

Korotkova, L. P. (1982). O prirode vysokoy tverdosti raspylennykh bystrorezhushhix stalej // *MiTOM*, № 10, 8–11. 16. Rayment, J. J., Contor, B. (1981). *Met. Trans. A*, 12A, № 9, 1557. doi:10.1007/bf02643561 17. Chernysheva, T. A., Bolotova, L. K.,

Gulyaev, A. P., Sergienko, L. P. (1987). Vliyanie frakcionnogo sostava isходnykh poroshkov na strukturu i svoystva bystrorezhushhix stalej // *MiTOM*, № 9, 17–19.

Надійшла (received) 04.11.2015

#### Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

**Градиський Юрій Олександрович** – кандидат технічних наук, Харківський національний технічний університет сільськогосподарства ім. Петра Василенка, доцент кафедри “Деревообробувальних технологій і системотехніки лісового комплексу”; вул. Артема, 44, м. Харків, Україна, 61002; тел.: 067-571-78-48; e-mail: [kafolk@bigmir.net](mailto:kafolk@bigmir.net).

**Градиський Юрий Александрович** – кандидат технических наук, доцент, Харьковский национальный технический университет сельского хозяйства им. Петра Василенка, доцент кафедры “Деревообрабатывающих технологий и системотехники лесного комплекса”; ул. Артема, 44, г. Харьков, Украина, 61002; тел.: 067-571-78-48; e-mail: [kafolk@bigmir.net](mailto:kafolk@bigmir.net).

**Gradysky Yuri** – Ph.D., associate professor, Petro Vasilenko Kharkov National Technical University of Agriculture, an assistant professor of “Woodworking technologies and systems engineering of forest complex”; Artem st., 44, Kharkov, Ukraine, 61002; tel.: 067-571-78-48; e-mail: [kafolk@bigmir.net](mailto:kafolk@bigmir.net).

**Карпуненко Олексій Вікторович** – аспірант, Харківський національний технічний університет сільськогосподарства ім. Петра Василенка, кафедра “Деревообробувальних технологій і системотехніки лісового комплексу”; вул. Артема, 44, м. Харків, Україна, 61002; тел.: 0572-62-21-25; e-mail: [kafolk@bigmir.net](mailto:kafolk@bigmir.net).

**Карпуненко Алексей Викторович** – аспірант, Харьковский национальный технический университет сельского хозяйства им. Петра Василенка, кафедра “Деревообрабатывающих технологий и системотехники лесного комплекса”; ул. Артема, 44, г. Харьков, Украина, 61002; тел.: 0572-62-21-25; e-mail: [kafolk@bigmir.net](mailto:kafolk@bigmir.net).

**Karpysenko Alexey** - postgraduate student, Petro Vasilenko Kharkiv National Technical University of Agriculture, assistant of “Woodworking technology and systems engineering of forest complex”; Artem st., 44, Kharkov, Ukraine, 61002; tel.: 0572-62-21-25; e-mail: [kafolk@bigmir.net](mailto:kafolk@bigmir.net).

**Янчик Олександр Григорович** – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник, Харківський національний технічний університет “Харківський політехнічний інститут”, доцент кафедри “Охорона праці та навколишнього середовища”, вул. Фрунзе, 21, м. Харків, Україна, 61000; тел.: 067- 225-24-97; e-mail: [alex\\_yanchik@ukr.net](mailto:alex_yanchik@ukr.net).

**Янчик Александр Григорьевич** – кандидат технических наук, старший научный сотрудник, Харьковский национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”, доцент кафедры “Охрана труда и окружающей среды”, ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, Украина, 61000; тел.: 067-225-24-97; e-mail: [alex\\_yanchik@ukr.net](mailto:alex_yanchik@ukr.net).

**Yanchik Alexander** – Ph.D., senior researcher, Kharkiv National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Associate Professor of “Health and Environment”; Frunze st., 21, Kharkov, Ukraine, 61000; tel.: 067-225-24-97; e-mail: [alex\\_yanchik@ukr.net](mailto:alex_yanchik@ukr.net).

УДК 669.715:621.746

**Г. Н. ТРЕГУБЕНКО**

### ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОРОДА МЕЖДУ ФАЗАМИ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АЛЮМИНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ

Рассмотрено перераспределение водорода между фазами при кристаллизации алюминия и его сплавов. Получены выражения для расчета текущих значений в процессе затвердевания алюминия и его сплавов концентраций водорода в пограничном диффузионном слое, на фронте кристаллизации, в объеме оставшегося расплава, эффективного коэффициента распределения водорода, толщины пограничного диффузионного слоя, коэффициента массопереноса водорода, критерия Стэнтона. Результаты исследований можно применять на практике с целью оптимизации технологического процесса получения качественных отливок из алюминия и его сплавов.

**Ключевые слова:** алюминий, затвердевание, перераспределение, водород, фронт кристаллизации, коэффициент распределения, пограничный диффузионный слой.

**Введение.** Алюминий является одним из важнейших металлов как для экономики Украины, так и других стран. Сейчас в мире производится ~ 50 млн. тонн алюминия в год и по объемам его потребления он уступает только стали. Алюминий используется практически во всех областях человеческой деятельности. Поэтому актуальной задачей является получение качественных металлоизделий из алюминия и его сплавов.

Анализ закономерностей взаимодействия газов с алюминием и его сплавами позволяет заключить, что преобладающая часть дефектов при их производстве в той или иной мере связана с газами. При этом, основное негативное влияние на качество изделий из алюминия и его сплавов оказывает водород, содержание которого в металле составляет 80 – 90 % от общего объема газов.

© Г. Н. Трегубенко. 2015

**Анализ литературных данных и постановка проблемы.** Основное влияние на процесс образования газовой пористости оказывает выделяющийся при кристаллизации водород, что связано с резким скачкообразным изменением его растворимости с 0,69 (расплав) до 0,036 см<sup>3</sup>/100 г (твердая фаза). Поэтому растущие кристаллы содержат намного меньше водорода, избыток которого выделяется в оставшуюся жидкую фазу [1].

В реальных промышленных условиях при плавке алюминия и его сплавов содержание водорода в расплаве ( $[H]_0$ ) значительно превышает его растворимость при температуре солидус ( $[H]_{ms}$ ) [2], поэтому для предотвращения вредного влияния газов на свойства изделий необходимо проведение ряда технологических мероприятий [3]. Например, применение полупри непрерывного литья для получения слитков из алюминия и его деформируемых сплавов, в которых грубая газовая пористость - сравнительно редкое явление. Что же касается производства отливок из алюминия и его литейных сплавов, то для снижения газовой пористости применяют различные виды рафинирования [1, 3], давление на металл после его заливки в форму, ускорение процесса затвердевания, усиление питания отливок и обеспечение направленного их затвердевания [4]. Однако для проведения этих достаточно дорогих технологических мероприятий необходимо знать какие факторы и как влияют на перераспределение водорода между фазами при кристаллизации алюминия и его сплавов. В настоящее время недостаточно полно разработаны теоретические основы этого процесса, что приводит к значительному удорожанию производства за счет не оптимального использования дорогостоящего оборудования (увеличивается время рафинирования, используются завышенные давления или скорости охлаждения и т.п.).

**Цель и задачи исследования.** Целью работы является исследование перераспределения водорода между фазами при кристаллизации алюминия и его сплавов.

Для достижения поставленной цели были поставлены следующие задачи:

1. Получение простых и удобных для практического применения выражений для расчета текущих значений в процессе затвердевания алюминия и его сплавов концентраций водорода в пограничном диффузионном слое, на фронте кристаллизации, в объеме оставшегося расплава и эффективного коэффициента распределения водорода.

2. Выполнить полный анализ поведения водорода на фронте кристаллизации при затвердевании отливок из алюминия и его сплавов и определить толщину пограничного диффузионного слоя, коэффициент массопереноса водорода, критерий Стэнтона.

**Результаты исследования перераспределения водорода между фазами при кристаллизации алюминия и его сплавов.** Известно [5], что при затвердевании алюминиевого расплава, име-

ющего  $[H]_0 > [H]_{ms}$ , вследствие избирательной кристаллизации первоначально образующаяся твердая фаза имеет концентрацию  $\frac{[H]_{ms}}{[H]_{жс}} [H]_0$  (где  $[H]_{жс}$  - растворимость водорода в жидком металле) и на межфазной границе появляются "лишние" атомы водорода. Обычно вблизи границы раздела фаз существует пограничный диффузионный слой, в котором перенос избытка водорода от растущей твердой фазы в жидкую осуществляется исключительно путем молекулярной диффузии. Если скорость диффузии водорода через пограничный слой в жидкой фазе будет меньше скорости продвижения фронта кристаллизации, то это приведет к возникновению перед ним слоя жидкости с содержанием водорода более высоким, чем  $[H]_0$ . Тогда следующий закристаллизовавшийся слой будет иметь более высокую концентрацию водорода. Содержание водорода в твердой фазе  $[H]_s$  будет увеличиваться до тех пор, пока не будет достигнуто, как минимум, значение растворимости газа при температуре ликвидус и затем при сохранении внешних условий будет оставаться постоянным (кривая ABC на рис. 1, а).

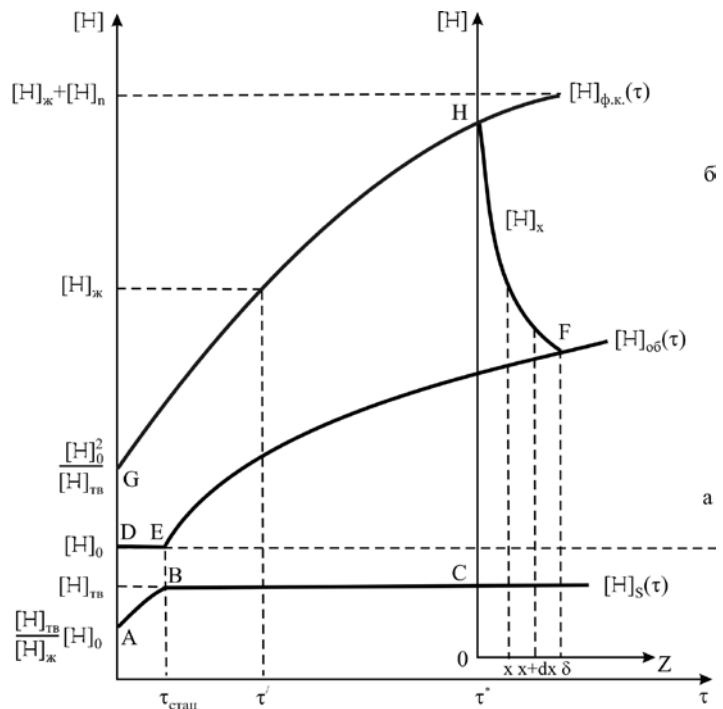


Рис. 1 – Перераспределение водорода между жидкой и твердой фазами при кристаллизации алюминия и его сплавов: а - распределение водорода в твердой фазе; б - распределение водорода в жидкой фазе; ABC - изменение содержания водорода в твердой фазе; DEF - изменение содержания водорода в объеме расплава; GH - изменение содержания водорода в расплаве, прилегающем к фронту кристаллизации; HF - изменение локальной концентрации водорода на расстоянии x от фронта кристаллизации;  $\tau_{стаци}$  - время, прошедшее от начала кристаллизации до установления стационарного распределения на фронте кристаллизации

При этом концентрация водорода в жидкой фазе будет увеличиваться только на фронте кристаллизации, без поступления добавочных атомов водорода в

объем расплава, пока не установится стационарный режим, когда количество водорода, скапливающееся в расплаве у фронта затвердевания в единицу времени, будет равно его количеству диффундирующему от фронта кристаллизации через пограничный слой толщиной  $\delta$  в объем жидкой фазы.

Толщину затвердевшего слоя, образовавшегося до установления стационарного распределения на фронте кристаллизации и соответствующему участку DE на рис. 1, б можно определить по формуле:

$$y = \frac{D_H}{\kappa v_{кр}}, \quad (1)$$

где  $y$  - толщина затвердевшего слоя, см;  $D_H$  - коэффициент диффузии водорода в жидкой фазе, см<sup>2</sup>/с;  $\kappa$  - эффективный коэффициент распределения водорода;  $v_{кр}$  - линейная скорость кристаллизации, см/с.

При обычных скоростях кристаллизации эта величина редко превышает 0,1 мм. Накопление избыточных атомов водорода в диффузионном слое определяется скоростью перемещения фронта кристаллизации, в то время как скорость их отвода в объем жидкого металла зависит от коэффициента его диффузии. Количество водорода, подводимого за счет диффузии к единице поверхности, находящейся на расстоянии  $x$  от фронта кристаллизации, равно  $-D_H (\partial[H]/\partial x)_x$ , что определяет форму кривой HF на рис. 1. Количество водорода, диффундирующего вглубь расплава с поверхности, находящейся на расстоянии  $x + dx$ , равно  $-D_H (\partial[N]/\partial x)_{x+dx}$ . Результирующий диффузионный поток водорода, приходящийся на единицу объема, можно выразить следующим образом:  $-D_H (\partial^2[H]/\partial x^2)$ . Поток из этого же элемента объема, обусловленный процессом кристаллизации, равен  $v_{кр} (\partial[H]/\partial x)$ .

Для стационарного распределения водорода можно записать:

$$D_{Hкр} \left( \frac{\partial^2[H]}{\partial x^2} \right) + v \left( \frac{\partial[H]}{\partial x} \right) = 0. \quad (2)$$

Решение этого уравнения для плоского фронта кристаллизации при отсутствии конвективного перемещения расплава получено Тиллером [6]:

$$[H]_{(x)} = [H]_{об} \left[ 1 + \frac{1-\kappa_0}{\kappa_0} \exp \left( -\frac{v_{кр}}{D_H} x \right) \right], \quad (3)$$

где  $[H]_{(x)}$  - локальная концентрация водорода в расплаве в пределах диффузионного слоя на расстоянии  $x$  от фронта кристаллизации, мас.%;  $[H]_{об}$  - текущая концентрация водорода в объеме расплава, мас.%;  $(1-\kappa_0)$  - коэффициент сегрегации.

В реальных условиях при затвердевании отливки, в той или иной мере всегда существует конвективное перемешивание не затвердевшего расплава. Поэтому применение уравнения (3) для описания перераспределения водорода между фазами при нормальной кристаллизации будет приводить к существенным погрешностям, которые исключаются, если

заменить в нем равновесный коэффициент распределения водорода на его эффективное значение  $\kappa$  [7].

Итак, при затвердевании отливки из алюминия и его сплавов распределение водорода в диффузионном слое должно описываться уравнением:

$$[H]_{(x)} = [H]_{об} \left[ 1 + \frac{1-\kappa}{\kappa} \exp \left( -\frac{v_{кр}}{D_H} x \right) \right]. \quad (4)$$

Уравнение (4) при условии  $x=0$  превращается в выражение для определения концентрации водорода в расплаве на фронте кристаллизации кривая GH на рис. 1, б:

$$[H]_{ф.к.} = \frac{[H]_{об}}{\kappa}, \quad (5)$$

где  $[H]_{ф.к.}$  - содержание водорода в расплаве на фронте кристаллизации, мас.%.  
Как видно из уравнений (4) и (5), для определения локальной концентрации водорода в приграничном диффузионном слое, обогащенном водородом, и его содержания на межфазной границе необходимо знать текущие значения концентрации водорода в объеме расплава и эффективного коэффициента распределения водорода. Однако к настоящему времени не существует действенных методов расчета этих величин.

На данный момент наиболее распространенным методом расчета эффективного коэффициента распределения водорода для любых его содержаний в металле является применение теории Бартона-Прима-Слихтера (БПС) [8]:

$$\kappa = \frac{\kappa_0}{\kappa_0 + (1-\kappa_0) \exp(-v_{кр} \delta / D_H)}, \quad (6)$$

где  $\delta$  - толщина обогащенного водородом пограничного диффузионного слоя на межфазной границе, см.

Существует несколько способов расчета толщины диффузионного слоя  $\delta$ , однако они не универсальны и пригодны только в частных конкретных условиях роста кристаллов и перемешивания жидкой фазы. Согласно обобщению различных экспериментальных данных, проведенному в работе [9], толщина обогащенного водородом диффузионного слоя составляет величину порядка  $10^{-2}$ - $10^{-3}$  см.

Учитывая значительные сложности при применении уравнения БПС для расчета эффективного коэффициента распределения водорода, некоторые исследователи [10] предлагают определять  $\kappa$  из формулы для определения изменения концентрации водорода в оставшемся расплаве (уравнения Шейла):

$$[H]_{об} = [H]_0 \frac{(1-\chi)^{\kappa}}{1-\chi}, \quad (7)$$

где  $\chi$  - доля закристаллизованного металла.

Несмотря на то, что уравнение (7) может применяться для любой формы межфазной границы и для любой скорости кристаллизации, в том числе и переменной, его использование требует знания  $[H]_{об}$  на любой стадии затвердевания, что фактически приводит к экспериментальному определению эффективного коэффициента распределения водорода.

В заключение анализа, существующих способов расчета эффективного коэффициента распределения

водорода в алюминии и его сплавах следует отметить, что в случае когда  $[H]_0 \leq [H]_{me}$  невозможно определить  $\kappa$  по казалось простой формуле:

$$\kappa = \frac{[H]_s}{[H]_{об}}, \quad (8)$$

так как при кристаллизации происходит изменение концентрации водорода, как в жидкой (уравнение (7)), так и в твердой фазах:

$$[H]_s \neq [H]_0 \frac{(1-\chi)^\kappa}{1-\chi} \quad (9)$$

Но в случае алюминия и его сплавов, уравнение (8) значительно упрощается, так как  $[H]_0 > [H]_{me}$  и поэтому при кристаллизации отливки концентрация водорода в твердой фазе ( $[H]_s$ ) практически сразу становится постоянной и равной его растворимости в твердом металле  $[H]_{me}$ . В этих условиях эффективный коэффициент распределения водорода зависит от одной переменной:

$$\kappa = \frac{[H]_{me}}{[H]_{об}}. \quad (10)$$

Итак, для расчета по уравнению (10) необходимо знать как изменяется концентрация водорода в объеме расплава по мере затвердевания отливки (кривая EF, рис. 1, б). При этом совместное использование формул (7) и (10) является крайне нежелательным, так как получается уравнение решение которого возможно получить только приближенными методами. Поэтому крайне желательно иметь более приемлемое выражение для расчета  $[H]_{об}$ , чем уравнение (7) полученное аналитическим путем Шейлом, Пфанном [10] и другими исследователями.

Если при кристаллизации алюминия и его сплавов не происходит выделения газовых пузырей, тогда, пренебрегая избытком водорода в диффузионном слое и его недостатком в наружной корке отливки, учитывая их очень малую толщину и то, что эти величины практически компенсируют друг друга, можно записать балансовое уравнение для перераспределения водорода:

$$\chi [H]_{me} + (1-\chi)[H]_{об} = [H]_0. \quad (11)$$

Отсюда

$$[H]_{об} = \frac{[H]_0 - \chi [H]_{me}}{1-\chi}, \quad (12)$$

Выражение (12) позволяет легко рассчитывать, как изменяется концентрация водорода в объеме расплава по мере затвердевания отливки. Используя начальное значение эффективного коэффициента распределения водорода ( $\kappa_n = \frac{[H]_{me}}{[H]_0}$ ), перепишем выражение (12) в виде:

$$[H]_{об} = [H]_0 \frac{1-\chi\kappa_n}{1-\chi}. \quad (13)$$

Уравнение (13) по внешнему виду похоже на соответствующее классическое уравнение теории сегрегации (7), но значительно удобнее, так как, во-первых,

эффективный коэффициент распределения не входит в степень и, во-вторых, его значение постоянно, а не колеблется в пределах от  $\kappa_n$  до  $\kappa_0$ .

На основании уравнений (10) и (12) можно получить формулу для расчета текущего эффективного коэффициента распределения водорода при кристаллизации отливки из алюминия и его сплавов, содержащей в исходном состоянии водорода более его растворимости в твердом металле:

$$\kappa = \frac{[H]_{me}}{[H]_{об}} = \frac{[H]_{me} (1-\chi)}{[H]_0 - \chi [H]_{me}}. \quad (14)$$

Иногда удобнее определять текущий эффективный коэффициент распределения водорода через его начальное значение:

$$\kappa = \kappa_n \frac{1-\chi}{1-\chi\kappa_n}. \quad (15)$$

Как видно из уравнения (15), эффективный коэффициент распределения водорода зависит от своего начального значения и уменьшается пропорционально доли закристаллизовавшегося металла.

Подставляя в уравнение (5) выражения (13) и (14), можно получить формулу для расчета текущей концентрации водорода на межфазной границе в процессе затвердевания (кривая GH, рис. 1, б):

$$[H]_{ф.к.} = \frac{([H]_0 - \chi [H]_{me})^2}{(1-\chi)^2 [H]_{me}}. \quad (16)$$

Как следует из уравнений (5), (13), (14) и (15), по мере затвердевания отливки эффективный коэффициент распределения водорода будет уменьшаться, а концентрация водорода в объеме расплава и на фронте кристаллизации - увеличиваться, причем  $[H]_{ф.к.}$  увеличивается пропорционально квадрату изменения  $[H]_{об}$ .

Для полного анализа поведения водорода на фронте кристаллизации при затвердевании отливок из алюминия и его сплавов, необходимо знать еще три важные величины [9]: толщину диффузионного обогащенного водородом слоя ( $\delta$ ), коэффициент массопереноса водорода ( $\beta$ ) и критерий Стэнтона (St).

Толщина диффузионного слоя показывает размеры концентрационного уплотнения  $[H]_{(x)}$  в расплаве на фронте кристаллизации, описываемого уравнениями (3) и (4), (см. рис. 1). А коэффициент массопереноса характеризует линейную скорость отвода водорода от межфазной границы вглубь расплава:

$$\beta = \frac{D_H}{\delta}. \quad (17)$$

Зная  $\beta$  можно определить как быстро изменяется концентрация водорода на фронте кристаллизации из-за диффузионного потока, отводящего водород вглубь расплава:

$$\frac{d[H]}{d\tau} = \beta \frac{S_{ф.к.}}{V} ([H]_{ф.к.} - [H]_{об}), \quad (18)$$

где  $S_{ф.к.}$  - поверхность фронта кристаллизации, см<sup>2</sup>;  
 $V$  - объем расплава, см<sup>3</sup>.

Критерий Стэнтона показывает, насколько отвод водорода опережает движущийся в том же направлении фронт кристаллизации:

$$St = \frac{\beta}{v_{кр}} = \frac{D_H}{\delta v_{кр}}. \quad (19)$$

Очевидно, если  $St > 1$ , то водород успевает уйти в маточный раствор и граница фаз будет при своем движении вглубь расплава оттеснять водород. Если  $St < 1$ , то движение фронта кристаллизации опережает отвод водорода и он обогащает жидкую фазу, прилегающую к фронту затвердевания.

Коэффициент массопереноса и критерий Стэнтона являются функциями толщины диффузионного слоя, которая изменяется в процессе кристаллизации, и для их расчета по уравнениям (17) и (19) необходимо уметь определять  $\delta$  на любой стадии затвердевания. Однако, как было показано выше, имеются значительные сложности при определении  $\delta$  стандартными путями. Поэтому мы для ее расчета используем другой способ, основанный на определении текущего критерия Стэнтона или других параметров, используя теорию БПС [8]. Если сравнить выражения (6) и (19) видно, что критерий Стэнтона представляет собой величину обратную безразмерной (нормализованной) скорости роста из формулы БПС. Тогда, подставляя уравнение (19) в (6), учитывая (10) и то, что  $\kappa_0 = [H]_{мс} / [H]_{жс}$ , имеем:

$$St = \frac{1}{\ln\left(\frac{1-\kappa_0}{\kappa_0/\kappa-\kappa_0}\right)} = \frac{1}{\ln\left(\frac{[H]_{жс} - [H]_{мс}}{[H]_{об} - [H]_{мс}}\right)}. \quad (20)$$

Подставляя в выражение (20) уравнение (12) получим окончательную формулу для определения критерия Стэнтона в любой момент времени затвердевания отливки, если не происходит выделения водорода в газовые пузыри:

$$St = \frac{1}{\ln\left((1-\chi) \frac{[H]_{жс} - [H]_{мс}}{[H]_0 - [H]_{мс}}\right)}. \quad (21)$$

На основании выражения (21) можно установить следующую закономерность: чем больше доля закристаллизовавшегося металла, тем больше критерий Стэнтона. При этом в начале затвердевания, когда доля закристаллизовавшегося металла мала, критерий Стэнтона для водорода будет меньше единицы и поэтому в пограничном диффузионном слое создается градиент концентрации водорода, описываемый уравнениями (3) и (4). Затем при увеличении  $\chi$  критерий Стэнтона превышает единицу и водород начинает диффундировать вглубь расплава.

Теперь из уравнений (17), (18) и (21) получим формулы для расчета текущего значения коэффициента массопереноса водорода и толщины пограничного диффузионного слоя, обогащенного водородом:

$$\beta = v_{кр} St = \frac{v_{кр}}{\ln\left((1-\chi) \frac{[H]_{жс} - [H]_{мс}}{[H]_0 - [H]_{мс}}\right)}, \quad (22)$$

$$\delta = \frac{D_H}{\beta} = \frac{D_H}{v_{кр}} \ln\left((1-\chi) \frac{[H]_{жс} - [H]_{мс}}{[H]_0 - [H]_{мс}}\right). \quad (23)$$

При начале газообразования, весь избыточный водород, выделившийся при затвердевании, удаляется из расплава на фронте кристаллизации в газовые пузыри, поэтому диффузионный поток, отводящий водород вглубь жидкой фазы прекращается. Таким образом, из уравнений (18) и (19) следует, что при газообразовании коэффициент массопереноса и критерий Стэнтона становятся равными 0.

В заключение следует отметить еще одно перераспределение водорода, вызванное градиентом концентраций от  $\frac{[H]_{мс}}{[H]_{жс}} [H]_0$  до  $[H]_{мс}$  в наружной корке

слитка. Учитывая, что в приповерхностном, обедненном водородом, слое во время затвердевания сохраняется относительно высокая температура и что его толщина очень мала (меньше 0,1 мм), то к концу кристаллизации за счет диффузии водорода и постоянного его избытка в расплаве, прилегающего к межфазной границе концентрация водорода в твердой фазе должна выровняться и стать равной  $[H]_{мс}$ . Принимая во внимание, что коэффициенты диффузии водорода в твердом алюминии намного меньше, чем в жидкой фазе, поэтому при рассмотрении процессов перераспределения водорода на фронте кристаллизации мы пренебрегли диффузионным потоком в твердой фазе.

**Выводы.** В результате проведенных исследований:

1. Получены выражения для расчета текущих значений в процессе затвердевания концентраций водорода в пограничном диффузионном слое, на фронте кристаллизации, в объеме оставшегося расплава, эффективного коэффициента распределения водорода, толщины пограничного диффузионного слоя, коэффициента массопереноса водорода, критерия Стэнтона.
2. Разработанные теоретические основы процесса перераспределения водорода между фазами при кристаллизации алюминия и его сплавов позволяют анализировать поведение при затвердевании любой примеси, когда ее исходное содержание в расплаве превышает предел растворимости в твердой фазе.
3. Результаты работы можно применять на практике с целью оптимизации технологического процесса и более эффективного использования дорогостоящего оборудования для получения качественных отливок из алюминия и его сплавов.

**Список литературы:** 1. *Нестеренко, Т. М.* Виробництво алюмінієвих сплавів з рудної та вторинної сировини: навчальний посібник [Текст] / Т. М. Нестеренко, О. М. Нестеренко, Г. О. Колобов, В. П. Грицай. – К.: Вища школа, 2007. – 207 с. 2. *Фомин, Б. А.* Металлургия вторичного алюминия: монография [Текст] / Б. А. Фомин, В. И. Москвитин, С. В. Махов. – М.: ЭКОМЕТ, 2004. – 240 с. 3. *Напалков, В. И.* Физико-химические процессы рафинирования алюминия и его сплавов: монография [Текст] / В. И. Напалков, С. В. Махов, Б. Л. Бобрышев, С. М. Моисеев. – М.: Теплотехник, 2011. – 490 с. 4. *Хрычиков, В. Е.* Литейное производство черных и цветных металлов: Учебное пособие [Текст] / В. Е. Хрычиков, Е. В. Меняйло. – Днепропетровск: НМетАУ, 2010. – 89 с. 5. *Мазур, В. И.* Введение в теорию сплавов: монография [Текст] / В. И. Мазур, А. В. Мазур. – Днепропетровск: Лира ЛТД, 2009. – 264 с. 6. *Tiller, W. A.* The Redistribution of Solute Atoms During the Solidification of Metals [Text] / W. A. Tiller, K. A. Jackson, J. W. Rutter, B. Chalmers // Acta Metallurgica. –

1953. – Vol. 1. – P. 428–437. **7. Флемінгс, М. С.** Процессы затвердевания: Пер. с англ. [Текст] / М. С. Флемінгс. – М.: Мир, 1977. – 423 с. **8. Burton, J. A.** The Distribution of Solute in Crystals Grown from the Melt. I. Theoretical [Текст] / J. A. Burton, R. C. Prim, F. P. Slichter // Journal of Chemical Physics. – Vol. 21, Nov. 1953. – P. 1987–1994. **9. Лакомский, В. И.** Взаимодействие диатомных газов с жидкими металлами при высоких температурах: монография [Текст] / В. И. Лакомский. – К.: Наукова думка, 1992. – 231 с. **10. Пфани, В. Д.** Перераспределение растворимых примесей при кристаллизации [Текст] / В. Д. Пфани // Сб. "Жидкие металлы и их затвердевание": Пер. с англ. – М.: Металлургиздат, 1962. – С. 248–272.

**Bibliography (transliterated):** **1. Nesterenko, T. M., Nesterenko, O. M., Kolobov, H. O., Hrytsai, V. P.** (2007). Vyrobnnytstvo aliuminiievkykh spлавiv z rudnoi ta vtorynnoi syrovynny: navchalnyi posibnyk. Kiev: Vyshcha shkola, 207. **2. Fomyn, B. A., Moskvytyn, V. Y., Makhov, S. V.** (2004). Metallurhiya vtorychnoho aliumyniia: monohrafyia. Moscow: ЕКОМЕТ, 240. **3. Napalkov, V. Y., Makhov, S. V., Bobryshev, B. L.,**

**Moyshev, S. M.** (2011). Fyzyko-khymycheskye protsessy rafynirovaniia aliumyniia y eho spлавov: monohrafyia. Moscow: Teplotekhnnyk, 490. **4. Khrychykov, V. E., Meniailo, E. V.** (2010). Lyteinoe proyzvodstvo chernykh y tsvetnykh metallo: Uchebnoe posobyе. Dnepropetrovsk: NMetAU, 89. **5. Mazur, V. Y., Mazur, A. V.** (2009). Vvedeniye v teoriyu spлавov: monohrafyia. Dnepropetrovsk: Lyra LTD, 264. **6. Tiller, W. A., Jackson, K. A., Rutter, J. W., Chalmers, B.** (1953). The Redistribution of Solute Atoms During the Solidification of Metals. Acta Metallurgica, Vol. 1, 428–437. **7. Flemynhs, M. S.** (1977). Protssy zatverdevaniya: Per. s anhl. Moscow: Myr, 423. **8. Burton, J. A., Prim, R. C., Slichter, F. P.** (1953). The Distribution of Solute in Crystals Grown from the Melt. I. Theoretical. Journal of Chemical Physics, Vol. 21, No. 1953, 1987–1994. **9. Lakomskyi, V. Y.** (1992). Vzaymodeistviye dyatomnykh hazov s zhydkymy metallamy pry vysokykh temperaturakh: monohrafyia. Kiev: Naukova dumka, 231. **10. Pfann, V. D.** (1962). Pereraspredeleniye rastvorymykh pryemsei pry krystallyzatsyy. Sb. "Zhydkyе metallы y ykh zatverdevaniye": Per. s anhl. Moscow: Metallurhyzdat, 248–272.

Надійшла (received) 16.11.2015

#### Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

**Трегубенко Геннадій Николаевич** – доктор технічних наук, Національна металургічна академія України, професор кафедри Електрометалургії, пр. Гагарина, 4, г. Дніпропетровськ, Україна, 49600.

**Трегубенко Геннадій Миколайович** – доктор технічних наук, Національна металургічна академія України, професор кафедри Електрометалургії, пр. Гагарина, 4, м. Дніпропетровськ, Україна, 49600.

**Tregubenko Gennady** – Doctor of Technical Sciences, National Metallurgical Academy of Ukraine, professor of Electrometallurgy, Gagarin ave., 4, Dnepropetrovsk, Ukraine, 49600.

УДК 546.72.76.46:54-36

**А. В. ЛУЦАСЬ, І. П. ЯРЕМІЙ, М. П. МАТКІВСЬКИЙ, С. І. ЯРЕМІЙ**

### ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОДУКТІВ СУМІСНОГО ОСАДЖЕННЯ МАГНІЙ, ФЕРУМ ТА ХРОМ ГІДРОКСИДІВ І ПРОДУКТІВ ЇХ ТЕРМІЧНОГО РОЗКЛАДУ

З водних розчинів відповідних хлоридів синтезовано ферит-хроміти магнію системи  $Mg(Fe_xCr_{2-x})O_4$ . Показано, що шляхом співосадження утворюється гомогенна, реакційно здатна фаза гідроксидів з високим значенням питомої поверхні, величина якої збільшується з підвищенням вмісту хрому в системі. Частки продуктів сумісного осадження мають губчасту форму, а в спечених феритах характеризуються неправильною формою та значною кількістю як дуже великих, так і дуже малих часток. Колір співосаджених гідроксидів монотонно змінюється від сіро-голубого до коричневого, а порошоків-феритів від гірчичного до червоно-коричневого по мірі збільшення вмісту феруму.

**Ключові слова:** ферит, магнію ферит-хроміти, шпінель, магнію заліза хрому гідроксиди, метод осадження, питома поверхня.

**Вступ.** Шпінельні тверді розчини на основі феритів і хромітів володіють великим спектром технологічних властивостей і використовуються в якості магнітних, ізоляційних матеріалів, а також як каталізатори хімічних процесів. В літературі приділяється велика увага вивченню властивостей речовини в нанорозмірних системах та оптимізації процесу одержання шпінелей з великою питомою поверхнею і заданими властивостями [1-9].

Магнію ферит-хроміти є основою для створення перспективних і високотехнологічних феритових матеріалів довгохвильової частини НВЧ-діапазону [10-12], у зв'язку з чим закономірності їх формування залишаються об'єктом всестороннього вивчення. Чутливість властивостей НВЧ-феритів до залишкових хімічних неоднорідностей [13] спонукає до вивчення фізико-хімічних характеристик феритів, одержаних різними методами.

Досягти високої хімічної однорідності феритів можна за допомогою методу сумісного осадження гідроксидів металів. Крім того, цей метод зазвичай дає можливість суттєво скоротити час термообробки та знизити температуру процесу феритизації.

Проте, технологічно контрольовані властивості систем, отриманих таким методом, відрізняються від властивостей феритів, синтезованих традиційним керамічним методом.

Таким чином, метою даної роботи було визначення питомої поверхні продуктів сумісного осадження гідроксидів та одержаних з них магнію ферит-хромітів.

**Отримання та аналіз сумісного осадження гідроксидів.** Для дослідження було синтезовано ряд ферит-хромітів магнію із загальною формулою  $Mg(Fe_xCr_{2-x})O_4$ , де  $x = 0,8; 1,2; 1,6$  [14, 15].

Аналіз отриманих зразків проводився на X-променевому флуоресцентному спектрометрі ARL 9800 та дифрактометрі ДРОН-3. Флуоресцентний аналіз показав, що в зразках наявні тільки метали  $Mg$ ,  $Fe$  та  $Cr$ . Методом X-променевого структурного аналізу встановлено, що отримані порошки (продукт сумісного осадження магнію, ферум та хром гідроксидів системи  $Mg(Fe_xCr_{2-x})O_4 \times nH_2O$ ) є настільки дрібнокристалічними, що класичної дифрактограми з