

УДК 541.64:542.62:546.23

Е. А. ПОКИНТЕЛИЦА

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

АНАЛИЗ ПАРАМЕТРОВ РАВНОВЕСНОЙ И НЕРАВНОВЕСНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СПЛАВОВ В СИСТЕМЕ НАФТАЛИН – ДИБЕНЗИЛ

На основе равновесной и неравновесной диаграмм состояния в системе нафталин – дибензил разработаны схемы изменения энергии Гиббса и активностей компонентов в зависимости от температуры и концентрации при кристаллизации сплавов. Установлено, что в доэвтектической области коэффициенты активностей возрастают, а в заэвтектической – уменьшаются. Максимальное значение коэффициента активности приходится на эвтектический состав.

нафталин, дибензил, сплавы, термический анализ, энтальпия плавления, переохлаждение, диаграмма состояния, зародышеобразование, кристаллизация, энергия Гиббса, активность

В работе [1] методами циклического термического анализа (ЦТА) и дифференциального термического анализа (ДТА) нами на основании изучения температур ликвидуса T_L , солидуса T_S , минимальных температур T_{\min} в метастабильной области на момент начала самопроизвольной кристаллизации (табл.), а также предкристаллизационных переохлаждений ΔT^- ($\Delta T^- = T_L - T_{\min}$, где T_L – температура ликвидуса) была построена неравновесная диаграмма состояния в системе нафталин – дибензил: нафталин ($1 - x$) – дибензил (x), где x (масс. %) = 0 (I); 10 (II); 20 (III); 30 (IV); 40 (V); 50 (VI); 60 (VII); 68 (VIII); 80 (IX); 90 (X); 95 (XI); 100 (XII) (рис. 1). Для сравнения на том же рисунке показаны равновесная диаграмма (обведена жирными линиями), метастабильная область (показана серым цветом). Диаграмма нафталин (Н) – дибензил (Дб) является диаграммой эвтектического типа с эвтектикой 32 масс. % Н + 68 масс. % Дб, приходящейся на температуру $T_e \approx 304$ К [1, 2].

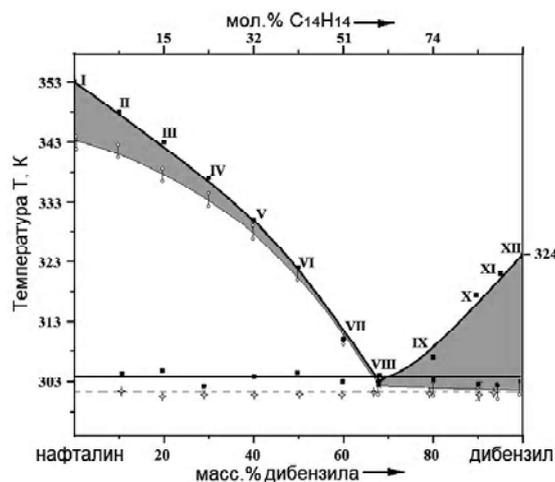


Рисунок 1 – Диаграмма состояния нафталин – дибензил (сплошные линии) с нижними границами метастабильного состояния (пунктирные линии).

Для интерпретации равновесной и неравновесной кристаллизаций (послуживших основой для построения соответствующих диаграмм) с термодинамических позиций [3, 4, 5] проанализируем

© Е. А. Покинтелица, 2013

Таблица 1 – Экспериментальные данные по средним температурам $\langle T_L \rangle$, $\langle T_{\min} \rangle$, переохлаждениям $\langle \Delta T_L \rangle$, энтальпиям ΔH_{LS} плавления сплавов и энтальпиям кристаллизации ΔH_L относительно T_L , а также расчетные данные по коэффициентам активностей $\gamma_L^H, \gamma_L^{D6}, \gamma_{T_{\min}}^H, \gamma_{T_{\min}}^{D6}$ и по работам A'_k

№ образцов	$\langle T_L \rangle$, K	$\langle T_{\min} \rangle$, K	$\langle \Delta T_L \rangle$, K	ΔH_{LS} , кДж/моль	ΔH_L , кДж/моль	$\gamma_L^H, \gamma_L^{D6}$	$\gamma_{T_{\min}}^H, \gamma_{T_{\min}}^{D6}$	$A'_k, \text{эВ}$
I	353	343	10	18,8	18,8	1,00	0,83	0,006
II	348	341	7	18,6	16,0	1,04	0,97	0,005
III	343	337	6	18,3	13,3	1,19	1,05	0,004
IV	337	333	4	18,0	10,8	1,23	1,17	0,003
V	330	326	4	17,8	7,8	1,32	1,25	0,003
VI	322	320	2	17,4	4,5	1,38	1,36	0,001
VII	309	308	1	17,2	2,3	1,35	1,33	0,007
VIII(э)	304	302	2	17,0	–	1,22	1,49	0,004
						0,97	1,47	0,002
IX	306	302	4	16,6	5,9	0,89	1,25	0,003
X	317	302	15	16,4	11,8	0,80	1,11	0,010
XI	320	301	19	16,3	13,3	0,98	1,05	0,020
XII	324	302	22	16,1	16,1	1,00	0,69	0,030

схемы изменения энергий Гиббса для нафталина (1), дибензила (12), эвтектического сплава (8), одного доэвтектического (4) и одного заэвтектического сплава (10) при охлаждении с учетом кристаллизации.

Рассмотрим вначале пути изменения энергии Гиббса при кристаллизации для чистых компонентов *H*, *Дб* и эвтектической смеси *E*. Анализ функции $G = f(T)$ для индивидуального однофазного вещества *H* (или *Дб*) сводится к анализу энергий $G^H = H^H - S^HT$ или ($G^{D6} = H^{D6} - S^{D6}T$), где $S^H = \int_0^T C_p^H dT$ или $S^{D6} = \int_0^T C_p^{D6} dT$ – энтропии компонентов *H* и *Дб*, где $H^H, H^{D6}, C_p^H, C_p^{D6}$ – энтальпии и теплоемкости этих же компонентов. На рис. 2 показаны подобные зависимости для жидкой $G_L^H(T), G_L^{D6}(T)$ и для твердой $G_S^H(T), G_S^{D6}(T)$ фаз для компонентов *H* (слева) и *Дб* (справа) при охлаждении температур от точек a_i до точек f_i .

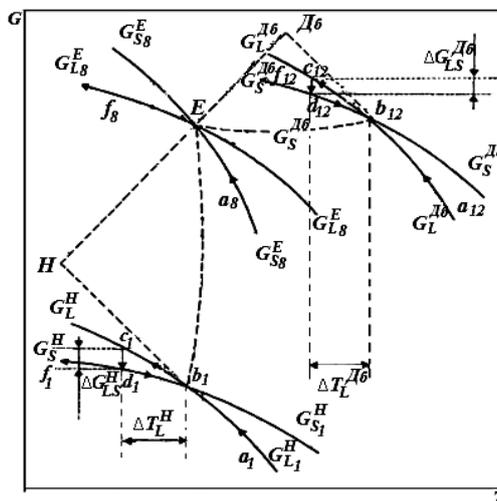


Рисунок 2 – Зависимости энергии Гиббса G от температуры для жидкой (G_L) и твердой (G_S) фаз, построенные для чистых нафталина и дибензила и эвтектического сплава *E* по диаграмме состояния *H*–*Дб*.

В точке b_1 пересекаются кривые $G_L^H(T)$ и $G_S^H(T)$, а в точке b_{12} – кривые $G_L^{D6}(T)$ и $G_S^{D6}(T)$. Эти точки соответствуют температурам плавления T_L^H нафталина и T_L^{D6} дибензила. При этих температурах соблюдается равновесие, т. к. $G_L^H = G_S^H$ в точке b_1 и $G_L^{D6} = G_S^{D6}$ в точке b_{12} . При равновесной кристаллизации с учетом фазового превращения и охлаждения расплава кривая $G(T)$ проходит через точки $a_1 \rightarrow b_1 \rightarrow f_1$ для нафталина и через точки $a_{12} \rightarrow b_{12} \rightarrow f_{12}$ для дибензила, а для эвтектической смеси *E* через точки $a_8 \rightarrow E \rightarrow f_8$.

Видно, что выше температуры T_L^H (или $T_L^{Дб}$) устойчива жидкая фаза, а ниже этих температур твердая фаза, т. к. в любой точке энергия Гиббса одной из фаз меньше энергии Гиббса другой фазы в этой же точке.

При неравновесной кристаллизации зависимость $\Delta G = f(\Delta T^-)$ является движущей силой фазового перехода и универсальна для любого превращения относительно соответствующих температур плавления, ликвидуса T_L и солидуса T_S . На рис. 2 наглядно видна температурная зависимость энергии Гиббса G от температуры для жидкой (G_L) и твердой (G_S) фазы, построенные для чистых нафталина и дибензила и эвтектического сплава E по диаграмме состояния H -Дб. Пути неравновесной кристаллизации для нафталина пролегают через точки $a_1 \rightarrow b_1 \rightarrow c_1 \rightarrow d_1 \rightarrow f_1$; для дибензила через точки $a_{12} \rightarrow b_{12} \rightarrow c_{12} \rightarrow d_{12} \rightarrow f_{12}$.

Такой порядок изменения энергий Гиббса согласуется с ходом изменения соответствующих термограмм охлаждения [6].

При кристаллизации сплавов следует иметь ввиду, что состояние системы проходит через три зоны – жидкую, жидко-твердую и твердую. Учитывая отсутствие в литературе надежных данных по зависимости $G = f(T, x)$ для сплавов, можно лишь провести качественную оценку методами геометрической термодинамики значения $G_L^{HДб}(T)$, $G_{LS}^{HДб}(T)$, $G_S^{HДб}(T)$ для указанных областей. Рассмотрим бинарную систему H +Дб. Проанализируем температурные зависимости $G_L^{HДб}(T)$, $G_{LS}^{HДб}(T)$, $G_S^{HДб}(T)$ для сплава H +Дб фиксированного состава с учетом фазовых превращений.

На рис. 3 показана зависимость энергии Гиббса от температуры для одного доэвтектического (4) и для одного заэвтектического (10) сплавов. Для сплава (4) фиксированного состава ниже температуры T_{L4} должны сходиться на линии b_4e_4 три кривые: $G_{L4}^{HДб}(T)$, $G_{LS4}^{HДб}(T)$ и $G_{S4}^{HДб}(T)$. Для сплава (10) сходятся кривые $G_{L10}^{HДб}(T)$, $G_{LS10}^{HДб}(T)$, $G_{S10}^{HДб}(T)$, а их поведение аналогично подобным зависимостям для доэвтектического. Выбор этих энергий связан с тем, что для i -го сплава выше T_{Li} устойчив жидкий раствор, ниже температуры ликвидуса устойчиво жидко-твердое состояние, а при температурах ниже солидуса T_{Si} затвердевает смесь кристаллов H -Дб. При этом общее содержание компонентов H и Дб сохраняется неизменным как выше T_{Li} , так и ниже T_{Li} и T_{Si} . Выше T_{Li} $G_{Li}^{HДб} < G_{LSi}^{HДб} < G_{Si}^{HДб}$. Между T_{Li} и T_{Si} до точки O_i $G_{Li}^{HДб} < G_{LSi}^{HДб} < G_{Si}^{HДб}$, а после O_i $G_{Li}^{HДб} < G_{LSi}^{HДб} < G_{Si}^{HДб}$. Ниже эвтектической температуры T_E , $G_{LSi}^{HДб} < G_{Si}^{HДб} < G_{Li}^{HДб}$.

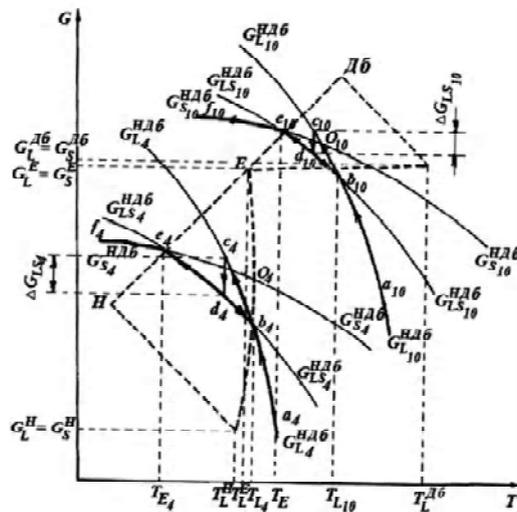


Рисунок 3 – Зависимости энергии Гиббса от температуры для одного доэвтектического (4) и для одного заэвтектического (10) сплавов.

На рис. 3 жирными линиями $a_4 \rightarrow b_4 \rightarrow e_4 \rightarrow f_4$ и $a_{10} \rightarrow b_{10} \rightarrow e_{10} \rightarrow f_{10}$ выделены пути изменения энергии Гиббса для остывающей жидкой фазы, равновесной кристаллизации между температурами ликвидуса и солидуса и дальнейшего охлаждения твердой фазы. Пути же изменения энергий Гиббса при неравновесной кристаллизации соответствующих сплавов проходят через точки $a_4 \rightarrow c_4 \rightarrow d_4 \rightarrow b_4 \rightarrow e_4 \rightarrow f_4$ и $a_{10} \rightarrow c_{10} \rightarrow d_{10} \rightarrow b_{10} \rightarrow e_{10} \rightarrow f_{10}$. На рис. 3 показаны также зависимости ΔG от ΔT^- для сплавов 4 и 10.

На втором этапе экспериментальных исследований методом ДТА в работе [1] найдены энтальпии плавления ΔH_{LS} сплавов и «самостоятельные» энтальпии кристаллизации относительно линий ликвидуса ΔH_L и солидуса ΔH_S (таблица). Здесь следует отметить явление раздвоения экзо-эффектов

кристаллизации, одна часть которых ΔH_L имеет место вблизи температуры ликвидуса, а вторая часть ΔH_S вблизи температуры солидуса [1]. При этом сумма ΔH_L и ΔH_S равна общей энтальпии плавления ΔH_{LS} ($\Delta H_L + \Delta H_S = \Delta H_{LS}$).

На основании найденных значений ΔT_L^- , ΔH_{LS} , ΔH_L проанализируем различные параметры кристаллизации сплавов в этой системе. В первую очередь рассмотрим величину движущей силы кристаллизации – свободную энергию Гиббса ΔG как разность энергий для жидкой G_L и твердой фаз G_S при температурах ликвидуса и в переохлажденном состоянии при температурах T_{\min} на границе метастабильности растворов. Для парциальных величин ΔG_i используем выражение для идеальных растворов [7]:

$$\Delta G_i = \Delta H_i \left(1 - \frac{T}{T_i} \right) + RT \ln(x_i) / M_i, \quad (1)$$

где ΔH_i , T_i , x_i и M_i – соответственно энтальпия плавления, температура плавления, концентрация и молярная масса i -го компонента,
 R – универсальная газовая постоянная.

Для всех составов изучаемой системы в случае равновесной кристаллизации запишем величину ΔG_{LS} для до- и заэвтектической областей, считая что кристаллизация начинается при температуре ликвидуса и заканчивается при температуре солидуса.

$$\Delta G_{LS} = \begin{cases} \Delta G_{LS}^H = \Delta H_{LS}^H \left(1 - \frac{T_L^H}{T_{LS}^H} \right) + RT_L^H \ln(x_H) / M_H, x_H > x_{\text{э}} \\ \Delta G_{LS}^{D6} = \Delta H_{LS}^{D6} \left(1 - \frac{T_L^{D6}}{T_{LS}^{D6}} \right) + RT_L^{D6} \ln(x_{D6}) / M_{D6}, x_{D6} > x_{\text{э}} \end{cases}, \quad (2)$$

где T_L^H и T_L^{D6} – температуры плавления,
 ΔH_{LS}^H и ΔH_{LS}^{D6} – энтальпии плавления,
 x_H и x_{D6} – относительные концентрации нафталина (H) и дибензила ($D6$),
 T_L – температура ликвидуса.

Полученную закономерность попытаемся адаптировать к процессу неравновесной кристаллизации сплавов с учетом предкристаллизационных переохлаждений ΔT_L^- и энтальпии плавления ΔH_L (табл.) относительно температур ликвидуса. В этом случае в уравнении (2) заменены энтальпии плавления чистых компонентов ΔH_{LS}^H и ΔH_{LS}^{D6} на индивидуальные ΔH_L^H и ΔH_L^{D6} , а температуры плавления T_L^H и T_L^{D6} на соответствующие температуры ликвидуса.

$$\Delta G_L = \begin{cases} \Delta G_L^H = \Delta H_L^H \left(1 - \frac{T_{\min}^H}{T_L^H} \right) + RT_L^H \ln(x_H) / M_H, x_H > x_{\text{э}} \\ \Delta G_L^{D6} = \Delta H_L^{D6} \left(1 - \frac{T_{\min}^{D6}}{T_L^{D6}} \right) + RT_L^{D6} \ln(x_{D6}) / M_{D6}, x_{D6} > x_{\text{э}} \end{cases}. \quad (3)$$

На рис. 3 для сравнения приведены графики зависимости ΔG_{LS} и ΔG_L от концентрации x .

Как видно из этого рисунка, вид графиков $\Delta G_{LS(x)}$ и $\Delta G_{L(x)}$ имеет одинаковый характер и вместе данные величины выражают движущую силу кристаллизации растворов в системе нафталин – дибензил как относительно квазиравновесной, так и относительно неравновесной кристаллизации.

На основании данных, приведенных в таблице, рассчитаны и коэффициенты активностей компонентов на момент начала как равновесной, так и неравновесной кристаллизации. В первом случае имеются ввиду активности a_L^H и a_L^{D6} на линии ликвидуса соответственно в до- и заэвтектической областях. Следовательно, можно использовать уравнения Шредера [7]:

$$\ln a_L^H = \frac{\Delta H_{LS}^H}{R} \left(\frac{1}{T_{LS}^H} - \frac{1}{T_L^H} \right) \text{ и } \ln a_L^{D6} = \frac{\Delta H_{LS}^{D6}}{R} \left(\frac{1}{T_{LS}^{D6}} - \frac{1}{T_L^{D6}} \right), \quad (4)$$

где $R = 8,31$ Дж/моль·К,
 T_L^{D6} и T_L^H – температуры плавления дибензила и нафталина,
 ΔH_{LS} – энтальпии плавления сплавов.

Во втором случае имеются ввиду активности $a_{T_{\min}}^H$ и $a_{T_{\min}}^{D6}$ в метастабильной области вблизи температуры T_{\min} на момент начала самопроизвольной кристаллизации соответственно в до- и заэвтектической областях. В данном варианте в уравнениях (4) заменены ΔH_{LS}^H на ΔH_L^H , ΔH_{LS}^{D6} на ΔH_L^{D6} , T_{LS}^H на T_L^H , T_{LS}^{D6} на T_L^{D6} , T_L^H и T_L^{D6} на T_{\min} :

$$\ln a_{T_{\min}}^H = \frac{\Delta H_L^H}{R} \left(\frac{1}{T_L^H} - \frac{1}{T_{\min}} \right) \text{ и } \ln a_{T_{\min}}^{D6} = \frac{\Delta H_L^{D6}}{R} \left(\frac{1}{T_L^{D6}} - \frac{1}{T_{\min}} \right). \quad (5)$$

Кроме того, рассчитывали соответствующие коэффициенты активностей компонентов относительно температур T_L и T_{\min} – γ_L^H , γ_L^{D6} , $\gamma_{T_{\min}}^H$, $\gamma_{T_{\min}}^{D6}$ по общей формуле $\gamma_i = a_i / x_i$. Значения активностей a_i и коэффициентов γ_i для сплавов приведены в таблице.

Из таблицы видно, что в доэвтектической области коэффициенты активностей возрастают, а в заэвтектической – уменьшаются. Максимальное значение коэффициента активности приходится на эвтектический состав.

Полученные переохлаждения и энтальпии при кристаллизации образцов были использованы для расчета работы образования зародышей критических размеров A'_k в расчете на одну элементарную ячейку [8] для кристаллов нафталина и дибензила, образующихся как из собственных расплавов, так и из растворов. Полученные значения A'_k , приведенные в таблице, примерно соответствуют энергиям ван-дер-ваальсовых связей между молекулами [9, 10].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александров, В. Д. Кинетика зародышеобразования и массовой кристаллизации переохлажденных жидкостей и аморфных сред [Текст] / В. Д. Александров. – Донецк : Донбасс, 2011. – 580 с.
2. Уэйлес, С. М. Фазовые равновесия в химической технологии [Текст]. В 2-х ч. Ч. 1 : Пер. с англ. / С. М. Уэйлес. – М. : Мир, 1989. – 304 с. – ISBN 5-03-001106-4.
3. Flemings, M. C. Solidification Processing [Текст] / M. C. Flemings. – New York : McGraw – Hill Book company, 1974. – 420 p.
4. Chalmers, V. Principles of Solidification [Текст] / V. Chalmers. – New York ; London ; Sidney : John Wiley Sons/Inc., 1968. – 288 p.
5. Коттрелл, А. Х. Строение металлов и сплавов [Текст] / А. Х. Коттрелл. – М. : Гос. НТИ литературы по черной и цветной металлургии, 1961. – 288 с.
6. Анализ изменения энергии Гиббса при равновесной кристаллизации сплавов эвтектического типа методами геометрической термодинамики [Текст] / В. Д. Александров, Н. В. Щebetовская, О. В. Александрова, Е. А. Покинтелица // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов : межвуз. сб. науч. тр. – Тверь : Твер. гос. ун-т, 2012. – Вып. 4. – С. 4–9.
7. Стромберг, А. Г. Физическая химия [Текст] / А. Г. Стромберг, Д. П. Семченко. – М. : Высшая школа, 2001. – 528 с.
8. Александров, В. Д. Кристаллография реальных зародышей при кристаллизации [Текст] / В. Д. Александров, Н. В. Щebetовская // Кристаллография. – 2010. – Том 55, № 1. – С. 157–161.
9. Туманян, Б. П. Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем [Текст] / Б. П. Туманян. – М. : Энергия. – 2000. – 337 с.
10. Коулсон, Ч. Валентность [Текст] / Ч. Коулсон. – М. : Мир, 1965. – 426 с.

Получено 04.06.2013

О. А. ПОКИНТЕЛИЦЯ

АНАЛІЗ ПАРАМЕТРІВ РІВНОВАЖНОЇ І НЕРІВНОВАЖНОЇ
КРИСТАЛІЗАЦІЇ СПЛАВІВ У СИСТЕМІ НАФТАЛІН – ДИБЕНЗИЛ
Донбаська національна академія будівництва і архітектури

На основі рівноважної і нерівноважної діаграм стану у системі нафталін – дибензил розроблені схеми зміни енергії Гіббса й активностей компонентів залежно від температури і концентрації при кристалізації сплавів. Встановлено, що у доэвтектичній зоні коефіцієнти активностей зростають, а у заэвтектичній – зменшуються. Максимальне значення коефіцієнта активності припадає на евтектичний склад.
нафталін, дибензил, сплави, термічний аналіз, ентальпія плавлення, переохолодження, діаграма стану, зародкоутворення, кристалізація, енергія Гіббса, активність

OLENA POKYNTELYTSIA
ANALYSIS OF PARAMETERS OF EQUILIBRIUM AND NON-EQUILIBRIUM
CRYSTALLIZATION OF ALLOYS IN THE SYSTEM NAPHTHALENE –
DIBENZYL

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

On the basis of equilibrium and nonequilibrium state diagrams in the naphthalene – dibenzyl developed Gibbs energy change circuit and the active component, depending on temperature and concentration crystallization alloys. It is established that coefficients of activities is increasing in to eutectic region, and in the region behind it – are reduced. Activity coefficient has a maximum at eutectic composition.

naphthalene, dibenzyl, alloys, thermal analysis, melting enthalpy, hypothermia, state diagram, nucleation, crystallization, Gibbs energy, activity

Покинтелиця Олена Анатоліївна – аспірант кафедри фізики і фізичного матеріалознавства Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: термодинаміка та кінетика фазових перетворень.

Покинтелица Елена Анатольевна – аспирант кафедры физики и физического материаловедения Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: термодинамика и кинетика фазовых превращений.

Pokyntelytsia Olena – postgraduate student, of the Department Physics and Material Science, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: thermodynamic and kinetic phase transformations.