

Е.А. Покинтелица, Н.В. Щebetовская*

ФГБОУ ВО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры»,
Макеевка, Россия
(автор для корреспонденции: *lnk0013@gmail.com)

Особенности кристаллизации эвтектического сплава 20.5 вес.% нафталина-79.5 вес.% о-терфенила

Аннотация. Терфенильные смеси в кристаллическом состоянии применяются как сцинтилляторы, люминофоры, фоторезисторы, сенсibilизаторы и др. Их структура и свойства во многом зависят от условий кристаллизации. Методом циклического термического анализа изучены особенности кристаллизации эвтектического сплава углеводов о-терфенила (79.5 вес.%) и нафталина (20.5 вес.%). В результате проведенных экспериментов на эвтектическом сплаве было установлено, что горизонтальные плато, фиксируемые при нагревании, соответствуют температуре плавления (304 К) эвтектического сплава. Установлено, что слабо прогретые расплавы кристаллизуются изотермически при температуре $T_s=298$ К, лежащей ниже температуры плавления эвтектики $T_L=304$ К. На кривых охлаждения расплавов, ранее прогретых выше «критической» температуры $T_c=314$ К, не наблюдаются экзотермические эффекты, которые свидетельствовали бы об их кристаллизации. С увеличением времени изотермической выдержки метастабильного расплава либо времени пребывания расплава (без выдержки) в переохлажденном состоянии об увеличении степени кристалличности образца. Предложена методика определения степени кристалличности η по продолжительности t_c изотермической выдержки переохлажденного расплава и длительности τ_L плавления. По этой методике вычислены константа скорости валовой кристаллизации Z и параметр Авраами n .

Ключевые слова: термический анализ, о-терфенил, нафталин, терфенильная смесь, плавление, перегрев, переохлаждение, изотермическая выдержка, кристаллизация, степень кристалличности.

DOI: <https://doi.org/10.32523/2616-6771-2023-144-3-51-62>

Введение. Терфенильные смеси в кристаллическом состоянии находят применение в качестве сцинтилляторов, люминофоров, фоторезисторов, сенсibilизаторов и др. [1]. Их структура и свойства во многом зависят от условий кристаллизации. Кроме того, эти углеводороды могут выступать в качестве модельных при изучении кинетики кристаллизации из расплава, поскольку они практически не подвержены окислению и деструкции вблизи температуры плавления. Особый интерес представляют подобные исследования на терфенильных смесях эвтектического типа, в частности, в системе о-терфенил-нафталин.

Ранее методами термического анализа нами были исследованы процессы плавления и кристаллизации различных углеводов и их смесей [2-5]. Было обнаружено, что в зависимости от термической предыстории расплава происходит резкий переход от квазиравновесной кристаллизации (КРК) без переохлаждения к неравновесно-взрывной (НРВК) со значительными переохлаждениями. Кроме того, в бинарных смесях эвтектического типа было установлено, что по мере приближения состава к эвтектическому

предкристаллизационные переохлаждения закономерным образом уменьшаются для одних систем и увеличиваются для других. Данная работа посвящена особенностям кристаллизации смеси нафталина (Н) и о-терфенила (о-Т) эвтектического состава 20.5 вес.% Н-79.5 вес.% о-Т (ЕС).

Методика экспериментов. Эксперименты проводили методами циклического термического анализа – ЦТА и ДТА путем последовательного термоциклирования [6]. Сплавы готовили путем смешения нафталина марки ЧДА и о-терфенила (Merck KGaA). Массы отдельных компонентов взвешивали на аналитических весах Waga torsyjna-wt (тип р11tT5) с точностью до 2 мг. Масса каждого сплава одинакового состава во всех экспериментах составляла 0.15 г. Образцы помещали в герметически закрытые стеклянные пробирки. Термоциклирование проводили в специально изготовленных печах сопротивления со скоростями нагревания и охлаждения в пределах 0.08 -0.12 К/с. Температуру измеряли с помощью ХА термопары диаметром 0.2 мм, спай которой был помещен в образец и не касался стенок пробирок. Запись кривых нагревания и охлаждения вели с помощью двухканального термоизмерителя Unit 325 через интерфейс на ПК. Систематическая погрешность измерения температуры составляла 0.1 К. Образцы термоциклировали в непрерывном режиме на одном и том же образце. Затем повторяли опыты в том же режиме на других образцах того же состава. На каждом образце записывали не менее 10 термоциклов нагревания и охлаждения. Достоверность эффектов подтверждалась на основании их воспроизводимости при достаточно большом количестве термоциклов. Реперными точками являлись температуры плавления чистых компонентов, которые сопоставлялись со справочными данными. В зависимости от конкретных задач границы нагревания и охлаждения варьировали в пределах 50 градусов выше и ниже эвтектической температуры.

Результаты экспериментов. Приведем результаты исследования процессов фазовых превращений, полученных методом ЦТА в координатах температура – время. На первом этапе изучали влияние перегрева ΔT^+ жидкой фазы относительно температуры плавления $T_L=31^\circ\text{C}$ (304 К) эвтектического сплава ЕС на характер кристаллизации при охлаждении. Для этого термографирование проводили в пределах ± 20 К выше и ниже температуры плавления. Нижнюю границу 21°C (294 К) поддерживали неизменной, а верхнюю границу повышали на 2-3 градуса относительно предыдущего цикла.

На рис. 1 показана схематическая картина изменения вида кривых нагревания и охлаждения от цикла к циклу. Установлено, что после относительно слабых прогревов расплава до ~ 10 К выше T_L и охлаждении на термограмме наблюдается горизонтальное плато (*cd*) кристаллизации при $T_s=298-299$ К, т.е. при разнице $\Delta T_{LS} = T_L - T_s \approx 5-6$ К. Это свидетельствует о том, что кристаллизация при T_s носит изотермический равновесный характер, несмотря на неравновесное переохлажденное состояние жидкой фазы. Если совместить линии нагревания и охлаждения (термограмма 1 на рис. 1), записанные соответственно в прямом (сплошная линия) и обратном (пунктирная линия) направлениях, получим температурный гистерезис первого рода [7] в виде фигуры *abc'd'a*.

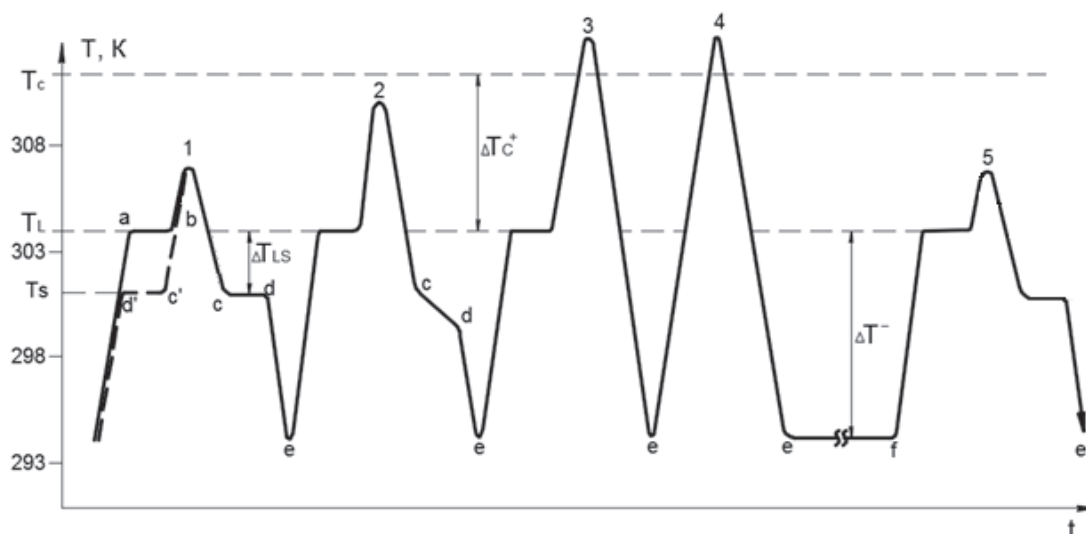


Рис. 1. Схематические термограммы, характеризующие влияние прогревов жидкой фазы на тип кристаллизации эвтектики 20.5 % Н-79.5 % о-Т

Подобный гистерезис ранее был обнаружен и на чистом о-терфениле с $\Delta T_{LS}=8$ К [8]. На нафтале подобный гистерезис не наблюдается ($\Delta T_{LS}=0$ К) [9].

При увеличении температуры прогрева расплава до определенного «критического» значения ($\Delta T_c^+ \sim 10-11$ К) и его охлаждении линия cd на термограмме разворачивалась из горизонтального положения к направлению линии охлаждения de (термограмма 2, рис.1). При перегреве расплава выше ΔT_c^+ и охлаждении на кривых не фиксируются экзоэффекты ни в каком виде, а линия «плато» cd сливается с линией охлаждения (термограмма 3, рис. 1). Это означает, что в данном случае за время охлаждения кристаллизация не должна происходить. Об этом свидетельствует также следующая термограмма 4 на рис. 1, на восходящей части которой (при нагревании) не фиксируется плато плавления. Плато появляется лишь в случае изотермической выдержки переохлажденной жидкости в течение определенного промежутка времени от точки e до точки f (термограмма 5, рис. 1). Таким образом, можно обозначить определенное переохлаждение ΔT относительно T_L , при котором кристаллизация может происходить в результате изотермической выдержки метастабильной фазы, в то время как при переохлаждении ΔT_{LS} кристаллизация происходит без подобной термической обработки расплава (термограмма 1, рис. 1).

На следующем этапе изучали влияние продолжительности t_e изотермической выдержки переохлажденного расплава ЕС при разных температурах на время τ_L кристаллизации. Для этого расплавы прогревали выше установленной ранее «критической» температуры на 10 градусов, затем охлаждали ниже температуры плавления и выдерживали в течение определенных промежутков времени t_e при фиксированных переохлаждениях $\Delta T=6, 10, 13, 20, 24, 47$ К. В качестве примера на рис. 2 приведены схематические термограммы, отражающие влияние продолжительности t_e выдержки расплава эвтектического состава при $\Delta T=6$ К на длительность τ_L плавления. Видно, что с увеличением времени выдержки расплава в переохлажденной области поэтапно увеличивается и время плавления. Причем после выдержки в течение 40 минут время плавления для образцов массой 0.15 г становится максимальным $\tau_{max}=140$ с (рис. 2, термограмма 5) и равным времени плавления на термограмме 0 (рис. 2).

Аналогичную закономерность наблюдали и с помощью метода ДТА. На том же рисунке приведены для сравнения ЦТА- и ДТА-граммы. Видно, что площади S_i пиков ДТА, соответствующие теплотам Q_i плавления, имеют такую же последовательность увеличения, как и длины l_i плато на ЦТА-граммах в зависимости от продолжительности изотермических выдержек переохлажденных расплавов. Следует отметить, что на ДТА, как и на ЦТА-граммах, экзотермические эффекты кристаллизации не фиксировались.

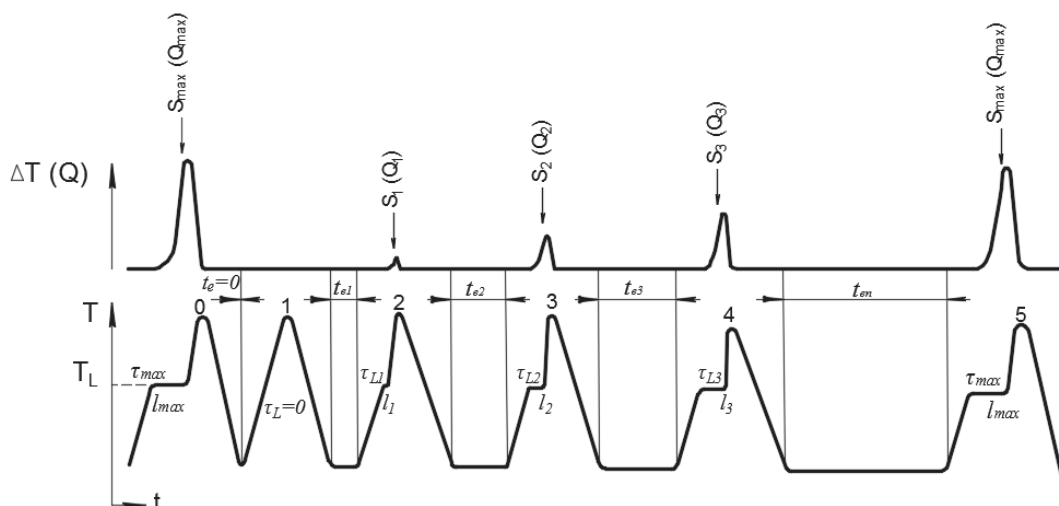


Рис. 2. Схематические ЦТА- и ДТА-термограммы, отражающие влияние продолжительности изотермических выдержек расплава эвтектического состава 20.5 % H-79.5 % о-Т на длительность плавления от цикла к циклу

Влияние переохлаждения (без изотермических выдержек) на длительность последующего плавления демонстрируют схематические термограммы на рис. 3, полученные методом ЦТА. Видна та же закономерность, что и в случае с изотермическими выдержками: чем больше переохлаждение, тем дольше пребывание расплава в метастабильном состоянии. Соответственно, при нагревании растет время плавления. Это говорит о том, что пока расплав находится в переохлажденном состоянии, в нем происходит медленная кристаллизация.

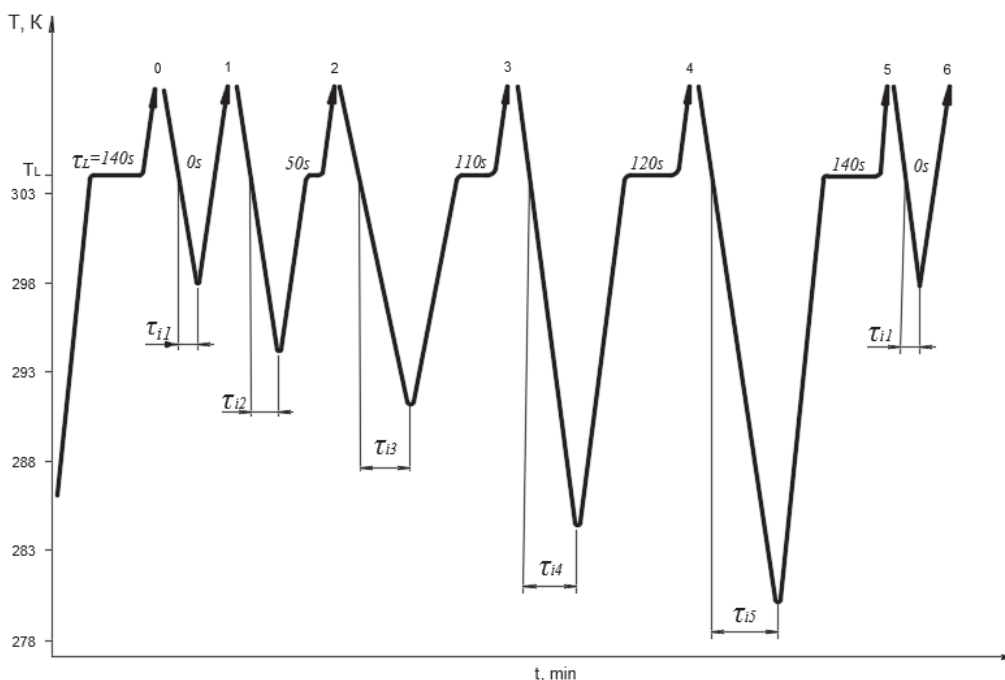


Рис. 3. Термограммы, отражающие влияние переохлаждения расплава ЕС на продолжительность дальнейшего плавления при последующем нагревании. Стрелками показаны времена t_{ei} изотермических выдержек при $\Delta T=6$ К (термоцикл 1), 10 К (2), 13 К (3), 20 К (4), 24 К (5)

Результаты найденных параметров плавления и кристаллизации ЕС, полученных методами ЦТА и ДТА в различных условиях термообработки в переохлажденном состоянии, приведены в табл. 1. В ней показаны температуры выдержек T_e , переохлаждения ΔT , времена изотермических выдержек t_e расплава, длительности плавления τ_L , теплоты плавления Q_p , степени кристалличности η и η' , инкубационные периоды t_i при разных переохлаждениях, общее время нахождения расплава в переохлажденном состоянии с учетом инкубационного периода t_e+t_i .

На основании данных, приведенных в табл. 1, строились графики зависимостей степени кристалличности $\eta=\tau_L/\tau_{max}$ от времени выдержек t_e при разных фиксированных переохлаждениях (рис. 4). Эти графики имеют S-образный вид. Видно, что с увеличением переохлаждения растет быстрота полного затвердевания.

В результате проведенных экспериментов на эвтектическом сплаве ЕС были установлены следующие закономерности:

- горизонтальные плато, фиксируемые при нагревании, соответствуют температуре плавления (304 К) эвтектического сплава;
- слабо прогретые расплавы кристаллизуются изотермически при температуре $T_s=298$ К, лежащей ниже температуры плавления $T_L=304$ К;
- на кривых охлаждения расплавов, ранее прогретых выше «критической» температуры $T_c=314$ К, не наблюдаются экзотермические эффекты, которые свидетельствовали бы об их кристаллизации;
- после изотермических выдержек переохлажденных расплавов и дальнейшем их нагревании фиксируются плато плавления при температуре $T_L=304$ К, свидетельствующие о том, что в процессе выдержки (рис. 2) расплав кристаллизуется;
- с увеличением времени изотермической выдержки метастабильного расплава либо времени пребывания расплава (без выдержки) в переохлажденном состоянии увеличивается длина плато плавления в последующем цикле, что свидетельствует об увеличении степени кристалличности образца.

Таблица 1. Экспериментальные и расчетные параметры плавления и кристаллизации эвтектического сплава 20.5 вес.% Н-79.5 вес.% о-Т

№ п/п	T_e , К	ΔT , К	t_e , с	τ_L , с	Q_p , Дж	η	η'	n	Z	t_p , с	t_e+t_i	n'	Z'
1	298	6	0	15	1.21	0.11	0.09	-	-	15	15	-	-
			600*	39	4.03	0.28	0.30	2.36	$0.66 \cdot 10^{-8}$		615	2.08	$4.0 \cdot 10^{-7}$
			1200	88	8.06	0.63	0.60	-	-		1215	-	-
			1800	120	11.68	0.86	0.87						
			2400	140	13.43	1.00	1.00						
			3000	140	13.43	1.00	1.00						
2	294	10	0	20	1.61	0.14	0.12	-	-	175	175	-	-
			600*	60	5.37	0.43	0.40	1.80	$5.60 \cdot 10^{-6}$		775	2.25	$1.8 \cdot 10^{-7}$
			1200	120	10.74	0.86	0.80	-	-		1375	-	-
			1800	140	13.43	1.00	1.00						
			2400	140	13.43	1.00	1.00						

3	291	13	0	50	4.30	0.36	0.32	-	-	200	200	-	-
			600*	70	6.85	0.50	0.51	1.20	$3.20 \cdot 10^{-4}$		800	1.43	$5.0 \cdot 10^{-5}$
			1200	110	10.07	0.79	0.75	-	-		1400	-	-
			1800	140	13.43	1.00	1.00	-	-		2000	-	-
4	284	20	0	85	7.79	0.61	0.58	-	-	325	325	-	-
			600*	135	12.62	0.96	0.94	0.22	0.78		925	1.23	$7.6 \cdot 10^{-4}$
			1200	140	13.43	1.00	1.00	-	-		1525	-	-
5	280	24	0	100	9.80	0.71	0.73	-	-	375	375	-	-
			600*	140	13.43	1.00	1.00	0.15	1.15		975	1.48	$1.4 \cdot 10^{-2}$
6	257	47	0	140	13.43	1.00	1.00	-	-	675	675	-	-

Экзотермический эффект кристаллизации расплава в нашем случае не фиксируется аппаратурой из-за чрезвычайно малых скоростей образования зародышей и их роста в переохлажденном расплаве, в результате чего скорость выделения теплоты фазового перехода на несколько порядков меньше скорости теплоотвода в окружающую среду. Скорость же плавления значительно выше скорости кристаллизации, поэтому подводимое тепло легко поглощается образцом и фиксируется термопарой.

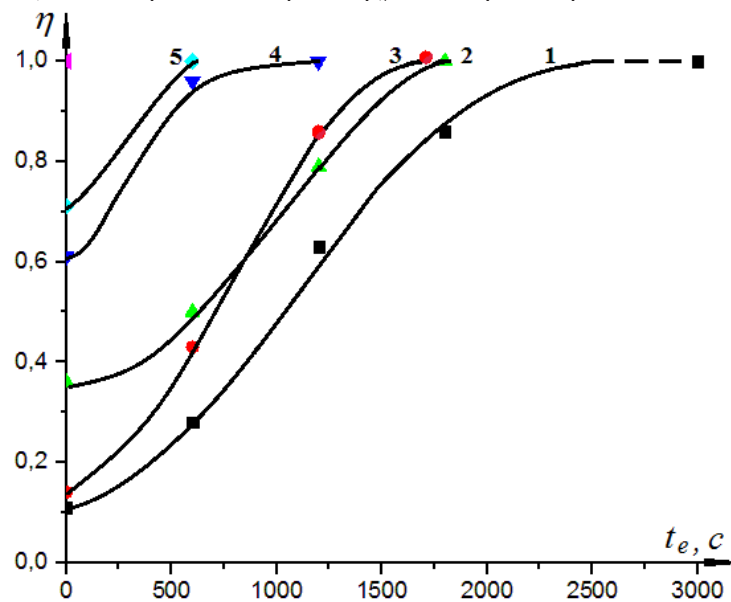


Рис. 4. Графики зависимостей η от температур выдержек t_e расплава ЕС при фиксированных переохлаждениях b (кривая 1), 10 (2), 13 (3), 20 (4), 24 (5) и 47 К

Покажем, что по длительности плавления можно судить о степени кристалличности вещества как методом ЦТА, так и методом ДТА (рис. 2). Количество теплоты, затрачиваемое на плавление Q_L , равно теплоте кристаллизации Q_S

$$Q_L = Q_S = \Delta H \cdot m, \quad (1)$$

где m – масса, ΔH –энтальпия фазового перехода.

Выразив величины Q_L и Q_S через массовые скорости плавления $v_L^m = m / \tau$ и кристаллизации $v_S^m = m / t$ и подставив их в равенство (1), получим

$$v_L^m \tau = v_S^m t, \quad (2)$$

где τ и t – соответственно времена плавления и кристаллизации.

Степень кристалличности i -го образца $\eta_i = m_i / m_{\max}$, где $m_i = \nu_s^m t_i$ – масса частично закристаллизованного расплава за время t_i , а $m_{\max} = \nu_s^m t_{\max}$ – масса максимально закристаллизованного вещества за время t_{\max} . Считая, что $\nu_s^m = \text{const}$, получим

$$\eta_i = \nu_s^m t_i / \nu_s^m t_{\max} = t_i / t_{\max}. \quad (3)$$

Запишем выражение (2) для частично и максимально закристаллизованных расплавов:

$\nu_t^m \tau_i = \nu_s^m t_i$ и $\nu_L^m \tau_{\max} = \nu_s^m t_{\max}$. Разделив последние равенства друг на друга, получим при $\nu_L^m = \text{const}$

$$t_i / t_{\max} = \tau_i / \tau_{\max}. \quad (4)$$

Тогда степень кристалличности η из формулы (3) с учетом выражения (4) можно записать в виде

$$\eta_i = \tau_i / \tau_{\max}. \quad (5)$$

Степень кристалличности можно рассчитать и по отношению длин плато плавления методом ЦТА: l_i – для частично и l_{\max} – для максимально закристаллизованных образцов.

$$\eta_i = l_i / l_{\max}. \quad (6)$$

Длина плато плавления пропорциональна количеству теплоты [10], затраченной на плавление образца, а выражение (6) эквивалентно соотношению

$$\eta_i' = Q_i / Q_{\max}, \quad (7)$$

где Q_i и Q_{\max} – количества теплот, необходимые для полного плавления частично (i) и максимально (\max) закристаллизованных образцов.

Степень кристалличности η_i' , определяемая по формуле (7) методом ДТА (рис. 2), рассчитывается из сравнения площадей под кривыми, фиксирующими эндотермические эффекты плавления ($\eta_i' = S_i / S_{\max}$).

По формулам (6) и (7), основываясь на результатах (табл. 1), полученных методами ЦТА и ДТА соответственно, рассчитывались степени кристалличности η и η' . Из этой таблицы видно, что значения η и η' достаточно близки друг к другу, а их небольшое отличие связано с особенностями измерений методами ЦТА и ДТА.

По данным, приведенным в таблице 1, и с помощью уравнений Авраами–Колмогорова

[11] $\eta = 1 - \exp(-Z^n)$ и $\eta = 1 - \exp(-Z't^{n'})$ находились значения «валовых» скоростей кристаллизации Z , Z' , а также параметры Авраами n , n' . Параметры Z и n относились к случаям изотермических выдержек переохлажденных расплавов за время t_e (без учета инкубационного периода), а Z' , n' за время $t_e + t_i$ (с учетом инкубационного периода).

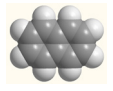
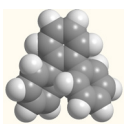
Для конкретных расчетов указанных параметров были отобраны результаты опытов с одинаковым интервалом продолжительности изотермических выдержек (по 600 с) при разных фиксированных переохлаждениях. Эти значения в табл. 1 обозначены «звездочками» (*). Следует отметить, что параметры n , n' , Z , Z' достаточно близки к их значениям для высокомолекулярных соединений [12].

На основании уравнения Аррениуса $\eta = \eta_0 \exp\left(-\frac{W}{RT}\right)$ [13] и по данным таблицы 1 было найдено значение энергии активации кристаллизации $W=49 \text{ кДж/моль}$. Эта энергия примерно в 3 раза превышает значение энтальпии плавления сплава ЕС $\Delta H=17.55 \text{ кДж/моль}$.

Трактовка результатов. При исследовании нафталина и о-терфенила ранее был установлен определенный интервал температур ΔT_c^+ выше температуры плавления, характерный тем, что при охлаждении слабо прогретого расплава из этого интервала наблюдалась кристаллизация типа КРК, а после перегревов выше ΔT_c^+ и охлаждения – кристаллизация типа НРВК. При этом переход от КРК к НРВК (и наоборот) проходил скачкообразно. Следует подчеркнуть, что при НРВК температура резко поднималась на величину ΔT до температуры плавления со скоростями $\sim 30\text{-}40 \text{ К/с}$. Такое явление трактовалось на основании т.н. кластерно-коагуляционной модели кристаллизации [3], согласно которой в слабо прогретой жидкости сохраняются кристаллоподобные кластеры и при ее охлаждении кристаллизация происходила как бы на собственных затравках. После перегрева расплава выше ΔT_c^+ кристаллоподобные кластеры разрушаются, а при последующем охлаждении молекулам необходим инкубационный период для образования кластеров и зародышей. Достигнув в переохлажденном состоянии определенной концентрации этих частиц, они коагулируют между собой. За счет излишней межфазной поверхностной энергии весь расплав прогревается на величину ΔT . При малых объемах вещества на этом кристаллизация и заканчивается. Для более массивных образцов наступает третий этап – стадия изотермического дозатвердевания оставшейся части расплава.

По-видимому, подобный механизм имеет место и при кристаллизации сплавов. Сплавы нафталина и о-терфенила образуют механические смеси ромбических и моноклинных кристаллов, а в сплаве эвтектического состава выпадают мелкие кристаллики того и другого компонентов (табл. 2).

Таблица 2. Кристаллохимические параметры нафталина, о-терфенила и эвтектического сплава [14-17].

Вещество	Модели молекул	Кристаллическая решетка	Параметры решеток, Å	$T_L, \text{ K}$	$\frac{\Delta H, \text{ кДж}}{\text{моль}}$	$\Delta T, \text{ K}$	$\nu, \text{ сПз}$	$\frac{W, \text{ кДж}}{\text{моль}}$
Нафталин $C_{10}H_8$		Моноклинная (М)	$a = 8.23;$ $b = 6.00;$ $c = 8.66;$ $\beta = 122^\circ 55'$	353	18.80	10	0.9	-
О-терфенил $C_{18}H_{14}-1,2$		Ромбическая (Р)	$a = 18.64$ $b = 6.04$ $c = 11.80$	329	17.19	32	13.5	-
20.5 вес.% Н-79.5 вес.% о-Т (эвтектика)	-	М+Р	-	304	17.55	-	-	49.0

При исследовании кристаллизации смесей углеводородов [2, 18-19] было установлено, что по мере приближения состава к эвтектическому со стороны обоих компонентов переохлаждения закономерно уменьшались, а для эвтектического сплава они доходили до минимума. В нашем случае (с эвтектическим сплавом 20.5 вес.% Н- 79.5 вес.% о-Т),

наоборот, имеет место резкое увеличенное переохлаждения с отсутствием взрывной кристаллизации. Подобное явление, по-видимому, связано с увеличением вязкости жидкого сплава. В этом случае должна уменьшаться подвижность хаотически разбросанных молекул нафталина и о-терфенила. Уменьшается также вероятность объединения однотипных молекул для их встраивания в кристалл. Эта вероятность должна иметь, в первую очередь, временной характер: чем дольше расплав находится в метастабильном состоянии, тем больше возможность столкновения собственных молекул друг с другом. Об обоснованности подобного тезиса свидетельствуют данные по вязкости расплавов нафталина и о-терфенила вблизи температур плавления и увеличению вязкости при их смешивании, согласно уравнению зависимости ν от концентрации c компонентов $\nu = \nu_0 e^{ac}$, где $a, \nu_0 - const$. Применяя это уравнение для смесей как со стороны о-терфенила, так и со стороны нафталина, получим пунктирные кривые, изображенные на рис. 5. Видно, что при приближении к эвтектике вязкость сплава EC должна увеличиваться. Увеличение вязкости жидких сплавов может быть связано с ассоциацией разнородных молекул в крупные некристаллоподобные кластеры, создающие стерические помехи, мешающие перемещению «свободных» молекул и их встраиванию в упорядоченные структуры.

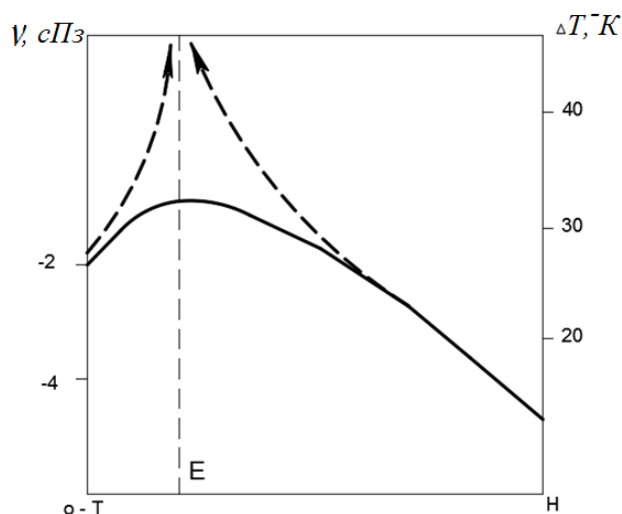


Рис. 5. Зависимость логарифма вязкости (пунктирные линии) и переохлаждения (сплошная кривая) сплавов от концентрации в системе о-терфенил-нафталин

Из рис. 5 видна определенная связь между вязкостью и степенью переохлаждения. Так, вязкость жидкого о-терфенила (~13.5 сПз) вблизи температуры плавления примерно в 15 раз выше вязкости нафталина (0.9 сПз) [15]. Соответственно и переохлаждения выше ~32 К у о-терфенила и ~10 К у нафталина. Аналогичная картина, по-видимому, наблюдается и для эвтектического сплава.

Список литературы

- Budakovskiy S.V., Galunov N.Z., Kim J.K., Kim Y.K., Tarasenko O.A., Martynenko E.V. New effective organic scintillators for fast neutron and short-range radiation detection // IEEE Trans. Nucl. Sci. – 2007. – V. 54. № 6. – P. 2734–2740. –
- Aleksandrov V.D., Pokyntelytsia O.A., Shchebetovskaya N.V. Nonequilibrium Crystallization of Alloys in the Naphthalene–Dibenzyl System // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2014. – Vol. 88, № 8. – P. 1307–1311. –
- Александров В.Д. Кластерно-коагуляционная кристаллизация переохлажденных жидкостей. Теория кристаллизации расплавов / В.Д. Александров, Е.А. Покинтелица. - Palmarium Academic Publishing, 2015. -176 с.

4. Александров В.Д., Покинтелица Е.А. Особенности кристаллизации дифенила, дифенилметана, дифенилэтана в зависимости от термической предыстории жидкой фазы // Вестник ДонНТУ. – Донецк. – 2016. – № 2(2). – С. 18-23.
5. Александров В.Д., Покинтелица Е.А. Особенности кристаллизации о-, m-, p- терфенилов из расплава // Материаловедение. – 2016. – № 6. – С. 23-27.
6. Александров В.Д., Фролова С.А., Прокоф'ев С. В. Спосіб сумісного циклічного та диференційного термічного аналізу / Патент на винахід 2008 - №83721. - Бюл. № 15 від 11.08.2008.
7. Александров В.Д., Покинтелица Е.А., Соболев А.Ю. Термический гистерезис при плавлении и кристаллизации макрообъектов // Журнал технической физики. 2017. – Т. 87. – В. 5. – С. 722-725.
8. Александров В.Д., Покинтелица Е.А., Щебетовская Н.В. Особенности кристаллизации о-терфенила при охлаждении жидкой фазы // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Сер.: Хімія і хімічна технологія. – 2014. – В.1. – С. 54-62.
9. Александров В.Д., Покинтелица Е.А. Влияние перегрева расплавов нафталина, дифенила, дифенилметана на их кристаллизацию // Межвузовский сборник научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров наноструктур и наноматериалов». Тверь. - 2014. - В. 6. - С. 4-14.
10. Merzhanov A.G. et al. Methodological principles in studying chemical reaction kinetics under conditions of programmed heating // Thermochim. Acta. - 1977. – V.21. – P. 301-322.
11. Колмогоров А.Н. О статистике процесса кристаллизации в металлах // Изв. АН СССР. Сер. мат. – 1937. – № 3. – С. 335-359.
12. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т. 2. / Б. Вундерлих – М.: Химия, 1979. – 335 с.
13. Китайгородский А.И. Органическая кристаллохимия / А.И. Китайгородский. – М.: АН СССР, 1955. – 364 с.
14. Бабинов Ю.М. Органические и кремнийорганические теплоносители / Ю.М. Бабинов, Д.С. Рассказов. - М. Энергия, 1975. -271 с.
15. Greet R.J. Solidification kinetics of 1,2-diphenylbenzene // J. Cryst. Growth. – 1967. – V. 1, № 4. – P.195-203.
16. Chang S.S., Bestul A.B. Heat capacity and thermodynamic properties of o-terphenyl crystal, glass, and liquid // Journal of chemical physics. - 1972. – V.56. – P. 503-516.
17. Александров В.Д., Покинтелица Е.А. Построение и анализ неравновесной диаграммы состояния в системе дифенил-дифенилметан // Пятая международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика». - Великий Новгород, 25-29 мая 2015 г. - С. 8-9.
18. Щебетовская Н.В. Неравновесная кристаллизация бинарных систем ароматических соединений: дисс. кандидата химических наук: 02.00.04 / ДонНАСА. – Макеевка, 2011. – 163 с.

Е.А. Покинтелица, Н.В. Щебетовская

«Донбасс ұлттық құрылыс және сәулет академиясы» Федералдық мемлекеттік бюджеттік жоғары оқу орны, Макеевка, Ресей

Эвтектикалық қорытпаның кристалдану ерекшеліктері 20,5 масс.% нафталин-79,5 масс.% о-терфенил

Аңдатпа. Кристалл күйіндегі терфенил қоспалары сцинтилляторлар, фосфорлар, фоторезисторлар, сенсублизаторлар және т.б. ретінде пайдаланылады. Олардың құрылымы мен қасиеттері көбінесе кристалдану жағдайларына байланысты. Циклдік термиялық талдау әдісін қолдана отырып, көмірсутектердің эвтектикалық қорытпасының кристалдану ерекшеліктері о-терфенил (мас. 79,5%) және нафталин (мас. 20,5%) зерттелді. Эвтектикалық қорытпасында жүргізілген тәжірибелер нәтижесінде қыздыру кезінде тіркелген көлденең үстірттердің эвтектикалық қорытпаның балқу температурасына (304 К) сәйкес келетіні анықталды. Әлсіз қыздырылған балқымалар эвтектиканың балқу температурасынан төмен $T_5=298$ К температурада изотермиялық кристалданатыны анықталды $T_L=304$ К. Бұрын «критикалық» температурадан жоғары қыздырылған балқымалардың салқындату қисықтарында $T_c=314$ К., экзотермиялық әсерлер байқалмайды, бұл олардың кристалдануын көрсетеді. Метатұрақты балқыманың изотермиялық ұстау уақытының жоғарылауымен немесе балқыманың өте салқындатылған күйде қалуының (ұстаусыз) уақытының

артуымен келесі циклдегі балку платосының ұзындығы артады. Бұл кристалдық дәрежесінің жоғарылауын көрсетеді. Өте салқындатылған балқыманың изотермиялық әсер ету ұзақтығы мен балқудың T_L ұзақтығынан η кристалдылық дәрежесін анықтау әдісі ұсынылды. Бұл әдісті пайдаланып көлемді кристалдану жылдамдығының тұрақтысы Z және Аврами параметрі n есептелді.

Түйін сөздер: термиялық талдау, о-терфенил, нафталин, терфенил қоспасы, балку, қызып кету, төмен салқындату, изотермиялық әсер ету, кристалдану, кристалдық дәрежесі.

O.A. Pokyntelytsia, N.V. Shchebetovskaya

Donbass National Academy of Civil Engineering and Architecture, Makeevka, Russia

Features of crystallization of the eutectic composition 20.5 wt.% naphthalene-79.5 wt.% o-terphenyl

Abstract. Terphenyl mixtures in the crystalline state are used as scintillators, phosphors, photoresistors, sensitizers, etc. Their structure and properties largely depend on crystallization conditions. The features of crystallization of the eutectic composition of hydrocarbons o-terphenyl (79.5 wt.%) and naphthalene (20.5 wt.%) were studied by the method of cyclic thermal analysis. As a result of experiments carried out on the eutectic alloy, it was found that the horizontal plateaus recorded during heating correspond to the melting temperature (304 K) of the eutectic alloy. It has been established that weakly heated melts crystallize isothermally at a temperature $T_s=298$ K, which lies below the melting temperature of the eutectic $T_L=304$ K. about their crystallization. With an increase in the time of isothermal holding of a metastable melt, or the time the melt stays (without holding) in a supercooled state, the length of the melting plateau in the subsequent cycle increases, which indicates an increase in the degree of crystallinity of the sample. A method is proposed for determining the degree of crystallinity η from the duration t_e of isothermal holding of the supercooled melt and the duration τ_L of melting. By this method, the bulk crystallization rate constant Z and the Avrami parameter n were calculated.

Key words: thermal analysis, o-terphenyl, naphthalene, terphenyl mixture, melting, overheating, supercooling, isothermal exposure, crystallization, degree of crystallinity.

References

1. Budakovsky S.V., Galunov N.Z., Kim J.K., Kim Y.K., Tarasenko O.A., Martynenko E.V. New effective organic scintillators for fast neutron and short-range radiation detection [IEEE Trans. Nucl. sci.] 2007, V. 54, №6, P. 2734-2740
2. Aleksandrov V.D., Pokyntelytsia O.A., Shchebetovskaya N.V. Nonequilibrium Crystallization of Alloys in the Naphthalene-Dibenzyl System [Russian Journal of Physical Chemistry A] 2014, Vol. 88, №8, P. 1307-1311
3. Aleksandrov V.D. Cluster-coagulation crystallization of supercooled liquids. Theory of crystallization of melts (Palmarium Academic Publishing, 2015, 176 p.) [in Russian]
4. Aleksandrov V.D., Pokintelitsa E.A. Peculiarities of crystallization of diphenyl, diphenylmethane, diphenylethane depending on the thermal history of the liquid phase [Bulletin of DonNTU] 2016, №2(2), P. 18-23 [in Russian].
5. Alexandrov V.D., Pokyntelytsia O.A. Peculiarities of crystallization of o-, m-, p-terphenyls from melt [Materials Science] 2016, №6, P. 23-27 [in Russian]
6. Aleksandrov V.D., Frolova S.A., Prokofiev S.V. Method of summative cyclic and differential thermal analysis (Patent for winemaking 2008, № 83721, Bull. №15 dated 11.08.2008) [in Ukrainian]
7. Aleksandrov V.D., Pokyntelytsia O.A., Sobolev A.Yu. Thermal hysteresis during melting and crystallization of macroobjects [Journal of technical physics] 2017, T. 87, Ed. 5, P. 722-725 [in Russian]
8. Aleksandrov V.D., Pokyntelytsia O.A., Shchebetovskaya N.V. Peculiarities of crystallization of o-terphenyl during liquid phase cooling [Scientific works of the Donetsk National Technical University. Ser.: Chemistry and chemical technology] 2014, Ed.1, P. 54-62 [in Russian]

9. Aleksandrov V.D., Pokyntylytsia O.A. Influence of overheating of melts of naphthalene, diphenyl, dibenzyl on their crystallization [Interuniversity collection of scientific papers «Physical and chemical aspects of the study of clusters of nanostructures and nanomaterials», Tver] 2014, V.6, P. 4-14 [in Russian]
10. Merzhanov A.G. et al. Methodological principles in studying chemical reaction kinetics under conditions of programmed heating [Thermochim. Acta] 1977, V.21, P. 301-322
11. Kolmogorov A.N. On the statistics of the crystallization process in metals [Izv. an OSSR. Ser. mat.] 1937, №3, P. 335-359 [in Russian]
12. Wunderlich B. Physics of macromolecules. T. 2. (M.: Chemistry, 1979, 335 p.) [in Russian]
13. Kitaygorodsky A.I. Organic crystal chemistry (M.: An SSSR, 1955, 364 p.) [in Russian]
14. Babikov Yu.M. Organic and organosilicon coolants (M. Energy, 1975, 271 p.) [in Russian]
15. Greet R.J. Solidification kinetics of 1,2-diphenylbenzene [J. Cryst. Growth] 1967, V. 1, №4, P. 195-203
16. Chang S.S., Bestul A.B. Heat capacity and thermodynamic properties of o-terphenyl crystal, glass, and liquid [Journal of chemical physics] 1972, V.56, P. 503-516
17. Aleksandrov V.D., Pokyntylytsia O.A. Construction and analysis of a non-equilibrium state diagram in the diphenyl-dibenzyl system [Fifth International Scientific Conference Chemical Thermodynamics and Kinetics, Great Novgorod] 2015, P. 8-9 [in Russian]
18. Shchebetovskaya N.V. Non-equilibrium crystallization of binary systems of aromatic compounds: diss. candidate of chemical sciences: 02.00.04. DNSACEA, Makeevka, 2011, 163 p [in Russian]

Сведения об авторах:

Покинтелица Елена Анатольевна – кандидат технических наук, доцент кафедры физики и прикладной химии ФГБОУ ВО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры», ул. Державина, д. 2, Makeevka, Россия.

Щебетовская Наталья Витальевна – кандидат химических наук, доцент кафедры физики и прикладной химии ФГБОУ ВО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры», ул. Державина, д. 2, Makeevka, Россия.

Pokyntylytsia Olena Anatoliyivna – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Department of Physics and Applied Chemistry, Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «Donbass National Academy of Civil Engineering and Architecture», 2 Derzhavin Str., Makeevka, Russia.

Shchebetovskaya Nataly Vitalievna – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, Department of Physics and Applied Chemistry, Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «Donbass National Academy of Civil Engineering and Architecture», 2 Derzhavin Str., Makeevka, Russia.



Copyright: © 2023 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY NC) license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).