной емкостью ( $A_s \approx 20 \%$ ) и существующий в области гомогенности сингулярных фаз волластонита и белита.

## ВЫВОДЫ

1. Представлены основные положения теории строения металлургических фаз, позволяющей исследовать механизмы металлургических процессов в стохастических системах, которая базируется на модели гармонических структур и представляет дальнейшее развитие теории жидкого состояния по моделям квазиполикристаллических и ассоциированных растворов.

2. Выполнен полный анализ структурно-химического состояния силикатов кальция на полигональной диаграмме состояния системы  $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ , построенной графо-аналитическим методом во всем интервале концентраций жидких и твердых исходных компонентов.

3. Изучен механизм рафинирования силикатами кальция железоуглеродистых расплавов и определены оптимальные составы рафинировочных шлаков повышенной жидкотекучести и адсорбционной емкости, причем максимальной эффективностью обладает силикатный эвтектический ранкинит-шлак с основностью 1,4 и стехиометрическим составом  $3\text{CaO}_2\text{SiO}_2$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Архаров, В. И. О квазиполикристаллической модели расплавов [Текст] / В. И. Архаров, И. А. Новохатский // Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов : Научные сообщения Всесоюзной конференции по строению и свойствам металлических и шлаковых расплавов / Под ред. Ватолина Н. А. – Свердловск : РИСО УНЦ, 1974. – С. 52–53.
- Убеллоде, А. Р. Расплавленное состояние вещества [Текст] / А. Р. Убеллоде. – М. : Металлургия, 1982. – 376 с.
- Жидкая сталь [Текст] / Б. А. Баум, Г. А. Хасин, Г. В. Тягунов [и др.]. – М. : Металлургия, 1984. – 208 с.
- Еланский, Г. Н. Строение и свойства металлических расплавов [Текст] / Г. Н. Еланский. – М. : Металлургия, 1991. – 160 с.
- Есин, О. А. Физическая химия пирометаллургических процессов [Текст]. Ч. 2 : Взаимодействия с участием расплавов / О. А. Есин ; соавт. П. В. Гельд. – 2-е изд., испр. и доп. – М. : Металлургия, 1966. – 703 с.
- Mills, K. C. The Influence of Structure on the Physico-chemical Properties of Slags [Текст] / K. C. Mills // ISIJ International. – 1993. – V. 33, № 1. – P. 148–155.
- Зайцев, А. И. Жидкие шлаки как ассоциированные растворы [Текст] / А. И. Зайцев, Б. М. Могутков // Фундаментальные исследования физикохимии металлических расплавов: памяти акад. А. М. Самарина / Отв. ред. Н. П. Лякишев. – М. : ИКЦ «Академкнига», 2002. – С. 228–246.

8. Zhang, I. State of the Art in Evaluation and Control of Steel Cleanliness [Текст] / I. Zhang, B. G. Thomas // ISIJ Int. – 2003. – V. 43, № 3. – P. 271–291.
9. Скребцов, А. М. О термодинамическом методе вычисления температуры разупорядочения структуры металлических расплавов [Текст] / А. М. Скребцов // Изв. ВУЗов, ЧМ. – 2005. – № 12. – С. 5–8.
10. Белов, Б. Ф. Структуризация metallurgicalих фаз в жидком и твердом состояниях [Текст] / Б. Ф. Белов, А. И. Троцан, П. С. Харлашин // Изв. ВУЗов, ЧМ. – 2002. – № 4. – С. 70–75.
11. Троцан, А. И. О природе химической связи элементов в metallurgicalих фазах [Текст] / А. И. Троцан, Б. Ф. Белов, П. С. Харлашин // Изв. ВУЗов, ЧМ. – 2002. – № 4. – С. 60–64.
12. Атлас шлаков [Текст] : справочник / Пер. с нем. под ред. И. С. Куликова. – М. : Металлургия, 1985. – 208 с.

Получено 30.05.2013

Б. Ф. БЕЛОВ<sup>a</sup>, А. И. ТРОЦАН<sup>a</sup>, І. Л. БРОДЕЦЬКИЙ<sup>a</sup>, Ф. С. КРЕЙДЕНКО<sup>a</sup>,  
О. С. МІСЮРА<sup>b</sup>

СТРУКТУРНО-ХІМІЧНИЙ СТАН СИЛІКАТІВ КАЛЬЦІЮ

<sup>a</sup> Інститут проблем матеріалознавства НАНУ, <sup>b</sup> ДВНЗ «Приазовський державний технічний університет»

Розглянуто основні положення розроблюваної феноменологічної теорії будови рідких і твердих metallurgicalих фаз по моделі гармонійних структур речовини; представлені результати аналізу структурно-хімічного стану силікатів кальцію в процесах рафінування залізовуглецевих розплавів. Визначено оптимальні склади рафінувальних шлаків з основністю  $1,0 \leq B^0 \leq 2,0$ , що мають підвищену рідкоплинність й адсорбційну ємність.

**гармонійні структури, рафінування, полігональні діаграми, структуризація, шлакоутворення, силікати кальцію**

BORIS BELOV<sup>a</sup>, ANATOLY TROTSAN<sup>a</sup>, IGOR BRODETSKY<sup>a</sup>,  
FIRA KREYDENKO<sup>a</sup>, OKSANA MISYURA<sup>b</sup>

STRUCTURALLY-CHEMICAL CONDITION OF CALCIUM SILICATES

<sup>a</sup> Institute for Problems of Materials Science, <sup>b</sup> Department of the «Pryazovskyi State Technical University»

The fundamentals of developed phenomenological theory of a structure of liquid and solid metallurgical phases on model of harmonious structures of substance are observed; findings of the investigation of a structurally-chemical condition of calcium silicates in refining processes iron-carbon melts are presented. Optimum compositions fining slags with basicity of  $1,0 \leq B^0 \leq 2,0$ , possessing the raised fluidity and a adsorptive capacity are defined.

**harmonious structures, refining, polygonal diagrammes, structurization, scorification, silicates calcium**

**Белов Борис Федорович** – кандидат технических наук, провідний науковий співробітник Інституту проблем матеріалознавства НАН України. Наукові інтереси: теорія metallurgicalих процесів, фізична хімія, рафінування й модифікування металевих розплавів.

**Троцан Анатолій Іванович** – доктор технических наук, проф., зав. відділом Інституту проблем матеріалознавства НАН України. Наукові інтереси: фізичне матеріалознавство, ливарне виробництво, безперервне розливання сталі, мікролегування, модифікування й рафінування залізовуглецевих розплавів.

**Бродецкий Ігор Леонідович** – кандидат технических наук, старший науковий співробітник Інституту проблем матеріалознавства НАН України. Наукові інтереси: фізичне матеріалознавство, безперервне розливання сталі, мікролегування, модифікування й рафінування залізовуглецевих розплавів.

**Крейденко Фіра Семенівна** – к.х.н., науковий співробітник Інституту проблем матеріалознавства НАН України. Наукові інтереси: фізична хімія, мікролегування, модифікування й рафінування залізовуглецевих розплавів.

**Місюра Оксана Сергіївна** – аспірант кафедри технології та комп'ютеризації ливарного виробництва Державного вищого навчального закладу «Приазовський державний технічний університет». Наукові інтереси: аналіз структурно-хімічного стану сталеплавильних шлаків і оптимізація технології рафінування залізовуглецевих розплавів.

**Белов Борис Федорович** – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник Института проблем материаловедения НАН Украины. Научные интересы: теория metallургических процессов, физическая химия, рафинирование и модификация металлических расплавов.

**Троцан Анатолий Иванович** – доктор технических наук, проф., зав. отделом Института проблем материаловедения НАН Украины. Научные интересы: физическое материаловедение, литейное производство, непрерывная разливка стали, рафинирование, модификация и микролегирование железоуглеродистых расплавов.

**Бродецкий Игорь Леонидович** – технических наук, старший научный сотрудник Института проблем материаловедения НАН Украины. Научные интересы: физическое материаловедение, непрерывная разливка стали, микролегирование, модификация и рафинирование железоуглеродистых расплавов.

**Крейденко Фира Семеновна** – к.х.н., научный сотрудник Института проблем материаловедения НАН Украины. Основные научные интересы: физическая химия, рафинирование, модификация и микролегирование железоуглеродистых расплавов.

**Мисюра Оксана Сергеевна** – аспирант кафедры технологии и компьютеризации литейного производства Государственного высшего учебного заведения «Приазовский государственный технический университет». Научные интересы: анализ структурно-химического состояния сталеплавильных шлаков и оптимизация технологии рафинирования железоуглеродистых расплавов.

**Belov Boris** – candidate of engineering sciences, the leading research assistant of Institute for Problems of Materials Science. Scientific interests: the theory of metallurgical processes, physical chemistry, refining and modification of metal melts.

**Trotsan Anatoly** – doctor of engineering sciences, professor, the manager of Department of Institute for Problems of Materials Science. Scientific interests: physical materials science, foundry production, continuous casting of steel, refining, modification and microalloying iron-carbon melts.

**Brodetsky Igor** – candidate of engineering sciences, the senior research assistant of Institute for Problems of Materials Science. The scientific interests: physical materials science, continuous casting of steel, refining, modification and microalloying iron-carbon melts.

**Kreydenko Fira** – candidate of chemical sciences, the research assistant of Institute for Problems of Materials Science. Scientific interests: physical chemistry, refining, modification and microalloying iron-carbon melts.

**Misyura Oksana** – post-graduate student, Technology and Computerization in Foundry Production Department, Pryazovskyi State Technical University. Scientific interests: structural and chemical analysis of smelting slags and optimization of iron-carbon melts refining technology.

УДК 621.745.55

**В. В. КАВЕРИНСКИЙ<sup>a</sup>, В. А. ВОРОНИЧ<sup>b</sup>, Г. А. ИВАНОВ<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> Институт проблем материаловедения НАН Украины, <sup>b</sup> ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет»

## **МОДИФИЦИРОВАНИЕ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА АК9 ДИСПЕРСНЫМ ПОРОШКОМ МЕДИ**

Определен характер изменения структуры и свойств сплава АК9 при модифицировании дисперсным порошком меди, полученным осаждением из раствора сульфата меди. Экспериментально подтверждена теоретическая формула, описывающая зависимость степени измельчения зерен от расхода модификатора. Показано, что ввод дисперсного порошка меди фракцией 1–10 мкм с расходом 0,05–0,20 % обеспечивает уменьшение размеров зерен в 1,9...2,8 раза и, соответственно, повышение твёрдости по Бринеллю на 25...44 %.

**модифицирование, алюминий, медь, дисперсный порошок, отливка, кристаллизация, структурообразование, твердость**

### **ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ**

Разработка методов улучшения характеристик структуры и повышения механических свойств литейных сплавов путём ввода модификаторов является актуальной задачей современной металлургии и машиностроения [1–3]. На данный момент в литературе накоплен значительный опыт исследований управления первичным структурообразованием в алюминиевых сплавах, в том числе системы Al-Si. Однако вопросы закономерностей изменения структуры и механических свойств дозвтектических силуминов за счёт ввода в качестве инокулятора дисперсного порошка меди изучены недостаточно. Тем не менее, в силу хорошей смачиваемости и структуроподобия он может оказывать существенное влияния на показатели качества металла. Таким образом, целесообразной представляется задача экспериментального исследования влияния модифицирования дисперсным порошком меди на характеристики алюминиевых сплавов в литом состоянии.

### **АНАЛИЗ ПОСЛЕДНИХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ПУБЛИКАЦИЙ**

Существует немало работ, посвящённых вопросам структурообразования и модифицирования литейных алюминиевых сплавов [1–8]. Чаще для подобных материалов применяли модификаторы первого рода [6–8], которыми могли служить соли Na и K, а также более дорогие лигатуры, например на основе стронция [4, 5]. Известны примеры использования для этой цели и порошковых инокуляторов: интерметаллида TiAl<sub>3</sub> [2, 3], карбидов и нитридов SiC, TiN или TiC [3]. В данной работе рассмотрено применение в качестве модификатора порошка меди. Основным достоинством его является доступность и технологичность получения. Кроме того, введение в расплав металлических пластичных частиц, способных растворяться за счёт процессов диффузии, не приведёт к загрязнению сплава крупными вредными неметаллическими включениями.

### **ЦЕЛЬ СТАТЬИ**

Установление закономерностей изменения характеристик структуры и механических свойств алюминиевого сплава АК9 при вводе в качестве инокулятора дисперсного порошка меди.

### **МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА**

Из алюминиевого сплава марки АК9 (состав приведен в таблице 1) было отлито 24 цилиндрических образца диаметром ~25 мм, высотой ~40 мм.

© В. В. Каверинский, В. А. Воронич, Г. А. Иванов, 2013

**Таблица 1 – Химический состав сплава АК9, %**

Al	Si	Mn	Mg	Cu	Fe
основа	8,5	0,4	0,2	0,2	0,5

Плавление металла проводилось в стальном тигле емкостью 1,5 дм<sup>3</sup>. Разливка осуществлялась в толстостенные чугунные кокили. Температура металла в разливочном ковше 750 °С. Изготовлено две группы образцов (по 12 штук), обработанных по двум вариантам. В первом дисперсный порошок меди размешивали вместе с олифой до получения равномерной суспензии и наносили на деревянную мешалку, при помощи которой модификатор вводился в разливочный ковш. Во втором варианте ввода навеска медного порошка заворачивалась в алюминиевую фольгу и помещалась внутрь перфорированного колокольчика, закрепленного на алюминиевом прутке, при помощи которого осуществлялось перемешивание и ввод модификатора.

Дисперсный порошок меди был получен в результате протекания реакции замещения в растворе сульфата меди; его дисперсность после просеивания составила 1...10 мкм.

Химический состав порошка представлен в таблице 2.

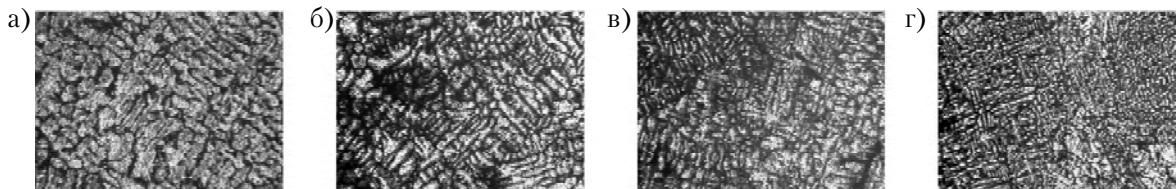
**Таблица 2 – Химический состав дисперсного медного порошка, %**

Cu	Fe	Pb	As	Sb	O	SO <sub>4</sub>
основа	0,018	0,05	0,003	0,005	0,10	0,01

Для каждой группы было изготовлено 4 типа образцов (по 5 штук): без добавления модификатора, с добавлением 0,05; 0,10 и 0,20 % (по массе) дисперсного порошка. Микроструктура исследовалась на металлографическом микроскопе МИМ-8. Травление производилось в 7 % растворе KOH. Твёрдость измерялась по методу Бринелля на твердометре марки ТШ-2М.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 приведены микроструктуры образцов, из которых видно заметное изменение зерна при модифицировании. Характеристики микроструктуры даны в таблице 3. Значимых различий в параметрах структуры в образцах 1-й и 2-й группы (по способу ввода) не выявлено. Следовательно, в условиях данного эксперимента метод ввода не оказывал существенного влияния.

**Рисунок 1 – Микроструктуры опытных образцов, <math>\times 200</math>; а – немодифицированный; б, в, г – модифицированный порошком Cu с расходом 0,05; 0,10 Cu; 0,20 % соответственно****Таблица 3 – Характеристики микроструктуры модифицированного металла**

Тип обработки	Средний размер зерна, мкм
Без модифицирования	73
Модифицированный 0,05 % Cu	38
Модифицированный 0,1 % Cu	31
Модифицированный 0,2 % Cu	26

Размер зерна в модифицированных и немодифицированных образцах имеет сильный разброс. Тем не менее, можно утверждать о статистически значимой разнице средних значений (с надёжностью 95 %). Различия в структуре образцов, модифицированных 0,05; 0,10 и 0,20 % порошка меди, выражены слабее, что наглядно представлено на рисунке 2а.

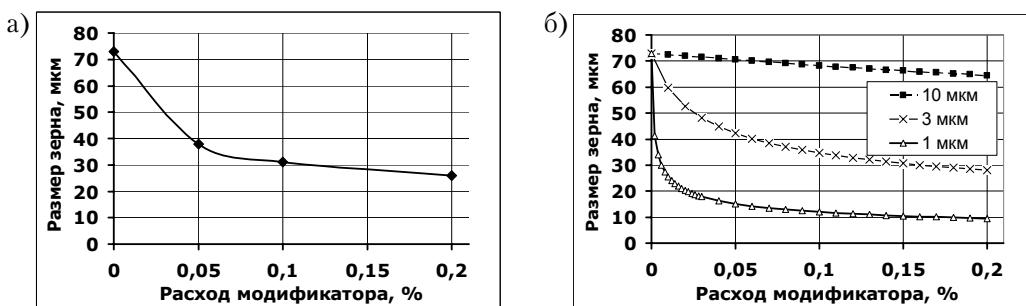


Рисунок 2 – Зависимости размера зерна от расхода модификатора: а – эксперимент; б – теоретическая зависимость для порошков различной дисперсности из работы [9].

Такой характер хода кривой в целом соответствует предсказанному в работе [9], согласно которой размер зерна в модифицированной отливке пропорционален соотношению:

$$d_m \sim \left( \frac{1}{d_{h.m.}^3} + \frac{\pi \cdot \rho \cdot n_d}{6 \cdot m} \right)^{\frac{1}{3}}, \quad (1)$$

где  $d_m$  – размер зерна в модифицированной отливке;  
 $d_{h.m.}$  – размер зерна, получаемый без ввода модификаторов;  
 $\rho$  – плотность металла;  
 $n_d$  – количество введенных при помощи модификатора дополнительных центров кристаллизации (величина пропорциональная расходу модификатора);  
 $m$  – масса металла.

Соотношение (1), являясь грубым приближением, лишь качественно описывает реальное измельчение литого зерна (не учитывает степень усвоения модификатора, эффект подстуживания расплава при вводе порошка, влияние модификатора на количество собственных центров кристаллизации). Кроме того, количество введенных частиц порошка зависит не только от его расхода, но и от ширины фракции. Тем не менее, теоретическое соотношение – обратная пропорциональность кубическому корню из суммы двух величин (одна связана с расходом модификатора, а другая пропорциональна размеру зерна в немодифицированной отливке) прослеживается достаточно чётко, а именно: из сравнений кривых на рисунках 1а, 1б, можно отметить: наличие значительного измельчение размера зерна при повышении расхода модификатора до некоторого значения (в данном случае 0,05 %) и заметно меньший эффект при дальнейшем увеличении его расхода.

Полученная экспериментальная зависимость при сопоставлении с теоретической (рисунок 2б) позволяет сделать ряд заключений. Модифицирующая эффективность частиц меди в расплаве алюминия достаточно высока. Это объясняется рядом факторов. Имеет место хорошая смачиваемость частиц меди алюминием и структуроподобие этих металлов [2]. В отличие от карбидных или нитридных частиц в железоуглеродистых расплавах, рассмотренных в работе [9], порошок Cu в расплаве Al не подвержен диссоциации, а процессы растворения носят чисто диффузионный характер, что повышает устойчивость взвеси. Морфология частиц медного порошка, получаемого методом осаждения из растворов солей, носит микродендритный характер [10], а как следует из работы [11], наличие нанопор и нановпадин имеет эффект эквивалентный наноразмерным подложкам. Поэтому даже относительно крупные частицы указанной конфигурации оказываются эффективными инокуляторами, более того, возможно, способными продуцировать несколько центров кристаллизации. Известно, что ввод большого количества гетерогенных подложек подавляет гомогенное зародышеобразование. В данном случае, ориентируясь на соотношение (1), можно отметить, что введенные частицы практически не препятствовали образованию кристаллитов, имевших место без ввода модификатора. Следовательно, кристаллизация немодифицированных отливок не являлась спонтанной. В противном случае, как показывает расчёт по компьютерной модели, размер зерна был бы значительно (в 2,0–2,5 раза) больше. Гетерогенная кристаллизация немодифицированных отливок объясняется, с одной стороны, высоким загрязнением неметаллическими включениями, полученного из вторичного сырья расплава, с другой стороны, согласно данным работы [12], расплавы системы Al-Si имеют микронеоднородный характер и их кристаллизация является квазигетерогенной. При вводе

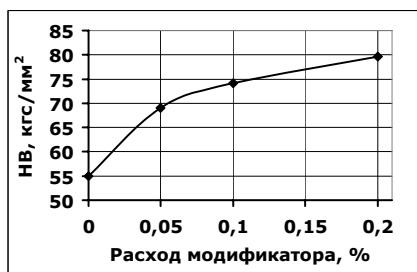
модификатора имеет место подстуживание расплава и эффект микрохолодильников, что также повышает дисперсность литой структуры.

Таким образом, из вышеизложенного следует, что ввод данного порошка фракцией 1...10 мкм в расплав эквивалентен вводу порошка с эффективным размером частиц около 3–4 мкм (гипотетический случай при котором все частицы одинаковы по размеру и эффект микрохолодильников отсутствует) (рис. 2б). Это также позволяет предположить, что максимум функции распределения по размерам смешён в область более мелких частиц.

Результаты измерения твердости образцов приведены в таблице 4 и на рисунке 3.

**Таблица 4** – Результаты измерения твердости опытных образцов

Тип обработки	HB, кгс/мм <sup>2</sup>
Без модифицирования	55
Модифицированный 0,05 % Cu	69
Модифицированный 0,1 % Cu	74
Модифицированный 0,2 % Cu	79



**Рисунок 3** – Зависимости твёрдости литого сплава АК9 от расхода модификатора.

Из приведенных данных видно, что в образцах сплава АК9, модифицированных дисперсным порошком меди, отмечается повышение твердости по Бринеллю на 25...44 % в зависимости от расхода модификатора. При этом графики зависимостей размера зерна (рисунок 2а) и твердости (рисунок 3) коррелируют между собой, что подтверждает достоверность полученных результатов.

## ВЫВОДЫ

1. Показана эффективность применения дисперсного порошка меди, полученного осаждением из раствора сульфата меди, для модифицирования литейных алюминиевых сплавов системы Al-Si, в частности АК9.

2. Экспериментально подтверждена теоретическая зависимость, описывающая степень измельчения структуры отливок от расхода модификатора: размер зерна в модифицированном металле обратно пропорционален кубическому корню из суммы некоторого числа, связанного с размером немодифицированного зерна, и величины, прямо пропорциональной расходу модификатора.

3. Установлено, что ввод дисперсного порошка меди фракцией 1...10 мкм в количестве от 0,05 до 0,20 % в сплав АК9 перед кристаллизацией позволяет измельчить структуру литого металла в 1,9–2,8 раза и, соответственно, повысить твёрдость на 25–44 %, причем максимальный эффект достигается уже при 0,05 % Cu и значительно снижается при дальнейшем увеличении массы модификатора.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. О модифицировании литых алюмоматричных композиционных материалов тугоплавкими наноразмерными частицами [Текст] / Т. А. Чернышева, Л. И. Кобелева, И. Е. Калашников, Л. К. Болотова // Металлы. – 2009. – № 1. – С. 79–87.
2. Напалков, В. И. Легирование и модифицирование алюминия и магния [Текст] / В. И. Напалков, С. В. Махов. – М. : МИСиС, 2002. – 237 с.
3. Калинина, Н. Е. Модифицирующая обработка литейных силуминов дисперсными композициями [Текст] / Н. Е. Калинина, А. О. Кавац, В. Т. Калинин // Авиационно-космическая техника и технология. – 2008. – № 7. – С. 16–19.

4. Jenkinson, D. C. The modification of aluminium-silicon alloys with strontium [Текст] / D. C. Jenkinson\*, L. M. Hogan // Journal of Crystal Growth. – 1975. – Vol. 28 (2). – P. 171–187.
5. Eutectic grains in unmodified and strontium-modified hypoeutectic aluminum-silicon alloys [Текст] / S. D. McDonald, A. K. Dahle, J. A. Taylor, D. H. Taylor // Metallurgical & Materials Transactions. – 2004. – Vol. 35. – P. 1829–1835.
6. Djurdjevic, M. On-line prediction of aluminum-silicon eutectic modification level using thermal analysis [Текст] / M. Djurdjevic, H. Jiang, J. H. Sokolowski // Materials Characterization. – 2001. – Vol. 46. – P. 31–38.
7. Modification of a hypereutectic aluminum silicon alloy under the influence of intensive melt shearing [Текст] / [Y. B. Zuo, Z. Fan, Q. F. Zhu, L. Lei, J. Z. Cui] // Materials Science Forum. – 2013. – Vol. 765. – P. 140–144.
8. Guthy, H. V. Evolution of the eutectic microstructure in chemically modified and unmodified aluminum silicon alloys [Текст] : Doctoral dissertation / Worcester polytechnic institute. – Worcester, 2002. – 121 p.
9. Троцан, А. И. Модифицирование железоуглеродистых сплавов дисперсными порошками [Текст] / А. И. Троцан, И. Л. Бродецкий, В. В. Каверинский. – Саарбрюкен : Международный издательский дом «LAP Lambert Academic Publishing GmbH & Co.KG», 2012. – 182 с.
10. Внуков, А. А. Оптимизация факторов процесса электролиза с целью получения ультрадисперсного медного электролитического порошка [Текст] / А. А. Внуков, И. Г. Рослик, Е. Э. Чигиринец // Инженерия поверхности. Новые порошковые композиционные материалы. Сварка. 2011 г. Часть 1 / ред. кол. : П. А. Витязь [и др.]. – Мн. : ГНУ «Институт порошковой металлургии», 2011. – С. 87–92.
11. Степенко, В. Ю. Активизация процессов модификации металлов и сплавов [Текст] / В. Ю. Степенко, Е. И. Маркович // Литейное производство. – 2006. – № 11. – С. 2–6.
12. Дмитришина, Я. Ю. Анализ кинетики роста и прогнозирование размеров кристаллов первичного кремния в заэвтектических силуминах [Текст] / Я. Ю. Дмитришина // Процессы литья. – 2013. – № 2. – С. 24–31.

Получено 16.05.2013

В. В. КАВЕРИНСЬКИЙ<sup>a</sup>, В. О. ВОРОНИЧ<sup>b</sup>, Г. О. ІВАНОВ<sup>b</sup>  
МОДИФІКАЦІЯ АЛЮМІНІЄВОГО СПЛАВУ АК9 ДИСПЕРСНИМ  
ПОРОШКОМ МІДІ

<sup>a</sup> Інститут проблем матеріалознавства НАН України, <sup>b</sup> ДВНЗ «Приазовський  
державний технічний університет»

Визначено характер зміни структури і властивостей сплаву АК9 при модифікуванні дисперсним порошком міді, отриманим осадженням з розчину сульфату міді. Експериментально підтверджена теоретична формула, що описує залежність ступеня подрібнення зерен від витрати модифікатора. Показано, що введення дисперсного порошку міді фракцією 1–10 мкм з витратою 0,05–0,20 % забезпечує зменшення розмірів зерен в 1,9...2,8 рази і, відповідно, підвищення твердості по Бринеллю на 25...44 %.

**модифікування, алюміній, мідь, дисперсний порошок, виливка, кристалізація, структуроутворення, твердість**

VLADISLAV KAVERINSKY<sup>a</sup>, VYACHESLAV VORONICH<sup>b</sup>, GRIGORY IVANOV<sup>b</sup>  
MODIFYING OF ALUMINIUM ALLOY AK9 BY DISPERSE POWDER OF  
COPPER

<sup>a</sup> Institute for Problems of Materials Science, <sup>b</sup> Department of the «Pryazovskyi State  
Technical University»

Nature of structure and properties change of alloy AK9 at modifying by a disperse powder of cuprum that received by settling from sulphate of cuprum solute is defined. The theoretical equation describing dependence of a size reduction of grains from consumption of the modifying agent is experimentally confirmed. It is shown, that input of a disperse powder of cuprum by fraction 1–10 microns with consumption of 0,05–0,20 % provides reduction of the sizes of grains in 1,9...2,8 times and, accordingly, Brinell hardness increase on 25 ... 44 %.  
**modifying, aluminium, cuprum, disperse powder, cast, crystallisation, structurization, hardness**

**Каверінський Владислав Володимирович** – аспірант, провідний інженер Інституту проблем матеріалознавства НАН України. Наукові інтереси: кристалізація металевих розплавів, модифікування, математичне комп’ютерне моделювання металургійних процесів.

**Воронич В'ячеслав Олексійович** – магістрант кафедри технології та комп’ютеризації ливарного виробництва ДВНЗ «Приазовський державний технічний університет». Наукові інтереси: алюмінієве литво, модифікування, отримання дисперсних порошків з розчинів солей.

**Іванов Григорій Олексійович** – завідувач лабораторії ливарного виробництва ДВНЗ «Приазовський державний технічний університет». Наукові інтереси: кристалізація металевих розплавів, теорія рідкого стану, прогресивні технології лиття.

**Каверинский Владислав Владимирович** – аспирант, ведущий инженер Института проблем материаловедения НАН Украины. Научные интересы: кристаллизация металлических расплавов, модификация, математическое компьютерное моделирование metallurgических процессов.

**Воронич Вячеслав Алексеевич** – магистрант кафедры технологии и компьютеризации литейного производства ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет». Научные интересы: алюминиевое литьё, модификация, получение дисперсных порошков из растворов солей.

**Иванов Григорий Алексеевич** – заведующий лабораторией литейного производства ГВУЗ «Приазовский государственный технический университет». Научные интересы: кристаллизация металлических расплавов, теория жидкого состояния, прогрессивные технологии литья.

**Kaverinsky Vladislav** – graduate student, lead engineer of the division of the Institute of Materials Science Problems of Materials. Scientific interests: the crystallization of molten metals, modification, mathematical computer modelling of metallurgical processes.

**Voronich Vyacheslav** – master, Technology and Computerization Foundry Department, metallurgical faculty Priazovsky State Technical University. Scientific interests: aluminium casting, modification, getting dispersed powders of salt solutions.

**Ivanov Grigory** – head of the Laboratory, Technology and Computerization Foundry Department, metallurgical faculty Priazovsky State Technical University. Scientific interests: the crystallization of molten metal, liquid state theory advanced casting technology.

УДК 669:382

**А. Я. БАБАНИН**

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

## **АНАЛИЗ ВЛІЯННЯ НЕМЕТАЛЛІЧЕСКИХ ВКЛЮЧЕНЬ НА ОТСОРТИРОВКУ ТОЛСТОЛИСТОВОГО ПРОКАТА СТАЛИ КАТЕГОРІИ ПРОЧНОСТИ X70 ПО СТАЛЕПЛАВИЛЬНИМ ДЕФЕКТАМ**

В условиях конвертерного цеха ОАО «МК "Азовсталь"» выполнены исследования и определены основные закономерности влияния неметаллических включений на отсортовку толстолистового проката из конструкционной трубной стали категории прочности X70 по сталеплавильным дефектам, в частности по «плена» и УЗК. Установлено, что наиболее отрицательное влияние на отсортовку металла по УЗК оказывают хрупкие силикаты, увеличение среднего балла которых на 0,5 приводит к увеличению отсортовки металла по УЗК на 0,5 %.

**неметаллические включения, силикаты хрупкие, силикаты крупные, сталеплавильные дефекты, плена, контроль УЗК**

Сталь категории прочности X70 по зарубежным стандартам близка по химическому составу конструкционной стали отечественного производства марки 10Г2ФБ. Традиционно листовой прокат из стали категории прочности X70 для труб большого диаметра производится из крупных слябов, металл которых в обязательном порядке проходит внепечную обработку кальцием на агрегате ковш-печь, где кальций оказывает окончательное активное воздействие на неметаллические включения [1, 2].

Кроме того, в связи с возрастающими требованиями газовой промышленности к повышению качества труб большого диаметра, вызванными повышением рабочего давления и ухудшением климатических условий эксплуатации (11,8 МПа, суровые условия крайнего Севера), ставят перед металлургами задачу повышения механических свойств толстолистовой трубной стали [3, 4]. Поэтому определение влияния неметаллических включений на качество металла является актуальной задачей.

В результате выполненных исследований проведен анализ и оценка технологических параметров массива из 102 плавок текущего производства листа толщиной 15,9 мм из стали марки X70, выплавляемой по стандарту США ASTME 45-97 в условиях конверторного цеха ОАО «МК "Азовсталь"». В соответствии с техническими условиями, контроль и отсортовку толстого листа производили по следующим дефектам: «плена», «контроль УЗК» и «прокатные дефекты», а также производили учет зачистки металла по поверхностным дефектам.

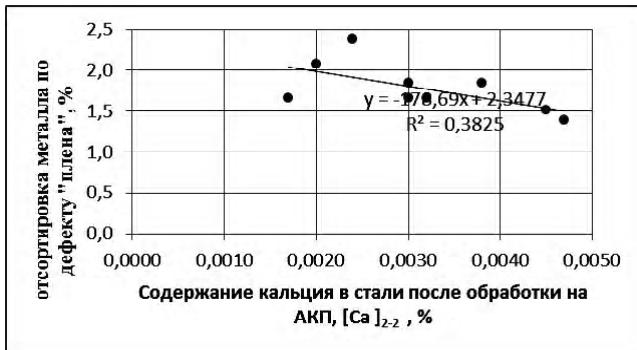
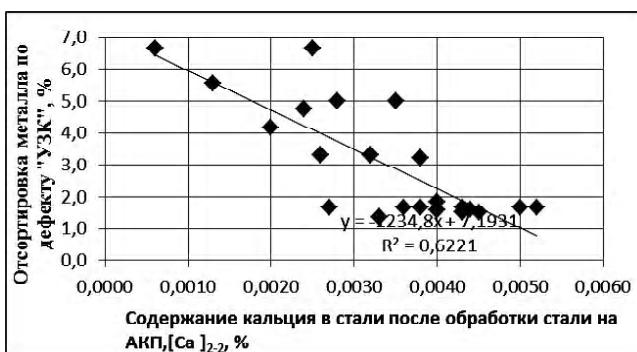
Значительная отсортовка металла наблюдается по сталеплавильным дефектам «плена», которые составляют соответственно 38 и 32 %. Прокатные дефекты менее значительны и обнаружены на 11 % плавок, а количество плавок по зачистке поверхностных дефектов существенное и достигает 20 % (табл.).

В результате выполненных исследований установлено, что на снижение отсортовки металла по дефектам «плена» и «контроль УЗК» существенное положительное влияние оказывает содержание кальция в стали по пробе  $[Ca]_{2-2}$ , отобранной на АКП после ввода порошковой проволоки с силико-кальцием. Полученные графические зависимости данных закономерностей представлены соответственно на рис. 1 и 2.

Оценка неметаллических включений в стали исследуемых плавок, выполненная по стандарту ASTME 45-97 методом А, свидетельствует о присутствии в стали в основном избыточных фаз в виде

Таблица – Результаты анализа дефектной отсорттировки металла

Наименование дефекта	Количество отсорттированных плавок, шт./%	Среднее количество отсорттированных листов в плавке, %		
		max	min	Ср. значение
Контроль УЗК	39	38	13	4,9
Плена	33	32	20	3,8
Прокатные	11	10,7	3,3	2
Зачистка	20	19,6	43,3	8,3

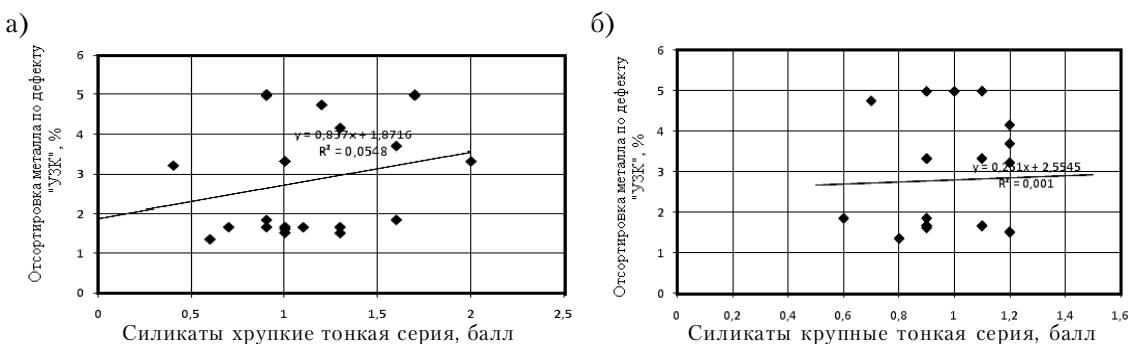
Рисунок 1 – Влияние содержания кальция в стали по пробе [Ca]<sub>2-2</sub> на отсорттировку толстолистового проката по дефекту «плена».Рисунок 2 – Влияние содержания кальция в стали по пробе [Ca]<sub>2-2</sub> на отсорттировку толстолистового проката по дефекту «УЗК».

хрупких силикатов (В) и крупных недеформированных (глобуллярных) силикатов (Д). Неметаллические включения в виде сульфидов (А) и силикатов пластичных (С) практически отсутствуют, их средний балл равен нулю. Полученные закономерности влияния неметаллических включений на отсорттировку толстолистового проката по дефекту «УЗК» в виде графических зависимостей для силикатов хрупких и силикатов крупных недеформированных (глобуллярных) представлены соответственно на рис. 3а и 3б.

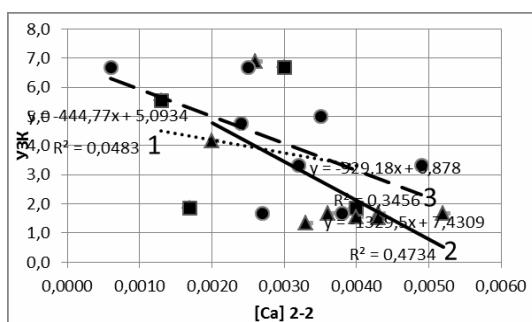
Установлено, что наиболее отрицательное влияние на отсорттировку металла по УЗК оказывают хрупкие силикаты, увеличение среднего балла которых на 0,5 приводит к увеличению отсорттировки металла по УЗК на 0,5 %. При увеличении среднего балла недеформируемых глобуллярных силикатов на 0,5 увеличение отсорттировки составляет всего 0,2 %.

Предварительно установлено влияние углерода в стали на повалке на образование первичных НВ и поэтому в данной работе выполнена оценка возможного влияния углерода на повалке на отсорттировку металла по УЗК в виде полученной графической зависимости отсорттировки металла по УЗК от содержания кальция в металле после обработки на АКП (проба [Ca]<sub>2-2</sub>) при различном содержании углерода в стали на повалке, представленной на рис. 4.

Из представленных зависимостей следует, что содержание углерода в стали на повалке в значительной степени влияет на отсорттировку металла по УЗК. Так, при сверхнизком содержании углерода в стали после повалки равном 0,03 % наблюдается стабильно высокая отсорттировка металла, которая



**Рисунок 3 – Влияние хрупких (а) и крупных (б) недеформированных глобулярных силикатов на отсортировку толстолистового проката по дефекту «УЗК».**



**Рисунок 4 – Зависимость отсортировки металла по УЗК от содержания кальция в металле после обработки на АКП (проба  $[Ca]_{2-2}$ ) при различном содержании углерода в стали на повалке. Обозначения: 1. ■ – содержание углерода в стали после повалки (Сп.п.) равно 0,03 %; 2. ▲ – содержание углерода в стали после повалки (Сп.п.) равно 0,05 %; 3. ● – содержание углерода в стали после повалки (Сп.п.) равно 0,06 %.**

почти не снижается при повышении содержания кальция. Повышение содержания кальция в металле на каждые 0,001 % приводит к снижению отсортировки металла по УЗК всего лишь на 0,3 %.

Из представленных зависимостей следует, что содержание углерода в стали на повалке в значительной степени влияет на отсортировку металла по УЗК. Так, при сверхнизком содержании углерода в стали после повалки равном 0,03 % наблюдается стабильно высокая отсортировка металла, которая почти не снижается при повышении содержания кальция. Повышение содержания кальция в металле на каждые 0,001 % приводит к снижению отсортировки металла по УЗК всего лишь на 0,3 %.

При содержании углерода в стали после повалки 0,05 % повышение содержания кальция в металле на каждые 0,001 % приводит к значительному снижению отсортировки металла по УЗК, которое составляет порядка 1,3–1,4 %. При содержании углерода в стали на повалке 0,06 % повышение содержания кальция в металле на каждые 0,001 % приводит к снижению отсортировки металла по УЗК на 0,8–0,9 %.

## ВЫВОДЫ

Установлено, что содержание кальция в стали по пробе  $[Ca]_{2-2}$  оказывает положительное влияние на снижение отсортировки как по плене, так и по УЗК и при увеличении содержания кальция в стали на каждые 0,001 % снижение отсортировки толстолистового проката по данным дефектам соответственно составляет 0,4 и 1,3 %, при этом более положительное влияние кальций оказывает на снижение отсортировки металла по дефекту УЗК. Наиболее отрицательное влияние на отсортировку металла по УЗК оказывают хрупкие силикаты, увеличение среднего балла которых на 0,5 приводит к увеличению отсортировки металла по УЗК на 0,5 %. При увеличении среднего балла недеформируемых глобулярных силикатов на 0,5 увеличение отсортировки составляет всего 0,2 %. Содержание углерода в стали на повалке в значительной степени влияет на отсортировку металла по УЗК. Так при сверхнизком содержании углерода в стали на повалке равном 0,03 % наблюдается стабильно высокая отсортировка металла, которая почти не снижается при повышении содержания кальция. Повышение содержания кальция в металле на каждые 0,001 % приводит к снижению отсортировки металла по УЗК всего лишь на 0,3 %.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Хулка, К. Перспективные трубные стали для газопроводов [Текст] / К. Хулка, С. Александров // Металлург. – 2006. – № 3. – С. 52–55.
- Пантелеенко, В. Особо чистый металл [Текст] / В. Пантелеенко, Н. Овчинников, С. Семенов // Металл. – 2000. – № 1. – С. 62–67.
- Нуриахметов, Ф. Д. Тенденции развития производства электросварных труб большого диаметра для магистральных трубопроводов [Текст] / Ф. Д. Нуриахметов // Черная металлургия : Бюлл. – 2001. – № 5. – С. 7–14.
- Исследование эксплуатационных характеристик газопроводных труб на рабочее давление до 11,8 МПа [Текст] / В. И. Столяров, И. Ю. Пышминцев, И. О. Струин [и др.] // Сталь. – 2010. – № 1. – С. 73–76.
- Носоченко, О. В. Качество непрерывнолитых слябов перитектического состава [Текст] / О. В. Носоченко // Сталь. – 2012. – № 3. – С. 12–15.

Получено 28.05.2013

А. Я. БАБАНІН

АНАЛІЗ ВПЛИВУ НЕМЕТАЛЕВИХ ВКЛЮЧЕНЬ НА ВІДСОРТОВУВАННЯ  
ТОВСТОЛИСТОВОГО ПРОКАТУ СТАЛІ КАТЕГОРІЇ МІЦНОСТІ X70 ЗА  
СТАЛЕПЛАВИЛЬНИМИ ДЕФЕКТАМИ

Донбаська національна академія будівництва і архітектури

В умовах конвертерного цеху ВАТ «МК "Азовсталь"» виконані дослідження та визначено основні закономірності впливу неметалевих включень на відсортування товстолистового прокату з конструкційної трубної сталі категорії міцності X70 за сталеплавильними дефектами, зокрема за «пленою» і УЗК. Встановлено, що найбільш негативний вплив на відсортування металу по УЗК надають крихкі силікати, збільшення середнього балу яких на 0,5 призводить до збільшення відсортування металу по УЗК на 0,5 %.

**неметалеві включення, силікати крихкі, силікати великі, сталеплавильні дефекти, плена, контроль УЗК**

ANATOLY BABANIN

ANALYSIS OF THE IMPACT OF NON-METALLIC INCLUSIONS ON THE  
SEGREGATION OF ROLLED PLATE STEEL STRENGTH GRADE X70 FOR  
STEELMAKING DEFECTS

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

With the converter manufactory of OAO «MM "Azovstal"» conducted researches have been done and identified the main patterns of influence of non-metallic inclusions on the segregation of structural steel plate pipe steel X70 category for steelmaking defects, in particular on the «captivity» and CPO have been determined. It has been carried out that the most negative effect on the segregation of the metal silicates CPO have brittle, increasing the average score of 0,5 which leads to an increase in metal sorting by CPO at 0,5 %.

**non-metallic inclusions, brittle silicates, silicates are large, steel-making defects, captivity , monitoring UT**

**Бабанін Анатолій Якович** – кандидат технічних наук, доцент кафедри підйомно-транспортних, дорожніх, будівельних машин та обладнання Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: конструкційні трубні сталі для виробництва труб великого діаметру магістральних газо-нафтопроводів.

**Бабанин Анатолий Яковлевич** – кандидат технических наук, доцент кафедры подъемно-транспортных, дорожных, строительных машин и оборудования Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: конструкционные трубные стали для производства труб большого диаметра магистральных газо-нефтепроводов.

**Babanin Anatoly** – PhD (Eng.), Associate Professor, Lifting Transport, Building, Road Machines and Equipment Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: structural steel pipe for large diameter pipes of main gas oil pipelines.

УДК 669.1:621.7

**В. И. АЛИМОВ<sup>a</sup>, М. В. ГЕОРГИАДУ<sup>a</sup>, А. Б. БЕЛЕВЦОВ<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», <sup>b</sup> ММЗ филиал АО «Норд»

## **КОНЦЕПТУАЛЬНАЯ ОЦЕНКА ФАКТОРОВ РАЗМЕРНОГО ТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ РАДИАЛЬНЫХ РАЗМЕРОВ СТЕРЖНЕВЫХ ОСЕСИММЕТРИЧНЫХ ИЗДЕЛИЙ**

Установлена принципиальная возможность восстановления изношенного в ходе эксплуатации быстрорежущего инструмента и деталей точного машиностроения в границах допустимых размеров, а также сломанного инструмента, минуя этап переплава. Исследованы закономерности изменения радиальных размеров металлорежущего осесимметричного инструмента из быстрорежущих сталей под влиянием низкотемпературного химико-термического воздействия. Показана концептуальная возможность моделирования изменения радиальных размеров под действием термического и химико-термического влияния. Рассмотрены особенности поведения поверхности материала инструмента с разными исходными структурами при нагревах под термическую обработку. Результаты работы имеют научное и практическое значение в области восстановления прецизионного металлорежущего инструмента, инструмента повышенной точности и других металлических изделий, количественного прогнозирования изменения размеров при восстановлении, изучения поведения поверхности с разными структурами при термическом влиянии на них.

**быстрорежущий инструмент, износ, граница допуска, термическое восстановление, радиальный размер, фазы, удельный объем, поверхность, структура**

### **ФОРМУЛИРОВКА ПРОБЛЕМЫ**

В производственных условиях металлорежущий инструмент и детали точного машиностроения зачастую изымают из технологического цикла вследствие несоответствия рабочих размеров, что связано с износом поверхности разной степени, в том числе и с катастрофическим, и поломкой инструмента по разным причинам. Восстановление различными способами всегда предпочтительнее полного изъятия из эксплуатации дорогостоящих прецизионных изделий, однако в разных условиях способы восстановления имеют свои особенности и должны быть оптимизированы.

### **АНАЛИЗ ПОСЛЕДНИХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ПУБЛИКАЦИЙ**

В условиях мелкосерийного и серийного производства находит применение термическое восстановление[1, 2], которое не требует значительных капиталовложений в новое оборудование и не усложняет технологический цикл. При поломке и катастрофическом износе инструмента можно проводить его восстановление, минуя цикл переплава, используя накопленные дефекты структуры [3]. Восстановление размеров изношенных изделий тепловым воздействием базируется на использовании накопленных при эксплуатации структурных изменений, связанных с тонкой кристаллической структурой и микроструктурой, и с напряженным состоянием.

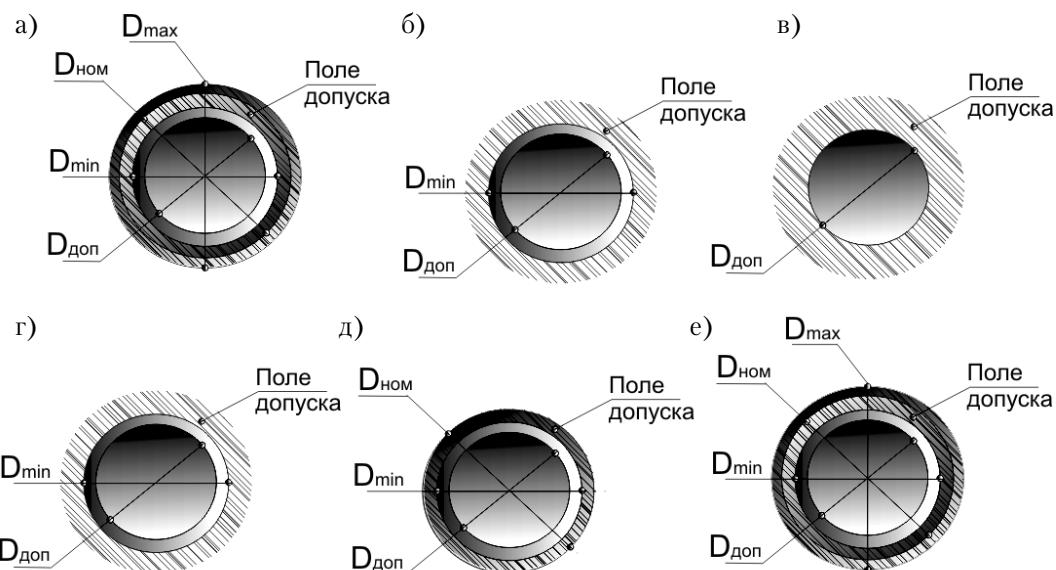
### **ЦЕЛЬ**

Целью данной работы является концептуальный анализ и прогнозирование факторов, влияющих на способность к термическому восстановлению радиальных размеров осесимметричных изделий из быстрорежущих и конструкционных сталей.

## ОСНОВНОЙ МАТЕРИАЛ

Основными материалами для исследований служили быстрорежущие стали Р6М5, Р18, твердый сплав ВК15, конструкционная сталь 35ХГСА. Для термического восстановления отбирали группы сверл, инструмента для холодной деформации, детали гидравлики шахтной крепи в состоянии после износа при эксплуатации в условиях машиностроительных заводов разной направленности Донецкой и Луганской областей Украины. Инструмент и детали нагревали в камерной печи при температурах  $560 \pm 20$  °C в течение нескольких часов; температуру нагрева, длительность выдержки выбирали в зависимости от степени износа изделия и его материала. После восстановления измеряли размеры микрометром и оценивали степень восстановления. Микроструктуру определяли с помощью микроскопов МИМ-7, Neophot-21 при различных увеличениях.

В процессе работы осесимметричного инструмента происходит его радиальный износ, при этом термическое и химико-термическое восстановление происходит по аналогичной схеме. В случае износа до размера, меньше допустимого, т. е. того размера, после которого при термическом восстановлении размеры входят в поле допуска, происходит катастрофический износ, термическое восстановление в таком случае не применяют; в остальных случаях проведение термического восстановления целесообразно. Схема, характеризующая изменение размеров от нового до изношенного и термически или химико-термически восстановленного осесимметричного изделия, показана на рисунке 1.



**Рисунок 1 – Концептуальная схема размерного восстановления изношенных осесимметричных изделий повышенной точности:** а – новое изделие; б – после износа ниже номинального размера; в – после износа ниже минимального значения; г – термически восстановленное после износа меньше минимального значения; д – термически или химико-термически восстановленное изделие в поле допуска; е – химико-термически восстановленное;  $D_{\max}$  – максимальный размер нового изделия;  $D_{\text{ном}}$  – номинальный размер (реальный размер изделия);  $D_{\min}$  – минимальный размер;  $D_{\text{доп}}$  – допустимый размер, после которого при термическом восстановлении размеры входят в поле допуска.

Восстановление основывается на тех изменениях структуры, которые происходят при работе инструмента и других деталей точного машиностроения. Для корректного назначения режима восстановительной обработки необходимо провести анализ структурных повреждений после цикла эксплуатации. Известно, что при работе инструмента происходит трение его поверхности и деталей, которые он обрабатывает, что приводит к значительному разогреву тонких поверхностных слоев, изменению их структуры [4]. Температуры разогрева могут превышать 1 100 °C, при этом образуются структуры вторичной закалки, связанные с повышенным содержанием остаточного аустенита [4].

Объяснить высокую твердость и стойкость аустенита в поверхностном слое можно тем, что в процессе разогрева при трении происходит деформация, происходит явление фазового наклепа, появляются значительные искажения II рода, дробятся блоки мозаики. Фактически в поверхностном слое происходит термомеханическая обработка с той лишь разницей, что осуществляется она под действием эксплуатационных нагрузок, при смене превращений происходит за малые временные промежутки; при кратковременных охлаждениях все стадии рекристаллизации произойти не успевают.

Инструмент воздействует на обрабатываемый материал, при этом происходит и обратное его влияние из-за налипания стружки по задним режущим граням, происходит их разогрев и своеобразная «термическая спайка» обрабатываемого и обрабатывающего материалов.

Факторы, влияющие на механизм восстановления рабочих размеров быстрорежущего инструмента и прецизионных деталей после цикла эксплуатации, можно разделить на группы, начиная от уровня кристаллической решетки, в которой движущей силой есть растворение инородных атомов, увеличивающих ее период. Блочная структура металла при дроблении и объединении субграниц полигонизацией и всеми основными зернограничными реакциями оказывают существенное влияние на способность к восстановлению. Карбидная фаза оказывает влияние на способность к размерному восстановлению изделий по сложной зависимости, которая включает тип, количество и размер карбидов, их распределение и фактор формы. Структурные и термические, кристаллизационные и деформационные напряжения оказывают влияние и на геометрию самого изделия, при этом меняются условия и характер влияния.

Машиностроители давно [5] учитывают влияние деформации и термической обработки на размер готовых изделий, известно [6–9], что при высоких степенях деформации порядка 40 % в перлите происходит частичное растворение карбидных частиц с вытеснением углерода в область планарных дефектов в карбидах и границ дислокаций в феррите. При этом происходит растворение карбидных частиц и их выделение внутри ламелей феррита, что сопровождается увеличением удельного объема  $\gamma$ -железа. Из-за растворения углерода в  $\alpha$ -железе удельный объем феррита увеличивается и при мартенситном превращении прирост размеров может достигать 1,0–1,5 после закалки или даже 2,0–3,5 % в случае изотермического неравновесного распада аустенита, т. к. мартенсит обладает наибольшим удельным объемом [4, 5]. При отпуске закаленной стали происходит частичное растворение карбидов и уменьшение удельного объема структурных составляющих. По другим данным [10, 11], удельный объем железа составляет 0,12700 см<sup>3</sup>/г, а уже феррита – 0,12708 см<sup>3</sup>/г, аустенит в стали с содержанием углерода 1,26 % имеет удельный объем 0,12579 см<sup>3</sup>/г, после закалки происходит увеличение удельного объема на почти 4 % и становится равным 0,13074 см<sup>3</sup>/г, после отпуска удельный объем уменьшается на 0,7 % (0,1290 см<sup>3</sup>/г). Таким образом, многие исследователи приводят различные данные, показывающие изменение размеров при воздействии температурного фактора, однако не используют эти изменения для восстановления размеров металлоизделий, относящихся к точному машиностроению, а стараются предупредить или снизить степень влияния.

Однако не только фазовый состав, протяженность границ зерен, зернограничные реакции, напряжения I, II, III рода, а в случае легированных инструментальных и быстрорежущих сталей – состав, расположение, морфология и распределение карбидов в металлической матрице влияют на изменение удельного объема [12, 13].

При увеличении количества субграниц растет их удельная площадь, что приводит к увеличению размеров приблизительно на 0,7–1,0 % [10, 11]. Объединение субграниц приводит к некоторому (0,5–0,8 %) сокращению продольных размеров цилиндрических изделий. Полигонизация приводит к увеличению размеров изделий на 0,8–1,0 %. Зернограничные реакции в суммарном своем действии приводят к увеличению размеров порядка 1,3–1,5 % [10, 11].

Карбидная фаза на размерные изменения при термическом восстановлении влияет неоднозначно ввиду сложного характера этого влияния. Увеличение количества карбидной фазы приводит к увеличению размеров при термическом восстановлении. Неравноосные карбиды меньше влияют на увеличение объема изделий в сравнении с теми, что имеют правильную форму, чем больше дисперсность карбидов, тем больше углерода может раствориться в ферритной матрице при низкотемпературном восстановлении, и таким образом больше увеличивается объем изделия. Чем меньше строечность карбидной составляющей, тем больше увеличивается диаметр цилиндрического изделия, или близкого к этой форме, это связано с тем, что цепочки карбидов имеют больший коэффициент термического расширения.

Растягивающие напряжения увеличивают межплоскостные расстояния решетки железа в направлении действующей силы; в случае сжимающих происходит уменьшение межплоскостных расстояний. При длительном приложении растягивающих нагрузок возникает упругое последействие, которое при релаксации приводит к увеличению размеров осесимметричных изделий.

Кристаллизационные напряжения при их релаксации приводят также к увеличению удельного объема изделий. Кубическая решетка феррита при внедрении у нее атомов углерода испытывает тетрагональное искривление, аналогичное искривлению мартенсита, однако в меньшей степени. Термические напряжения при мартенситном превращении приводят к увеличению размеров на 1 % [9]. Суммарное действие факторов напряжения приводит к увеличению размеров на 2–3 % [9–11].

Напряжения влияют также на геометрию изделия, изменяют его форму, которая тоже имеет влияние на изменение размеров. Более сложная форма изделий со множеством острых выступов и впадин в большей степени подвергается изменению размеров при термическом восстановлении. Изменение размеров изделий сложной формы, типа сверл, при термическом восстановлении составляет около 0,7 % [10].

При химико-термическом восстановлении влияют внедренные в поверхностные слои фазы: нитриды, бориды, карбиды. Химико-термическое восстановление под воздействием описанных выше факторов при внедрении нитридных фаз составляет, по разным данным, 3–7 % [11]. При диффузионном насыщении поверхности или тепловой поверхностной обработке, кроме того, существенное влияние на изменение линейных размеров изделий составляют напряжения сжатия в поверхностных слоях и растягивающие напряжения в центральной зоне изделий [12].

Аналитически факторы, влияющие на способность изделий к термическому восстановлению, можно записать в виде математической зависимости:

$$\sum \Delta V_i = \int \Delta V_{\Sigma}, \quad (1)$$

$$\int \Delta V_{\Sigma} = \sum \Delta L_{\Sigma}; \Delta D_{\Sigma}; \Delta Z_{\Sigma}; \Delta K_{\Sigma}; \Delta S_{\Sigma}; \Delta G_{\Sigma}, \quad (2)$$

где  $\Delta V$  – увеличение объема изделия;

$\Delta V_i$  – факторы, которые вносят вклад в общее размерное изменение;

$\Delta L_{\Sigma}$  – влияние кристаллической структуры;

$\Delta D_{\Sigma}$  – влияние блочной структуры;

$\Delta Z_{\Sigma}$  – влияние зернограницевых реакций;

$\Delta K_{\Sigma}$  – влияние количества, морфологии и распределения карбидной фазы;

$\Delta S_{\Sigma}$  – влияние структурных напряжений;

$\Delta G_{\Sigma}$  – влияние геометрии изделия.

Таким образом, все перечисленные факторы влияют не только на способность к восстановлению, но и на способность каждого фактора в отдельности вносить свой вклад в изменение размеров изделий. Аналитически эти факторы можно выразить их суммой, однако с учетом знака воздействия, так как не все перечисленные факторы ведут к увеличению размеров и, следовательно, к их восстановлению.

Рассмотрим более подробно вклад напряжений в изменение радиальных размеров осесимметричных изделий при термическом восстановлении на примере деформационных, полученных после цикла эксплуатации, и структурных, которые появляются при фазовых превращениях. При изменении размеров (радиальных и продольных) после термического восстановления меняется объем изделия, поэтому необходимо найти зависимость изменения линейных размеров от различных факторов.

Для определения остаточных напряжений после деформации принято использовать метод Калакуцкого-Давиденко, при котором радиальные напряжения определяются как напряжение в поверхностном слое и внутренней части толстостенного цилиндра из формул [13]:

$$d\sigma_{noe} = \frac{2R^2}{R_{nav} - R_E} d\sigma_r'', \quad (3)$$

$$d\sigma_r'' = \sigma_0'' \frac{dR}{R}, \quad (4)$$

$$d\sigma_0^{noe} = \frac{E}{1-\mu^2} (dE_0^{noe} - \mu dE_l^{noe}), \quad (5)$$

$$\sigma_0'' = (F_e - F_{nav}) \frac{E}{1-\mu^2} \left( \frac{dE_0^{noe} - \mu dE_l^{noe}}{dF} \right), \quad (6)$$

где  $d\sigma_{noe}$  – изменение напряжений;

$R_{nav}, R_E$  – начальный радиус и после термического восстановления;

$d\sigma_r''$  – внутреннее давление;

$\sigma_0''$  – окружное (радиальное) напряжение;

$F_e, F_{nav}$  – восстановленная и начальная площадь поперечного сечения изделия;

$E$  – модуль упругости I рода;

$\mu$  – коэффициент Пуассона;

$dE_0^{nos}$ ,  $dE_l^{nos}$  – изменение радиального и продольного напряжений.  
 $\sigma_r'' = 0$ , т. к. радиальное напряжение  $\sigma_r''$  изменяется в пределах слоя  $dR$  от 0 до  $d\sigma_r''$ .

Радиальное напряжение  $\sigma_0''$  можно выразить через напряжение в слое  $dR$  с радиусом  $R$  при изменении слоев из центра к поверхности:

$$\sigma_0'' = - \int d\sigma_E = \frac{E}{1-\mu^2} (E_l^{nos} - \mu dE_0^{nos}), \quad (7)$$

где  $E_l^{nos}$ ,  $dE_0^{nos}$  – относительное изменение длины и внешнего диаметра цилиндрического осесимметричного изделия при термическом восстановлении.

$$\sigma_0'' = \frac{E}{1-\mu^2} \frac{F_e - F_{нач}}{2F_{нач}} (E_l^{nos} - \mu dE_0^{nos}). \quad (8)$$

Таким образом, из приведенных выше формул диаметр восстановленного осесимметричного изделия можно найти как отношение:

$$d = \sqrt{\frac{2\pi(F_e - F_{нач})(E_0^{nos} - \mu E_l^{nos})}{F \frac{(dE_0^{nos} + \mu dE_l^{nos})}{dF}}}. \quad (9)$$

При поверхностном разогреве под воздействием эксплуатации [4] тепловая деформация полностью переходит в упругую, таким образом:

$$\sigma = \alpha t E, \quad (10)$$

где  $\sigma$  – напряжения в деформированном изделии;  
 $\alpha$  – коэффициент теплового расширения;  
 $t$  – изменение температуры;  
 $E$  – модуль упругости.

Чем менее пластичным является материал, тем больше величины тепловых напряжений, чем жестче условия эксплуатации, тем большее влияние они имеют, следовательно, быстрорежущие стали, используемые для производства инструмента, и конструкции из углеродистых сталей будут иметь значительное различие по деформации и способности к восстановлению при обработке.

При этом  $\sigma$  может быть приближенно оценена исходя из остаточных радиальных напряжений:

$$\sigma_{рад} = \frac{ER_e}{3\pi R_{нач}^2}. \quad (11)$$

Значит

$$R_e = 3\pi\alpha t R_{нач}^2. \quad (12)$$

Аналогично производится расчет и для других факторов, которые вносят вклад в изменение размеров при термическом восстановлении.

Произведенный расчет на образцах размерами 10×10×10 мм, вырезанных из плунжера из конструкционной стали 35ХГСА, показывает, что увеличение размеров складывается из растворения в кристаллической решетке  $\alpha$ -железа углерода, легирующих элементов и примесей; при химико-термическом размерном восстановлении в поверхностный слой внедряется атомарный азот и углерод, которые образуют в металлической матрице нитриды, карбиды, интерметаллиды, при этом размеры увеличиваются на 1–3 %; влияние блочной структуры и зернограницных реакций проявлены в малой степени, карбидная фаза не оказывает заметного влияния; структурные напряжения при закалке приводят к увеличению размеров, в среднем, на 1 %, однако размеры уменьшаются после отпуска и суммарное воздействие характерной термообработки приводит к увеличению размеров на 0,4–0,6 %; деформация после эксплуатации, в процессе изготовления образцов из детали «Плунжер», была сведена к минимуму; образцы имели форму куба, следовательно, фактор формы существенно не влияет. При расчетах использовали данные  $t_{восст} = 550$  °C, модуль упругости  $E = 200$  ГПа, радиальное напряжение  $E_0^{nos} = 0,92$  ГПа, продольное  $E_l^{nos} = 0,88$  ГПа, коэффициент Пуассона  $\mu = 0,28$ . Увеличение объема образцов из стали 35ХГСА, опираясь на теоретический расчет, составляет:  $\Sigma\Delta V_i = 4,5$  %.

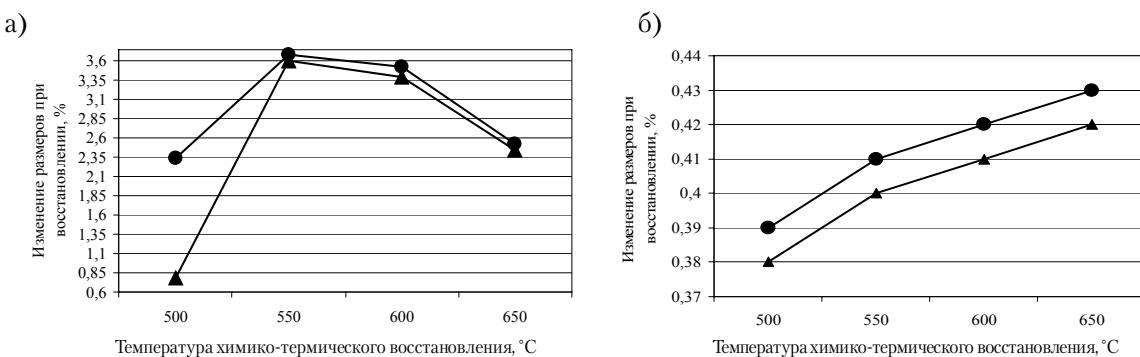
При расчете изменения размеров при термическом восстановлении сверл диаметром 20 мм из стали Р6М5 увеличение объема складывается из тех же факторов, что и для образцов из стали 35ХГСА, с разницей в степени влияния растворенных элементов в кристаллической решетке железа, легирующих элементов, нитридов, карбонитридов, карбидов и составляет, в среднем, 2–3 %; карбидная составляющая оказывает влияние, при равномерном расположении и малом номере строчечности,

около 1,5 %, при большом – 0,8–1,0 %; напряжения после эксплуатации, деформации и изменения структуры тонкого поверхностного слоя оказывают более заметное влияние на увеличение размеров сверл; влияние формы изделия складывается из сложной формы самого сверла и деформации сверла при эксплуатации при действии фактора напряжений. При расчетах использовали данные:  $r = 10$  мм,  $t_{\text{восст}} = 550$  °С, модуль упругости  $E = 192$  ГПа, радиальное напряжение  $E_0^{\text{ног}} = 0,97$  ГПа, продольное  $E_l^{\text{ног}} = 0,88$  ГПа, коэффициент Пуассона  $\mu = 0,25$ . Были рассчитаны радиусы после термического восстановления, вычислено суммарное среднее увеличение объема сверл из стали Р6М5, которое составляет, опираясь на теоретический расчет,  $\Sigma\Delta V_i = 7,4$  %.

Таким образом, увеличение размеров сверл при термическом восстановлении почти на 60 % больше, чем образцов, вырезанных из плунжера, что может быть объяснено более сложным исходным химическим составом, формой и условиями работы изделий.

Были проведены исследования, направленные на изучение способности к термическому восстановлению быстрорежущего инструмента и деталей точного машиностроения, которые подтвердили теоретические данные. При мартенситном превращении в стали 35ХГСА происходит увеличение радиальных размеров осесимметричных изделий, в среднем на 1,0–1,5 %, при отпуске размеры уменьшаются в том же направлении на величину менее 1 % [13–16]. Снижение остаточных напряжений и структурные изменения, происходящие при низкотемпературных нагревах после цикла эксплуатации, приводят к увеличению размеров в среднем на 1,5–2,0 % [1].

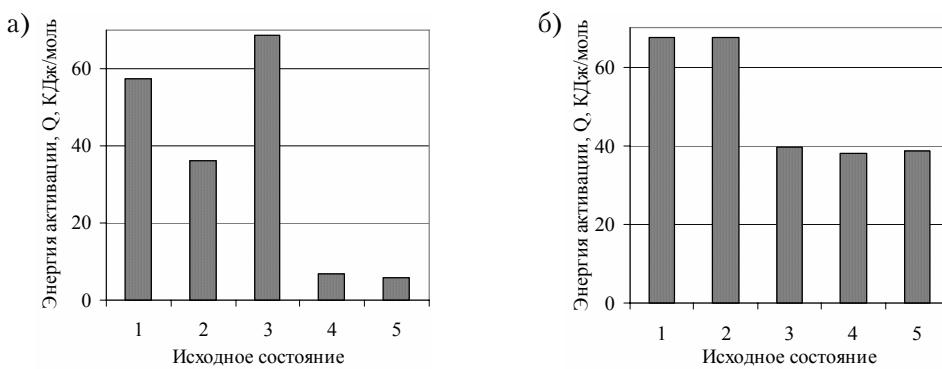
При проведении низкотемпературного азотирования, как способа химико-термического восстановления, размеры увеличиваются на 4–5 % для стали (Р6М5) [15], исследования проводили на быстрорежущих (рис. 2а) и конструкционных (рис. 2б) стальях.



**Рисунок 2** – Зависимость изменения размеров изделий при химико-термическом восстановлении, %, от температуры, °С и времени выдержки, ч: а) – сверл из стали Р6М5; б) – плунжера из стали 35ХГСА ( $\blacktriangle$  – 5 ч,  $\bullet$  – 10 ч).

Сверла имеют большую способность к восстановлению размеров, что подтверждает теоретические расчеты, приведенные выше, т. к. сталь Р6М5 по сравнению со сталью 35ХГСА имеет больше фаз внедрения в ферритную матрицу, напряжений структурных, термических и связанных с формой изделия и условиями эксплуатации. Однако с увеличением температуры восстановления сталь 35ХГСА ведет себя более прогнозировано, в сравнении со сталью Р6М5, и рабочие размеры равномерно растут. Такое отличие может быть связано с релаксацией исходных напряжений и началом и развитием процессов отпуска в поверхностных слоях в стали Р6М5, испытавших в процессе эксплуатации вторичную закалку [4, 9, 11]. Способность к восстановлению размеров в корне тесно связана с явлением наследования структуры и свойств металлами, т. н. «металлогенетики», принципами которой и можно объяснить тот факт, что количественные данные по термическому восстановлению разных исследователей не совпадают; отсюда и сложность установления точного количественного значения прироста размеров. Этими же принципами можно объяснить тот факт, что в случае выхода из строя, например быстрорежущего инструмента, и его вторичной переработки, минуя цикл пепреплава [17], значительно снижаются температуры его термической обработки [18], по сравнению со стандартными, при этом сохраняются эксплуатационные, технологические и механические свойства.

Интересными являются также закономерности протекания процессов окисления в быстрорежущих стальях с разной исходной микроструктурой при модельных нагревах до различных температур, т. к. влияние исходной структуры сохраняется и при высоких температурах. На рисунке 3 видна зависимость влияния исходного структурного состояния после технологических циклов на энергию



**Рисунок 3** – Влияние исходной обработки на величину энергии активации при термическом восстановлении в интервале температур, °С: а) – 200–650; б) – 650–1 130; в состоянии после: 1 – литья; 2 – горячей пластической деформации; 3 – сфероидизирующего отжига; 4 – механической обработки; 5 – эксплуатации.

активации при нагревах в различных температурных интервалах, от 200 до 1 130 °С (значения интервалов усреднены).

Исходная структура стали Р6М5 после литья состоит из перлита, ледебурита и карбидов; после деформации – из перлита и карбидов; после сфероидизации и механической обработки – из зернистого перлита, а после эксплуатации – из мартенсита отпуска, карбидов и остаточного аустенита.

Видно, что легче всего происходит окисление структур после эксплуатации, т. к. эта структура наиболее неравновесная и разнородная, при этом исходное структурное состояние сохраняет свое влияние не только при низких температурах, но и при их повышении.

## ВЫВОДЫ

1. Показана концептуальная оценка факторов размерного восстановления изношенных при эксплуатации прецизионных металлических изделий, с учетом влияния структурных, термических, химико-термических, деформационных и других факторов осесимметричных изделий.

2. Проведен анализ закономерностей изменения радиальных размеров на примере плунжера гидравлики шахтной крепи из стали 35ХГСА и металлорежущего осесимметричного быстрорежущего инструмента из стали Р6М5 при термическом восстановлении. Показана концептуальная возможность моделирования изменения радиальных размеров под действием термического и химико-термического влияния.

3. Рассмотрены особенности поведения поверхности быстрорежущего инструмента на разных этапах технологического производства и при нагревах под термическое восстановление. Наиболее подвержена окислению при нагревах структура после цикла эксплуатации, что связано с ее напряженным и разнородным состоянием.

4. Восстановленный металлорежущий инструмент обладает надлежащим уровнем свойств, при этом сокращается длительность технологического цикла производства за счет упразднения этапа переплава, снижается себестоимость восстановительной обработки.

5. Результаты работы могут быть применены в условиях мелкосерийного производства и в ремонтном производстве. Термическое восстановление позволяет увеличить изношенные размеры на 1–2 %, химико-термическое на 1,5–4,5 % (меньшие средние значения даны для конструкционной стали 35ХГСА, большие – для быстрорежущей стали Р6М5). Возможность количественного прогнозирования изменения размеров при термическом и химико-термическом восстановлении представляет интерес как в научной, так и в производственной сферах деятельности.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алімов, В. І. Відновлення інструменту зі швидкорізальної сталі [Текст] / В. І. Алімов, М. Т. Єгоров, М. В. Афанасьєва // Зб. Матеріалів XI Міжнародної науково-технічної конференції / Під ред. В. В. Луньова. – Запоріжжя : ЗНТУ, 2008. – С. 143–145.
2. Алімов, В. І. Відновлення швидкоріжучого інструменту [Текст] / В. І. Алімов, М. В. Георгіаду, Н. В. Жертов-ська // Наукові праці Міжнародної наукової конференції «І. Фещенко-Чопівський: вчений і патріот». Секція 2, «Наукова діяльність І. Фещенко-Чопівського та сучасні проблеми матеріалознавства», 28–29 жовтня 2009 р. / Під. ред. З. А. Дурягіної. – Львів : Видавництво НУ «Львівська політехніка», 2009. – С. 3–4.

3. Алімов, В. І. Властивості швидкорізальної сталі після відновлення зношеного інструменту [Текст] / В. І. Алімов, М. В. Гергіаду, Н. В. Жертовська // Вісник Донбаської державної машинобудівної академії. – 2010. – № 3(20). – С. 14–17.
4. Bagheri, M. Analysis of Tool-Chip Interface Temperature with FEM and Empirical Verification [Текст] / M. Bagheri, P. Mottaghizadeh // World Academy of Science, Engineering and Technology. – 2012. – 69. – Р. 434–443.
5. Роздел II: Материалы машиностроения [Текст]. Т. 3 / П. Ф. Аганов [и др.] ; отв. ред. И. А. Одинг. – М. : ГНТИ Машиностроительной литературы, 1947. – 713 с. – (Машиностроение : энциклопедический справочник : в 15-ти т. / гл. ред. Е. А. Чудаков).
6. Изменение структуры перлита в заэвтектоидной стали и железнодорожном колесе в условиях усталостного нагружения [Текст] / Р. А. Саврай, А. В. Макаров, В. М. Счастливцев [и др.] // Материалы IV Российской научно-технической конференции «Ресурс и диагностика материалов и конструкций» / Под. ред. В. М. Счастливцева. – Екатеринбург : Институт машиноведения УроСАН, 2009. – С. 15–23.
7. Нечаев, Ю. С. Распределение углерода в сталях [Текст] / Ю. С. Нечаев // Успехи физических наук. – 2011. – Т. 181, № 5. – С. 483–490.
8. Фазовый состав и тонкая структура литой стали Р18 электрошлакового переплава [Текст] / Ю. П. Хараев, О. А. Власова, А. М. Гурьев [и др.] // Ползуновский вестник. – 2007. – № 3. – С. 157–161.
9. Sinha, A. K. Defects and distortion in heat treated parts [Текст] / A. K. Sinha // ASM Handbook. Volume 4: Heat Treating / Edited by: ASM International Handbook Committee. – [S. l.] : ASM International, 1991. – Р. 601–619.
10. Гудремон, Э. Специальные стали [Текст]. Т. 1. Пер. с нем. / Э. Гудремон ; – Изд. 2-е, сокр. и перераб. – Москва : Металлургия, 1966. – 736 с.
11. Баранов, А. А. Фазовые превращения и термо-циклирование металлов [Текст] / А. А. Баранов. – К. : Наукова думка, 1974. – 232 с.
12. Карапеев, А. М. Повышение эффективности азотирования за счет применения вещества с высоким содержанием азота [Текст] / А. М. Карапеев, А. А. Павлюченко, Е. А. Костик // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2005. – 4(16). – С. 59–64.
13. Фридман, Я. Б. Механические свойства металлов [Текст] / Я. Б. Фридман. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Оборонгиз, 1952. – 556 с.
14. Пат. 12538 Україна, МПК C21D 9/22, В 27 В 33/00. Спосіб відновлення інструменту зі швидкорізальної сталі [Текст] / Алімов В. І., Оліфіренко А. В., Шевелєв О. І. ; заявник і патентовласник Донецький національний технічний університет. – № u200507622 ; заявл. 01.08.2005 ; опубл. 15.02.2006, Бюл. № 2. – 3 с.
15. Пат. 37861 Україна, МПК C21D 9/22, С 04 В 35/26. Спосіб відновлення поверхні інструмента зі швидкорізальної сталі [Текст] / Алімов В. І., Георгіаду М. В., Дурягіна З. А.; заявник і патентовласник Алімов В. І., Георгіаду М. В., Дурягіна З. А. – № u200809211 ; заявл. 14.07.2008 ; опубл. 10.12.2008, Бюл. № 23. – 3 с.
16. Alimov, V. I. Size restoration tool by chemical-thermal treatment [Текст] / V. I. Alimov, M. V. Georgiadoy, L. O. Zheltozruh // VII Международная конференция «Стратегия качества в промышленности и образовании», 3–10 июня 2011 г., Варна, Болгария = «Strategy of Quality in Industry and Education» : материалы : в 3-х т. Т. 2. / М-во пром. политики Украины, Госпотребстандарт Украины, Нац. агентство аккредитации Украины, Нац. металлург. акад. Украины [НМетАУ] [и др.] – Дн. ; Варна : [Економіка], 2011. – С. 52–55.
17. Herring, D. Predicting size change from heat treatment [Текст] / D. Herring, P. McKenna // Production Machining. – 2010. – № 10. – Р. 311–321.
18. Алимов, В. І. Трансформация размерного состава карбидов при вторичном переделе быстрорежущего инструмента [Текст] / В. І. Алимов, Ю. В. Лобкова, М. В. Георгіаду // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2011. – № 12(177). – С. 308–315.
19. Microstructural characteristics and mechanical properties of spray formed high speed steel for work roll [Текст] / C. D. Zhou, J. F. Fan, H. R. Le [et al.] // Acta Metallurgica sinica (English letters). – 2004. – Vol. 17, № 4. – Р. 548–553.

Получено 05.06.2013

В. І. АЛІМОВ<sup>a</sup>, М. В. ГЕОРГІАДУ<sup>a</sup>, О. Б. БЕЛЕВЦОВ<sup>b</sup>  
КОНЦЕПТУАЛЬНА ОЦІНКА ФАКТОРІВ РОЗМІРНОГО ТЕРМІЧНОГО  
ВІДНОВЛЕННЯ РАДІАЛЬНИХ РОЗМІРІВ СТРИЖНЕВИХ  
ВІСЬОСИМЕТРИЧНИХ ВИРОБІВ

<sup>a</sup> ДВНЗ «Донецький національний технічний університет», <sup>b</sup> ММЗ філія АТ «Норд»

Встановлено принципову можливість відновлення зношеного при експлуатації швидкорізального інструменту та деталей точного машинобудування в межах допустимих розмірів, а також зламаного інструменту, минаючи етап переплаву. Досліджено закономірності зміни радіальних розмірів металорізального віссосиметричного інструменту зі швидкорізальних сталей під впливом низькотемпературного хіміко-термічного впливу. Показана концептуальна можливість моделювання зміни радіальних розмірів під впливом термічного та хіміко-термічного відновлення. Розглянуто особливості поведінки поверхні матеріалу інструменту з різними вихідними структурами при нагрівах під термічне оброблення. Результати роботи мають наукове та практичне значення в галузі відновлення

прецізійного металорізального інструменту, інструменту підвищеної точності та інших металевих виробів, кількісного прогнозування зміни розмірів при відновленні, вивчені поведінки поверхні з різними структурами при термічному впливі на них.

**швидкорізальний інструмент, знос, межі допуску, термічне відновлення, радіальний розмір, фази, питомий об'єм, поверхня, структура**

VALERIY ALIMOV <sup>a</sup>, MARIA GEORGIADOY <sup>a</sup>, ALEXANDER BELEVTSOV <sup>b</sup>  
CONCEPTUAL FACTOR SCORE OF DIMENSIONAL THERMAL RENEWAL OF  
RADIAL SIZES ROD AXISYMMETRICAL WORKPIECE

<sup>a</sup> Donetsk National Technical University, <sup>b</sup> MMP Gmbh «Nord»

Principle possibility of renewal of high-speed instruments and details of exact machine building within bounds of possible sizes, and also broken instrument threadbare during exploitation has been carried out passing the stage of melt. Conformities to the law of change of radial sizes of metal-cutting axis symmetrical instruments are explored from high-speed steel under influencing of low temperature chemical-thermal influence have been researched. Conceptual possibility to the designs of change of radial sizes under action of the thermal and chemical-thermal influencing has been shown. The features of conduct of surface of material of instrument with different initial structures at heating under heat treatment have been considered. Working results have the scientific and practical value in area of renewal of precision metal-cutting instrument, instrument of the promoted exactness and other hardwires, quantitative prognostication of change of sizes at renewal, studies of conduct of surface with different structures at thermal influence on them.

**high-speed instruments, wear, borderofadmittance, thermalrenewal, radialsizes, phases, specificvolume, surface, structure**

**Алімов Валерій Іванович** – доктор технічних наук, професор; професор кафедри фізичного матеріалознавства Донецького національного технічного університету, член-кореспондент АГН України. Наукові інтереси: теорія, технологія і устаткування для термічної, хіміко-термічної та термомеханічної обробки металевих виробів, корозія і захист матеріалів, металогенетика, створення й захист об'єктів інтелектуальної власності.

**Георгіаду Марія Вікторівна** – асистент кафедри фізичного матеріалознавства Донецького національного технічного університету. Наукові інтереси: відновлення прецизійних металевих виробів.

**Белевцов Олександр Борисович** – заступник головного інженера ММЗ філії АТ «Норд». Наукові інтереси: теорія і практика виробництва інструменту для холодної деформації деталей енергетичного устаткування.

**Алімов Валерій Іванович** – доктор технических наук, профессор; профессор кафедры физического материаловедения Донецкого национального технического университета, член-корреспондент АГН Украины. Научные интересы: теория, технология и оборудование для термической, химико-термической и термомеханической обработки металлических изделий, коррозия и защита материалов, металлогенетика, создание и защита объектов интеллектуальной собственности.

**Георгиаду Мария Викторовна** – ассистент кафедры физического материаловедения Донецкого национального технического университета. Научные интересы: восстановление прецизионных металлических изделий.

**Белевцов Александр Борисович** – заместитель главного инженера ММЗ филиал АО «Норд». Научные интересы: теория и практика производства инструмента для холодной деформации деталей энергетического оборудования.

**Alimov Valeriy** – doctor of technical sciences, Professor, Physical Materials Science Department, faculty of Physical Metallurgy of Donetsk National Technical University, corresponding member of Academy of Mining Sciences of Ukraine. Scientific interests: theory, technology and equipment for thermal, chemical-thermal and thermo-mechanical treatment of metal products, corrosion protection materials, metal genetics, development and protection intellectual property rights.

**Georgiadoy Maria** – Assistant, Physical Materials Science Department, faculty of Physical Metallurgy of Donetsk National Technical University. Scientific interests: renewal of precision hardwares.

**Belevtsov Alexander** – Deputy of main engineer MMP «Nord». Scientific interests: theory and practice of production of instrument for cold deformation of details of power equipment.

УДК 669.162.252.468

**В. А. КРАВЕЦь, А. А. ЛОЦМАН, А. Л. ПОПОВ**

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

## **ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ, ПРИВОДЯЩИЕ К ВЫБРОСАМ ГРАФИТА, МОНООКСИДА УГЛЕРОДА И БУРОГО ДЫМА ПРИ ПЕРЕЛИВАХ ЧУГУНА**

Переливы чугуна сопровождаются выбросами в атмосферу мелкодисперсных кристаллов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (бурый дым), крупнодисперсной графитной пыли иmonoоксида углерода (СО). Эти процессы связаны и происходят в следующей последовательности. Чугун после выпуска из доменной печи охлаждается, и в его объёме образуются кристаллы графита. При переливах металла образуются брызги, содержащие в своём составе графит. В полёте, в ходе окислительных процессов, на поверхности графита образуется пузырёк СО, который взрывает каплю с образованием мельчайших вторичных брызг, выделением угарного газа и графита. Вторичные брызги сгорают с образованием бурого дыма.

**переливы чугуна, графитная пыль, бурый дым, взрыв капель**

### **ФОРМУЛИРОВКА ПРОБЛЕМЫ И ЦЕЛЬ РАБОТЫ**

Переливы чугуна из ёмкости в ёмкость являются распространённой технологической операцией в чёрной металлургии. При этом происходят физико-химические процессы, приводящие к выбросам в атмосферу мелкодисперсных кристаллов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (бурый дым), крупнодисперсной графитной пыли и monoоксида углерода (угарный газ). Выбросы твёрдых частиц (бурого дыма и графита) составляют 0,1–0,7 кг/т чугуна, выбросы угарного газа – до 1,1 кг/т [1–3]. Изучение образования новых фаз в объёме металла, которые и являются причиной выбросов, имеет большое практическое значение для разработки технологических приёмов, позволяющих снизить выбросы в атмосферу.

#### *1. Выделение графита*

Чугун, выпускаемый из доменной печи при температуре около 1 450 °C, представляет собой насыщенный раствор углерода в расплаве железа. При охлаждении расплава после выпуска растворимость углерода снижается, и в объёме металла формируются кристаллы графита. Содержание углерода в чугуне описывается уравнением (1) [4].

$$[C] = 1,27 + 2,57 \cdot 10^{-3} T_m - 0,34 [Si], \quad (1)$$

где  $[C]$  – максимальное содержание углерода в расплаве, % по массе;  
 $T_m$  – температура металла, К;  
 $[Si]$  – содержание кремния в расплаве, % по массе.

От доменной печи до сталеплавильного агрегата чугун переливается 3–4 раза и охлаждается на 50–150 °C. Кремний при этом практически не выделяется из расплава, т. к. содержание  $[Si]$  далеко от равновесной концентрации, и его можно считать постоянной величиной. Поэтому количество выделившихся кристаллов графита можно рассчитать по уравнению (2)

$$\Delta[C] = 2,57 \cdot 10^{-3} \Delta T_m, \quad (2)$$

где  $\Delta[C]$  – количество выделившегося графита, % по массе;  
 $\Delta T_m$  – температура, на которую охладился металл, К.

Таким образом, выделяется 1,3–3,9 кг графита на тонну чугуна. Образующиеся в объёме металла кристаллы графита имеют размер до  $10^{-5}$  м и форму тонкой пластины характерного гексагонального сечения. Часть образовавшегося графита выделяется при переливах металла в виде графитной спели, среднемедианный размер которой составляет 150–200 мкм, основная же доля кристаллов остаётся в объёме расплава. Из практики известно, что количество пыли возрастает при увеличении диспергирования металла во время перелива, а застывшие брызги металла являются обязательным компонентом графитсодержащей пыли (рис. 1). Это даёт основания полагать, что образование графитной пыли из свободного графита связано с процессами, происходящими в брызгах чугуна.

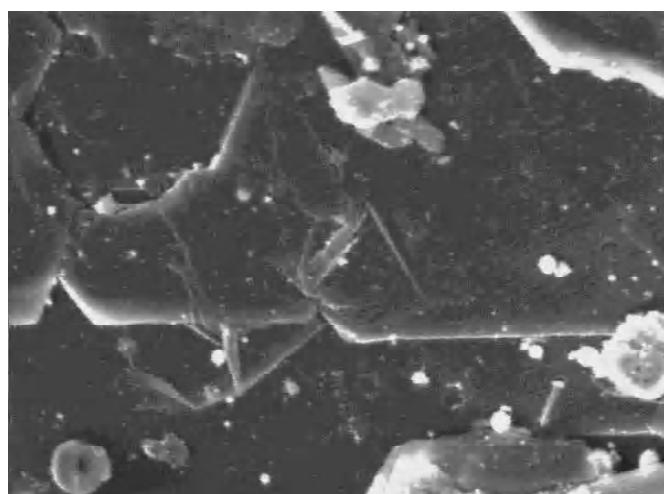


**Рисунок 1** – Вид под микроскопом графитсодержащей пыли, увеличение  $\times 40$  раз. Пыль состоит из пластин графита и брызг металла.

## 2. Исследование графитной пыли

Исследовалась графитсодержащая пыль, отобранная из жалюзийного графитоуловителя ДП-4 ММК им. Ильича. На кафедре «Прикладная экология и химия» ДонНАСА пыль разделили магнитом на брызги чугуна и немагнитную (графит) части. Было установлено, что магнитная фракция пыли составляет более 70 % по массе, а графит лишь около 30 % общего количества. При этом металлические брызги сосредоточены в мелких фракциях, преимущественно менее 80 мкм. Пластины графита, наоборот, сосредоточены в крупных фракциях, преимущественно крупнее 140 мкм.

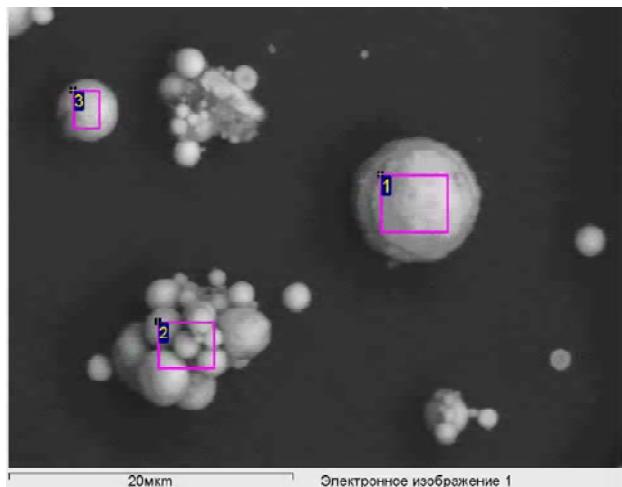
В Донецком физико-техническом институте им. А. А. Галкина НАН Украины был сделан спектральный анализ и выполнены фотографии графитной пыли на электронном микроскопе JSM-6490LV. На рис. 2 показана фотография графитной спели.



**Рисунок 2** – Частичка графита с конструкций литейного двора ДП-4 МК им. Ильича. РЭМ. Контраст во вторичных электронах.  $\times 1500$ . Горизонтальный размер снимка соответствует размеру 90 мкм.

Видно, что графитная спель состоят из сросшихся краями или наложенных друг на друга кристаллов графита характерной гексагональной формы. На пластинах графита в неровностях рельефа видны светлые вкрапления. Съемка в характеристическом излучении Fe- $\kappa\alpha$  показала, что эти вкрапления содержат железо.

Прямоугольниками на фотографии (рис. 3) выделены участки, на которых был выполнен спектральный анализ включений. Было установлено, что большинство включений имеют сферическую форму, диаметр 0,1–5,0 мкм, гладкую поверхность и состоят из железа (55–85 %), кислорода и углерода, на фотографиях эти частицы имеют белый цвет. Спектральный анализ участков, не имеющих видимых включений, показал, что они состоят из углерода (до 82 %) с примесью железа и кислорода.

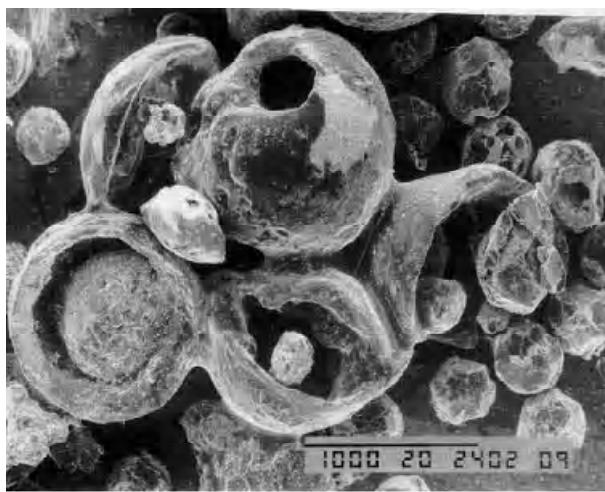


**Рисунок 3 – Вид включений на поверхности частицы графита.**

Полученные результаты позволяют предположить, что белые сферические включения образуются в результате конденсации на поверхности графита, в местах неровностей рельефа, паров железа. Сконденсировавшиеся капли металла вступают в реакцию с графитом по поверхности контакта и окисляются по поверхности контакта с атмосферой.

### *3. Исследование процесса взрыва брызг чугуна*

Наблюдения за процессами перелива, фото- и видеосъёмка показали, что брызги чугуна в полёте взрываются с выделением угарного газа и бурого дыма. Брызги чугуна исследовались с помощью РЭМ в отражённом поляризованном свете. На рис. 4 приведена фотография брызг чугуна.



**Рисунок 4 – Вид под микроскопом брызг чугуна.**

Установлено, что часть брызг носила явные следы взрыва пузырька газа: в брызгах имелись полости, рваные отверстия, многие частицы представляли собой осколки более крупных полых сфер. Было установлено, что при уменьшении размера брызг доля взорвавшихся капель снижается. Среди капель размером менее 30 мкм взорвавшиеся частицы отсутствуют. В то же время осколки крупных брызг носят явные следы неоднократных взрывов. Среди брызг диаметром более 250 мкм доля взорванных брызг составила 100 %. Экспериментальные данные были обработаны для получения регрессионной зависимости с помощью программы MathCAD. Результаты хорошо описываются зависимостью (3).

$$P = 1 - \exp\left(-0,16625 \frac{D}{D_0}\right), \quad (3)$$

где  $P$  – вероятность взрыва, волях от единицы;

$D$  – диаметр капли металла, мкм;

$D_0 = 30$  мкм – минимальный диаметр капли, при котором начинаются взрывные процессы, мкм.

Взрыв брызг чугуна в полёте – результат выделения пузырька CO при окислении углерода через слой закиси железа, образующийся на поверхности капель. При этом размер пузырька не может быть меньше определённого значения, что определяется равенством давлений внутри и снаружи пузырька. Расчёты показывают, что минимальный размер пузырька составляет около  $10^{-7}$  м [2]. Количество углерода, достаточное для образования пузырька минимального размера, содержится в каплях металла диаметром более 2,45 мкм. Однако образование пузырька в столь малых каплях невозможно, т.к. пузырёк должен находиться в равновесии с определённым количеством молекул CO, находящихся в расплаве.

Число молекул CO, которые находятся в расплаве в равновесии с единичным пузырьком минимального размера, можно найти по формуле [5, 6].

$$n_{\Sigma} = \exp\left(\frac{\frac{1}{3} \cdot \sigma S + \sum (\Delta \mu_i m_i)}{kT}\right), \quad (4)$$

где  $n_{\Sigma}$  – число молекул CO, находящихся в расплаве в равновесии с пузырьком минимального размера;

$\sigma$  – поверхностное натяжение расплава чугуна, Дж/м<sup>2</sup>;

$S$  – площадь поверхности раздела фаз, м<sup>2</sup>;

$\Delta \mu_i$  – изменение химического потенциала для  $i$ -го компонента в результате образования новой фазы, Дж/моль;

$m_i$  – масса  $i$ -го компонента, кг;

$k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  – константа Больцмана, Дж/К;

$T$  – температура капли, К.

Расчёты по формуле (4) показали, что для зарождения одного пузырька в гомогенной среде требуется примерно  $n_{\Sigma} = 10^{2000000}$  молекул CO, что, конечно, говорит о полной невозможности этого процесса. Тем не менее, пузырьки образуются и капли взрываются.

Факторы, не учтённые уравнением (4), облегчающие процесс зарождения пузырька:

- 1) снижение поверхностного натяжения металла на искривлённой границе раздела фаз;
- 2) наличие твёрдых гетерогенных включений со сложным рельефом поверхности;
- 3) плохая смачиваемость гетерогенных включений.

В чугуне есть твёрдая гетерогенная фаза, плохо смачиваемая железом, – это графит.

Учитывая все факторы, после преобразований уравнения (4) получаем уравнение (5).

$$n_{\Sigma} = \exp\left(\frac{\pi r_{\min}^2 \cdot \left(\sigma_{AT} + \frac{RT}{a} \ln \frac{P_{AT}}{P_{CO}}\right) \cdot (1 + \cos \theta)}{3kT}\right), \quad (5)$$

где  $A$  – безразмерный коэффициент, учитывающий влияние рельефа гетерогенной поверхности;  
 $r_{min} = 10^{-7}$  – минимальный радиус пузырька CO, м;  
 $\sigma_{AT}$  – поверхностное натяжение чугуна при атмосферном давлении, Дж/м<sup>2</sup>;  
 $a = 1,2 \cdot 10^5$  – мольная поверхность жидкого железа, м<sup>2</sup>/моль;  
 $R = 8,31$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);  
 $P_{AT}$  – атмосферное давление, Па;  
 $P_{CO} = 2,5 \cdot 10^7$  Па [7, 8] – давление выделения пузырька CO, Па;  
 $\theta$  – краевой угол смачивания графита расплавом, град;  
 $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$  – константа Больцмана, Дж/К;  
 $T$  – температура капли, К.

При практическом применении формулы (5) наибольшие трудности вызывает коэффициент  $A$ , по физическому смыслу представляющий собой отношение объёма сегмента пузырька, формирующегося на неровности рельефа гетерогенного включения, к объёму полушария, сформированного на гладкой плоскости, при равных радиусах кривизны. Он должен давать усреднённую характеристику поверхности, имеющей поры, неровности и т. д. Расчёты показывают, что взрыв капель становится возможным при величине  $A = 5 \cdot 10^{-4} - 10^{-3}$ .

Таким образом, наличие пластиинки графита со сложной поверхностью делает возможным образование пузырька CO и взрыв капли. Расчёт показал, что частица графита приходится на массу металла, содержащуюся в каплях крупнее 25–35 мкм. Это хорошо соответствует экспериментальным данным, согласно которым в полёте взрываются капли крупнее 30 мкм.

#### 4. Образование бурого дыма

Вторичные брызги, образовавшиеся при взрыве крупных брызг, имеют диаметр в 10–20 раз меньше исходной капли [9]. В полёте эти брызги окисляются с образованием слоя закиси железа, но дальнейшие процессы идут иначе, чем для крупных брызг.

Схема образования выбросов при переливах чугуна показана на рисунке 5.

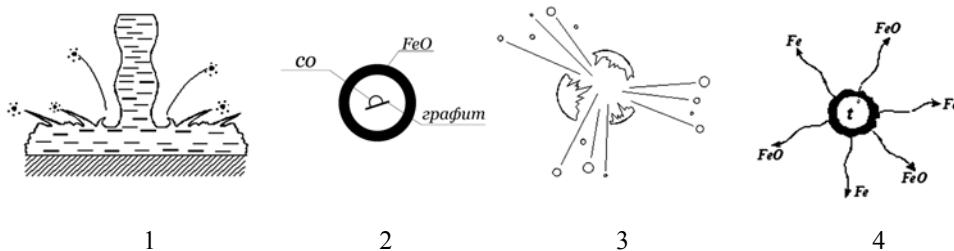


Рисунок 5 – Стадии образования выбросов при переливах чугуна: 1 – диспергирование струи чугуна при ударе; 2 – образование закисной пленки на поверхности крупных брызг и пузырька монооксида углерода внутри; 3 – взрыв капли; 4 – окисление и разогрев мелких капель; 5 – испарение вторичных капель.

По данным [10] толщина закисной пленки составляет в среднем 2 мкм. Оценим температуру разогрева в предположении, что процесс образования пленки FeO практически мгновенен и выделяющееся тепло полностью расходуется на нагрев капли.

Тогда уравнение теплового баланса капли можно записать следующим образом:

$$\frac{\pi d_k^3}{6} \rho c \Delta T = \pi d_k^2 \delta \rho q, \quad (6)$$

где  $d_k$  – диаметр капли, м;  
 $c = 795$  – теплоёмкость жидкого чугуна, Дж/(кг К);  
 $\delta$  – толщина оксидной пленки, м;  
 $\rho = 6500$  – плотность расплава, кг/м<sup>3</sup>;  
 $q = 3,5 \cdot 10^6$  – теплота окисления железа до FeO при температуре 1 300 °C, Дж/кг железа.

После преобразований температура, до которой нагреется капля, может быть найдена из выражения

$$t = t_m + \frac{6\delta q}{d_k c}, \quad (7)$$

где  $t_m = 1300^\circ\text{C}$  – температура расплава металла.

Результаты расчёта по формуле (7) представлены в таблице.

**Таблица** – Температура разогрева капель при образовании закисной плёнки

Диаметр капли $d_k$ , мкм	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
$t$ , °C	6 580	3 940	3 060	2 620	2 360	2 180	2 055	1 960	1 890	1 830

Из табл. видно, что капли диаметром 40 мкм и менее нагреваются до температур, превышающих температуру разрушения оксидной плёнки – 2 500–2 612 °C [11, 12]. Учитывая, что температура кипения железа по данным [11, 12] составляет 2 750–2 770 °C, можно сделать вывод, что капли, нагревшиеся до температуры разрушения защитной плёнки, затем вскипают. Интенсивное испарение железа и его оксидов приводит, после доокисления, к образованию бурого дыма (мелкодисперсные кристаллы  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

Таким образом, выбросы в атмосферу при переливах чугуна происходят в результате ряда физико-химических процессов, имеющих определённые этапы и связанных друг с другом. Этапы образования выбросов показаны на рис. 5.

## ВЫВОДЫ

При переливах чугуна происходят выбросы в атмосферу мелкодисперсных кристаллов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (бурый дым), крупнодисперсной графитной пыли и СО (угарный газ). Эти процессы взаимосвязаны и происходят в следующей последовательности.

1. Чугун после выпуска из доменной печи охлаждается, и в его объёме образуются кристаллы графита.

2. При переливах металла образуются брызги, содержащие в своём составе графит. В полёте, в результате окислительных процессов, в объёме капли, на поверхности плохо смачиваемого чугуном графита, образуется пузырёк СО.

3. Это приводит к взрыву капли с образованием мельчайших вторичных брызг, выделению угарного газа и к выбросу графитной пыли.

4. Вторичные мелкие брызги сгорают с образованием бурого дыма.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Андоньев, С. М. Пылегазовые выбросы предприятий чёрной металлургии [Текст] / С. М. Андоньев, Ю. С. Зайцев, О. В. Филиппев. – Енакиево : ЕМЗ, 1998. – 248 с.
- Кравец, В. А. Подавление бурого дыма при переливах чугуна [Текст] : Монография / В. А. Кравец. – Донецк : Издательство «УкрНТЭК», 2002. – 186 с.
- Збірник показників емісії (питомих викидів) забруднюючих речовин в атмосферне повітря різними виробництвами [Текст]. Том 1 / Под ред. В. В. Морозова. – Донецк : УкрНТЭК, 2004. – 184 с.
- Слепушова, Л. И. Факторы, влияющие на переход углерода в чугун [Текст] / Л. И. Слепушова // Сталь. – 1958. – № 4. – С. 298–300.
- Русанов, А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления [Текст] / А. И. Русанов. – Л. : Химия, 1967. – 388 с.
- Hiwaman, C. Thermodynamic and kinetic aspects of fat crystallization [Текст] / C. Hiwaman, V. M. Starov, A. G. F. Stapley // J. Advances in colloid and interface science. – 2006. – V. 122. – P. 3–33.
- Казаков, А. А. Разработка методов управления процессом окисления углерода, повышающих эффективность сталеплавильного производства [Текст] : дис. ... д. т. н. : 05.16.02 / А. А. Казаков. – Донецк, 1986. – 265 с.
- Баптизманский, В. И. Физико-химические основы кислородно-конвертерного процесса [Текст] / В. И. Баптизманский, В. Б. Охотский. – К.-Донецк : Выща школа, 1981.– 184 с.
- Daughter bubble cascades produced by folding of ruptured thin films [Текст] / James C. Bird, Rielle de Ruiter, Laurent Courbin, Howard A. Stone // Nature letters. – 2010. – Vol. 465. – P. 759–762.
- Поляков, А. Ю. Теоретические основы рафинирования сталеплавильной ванны [Текст] / А. Ю. Поляков. – М. : Наука, 1975. – 200 с.
- Енохович, А. С. Справочник по физике и технике [Текст] / А. С. Енохович. – М. : Просвещение, 1983. – 255 с.
- Физико-химические процессы образования пылегазовой фазы в дуговых печах [Текст] / Б. П. Платонов, О. В. Маслеев, О. И. Котельников, А. О. Котельников // Известия вузов. Чёрная металлургия. – 1999. – № 2. – С. 68–75.

Получено 06.06.2013

В. А. КРАВЕЦЬ, Г. О. ЛОЦМАН, О. Л. ПОПОВ  
ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ, ЩО ПРИЗВОДЯТЬ ДО ВИКИДІВ ГРАФІТУ,  
МОНООКСИДУ ВУГЛЕЦЮ І БУРОГО ДИМУ ПРИ ПЕРЕЛИВАХ ЧАВУНУ  
Донбаська національна академія будівництва і архітектури

Переливи чавуну супроводжуються викидами в атмосферу дрібнодисперсних кристалів  $Fe_2O_3$  (бурий дим), крупнодисперсного графітного пилу іmonoоксиду вуглецю (CO). Ці процеси пов'язані і відбуваються в такій послідовності. Чавун після випуску з доменної печі охолоджується, і в його об'ємі утворюються кристали графіту. При переливах металу утворюються бризки, що містять у своєму складі графіт. У польоті, в ході окислювальних процесів, на поверхні графіту утворюється бульбашка CO, яка підриває краплю з утворенням дрібних вторинних бризок, виділенням чадного газу і графіту. Вторинні бризки згоряють з утворенням бурого диму.

**переливи чавуну, графітний пил, бурий дим, вибух крапель**

VASILY KRAVETS, ANNA LOTS MAN, ALEXSANDR POPOV  
PHASE TRANSFORMATIONS LEADING TO EMISSIONS OF GRAPHITE, CARBON  
MONOXIDE, AND RED FUME (BROWN SMOKE) AT PIG-IRON OVERFLOW  
Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

Overflows iron accompanied by emission into the atmosphere of fine crystals  $Fe_2O_3$  (brown smoke), coarse graphite dust, and carbon monoxide (CO). These processes are related and occur in the following sequence. After the release of iron blast furnace cooled its volume and crystals formed of graphite. When shimmering metal formed spray containing in its composition graphite. In flight, during the oxidation process, is formed on the surface of graphite CO vial that explodes minute droplet form secondary spray of carbon monoxide and graphite. Secondary spray burned to produce brown smoke.

**modulations iron, graphite powder, red fume (brown smoke), explosion drops**

**Кравець Василь Анатолійович** – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри прикладної екології та хімії Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: придушення бурого диму.

**Лоцман Ганна Олександровна** – асистент кафедри прикладної екології та хімії Донбаської національної академії будівництва та архітектури. Наукові інтереси: придушення бурого диму.

**Попов Олександр Леонідович** – кандидат технічних наук, доцент кафедри прикладної екології та хімії Донбаської національної академії будівництва та архітектури. Наукові інтереси: зниження викидів коксохімічного підприємства.

**Кравец Василий Анатольевич** – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой прикладной экологии и химии Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: подавление бурого дыма.

**Лоцман Анна Александровна** – ассистент кафедры прикладной экологии и химии Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: подавление бурого дыма.

**Попов Александр Леонидович** – кандидат технических наук, доцент кафедры прикладной экологии и химии Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: снижение выбросов коксохимического производства.

**Kravets Vasily** – a doctor of Engineering Sciences, professor, Head of Department Applied Ecology and Chemistry, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: suppression of brown smoke.

**Lotsman Anna** – a assistant of Department Applied Ecology and Chemistry, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: suppression of brown smoke.

**Popov Aleksandr** – PhD (Eng.), Associate Professor of Department Applied Ecology and Chemistry, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: redaction in emission of coke production.

УДК 625. 855. 3

**Н. П. НАГОРНА**

Донецький національний університет економіки і торгівлі ім. Михайла Туган-Барановського

## **ЛІТИ ОРГАНОМІНЕРАЛЬНІ СУМІШІ ДЛЯ РЕМОНТУ ПОКРИТТІВ НЕЖОРСТКИХ ДОРОЖНІХ ОДЯГІВ АВТОМОБІЛЬНИХ ДОРІГ**

Розроблені склади литих дьогтешлакових і асфальтополімерсіркобетонних сумішей для ямкового ремонту покриттів нежорстких дорожніх одягів. Литі дьогтешлакові суміші включають відсів подрібнення відвалих мартенівських шлаків – 100 м. ч., кам'яновугільній дорожній дьоготь в'язкістю  $C_{50}^{10} = 10\text{--}20$  с (6–7 м. ч.); воду (19–21 м. ч.), вапно негашене мелене (2–3 м. ч.) і характеризуються рухливістю ОК = 15–20 с. Литий дьогтешлакобетон має межу міцності при стиску при 0 °C,  $R_0 = 6,5$  МПа, при 20 °C,  $R_{20} = 4,0$  МПа, при 50 °C,  $R_{50} = 1,8$  МПа; коефіцієнт водостійкості при тривалому водонасиченні –  $K_{\text{вл}} = 0,82$ ; коефіцієнт теплового старіння після 600 годин прогріву при температурі 60 °C і ультрафіолетовому випромінюванню –  $K_{\text{ct}} = 2,2$ . Оптимізовано склад асфальтополімерсіркобетонної суміші, що містить механоактивований 0,5 % СКМС-30 мінеральний порошок 12,6–20,0 %, бітумополімерсіркове в'яжуче 6,7–10,5 % (бітум нафтовий дорожній модифікований 2 % бутадієнметилстирольним каучуком СКМС-30 і 40 % технічної сірки), що забезпечує: рухливість суміші при 170 °C – ОК > 30 мм; занурення штампу при 40 °C – h < 4 мм; для асфальтополімерсіркобетону межу міцності на розтяг при вигині при 0 °C –  $R_{\text{виг}} > 5,6$  МПа, коефіцієнт водостійкості при тривалому водонасиченні –  $K_{\text{вл}} > 0,96$ , коефіцієнт морозостійкості після 100 циклів поперемінного заморожування – від stavання –  $F = 0,72$ , коефіцієнт теплового старіння після 1 200 годин –  $K_{\text{ct}} = 1,27$ .

**литі дьогтешлакові і асфальтополімерсіркобетонні суміші, дефекти покриттів нежорстких дорожніх одягів автомобільних доріг, ямковий ремонт**

### **АКТУАЛЬНІСТЬ ТЕМИ**

У зв'язку із зростанням інтенсивності і вантажонапруженості руху транспортних засобів важливе значення набувають своєчасність і якість робіт з поточного і капітального ремонту покриттів нежорстких дорожніх одягів автомобільних доріг [1, 2]. Це обумовлено тим, що більшість доріг у країнах СНД були розраховані на навантаження групи Б (60 кН на вісь). У той же час в Україні розрахункові автомобільні навантаження на вісь колеса автомобіля встановлені 115 кН і навіть 130 кН [3]. Наслідком цього є підвищення вимог, що пред'являються до дорожньо-будівельних матеріалів, які використовуються для ремонту і технологій ремонтних робіт покриттів автомобільних доріг [4].

Витрати, що пов'язані з поточним ремонтом автомобільних доріг (ліквідація вибоїн, просадок, напливів й інших пластичних деформацій, обновлення шорсткості покриттів і заливка тріщин на покритті) складають 60 % від вартості дорожнього будівництва [1]. Аналіз світового досвіду поточного ремонту покриттів автомобільних доріг свідчить про те, що для підвищення довговічності відремонтованих покриттів конструктивних шарів нежорстких дорожніх одягів використовують асфальтобетонні суміші, що модифіковані поверхнево – активними речовинами, бітумополімерні суміші, асфальтополімерсіркобетонні суміші, еластомірні суміші, композиції з використанням спінених бітумів, вологі органомінеральні і екзотермічні суміші тощо [1, 2, 5–11]. Найбільш ефективними дорожньо-будівельними матеріалами для ремонту нежорстких дорожніх одягів автомобільних доріг є вологі органомінеральні суміші та гарячі литі асфальтобетонні суміші, а також модифіковані їх аналоги. У той же час процес формування структури вологих органомінеральних сумішей, укладених у ремонтну карту, є тривалим, що позначається на експлуатаційних характеристиках відремонтованого покриття автомобільної дороги. Недоліками відомих гарячих литих асфальтобетонних сумішей є висока енергоємність (температура виробництва 210–240 °C) та вузький температурний інтервал в'язкопружинно-пластичного стану (70–80 °C).

© Н. П. Нагорна, 2013

**Метою дослідження** є розробка складів ресурсо- і енергоекономічних літих органо-мінеральних сумішей для ремонту покріттів нежорстких дорожніх одягів автомобільних доріг на основі встановлення закономірностей формування структури і заданих адгезійно-когезійних і деформаційно-міцнісних характеристик літих органомінеральних бетонів у системі «ремонтоване покриття – контактний шар – новий матеріал».

### ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Об'єктами дослідження прийнято: відсів подрібнення відвального мартенівського шлаку Макіївського металургійного комбінату: насипна щільність 1 650–1 700 кг/м<sup>3</sup>; істинна густина 3 200–3 250 кг/м<sup>3</sup>; марка за дробильністю в сталевому циліндрі 1 200; морозостійкість більше 200 циклів; активність 1 МПа; модуль основності  $M_o = 1,9$ ; зерновий склад представлений частковими залишками на ситах з вічками, мм: 10 – 2 %; 5 – 24 %; 1,25 – 18 %; 0,63 – 14 %; 0,315 – 15 %; 0,14 – 14 %; менше 0,071 – 8 %; активізатори в'яжучих властивостей відвального мартенівського шлаку: вапно негашене мелене (ДСТУ Б В. 2. 7-90-99) і портландцемент марки 400 (ДСТУ Б В.2.7-46-96); як кам'яновугільне в'яжуче прийнято кам'яновугільний дорожній дьоготь в'язкістю  $C_{50}^{10} = 10$  с (ГОСТ 4641); вода замішування літих дьогтешлакових сумішей відповідала ГОСТ 23732; бітум нафтовий дорожній БНД 40/60 (ДСТУ Б.В.2.7-46-96); каучук синтетичний бутадієнметилстирольний СКМС-30 (ГОСТ 11138); сірка технічна молота (ГОСТ 127).

У роботі, окрім стандартних, використано ряд спеціальних методів досліджень: пластометрія (пластометр МДУ П. О. Ребіндра), резонансно-акустичний метод (установка ІГ-1р І. Г. Гранковського); електронна сканувальна мікроскопія (растровий електронний мікроскоп ICI-60 англійської фірми «ЮНІ – ЕКСПЕРТ»); термогравіметрія (деривограф Q-1 500 системи Paulyc – Paulyc); диференційна сканувальна калориметрія (використано ДСК моделі 912 у складі термоаналітичного комплексу Du Pont 9900).

### РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ І ЇХ ІНТЕРПРЕТАЦІЯ

При проведенні ямкового ремонту покріттів нежорстких дорожніх одягів автомобільних доріг у зоні стику утворюється макросистема, у якій можна виділити три основні підсистеми: ремонтоване покриття (старий матеріал СМ), контактний шар (КШ) і новий матеріал (НМ).

Із умови цільності відремонтованого покриття нежорсткого дорожнього одягу повинні виконуватися насамперед наступні умови: напружене-деформований стан системи повинен відповісти умові (1).

$$\text{НДС}_{(\text{см})}(E, \eta, \varepsilon, \sigma_{\text{виг}}, \dots) = \text{НДС}_{(\text{кш})} = \text{НДС}_{(\text{нм})}, \quad (1)$$

де НДС – напружене-здеформований стан старого матеріалу (см), контактного шару (кш) і нового матеріалу (нм), відповідно;

$E, \eta, \varepsilon, \sigma_{\text{виг}}$  – модуль пружності (МПа), в'язкість (Па·с), відносна деформація і межа міцності на вигин (МПа), відповідно.

Когезія контактного шару  $\sigma_{\text{кш}}$  не повинна перевищувати значення адгезії ( $\sigma_a$ ) в системі СМ-КШ-НМ більше чотирьох (2).

$$\sigma_{\text{кш}} < 4 \sigma_a \text{ (нм і см).} \quad (2)$$

Для створення міцного з'єднання необхідна присутність в ремонтованій суміші, а також і на поверхнях старого і нового матеріалів, що склеюються, полярних або здатних поляризуватися груп і добре змочування органічним в'яжучим, що знаходиться у контактному шарі з'єднуваних поверхонь ремонтованої карти.

Таким чином, довговічність відремонтованих способом ямкового ремонту нежорстких покріттів визначається факторами, що наведені в залежностях (3 і 4):

$$\Delta_c = f(R_{\text{виг}}^c, F, K_{\text{вд}}, \tau_{\text{зсув}}, T_{\text{скл}}, K_{\text{стап}}), \quad (3)$$

$$R_{\text{виг}}^c = f(R_{\text{нм}}^c \approx R_{\text{кш}}^c \approx R_{\text{пп}}^c), \quad (4)$$

де  $\Delta_c$  – довговічність системи (років);

$F$  – морозостійкість (кількість циклів);

$K_{\text{вд}}$  – коефіцієнт водостійкості при довготривалому водонасиченні;

$\tau_{\text{зсув}}$  – межа міцності при зсуву (МПа);  
 $T_{\text{екл}}$  – тріщиностійкість ( $^{\circ}\text{C}$ , МПа);  
 $K_{\text{стар}}$  – коефіцієнт старіння;  
 $R_{\text{виг}}^c, R_{\text{им}}^c, R_{\text{кн}}^c, R_{\text{пр}}^c$  – межа міцності при вигині системи, нового матеріалу, контактного шару і ремонтованого покриття відповідно з урахуванням зміни його в процесі експлуатації (МПа).

При виготовленні литих дьогтешлакових сумішей назначені наступні режими виробництва. В асфальтобетонну установку подавали відсів подрібнення відвалового мартенівського шлаку з температурою  $80\ ^{\circ}\text{C}$  і вапно негашене мелене; суміш переміщували 15 с; вводили в змішувач кам'яновугільний дорожній дьогтоть, підігрітий до температури  $80\ ^{\circ}\text{C}$  і переміщували 45 с, далі додавали воду і переміщували 30 с. При такому порядку ведення процесу забезпечується добре змочування поверхні мінеральних частинок кам'яновугільним в'язучим, що містить у своєму складі ненасичені групи у сполуках гамма- і бета-фракції дьогтю, що мають ароматичну природу з наступною сорбцією в'язучих на олеофільніх центрах частинок відвалового мартенівського шлаку і формування міцних структурованих еластичних шарів, що склеюють частки мінерального кістяка літого дьогтешлакобетону. Вода ж сорбується на гідрофільних ділянках шлакових часток і забезпечує процеси гідратації гіdraulічно активних мінералів шлаку [11].

Часточки меленого негашеного вапна осідають на частках шлаку, утворюючи численні центри на поверхні мінеральних зерен, підвищують їх енергетичний потенціал і активність взаємодії з кислими сполуками кам'яновугільного дорожнього дьогтю. При гідратації вапна або гідролізу аліту – мінералу портландцементу утворюється гідроксид кальцію, у процесі взаємодії якого з фенолвміщуючими сполуками кам'яновугільного в'язучого утворюються феноляти і крезоляти кальцію на поверхні поділу фаз «органічне в'язуче – поверхня шлакових часток». Це приводить до суттевого змінення міжфазного контакту.

Водний розчин гідроксиду кальцію  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  створює високе значення  $\text{pH} > 12$ , що забезпечує диспергування поверхневих шарів шлаку у результаті розриву ковалентних зв'язків  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  і  $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$ , руйнуюче оболонку з  $\text{Al}(\text{OH})_3$  і  $\text{Si}(\text{OH})_4$ . Внаслідок цього оголюються і стають доступними для води більш глибокі ділянки склоподібної фази шлакових часток. Це приводить до подальшого гідролізу і гідратації гіdraulічно активних мінералів шлаку. Визначальну роль у процесах кристалізаційного структуроутворення відіграють катіони  $\text{Ca}^{2+}$ , які при взаємодії з кремнє- і алюмозолями створюють такі кристалогідрати, як тоберморит ( $5\text{CaO}\cdot6\text{SiO}_2\cdot\text{nH}_2\text{O}$ ), ксонотліт ( $5\text{CaO}\cdot6\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ ), ріверсайдит ( $5\text{CaO}\cdot6\text{SiO}_2\cdot3\text{H}_2\text{O}$ ), гіроліт ( $2\text{CaO}\cdot3\text{SiO}_2\cdot2.5\text{H}_2\text{O}$ ), гідрогранат ( $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot1.5\text{SiO}_2\cdot3\text{H}_2\text{O}$ ) і ін.

Виходячи із заданої рухливості ( $\text{OK} = 15\text{--}20\text{ см}$ ), коефіцієнта розшарування суміші ( $K_p \leq 15\%$ ), а також концентрації кам'яновугільного в'язучого у суміші, при якому забезпечується максимальна міцність літого дьогтешлакобетону ( $D_m = 6\text{--}8\%$ ), встановлено оптимальний вміст води замішування, який дорівнює  $B = 19\text{--}21\%$  від маси відсіву подрібнення відвалового мартенівського шлаку.

При даному співвідношенні компонентів у літому дьогтешлакобетоні кількість конденсаційно-кристалізаційних контактів у віці 28 діб складе (5):

$$n_y = (C \cdot R_1 - R_2) / (C - 1) \cdot R_C, n_y = (5 \cdot 4 - 5,5) / (5 - 1) \cdot 8,0 = 0,45, \quad (5)$$

де  $R_1, R_2$  – межа міцності при швидкості деформування  $V_1 = 3\text{ мм/хв.}$  і  $V_2 = 15\text{ мм/хв.}$ , відповідно;

$C$  – коефіцієнт, що дорівнює  $C = V_2 / V_1$ ;

$R_C$  – гранична структурна міцність, що відповідає максимуму на залежності межі міцності літого дьогтешлакобетону від температури або швидкості деформування.

Таким чином, у літому дьогтешлакобетоні складу у масових частках компонентів: відсів подрібнення відвалового мартенівського шлаку – 100, кам'яновугільний дорожній дьогтоть в'язкістю  $C_{50}^{10} = 10\text{ c} - 7$ , вода – 20, вапно негашене мелене – 3, утворюється комбінована мікроструктура, яка представлена сполученням взаємопроникних мікроструктур – коагуляційної (55 %) і конденсаційно-кристалізаційної (45 %). Така комбінована мікроструктура забезпечить необхідну зсувостійкість відремонтованого покриття у зоні високих позитивних температур і деформативність у зоні негативних температур, а також рекомбінаційну здатність покриття.

Дані, що отримані реологічним та резонансо-акустичним методами, свідчать про збереження рухливості літою дьогтешлаковою сумішшю протягом п'яти годин (термін транспортування і укладання літою дьогтешлаковою сумішшю у ремонтовану карту покриття нежорсткого дорожнього одягу).

Так, межа міцності при стиску у 28-добовому віці шлакового каменю складає 0,7 МПа, а дъогтебетону дискретної структури (індекс складу 2)  $R_{20} = 1,9$  МПа. В той же час межа міцності при стиску при 20 °C літого дъогтешлакобетону у віці 28 діб складає 3 МПа. Основними факторами, що визначають змінення структури бетону, яка характеризується коагуляційно-кристалізаційними контактами, є синтез кристалогідратів і формування на їх основі кристалізаційної сітки, формування хемосорбційних зв'язків на межі міцності розділу фаз «дъогтева емульсія – лужні сполуки шлаку», структурування плівкового дъогтю гідратними новоутвореннями, інтенсифікація основними сполуками кам'яновугільного в'яжучого синтезу гелевих новоутворень гідратованого шлаку. Отримані дані свідчать про те, що у 28-добовому віці зерна шлаку покриваються натічними масами гелеподібного матеріалу, концентрація якого на поверхні шлакових часток зростає до двох років твердення.

Методом ДТА встановлені широкі екзотермічні ефекти у дъогтешлакобетонах з екстремумом 400 °C, що характеризують процеси кристалізації при нагріві гелевих новоутворень Al–Si–Ca складу, а також ендоефект декарбонізації з екстремумом 800–820 °C.

Із зростанням ступеня гідратації криві ендоефекту зміщуються у зону більш високих температур, що свідчить про підвищення щільності гелю, а також удосконалення кристалічних структур карбонатів. Для літого дъогтешлакобетону характерна мала залежність межі міцності і модуля пружності від температури (табл. 1).

**Таблиця 1 – Фізико-механічні властивості бетонів**

№ з/п	Склад бетону в масових частках компонентів	Середня щільність, $\rho_0$ , кг/м <sup>3</sup>	Межа міцності при стиску, $R$ , МПа, при			Набухання, $H$ , %	Водонасичення, $W$ , %	Коефіцієнт водостійкості при тривалому водонасиченні, $K_{vd}$
			0 °C	20 °C	50 °C			
1	Відсів подрібнення відвального маргенівського шлаку – 100; вода – 20; кам'яновугільний дорожній дъогтъ в'язкістю $C_{50}^{10} = 10\text{ c} - 7$ ; вапно негашене мелене – 3	2 315	6,5	4,0	1,8	0,15	16,0	0,82
2	Дъогтебетон дрібнозернистий, тип В на гранітних мінеральних матеріалах і вапняковому мінеральному порошку, КД – $C_{50}^{10} = 75\text{ c} - 7,5$	2 400	10,4	3,9	0,9	0,26	3,6	0,74
3	Гарячий асфальтобетон, тип Б на гранітних мінеральних матеріалах і вапняковому мінеральному порошку, Б – $P_{25}=59$ град. – 6,0	2 338	6,8	3,1	1,2	0,6	2,9	0,78

Коефіцієнт теплового старіння після 600 годин прогріву при температурі 60 °C і ультрафіолетово-му випромінюванні  $K_{ct} = 2,2$ ; коефіцієнт морозостійкості після 50 циклів поперемінного заморожування – відтавання  $F = 0,52$ .

Для оптимізації складу бінарної системи бітумополімерсіркове в'яжуче (бітум  $P_{25} = 59$  град., модифікований 2 % бутадієнметилстирольним каучуком СКМС-30 і 40 % технічної сірки) в межах 6,5–10,5 % – механоактивований мінеральний порошок (МП) (масова концентрація СКМС-30 на поверхні МП 0,5 %) в межах 10–20 % використано двофакторний композиційний несиметричний план

на трьох ціличисельних рівнях ( $-1; 0; +1$ ) з коефіцієнтом кореляції між факторами  $r_{i,j} < 0,1$ ,  $i, j = 1, 2$  і  $i \neq j$ .

За параметри оптимізації складу матриці асфальтополімерсіркобетону прийняті: межа міцності при вигині при  $0^{\circ}\text{C}$ ,  $Y_1$  ( $R_{\text{виг}}$ , не менше 5,6 МПа); коефіцієнт водостійкості при тривалому водонасиченні,  $Y_2$  ( $K_{\text{вл}}$ , не менше 0,96); рухливість суміші при  $170^{\circ}\text{C}$  ( $Y_3$ , не менше 30 мм); глибина занурення штампу при  $40^{\circ}\text{C}$ ,  $Y_4$  ( $h$ , не більше 4 мм).

Регресійний аналіз виконано з використанням програми «Actat 2,0». Отримані рівняння регресії у вигляді неповних і повних поліномів 2-го ступеня (6, 7, 8):

$$Y_1 = 4,96 + 1,68 \cdot X_1 + 1,36 \cdot X_2 + 1,28 \cdot X_1 \cdot X_2 + 1,24 \cdot X_1^2 \quad (6)$$

(м. к. к. = 0,981, Cv = 10,6 %),

$$Y_3 = 32 + 15,5 \cdot X_1 + 7,3 \cdot X_2 - 2,39 \cdot X_1^2 \quad (7)$$

(м. к. к. = 0,975, Cv = 14,4 %),

$$Y_4 = 3,43 + 0,33 \cdot X_1 + 0,52 \cdot X_2 + 0,39 \cdot X_1 \cdot X_2 + 0,22 \cdot X_1^2 + 0,32 \cdot X_2^2 \quad (8)$$

(м. к. к. = 0,985, Cv = 4,7 %).

Характерно, що при всіх значеннях факторів варіювання коефіцієнт водостійкості при довготривалому водонасиченні ( $Y_2$ ) забезпечується.

Виходячи із обмежень за показником пластичності літого асфальтополімерсіркобетону (глибина занурення штампу) і за показником рухливості при  $170^{\circ}\text{C}$  (осадка конуса), а також враховуючи економічність літого асфальтополімерсіркобетону, встановлено, що оптимальний вміст у суміші активованого мінерального порошку повинен бути 17–18 %, а модифікованого органічного в'яжучого 8,0–9,5 % (рівняння 6, 7, 8).

Як свідчать дані, що отримані до температур  $38,11^{\circ}\text{C}$  спостерігаються температурні переходи, які можна інтерпретувати як розморожування молекулярної рухливості окремих структурних елементів бітуму з температурою склування  $-32,13^{\circ}\text{C}$ ,  $0,66^{\circ}\text{C}$ ,  $38,11^{\circ}\text{C}$ . В подальшому в діапазоні температур  $106,03$ – $108,62^{\circ}\text{C}$  виникає розчинення технічної сірки, яка структурує бітумополімерне в'яжуче.

Літі асфальтополімерсіркобетони характеризуються більш високими значеннями щільності і коефіцієнтом тривалої водостійкості, меншою температурною чутливістю механічних властивостей у порівнянні з традиційними асфальтобетонами.

Дані, що наведені в табл. 2, свідчать про те, що літі асфальтополімерсіркобетони більш зсувостійкі, ніж традиційні гарячі асфальтобетони.

**Таблиця 2 –** Значення показників, що характеризують зсувостійкість дрібнозернистих бетонів (тип Б) за методом Маршала (температура випробування  $60^{\circ}\text{C}$ )

№ з/п	Вид асфальтов'яжучої речовини в суміші	Умовна пластичність, $1/10$ , мм	Стійкість, Р, Н	Умовна жорсткість, A, Н/мм
1	Нафтovий дорожній бітум $\Pi_{25} = 59$ град. шкали пенетрометра, мінеральний порошок вапняковий неактивований	46	15 256	3 316
2	Нафтovий дорожній бітум $\Pi_{25} = 59$ град. шкали пенетрометра, модифікований 2,0 % СКМС-30 і 40 % технічної сірки; вапняковий мінеральний порошок, активований 0,5 % СКМС-30	38	23 080	5 980

Вони більш атмосферостійкі. Так, коефіцієнт старіння (тепловий прогрів виконано при температурі  $75^{\circ}\text{C}$  і ультрафіолетовому опромінюванні в кліматичній камері ШП-1) після 1 200 годин прогріву дорівнює  $K_{\text{cr}} = 1,27$ , а для гарячого асфальтобетону  $K_{\text{cr}} = 1,44$ .

Коефіцієнт водостійкості при водонасиченні протягом 90 діб для літого асфальтополімерсіркобетону складає 0,82 проти 0,57 для гарячого асфальтобетону. Коефіцієнт морозостійкості після 100 циклів поперемінного заморожування – відтавання складає 0,72, а для традиційного асфальтобетону 0,4.

## ВИСНОВКИ

1. Теоретично обґрунтовані і запроектовані склади та розроблено технологію виробництва литих дъог-тешлакових сумішей, що включають відсів подрібнення відального мартенівського шлаку (100 м. ч.), кам'яновугільні дорожні дъогті в'язкістю  $C_{50}^{10} = 10\text{--}20$  с (6–7 м. ч.), воду (19–21 м. ч.), вапно негашене мелене (2–3 м. ч.), що характеризується рухливістю ОК = 15–20 см, які після укладання у ремонтувану карту покриттів нежорстких дорожніх одягів формують у часі комбіновану мікроструктуру, що представлена оптимальним сполученням коагуляційних (контакти між частками шлаку здійснюються через адсорбційно-сольватні структуровані прошарки органічного в'яжучого) і конденсаційно-кристалізаційних контактів прямого зрощування кристалів гідратованих мінералів тонкодисперсних часток відального мартенівського шлаку; питома кількість конденсаційно-кристалізаційних контактів складає 0,43–0,45; коагуляційна структура забезпечує релаксацію внутрішніх напружень, що виникають при механічних навантаженнях і термічних впливах, а конденсаційно-кристалізаційна забезпечує міцність дорожнього покриття у зоні високих температур (встановлено реологічним, резонансно-акустичним, електронномікроскопічним методами і методом ДТА).

2. З використанням методу планування експерименту оптимізовано склад асфальтополімерсіркової в'яжучої речовини лitoї асфальтополімерсіркобетонної суміші оптимального складу (масова концентрація механоактивованого 0,5 % СКМС-30 у вуглеводневих розчинниках вапнякового мінерального порошку 12,6–20,0 %, бітумополімерсіркового в'яжучого 6,7–10,5 %), що забезпечує: рухливість суміші при 170 °C – ОК > 30 мм; занурення штампу при 40 °C – h < 4 мм; для асфальтополімерсіркобетону межу міцності на розтяг при вигині при 0 °C –  $R_{\text{виг}} > 5,6$  МПа; коефіцієнт водостійкості при тривалому водонасиченні –  $K_{\text{вн}} > 0,96$ . Методом диференційної сканувальної калориметрії встановлено, що технічна сірка при температурах 115–118 °C переходить у бірадикали і диполі, що забезпечує структурування бітумополімерного в'яжучого у асфальтополімерсіркобетоні.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Калиниченко, Н. М. Текущий ремонт усовершенствованных дорожных покрытий при неблагоприятных погодных условиях [Текст]. Вып. 5 / Н. М. Калиниченко, Л. Я. Несвитская. – М. : ЦБНТИ Минавтодора РСФСР, 1985. – 28 с.
2. П-Г. 1-218-113-97. Технічні правила ремонту та утримання автомобільних доріг загального користування України [Текст] : Затверджено Наказ № 190 від 26.09.97 р. / Українська державна корпорація по будівництву, ремонту та утриманню автомобільних доріг. – Київ : Укравтодор, 1997. – 184 с.
3. Прогрессивные технологии капитального ремонта дорожных одежд [Текст] / В. В. Мозговой, А. Е. Мерзликин, Л. А. Мозговая и др. // Дорожная техника. Каталог-справочник : Технология строительства, реконструкции, ремонта и содержания автомобильных дорог. – СПб. : Славутич, 2007. – № 1. – С. 126–139.
4. ВБН В.2.3-218-186-2004. Дорожний одяг нежорсткого типа [Текст]. – На заміну ВСН 46-83 ; надано чинності з 01 січня 2005 р. – Київ : Укравтодор, 2004. – 176 с.
5. Линцер, А. В. Холодные технологии ремонта [Текст] / А. В. Линцер // Автомобильные дороги. – 2006. – № 4. – С. 47–50.
6. Рекомендации по применению органоминеральных смесей для устройства конструктивных слоев дорожных одежд [Текст] / Минавтодор РСФСР, Гипродорний. – М. : ЦБНТИ, 1986. – 44 с.
7. Баринов, Е. Н. Применение вспененных битумов в дорожном строительстве [Текст] / Е. Н. Баринов. – М. : ЦБНТИ Минавтодора РСФСР, 1986. – 34 с.
8. Зарубежный опыт устройства дорожных покрытий из литого асфальтобетона [Текст] : Обзорная информация / Центральный институт нормативных исследований и научно-технической информации «Оргтранстрой» Министерства транспортного строительства. – М. : Центральный институт нормативных исследований и научно-технической информации «Оргтранстрой» Министерства транспортного строительства, 1976. – 29 с.
9. ВСН 60-97. Инструкция по устройству и ремонту дорожных покрытий с применением литого асфальтобетона [Текст]. – Взамен ВСН 31-74, ВСН 45-79 ; введ. 01-08-1997. – М. : ОАО «Мосоргстрой», 1997. – 9 с.
10. Литые асфальтобетоны повышенной долговечности [Текст] / В. И. Братчун, Н. А. Столярова, В. Л. Беспалов, И. Ф. Рыбалко // Вісті Автомобільно-дорожнього інституту : наук.-вироб. зб. / Автомобільно-дорожній ін-т Донець. нац. техн. ун-ту. – 2007. – № 1(4). – С. 143–146.
11. Братчун, В. И. Модифицированные дегти и дегтебетоны повышенной долговечности [Текст] : Монография / В. И. Братчун, В. А. Золотарев. – Макеевка : ДонГАСА, 1998. – 226 с.

Отримано 04.06.2013

Н. П. НАГОРНАЯ

ЛИТЫЕ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫЕ СМЕСИ ДЛЯ РЕМОНТА ПОКРЫТИЙ  
НЕЖЕСТКИХ ДОРОЖНЫХ ОДЕЖД АВТОМОБИЛЬНЫХ ДОРОГ

Донецкий национальный университет экономики и торговли им. Михаила Туган-Барановского

Разработаны составы литых дегтешлаковых и асфальтополимерсеребетонных смесей для ямочного ремонта покрытий нежестких дорожных одежд. Литые дегтешлаковые смеси включают отсев дробления отвальных марганцевых шлаков – 100 м. ч., каменоугольный дорожный деготь вязкостью  $C_{50}^{10} = 10-20$  с (6–7 м. ч.), воду (19–21 м. ч.), известняк негашеную молотую (2–3 м. ч.) и характеризуются подвижностью ОК = 15–20 с. Литой дегтешлакобетон имеет предел прочности при сжатии при 0 °C,  $R_0 = 6,5$  МПа, при 20 °C,  $R_{20} = 4,0$  МПа, при 50 °C,  $R_{50} = 1,8$  МПа, коэффициент водостойкости при длительном водонасыщении –  $K_{\text{вл}} = 0,82$ , коэффициент теплового старения после 600 часов прогрева при температуре 60 °C и ультрафиолетовом излучении –  $K_{\text{ст}} = 2,2$ . Оптимизирован состав асфальтополимерсеребетонной смеси, содержащий механоактивированный 0,5 % СКМС-30 минеральный порошок 12,6–20,0 %, битумополимерсерное вяжущее 6,7–10,5 % (битум нефтяной дорожный, модифицированный 2 % бутадиенметилстирольного каучука СКМС-30 и 40 % технической серы), что обеспечивает: подвижность смеси при 170 °C – ОК > 30 мм; глубину погружения штампа при 40 °C h < 4 мм, для асфальтополимерсеребетона предел прочности на растяжение при изгибе при 0 °C –  $R_{\text{изг}} > 5,6$  МПа, коэффициент водостойкости при длительном водонасыщении –  $K_{\text{вл}} > 0,96$ , коэффициент морозостойкости после 100 циклов замораживания – оттаивания –  $F = 0,72$ , коэффициент теплового старения после 1 200 часов –  $K_{\text{ст}} = 1,27$ .

**литые дегтешлаковые и асфальтополимерсеребетонные смеси, дефекты покрытий нежестких дорожных одежд автомобильных дорог, ямочный ремонт**

NINA NAGORNA

CAST ORGANO-MINERAL COATING MIXES FOR REPAIR OF NON-RIGID  
PAVEMENTS OF ROADS

Donetsk National University of Economics and Trade named after Mykhailo Tugan-Baranovsky

Compositions of the cast tar slag and asphalt polymer sulphur concrete mixes for the pot-hole work of non-rigid road clothes coverings have been developed. The cast tar slag mixes include crushing sifting of martin slag wastes – 100 m.p.; coal road tar by viscosity  $C_{50}^{10} = 10-20$  c (6–7 m.p.); water (19–21 m.p.), unslaking thrashed lime (2–3 m.p.) characterizing by the mobility of OK =15–20 cm, and cast tar slag concretes having strength limit at the compression at 0 °C,  $R_0 = 6,5$  MPa, at 20 °C,  $R_{20} = 4,0$  MPa, at 50 °C,  $R_{50} = 1,8$  MPa; coefficient of water firmness at the protracted water inundating of  $K_{\text{вл}} = 0,82$ ; age thermal coefficient after a 600 hours of warming up at the temperature of 60 °C and ultraviolet irradiation –  $K_{\text{ст}} = 2,2$ . Compositions of asphalt polymer sulphur concrete mix including a mechanic activation of 0,5 % SRMS-30 mineral powder 12,6–20,0 % and bitumen polymer sulphur astringent 6,7–10,5 % (the road oil bitumen is modified by 2 % butadiene methyl stirol rubber of SRMS-30 and 40 % technical sulphur) have been optimized: mobility of mix at 170 °C – OK > 30 mm; stamp immersion at 40 °C h < 4 mm; for asphalt polymer sulphur concrete: limit strength on a bend at tension of 0 °C  $R_{\text{bend}} > 5,6$  MPa; coefficient of water firmness after the protracted water inundating –  $K_{\text{вл}} > 0,96$ , coefficient of frost-resistance after 100 variable cycles frost – melt –  $F = 0,72$ , coefficient of age thermal after 1 200 hours  $K_{\text{ст}} = 1,27$  are provided.

**cast tar slag and asphalt polymer sulphur mixes, defects of coverings of non-rigid road clothes of highways, pot-hole work**

**Нагорна Ніна Павлівна** – кандидат технічних наук, доцент кафедри товарознавства та експертизи непродовольчих товарів Донецького національного університету економіки і торгівлі ім. Михайла Туган-Барановського. Наукові інтереси: розробка ефективних технологій переробки техногенної сировини у компоненти композиційних матеріалів.

**Нагорная Нина Павловна** – кандидат технических наук, доцент кафедры товароведения и экспертизы непродовольственных товаров Донецкого национального университета экономики и торговли им. Михаила Туган-Барановского. Научные интересы: разработка эффективных технологий переработки техногенного сырья в компоненты композиционных материалов.

**Nagorna Nina** – PhD (Eng.), Associate Professor, Commodity and Examination of Non-food Goods Department, Donetsk National University of Economics and Trade named after Mykhailo Tugan-Baranovsky. Scientific interests: development of effective technologies of processing of technogenic raw material in component of composition materials.

## ЗМІСТ

АЛЕКСАНДРОВ В. Д. Актуальні проблеми кінетики зародкоутворення й масової кристалізації переохолоджених розплавів і розчинів	3
ЛІННИКОВ О. Д. Співвідношення між енергіями активації процесів зародження і росту кристалів	8
АЛЕКСАНДРОВ В. Д., АМЕРХАНОВА Ш. К., ГРИЦУК І. В., КОСТАНДА Ю. В., ОСТАПЕНКО В. В., ПОСТНІКОВ В. А., СОБОЛЬ О. В., ЩЕБЕТОВСЬКА Н. В. Розробка теплоакумулювальних матеріалів на основі діаграм стану	15
ЩЕБЕТОВСЬКА Н. В. Побудова й аналіз діаграмами стану резорцин – гідрохіон	25
ПОСТНІКОВ В. А., МОРГУНОВА Т. В., ШЛЯПОВ Р. М., УАЛІ А. С. Фазові рівноваги й межа метастабільності переохолоджених розчинів у бінарних евтектических системах на основі нафталіну	31
СЕЛЬСЬКА І. В., СОБОЛЄВ О. Ю. Вплив запалів на кристалізацію крапель водного розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	39
СОБОЛЄВ О. Ю. Аналіз зміни енергії Гіббса при утворенні реальних зародків кристалогідратів з водних розчинів	46
ПОКИНТЕЛИЦЯ О. А. Аналіз параметрів рівноважної і нерівноважної кристалізації сплавів у системі нафталін – дібензил	52
АЛЕКСАНДРОВА О. В., МАРЧЕНКОВА М. В., ПОКИНТЕЛИЦЯ О. А. Аналіз термічних ефектів, що характеризують кристалізацію переохолоджених розплавів	58
СОБОЛЬ О. В. Вплив ультразвуку на роботу утворення зародків при кристалізації	68
ЖИВЧЕНКО В. С., ФРОЛОВА С. О., КАНИЩЕВ Р. О., ФРОЛОВА О. М. Моделювання продувки розплаву в електродугових печах	72
ВЛАСЕНКО М. М. Підвищення корозійної стійкості сталі 20 при електролітичному боруванні	77
СЕЛЬСЬКА І. В. Особливості росту і структура тонких плівок на основі вуглецю	83
ШИТОВ А. А., ГЕРАСИМЧУК В. С. Рух доменних меж у мультифероїках	88
АЛІМОВ В. І., МАКСАКОВ А. І., ПУШКІНА О. В., ПОНОМАРЕНКО Д. В. Фізико-механічні властивості зварювального дроту	94
КОРОГОДСЬКА А. М., ШАБАНОВА Г. М. Будова системи $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ у зоні субсолідуся	102
БАЖИН А. І., ПОКИНТЕЛИЦЯ А. Є., ЩЕГЛОВА Н. С., СТУПАК В. А., ТРОЦАН А. М. Структурні та оптичні властивості легованих галієм тонких плівок оксиду цинку, отриманих методом імпульсного магнетронного розпилення	109
БЄЛОВ Б. Ф., ТРОЦАН А. І., БРОДЕЦЬКИЙ І. Л., КРЕЙДЕНКО Ф. С., МІСЮРА О. С. Структурно-хімічний стан силікатів кальцію	117
КАВЕРИНСЬКИЙ В. В., ВОРОНИЧ В. О., ІВАНОВ Г. О. Модифікування алюмінієвого сплаву АК9 дисперсним порошком міді	125
БАБАНІН А. Я. Аналіз впливу неметалевих включень на відсортування товстолистового прокату сталі категорії міцності X70 за сталеплавильними дефектами	131
АЛІМОВ В. І., ГЕОРГІАДУ М. В., БЄЛЄВЦОВ О. Б. Концептуальна оцінка факторів розмірного термічного відновлення радіальних розмірів стрижневих вісьосиметричних виробів	135
КРАВЕЦЬ В. А., ЛОЦМАН Г. О., ПОПОВ О. Л. Фазові перетворення, що призводять до викидів графіту, монооксиду вуглецю і бурого диму при переливах чавуну	144
НАГОРНА Н. П. Литі органомінеральні суміші для ремонту покриттів нежорстких дорожніх одягів автомобільних доріг	151

## СОДЕРЖАНИЕ

АЛЕКСАНДРОВ В. Д. Актуальные проблемы кинетики зародышеобразования и массовой кристаллизации переохлажденных расплавов и растворов	3
ЛИННИКОВ О. Д. Соотношение между энергиями активации процессов зарождения и роста кристаллов	8
АЛЕКСАНДРОВ В. Д., АМЕРХАНОВА Ш. К., ГРИЦУК И. В., КОСТАНДА Ю. В., ОСТАПЕНКО В. В., ПОСТНИКОВ В. А., СОБОЛЬ О. В., ЩЕБЕТОВСКАЯ Н. В. Разработка теплоаккумулирующих материалов на основе диаграмм состояния	15
ЩЕБЕТОВСКАЯ Н. В. Построение и анализ диаграммы состояния резорцин – гидрохинон	25
ПОСТНИКОВ В. А., МОЗГУНОВА Т. В., ШЛЯПОВ Р. М., УАЛИ А. С. Фазовые равновесия и граница метастабильности переохлажденных растворов в бинарных эвтектических системах на основе нафталина	31
СЕЛЬСКАЯ И. В., СОБОЛЕВ А. Ю. Влияние затравок на кристаллизацию капель водного раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	39
СОБОЛЕВ А. Ю. Анализ изменения энергии Гиббса при образовании реальных зародышей кристаллогидратов из водных растворов	46
ПОКИНТЕЛИЦА Е. А. Анализ параметров равновесной и неравновесной кристаллизации сплавов в системе нафталин – дibenзил	52
АЛЕКСАНДРОВА О. В., МАРЧЕНКОВА М. В., ПОКИНТЕЛИЦА Е. А. Анализ термических эффектов, характеризующих кристаллизацию переохлажденных расплавов	58
СОБОЛЬ О. В. Влияние ультразвука на работу образования зародышей при кристаллизации	68
ЖИВЧЕНКО В. С., ФРОЛОВА С. А., КАНИЩЕВ Р. А., ФРОЛОВА О. М. Моделирование продувки расплава в электродуговых печах	72
ВЛАСЕНКО Н. Н. Повышение коррозионной стойкости стали 20 при электролитическом борировании	77
СЕЛЬСКАЯ И. В. Особенности роста и структура тонких пленок на основе углерода	83
ШИТОВ А. А., ГЕРАСИМЧУК В. С. Движение доменных границ в мультиферроиках	88
АЛИМОВ В. И., МАКСАКОВ А. И., ПУШКИНА О. В., ПОНОМАРЕНКО Д. В. Физико-механические свойства сварочной проволоки	94
КОРОГОДСКАЯ А. Н., ШАБАНОВА Г. Н. Строение системы $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ в области субсолидуса	102
БАЖИН А. И., ПОКИНТЕЛИЦА А. Е., ЩЕГЛОВА Н. С., СТУПАК В. А., ТРОЦАН А. Н. Структурные и оптические свойства легированных галлием тонких пленок оксида цинка, полученных методом импульсного магнетронного распыления	109
БЕЛОВ Б. Ф., ТРОЦАН А. И., БРОДЕЦКИЙ И. Л., КРЕЙДЕНКО Ф. С., МИСЮРА О. С. Структурно-химическое состояние силикатов кальция	117
КАВЕРИНСКИЙ В. В., ВОРОНИЧ В. А., ИВАНОВ Г. А. Модифицирование алюминиевого сплава АК9 дисперсным порошком меди	125
БАБАНИН А. Я. Анализ влияния неметаллических включений на отсортировку толстолистового проката стали категории прочности X70 по сталеплавильным дефектам	131
АЛИМОВ В. И., ГЕОРГИАДУ М. В., БЕЛЕВЦОВ А. Б. Концептуальная оценка факторов размерного термического восстановления радиальных размеров стержневых осесимметричных изделий	135
КРАВЕЦ В. А., ЛОЦМАН А. А., ПОПОВ А. Л. Фазовые превращения, приводящие к выбросам графита, монооксида углерода и бурого дыма при переливах чугуна	144
НАГОРНАЯ Н. П. Литые органоминеральные смеси для ремонта покрытий нежестких дорожных одежд автомобильных дорог	151

## CONTENTS

ALEKSANDROV VALERY. Topical problems of the nucleation kinetics and mass crystallization of super-cooled melts and solutions	3
LINNIKOV OLEG. Ratio between energy of activation of processes origin and growth of crystals	8
ALEKSANDROV VALERY, AMERKHANOVA SHAMSHIYA, GRITSUK IGOR, KOSTANDA YURIY, OSTAPENKO VITALIY, POSTNIKOV VALERIY, SOBOL OKSANA, SHCHEBETOVSAYA NATALIYA. Development of heat-storage materials based on phase diagrams	15
SHCHEBETOVSAYA NATALIYA. Construction and analysis of the phase diagram of resorcinol – hydroquinone	25
POSTNIKOV VALERIY, MOZGUNOVA TATIANA, SHLYAPOV RUSTAM, SAILAUBEKKYZY UALI AITOLKYN. Phase equilibrium and the boundary of metastable supercooled solutions in binary eutectic system based naphthalene	31
SELSKAYA IRINA, SOBOLEV ALEKSANDR. Influence of primings on crystallization of drops water $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ solution	39
SOBOLEV ALEKSANDR. Gibbs energy change during real nucleation of crystal hydrates from aqueous solutions	46
POKYNTELYTSIA OLENA. Analysis of parameters of equilibrium and non-equilibrium crystallization of alloys in the system naphthalene – dibenzyl	52
ALEKSANDROVA OLGA, MARCHENKOVA MARINA, POKYNTELYTSIA OLENA. Analysis of thermal effects describing the crystallization of overcooled melts	58
SOBOL OKSANA. Influence of ultrasound on work of formation of germs at crystallization	68
ZHIVCHENKO VLADIMIR, FROLOVA SVETLANA, KANISHCHEV RUSLAN, FROLOVA OLGA. Modeling of melt expulsion in arc furnaces	72
VLASENKO MYKOLA. Increase of corrosion stability of steel 20 at electrolytic borating	77
SELSKAYA IRINA. Growth characteristics and structure of thin films based on carbon	83
SHITOV ANATOLY, GERASIMCHUK VICTOR. Motion of Domain Walls in Multiferroics	88
ALIMOV VALERIY, MAKSAKOV ANATOLIY, PUSHKINA OKSANA, PONOMARENKO DARIA. Physical and mechanical properties of welding wire	94
KOROHODSKAYA ALLA, SHABANOVA GALINA. The structure of $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ system in sub solidus area	102
BAZHIN ANATOLY, POKYNTELYTSIA ARTEM, SHCHEGOLOVA NATALIA, STUPAK VOLODIMYR, TROTSAN ANTONINA. Structural and optical properties of gallium doped zinc oxide thin films produced by pulsed magnetron sputtering	109
BELOV BORIS, TROTSAN ANATOLY, BRODETSKY IGOR, KREYDENKO FIR, MISYURA OKSANA. Structurally-chemical condition of calcium silicates	117
KAVERINSKY VLADISLAV, VORONICH VYACHESLAV, IVANOV GRIGORY. Modifying of aluminium alloy AK9 by disperse powder of copper	125
BABANIN ANATOLY. In Analysis of the impact of non-metallic inclusions on the segregation of rolled plate steel strength grade X70 for steelmaking defects	131
ALIMOV VALERIY, GEORGIA DOY MARIA, BELEVTSOV ALEXANDER. Conceptual factor score of dimensional thermal renewal of radial sizes rod axisymmetrical workpiece	135
KRAVETS VASILY, LOTSMAN ANNA, POPOV ALEXSANDR. Phase transformations leading to emissions of graphite, carbon monoxide, and red fume (brown smoke) at pig-iron overflow	144
NAGORNA NINA. Cast organo-mineral coating mixes for repair of non-rigid pavements of roads	151