

УДК 547.521.68

В.Д.Александров, Н.В.Щебетовская

ЭНДО - И ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ПЛАВЛЕНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СМЕСЕЙ В СИСТЕМЕ ДИФЕНИЛ—НАФТАЛИН *

Методом ДТА определены теплоты плавления и кристаллизации сплавов в системе дифенил—нафталин. Рассчитаны энтропии плавления и активности компонентов. Установлен автономный характер экзотермических эффектов кристаллизации сплавов относительно температуры ликвидуса и солидуса. На основании полученных результатов пересмотрен традиционный анализ путей кристаллизации расплавов.

ВВЕДЕНИЕ. Низкомолекулярные органические соединения и их смеси широко используются в качестве теплоаккумулирующих материалов (ТАМ) на основе фазовых превращений [1, 2], для разработки которых необходимы систематические исследования их основных характеристик (состав смесей, температурные интервалы для работы ТАМ, надежные сведения по условиям образования равновесных и неравновесных диаграмм состояния, значения предкристаллизационных переохлаждений, устойчивость энтальпий плавления при многочисленном термодублировании и др.).

Кроме того, изучение метастабильных областей в бинарных системах связано с тем, что величина переохлаждения и энтальпии плавления и кристаллизации являются основой для теоретических расчетов различных термодинамических и кинетических параметров фазовых превращений. Важно знать поведение тепловых эффектов при переходе от линии ликвидуса к линии солидуса (либо наоборот) в зависимости от концентрации компонентов, типа диаграмм состояния для анализа путей равновесной и неравновесной кристаллизации.

В работе [3] нами методом термического анализа (ТА) были исследованы предкристаллизационные переохлаждения ΔT^* в системе дифенил—нафталин и установлены закономерности их изменения в зависимости от концентрации компонентов в нормальных условиях. На рис. 1 показана диаграмма состояния данной системы с переохлаждениями (пунктирные ли-

нии) как относительно линии ликвидуса, так и линии солидуса (эвтектической).

В данной работе приводятся дополнительные сведения о тепловых эффектах плавления и кристаллизации смесей в системе дифенил—нафталин, полученные методом дифференциального термического анализа (ДТА), поскольку эти эффекты во многом определяют кинетику превращения расплав \rightarrow твердое тело. Подобные исследования проводились нами в системах резор-

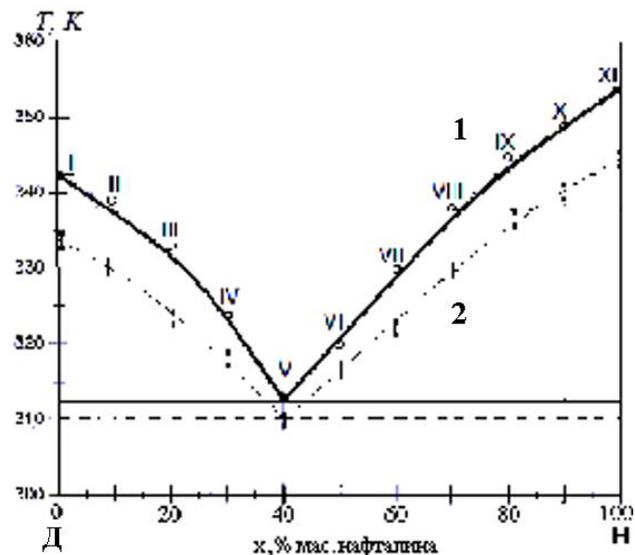


Рис. 1. Диаграмма состояния дифенил—нафталин с нижними границами метастабильного состояния: 1 — экспериментальные точки ликвидуса; 2 — разбросы минимальных температур при переохлаждении относительно линии ликвидуса.

* Работа выполнена при поддержке Фонда фундаментальных исследований Министерства образования и науки Украины.

цин—гидрохинон и пирокатехин—гидрохинон, в которых было обнаружено явление разделения тепловых эффектов плавления и кристаллизации. Информация о разделении тепловых эффектов при кристаллизации сплавов встречается в литературе, в основном, для неорганических веществ [4, 5]. При этом отсутствуют систематические исследования этого явления и его анализ на основе диаграмм состояния. В этой связи представляло интерес изучить аналогичное явление для системы дифенил—нафталин.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Диаграмма состояния дифенил (Д)—нафталин (Н) — это диаграмма эвтектического типа [6]. Эвтектика соответствует составу 61 % мас. Д + 39 % мас. Н и температуре $T_3=312$ К. В соответствии с этой диаграммой изучали как чистые компоненты, так и их сплавы с весовыми процентами x : 0 (I – дифенил); 10.0 (II); 20.0 (III); 30.0 (IV); 40.0 (V); 50.0 (VI); 60.0 (VII); 70.0 (VIII); 80.0 (IX); 90.0 (X); 100 % мас. (XI – нафталин). Сплавы одинаковой массы 2 г готовили сплавлением чистых компонентов марки ч.д.а. по методике, подробно описанной в работе [3]. Готовые образцы в стеклянных ампулах нагревали и охлаждали в интервале температур от 300 до 360 К в печи сопротивления. Испытывали по 3 образца каждого состава. На каждом образце записывали до 20 термоциклов нагревания и охлаждения в непрерывном режиме. Скорость нагревания и охлаждения лежала в пределах 0.08—0.12 К/с. Головку одной из хромель-копелевых термо-

пар помещали непосредственно (без защиты) в соответствующий расплав, а другую размещали в эталонном образце. В качестве эталона служил глицерин. Запись экзо- и эндотермических эффектов вели с помощью потенциометра КС-П-4 со шкалой 0.1 мВ. Тепловые эффекты плавления и кристаллизации по ДТА-граммам определяли путем сравнения площадей, характеризующих экстремальные отклонения от базисной линии чистого дифенила (или нафталина) и соответствующего сплава. Это было возможно благодаря тому, что для дифенила и нафталина были получены значения энтальпий плавления ΔH_{LS} 120.6 и 146.9 кДж/кг, что почти совпадает со справочными данными соответственно 120.7 и 148.28 кДж/кг [7]. Таким образом, отклонение опытных величин по сравнению со справочными не превышало одного процента. Погрешность тепловых эффектов для сплавов составляла не более 3 %. За достоверные величины этих эффектов принимались те, которые повторялись от цикла к циклу.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Результаты измерения энтальпий плавления ΔH_{LS} , наряду с температурами ликвидуса T_L^* , температурами начала кристаллизации T_{min} , средними величинами переохлаждений (ΔT^-) относительно T_L^* , приведенными в работе [3], сведены в таблицу. В ней даны расчетные величины энтропий плавления, активностей a_D^* для доэвтектических и a_H^* для заэвтектических сплавов, a_D^{min} и a_H^{min} при минимальных температурах T_{min} в области

Термодинамические характеристики сплавов дифенил—нафталин

Образец	Нафталин, % мас.	T_L^*	T_{min}	$\langle \Delta T^- \rangle$	ΔH_{LS}^* , кДж/моль	ΔS_{LS}^* , Дж/моль·К	a_D^* , a_H^*	a_D^{min} , a_H^{min}
I	0	343.0	333.0	10	18.5	53.9	1.00 (Д)	0.67
II	10	339.0	330.0	9	17.4	53.4	0.90 (Д)	0.81
III	20	333.0	324.0	9	11.9	36.9	0.86 (Д)	0.75
IV	30	324.0	317.0	7	14.2	44.7	0.85 (Д)	0.61
V	40	312.0	310.0	2	16.9	50.5	0.55 (Д,Н)	0.60
VI	50	320.0	317.0	3	17.8	56.2	0.53 (Д,Н)	0.53
VII	60	330.0	324.0	6	13.2	41.1	0.73 (Н)	0.73
VIII	70	338.0	331.0	7	11.4	35.1	0.76 (Н)	0.76
IX	80	344.0	336.0	8	13.0	39.7	0.85 (Н)	0.74
X	90	350.0	340.0	9	16.7	50.5	0.82 (Н)	0.82
XI	100	353.0	342.0	10	18.8	53.3	1.00 (Н)	0.82

переохлаждений (рис. 1). Активности рассчитывали по уравнению Шредера [7]:

$$\ln a_D^* = \frac{\Delta H_{LS}^*}{R} \left(\frac{1}{T_L^D} - \frac{1}{T_L^*} \right) \text{ и}$$

$$\ln a_H^* = \frac{\Delta H_{LS}^*}{R} \left(\frac{1}{T_L^H} - \frac{1}{T_L^*} \right),$$

$$\ln a_D^{\min} = \frac{\Delta H_{LS}^*}{R} \left(\frac{1}{T_L^D} - \frac{1}{T_{\min}} \right) \text{ и}$$

$$\ln a_H^{\min} = \frac{\Delta H_{LS}^*}{R} \left(\frac{1}{T_L^H} - \frac{1}{T_{\min}} \right),$$

где $R=8.31$ Дж/моль·К; T_L^D и T_L^H — температуры плавления дифенила и нафталина; ΔH_{LS}^* — энтальпии плавления сплавов.

Энтропии плавления сплавов вычисляли по формуле [8]:

$$\Delta S_{LS}^* = \int_{T_3}^{T_L^*} \frac{H(T)}{dT} \frac{dm}{dT} dT, \quad (1)$$

где T_L^* — температура ликвидуса; T_3 — эвтектическая температура; $H(T)$ — тепловой эффект превращения сплава концентрации x_S в жидкий раствор концентрации x_L при некоторой температуре T ; $m(T)$ — массовая доля расплава, определяемая по правилу рычага из диаграммы состояния $m(T) = (x - x_S)/(x_L - x_S)$, где $x \in [x_L, x_S]$.

Если допустить $\Delta H(T) \approx \Delta H_{LS}^*$, то $m(T) = (T - T_3)/(T_L - T_3)$, где $x \in [T_L, T_3]$.

Тогда из уравнения (1) следует:

$$\Delta S_{LS}^* = \left[\Delta H_{LS}^* \ln \left(\frac{T_L^*}{T_3} \right) \right] / (T_L^* - T_3). \quad (2)$$

По формуле (2) рассчитаны энтропии плавления ΔS_{LS}^* для сплавов II-X в системе дифенил—нафталин и также занесены в таблицу.

На рис. 2 представлены графики зависимости ΔH_{LS}^* , ΔS_{LS}^* , a_D , a_H от концентрации дифенила и нафталина. Активности определяли для дифенила в доэвтектической, а для нафталина — в заэвтектической области. Видно, что по мере увеличения второй компоненты тепловой эффект плавления (кривая 1) вначале быстро умень-

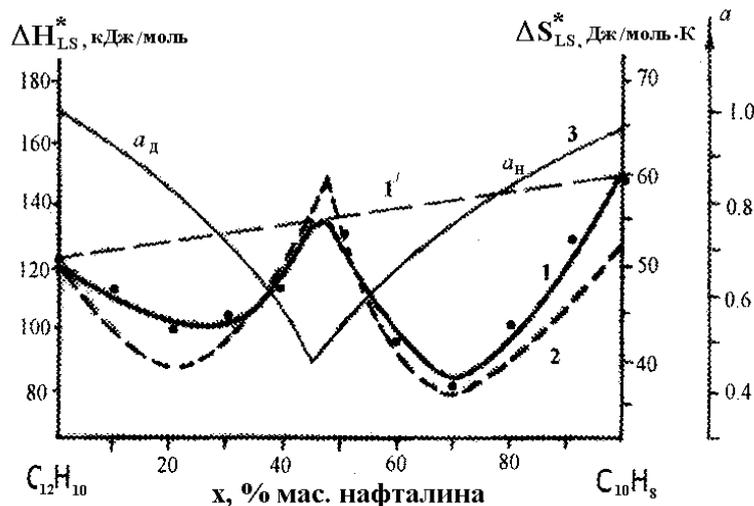


Рис. 2. Графики зависимости энтальпий ΔH_{LS}^* (1), энтропий ΔS_{LS}^* плавления (2) и активностей a_D , a_H (3) от концентрации дифенила и нафталина. Пунктиром (I') обозначены аддитивные значения энтальпии плавления.

няется, а при приближении состава к эвтектическому как слева, так и справа, энтальпия ΔH_{LS}^* вновь увеличивается, достигая максимума для сплава VI. Примечательно, что величина ΔH_{LS}^* для данного сплава 136.5 кДж/кг почти совпадает с аддитивной 133.8 кДж/кг. Подобный характер зависимости удельной теплоты плавления от концентрации компонентов в бинарных системах эвтектического типа наблюдаются неоднократно [8]. Вероятной причиной повышенных значений теплоты плавления у сплавов, близких к эвтектическому составу, является, по видимому, “автономное” образование в расплаве зародышей чистых компонентов, в результате чего тепловой эффект кристаллизации становится аддитивным. С энтальпиями плавления синхронно изменяются и энтропии плавления ΔS_{LS}^* в зависимости от концентрации компонентов (кривая 2). Активности же a_D и a_H закономерно уменьшаются по мере приближения к эвтектическому как слева, так и справа (кривая 3), аналогично поведению линий ликвидуса и величин переохлаждения (рис. 1). Уменьшение же переохлаждения при приближении состава к эвтектическому, вероятно, связано с гетерогенным характером кристаллизации на границе разнородных зародышей.

При анализе экзотермических эффектов кристаллизации ΔH_{LS} сплавов в системе дифенил—

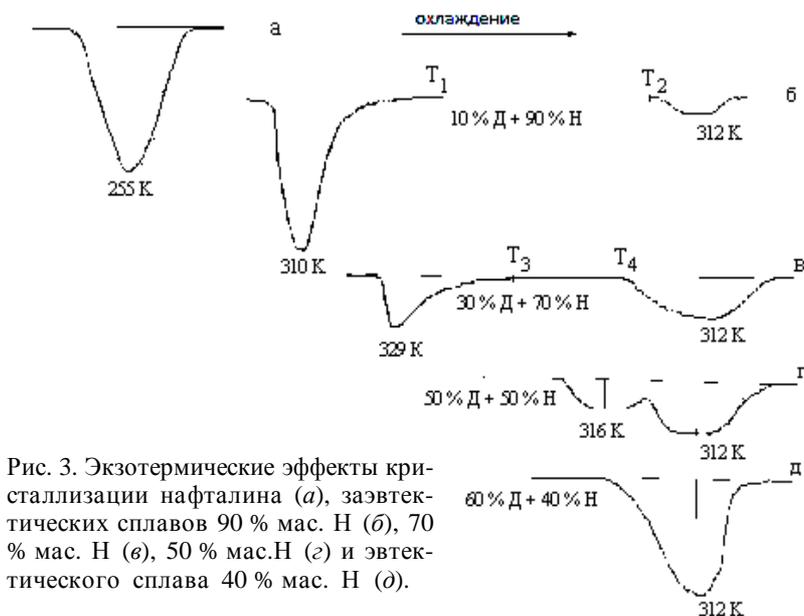


Рис. 3. Экзотермические эффекты кристаллизации нафталина (а), заэвтектических сплавов 90 % мас. Н (б), 70 % мас. Н (в), 50 % мас.Н (г) и эвтектического сплава 40 % мас. Н (д).

нафталин установлен ряд закономерностей. Для иллюстрации некоторых из них на рис. 3 приведены ДТА-граммы, записанные при кристаллизации нафталина (а), заэвтектических сплавов 90 % мас. Н (б), 70 % мас. Н (в), 50 % мас. Н (г) и эвтектического сплава 40 % мас. Н (д). Из рисунка следует, что по мере увеличения концентрации второго компонента острый пик экзо-эффекта, характерный для чистого нафталина (а), сглаживается и раздваивается (б, в), а по мере приближения к эвтектике оба эффекта сближаются (г) и сливаются (д). Аналогичная тенденция имеет место и в доэвтектической области при переходе от дифенила к эвтектическому сплаву. Здесь следует отметить примечательный факт: тепловой эффект кристаллизации сплавов, далеких от эвтектического, наблюдается не непрерывно от температуры ликвидуса T^*_L до температуры солидуса T_3 , а автономно — первый вблизи T^*_L , а второй — вблизи T_3 (рис. 3, б). Это свидетельствует о том, что вначале (вблизи T^*_L) кристаллизуется основной компонент: в доэвтектической зоне — дифенил, в заэвтектической — нафталин, а при T_3 — эвтектика. При этом первая часть общей кристаллизации начинается из переохлажденной области относительно T^*_L и завершается при некоторой температуре T_i ($T^*_L > T_i > T_3$),

отличной от температуры T_3 .

Получается, что между двумя экзо-эффектами (между точками T_1 и T_2 (б) и T_3 и T_4 (в)) никакой кристаллизации при охлаждении не происходит. И лишь охладившись до температур, близких к эвтектической T_3 , происходит второй этап кристаллизации.

Подобный эффект наблюдается лишь при охлаждении расплава и его кристаллизации. При нагревании этого же сплава эндотермический эффект плавления происходит по "классическим" канонам, то есть начинается при температуре солидуса T_3 и заканчивается при температуре ликвидуса (рис. 4). Для сравнения тепловых эффектов плавления и кристаллизации обе ДТА-граммы, например, для сплава 30 % мас. Д + 70 % мас. Н показаны на данном рисунке рядом.

Учитывая автономный характер кристаллизации сплавов относительно температур T^*_L и T_3 , следует пересмотреть традиционный анализ путей кристаллизации расплавов. Проследим пути охлаждения и кристаллизации сплавов в системе дифенил—нафталин на примере одного доэвтектического состава 20 % мас. Н (III) и одного заэвтектического сплава 70 % мас. Н (XIII) по диаграмме состояния дифенил—нафталин (рис. 5).

Так, при охлаждении доэвтектического сплава III из точки a_1 путь первичной кристаллизации без переохлаждения будет пролегать через точки $a_1b_1d_1$ с ее завершением в точке e , а путь кристаллизации с переохлаждением ΔT_1^- — че-

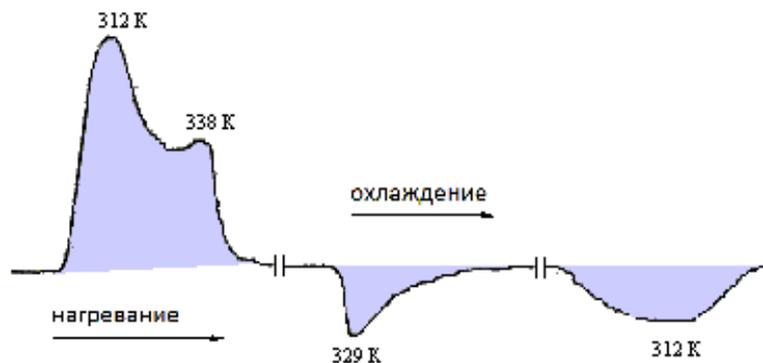


Рис. 4. Тепловые эффекты плавления и кристаллизации сплава 30 % мас. Д + 70 % мас. Н.

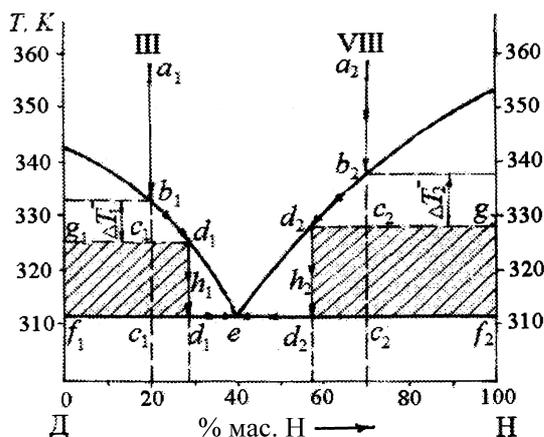


Рис. 5. Пути кристаллизации сплавов 20 % мас. Н (образец III) и 70 % мас. Н (образец XIII).

рез $a_1c_1b_1d_1$. При этом количество жидкой и твердой фаз, как известно [9], находится из конноды g_1d_1 по правилу рычага. Путь кристаллизации вблизи T_3 будет изотермическим от d_1 до точки e .

Аналогично при охлаждении заэвтектического сплава VIII из точки a_2 путь первичной равновесной кристаллизации будет пролегать через точки a_2b_2e с ее завершением в точке e , а путь кристаллизации с переохлаждением ΔT_2^- — через точки $a_2c_2b_2d_2$. Количество жидкой фазы и количество кристаллоподобных кластеров, образовавшихся на момент начала взрывной кристаллизации (в точке c_2) и твердой, здесь находится из конноды g_2d_2 . Путь остаточной кристаллизации вблизи эвтектической температуры T_3 пройдет через две точки $d_2 \rightarrow e$. В том и другом случае при анализе путей кристаллизации на диаграммах образуются “пустые” зоны (заштрихованные участки). Правило рычага будет действовать лишь по коннодам g_1d_1 и g_2d_2 при ее параллельном переносе относительно горизонтали вниз, а не по коннодам, заканчивающимся на линии ликвидуса, как это принято. Кроме того, по отрезкам f_1e и ef_2 можно определить количество жидкой и твердой фаз на момент начала и завершения вторичной кристаллизации, долю первичной фазы по отношению ко вторичной по отрезкам f_1d_1' и $d_1'e$ для доэвтектических

сплавов, а по высоте заштрихованных прямоугольников установить температурный интервал, при котором не будет происходить “никакой” кристаллизации. Установленные эффекты автономных этапов кристаллизации сплавов, по видимому, должны иметь немаловажное значение при фракционировании смесей дифенила с нафталином, а, возможно, и других систем.

РЕЗЮМЕ. Методом ДТА визначено теплоти плавлення та кристалізації сплавів у системі дифеніл—нафталін. Розраховано ентропії плавлення та активності компонентів. Установлено автономний характер екзотермічних ефектів кристалізації сплавів відносно температури ліквідуса та солідуса. На основі отриманих результатів переглянуто традиційний аналіз шляхів кристалізації розплавів.

SUMMARY. Method differential thermal analysis defines warmth of fusion and crystallization of alloys in system diphenyl—naphthalene. Entropy of fusion and activity of components are calculation. Independent character thermal effects of crystallization of alloys concerning temperature liquids and solids is established. On the basis of the received results the traditional analysis of ways of crystallization melts is reconsidered.

ЛИТЕРАТУРА

1. Данилин В.Н. // Физико-химический анализ свойств многокомпонентных систем. -2003. -I. -Режим доступа к журн.: <http://Kubstu.ru/th/tams/vipusk1.htm>
2. Сотникова О.А. // Энергоэффективность: опыт, проблемы, решения. -2004. -1-2. -С. 82—86.
3. Александров В.Д., Щebetовская Н.В. // Наук. праці Донецького націон. техн. ун-ту. Сер. Хімія і хім. технологія. -2010. -Вип. 14(162). -С. 63—70.
4. Алисултанова З.Т. // Вестн. Казахстанского ун-та. Режим доступа к журн.: <http://vestnik.kazntu.kz/?q=kk/node/313>
5. Hohn G., Zhao J. Methods for Phase Diagrams Determination. -GE Global Research, 2007.
6. Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. -М.: Наука, 1971.
7. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. -М.: Высш. шк., 2001.
8. Гуров К.П., Набойщиков А.Е. // Металлофизика. -1985. -VII, № 4. -С. 41—45.
9. Гельперин Н.И., Носов Г.А. Основы техники кристаллизации расплавов. -М.: Химия, 1975.