

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ И РОСТА НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ РАСТВОР-РАСПЛАВОВ

В. П. Шапорев, И. В. Питак, А. В. Шестопалов

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»

ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, 61002, Украина. E-mail: ipitak@rambler.ru, pheonix_alex@mail.ru

Рассмотрен один из технологических приемов производства одно-, двух- и многокомпонентных вискеро (нитевидных кристаллов) неорганических соединений. Выявлено, что этот прием является процессом кристаллизации указанных соединений из раствор-расплавов. Установлено, что в качестве растворителей используются расплавы хлоридов, фторидов, сульфатов, молибдатов щелочных металлов или их смесей. Доказано, что сущность метода заключается в кристаллизации кристаллов из раствор-расплавов путем медленного охлаждения, при этом массовое содержание кристаллизующего вещества в растворе находится в пределах 0,5–2 %_{масс.} Охлаждение раствор-расплава от максимальной температуры раствора до температуры кристаллизации проводят со скоростью 0,08–0,15 град/мин при поддержании градиента температур между поверхностью расплава и центром его массы ~10–15 градусов. Установлено, образование нитевидных кристаллов в приповерхностном слое расплава позволяет периодически снимать с поверхности расплава образовавшиеся кристаллы.

Ключевые слова: технологический прием, нитевидные кристаллы, процесс образования.

ТЕХНОЛОГІЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ПРОЦЕСІВ УТВОРЕННЯ І РОСТУ НИТКОВИДНИХ КРИСТАЛІВ НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК ІЗ РОЗЧИНІВ-РОЗПЛАВІВ

В. П. Шапорев, І. В. Пітак, О. В. Шестопалов

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

вул. Фрунзе, 21, м. Харків, 61002, Україна. E-mail: ipitak@rambler.ru, pheonix_alex@mail.ru

Розглянуто один із технологічних прийомів виробництва одно-, дво- і багатокомпонентних віскерів (ниткоподібних кристалів) неорганічних сполук. Виявлено, що цей прийом є процесом кристалізації зазначених сполук із розчин-розплавів. Встановлено, що як розчинники використовуються розплави хлоридів, фторидів, сульфатів, молибдатів лужних металів або їх сумішей. Доведено, що сутність методу полягає в кристалізації кристалів із розчин-розплавів шляхом повільного охолодження, при цьому масовий вміст кристалізуємої речовини в розчині знаходиться в межах 0,5–2 %_{мас.} Охолодження розчин-розплаву від максимальної температури розчину до температури кристалізації проводять зі швидкістю 0,08–0,15 град/хв при підтримці градієнта температур між поверхнею розплаву і центром його маси ~10–15 градусів. Встановлено, що утворення ниткоподібних кристалів у приповерхневому шарі розплаву дозволяє періодично знімати з поверхні розплаву кристали, що утворилися.

Ключові слова: технологічний прийом, ниткоподібні кристали, процес утворення.

АКТУАЛЬНОСТЬ РАБОТЫ. Одним из технологических приемов производства одно, двух и многокомпонентных вискеро – нитевидных кристаллов (НК) неорганических соединений (оксидов титанатов, марганитов I–VIII групп металлов таблицы Менделеева) является процесс кристаллизации указанных соединений из раствор-расплавов. В качестве растворителей используются расплавы хлоридов, фторидов, сульфатов, молибдатов щелочных металлов или их смесей [1–3]. Сущность метода заключается в кристаллизации НК из раствор-расплавов путем медленного охлаждения. При этом массовое содержание кристаллизующего вещества в растворе находится в пределах 0,5–2 %_{масс.} Охлаждение раствор-расплава от максимальной температуры раствора (1000–1100 °С) до температуры кристаллизации (900–960 °С) проводят со скоростью 0,08–0,15 град/мин при поддержании градиента температур между поверхностью расплава и центром его массы ~10–15 градусов. Такой режим обеспечивает, как правило, образование нитевидных кристаллов в приповерхностном слое расплава и позволяет образовавшиеся кристаллы периодически снимать с поверхности расплава и даже их обрабатывать обессоленной водой и этиловым спиртом, а после сушки и гидроклассификации выделять необходимые фракции и использовать их для создания композитов. В работах [4] исследованы системы: $K_2CO_3-TiO_2-KCl-$

hKF , $K_2Ti_6O_{13}-KCl-hKF$, $K_2Ti_6O_{13}-K_2SO_4-hKF$, $K_2Ti_6O_{13}-K_2MO_4-hKF$, $yBa_2Cu_3O_x-KCl$, $KCl-NaCl-MgCl_2 \cdot hH_2O$, $KCl-NaCl-\Sigma TiCl_n$, а в работах [5, 6] приведены данные об образовании нитевидных кристаллов марганита $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ в раствор-расплаве на основе KCl . Анализ экспериментальных данных, приведенных в работах [4, 6], показывает, что кристаллы в большинстве случаев представляют собой блоки из тончайших монокристаллических фибрилл ($d=0,001-0,005$ мкм), спаянных между собой. Наличие на микродифракционной картине интенсивных рефлексов с линиями Кикучи свидетельствует о совершенстве отдельных монокристаллов, образующих текстуру. Толщинные контуры на электронограммах кристаллов позволяют считать, что кристаллы ограничены. С увеличением толщины кристаллы приобретают складчатый рельеф поверхности, который со временем сглаживается, преобразуя кристалл в цилиндрическую форму с явно выраженным ограничением внутри сечения цилиндра. Складки направлены вдоль оси кристалла, расстояние между ними составляет 0,5 мкм.

Полученные нитевидные кристаллы (в зависимости от типов растворителя и кристаллизующего вещества) имеют размер в поперечном сечении от 0,5 до 20 мкм, длину от 120 до 5000 мкм, соответственно среднее отношение длины кристалла к поперечному размеру изменяется от 250 до 2500. Наблю-

даемые особенности морфологии кристаллов, видимо, определяются условиями образования первичных зародышей и условиями их роста. Однако, несмотря на достаточно обширные теоретические исследования о природе роста нитевидных кристаллов из расплавов и растворов-расплавов [7–12], вопросы образования первичных образований, границы раздела между кристаллом и расплавом, а также условий анизотропии скорости роста граней недостаточно ясны. Мнения авторов известных публикаций по этим вопросам достаточно противоречивы, например, в работах [7–9] считают, что зарождение и рост кристаллов в переохлажденном расплаве и раствор-расплаве может быть в результате гомогенного, гетерогенного зародышеобразования, в том числе и на примесях, зарождения центров путем кавитации. При этом считают, что обязательно образуется винтовая дислокация, и благодаря винтовой дислокации наблюдается анизотропный рост грани кристалла. Скорость роста кристалла v пропорциональна показательной функции $(-\alpha/\Delta T)$ и пропорциональна $(\Delta T)^2$. Здесь α – межмолекулярное расстояние, ΔT – переохлаждение.

В работах [11, 12] развита модель, которая базируется на возникновении первоначальной плоской границы раздела между расплавом и кристаллом. Центральная атомная плоскость по мнению авторов – полужидкая, полутвердая и кристаллизуется со скоростью роста $v = 0$. В случае размытой шероховатой границы раздела среднее положение границы раздела перемещается в направлении своей нормали как фронт кристаллизации. Для оценки возможности такого роста авторы вводят соотношение:

$$Lf/RT_E,$$

где L – скрытая теплота плавления шихты на единицу объема; R – универсальная газовая постоянная; T_E – равновесная температура между жидкой и твердой фазами; f – изменение свободной энергии плоской границы от v .

Для реализации последнего случая авторы полагают, что указанное соотношение для рассмотренных выше систем раствор-расплав должно быть более четырех. В этом случае кристалл растет с большой скоростью, до тех пор, пока расширяются внешние грани до образования плотноупакованной конфигурации, после роста продолжается с гораздо меньшей скоростью, сохраняя фасеточную морфологию.

В работе [10] авторы считают, что двухмерное зародышеобразование по любому закону с образованием дислокации не имеет места и значения для роста анизотропных кристаллов из раствор-расплавов, образующиеся первоначальные скопления атомов представляют собой многослойную структуру а ее образование подчиняется закону распределения Больцмана и зависит в основном от величины переохлаждения расплава ΔT .

В работах [10–12], кроме вышеотмеченного приводятся некоторые рекомендации по обеспечению возможности анизотропного роста кристаллов при охлаждении расплавов и раствор-расплавов. Отмечается, что гетерогенные зародыши особенно соз-

дают проблемы при охлаждении указанных систем, т.к. единичное образование зародышей приводит к быстрому росту и кристаллизации всей массы. Указывается также, что циркуляция переохлажденной жидкости вызывает зародышеобразование за счет эффекта кавитации. Как правило, при кавитации зарождение кристаллов опережает их рост, что приводит к массовой кристаллизации. Поэтому нежелательно принудительное перемешивание, необходима устойчивость кристаллизатора и отсутствие вибраций. Кроме того, отмечается, что эффективное воспроизводство кристаллов в системе может достигаться за счет излома растущих кристаллов. Образуется много фрагментов у поверхности излома, такой излом приводит к слоистому и дендритному росту. Поэтому нежелателен периодический отбор кристаллов из раствор-расплава.

Анализ вышеприведенных экспериментальных и теоретических работ позволяет утверждать, что исследуемые системы относятся к фазовым превращениям первого рода, специфика которых определяется тем, что рассматриваются расплавы или раствор-расплавы. Природа границы раздела между кристаллом и расплавом оказывает решающее значение на кинетику роста и морфологию кристаллов. При этом определяющую роль играет «шероховатость» – доля занятых положений атомов на плоскости границы раздела для конфигураций с минимальной свободной энергией, а также размытость границы раздела – количество атомных слоев, включающих переход от твердого тела к жидкому. Непрерывный рост кристалла протекает со скоростью и пропорциональной величине переохлаждения ΔT . Однако, теория не дает конкретных зависимостей, связывающих кинетику роста кристалла с размером границы раздела, пороговым значением размера, не дает достоверных данных о режимах роста кристалла: диффузионный, кинетический.

Цель работы – обобщить известные научные работы в данном направлении и получить математические зависимости, позволяющие оценить кинетику процесса.

МАТЕРИАЛ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ. Нижеприведенные модели базируются на обстоятельных результатах экспериментов, выполненных авторами статьи и освещенных в работах [5, 6, 15]. При теоретическом обосновании моделей, кроме вышеуказанных работ, использованы работы Я.Е. Гегузина [14–16].

В работах [4–6, 13–15] установлено, что исследуемые системы раствор-расплавов ведут себя как ионные растворы и подчиняются закономерностям общей теории растворов. При теоретических оценках базировались на модели взаимодействия ион растворенный–ионы растворителя, предложенной Борном. Анализ показал, что влияние растворителя в исследуемых системах определяется энергетикой сольватации участников процесса. Анализ выполнен для двух случаев: когда преобладает специфическая сольватация и универсальная сольватация. Показано, что в первом случае растворитель вместе с растворенным веществом образует стойкие комплексы, которые в некоторой степени сберегают структуру и

свойства исходных веществ. Во втором случае раствор-расплав перед началом кристаллизации находится в предкристаллизационном состоянии. При этом структура растворителя хорошо повторяет структуру кристалла растворителя в твердой фазе, а раствор состоит из квазикристаллических образований размером 10^{-3} – 10^{-6} см, погруженных в «истинную» жидкость. Таким образом, установлено, что в обоих случаях перед началом кристаллизации растворенного вещества из раствор-расплава, последний представляет собой жидкую фазу в объеме которой находятся квазикристаллические «включения» и которые при определенных условиях могут быть движущейся границей раздела в процессе кристаллизации.

Базируясь на результатах теоретических работ [14–16], можно предположить, что в результате влияния движущей силы, которая приложена извне, квазикристаллическое «включение» может перемещаться как одно целое. Не детализируя конкретные процессы на границе кристалл–раствор, можно утверждать, что это движение является следствием направленного потока растворенного вещества в объем «включения», который поддерживается градиентом концентрации растворенного вещества на границе растворитель–«включение», переносом его через объем и затем осаждения на тыльной стороне включения. Таким образом, «включения» играют роль микроскопической емкости – кристаллизатора.

Основываясь на вышеизложенных положениях, развитых в работах [4–6, 13–16], получим формулу, определяющую скорость движения «включения» в поле температурного градиента. Условием, которое необходимо учитывать при вычислении скорости стационарного движения включений, является равенство последовательных потоков вещества матрицы: от лобовой поверхности включения I_p , через его объем I_D на тыльную сторону поверхности включения I_o :

$$I_p = I_D = I_o = I. \quad (1)$$

Каждый из перечисленных потоков определяется соответствующим скачком концентрации, умноженным на кинетический коэффициент. Сумма скачков $\Delta C = \Delta C_p + \Delta C_D + \Delta C_o$ определяется внешним силовым полем:

$$\Delta C = \frac{\partial C}{\partial T} \nabla T Y, \quad (2)$$

где C – равновесная концентрация матрицы во включении при заданной T ; ΔT – градиент температуры во включении; Y – размер включения вдоль направления ∇T .

Если считать, что потоки осаждения линейно зависят от соответствующих скачков концентраций, то выражения для потоков имеют вид:

$$\begin{aligned} I_p &= \beta_p (\Delta C_p - \Delta C_p^*); \\ I_o &= \beta_o (\Delta C_o - \Delta C_o^*); \\ I_D &= \frac{D}{\omega'} \cdot \frac{\Delta C_D}{Y}. \end{aligned} \quad (3)$$

где β_p и β_o – коэффициенты граничной кинетики, то есть число атомов, присоединяющихся к осаждающейся поверхности в единицу времени при единичной разности концентраций ($\beta = \text{в см}^{-2}/\text{с}^{-1}$); ΔC_o^* , ΔC_p^* – пороговые значения скачков концентраций ниже которых осаждение происходит не может; D – коэффициент диффузии жидкости; ω' – атомный объем жидкости.

Движение происходит в условиях самосогласования потоков, при котором величины скачков концентрации устанавливаются так, чтобы при заданных β_p , β_o и D выполнялось условие (1). Включение движется в направлении противоположном потоку вещества матрицы со скоростью, равной произведению потока I на атомный объем в твердой фазе ω . Тогда из (1)–(3) можно найти выражения для скорости движения включения:

$$u = \frac{\omega}{\omega'} \frac{D \bar{\beta} \omega' Y}{D + \bar{\beta} \omega' Y} \left(\frac{\partial C}{\partial T} \nabla T - \frac{\Delta C_p^* + \Delta C_o^*}{Y} \right) \quad (4)$$

$$\text{где } \bar{\beta} = \beta_p \beta_o / (\beta_p + \beta_o).$$

Движение может происходить только в случае, если перепад концентрации на включении ΔC больше суммы пороговых скачков $\Delta C_p^* + \Delta C_o^*$. Этим условием определяется пороговый размер Y^* , ниже которого движение неподвижное.

$$Y^* = \frac{\Delta C_p^* + \Delta C_o^*}{\left(\frac{\partial C}{\partial T} \right) \nabla T}. \quad (5)$$

С учетом (5) формула (4) будет иметь вид:

$$u = \frac{\omega}{\omega'} \frac{D \bar{\beta} \omega' Y - Y^*}{D + \bar{\beta} \omega' Y} \cdot \frac{\partial C}{\partial T} \nabla T. \quad (6)$$

От размеров Y зависят различные режимы движения включений. Пусть $Y \leq Y^*$ в этой ситуации движение не может происходить; при $Y > Y^*$, $\bar{\beta} \omega' Y \ll D$ – кинетический режим; при $Y \gg Y^*$, $\bar{\beta} \omega' Y \gg D$ – диффузионный режим.

При кинетическом режиме формула (6) приобретает вид:

$$u = \bar{\beta} \omega' \frac{\partial C}{\partial T} \nabla T \frac{\omega}{\omega'} (Y - Y^*), \quad (7)$$

а при диффузионном режиме

$$u = \frac{\omega}{\omega'} D \cdot \frac{\partial C}{\partial T} \nabla T. \quad (8)$$

Согласно представлениям, развитым в работах [13, 14, 17–19], пороговый размер Y^* коррелируется с выражением ($Lf/RT_E > 4$), которое определяет энергетические показатели в зависимости от коли-

чества ассоциированных атомов существования плоской границы раздела с шероховатой поверхностью, что, как отмечалось ранее, обеспечивает нормальный рост кристалла.

В рассмотренных работах [1–16] исследованы процессы образования и роста нитевидных кристал-

лов из раствор-расплавов характеристики которых приведены выше.

В указанных опытах [1–16] было показано, что кристаллы растут из включений (рис. 1).



Система $KCl-NaCl-\Sigma TiCl_n$ размер включения 1–2 мкм

а)



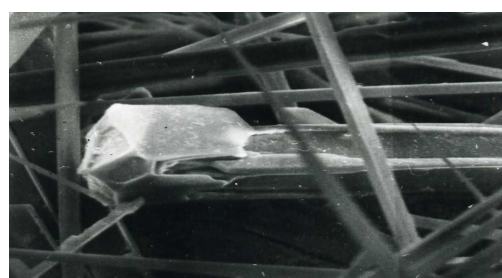
Система $KCl-KF-K_2Ti_6O_{13}$ размер включения 1–2 мкм

б)



Система $K_2SO_4-KF-K_2Ti_6O_{13}$ размер включения 0,5–1 мкм

в)



Система $KCl-NaCl-MgCl_2 \cdot nH_2O$ размер включения ~ 2–3 мкм

г)

Рисунок 1 – Рост нитевидных кристаллов при движении включений в раствор-расплавах (экспозиции получены в работе [13]); исследования проведены с использованием сканирующего электронного микроскопа JSM-2 (Япония)

Указанные включения (рис. 1) не были огранены и имели форму, близкую к сферической, что, вообще говоря, характерно для границ раздела кристалл-расплав, обладающий, как правило, высокой степенью шероховатости. В связи с этим становится понятным преобладание диффузного механизма роста кристаллов, наблюдаемое в экспериментах, поскольку на сильно шероховатых поверхностях беспрепятственно реализуются механизмы нормально-го роста.

ВЫВОДЫ. Таким образом, развитые представления и математические зависимости, полученные в работе, позволяют проводить прогнозирующие оценки для подбора условий выращивания нитевидных кристаллов и возможности управления этим процессом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Патент RU 2008261 МПК⁵ C01G23/00. Способ получения волокнистого титаната калия / М.М. Годнева, Р.А. Попова, Д.Л. Мотов, Р.Ф. Охрименко (RU). – Заявка: 5015854/26, заявл. 05.12.1991; опубл. 28.02.1994.

2. Патент RU 2006129236 МПК C01G23/00. Способ получения титаната калия / А.В. Гороховский (RU). – Заявка: 2006129236/15, заявл. 11.08.2006; Опубл. 10.06.2008.

3. Ere Kekacu, Xogyu Kyokaishi. Флюсовый рост

волокон титана калия // I. Ceram. Soc. Jap. – 1977. – Vol. 85, № 980. – PP. 155–162.

4. Шапоров В.П. Физико-химические свойства нитевидных кристаллов $K_2Ti_6O_{13}$, синтезированных различными методами // Неорганические материалы. – 1992. – Т. 28. – С. 1045–1052.

5. Sinitskii A.S., Primenko A.E., Tretyakov Yu.D. Synthesis and microstructure of silica photonic crystals // Mendeleev Communications. – 2004. – Vol. 14. – PP. 165–167.

6. Аммер С.А., Постников В.С. Нитевидные кристаллы. – Воронеж: Воронежский политех. институт, 1974. – 264 с.

7. Сыркин В.Г. Материалы будущего. – М.: Наука, 1990. – 192 с.

8. Бережкова Г.В. Нитевидные кристаллы. – М.: Наука, 1969. – 160 с.

9. Cooksey D.S., Munson D., Wilkinson M.P. and Hellawell A. The freeing of some continuous binary eafectic mixtures // Phil. Mag. – 1964. – № 10. – С. 745.

10. Toschew S., Gutzow S., Michtstationare Keimbildung: Theori and Experiment // Krystal and technology. – 1972. – Vol. 7. – P. 43.

11. Джексон К., Ульманн Д., Хант Дж. О механизме роста кристаллов из расплава // Проблемы роста кристаллов. – М.: Мир, 1968. – С. 27–86.

12. Джексон К.А. Моделирование процессов роста кристаллов // Рост кристаллов. – Т. 11. – Ереван:

ЕГУ, 1975. – С. 116–131.

13. Шапоров В.П., Себко В.В. О возможностях применения методов нанохимии для анализа и интенсификации Химико-технологических процессов // Вестник НТУ «ХПИ». – Харьков: НТУ «ХПИ», 2012. – № 61 (967). – С. 164–176.

14. Гегузин Я.Е., Кружанов В.С. Изучение процессов роста и растворения методом движущегося жидкого включения // Рост кристаллов. – М.: Наука,

1988. – С. 130–141.

15. Гегузин Я.Е., Кривоглаз М.А. Движение микроскопических включений в твердых телах. – М.: Metallurgiya, 1971. – 344 с.

16. Гегузин Я.Е., Дзюба А.С., Кружанов В.С. Исследование поведения жидких включений в кристалле в поле температурного градиента // Кристаллография. – 1975. – Т. 20, вып. 2. – С. 383–391.

TECHNOLOGY CONFORMITIES TO THE LAW OF FORMATION AND GROWTH OF WHISKER INORGANIC COMPOUNDS FROM SOLUTION-MELT

V. Shaporev, I. Pitak, O. Shestopalov

National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute»

vul. Frunze, 21, Kharkov, 61002 Ukraine. E-mail: ipitak@rambler.ru, pheonix_alex@mail.ru

A technological method of production one, two and multicomponent whiskers (threadlike crystals) of inorganic compounds was considered. This method is a process of crystallization of these compounds from solution-melt. It was established that the solvents used are melts of chlorides, fluorides, sulfates, alkali metal molybdates or mixtures thereof. It was proved that the essence of the method lies in the crystals growth from the solution-melt by slow-cooling, wherein the weight content of the substance being crystallized in the solution is within the range 0,5÷2%. The solution-melt should be cooling from the maximum temperature to the point of crystallization at the rate of 0,08-0,15 dg/min, while maintaining a temperature gradient between the melt surface and the center of its mass nearly 15÷10 degrees. It was established that whiskerization in the surface layer of the melt allows for periodically removing from the melt surface of the crystals formed.

Key words: technological method, whiskers, the process of forming.

REFERENCES

1. Godneva, M.M., *et al.* (1994), “A method for producing fibred titanium of potassium”, Patent of Russia, no. 5015854/26.

2. Gorokhovskiy, A.V. (2008), “A method for producing titanium of potassium”, Patent of Russia, no. 2006129236/15.

3. Kekacu, Ere and Kyokaishi, Xogyu (1977), “Fluxing growth of potassium titanium fibers”, *I. Ceram. Soc. Jap.*, iss. 980, pp. 155–162.

4. Shaporev, V.P. (1992), “Physical and chemical properties of whiskers $K_2Ti_6O_{13}$ synthesized by various methods”, *Inorganic Materials*, vol. 28, pp. 1045–1052.

5. Sinitzkii, A.S., Primenko, A.E., and Tretyakov, Y.D. (2004), “Synthesis and microstructure of silica photonic crystals”, *Mendeleev Communications*, vol. 14, pp. 165–167.

6. Ammer, S.A. and Postnikov, V.S. (1974), *Nitevidnyye kristally* [Whiskers], Voronezh Polytechnic Institut, Voronezh., Russia.

7. Sirkin, V.G. (1990), *Materialy budushchego* [Materials of the Future], Nauka, Moscow, Russia.

8. Berezhkova, G.V. (1990), *Nitevidnyye kristally* [Whiskers], Nauka, Moscow, Russia.

9. Cooksey, D.S., Munson D., Wilkinson, M.P., and Hellawell A. (1964), “The freezing of some continuous binary eutectic mixtures”, *Philosophical Magazine*, no. 10 (107), pp. 745–769.

10. Toschew, S. and Gutzow, S. (1972), „Michtstationare Keimbildung: Theori und Experiment“, *Krystall*

und technik, vol. 7, p. 43.

11. Dzhekson, K., Ulmann, D., and Khant, Dzh. (1968), *O mekhanizme rosta kristallov iz rasplava* [On the mechanism of growth of crystals from fusion]. *Problems of growth of crystals*, Nauka, Moscow, Russia.

12. Dzhekson, K.A. (1975), *Modelirovaniye protsesov rosta kristallov* [Design of processes of growth of crystals], *Rost kristallov*, vol. 11, pp. 116–131, Erevan, Armenia.

13. Shaporev, V. and Sebko, V. (2012), “On the possibilities of application of methods for the analysis of nanochemistry and intensification of chemical technological processes”, *Transactions of NTU "KhPI"*, no. 61 (967), pp. 164–176.

14. Geguzin, J. and Kruzhanov, V. (1988), “Study of the processes of growth and dissolution by liquid moving on”, in *Rost kristallov* [Crystall growth], vol. 17, Nauka, Moscow, Russia.

15. Geguzin, J. and Krivoglaz, V. (1971), *Dvizhenie mikroskopicheskikh vkluchenii v tverdykh telakh* [Motion of microscopic inclusions in solids], *Metallurgiya*, Moscow, Russia.

16. Geguzin, E., Dziuba, A. and Kruzhanov, V. (1975), „Behavior study of the fluid inclusions in a crystal in the temperature gradient field”, *Crystallography*, vol. 20, no. 2, pp. 383–391.

Стаття надійшла 25.04.2014.