



МРНТИ 31.15.25

С.А. Фролова*, Е.А. Покинтелица, Н.В. Щебетовская
ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры», Макеевка, ДНР

*Автор для корреспонденции: lnk0013@mail.com

Построение диаграммы состояния тройной системы нафталин-дифенил-дибензил с переохлаждениями

Аннотация. На основании бинарных диаграмм состояния нафталин-дибензил, дифенил-дибензил и нафталин-дифенил с метастабильными областями относительно линий ликвидуса построена тройная диаграмма состояния нафталин-дифенил-дибензил с предкристаллизационными переохлаждениями в развернутом и собранном виде. Параметры тройной эвтектики определены из условия фазового равновесия на границе жидкого и жидко-твердого состояния с учетом коэффициентов активностей соответствующих компонентов в приближении идеальных растворов. Установлено, что эвтектический состав приходится на 21,9 масс.% нафталина + 33,0 масс.% дифенила + 45,1 масс.% дибензила, а эвтектическая температура составляет 290 ± 2 К. Определено, что тройной эвтектический сплав системы нафталин-дифенил-дибензил кристаллизуется практически без переохлаждения ($\sim 1-1,5$ К) и может быть рекомендован для его использования в качестве теплоаккумулирующего материала на основе фазового явления типа плавление-кристаллизация.

Ключевые слова: тройная диаграмма состояния, нафталин, дифенил, дибензил, переохлаждение, кристаллизация, эвтектика.

DOI: <https://doi.org/10.32523/2616-6771-2021-135-2-7-13>

Введение

В настоящее время широкое распространение получили фазовые переходные теплоаккумулирующие материалы (ФПТАМ) [1]. Для успешной работы различных теплоаккумулирующих устройств важны не только конструктивные решения, но и поиск наиболее эффективных веществ, применяемых в качестве ФПТАМ, среди которых используют как индивидуальные вещества, так и их смеси. Смеси, в основном эвтектического состава, готовят с целью поиска необходимого температурного интервала работы теплоаккумулятора и снижения переохлаждения.

Целью данной работы было построение тройной диаграммы состояния нафталин-дифенил-дибензил с предкристаллизационными переохлаждениями в развернутом и собранном виде. Для этого методом циклического термического анализа (ЦТА) были проведены термографические исследования всех перечисленных веществ и их смесей в одинаковых условиях эксперимента.

Методология эксперимента

Испытывали образцы дифенила, дифенилметана, дибензила и нафталина марки ЧДА массами по 0.15 и 0.5 г по 5 образцов одной массы каждого вещества. На каждом образце проводили около 20 термоциклов нагревания-охлаждения. Термоциклирование проводили в

интервалах температур $\pm 50^\circ$ относительно соответствующих температур плавления T_L , при этом нижнюю границу термоцикла поддерживали постоянной, а верхнюю меняли либо по нарастающей от цикла к циклу, либо по убывающей, либо путем произвольного задания этой температуры. Как показали эксперименты, величины переохлаждений для исследуемых веществ практически не менялись в зависимости от этих масс.

Обсуждение

Ранее в работах [2-4] были построены диаграммы состояния нафталин – дибензил, дифенил – дибензил и дифенил – нафталин с метастабильными областями относительно линий ликвидуса. Учитывая, что все три двойные диаграммы были построены в одинаковых условиях эксперимента, возникла необходимость объединения этих систем в одну тройную [5] с целью изучения работоспособности эвтектического состава системы нафталин–дифенил–дибензил в качестве ФПТАМ.

На рис. 1 представлена собранная из трех двойных систем тройная диаграмма состояния в развернутом виде. Для удобства изображения эти диаграммы расположены в следующей последовательности: нафталин (Н) – дифенил (Д), дифенил (Д) – дибензил (Дб), дибензил (Дб) – нафталин (Н).

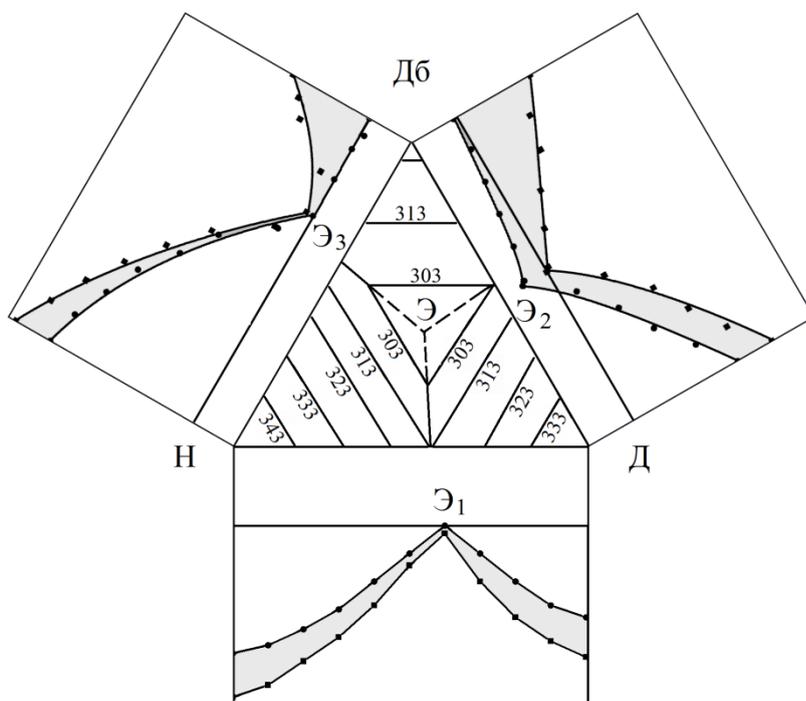


Рисунок 1. Тройная диаграмма состояния нафталин – дифенил – дибензил в развернутом виде. Заштрихованные области – метастабильные зоны относительно линий ликвидус

В центре концентрационного треугольника приведена точка тройной эвтектики Э. Согласно работе [6] состав тройной эвтектики 27 мол.% Н (21,9 масс.% Н) + 33,8 мол.% Д (33,0 масс.% Д) + 39,2 мол.% Дб (45,1 масс.% Дб). Температура тройной эвтектики в точке Э равна $T_Э = 290,4$ К. Для определения концентраций компонентов в тройном эвтектическом сплаве нами были использованы соответствующие составы двойных эвтектик: Н + 60 масс.% Д ($T_{Э1} \approx 312$ К); Д + 49 масс.% Дб ($T_{Э2} \approx 303$ К); Дб + 32 масс.% Н ($T_{Э3} \approx 304$ К).

Ориентировочный состав тройной эвтектики и ее температуру находили, используя условия фазового равновесия на границе жидкого и жидко-твердого состояния, которое выражается равенством нулю изменения энергии Гиббса [7]:

$$\Delta G = x_H \left(\Delta H_H (1 - T / T_H) + RT \ln \gamma_H x_H \right) + x_D \left(\Delta H_D (1 - T / T_D) + RT \ln \gamma_D x_D \right) + x_{Дб} \left(\Delta H_{Дб} (1 - T / T_{Дб}) + RT \ln \gamma_{Дб} x_{Дб} \right) = 0, \quad (1)$$

где x_H , x_D , $x_{Дб}$, ΔH_H , ΔH_D , $\Delta H_{Дб}$, T_H , T_D , $T_{Дб}$, γ_H , γ_D , $\gamma_{Дб}$ – соответственно мольные доли, энтальпии, температуры плавления и коэффициенты активности чистых нафталина, дифенила и дибензила, соответствующих компонентов. В приближении идеальных растворов $\gamma_i = 1$, выражение (1) можно представить в виде системы

$$\begin{aligned} \Delta H_H (1 - T / T_H) + RT \ln x_H &= 0, \\ \Delta H_D (1 - T / T_D) + RT \ln x_D &= 0, \\ \Delta H_{Дб} (1 - T / T_{Дб}) + RT \ln x_{Дб} &= 0, \\ x_H + x_D + x_{Дб} &= 1, \end{aligned} \quad (2)$$

из которой можно найти состав тройной эвтектики и её равновесную температуру $T_э$. Решая численно систему (2), находим: $T_э = 293$ К, $x_H = 26,9$ мол.%, $x_D = 32,8$ мол.%, $x_{Дб} = 40,3$ мол.% – координаты тройной эвтектики ($x_H = 21,8$ масс.%, $x_D = 31,9$ масс.%, $x_{Дб} = 46,3$ масс.%). Как видим, параметры тройной эвтектики достаточно хорошо согласуются с литературными [6].

Методом циклического термического анализа проведены экспериментальные исследования определения эвтектической температуры и величины переохлаждения для тройной эвтектики. Для сплава 21,9 масс.% H + 33,0 масс.% D + 45,1 масс.% $Дб$ установлено, что эвтектическая температура, определяемая экспериментально, совпадает с литературными данными и составляет 290 ± 2 К, что подтверждает достоверность результатов.

Для представления тройной системы в призматическом пространстве развернутая диаграмма H - D - $Дб$ (рис. 1) была собрана и показана на рис. 2. Линии ликвидус двойных диаграмм состояния образуют поверхность ликвидус собранной тройной диаграммы, проходящей через точки $aЭ1сЭ3вЭ2а$. Поверхность ликвидус представляет собой геометрические места точек, соответствующих составам сплавов и температурам, при которых из расплава начинается равновесная кристаллизация чистых нафталина (заэвтектические сплавы системы $Дб$ - H и доэвтектические системы H - D), дибензила (заэвтектические сплавы системы D - $Дб$ и доэвтектические системы $Дб$ - H), дифенила (заэвтектические сплавы системы H - D и доэвтектические системы D - $Дб$) соответственно. Эвтектические сплавы бинарных систем при добавлении третьего компонента меняют свою концентрацию и температуру по линиям: эвтектика системы H - D – по линии $Э1Э$, эвтектика системы D - $Дб$ – по линии $Э3Э$, эвтектика системы $Дб$ - H – по линии $Э2Э$. На рис. 2 эти линии обозначены пунктирами. Кривые $Э1Э$, $Э2Э$ и $Э3Э$ пересекаются в точке $Э$, соответствующей тройной эвтектике, в которой в равновесии находятся четыре фазы: расплав и кристаллы чистых H , D , $Дб$. Согласно правилу фаз Гиббса в точке $Э$ число степеней свободы $i = 3 - 4 + 1 = 0$, а при кристаллизации тройной эвтектики образуется смесь из кристаллов нафталина, дифенила, дибензила.

На собранную диаграмму состояния трехкомпонентной системы нанесены области метастабильного состояния двойных сплавов относительно линий ликвидус. Граница метастабильности соответствует величинам физических переохлаждений ΔT^- двойных сплавов относительно температур ликвидус. В двойных сплавах H - $Дб$ и H - D наблюдается закономерность

уменьшения переохлаждений ΔT^- относительно температур ликвидуса по мере приближения к эвтектическим составам \mathcal{E}_1 , \mathcal{E}_2 до величины ~ 1 K, в сплаве Д-Дб величина переохлаждения также уменьшается, но незначительно до величины ~ 7 K. Тройная эвтектика \mathcal{E} кристаллизуется почти без переохлаждения ($\sim 1-1,5$ K).

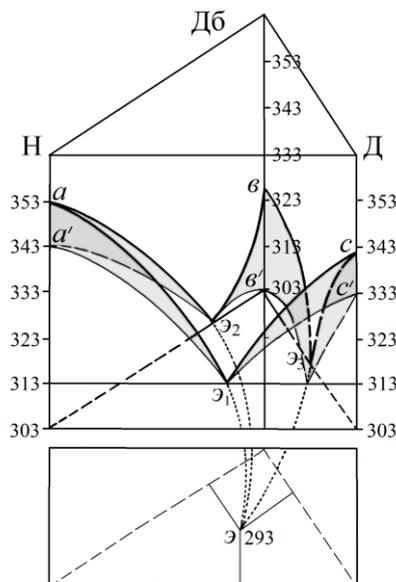


Рисунок 2. Тройная диаграмма состояния нафталин-дифенил-дибензил в собранном виде. Заштрихованные области- метастабильные зоны относительно линий ликвидус

Обсуждение

Отсутствие предкристаллизационного переохлаждения у тройного эвтектического сплава можно трактовать с помощью кластерно-коагуляционной модели [8,9], согласно которой в расплаве сохраняются кластеры со структурой будущей твердой фазы, и расплав кристаллизуется как бы на собственных затравках. Согласно работам [10-12] расплав имеет квазиполикристаллическую структуру, т.е. состоит из микроскоплений упорядоченной зоны (кластеров) и разупорядоченной зоны с хаотическим расположением атомов и молекул (жидкая фаза). Эти теории очень хорошо согласуются друг с другом.

Выводы

Таким образом, в эвтектическом тройном сплаве выше поверхности ликвидус расплав состоит из упорядоченных кластеров чистых компонентов (нафталин, дифенил, дибензил), двойных эвтектик и тройной эвтектики, а также межкластерной разупорядоченной зоны с хаотическим расположением молекул трех сортов. По мере изменения концентрации сплава в расплаве меняется объемное соотношение упорядоченной и разупорядоченной зоны. Можно предположить, что чем с большим переохлаждением кристаллизуется расплав относительно температуры ликвидус, тем большую долю занимает разупорядоченная зона. Расплавы эвтектического состава, кристаллизующиеся почти без переохлаждения, скорее всего сохраняют в жидком состоянии себе же подобные кластеры. Одним из требований, предъявляемым к тепло- и холодоаккумуляторам, является отсутствие переохлаждения, поэтому тройной эвтектический сплав может быть рекомендован для их использования.

Список литературы

1. Левенберг В.Д., Ткач М.Р., Гольстрем В.А. Аккумуляция тепла. – Киев: Техника. 1991. – 112 с.
2. Aleksandrov V.D., O.A. Pokyntelytsia, N.V. Shchebetovskaya Nonequilibrium crystallization of alloys in the naphthalene–dibenzyl system / Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2014. – Vol. 88. – №. 8. – P. 1307-1311.
3. Александров В. Д., Покинтелица Е.А. Построение и анализ неравновесной диаграммы состояния в системе дифенил-добензил // Пятая Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика». Великий Новгород 25-29 мая 2015 г. – Великий Новгород, – 2015. – С. 8-9.
4. Щебетовская Н.В. Неравновесная кристаллизация бинарных систем ароматических соединений [Диссертация] канд. хим. наук: 02.00.04. – Макеевка. – 2011. – 163 с.
5. Pokyntelytsia A.Ye., Pokyntelytsia O.A., Shchebetovskaya N.V. The construction and analysis of nonequilibrium phase diagrams of low molecular weight organic compounds // XXI International Conference on Chemical Thermodynamic in Russia (RCCT 2017). Akademgorodok, Novosibirsk 26-30 June 2017. – Novosibirsk, 2017. – P. 86.
6. Уэйлес С.М. Фазовые равновесия в химической технологии. – Москва: Мир. – 1989. – 304 с.
7. Sharma B.L., Sharma N.K., Bassi P.S. Microstructures of binary organic eutectics / Journal of Crystal Growth. – 1984. – Vol. 67(3). – P. 633-638.
8. Александров В.Д., Фролова С.А. Переохлаждение при кристаллизации соединений In_2Bi и InBi // Неорганические материалы. – Москва: Российская академия наук. – 2004. – С.1-4.
9. Александров В.Д., Постников В.А., Щебетовская Н.В. Исследование переохлаждений в системе бензол-нафталин // Журнал физической химии. – 2010. – Т 84., № 6. – С. 1-7.
10. Копцев В.В. Модель предкристаллизационных процессов // Изв. Челябинск. науч. центра, – 2001. – Вып. 4 (26). – С. 30-33.
11. Новохатский И.А., Яршенко А.В. Определение плотности жидкостей в приповерхностных слоях с учетом явления кластерной адсорбции // Тр. Одес. политех. ун-та, – 2002. – № 1(17). – С. 1-5.
12. Толочко Н.К., Андрушевич А.А. Кластерная структура расплавов // Литье и металлургия, – 2013. – № 4(73). – С. 59-64.

С.А. Фролова, Е.А. Покинтелица, Н.В. Щебетовская

"Донбасс ұлттық Құрылыс және Саулет академиясы" ГОУ ВПО Макеевка қ., КХДР

Гипотермиямен нафталин-дифенил-добензилдің үш еселік жүйесінің жай-күйінің диаграммасын құру

Аңдатпа. Мақалада өтімділік сызықтарына қатысты метастабильді аймақтары бар нафталин-добензил, дифенил-добензил және нафталин-дифенил жай-күйінің екілік диаграммалары негізінде ашылған және жиналған түрде кристалдану алдындағы тоңазулары бар нафталин-дифенил-добензил жай-күйінің үштік диаграммасы жасалатыны қарастырылады. Үштік эвтектиканың параметрлері сұйық және сұйық-қатты күй шекарасындағы фазалық тепе-теңдік жағдайынан идеалды ерітінділердің жақындауындағы тиісті компоненттердің белсенділік коэффициенттерін ескере отырып анықталады. Эвтектикалық құрам 21,9 массаға тең екендігі анықталды: % нафталин + 33,0 масса.% дифенил + 45,1 масса нафталин-дифенил-добензил жүйесінің үш еселік эвтектикалық қорытпасы іс жүзінде гипотермиясыз (~ 1-1, 5 К) кристалданатыны анықталды және оны

балқу-кристалдану түріндегі фазалық ауысу құбылысы негізінде жылу жинақтайтын материал ретінде пайдалануды ұсынылуға болатыны көрсетіледі.

Түйін сөздер: үштік күй диаграммасы, нафталин, дифенил, дибензил, гипотермия, кристалдану, эвтектика.

S.A. Frolova, O.A. Pokyntelytsia, N.V. Shchebetovskaya

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture, Makeyevka, Donetsk People's Republic

Construction of a state diagram of the naphthalene-diphenyl-dibenzyl triple system with overcooling

Abstract. On the basis of binary diagrams of states naphthalene - dibenzyl, diphenyl-dibenzyl and naphthalene- dibenzyl with metastable regions concerning liquidus lines, there was constructed the triple diagram of states naphthalene-diphenyl-dibenzyl with precrystallisation supercoolings in expanded and assembled form. Parameters of ternary eutectics have been determined from the condition of phase equilibrium at liquid-solid boundary considering activity coefficients of corresponding components in approximation of ideal solutions. It has been established, that eutectic composition is 21,9 wt.% naphthalene + 33,0 wt.% biphenyl + 45,1 wt.% dibenzyl, and eutectic temperature is 290 ± 2 K. It is determined that triple eutectic alloy of naphthalene-diphenyl-dibenzyl system crystallizes practically without overcooling ($\sim 1-1,5$ K) and can be recommended for its use as a heat-accumulating material based on phase transition phenomenon of melting-crystallization type.

Keywords: triple phase diagram, naphthalene, diphenyl, dibenzyl, overcooling, crystallization, eutectic.

References

1. Levenberg V.D., Tkach M.R., Gol'strem V.A. Akkumulirovanie tepla [Heat storage] (Tekhnika, Kiyev, 1991, 112 s) [in Russian].
2. Aleksandrov V.D., O.A. Pokyntelytsia, N.V. Shchebetovskaya Nonequilibrium crystallization of alloys in the naphthalene-dibenzyl system. Russian Journal of Physical Chemistry A. 88(8), 1307-1311 (2014).
3. Aleksandrov V.D., Pokintelica E.A. Postroenie i analiz neravnesnoj diagrammy sostoyaniya v sisteme difenil-dibenzil [Construction and analysis of a nonequilibrium state diagram in the diphenyl-dibenzyl system], Pyataya Mezhdunarodnaya nauchnaya konferentsiya «Khimicheskaya termodinamika i kinetika» [The fifth International Scientific Conference "Chemical Thermodynamics and Kinetics"]. Velikiy Novgorod 25-29 maya 2015 g., 2015. S. 8-9 [in Russian].
4. Shchebetovskaya N.V. Neravnesnaya kristallizaciya binarnyh sistem aromaticeskikh soedinenij [Non-equilibrium crystallization of binary systems of aromatic compounds] [Dissertaciya] kand. him. nauk: 02.00.04. Makeevka, 2011, 163 s. [in Russian].
5. Pokyntelytsia A.Ye., Pokyntelytsia O.A., Shchebetovskaya N.V. The construction and analysis of nonequilibrium phase diagrams of low molecular weight organic compounds. XXI International Conference on Chemical Thermodynamic in Russia (RCCT 2017). Akademgorodok, Novosibirsk 26-30 June 2017. Novosibirsk, 2017. P. 86.
6. Uejles S.M. Fazovye ravnesiya v himicheskoy tekhnologii [Phase equilibria in chemical technology]. (Moskva, Mir. 1989. 304 s.) [in Russian].
7. Sharma B.L., Sharma N.K., Bassi P.S. Microstructures of binary organic eutectics. Journal of Crystal Growth. 67(3), 633-638 (1984).
8. Aleksandrov V.D., Frolova S.A. Pereohlazhdenie pri kristallizacii soedinenij In₂Bi i InBi

[Supercooling during crystallization of In₂Bi and InBi compounds] Neorganicheskie materialy [Inorganic materials]. (Rossijskaya akademiya nauk, Moskva, 2004, P.1-4.) [in Russian].

9. Aleksandrov V.D., Postnikov V.A., Shchebetovskaya N.V. Issledovanie pereohlazhdenij v sisteme benzol-naftalin [Investigation of supercooling in the benzene-naphthalene system] Zhurnal fizicheskoy himii [Journal of Physical Chemistry]. 84(6), 1-7 (2010) [in Russian].

10. Kopcev V.V. Model' predkristallizacionnyh processov [Model of pre-crystallization processes] Izv. CHelyabinsk. nauch. centra. 4(26), 30-33 (2001) [in Russian].

11. Novohatskij I.A., YArshenko A.V. Opredelenie plotnosti zhidkostej v pripoverhnostnyh sloyah s uchetom yavleniya klasternoj adsorbicii [Determination of the density of liquids in near-surface layers considering the phenomenon of cluster adsorption] Tr. Odes. politekh. un-ta. 1(17), 1-5 (2002) [in Russian].

12. Tolochko N.K., Andrushevich A.A. Klasternaya struktura rasplavov [Cluster structure of melts] Lit'e i metallurgiya [Casting and metallurgy]. 4(73), 59-64 (2013) [in Russian].

Сведения об авторах:

Фролова С.А. – кандидат химических наук, заведующий кафедрой «Физика и физическое материаловедение» ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры» ул. Державина, 2, Макеевка, ДНР.

Покинтелица Е.А. – кандидат технических наук, доцент кафедры «Физика и физическое материаловедение» ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры» ул. Державина, 2, Макеевка, ДНР.

Щебетовская Н.В. – кандидат химических наук, доцент кафедры «Физика и физическое материаловедение» ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры» ул. Державина, 2, Макеевка, ДНР.

Frolova S.A. – Candidate of Chemical Sciences, Head of the Physics and Physical Materials Science Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture, 2 Derzhavin str., Makeyevka, Donetsk People's Republic.

Pokyntelytsia O.A. – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Physics and Physical Materials Science Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture», 2 Derzhavin str., Makeyevka, Donetsk People's Republic.

Shchebetovskaya N.V. – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department «Physics and Physical Materials Science», Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture», 2 Derzhavin str., Makeyevka, Donetsk People's Republic.