УДК 621

РАСТВОРЫ Na₂S₂O₃·5H₂O КАК МОДЕЛИРУЮЩАЯ СРЕДА ПРИ ФИЗИЧЕСКОМ МОДЕЛИРОВАНИИ ПРОЦЕССОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАЛЛОВ

С. А. ФРОЛОВА, О. В. СОБОЛЬ, Д. С. ГРЕДНЕВ Донбасская национальная академия строительства и архитектуры Макеевка

Моделирующей средой при физическом моделировании могут быть прозрачные водные растворы неорганических веществ, а также сплавы с температурой плавления ниже 100 °C. Выбор таких веществ обусловлен их оригинальными свойствами: прозрачностью, невысокой температурой плавления, склонностью к переохлаждению, низкой скоростью кристаллизации, хорошей воспроизводимостью результатов, экологичностью и т. д. [1, 2].

Рассмотрим диаграмму состояния системы «вода — $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ » в ее заэвтектической области, считая воду растворителем, а гипосульфит — растворяемым веществом (рис. 1). Линия EbM — кривая растворимости $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ в воде, отражающая зависимость насыщенных растворов от температуры; она же является линией ликвидус, характеризующей начало появления зародышей кристаллов $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ при квазиравновесной кристаллизации; E'N — кривая максимумов пересыщения; она же кривая зависимости минимальных температур от концентрации ξ на момент начала взрывной кристаллизации из переохлажденного метастабильного состояния.

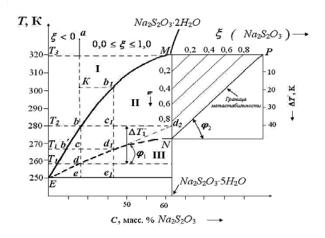


Рис. 1. Диаграмма состояния $H_2O - Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$

Выше кривой растворимости находится область ненасыщенных растворов I. Растворы, составы которых отвечают этой области, способны и дальше растворять гипосульфит натрия. В частности, при добавлении кристаллов $Na_2S_2O_3\cdot 5H_2O$ к его раствору с водой, состав которого отвечает точке K, будет происходить растворе-ние кристаллов при постоянной температуре T_2 с увеличением концентрации раствора от точки K через точку b_1 до точки b. При добавлении $Na_2S_2O_3\cdot 5H_2O$ при данной температуре к его насыщенному раствору концентрация раствора останется прежней. Всё добавленное количество тио-

сульфата, например, от точки b до какой-нибудь точки b_i , осядет в осадок по пути $b_i \rightarrow e_i$. Пересыщенный раствор — неустойчивое, однофазное состояние системы. Это фактически переохлажден-ная метастабильная жидкость, находящаяся между ненасыщенным раствором (т. е. кривой EbM) и линией предельных пересыщений (или переохлаждений) E'N. Например, для раствора, соответствующего по составу точки a, пересыщение определяется не только формальной добавкой концентрации, но и отрезком температур от точки b до точки d, т. е. переохлаждением раствора ΔT_L^- относительно температуры ликвидус T_2 .

Кристаллизация в пересыщенном растворе, как и в переохлажденном состоянии, может начаться либо спонтанно, либо принудительно. Спонтанно возникающие в пересыщенном растворе зародыши становятся центрами кристаллизации, которые увеличиваются в размерах и превращаются в кристаллические зерна. Область метастабильных растворов II для одного и того же вещества не является строго определенной. Ее положение зависит от многих факторов: величины предварительного перегрева раствора относительно температуры ликвидус, скорости охлаждения, примесей, внешних воздействий и пр. Рассмотрим пути кристаллизации пересыщенных растворов на примере смеси 0.25 воды +0.75 $Na_2S_2O_3\cdot 5H_2O$ (отн. масс. ед.) из точки a. Если кристаллизация начнется в точке b, то она будет квазиравновесной, а путь кристаллизации пройдет по направлению $a \to b \to c_1 \to d_1 \to E$. Если же в точке b кристаллизации не происходит, то раствор становится пересыщенным от точки b до точки d. Если кристаллизация начинается в точке d, т. е. на пределе пересыщения (или при минимальной температуре T_1), то в данном случае возникают варианты для мгновенной кристаллизации, при которой температура не поднимается выше температуры T_1 , путь кристаллизации пройдет по точкам $a \to d \to d_1 \to E$. Если стартовая кристаллизация будет частичной, то направление кристаллизации будет выглядеть следующим образом: $a \to d \to c \to c_1 \to E$ или $a \to d \to c_1 \to E$. Если же при взрывной кристаллизации температура поднимается от T_1 до T_2 , то путь кристаллизации пройдет по точкам $a \to d \to b \to E$. В пересыщенной (переохлажденной) области II можно применить правило рычага для определения степени пересыщения по каноде c_1c_i . Например, для пересыщенного раствора, соответствующего по концентрации точки c на рис. 1 при постоянной температуре, относительная степень пересыщения будет иметь следующий вид: $\xi = c_1 c / c_1 c_2$. Аналогичным образом сказанное выше можно применить и для доэвтектических растворов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. **Нурадинов, А. С.** Процессы кристаллизации и формирования структуры литых заготовок: монография / А. С. Нурадинов, М. Р. Нахаев. Грозный: Чечен. гос. ун-т, 2020. 170 с.
- 2. **Гаманюк, С. Б.** Использование физического моделирования для оценки влияния способа и скорости разливки на формирование осевой зоны крупного слитка / С. Б. Гаманюк, Д. В. Руцкий // Известия вузов. Черная металлургия. 2022. Т. 65, № 11. С. 814–823.