

(SiO_2 , Al_2O_3 та їх аналогів) обумовлює підвищення активностей кисню. Це можна пояснити тим, що у розплавлених флюсах утворюються комплексні аніони складу $[\text{M}_x\text{O}_y]^{z-}$. Введення додаткової кількості цих оксидів викликає укрупнення комплексних аніонів, що супроводжується появою додаткової кількості вільних іонів кисню, згідно рівняння:

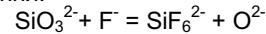


Введення оксиду магнію в досліджувані флюси призводить до незначного збільшення активностей кисню. Це пов'язано з тим, що даний оксид дисоціює на Mg^{2+} і O^{2-} . При цьому O^{2-} не взаємодіє з присутніми в розплавах комплексами та кислотними оксидами.

Введення фториду кальцію у розплавлені флюси зменшує активність кисню, що обумовлено утворенням

УДК 51.001.572:546.41

стійких комплексних аніонів складу SiF_6^{2-} , що супроводжуються виникненням додаткової кількості аніонів кисню, згідно рівняння:



Таким чином, введенням різних компонентів у зварювальні флюси можливо регулювати активність іонів кисню та оксидів в них.

1. Судавцова В.С., Макара В.А., Галинич В.І. Термодинаміка металургійних і зварювальних розплавів. Частина 1 (сплави на основі заліза та алюмінію). – К., 2005. 2. Судавцова В.С., Макара В.А., Ющенко К.А. Термодинаміка металургійних і зварювальних розплавів. Частина 3 (сплави на основі нікелю та олова, методи моделювання та прогнозування термодинамічних властивостей). – К., 2005.

Надійшла до редколегії 12.02.08

О. Третьяков, канд. техн. наук

МОДЕЛЮВАННЯ КІНЕТИКИ ПРОЦЕСУ ГОМОГЕННОЇ КРИСТАЛІЗАЦІЇ З РОЗЧИНІВ

Побудована математична модель процесу гомогенної кристалізації, яка поєднує утворення зародків і зростання кристалів в умовах різних діапазонів пересичення розчину по речовині, що кристалізується. Її адекватність перевірено на прикладі гомогенної кристалізації двуводного кристалогідрату сульфату кальцію.

The mathematical model of homogeneous crystallization process, uniting embryos formation and growth of crystals in the conditions of different ranges solution supersaturation on the crystallized matter, is built. Its adequacy is tested on the example of calcium sulphate dihydrate homogeneous crystallization.

Особливості процесу гомогенної кристалізації перебувають у тому, що він фактично поєднує два процеси – утворення зародків твердої фази і їх зростання, які протікають одночасно. Частіше за все обидва ці процеси при математичному моделюванні розглядаються, як незалежні один від одного [4; 8], що суперечить фізико-хімічній природі самого процесу гомогенної кристалізації і результатам експериментальних досліджень.

Крім того, раніше було встановлено [6; 7], що залежність розміру рівноважного зародку твердої фази від пересичення розчину не на усьому діапазоні підпорядковується рівнянню Оствальда – Фройндліха

$$\Delta(\ln x^{(\beta)})_{T,P^{(\beta)}} = \frac{2\sigma V^{(\alpha)}}{RT}, \quad (1)$$

де $x^{(\beta)}$ – мольна частка у розчині речовини, що кристалізується; σ – поверхневий натяг речовини, що кристалізується; $V^{(\alpha)}$ – мольний об'єм речовини, що кристалізується, у твердій фазі; r – розмір рівноважного зародку твердої фази; $P^{(\beta)}$ – тиск у рідкій фазі; R – універсальна газова стала; T – температура; а в області малих пересичень має зовсім інший характер

$$\Delta(\ln x^{(\beta)})_{T,P^{(\beta)}} = \frac{2\pi\sigma_\infty}{m^{(\sigma)}RT} (r - r_0)^2, \quad (2)$$

де σ_∞ – поверхневий натяг плоскої поверхні; r_0 – розмір первинного зародку твердої фази; $m^{(\sigma)}$ – кількість молей речовини, що кристалізується, у поверхневому шарі зародку.

Можна припустити, що у залежності від того в якому діапазоні пересичень розчину по речовині, що кристалізується, відбувається процес гомогенної кристалізації, співвідношення швидкостей утворення і зростання кристалів будуть принципово різними. Тому потрібна така математична модель процесу гомогенної кристалізації, яка б адекватно описувала його не залежно від будь яких зовнішніх та внутрішніх умов.

У цій роботі зроблена спроба побудувати математичну модель гомогенної кристалізації, в якій описувалися би одним рівнянням як процес утворення зародків так і їх зростання незалежно від діапазонів пересичення розчину по речовині, що кристалізується.

Для побудови цієї математичної моделі припустимо, що швидкості утворення зародків $B(c)$ і зростання маси кожного кристалу $M(c)$ залежить тільки від концентрації речовини, що кристалізується у розчині $x^{(\beta)}$, тому що ми розглядаємо виключно процес гомогенної кристалізації. Незалежність швидкості зростання маси кристалу від його розмірів і форми обумовлена постійністю кількості "активних точок зростання" [2].

З урахуванням вказаних припущень рівняння матеріального балансу має вигляд

$$x^{(\beta)}(0) - x^{(\beta)}(t) = \int_0^t B[x^{(\beta)}(\tau)] \int_{\tau}^t M[x^{(\beta)}(\xi)] d\xi d\tau. \quad (3)$$

Для знаходження незалежної функції $x^{(\beta)}(t)$ продиференціюємо (3) по t двічі

$$-\frac{d}{dt} \left(\frac{1}{M[x^{(\beta)}(t)]} \frac{dx^{(\beta)}(t)}{dt} \right) = B[x^{(\beta)}(t)]. \quad (4)$$

Рішення цього диференційного рівняння, яке задовольняє початковим умовам

$$x^{(\beta)}(0) = x^{0(\beta)} + Ax^{(\beta)}, \quad (5)$$

$$x^{(\alpha)}(0) = 0, \quad (6)$$

де $Ax^{(\beta)}$ – початкове абсолютне пересичення розчину по компоненту, що кристалізується; $x^{0(\beta)}$ – рівноважна концентрація у розчині речовини, що кристалізується; $x^{(\alpha)}$ – концентрація твердої фази у розчині; може бути записано у наступному вигляді

$$\int_{x^{(\beta)}(t)}^{x^{(\beta)}(0)} M(x^{(\beta)})^{-1} \left[2 \int_{x^{(\beta)}}^{x^{(\beta)}(0)} B(\zeta) M(\zeta)^{-1} d\zeta \right]^{-1/2} dx^{(\beta)} = t. \quad (7)$$

Цей вираз завдає функцію зворотню розшукуваній $x^{(\beta)}$, і тим самим визначає кінетику процесу гомогенної кристалізації.

Для знаходження функцій $B(x^{(\beta)})$ і $M(x^{(\beta)})$ можна використати рівняння формальної кінетики, які були експериментально підтверджені при вивченні кристалізації сульфату кальцію [1; 9]

$$B(x^{(\beta)}) = b(x^{(\beta)} - x^{0(\beta)})^{k_1}, \quad (8)$$

$$M(x^{(B)}) = m(x^{(B)} - x^{0(B)})^{k_2} \tag{9}$$

Значення показників ступіней k_1 і k_2 знайдені з експериментальних досліджень, дорівнюють відповідно 3 і 2, що цілком співпадає з раніше наведеними уявленнями процесу гомогенної кристалізації і добре погоджується з літературними даними [1; 3]. Якщо підставити (8) і (9) у (7) і розв'язати це рівняння, отримаємо

$$x^{(B)}(t) = x^{0(B)} + \frac{\Delta x^{(B)}}{\sqrt{1 + bm(\Delta x^{0(B)})^4 t^2}} \tag{10}$$

Перевіримо цю модель за допомогою результатів дослідження процесу гомогенної кристалізації двуводного кристалогідрату сульфату кальцію. При цьому найбільш цікавим є співвідношення коефіцієнтів b і m , за допомогою яких фактично можна порівняти швидкості процесу утворення зародків і процесу зростання часток твердої фази у різних областях значень вихідного пересичення розчинів, тобто в області до критичних значень пересичення (не підпорядковується рівнянню Оствальда – Фройндліха) і у області закритичних значень (підпорядковується рівнянню Оствальда – Фройндліха).

Дослідження кінетики гомогенної кристалізації двуводного кристалогідрату кальцію проводили у системі $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ при 25°C . Для приготування вихідних розчинів використовувались перекристалізовані солі кваліфікації "х.ч.". Діапазон концентрацій солей у розчинах, які досліджувались – $2,5 \cdot 10^{-3} \div 0,25$ моль/л. Після змішування визначених об'ємів відповідних вихідних розчинів солей, які забезпечували задане значення пересичення розчину по речовині, що кристалізувалась, проби термостатувалися при перемішуванні

з постійною швидкістю ($Re \approx 2000$), при температурах $25 \pm 1^\circ\text{C}$ і $50 \pm 1^\circ\text{C}$. Періодично відбиралися з реакційного об'єму проби, в яких визначалась концентрація іонів кальцію і сульфат-іонів, а також концентрація твердої фази двуводного кристалогідрату сульфату кальцію за відомими методиками [4]. Рівноважні концентрації осадоутворюючих іонів визначалися з урахуванням утворення у розчині усіх видів іонних асоціатів.

На малюнку наведені кінетичні криві для вихідних пересичень розчинів $39,35$ ($\ln(x_1^{(B)}/x_1^{0(B)}) = 3,67$ – докритична область) і $6960,23$ ($\ln(x_1^{(B)}/x_1^{0(B)}) = 8,85$ – закритична область), що відповідає означеним вище областям.

З наведених даних видно, що характер кінетичних залежностей ідентичний для обох випадків, не залежно від того, у якій області пересичень розчину досліджувався процес. Але, якщо порівняти отримані експериментальні результати з розрахунками на основі викладеної вище моделі (точки на малюнку відповідають даним експерименту, лінії – розрахункам), видно, що розрахункові результати досить добре відповідають експериментальним. При цьому значення коефіцієнтів для області докритичного пересичення розчину $b = 3,226 \cdot 10^4$ і $m = 4,677 \cdot 10^7$, а для закритичного пересичення розчину $b = 158,489$ і $m = 1,588$.

Таким чином, можна стверджувати, що у області докритичних пересичень розчину швидкість зростання зародків твердої фази більш ніж у 1450 разів перебільшує швидкість утворення первинних зародків, а у області закритичних пересичень розчину – у 100 разів швидкість утворення первинних зародків перебільшує швидкість їх зростання.

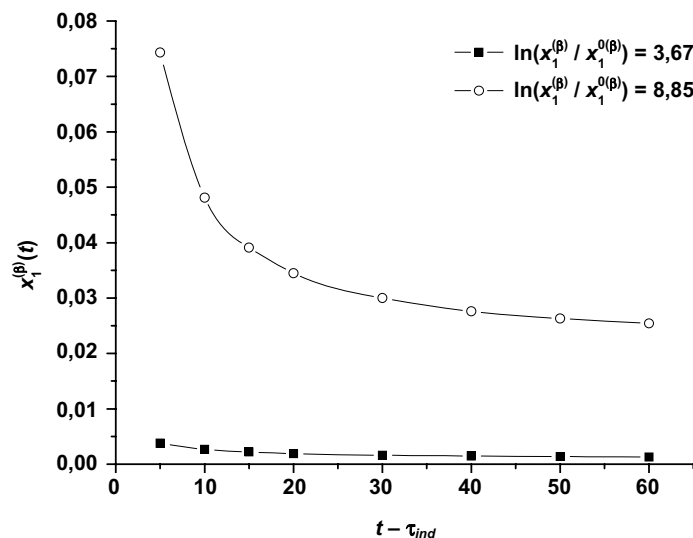


Рис. 1. Залежність концентрації сульфату кальцію у розчині від часу процесу гомогенної кристалізації. (Точки відповідають даним експерименту, лінії – розрахунку по запропонованій моделі)

Таким чином, отримані результати цілком підтверджують припущення про те, що в області від граничного до критичного пересичення розчину, після утворення первинних зародків твердої фази, має перевагу процес їх зростання над процесом утворення [6; 7]. Навпаки у області пересичень розчинів від критичного до нескінченності має перевагу процес утворення первинних зародків твердої фази над процесом їх зростання. Сполучення цих двох механізмів і обумовлює те, що процес гомогенної кристалізації з розчинів у залежності від вихідного пересичення розчину описується різними термодинамічними рівняннями [6; 7].

Отримані результати підтверджують раніше зроблені висновки про те, що в умовах утворення зародків нової фази при гомогенній кристалізації з невеликим пересиченням розчину, вони спочатку проходять крізь стан неусталеної рівноваги, який відповідає зародкам Гіббса – Фольмера. Цей стан визначає умови граничного пересичення розчину, при перебільшенні якого можливо утворення зародків з усіма ознаками фази. А в області пересичень розчину, де вже можуть бути досягнуті умови утворення зародків критичного розміру стан неусталеної рівноваги переходить у стан усталеної.

1. Агамалиев М.М., Султанова Ф.М., Крикун М.М., Мамадбекова Р.Г. Осаждение гипса из отработанных регенерационных растворов Натрионитовых фильтров // Химия и технология воды. – 1989. – т. 11. – № 8. – с. 750-754. 2. Берлинков В.И., Дриккер Б.Н., Простаков С.М. Математическая модель кристаллизации при гомогенном зародышеобразовании // ЖФХ. – 1982. – т. 56. – № 2. – с. 442. 3. Гаррелс В.В., Крайт Ч.Д. Растворы, минералы, равновесия. – М., 1968. 4. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М., 1984. 5. Мелихов И.В., Меркулов М.С. Сокристаллизация. – М., 1975. 6. Тре-

тьяков О.В., Крицкий В.Г. Уравнение Оствальда-Фройндлиха и описание гомогенной кристаллизации в растворах с малым пересыщением // Изв. ВУЗ. Химия и химическая технология. – 1989. т.32. – № 10. – с.48-53. 7. Третьяков О.В., Крицкий В.Г. Закономерности гомогенной кристаллизации из растворов // Украинский химический журнал. – 1990. – т.56. – № 6. – с. 567-571. 8. Хамский Е.В. Кристаллизация в химической промышленности. – М., 1979. 9. Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. – М., 1974.

Надійшла до редколегії 12.02.08

УДК 539.266; 538.214

О. Роїк, канд. хім. наук, С. Галушко, В. Казіміров, д-р хім.наук,
О. Самсоніков, інж., В. Сокольський, д-р хім.наук,
В. Шовський, канд. хім. наук.

РЕНТГЕНОДИФРАКЦІЙНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ РОЗПЛАВІВ АІ-МН

Проведено рентгенодифракційне дослідження розплавів АІ-Мн в широкому концентраційному інтервалі при температурах на ~50 К вище лінії ліквідус. Із експериментальних кривих інтенсивності розсіяних рентгенівських променів (МоК α) розраховані криві структурного фактору (СФ) та функції парного розподілу атомів (ФПРА). Аналіз експериментальних даних показав, що найбільш суттєві зміни локального впорядкування атомів в розплавах АІ-Мн відбуваються в області складів багатих алюмінієм. Встановлено, що концентраційна залежність найбільш імовірної міжатомної відстані характеризується від'ємними відхиленнями від адитивності, що вказує на пріоритетність взаємодії між різномісними атомами в розплавах. Особливістю отриманих кривих СФ є існування передпіку в інтервалі значень вектора дифракції 9 – 25 нм⁻¹, що обумовлено наявністю кореляції в положенні атомів на відстані 0,5-0,4 нм, в залежності від концентрації розплаву.

The X-ray diffraction experiments for the liquid Al-Mn alloys was carried out in a wide concentration range at temperatures approximately 50 K higher than the liquidus temperature. The structure factors (SF) and radial distribution functions (RDF) of atoms were calculated from the X-ray scattering (MoK α) intensity curves. The analysis of X-ray data showed that the essential changes of local atomic structure of the liquid Al-Mn alloys was in Al-rich region. It has been established, that the concentration dependence of the nearest-neighbor distance is characterized by negative deviations from a linear. This fact denotes the priority of heteroatomic interaction in liquid binary alloys. The prepeak existence in the range from 9 to 25 nm⁻¹ of diffraction vector values is the peculiarity of the obtained structure factor functions. The prepeaks caused by specific arrangement of atoms at distances of 0,4-0,5 nm in dependence of alloy composition.

Вступ. Квазікристалічні фази – нові та перспективні матеріали сучасного машинобудування з унікальними фізико-хімічними, механічними, магнітними та електрофізичними властивостями, котрі вже знайшли широке практичне застосування. Під квазікристалами розуміють тверді металічні сплави з дальнім порядком при відсутності трансляційної симетрії, що містять елементи симетрії, заборонені класичною кристалграфією, наприклад, осі п'ятого, восьмого, десятого та дванадцятого порядку [3]. Більшість квазікристалічних фаз отримують шляхом заготовування рідких потрійних сплавів алюмінію із 3d та 4d – металами у концентраційній області із переважанням вмістом АІ. У зв'язку з цим, вплив структури розплаву на формування квазікристалічних фаз є більш суттєвим, ніж, наприклад, в традиційних технологіях отримання металічних сплавів. Експериментальне дослідження та аналіз локального впорядкування атомів в рідких сплавах, схильних до утворення квазікристалічних фаз, є перспективним напрямком сучасного матеріалознавства. Найбільш важливою метою таких досліджень є аналіз взаємозв'язку структури рідкої та відповідної квазікристалічної фази.

Відомо, що квазікристалічні фази, які отримують на основі рідких бінарних розплавів АІ-М (М – 3d метал), мають низьку стабільність, яку підвищують шляхом введення третього компоненту (3d або 4d – металу). Для вивчення особливостей структури розплавів, схильних до утворення квазікристалічних фаз, нами проводяться систематичні рентгенодифракційні дослідження бінарних та потрійних сплавів алюмінію з 3d-металами. В рамках реалізації такого проекту, здійснено дослідження локального впорядкування атомів в бінарних розплавах АІ-М (М = Со, Ні, Сu) [5; 6; 7]. У представленій роботі наведено попередні результати рентгенодифракційного дослідження розплавів системи АІ-Мн.

Об'єкти та методи дослідження. Зразки сплавів готувалися із особливо чистого АІ (марки А999) та Мн (99,7 %) шляхом сплавлення компонентів в електродугової печі КПТМ-2 з невитратним вольфрамовим електро-

дом у мідному водоохолоджуваному тиглі в атмосфері аргону. Зміна маси зразків в процесі виплавки не перевищувала 0,25 % від вихідної наважки. Готові зразки поміщалися в тиглі з оксиду алюмінію (алунду) висотою 6 мм і діаметром 28-30 мм, які попередньо відпалювалися при 1773 К. Такі розміри тигля забезпечували достатню площу поверхню розплавленого зразка, що є необхідною умовою коректності рентгенодифракційного експерименту. Для додаткової гомогенізації та дегазації розплавлені зразки витримувалися у високотемпературній камері протягом 1,5-2 годин в інертній атмосфері високоочищеного гелію.

Рентгенодифракційне дослідження розплавів системи АІ-Мн із вмістом 14,3, 20, 26,7, 50 та 70 ат. % Мн проведено при температурі на ~ 50 К вище лінії ліквідус у захисній атмосфері гелію. Метою дослідження було встановлення концентраційної залежності параметрів локальної структури атомів при однаковій величині перегріву розплавів над лінією ліквідус. Для мінімізації випадкових похибок експериментальних даних, дослідження кожного розплаву проводилося не менше трьох раз при однаковій температурі. Криві інтенсивності розсіяних рентгенівських променів були отримані методом "на відбиття" від вільної поверхні розплавів на автоматичному θ - θ дифрактометрі з використанням МоК α – випромінювання ($\lambda = 0,071069$ нм), монохроматизованого парою збалансованих диференціальних фільтрів, виготовлених з ZrO $_2$ та Y $_2$ O $_3$ та розташованих в дифрагованому пучку, що забезпечувало високий ступінь монохроматизації при мінімальному ослабленні інтенсивності характеристичного випромінювання.

При обробці експериментальних кривих інтенсивності враховувались поправки на поляризацію рентгенівських променів і кутову залежність некогерентного розсіювання [10]. Нормування до електронних одиниць здійснювалось за методом Вайнштейна з використанням атомних факторів та поправок на аномальну дисперсію [1] з подальшим розрахунком кривих структурного фактору $a(S)$. Розрахунок функції парного розподілу атомів $g(r)$ проводили за рівнянням: