

Министерство образования и науки
Донецкой Народной Республики
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Донбасская национальная академия строительства и архитектуры»

На правах рукописи

Епох –

Покинтелица Елена Анатольевна

**ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПЛАВЛЕНИЯ И
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ
ТЕПЛОАККУМУЛИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ ГРУППЫ
ДИФЕНИЛОВ**

05.14.04 «Промышленная теплоэнергетика»

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
Александров Валерий Дмитриевич
доктор химических наук,
профессор

Макеевка – 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
РАЗДЕЛ 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	14
1.1. Органические теплоаккумулирующие материалы фазового перехода	14
1.2. Термодинамические и кинетические аспекты кристаллизации расплавов....	19
1.3. Влияние термической предыстории расплавов углеводородов и других факторов на их кристаллизацию	24
1.4. Физические характеристики в ряду: дифенил → дифенилметан→ дифенилэтан и изомеров дифенилбензола: о- → m-→ p- терфенилов.....	26
1.5. Диаграммы состояния как основа изучения особенностей плавления и кристаллизации сплавов	32
Выводы к разделу 1	36
РАЗДЕЛ 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ	37
2.1. Материалы для исследования и подготовка образцов	37
2.2. Метод циклического термического анализа (ЦТА).....	38
2.3. Методика расчета параметров кристаллизации по термограммам плавкости методом ЦТА	43
2.4. Метод дифференциального термического анализа (ДТА).....	47
2.5. Метод оптической микроскопии и рентгеноструктурный анализ.....	49
2.6. Обработка результатов измерений	50
Выводы к разделу 2	51
РАЗДЕЛ 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ДИФЕНИЛА, ДИФЕНИЛМЕТАНА, ДИФЕНИЛЭТАНА, НАФТАЛИНА И ИХ СМЕСЕЙ	52
3.1. Влияние перегрева расплавов дифенила, дифенилметана, дифенилэтана и нафталина на их кристаллизацию.....	52
3.2. Исследования переохлаждений в бинарных системах углеводородов	

ароматического ряда.....	67
3.2.1. Построение неравновесной диаграммы сплавов в системе нафталин – дибензил.....	67
3.2.2. Неравновесная кристаллизация сплавов в системе дифенил- дибензил.....	79
3.2.3. Построение диаграммы состояния тройной системы нафталин- дифенил-дибензил с переохлаждениями.....	87
3.2.4. Переохлаждения эвтектических сплавов в системах: дифенилметан- дифенил, нафталин-дифенилметан	91
Выводы к разделу 3	94
 РАЗДЕЛ 4. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ТЕРФЕНИЛОВ И ИХ СПЛАВОВ	97
4.1. Особенности кристаллизации терфенилов при охлаждении жидкой фазы.....	97
4.1.1. Кристаллизация <i>o</i> -терфенила.....	97
4.1.2. Кристаллизация <i>m</i> -терфенила.....	105
4.1.3. Кристаллизация <i>p</i> -терфенила.....	111
4.1.4. Анализ результатов по кристаллизации терфенилов	117
4.2. Построение диаграммы состояния системы <i>o</i> -терфенил-дибензил	122
4.3. Особенности плавления и кристаллизации эвтектических сплавов терфенилов	134
Выводы к разделу 4	145
 РАЗДЕЛ 5. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ РАЗРАБОТКИ И РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ИСПОЛЬЗОВАНИЮ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ.....	147
5.1. Метод расчета размеров зародышей при гомогенной кристаллизации из переохлажденной жидкости.....	147
5.2. Анализ энергетического КПД теплового аккумулятора при использовании теплоаккумулирующих материалов фазового перехода.....	151
5.3. Однофакторный дисперсионный анализ свойств теплоаккумулирующих	

материалов.....	160
Выводы к разделу 5	164
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	166
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ	167
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	169

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. В настоящее время в промышленной теплоэнергетике важное значение имеет разработка научных основ эксплуатации и сбережения энергетических ресурсов в теплоэнергетических устройствах, в частности, в аккумуляторах теплоты. Аккумулирование теплоты за счёт использования теплоаккумулирующих материалов (ТАМ) фазового перехода типа плавление-кристаллизация получило широкое применение в различных областях производства и народного хозяйства: в строительной индустрии для обеспечения комфортных условий в жилых и производственных помещениях; в агропромышленном комплексе для сохранения нормальных температур в теплицах; при эксплуатации транспортных средств при повышенных и пониженных температурах (например, при запуске двигателей внутреннего сгорания); при транспортировке лекарств и пищевых продуктов и др. Это отражено в многочисленных трудах отечественных и зарубежных исследователей (Г. Бекмана и П. Гилли, В.Д. Левенберга, Ф. Рёсснера, В.Н. Данилина, М. Ватанабе, А.С. Мазуренко и др.).

Вместе с тем, при совершенствовании конструкций тепловых аккумуляторов (ТА) на сегодняшний день недостаточно внимания уделяется многочисленным особенностям того или иного фазового превращения и их влияния на энергетическую эффективность работы ТА с ТАМ с учетом основополагающих положений теории фазовых превращений, в частности, теории кристаллизации расплавов.

В литературе приводятся сведения об использовании в качестве ТАМ, в основном, кристаллогидратов и некоторых органических соединений (парафина, полиэтилена, ацетамина, октодекана, полиэтиленгликоля и др.). Однако, эти вещества обладают рядом недостатков, снижающих их эффективное использование в ТА. Это эффекты дегидратации кристаллогидратов, т.н.

«парафиновые отравления», высокая химическая активность. В этой связи, актуальной задачей является поиск новых, ранее не изученных веществ, которые в силу своих энергетических характеристик были бы пригодны для их эффективного использования в качестве ТАМ.

Главными требованиями, предъявляемыми к ТАМ, являются высокие значения теплоты плавления и теплоемкостей, минимизация перегревов и переохлаждений относительно температуры плавления, устойчивость этих параметров к многочисленному термоциклированию, экологическая безопасность и доступность материалов. К обладающим такими свойствами веществам относится целый ряд низкомолекулярных органических соединений (НМОС) группы дифенилов: дифенил, дифенилметан, дифенилэтан и дифенилбензолы. Для успешного использования перечисленных веществ в аккумуляторах теплоты необходимы углубленные систематические исследования их теплофизических характеристик и особенностей фазовых превращений типа плавление-кристаллизация, чему и посвящена данная работа.

Связь работы с научными программами, планами, темами. Исследования по работе, выполненной на кафедре «Физика и физическое материаловедение» ГОУ ВПО «ДОННАСА» (г. Макеевка), предусмотрены тематическими планами внутривузовского исследовательского проекта К-2-15-16 «Развитие кластерно-коагуляционной модели неравновесной кристаллизации переохлажденных жидкостей» (ГОУ ВПО «ДОННАСА» МОН ДНР, гос. учет № 0117D000270 от 02.05.2017, 2016-2020 гг.); Межгосударственного конкурсного исследовательского проекта «Разработка и химическая/физическая модификация теплоаккумулирующих материалов на основе физико-химического моделирования фазовых диаграмм двух- и трехкомпонентных смесей» (МОН Республики Казахстан, №0113РК00961, 2013-2015 гг.); проекта «Проведение металлографических исследований» (МОНУ, № 113-01 СНЦСИМ, 2013 г.), разрабатывавшегося совместно с Институтом проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАНУ.

Целью работы является получение данных о теплофизических закономерностях фазовых переходов дифенила, дифенилметана, дифенилэтана, дифенилбензолов и их смесей для использования в качестве теплоаккумулирующих материалов.

Для реализации этой цели в работе ставятся и решаются следующие **задачи**:

- проанализировать современное состояние науки о фазовых превращениях низкомолекулярных органических соединений;
- методами термического анализа провести экспериментальные исследования процессов плавления и кристаллизации таких углеводородов, как дифенил, дифенилметан, дифенилэтан (дибензил), дифенилбензолы (*o*-, *m*- и *p*-терфенилы);
- установить условия, влияющие на снижение переохлаждений, как одной из нежелательных характеристик работоспособности ТАМ;
- провести структурные исследования указанных углеводородов, полученных в разных условиях кристаллизации;
- исследовать переохлаждения сплавов в системах: нафталин–дибензил, дифенил–дибензил, дифенилметан–дифенил, нафталин–дифенилметан и построить неравновесные диаграммы состояния нафталин–дибензил, дифенил–дибензил; установить закономерности изменения тепловых эффектов при плавлении и кристаллизации сплавов в зависимости от состава для выявления ТАМ с улучшенными эксплуатационными характеристиками;
- методами термического анализа построить и проанализировать новую диаграмму состояния системы *o*-терфенил–дибензил для нахождения оптимального состава, удовлетворяющего требованиям к ТАМ;
- изучить особенности плавления и кристаллизации сплавов эвтектических составов: 79.5 масс.% *o*-терфенил–20.5 масс.% нафталин, 57.5 масс.% *o*-терфенил–42.5 масс.% дифенил, 66 масс.% *o*-терфенил–34 масс.% *m*-терфенил для изучения их работоспособности в качестве ТАМ на основе многочисленного термоциклирования;
- провести анализ изменения термодинамических функций (энергии Гиббса, энтальпий и энтропий фазовых переходов, активностей) в зависимости от

температуры и концентрации компонентов при фазовых превращениях; разработать альтернативный вариант расчета размеров зародышей при гомогенной кристаллизации из переохлажденной жидкости;

– проанализировать энергетический КПД работы ТАМ на основании термограмм нагревания и охлаждения; установить условия наиболее эффективного использования НМОС в качестве ТАМ, характеризующие зарядку и разрядку теплового аккумулятора.

Объект исследования – теплофизические характеристики дифенила, дифенилметана, дифенилэтана, дифенилбензолов и их смесей.

Предмет исследования – закономерности плавления и кристаллизации низкомолекулярных органических соединений и их смесей.

Методы исследования: циклический термический анализ (ЦТА), дифференциальный термический анализ (ДТА), методы математической обработки экспериментальных данных, методы оптической микроскопии и рентгенофазового анализа.

Научная новизна полученных результатов исследования:

– впервые для низкомолекулярных органических соединений группы дифенилов методами термического анализа проведены систематические экспериментальные исследования фазовых переходов, которые позволили установить оптимальные температурные режимы эксплуатации ТАМ на их основе с минимальными перегревами и переохлаждениями рабочих тел;

– методами термического анализа для дифенилметана и дифенилбензолов впервые обнаружен быстрый переход от квазиравновесной кристаллизации (КРК) без переохлаждения к неравновесно-взрывной (НРВК) с соответствующими переохлаждениями в зависимости от степени предварительного прогрева жидкой фазы, влияющем на характер разрядки теплового аккумулятора;

– определены метастабильные области с переохлаждениями в системах нафталин–дибензил, дифенил–дибензил и построены неравновесные диаграммы состояния этих систем, на основании которых предложены оптимизированные

составы ТАМ и температурные интервалы зарядки и разрядки ТА с этими веществами;

- по кривым нагревания впервые построена равновесная диаграмма состояния сплавов в системе *o*-терфенил–дибензил; показано, что она образует диаграмму состояния эвтектического типа с эвтектической температурой $T_{\text{э}} \approx 297 \text{ K}$ и составом ~50 масс.% *o*-терфенила и ~50 масс.% дибензила; показано, что при охлаждении расплавов с нормальными скоростями линии неравновесного ликвидуса значительно смещаются относительно линий равновесного ликвидуса;

- разработана схема изменений энергий Гиббса в зависимости от температуры для жидкой, твердой и жидко-твердой фаз, которая позволила показать пути квазиравновесной и неравновесной кристаллизации;

- получены выражения для расчетов изменения энергии Гиббса при кристаллизации, расчетов зародышей критических размеров и работ их образования, активностей, коэффициентов активностей компонентов от их концентрации как на линии равновесного ликвидуса при КРК, так и на линии неравновесного ликвидуса при НРВК, что позволило установить изменение этих параметров при приближении составов в эвтектическим.

На защиту выносятся:

- результаты экспериментальных исследований фазопереходных явлений в дифениле, дифенилметане, дифенилэтане и *o*-, *m*-, *p*-терфенилах, а также в их смесях;

- равновесные и неравновесные диаграммы состояния нафталин-дибензил, дифенил–дибензил, *o*-терфенил–дибензил, как научная основа для разработки способов создания ТАМ;

- трактовка систематизированных результатов исследований на основе кластерно-коагуляционной модели кристаллизации, а также взаимосвязи структуры жидкой и твердой фаз.

Практическое значение. Полученные и систематизированные в работе научные данные о теплофизических закономерностях фазовых переходов в

процессе плавления и кристаллизации дифенила, дифенилметана, дифенилэтана, дифенилбензолов и их смесей составляют основу для разработки рекомендаций по технологиям использования материалов данного типа при конструировании новых поколений теплоаккумулирующих устройств различного функционального назначения с повышенным энергетическим КПД. Полученные и описанные диаграммы состояния нафталин–дибензил, дифенил–дибензил, нафталин–дифенил–дибензил, *o*-терфенил–дибензил с установленными метастабильными областями в этих системах дополняют базы современных фундаментальных и прикладных знаний по вопросам кристаллизации расплавов и перспективны для применения при разработке наукоемких технологий.

Результаты диссертационной работы получили подтвержденное практическое внедрение в инженерных разработках предприятия ООО «ДОНСПЕЦПРОМ», а также использованы при планировании перспективных технологических разработок в ООО «УНИВЕРСАЛ АВТО» по оснащению автотранспортных средств тепловыми аккумуляторами для предпускового прогрева поршневых двигателей внутреннего сгорания.

Результаты диссертационных исследований внедрены в учебный процесс в ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия строительства и архитектуры» в качестве учебного материала по курсу дисциплин «Централизованное теплоснабжение» и «Автономные системы теплоснабжения» образовательной программы подготовки бакалавров по направлению «Теплогазоснабжение и вентиляция». Результаты работы являются составной частью научно-исследовательской темы К-2-15-16 «Развитие кластерно-коагуляционной модели неравновесной кристаллизации переохлажденных жидкостей» (ГОУ ВПО «ДОННАСА» МОН ДНР, гос. учет № 0117D000270 от 02.05.2017, 2016-2020 гг.).

Достоверность результатов работы подтверждается обеспечением соответствующей точности и тарировкой измерительных систем (засвидетельствованной наличием сертификатов проверки приборов), воспроизводимостью результатов экспериментов, использованием современных компьютерных аппаратных и программных средств обработки данных,

удовлетворительным согласованием отдельных тестовых результатов диссертационной работы с результатами других исследователей.

Личный вклад соискателя. Все основные экспериментальные и теоретические результаты исследований получены лично соискателем. Им проведен обзор и анализ литературных данных, осуществлено планирование экспериментов, изготовление образцов, разработаны методики экспериментальных исследований, а также реализована обработка их результатов методами математической статистики и представлено научное обоснование выбора температурных режимов при эксплуатации ТАМ.

В работах [119, 120, 127, 134, 136, 137] автором описаны результаты экспериментальных термографических исследований кристаллизации низкомолекулярных органических соединений ряда дифенилов, в работах [16, 17, 19, 158] проанализированы результаты исследований индивидуальных углеводородов и их смесей на предмет их использования в качестве теплоаккумулирующих материалов, в статье [48] разработана кластерно-коагуляционная модель кристаллизации низкомолекулярных органических соединений на этапах зародышеобразования коагуляции зародышей и последующей равновесной докристаллизации, в [123, 140] проведен анализ различных этапов неравновесной кристаллизации для поиска закономерностей фазовых переходов в различных НМОС, в работах [18, 160] приведены результаты испытаний различных органических веществ и даны рекомендации по эффективному использованию этих веществ в качестве ТАМ, в работах [122, 130] на основании исследований методами термического анализа построены неравновесные диаграммы состояния систем нафталин-дибензил и дифенил-дибензил, в работе [144] теоретически разработан альтернативный вариант расчета критических размеров зародышей кристаллов и показано отличие данного метода от классического, в работе [141] разработана методика нахождения трёх видов температурного гистерезиса по термограммам плавкости веществ, в работе [138] разработана модель, характеризующая динамику изменения кластерной структуры расплавов в процессе равновесной и неравновесно-взрывной кристаллизации, в работе [128] методами геометрической термодинамики

разработаны схемы изменения энергии Гиббса в зависимости от температуры и состава для сплавов эвтектического типа, в работе [118] проведён расчёт кинетических и термодинамических параметров равновесной и неравновесной кристаллизации дибензила, в работе [124] разработана схема путей при различных типах кристаллизации в системе нафталин-дибензил, в работе [121] разработана схема, характеризующая кластерную структуру расплава как выше, так и ниже температуры плавления, в работе [106] автором проанализирована перспективность использования метода циклического анализа как способа изучения фазовых превращений первого рода, в работе [135] экспериментально изучено влияние массы образцов на предкристаллизационные переохлаждения о-терфенила, в работе [125] проведён анализ и сопоставлены переохлаждения в эвтектических сплавах разных смесей, в работе [131] показаны способы построения фазовых диаграмм органических веществ, в работе [145] протермографированы образцы терфенилов и эвтектических смесей на основе данных веществ и показаны расчетные способы определения степени кристалличности веществ, в работе [161] проведена оценка КПД теплового аккумулятора фазового перехода на основании термограмм нагревания-охлаждения и показаны условия повышения КПД.

Апробация результатов диссертации. Основные результаты работы были представлены, доложены и обсуждены на: конференции стран СНГ по росту кристаллов (г. Харьков, 2012г.); XIX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia. Moscow (MITHT), (г. Москва, 2013); III, V, VI, IX международных научных конференциях «Химическая термодинамика и кинетика» (г. Великий Новгород, 2013 г., 2015 г., 2017 г.; г. Тверь, 2016 г., 2019г.); International Conference on thermal analysis and calorimetry in Russia (RTAC-2013, (Saint-Peterburg, 2013) и (RTAC 2016) (Saint-Peterburg, 2016); Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы физико-химического материаловедения» (г. Макеевка, 2013); VIII Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества» (г. Иваново, 2014 г.); XX International Conference on Chemical Thermodynamic in Russia RCCT 2015 (Nizhni Novgorod, 2015);

International conference on thermal analysis and calorimetry in Russia (RTAC 2016) (Saint-Peterburg, 2016); Международной научной конференции «Интеграция, партнерство и инновации в строительной науке и образовании» (г. Москва, 2016 г.); XXI International conference on chemical thermodynamic in Russia (RCCT 2017) (Novosibirsk, 2017); VI Международной научной конференции «Теоретическая и экспериментальная химия» (г. Караганда, 2017); X Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения» (г. Суздаль, 2018 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 30 научных работ, в том числе: в рецензируемых научных изданиях из перечня ВАК ДНР – 6; в рецензируемых научных изданиях из перечня ВАК ДНР, включенных в Международные наукометрические базы – 5; в других изданиях – 19.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, пяти разделов, заключения, общего вывода и списка литературы из 162 наименований. Диссертация изложена на 157 страницах основного текста, включая 86 рисунков (в том числе 9 фотографий), 65 формул и 20 таблиц.

РАЗДЕЛ 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Органические теплоаккумулирующие материалы фазового перехода

Рациональное использование топливно-энергетических ресурсов и создание необходимых условий для перевода экономики республики на энергосберегающий путь развития является одной из приоритетных задач долгосрочной энергетической политики. Сектор теплоснабжения требует разработки мероприятий и технических решений, направленных на повышение надежности, качества и экономичности теплотехнического оборудования. Одним из путей решения этих задач является аккумулирование тепловой энергии. Аккумулирование энергии играет большую роль в энергетике, являясь важной и неотъемлемой составной частью вопроса стабилизации режима тепловых и энергетических сетей, что позволяет сглаживать, как поступление энергии, так и ее потребление [1-4].

Высокая плотность аккумулирования энергии достигается при применении теплоаккумулирующих материалов (ТАМ) с фазовым переходом [1]. Энергоемкость аккумулирования в данном случае определяется величиной теплового эффекта при изменении агрегатного состояния.

Для использования тепловых свойств ТАМ конструируются соответствующие тепловые аккумуляторы (ТА). Аккумуляторы теплоты фазового перехода, например, в строительном деле, в основном, предназначены для обогрева и кондиционирования помещений, при изготовлении панелей для утепления полов и стен и т.п. На рисунке 1.1 приведены схемы установок с гелио-(а) и электроснабжением (б) помещения с фазопереходным тепловым аккумулятором [5-6]. На рисунке 1.1, а показаны следующие обозначения: 1 - фазопереходной аккумулятор; 2 - коллекторное поле для усвоения солнечной энергии; 3 -

электрогенератор (для догрева теплоносителя); 4 - система теплоснабжения; 5, 6 – насосы контура гелиосистемы; 7 - двухходовой клапан; 8 – трехходовой клапан (для регулирования температуры теплоносителя при разрядке аккумулятора). На рисунке 1.1, б указаны: 1 – генератор теплоты (электронагреватель); 2 – аккумулятор теплоты фазового перехода; 3 – потребитель теплоты (панельный радиатор); 4 – трехскоростной циркуляционный насос; 5 – расходомер; 6,7,8 – шаровые краны; 9 – воздушный клапан; 10 – сетчатый фильтр.

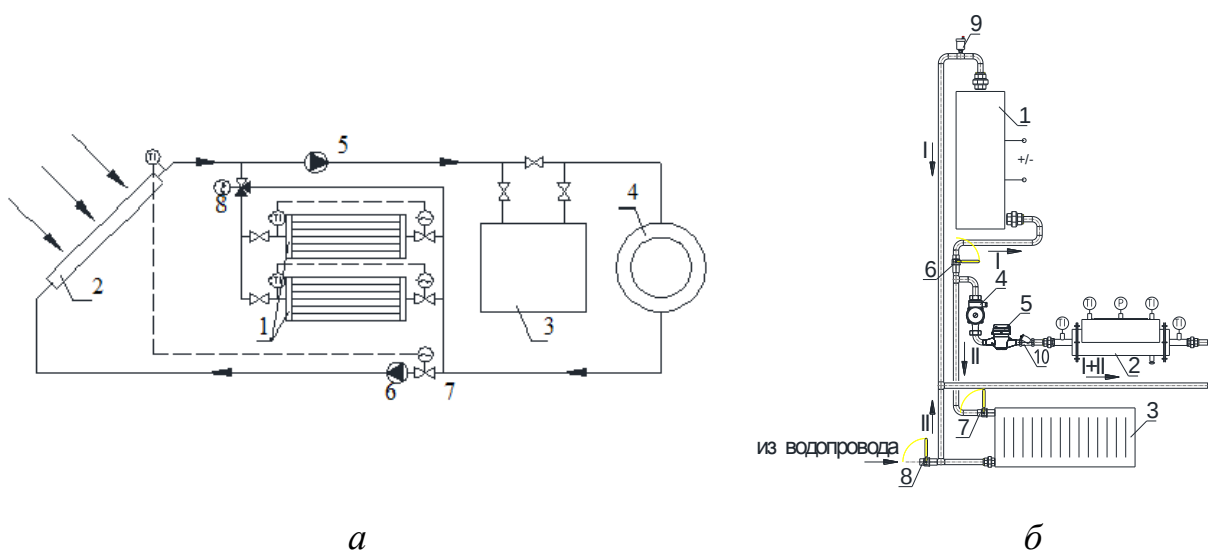


Рисунок 1.1 – Схемы системы гелио-(а) и электроснабжения (б) помещения с фазопереходным тепловым аккумулятором

Классическим примером использования ТАМ является поддержание температуры помещения за счет периодического поглощения и выделения теплоты фазового перехода. Кроме того, ТАМ применяются при изготовлении спецодежды строителям, монтажникам, работникам жилищно-коммунальных служб при работе в суровых зимних условиях.

Еще одним направлением использования ТАМ является разработка различных конструкционных изделий. Так в работе [7] описывается конструкция ТА с ТАМ на основе микрокапсул из полимеров, внутри которых находится вещество (в основном, парафин или глауберова соль), имеющее фазовый переход при температурах, близких к комнатной. Микрокапсулы размером несколько микрон вводятся в состав различных строительных материалов (шпатлевки,

штукатурки, ДСП, ДВП и др.) Эти капсулы обладают высокой прочностью, и поэтому их добавка не требует изменений в технологиях работы со стройматериалами. Избыточная теплота, поглощенная в течение дня, в ночное время высвобождается обратно, что «сглаживает» температурные колебания, создавая сбалансированный микроклимат внутри помещений.

Помимо прочего, ТАМ широко используются при разработке и исследовании систем комбинированного прогрева двигателей внутреннего сгорания (ДВС) с элементами ускоренного прогрева и утилизации теплоты двигателя. Тепловым аккумуляторам фазового перехода для ДВС ставится основная цель – уменьшить затраты топлива и вредных выбросов при поддержании температуры системы охлаждения энергетической установки или транспортного средства при заглушенном двигателе в пределах температур «горячего пуска» при низких температурах окружающего воздуха в реальных условиях эксплуатации [8, 9].

Для успешной работы различных теплоаккумулирующих устройств важны не только конструкционные решения, но и поиск наиболее эффективных веществ, применяемых в качестве ТАМ. В последнее время в теплоаккумулировании не было предложено никаких новых веществ, кроме кристаллогидратов [10-15] и некоторых органических низкомолекулярных соединений, в основном, парафина [6, 16-19]. Однако, эти вещества обладают рядом недостатков, снижающих их эффективное использование в ТА. Наиболее существенным недостатком кристаллогидратов является их инконгруэнтное плавление, при котором твердая фаза при расплавлении преобразуется в водный раствор и осаждающуюся твердую фазу в виде более низкого гидрата той же соли, либо в виде чистой соли. Долговременное же использование парафинов приводит к отложению твердой фазы на стенках теплоаккумулятора, снижающее теплопроводность и эффективность его использования (т.н. «парафиновые отравления»). В этой связи актуальной задачей является поиск новых, ранее не изученных веществ, которые в силу своих энергетических характеристик были бы пригодны для их использования в качестве ТАМ.

Перспективными рабочими телами для тепловых аккумуляторов фазового перехода могут быть материалы на основе органических соединений. Как уже

отмечалось, таковыми являются вещества на основе парафина (либо сам парафин, либо парафин с различными добавками – буроугольного, полиэтиленового воска и др.), некоторые жирные кислоты, (такие как: лауриновая, пальмитиновая, стеариновая и др.) [20, 21]. Помимо перечисленных органических веществ имеется большое число низкомолекулярных органических соединений (НМОС), которые по своим теплофизическим характеристикам и склонностью к фазовым превращениям могут быть использованы как ТАМ. К таковым относятся, например, дифенил и его производные, терфенилы и др. [22-24].

В данной работе дается анализ использования в качестве ТАМ такого класса низкомолекулярных органических соединений на основе дифенила: дифенил, дифенилметан, дифенилэтан, дифенилбензолы и их смеси. В таблице 1.1. приведены основные физические характеристики этих веществ.

Основными требованиями к ТАМ фазового перехода являются:

- высокие значения теплоты плавления и теплоемкостей;
- минимизация перегревов и переохлаждений относительно температуры плавления;
- устойчивость этих параметров к многочисленному термоциклированию в заданном температурном интервале;
- экологическая безопасность и доступность материалов.

В настоящее время для использования ТАМ в теплоаккумулирующих устройствах основные усилия разработчиков направлены на совершенствование конструкций ТА и различных конструкционных изделий. В то же самое время недостаточно внимания уделяется многочисленным особенностям того или иного фазового превращения и их влияния на энергетическую эффективность работы ТА с ТАМ. Редко привлекаются основополагающие положения теории фазовых превращений, в частности, теория кристаллизации расплавов. Практически не используются равновесные и неравновесные диаграммы состояния смесей, термограммы нагрева и охлаждения смесей, структурные исследования ТАМ.

Таблица 1.1 – Физические характеристики низкомолекулярных органических веществ ароматического ряда:
 температура T_L , энтальпия ΔH_{LS} и энтропия ΔS_{LS} плавления, молярная масса M , плотности ρ_S , ρ_L и теплоемкости c_p^S , c_p^L
 твердой и жидкой фаз, межфазное поверхностное натяжение σ_{LS} [25-36]

вещество	M , $\frac{г}{моль}$	ρ_S , $\frac{г}{см^3}$	ρ_L , $\frac{г}{см^3}$	T_L , $К$	ΔH_{LS} , $\frac{кДж}{моль}$	ΔS_{LS} , $\frac{Дж}{моль \cdot К}$	c_p^S , $\frac{Дж}{моль \cdot К}$	c_p^L , $\frac{Дж}{моль \cdot К}$	σ_{LS} , $\frac{мДж}{м^2}$
Нафталин	128.17	1.168	1.145	353.3	18.80	53.2	206.4	229.0	12.4
Дифенил	154.21	1.180	0.990	343.5	18.60	54.1	198.0	217.8	12.8
Дифенилметан	168.23	1.017	1.008	299.0	19.01	63.51	266.1	331.2	-
Дибензил	182.26	1.014	0.900	325.5	23.01	70.9	253.76	320.1	10.27
О-терфенил	230.30	1.019	0.842	329.3	17.19	52.3	274.75	369.05	20.8
М-терфенил	230.30	1.037	0.871	360.5	31.00	85.99	276.22	417.1	23.9
Р-терфенил	230.30	1.261	0.879	485.7	35.40	73.0	278.12	496.0	24.9

1.2. Термодинамические и кинетические аспекты кристаллизации расплавов

Теория кристаллизации расплавов и растворов достаточно хорошо развита; она опирается, в целом, на экспериментальных исследованиях неорганических веществ. НМОС зачастую выступают в этой теории в качестве модельных, в которых не рассматривается связь между параметрами кристаллизации с молекулярным и кристаллическим строением углеводородов. Имеются лишь некоторые работы в этом направлении. Для применения теории кристаллизации для НМОС экспериментальных данных явно не хватает. Недостаточно изучено влияние перегрева жидкой фазы относительно температуры плавления, скоростей охлаждения, многочисленного термоциклирования, массы, времени изотермической обработки расплава в перегретом и переохлажденном состояниях на характер последующей кристаллизации и ее параметры (переохлаждения, время и скорости зародышеобразования и массового затвердевания, степени кристалличности). Для целого ряда смесей ароматических соединений в литературе практически отсутствуют такие фундаментальные сведения, как равновесные и неравновесные диаграммы состояния, их анализ, расчет термодинамических характеристик, параметров зародышеобразования и массовой кристаллизации на основании этих диаграмм. Поэтому изучение особенностей кристаллизации расплавов углеводородов в зависимости от степени перегрева и переохлаждения расплава, скорости охлаждения и выяснение отдельных важных моментов этого сложного процесса имеет важное значение для разработки ТАМ, поскольку условия кристаллизации имеют решающее значение в формировании микро- и макроструктуры кристаллов, определяют их качество и различные физические и химические свойства.

В основе термодинамических представлений о фазовых превращениях первого рода лежит анализ зависимости изобарно-изотермического потенциала G (или свободной энергии Гиббса) от температуры, давления, концентрации и др.

Энергии G_L и G_S , связанные с энтальпией H и энтропией S для жидкой и твердой фаз ($G_L = H_L - TS_L$, $G_S = H_S - TS_S$), не зависят друг от друга.

Движущая сила фазового превращения в расчете на моль вещества определяется разностью

$$\Delta G = \Delta H_{LS} - T \Delta S_{LS}. \quad (1.1)$$

При температуре плавления энтропия плавления $\Delta S_{LS} = \Delta H_{LS}/T_L$, следовательно, ΔG есть функция переохлаждения $\Delta T^- = T_L - T (T < T_L)$. В расчете на массу вещества

$$\Delta G = \rho V \Delta H_{LS} \Delta T^- / T_L, \quad (1.2)$$

где ρ – плотность, V – объем вещества, ΔH_{LS} – энтальпия плавления, Дж/кг.

При образовании идеального гомогенного зародыша кристалла рассматривается выражение [37, 38]

$$\Delta G = -\Delta G_V + \Delta G_F, \quad (1.3)$$

состоящее из объемной ΔG_V (1.2) и поверхностной ΔG_F составляющих.

С учетом того, что для зародыша кубической формы с длиной ребра l объем равен $V=l^3$, а $\Delta G_F = 6\sigma_{LS} l^2$ и при условии $\partial(\Delta G)/\partial l|_{l=l_k} = 0$ получают следующие выражения для работы образования A_k зародыша и его критических размеров l_k

$$A_k = \frac{32\sigma_{LS}^3 T_L^2}{\rho^2 \Delta H_{LS}^2 (\Delta T^-)^2}, \quad (1.4)$$

$$l_k = \frac{4\sigma_{LS} T_L}{\rho \Delta H_{LS} \Delta T^-}. \quad (1.5)$$

Из выражений (1.4) и (1.5) следует, что величины l_k и A_k уменьшаются при увеличении ΔT^- , а зависимость ΔG от размеров зародышей l описывается кривой с максимумом.

Теория зародышеобразования при кристаллизации расплавов была создана в начале прошлого века Гиббсом, Фольмером, Косселем [38-40]. Она основана на предположении, что в результате флуктуации в переохлажденной фазе можно

преодолеть энергетический барьер зародышеобразования, обусловленный формированием поверхности кристалла.

Исходя из этих предположений и теории абсолютных скоростей реакций, Торнбаллом и Фишером [41-43] была выведена классическая формула для скорости зародышеобразования

$$I = \frac{1}{V} \frac{dN}{dt} = I_0 \exp\left(-\frac{\Delta G + \Delta G_\eta}{RT}\right). \quad (1.6)$$

Скорость I показывает, какое число зародышей образуется в секунду из N незакристаллизованных молекул, I_0 – предэкспоненциальный множитель, слабо зависящий от температуры. Первое слагаемое под экспонентой ΔG представляет собой работу образования зародышей, а второй член в экспоненте уравнения (1.6) – свободную энергию активации ΔG_η процессов диффузии кристаллизующегося элемента через границу фаз на небольшое расстояние, $R = 8.31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$.

Для органических веществ, склонных к стеклованию, выражение ΔG_η находят из формулы [44] $\Delta G_\eta = RT(a + b/(T - T_g))$, где a, b – const, T_g – температура стеклования. Важной кинетической характеристикой является массовая кристаллизация и связанная с ней степень кристалличности η , которая зависит от скорости зародышеобразования I , скорости роста зародышей v , степени переохлаждения ΔT^- .

Макроскопическое описание зависимости степени кристалличности η от времени t с учетом инкубационного периода зародышеобразования τ_1 было дано Колмогоровым [45], Джонсоном и Мэлом [46], Аврами [47]. Уравнение Аврами – Колмогорова

$$\eta = 1 - \exp[-Z(t - \tau_1)^n], \quad (1.7)$$

где Z – константа кристаллизации, n – показатель Аврами.

Данная зависимость позволяет вычислять относительную долю η закристаллизованного объема V_x по отношению ко всему объему V вещества:

$$\eta = V_x / V. \quad (1.8)$$

Константа кристаллизации Z связана со скоростью зародышеобразования I и скоростью роста зародышей v . Например, для кубических зародышей $Z = Iv^3$. Показатель Аврами n характеризует морфологию кристаллов и тип кристаллизации [48].

На рисунке 1.2 показана зависимость энергии Гиббса для кристалла G_S и расплава G_L от температуры T [41]. Кривые G_L и G_S пересекаются в точке b . В этом случае $G_L = G_S$ ($\Delta G = 0$). Это означает, что система расплав-кристалл находится в термодинамическом равновесии, при котором фазового превращения как в одну, так и в другую стороны, не должно происходить. Кристаллическая и жидкая фазы находятся в равновесии лишь при T_L . Такой фазовый переход, происходящий в точке T_L без переохлаждения ($\Delta T^- = 0$) считается равновесным. В данном случае при охлаждении расплава кривая $G(T)$ будет идти по пути abf . С изменением температуры в ту или иную сторону от T_L разность энергий Гиббса $\Delta G = G_L - G_S$ меняет знак. При $T > T_L$, $\Delta G > 0$ устойчива жидкая фаза, а при $T < T_L$, $\Delta G < 0$ стабильна твердая фаза.

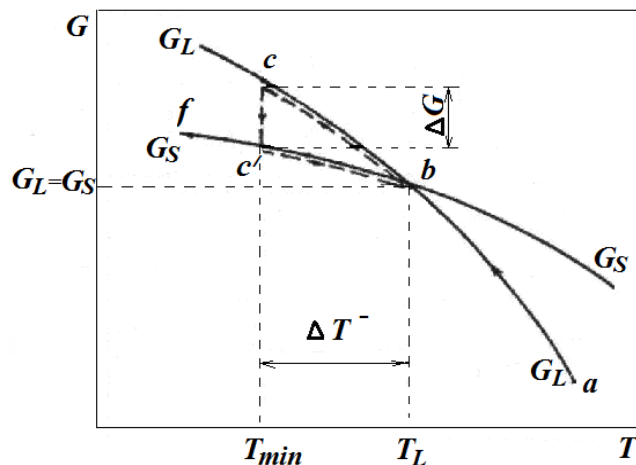


Рисунок 1.2 – Зависимость энергий Гиббса G_S и G_L от температуры T для твердой и жидкой фаз

Равновесной, а вернее квазиравновесной кристаллизацией принято называть процесс перехода жидкой фазы в твердую при очень малых скоростях

охлаждения. В определенных условиях для тех же веществ могут наблюдаться отклонения от указанных равновесий. Если скорость охлаждения расплава превышает скорость происходящих при кристаллизации изменений количеств и состава жидкой и твердой фаз, то равновесие в системе существенно нарушается [46, 47, 49], а кристаллизация происходит при определенном переохлаждении. В этом случае (т.е. при неравновесной кристаллизации) энергия Гиббса G по мере охлаждения расплава будет меняться по пути $acbf$, либо $acc'bf$. Область температур от T_L до начала кристаллизации T_{min} назовем предкристаллизационным физическим переохлаждением $\Delta T^- = T_L - T_{min}$, а состояние жидкости метастабильным. Как видно из рисунка 1.2, движущей силой фазового перехода есть разность энергий Гиббса, которая является функцией переохлаждения $\Delta G = f(\Delta T^-)$ при кристаллизации. Для изучения величин переохлаждения ΔT^- и кинетики кристаллизации расплавов наиболее распространенными являются термические методы [50, 51].

Следует отметить, что классическая теория кристаллизации нашла экспериментальное подтверждение при исследовании целого ряда неорганических и органических веществ [37, 44, 48, 52]. Тем не менее, многие вопросы зарождения и массовой кристаллизации остаются открытыми, в особенности вопрос о механизмах формирования кристаллов НМОС из переохлажденных расплавов, носящих зачастую взрывной характер. Это связано с тем, что органические вещества, в основном, используются в качестве модельных объектов при изучении общих вопросов кристаллизации [28, 53], не вдаваясь в подробности молекулярной и кристаллической структуры самих углеводородов.

В настоящее время довольно успешно развивается т.н. кластерно-коагуляционная модель кристаллизации переохлажденных жидкостей [54-55]. Данная модель увязывает кластерное строение расплава вблизи температуры плавления с дальнейшим ходом кристаллизации при охлаждении, которое включает в себя этапы зародышеобразования за инкубационный период τ_1 , коагуляции зародышей за время τ_2 и докристаллизации оставшейся части расплава за время τ_3 . К первому и третьему этапам применены основные положения теории

зародышеобразования и массовой кристаллизации в виде уравнения (1.7), а ко второму этапу адаптированы некоторые положения теории коагуляции Смолуховского [56].

1.3. Влияние термической предыстории расплавов углеводородов и других факторов на их кристаллизацию

Термическая предыстория включает в себя перегрев расплава относительно температуры плавления, изотермическую выдержку расплавов, скорость охлаждения и т.д. В литературе имеются многочисленные экспериментальные исследования, указывающие на то, что термическая предыстория расплавов существенно влияет на кинетические параметры кристаллизации, предкристаллизационные переохлаждения, тип кристаллизации, структуру и свойства твердой фазы [53, 55, 57, 58] и др. Эти исследования, в основном, относятся к неорганическим веществам. Достигнуты значительные успехи и при изучении кинетики кристаллизации и структуры кристаллов высокомолекулярных органических соединений (полиэтилен, нейлон, полипропилен, полистирол, полиоксиэтилен, полиэтилентерефтолат и др.) [44, 59]. НМОС изучены в этом плане в значительно меньшей степени, а выбор материалов для изучения их кристаллизации носят зачастую выборочный, случайный характер.

Перечислим некоторые литературные сведения по кристаллизации НМОС. В монографии Данилова В.И. [53] представлены многочисленные исследования влияния термической предыстории расплавов на степень переохлаждения и кинетику кристаллизации салолла, гидрохинона, маннита, ортохлорнитробензола, пиперонала, пальметиновой кислоты, парадихлорбензола и др, которые, в основном, использовались в качестве модельных. Кроме того, можно указать ряд работ, например [60-62], в которых изучалась кристаллизация таких веществ, как сукцинонитрил, дифениламин, азобензол, парадихлорбензол, трихлоруксусная кислота, бетол, глицерин, циклогексанол, парадибромбензол и др. Следует

отметить, что в этих работах не представлено ни одной термограммы, без которых невозможно анализировать кинетические параметры кристаллизации. Из перечня этих углеводородов не видна закономерность в молекулярном строении при переходе от одного углеводорода к другому.

В последнее время появилась целая серия работ по изучению влияния предыстории расплавов НМОС на предкристаллизационные переохлаждения и характер кристаллизации [57, 63, 64], проводившихся на кафедре физики и физического материаловедения Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Например, в работах [65-71] у бензола, фенола, пирогаллола, α -нафтола, бензойной кислоты, нафталина, дифенила, антрацена, пирокатехина, резорцина, гидрохинона отмечен переход от квазиравновесной кристаллизации (КРК) к неравновесно-взрывной (НРВК) в зависимости от степени перегревов расплавов. Установлено, что на средние значения переохлаждений практически не влияли масса образцов от 10 мг до нескольких грамм, скорости охлаждения от 0.001 до 1.0 K/c, ни число термоциклов, ни величины высоких прогревов жидкой фазы.

Аналогичные закономерности в характере кристаллизации были установлены при исследовании паразамещенных производных в ряду двудерных фенолов в зависимости от строения молекул при переходе от одного изомера к другому: *o*-диоксибензол ($C_6H_4(OH)_{2-1,2}$) к *m*-диоксибензолу ($C_6H_4(OH)_{2-1,3}$) и к *p*-диоксибензолу ($C_6H_4(OH)_{2-1,4}$) [63, 64].

Кроме того, в этих работах методами оптической микроскопии и рентгеноструктурного анализа было установлено, что тип кристаллизации влияет на структуру и свойства соответствующих кристаллов.

В этой связи представляет интерес изучение подобных закономерностей на других углеводородах в ряду: дифенил (C_6H_5)₂ → дифенилметан $CH_2(C_6H_5)_2$ → дифенилэтан $(CH_2)_2(C_6H_5)_2$ и в ряду терфенилов: *o*-дифенилбензол ($C_6H_4(C_6H_5)_{2-1,2}$) → *m*-дифенилбензол ($C_6H_4(C_6H_5)_{2-1,3}$) → *p*-дифенилбензол ($C_6H_4(C_6H_5)_{2-1,4}$) в одинаковых условиях эксперимента.

Что касается веществ, выбранных в качестве исследуемых в данной диссертации (дифенил, дифенилметан, дифенилэтан, орто-дифенилбензол, мета-дифенилбензол, пара-дифенилбензол), то сведения по их кристаллизации достаточно скудны. Имеются некоторые данные по кристаллизации дифенила [64], а для дифенилметана и дифенилэтана практически отсутствует такая информация.

Для изомеров дифенилбензола (терфенила) информации по кинетике кристаллизации при охлаждении практически нет. Приводятся лишь отдельные данные по их кристаллизации из стеклообразного состояния. Так, например, в работах [72-80] изучалась кинетика кристаллизации *o*-терфенила при нагревании от температуры стеклования ($T_g=243\text{ K}$) до температуры плавления ($T_L=330\text{ K}$). Интерес к подобным исследованиям вызван тем, что *o*-терфенил используется для изготовления органических стекол, которые в указанном интервале температур склонны к расстекловыванию и образованию частнокристаллического состояния. По *m*-терфенилу известно лишь, что при кристаллизации из расплава образуются моноклинные кристаллы в форме игл [81]. По *p*-терфенилу имеются некоторые сведения по росту монокристаллов [82-84] и изучению их структуры [85, 86] и свойств [87-91].

Для дальнейшего развития теории зародышеобразования и массовой кристаллизации применительно к НМОС необходимо расширение класса исследуемых веществ в особенности с учетом определенной схожести и последовательности молекулярного и кристаллического строения.

1.4. Физические характеристики в ряду: дифенил $\rightarrow$ дифенилметан $\rightarrow$ дифенилэтан и изомеров дифенилбензола: *o*- $\rightarrow$ *m*- $\rightarrow$ *p*- терфенилов

Основными фигурантами в данной работе являются индивидуальные химические соединения, представляющие класс двуйдерных углеводородов ароматического ряда: конденсированный (нафталин), неконденсированный (дифенил), углеводороды с бензольными ядрами, связанными посредством

углеродных атомов, не входящих в цикл (дифенилметан, дибензил (1,2-дифенилэтан)) и изомеры дифенилбензола (*o*-терфенил, *m*-терфенил, *p*-терфенил). Для трактовки тех или иных эффектов при плавлении и кристаллизации данных веществ и их смесей необходим банк физико-химических характеристик и свойств низкомолекулярных органических соединений.

В таблицах 1.1 и 1.2 приведены основные физические и структурные характеристики молекул и кристаллов этих веществ. Ниже описываются некоторые особенности строения молекул и кристаллов двуйдерных соединений ароматического ряда.

Нафталин ($C_{10}H_8$) является простейшим представителем ароматических соединений с конденсированными ядрами. На рисунке 1.3 показано строение молекулы нафталина, а на рисунке 1.4 - структура нафталина в проекции (*a*) и в объеме (*б*).

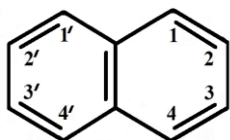
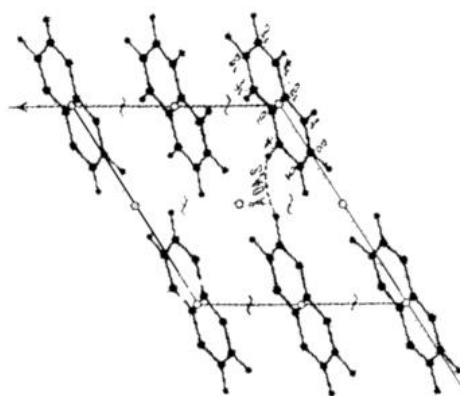
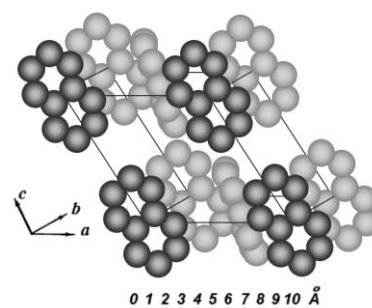


Рисунок 1.3 –
Структура молекул
нафталина



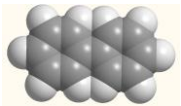
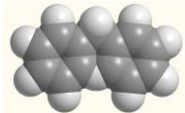
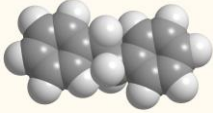
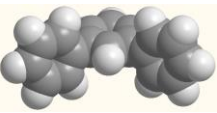
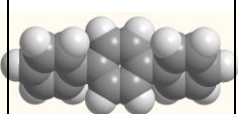
a



б

Рисунок 1.4 – Структура нафталина в проекции (*a*) и
в объеме (*б*)

Таблица 1.2 – Кристаллографические параметры низкомолекулярных органических соединений [75, 81, 85, 92, 93]

Вещество	Модель молекулы по Бриггсу	Тип кристаллической решетки	Параметры решетки, Å	Объем элементарной ячейки, Å ³	$\frac{\Delta V_k}{V_k}$
Нафталин $C_{10}H_8$		Моноклинная	$a = 8.23;$ $b = 6.00;$ $c = 8.66;$ $\beta = 122^\circ 55'$	360.46	0.17
Дифенил $C_{12}H_{10}$		Моноклинная	$a = 8.11$ $b = 5.67$ $c = 9.57$ $\beta = 94^\circ 34'$	438.80	0.12
Дифенил-метан $C_{13}H_{12}$		Моноклинная	$a = 8.95$ $b = 6.62$ $c = 20.50$ $\beta = 120^\circ$	1051.88	0.13
Дибензил $C_{14}H_{14}$		Моноклинная	$a = 12.77;$ $b = 6.12;$ $c = 7.70;$ $\beta = 116^\circ$	540.87	0.11
О-терфенил $C_{18}H_{14-1,2}$		Ромбическая	$a = 18.64$ $b = 6.04$ $c = 11.80$	1328.51	0.18
М-терфенил $C_{18}H_{14-1,3}$		Моноклинная	$a = 24.66$ $b = 7.63$ $c = 14.08$ $\beta = 105^\circ 46'$	2553.38	0.17
Р-терфенил $C_{18}H_{14-1,4}$		Моноклинная	$a = 8.08$ $b = 5.60$ $c = 13.59$ $\beta = 91^\circ 55'$	614.69	0.31

Молекула **дифенила** ($C_{12}H_{10}$) показана на рисунке 1.5 *а*, а на рисунке 1.5 *б* - проекция кристаллической решетки дифенила.

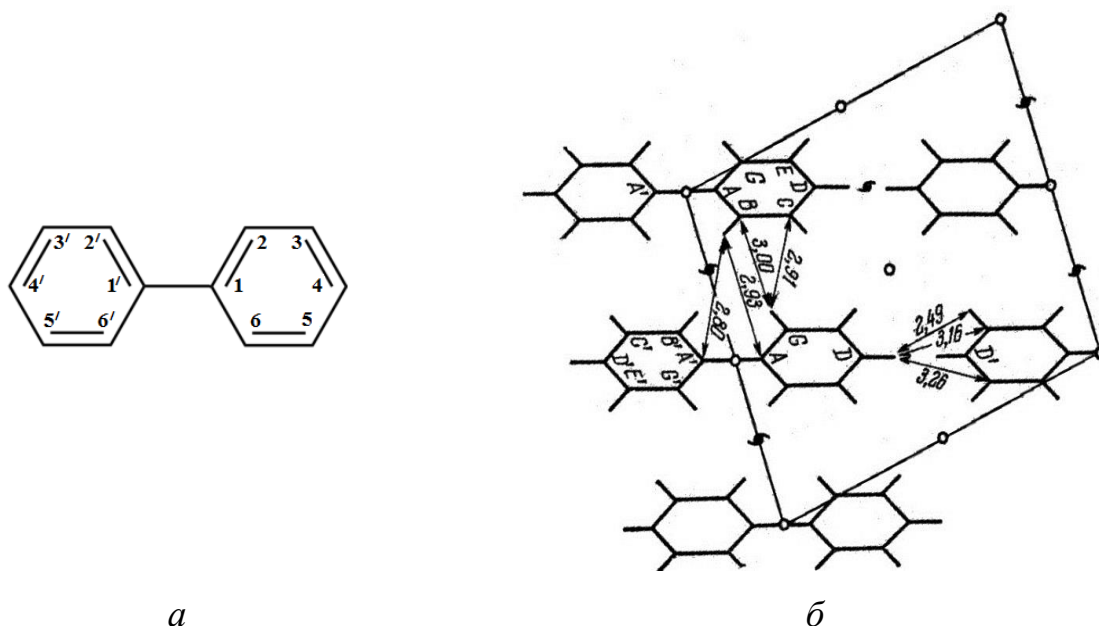


Рисунок 1.5 – Структура молекулы (*а*) и проекция кристаллической решетки дифенила (*б*)

Дифенилметан ($C_{13}H_{12}$) – органическое соединение класса углеводородов, производное метана, в молекуле которого два атома водорода заменены на фенильные группы. Дифенилметан благодаря наличию метиленовой группы и бензольных колец обладает свойствами как алифатических, так и ароматических соединений. Молекула данного углеводорода представлена на рисунке 1.6.

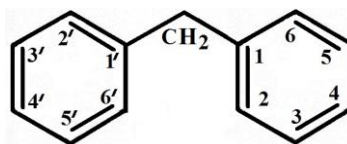


Рисунок 1.6 – Молекула дифенилметана $C_6H_5-CH_2-C_6H_5$

1,2 – дифенилэтан ($C_{14}H_{14}$) – представитель многоядерных углеводородов, в молекуле которого бензольные ядра связаны цепью углеродных атомов. Это вещество иначе называют **дибензилом**, т.к в нем соединены два бензольных радикала (рисунок 1.7).

В твердом состоянии молекулы дибензила образуют моноклинную решётку с параметрами, представленными в таблице 1.2 (рисунок 1.8).

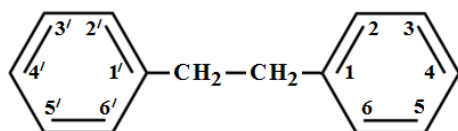


Рисунок 1.7 – Молекула дибензила $C_6H_5-CH_2-CH_2-C_6H_5$

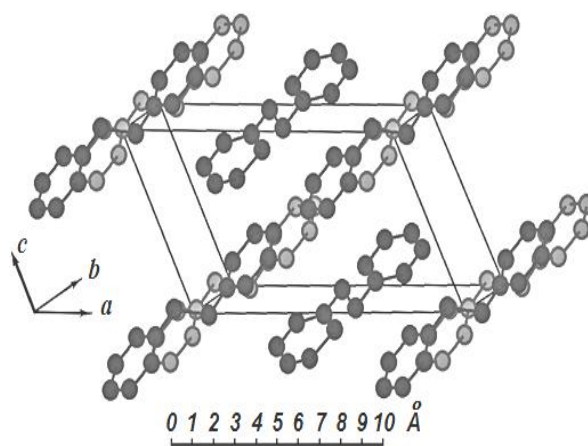


Рисунок 1.8 – Пространственное расположение молекул в элементарной ячейке дибензила [92]

Терфенилы. Терфенил (дифенилбензол) имеет три изомера: орто-дифенилбензол, мета-дифенилбензол и пара-дифенилбензол. Жидкие терфенилы и их смеси используются в качестве охлаждающих агентов и в качестве замедлителей в ядерных реакторах. Это связано с тем, что они имеют относительно невысокие температуры плавления и достаточно высокие температуры кипения, а также обладают устойчивостью к термодиструкции в этом интервале температур и к окислению на воздухе [94].

Взаимных превращений изомеров терфенилов друг в друга в нормальных условиях не обнаружено. Лишь при длительном кипячении в бензоле при наличии катализаторов терфенилы могут взаимно изомеризоваться по схеме *o*-терфенил $\rightarrow$ *m*-терфенил $\rightarrow$ *p*-терфенил [95].

***O*-терфенил ($C_{18}H_{14}$) – 1,2 дифенилбензол.** Фенильные группы в молекуле $C_6H_5-C_6H_4-C_6H_5$ *o*-терфенила связаны друг с другом в положениях 1,2 от центрального ядра с длиной связи между этими группами 1.483 Å (рисунок 1.9).

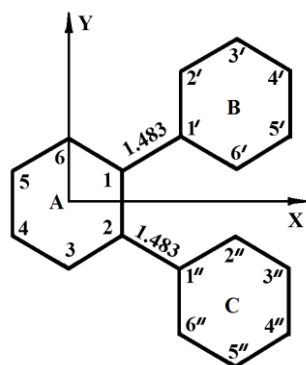


Рисунок 1.9 – Структура молекулы $C_6H_4(C_6H_5)_2$ – 1,2 *o*-терфенила [96]

Согласно данным рентгеноструктурного и нейтронографического анализов [97] кристаллы *o*-терфенила имеют ромбическую сингонию с параметрами приведенными в таблице 1.2. В узлах решетки располагаются молекулы $C_6H_4(C_6H_5)_2$ -1,2, у которых фенильные кольца (*B*, *C*) повернуты по отношению к плоскости центрального кольца (*A*) на 42.1 и 62.1° .

***M*-терфенил ($C_{18}H_{14}$) – 1,3-дифенилбензол.** На рисунке 1.10 приведена проекция молекулы $C_6H_4(C_6H_5)_2$ -1,3 *m*-терфенила на плоскость Y-X. Фенильные группы связаны друг с другом в положениях 1,3 от центрального ядра. Длины связей между фенильными группами равны $1.490 \text{ \AA}$.

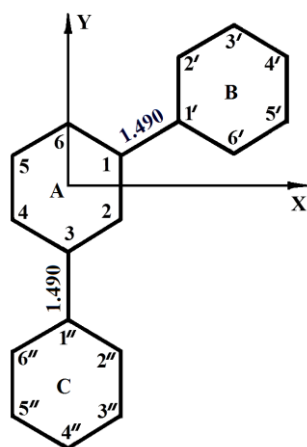


Рисунок 1.10 – Структура молекулы $C_6H_4(C_6H_5)_2$ – 1,3 *m*-терфенила

M-терфенил образует три модификации - α , β , γ . Устойчивая α -модификация (моноклинная) получается при кристаллизации из расплава или раствора. А две остальные модификации образуются в результате полиморфных превращений при низких температурах [81].

***P*-терфенил ($C_{18}H_{14}$) - 1,4-дифенилбензол.** На рисунке 1.11 приведена проекция молекулы $C_6H_4(C_6H_5)_2$ -1,4 *p*-терфенила на плоскость Y-X. Фенильные группы *B* и *C* связаны друг с другом в положениях 1,4 от центрального ядра *A*. Показаны длины связей между фенильными группами, они равны 1.494 Å.

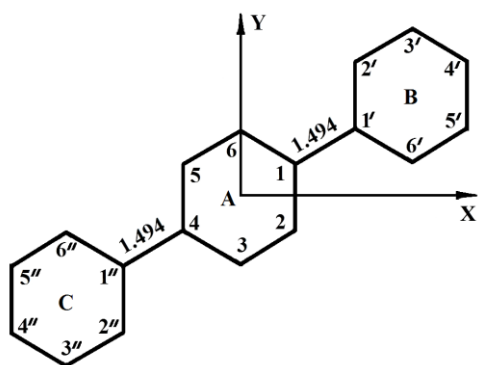


Рисунок 1.11 – Структура молекулы $C_6H_4(C_6H_5)_2$ -1,4 *p*-терфенила

1.5. Диаграммы состояния как основа изучения особенностей плавления и кристаллизации сплавов

На основе соответствующих диаграмм состояния на практике используются методы фракционирования для выделения углеводородов (например, нафталина, дифенила), их отделения от неароматических составляющих, для глубокой очистки [52]. Для этого твердую фазу медленно нагревают, при этом часть кристаллической фазы (низкотемпературная компонента) плавится и переходит в жидкое состояние, которое отделяется от кристаллов и стекает. Оставшаяся кристаллическая фаза (высокотемпературная фаза) при нагреве плавится и отводится в качестве конечного продукта.

Фракционирование тесно связано с типом диаграмм состояния углеводородов, с их термической предысторией, условиями кристаллизации и пр. Возможное разделение при фракционировании определяется видом диаграмм состояния.

Равновесный коэффициент разделения находится по уравнению

$$K = X_K \cdot (1 - X_M) / X_M \cdot (1 - X_K), \quad (1.9)$$

противоречивые данные по составам эвтектик, их температурам и виду диаграмм состояния для одних и тех же бинарных систем. Например, для системы *о*-терфенил (*о*-Т) – дифенил (Д) приводится эвтектический состав 57.5 мол.% *о*-Т–29.5 мол.% Д с эвтектической температурой $T_{\text{э}}=29.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ [94], а по другим данным 60 мол.% *о*-Т–40 мол.% Д и $T_{\text{э}}=23\text{ }^{\circ}\text{C}$ [98]. Для этой же системы в одном случае указывается на частичную растворимость компонентов друг в друге, а другом – отсутствие взаимной растворимости.

При построении неравновесных диаграмм состояния учитывается смещение границ, разделяющих различные фазовые состояния, по сравнению с их положением на равновесных диаграммах [100-101]. Эти смещения, в основном, определяются методами термического анализа по кривым охлаждения.

Определение понятий «неравновесная кристаллизация», «метастабильное фазовое равновесие», «неравновесная диаграмма» относят прежде всего к сплавам. Неравновесная кристаллизация происходит в условиях ограниченной диффузии в твердой фазе или одновременно в твердой и жидкой фазах. За счет чего при графическом изображении диаграмм состояния происходит смещение линии ликвидуса и солидуса. Таким образом, строятся неравновесные диаграммы [100-102]. В основном, это линии солидуса, эвтектические и другие точки.

Метастабильное фазовое равновесие подчиняется тем же термодинамическим правилам, которые действуют в случае стабильного равновесия. В частности, температуры и химические потенциалы всех фаз системы при равновесии должны быть равны. Метастабильные диаграммы состояния не содержат каких-либо необычных деталей, за исключением областей вблизи границ метастабильности, где перестает существовать барьер зародышеобразования. На смещение линий ликвидуса и солидуса могут влиять скорость охлаждения расплава, его термическая предыстория, кривизна поверхности раздела фаз, давление и др.

Вместе с тем в определении понятий «неравновесная» кристаллизация и «метастабильная диаграмма» ничего не говорится о наличии предкристаллизационных переохлаждений в сплавах (наподобие таковых у

чистых веществ) относительно температур ликвидуса, вызывающих спонтанную кристаллизацию. По определению равновесная кристаллизация начинается при температуре ликвидуса T_L и заканчивается при температуре солидуса T_S . Спонтанная же кристаллизация не начинается при температуре ликвидуса T_L – она начинается при температурах T_{min} значительно ниже T_L . Т.е. для такого вида кристаллизации необходимо переохлаждение $\Delta T^- = T_L - T_{min}$.

Нанесение точек T_{min} на диаграмму для всех сплавов позволяет построить неравновесную диаграмму состояния с границами метастабильности во всем концентрационном интервале. Подобные метастабильные границы начала самопроизвольной кристаллизации относительно линий ликвидуса для смесей (НМОС) практически отсутствуют. Такие диаграммы состояния начали строить для органических соединений наши сотрудники [63, 64]. В качестве примера на рисунке 1.14 а приведена диаграмма состояния дифенил–нафталин [103], построенная на основании кривых охлаждения (рисунок 1.14 б) некоторых сплавов, характеризующих принцип построения метастабильных диаграмм по соответствующим переохлаждениям. Линии ликвидуса соответствуют равновесной кристаллизации сплавов. Пунктирная линия построена по минимальным точкам в области переохлаждения сплавов на момент начала кристаллизации. Эта линия фактически является границей метастабильности сплавов в системе дифенил–нафталин.

Аналогичные диаграммы были построены для систем бензол–нафталин [104], резорцин–пирокатехин, пирокатехин–гидрохинон, резорцин–гидрохинон [64], бензойная кислота–нафталин [63].

Анализ кривых охлаждения сплавов с переохлаждениями, получаемых методами термического анализа, лежит в основе построения неравновесных диаграмм состояния и для веществ, исследуемых в данной диссертации, поскольку подобные диаграммы для этих двудерных соединений в литературе отсутствуют.

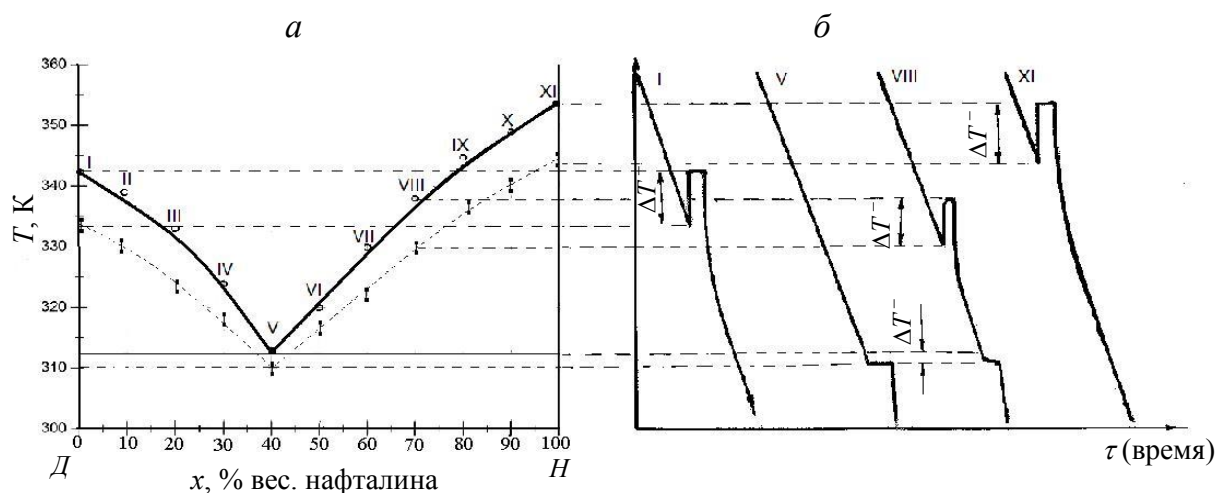


Рисунок 1.14 – Диаграмма состояния дифенил – нафталин (а) и термограммы плавкости (б): для дифенила (I), нафталина (XI), эвтектической смеси V и заэвтектического состава VIII

Выводы к разделу 1

1. Проведен литературный обзор по проблемам использования НМОС в качестве ТАМ. Обоснован выбор для экспериментальных исследований следующих углеводородов по схожести молекулярного строения:

- нафталин, дифенил, дифенилметан, дифенилэтан;
- изомеры дифенилбензолов (*o*-, *m*-, *p*-терфенилы);
- бинарные сплавы указанных углеводородов.

2. Проанализировано современное состояние термодинамики и кинетики кристаллизации низкомолекулярных органических соединений. Отмечено, что, несмотря на многочисленные исследования в этой области, теория и практика как квазиравновесной, так и неравновесной кристаллизации ароматических соединений и их смесей недостаточно изучена и требует дальнейшего развития.

3. Дан обзор теплофизических особенностей плавления и кристаллизации, а также структуры и свойств нафталина, дифенила, дифенилметана, дифенилэтана и изомеров терфенила на предмет их использования в качестве ТАМ.

4. На основании критического обзора литературы сформулированы цель и основные задачи работы, приведенные во введении.

Основные положения данного раздела отражены в публикациях [16-19, 48].

РАЗДЕЛ 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

2.1. Материалы для исследования и подготовка образцов

В работе были исследованы органические соединения: дифенил, дифенилметан, дифенилэтан (дибензил), нафталин, *o*-терфенил, *m*-терфенил, *p*-терфенил, а так же смеси в системах нафталин–дибензил, дифенил–дибензил, нафталин–дифенилметан, дифенилметан–дифенил, *o*-терфенил–дибензил, *o*-терфенил–нафталин, *o*-терфенил–дифенил, *o*-терфенил–*m*-терфенил.

Исходные вещества были либо особой чистоты ОСЧ (99.9%), либо чистые для анализа ЧДА (99.7%) разной поставки марки Merck KGaA. Кроме того, исследуемые углеводороды дополнительно очищались методом перекристаллизации. Эксперименты показали, что температуры плавления и величины переохлаждений, как для образцов, не подвергнутых дополнительной очистке, так и для очищенных образцов практически не меняются. Разница между переохлаждениями для фирменных и дополнительно очищенных углеводородов составляет $\pm 0.5^\circ\text{K}$.

Исследуемые вещества помещали в герметично закрытые стеклянные ампулы объемом 2 мл. Спай термопары через «горлышко» ампул помещали непосредственно в исследуемый образец. Сплавы готовили по стандартной методике [105]. Бинарные смеси готовили путем перетирки в алундовой ступке, заранее отоженной при 250°C в течение 3 часов, и их тщательном перемешивании. После этого сплавы плавил на $\sim 20^\circ$ выше температуры плавления высокотемпературной модификации и перемешивали в жидком состоянии.

Эксперименты проводились на образцах массами от 0.01 до 1.5 г. Массу образцов определяли либо на аналитических весах Waga torsyjna-wt (typ prlt T5), либо с помощью электронных весов ВЛКТ-500г-М.

Скорости нагревания и охлаждения образцов при термоциклировании, в основном, лежали в пределах 0.08-0.10 К/с.

Выбор этих масс и скоростей охлаждения обусловлен тем, что при изучении их влияния на кристаллизацию величины переохлаждений практически не менялись [63, 64].

2.2. Метод циклического термического анализа (ЦТА)

При исследовании кинетики фазовых превращений в наших работах, в основном, были использованы циклический термический анализ (ЦТА) [106], дифференциальный термический анализ (ДТА) [50, 51, 105], а также способ совмещенного метода ЦТА и ДТА [107].

В изучении фазовых превращений особое место занимают периодические процессы или термоциклы, обеспечивающие многократное повторение эксперимента в одних и тех же условиях. Подобным методом как раз и является метод ЦТА. В методе ЦТА источником информации является целая группа параметров, характеризующих процессы плавления, кинетику кристаллизации переохлажденных расплавов. Такими параметрами являются:

T_L – температура плавления чистого компонента (либо температура ликвидуса для сплава);

T_S – температура квазиравновесной кристаллизации (либо температура солидуса для сплава);

ΔT^+ – величина перегрева жидкой фазы относительно температуры плавления T_L ($\Delta T^+ = T - T_L$, где $T > T_L$);

T_k^+ – температура структурных перестроек в жидкой фазе;

ΔT_k^+ – «критический» перегрев расплава относительно температуры плавления ($\Delta T_k^+ = T_k^+ - T_L$);

T_{min} – граница метастабильности или минимальная температура, при которой начинается самопроизвольная кристаллизация;

ΔT_{ϕ}^{-} – степень предкристаллизационного переохлаждения
 $(\Delta T_{\phi}^{-} = \Delta T_L^{-} = T_L - T_{min})$;

ΔT_B^{-} – «видимое» переохлаждение ($\Delta T_B^{-} = T_x - T_{min}$, где $T_{min} < T_x < T_L$);

ΔT_{LS} – разница между температурой плавления и температурой квазиравновесной кристаллизации ($\Delta T_{LS} = T_L - T_S$);

ΔT_L^{-} , ΔT_S^{-} – переохлаждения относительно линий ликвидуса и солидуса для бинарных систем ($\Delta T_L^{-} = T_L - T_{min}$, $\Delta T_S^{-} = T_S - T$, $T < T_S$);

ΔH_{LS} – энтальпия плавления;

ΔH_{SL} – энтальпия кристаллизации;

τ_L и v_L – время и скорость плавления;

τ_S и v_S – время и скорость кристаллизации;

τ_1 – время пребывания расплава в переохлажденном состоянии (инкубационный период зарождения новой фазы);

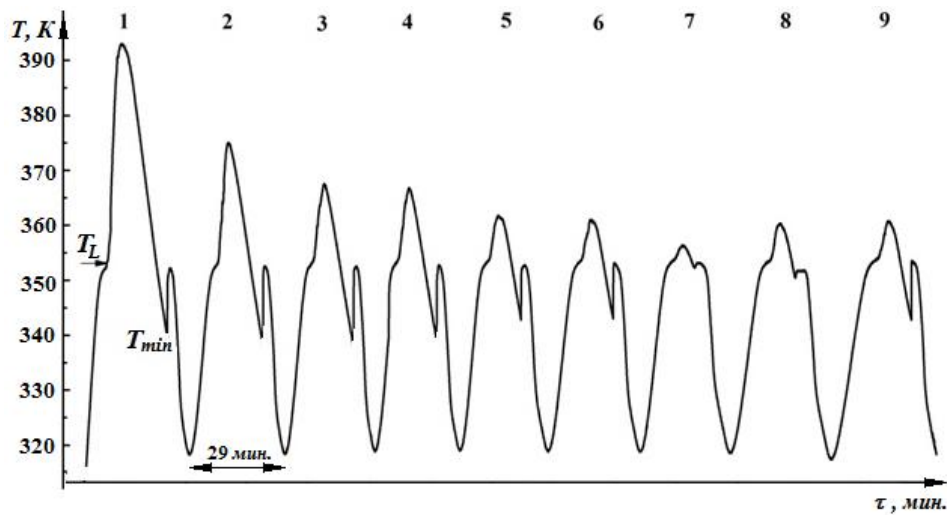
τ_2 – время быстрого подъёма температуры от T_{min} при «взрывной» кристаллизации;

τ_3 – время изотермического дозатвердевания расплава после коагуляции зародышей;

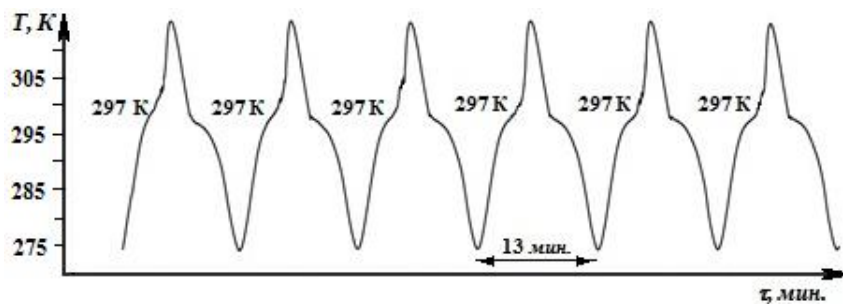
$v_{нагр}$, $v_{охл}$ – скорости нагрева и охлаждения.

Термоциклирование производили в определенном интервале температур, включающем тот или иной фазовый переход. При этом нижняя граница термоциклов $T_{нижн}^{-} < T_L$ поддерживалась постоянной, а верхняя граница повышалась либо понижалась относительно предыдущего цикла (рисунок 2.1 а).

Достоверность получаемых результатов методом ЦТА подтверждается их воспроизводимостью от цикла к циклу (рисунок 2.1 б).



а



б

Рисунок 2.1 – Циклические термограммы, характеризующие влияние перегрева расплава на переохлаждения (а) на примере нафталина и воспроизводимость тепловых эффектов (б) эвтектического сплава 50 масс.% о-терфенила-50масс.% дибензила

Установка циклического термического анализа. Установка предназначена для прямого измерения температуры в зависимости от времени методом ЦТА. Кроме того, данная установка позволяет использовать метод ДТА и одновременно совмещать методы ЦТА и ДТА (рисунки 2.2-2.3).

Схема установки. Структурная схема установки для циклического термического анализа, изображена на рисунке 2.2. Она состоит из следующих функционально связанных между собой частей и систем, а именно - измерительной системы, системы стабилизации напряжения питания и системы управления.

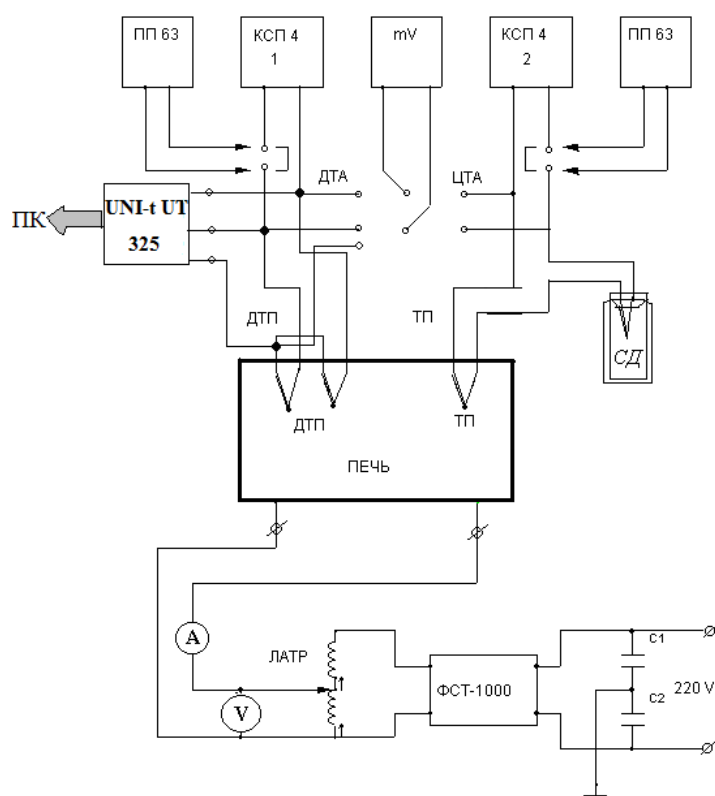


Рисунок 2.2 – Схема установки для термографирования вещества методами ЦТА и ДТА

Измерительная система включает в себя термопары ТП, универсальный вольтметр В7-23, потенциометр постоянного тока ПП-63, автоматические самопишущие потенциометры КСП-4 со шкалой на 1, 2 и 5 мВ или температуру записывали с помощью цифрового двухканального термоизмерителя UNI-t UT 325 через интерфейс RS 232 на персональный компьютер ПК (рисунок 2.3). Максимальная приборная погрешность измерения температуры составляла 0.5 К, а измерения энтальпии фазовых превращений $1.5 \div 2.0$ кДж/кг. Чувствительность приборов при регистрации температуры составляла ~ 0.25 –0.35 К, т.к. средняя флуктуация температуры не превышала значение в 0.25 К в диапазоне от 20 до 120 °С, а дрейф температуры не превышал 0.35 К в течение нескольких часов. По аналогичной схеме определялась чувствительность тепловых эффектов ($0.2 \div 0.4$ кДж/кг), измеряемых методом ДТА.



Рисунок 2.3 – Экспериментальная установка для термографирования вещества методом термического анализа

Термопары. При исследовании различных веществ применялись хромель-алюмелевые и хромель-копелевые термопары диаметром от 0.1 до 0.5 мм. Использовали термопары с незащищенным спаем и с защищенным тонким слоем стекла. Но, в основном, применяли термопары с незащищенным концом, поскольку исследуемые вещества являются не активными по отношению к веществу термопар. Концы термопар располагали в середине образца.

Эксперименты проводились в специально изготовленной «безградиентной» печи сопротивления; либо в качестве печи использовался низкоомный керамический полый резистор ПЭВ, снаружи покрытый теплоизоляционным материалом.

Для получения более высоких скоростей охлаждения при термографировании образцы в стеклянных ампулах помещали в морозильную камеру Samsung RT22SCSW, работающую при температуре -20°C .

Калибровку измерительных приборов осуществляли по стандартной методике ASTM E967 [108].

Методом ЦТА были проведены опытные эксперименты по влиянию чистоты образцов на параметры, фиксируемые при плавлении и кристаллизации. Для этого был выбран *m*-терфенил марки ЧДА и он же подвергнутый дополнительной очистке методом перекристаллизации. На рисунке 2.4 приведены для сравнения термограммы нагревания и охлаждения *m*-терфенила с одинаковыми скоростями нагревания и охлаждения 0.08 К/с.

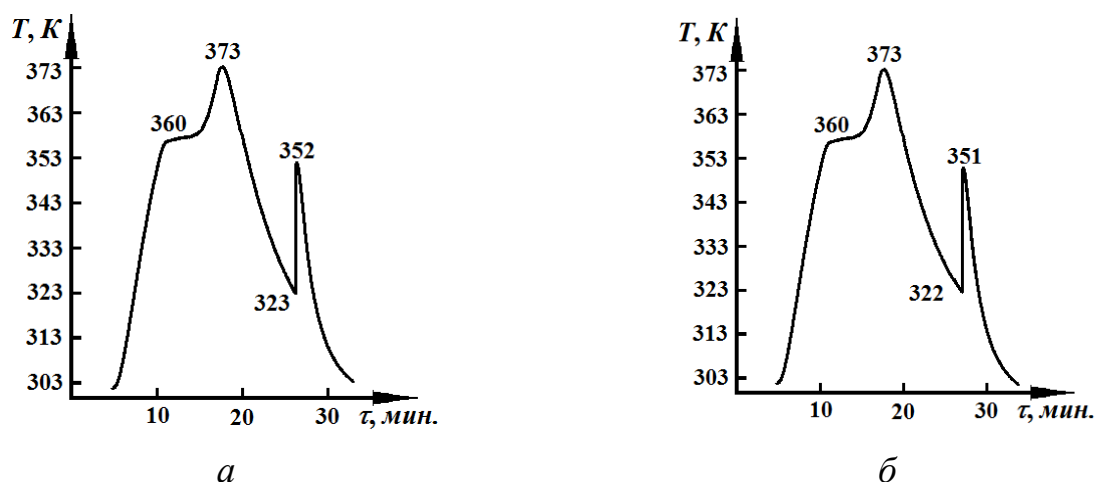


Рисунок 2.4 – Экспериментальные термограммы нагревания и охлаждения *m*-терфенила марки ЧДА (а) и предварительно очищенного *m*-терфенила (б)

Из рисунка 2.4 видно, что температуры плавления и величины переохлаждений, как для образцов, не подвергнутых дополнительной очистке, так и для очищенных образцов практически не меняются. Разница между переохлаждениями для фирменных и дополнительно очищенных углеводородов составляет $\pm 0.5^\circ\text{K}$.

2.3. Методика расчета параметров кристаллизации по термограммам плавкости методом ЦТА

Многочисленные экспериментальные исследования, приведенные в § 1.3, показывают, что в зависимости от величины перегрева расплава и дальнейшего охлаждения фиксируются разные типы кристаллизации. В качестве примера

$$\varpi = \frac{\Delta T_{\phi}^{-}}{\tau_2}; \quad (2.3)$$

– доля α всех зародышей в переохлажденном расплаве, образовавшихся за время τ_1

$$\alpha = \frac{\tau_1}{\tau_s}; \quad (2.4)$$

– доля β расплава, затвердевшего в объеме V_x (массой m_x) за время τ_2

$$\beta = \frac{m_x}{m} = \frac{c_p^L \cdot \Delta T_{\phi}^{-}}{\Delta H_{LS}}, \quad (2.5)$$

где c_p^L – удельная теплоемкость жидкой фазы, ΔH_{LS} – энтальпия плавления.

Значение β вычисляется из уравнения теплового баланса $Q_1 \approx Q_2$, где $Q_1 = m_x \Delta H_{LS}$ – теплота фазового перехода при кристаллизации части вещества массой m_x за время τ_2 , приведшая к прогреву $Q_2 = c_p^L m \Delta T_{\phi}^{-}$ всего вещества массой m на величину ΔT_{ϕ}^{-} . Учтено, что скорость теплоотвода на два-три порядка меньше скорости выделения теплоты при взрывной кристаллизации.

– Константа k скорости коагуляции зародышей

$$k = \frac{1}{\tau_2} \ln \frac{\alpha}{\beta}. \quad (2.6)$$

К процессу коагуляции зародышей применена формальная кинетика гомогенных односторонних реакций. Учитывая быстрый характер этой реакции, ее можно приближенно считать реакцией первого порядка [109], подчиняющейся уравнению $\beta = \alpha \exp(-k\tau_2)$, где α – начальная концентрация зародышей во всем образце, β – концентрация зародышей в объеме V_x , убывающая за время τ_2 за счет их коагуляции и образования сплошной твердой фазы долей β в том же объеме.

– незатвердевшая часть γ образца за время $\tau_1 + \tau_2$

$$\gamma = \frac{\tau_3}{\tau_s'}. \quad (2.7)$$

Этот параметр определяется по отношению промежутков времени τ_3 при НРВК и τ_s' при КРК (по длинам плато) для одного и того же образца при прочих равных условиях эксперимента;

– затвердевшая часть $1-\gamma$.

Учитывается как затвердевшая доля β зародышей в объеме V_X , так и зародышей в оставшейся части расплава;

– доля δ зародышей, не задействованных в коагуляции (т.е. доля зародышей в объеме $V-V_X$)

$$\delta = \alpha - \beta; \quad (2.8)$$

– скорость v_3 изотермического дозатвердевания при НРВК

$$v_3 = \frac{m(1-\alpha)}{\tau_3}; \quad (2.9)$$

– константы K скорости изотермической кристаллизации [57]

$$\text{при КРК: } K_1 = \frac{1}{\tau_s'} \ln \frac{\rho_s}{\rho_L}, \quad (2.10) \quad \text{при НРВК: } K_2 = \frac{1}{\tau_3} \ln \frac{\rho_s}{\rho_L}, \quad (2.11)$$

где ρ_s, ρ_L – плотности твердой и жидкой фаз;

– критический размер l_k зародыша кубической формы по формуле (1.5);

– работа A_k образования зародыша размером l_k по формуле (1.4);

– работа A'_k , приходящаяся на одну элементарную ячейку

$$A'_k = \frac{A_k}{N_{яч}}, \quad (2.12)$$

где $N_{яч} = \frac{l_k^3}{V_{яч}}$ – число элементарных ячеек $N_{яч}$ в зародышах, l_k^3 – объем зародыша,

$V_{яч}$ – объем ячейки;

– скорость зародышеобразования I во всем объеме при НРВК из формулы (1.6)

получим

$$I = \frac{1}{V} \frac{N_{зар}}{\tau_s} = \frac{1}{V} \frac{V}{\tau_s V_{зар}} = \frac{1}{\tau_s l_k^3}, \quad (2.13)$$

где V – объем тела;

– энтальпия плавления ΔH_{LS} чистого вещества по методу ЦТА [110]:

$$\Delta H_{LS} = \frac{(c_L - c_S) \cdot v \cdot \tau_L}{\ln \left(\frac{m \cdot c_S + c_T \cdot m_T}{m \cdot c_L + c_T \cdot m_T} \right)}, \quad (2.14)$$

где m , m_T – массы образца и тигля; c_L , c_S , c_T – удельные теплоемкости жидкой и твердой фаз исследуемого вещества, а также тигля; $v = tg\varphi$ – скорость нагревания или охлаждения; τ_L – время плавления (рисунок 2.5).

2.4. Метод дифференциального термического анализа (ДТА)

Метод ДТА [50, 51, 105] основан на сравнении термических свойств образца исследуемого вещества и термически инертного вещества, принятого в качестве эталона. Регистрируемым параметром служит разность их температур, измеряемая при нагревании или охлаждении образца с постоянной скоростью, которая может быть представлена в виде функции температуры образца (или времени), эталона и нагревателя.

Метод ДТА имеет свои преимущества и недостатки. Эти качества в методах ДТА и ЦТА находятся как бы в «противофазах», т.е. недостатки метода ДТА компенсируются методом ЦТА и наоборот. Метод регистрации тепловых процессов в координатах температура T – время τ считается недостаточно чувствительным. Так, при использовании объёмных тиглей соответствующая разность температур между стенкой тигля и центральной частью навески может достигать достаточно больших значений [51]. Это приводит к тому, что незначительные тепловые эффекты часто не могут быть обнаружены на кривых $T-\tau$. По-видимому, имеются ввиду либо большие объёмы проб, либо значительный объём пространства внутри печи по сравнению с объёмом исследуемого вещества. Метод ДТА, считается гораздо чувствительнее к различным тепловым эффектам. Кроме того, ДТА позволяет достаточно надёжно определять величины энтальпий фазовых превращений, т.к. они не зависят от скоростей нагревания и охлаждения, тогда как в методе ЦТА для этого необходимо создавать условия (путем автоматизации процесса) для поддержания постоянными скорости нагрева и охлаждения. Метод ДТА имеет свои недостатки: это и сложность определения точек начала и окончания тепловых эффектов, это и зависимость записи ДТА-грамм от места размещения

головки термопары в образце (в методе ЦТА такая зависимость отсутствует) и от надёжности эталона и т.д.

На рисунке 2.6 приведены обобщенные кривые ЦТА и ДТА для вещества, кристаллизующегося с переохлаждением ΔT^- (НРВК) и без него (КРК).

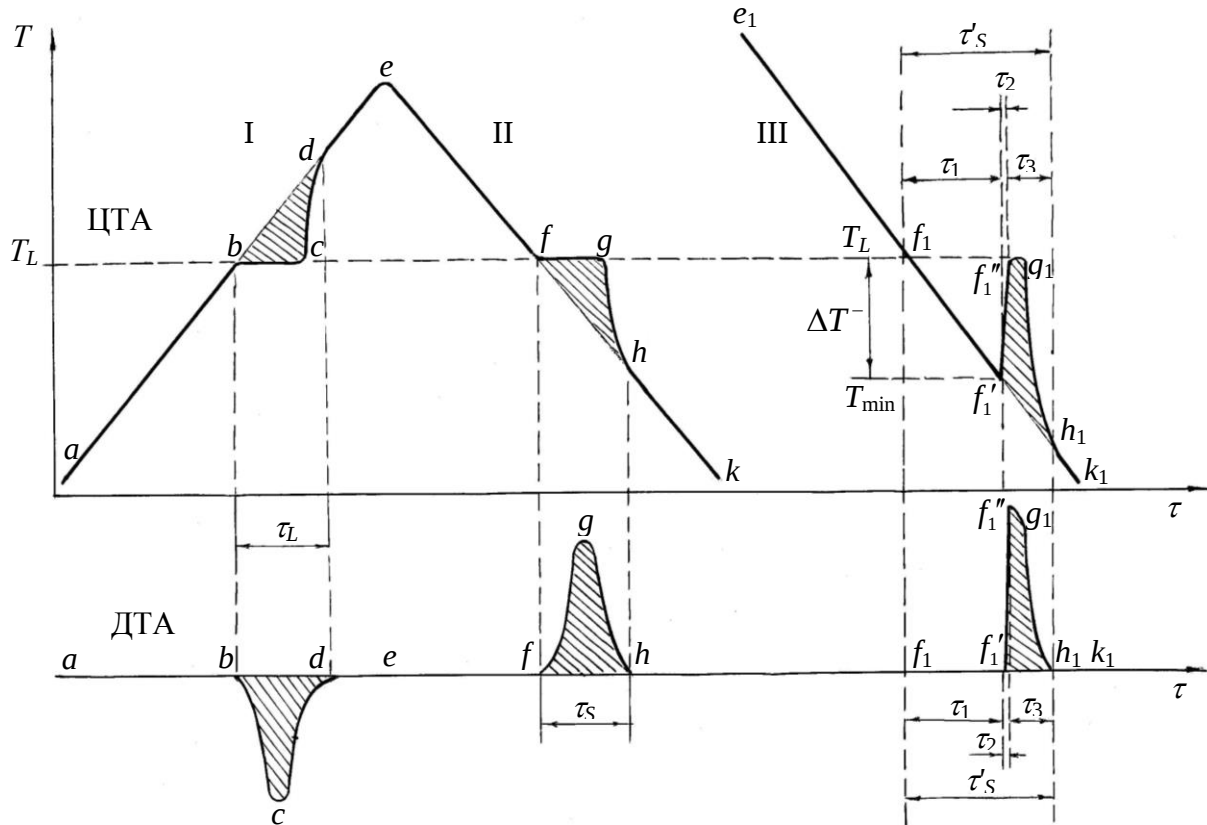


Рисунок 2.6 – Термограммы ЦТА и ДТА, характеризующие плавление (I), равновесную кристаллизацию (II) и неравновесную кристаллизацию из переохлаждённого состояния (III)

Метод ДТА позволяет достаточно хорошо провести количественный анализ, происходящих в образце фазовых превращений, сопровождающихся эндо- или экзотермическими эффектами. Тепловые эффекты плавления и кристаллизации на ДТА-грамме определяются по заштрихованным областям тепловых пиков, соответствующим заштрихованным областям на кривых ЦТА.

Учитывая изложенное, мы в своих исследованиях, в основном использовали метод ЦТА, а метод ДТА привлекался для вычисления энтальпий фазовых превращений. Для проверки тех или иных эффектов использовали совмещённый

метод ЦТА с ДТА [107].

Энтальпии плавления веществ по методу ДТА определяли следующим образом:

а) энтальпия плавления ΔH_{LS} чистого вещества:
$$\Delta H_{LS} = \frac{\Delta H_{LS}^0 \cdot S \cdot m_0}{S_0 \cdot m} \quad [50], \quad (2.15)$$

где ΔH_{LS}^0 – энтальпия плавления эталона, S и S_0 – площади пиков вещества и эталона на ДТА-грамме, m и m_0 – массы вещества и эталона;

б) энтальпия плавления эвтектики

– аддитивная:
$$\Delta H_E = x_A \cdot \Delta H_{LS}^A + x_B \cdot \Delta H_{LS}^B, \quad (2.16)$$

– методом ДТА [111]:
$$\Delta H_E = \frac{\Delta H_{LS}^0 \cdot T_L^E \cdot S \cdot m_1}{T_L^0 \cdot S_1 \cdot m}, \quad (2.17)$$

где ΔH_{LS}^0 – энтальпия плавления эталонного вещества, T_L^E – температура плавления эвтектики, T_L^0 – температура плавления эталонного вещества, m_1 – масса навески чистого вещества (эталона), m – масса смеси, S_1 – 0.5 площади пика на кривой нагревания эталона, S – площадь пика на кривой нагревания эвтектики (смеси). В качестве эталона использовали чистый компонент (A или B).

2.5. Метод оптической микроскопии и рентгеноструктурный анализ

Форму кристаллов, их размеры и распределение изучали на металлографическом микроскопе МИМ-8 и поляризационном микроскопе МИН-6 [112]. Жидкую каплю помещали между двумя кварцевыми покровными стеклышками размерами 20x20 мм. При этом капля растекалась в жидкое «пятно» толщиной $\sim 70 \div 80$ мкм и площадью $\sim 100 \div 110$ мм². Затем выдерживали подобное «пятно» в соответствующем режиме недогрева – перегрева и охлаждали в термостате. После этого стекла отделяли друг от друга и изучали структуру застывшей сплюсненной капли под микроскопом. Размер частиц и число зародышей в единице объема определяли методом секущих как при непосредственном наблюдении в микроскоп, так и по микрофотографиям [112]. За

процессом кристаллизации и структурой образовавшихся кристаллов наблюдали при увеличениях $\times 200$. Вид кристаллов на отдельных этапах затвердевания фотографировали цифровым фотоаппаратом «NICON», встроенным в микроскоп.

Состав и кристаллическую структуру образцов исследовали с помощью дифрактометра ДРОН-4 в диапазоне углов 2θ от 9 до 65° . Использовали рентгеновское $\text{Cu}_{K\alpha}$ – излучение с длиной волны 0,15418 нм без монохроматора при напряжении 30 кВ и силе тока 20 мА. Съемку проводили с использованием внутреннего и внешнего стандартов. Погрешность определения параметров кристаллической решетки находилась в пределах $\pm 0,0003$ нм. Идентификацию фаз осуществляли путем сравнения рассчитанных межплоскостных расстояний с табличными [113].

2.6. Обработка результатов измерений

В работе использовались гостированные или общепринятые методы исследования [50, 51, 105, 114-116], поэтому в этом разделе по ним представлены лишь основные сведения. В тех же случаях, когда применялись нетрадиционные подходы к исследованию выбранных объектов, были подробно рассмотрены их описания.

Для каждого метода исследования приведены доверительные интервалы, в пределах которых находились значения соответствующих параметров, представленных в таблицах и на рисунках. Подобный анализ был использован при построении линий ликвидус на диаграммах состояния, границ метастабильности на них, при построении обобщающих графиков зависимостей переохлаждений от перегревов и т.д.

Все аналитические зависимости получены по экспериментальным данным, обработанным по методу наименьших квадратов. Среднеквадратичные значения экспериментальных отклонений от расчетных приведены в таких случаях в скобках при соответствующих уравнениях, либо показаны на графиках. Аналитический вид линий ликвидуса определяли при помощи статистических функций Microcal Origin, а расчеты проводили в программе Microsoft Excel.

По полученным экспериментальным данным проводилась статистическая обработка по ГОСТ [117]. Обработка результатов серии измерений сводили к возможно более точному нахождению параметров гауссовской кривой. По теории Гаусса случайные погрешности подчиняются закону нормального распределения, в соответствии с которой можно определить во сколько раз надо увеличить стандартный доверительный интервал, чтобы при определенном числе измерений n получить требуемую надежность α . В наших экспериментах за стандартный

принимался доверительный интервал $|\pm S|$, где $S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \langle x \rangle)^2}{n(n-1)}}$, x_i – численное

значение параметра в i -м измерении. Найдя по таблице коэффициент Стьюдента $t(\alpha, n)$, результат записывали в виде $x = \langle x \rangle \pm t(\alpha, n) \cdot S$, где $t(\alpha, n) \cdot S$ – абсолютная погрешность. Мерой точности результатов измерений являлась относительная

погрешность $\varepsilon = \frac{\Delta x}{\langle x \rangle} \cdot 100\%$. Например, при анализе переохлаждений за x

принималась величина ΔT^- , а доверительная вероятность $\alpha=0.95$.

Выводы к разделу 2

1. Описаны основной способ исследования в работе – циклический термический анализ (ЦТА) и метод ДТА. Приведены схема и фотография установки для термографирования и методика исследований.

2. Разработана методика определения кинетических и термодинамических параметров плавления и кристаллизации по термограммам плавкости.

3. Приведены методики исследований с помощью рентгеноструктурного анализа и оптической микроскопии.

4. Все аналитические зависимости получены по экспериментальным данным, обработанным по методу наименьших квадратов. Аналитический вид линий ликвидуса определяли при помощи статистических функций Microcal Origin, а расчеты проводили в программе Microsoft Excel.

Основные положения данного раздела отражены в публикации [106].

РАЗДЕЛ 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ДИФЕНИЛА, ДИФЕНИЛМЕТАНА, ДИФЕНИЛЭТАНА, НАФТАЛИНА И ИХ СМЕСЕЙ

3.1. Влияние перегрева расплавов дифенила, дифенилметана, дифенилэтана и нафталина на их кристаллизацию

В данном разделе сообщаются результаты исследования влияния предварительного перегрева жидкой фазы на кинетику кристаллизации органических соединений ароматического ряда – дифенила, дифенилметана и дифенилэтана (дибензила) [118-120]. Кроме того, представлял интерес сравнить параметры кристаллизации перечисленных выше углеводородов с неконденсированными ядрами с представителем веществ, молекулы которых состоят из конденсированных ядер, а именно с нафталином. Нафталин в подобных исследованиях часто выступает в качестве эталонного вещества, поскольку он достаточно хорошо изучен и по нему имеется достоверная информация по кинетике кристаллизации [57, 63, 64]. В контексте наших работ для сравнения результатов необходимо было изучить особенности кристаллизации всех перечисленных веществ (включая нафталин) и их смесей в одинаковых условиях 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.

В результате исследований дифенила, дифенилметана и дибензила был установлен эффект перехода от КРК практически без переохлаждения к НРВК с заметным переохлаждением ΔT_{ϕ}^{-} относительно температуры плавления T_L в зависимости от величины перегрева ΔT^{+} жидкой фазы. На рисунке 3.1 (а, б, в) приведены некоторые термограммы нагревания и охлаждения этих веществ соответственно, характеризующие оба вида кристаллизации. При нагревании образцов плавление происходило в среднем при температурах 343 К для дифенила, 299 К для дифенилметана и 324 К для дибензила. Эти значения достаточно близки к справочным температурам плавления данных веществ (таблица 1.1). Первые две термограммы (слева) на этих рисунках показывают кристаллизацию с переохлаждением, а третья – кристаллизацию практически без переохлаждения. Из этих термограмм следует, что при НРВК переохлаждения ΔT_{ϕ}^{-} составляют ~ 10 К для дифенила ~ 22 К для дифенилметана и дибензила. Видно, что кристаллизация дифенила и дибензила при НРВК начинается из переохлажденного состояния и заканчивается при T_L , а для дифенилметана она завершается при некоторой температуре (285 К) ниже T_L на 14 К. Для дифенилметана фиксируются как бы два переохлаждения: «физическое» ΔT_{ϕ}^{-} и «видимое» $\Delta T_{\text{в}}^{-} \sim 8$ К.

Аналогичный эффект перехода от КРК к НРВК ранее был обнаружен и для нафталина [64]. Для подтверждения данного явления были проведены дополнительные исследования на нафталине в аналогичных условиях. Из рисунка 3.1 г виден тот же переход от одного вида кристаллизации к другой, что и для дифенила и дибензила (рисунок 3.1 а, в).

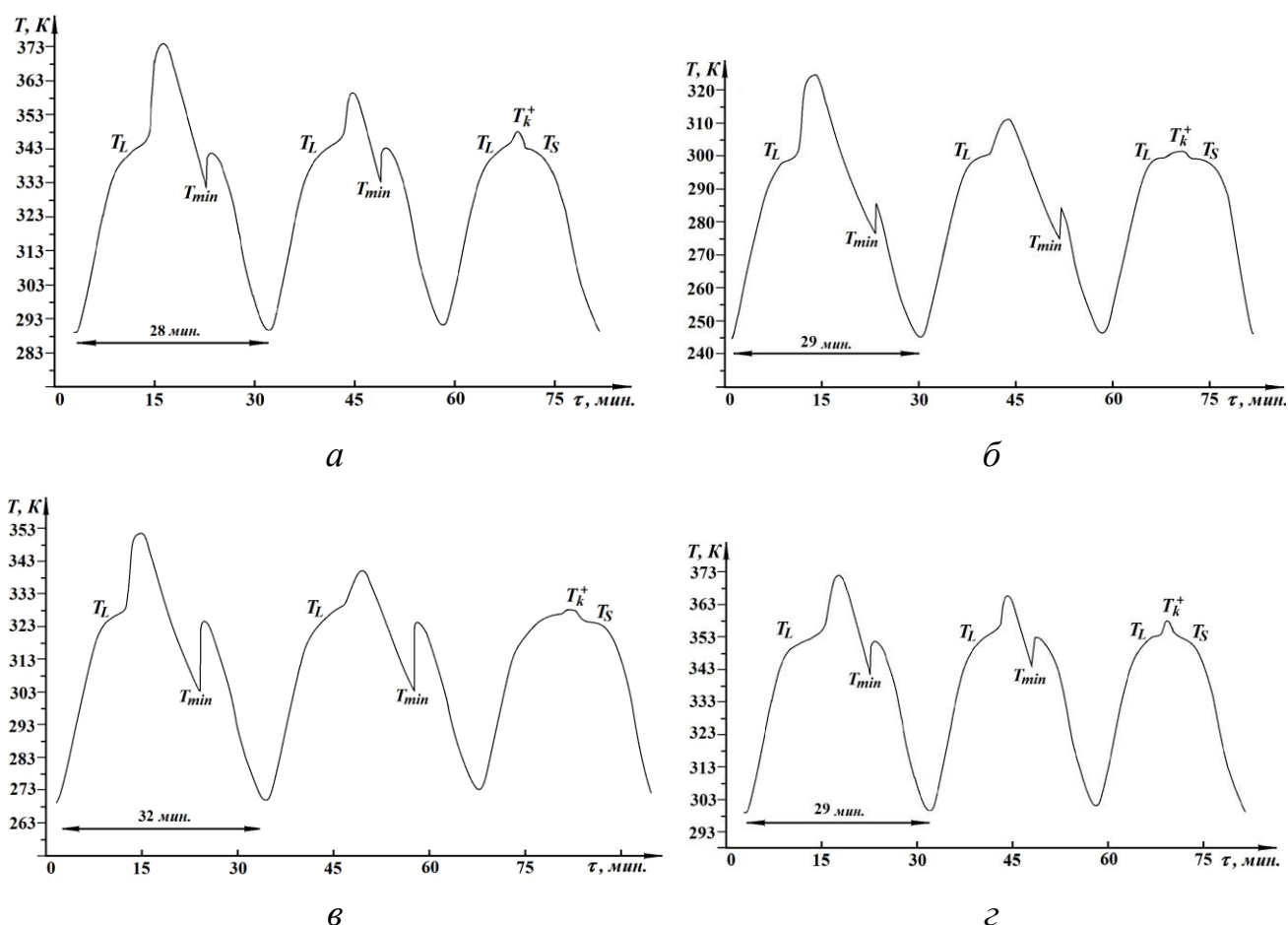


Рисунок 3.1 – Серия термоциклов плавления и кристаллизации дифенила (а), дифенилметана (б), дибензила (в) и нафталина (г). Цифры указывают температуры в К. Запись слева направо

Переход от КРК к НРВК при охлаждении зависел от величины предварительного перегрева расплава ΔT^+ до некоторого критического значения T_k^+ . Это видно из обобщающего графика зависимости ΔT^- от ΔT^+ (рисунок 3.2).

По полученным экспериментальным данным была проведена статистическая обработка полученных переохлаждений для всех указанных веществ в соответствии с методикой (§ 2.8). Истинное значение ΔT^- на основании 20 измерений ($n=20$) в интервале предварительных прогревов от T_k^+ до $\Delta T^+ \approx 20^\circ$ при доверительной вероятности $\alpha=0.95$ оказались в пределах следующих доверительных интервалов: для дифенила и нафталина $\Delta T^- = 10.0^\circ \pm 0.9^\circ$, а для дибензила и дифенилметана $\Delta T^- = 22.0^\circ \pm 2.1^\circ$.

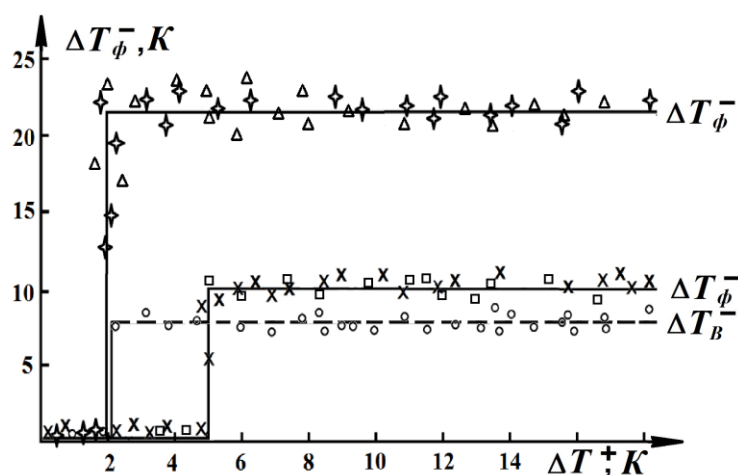


Рисунок 3.2 – Зависимость физического переохлаждений ΔT^- от перегревов расплавов ΔT^+ для дифенила (×), нафталина (□), дибензила (♦) и дифенилметана (Δ). Пунктиром (о) показана зависимость видимого переохлаждения ΔT_B^- для дифенилметана

Кроме того, установлено, что у всех веществ после дальнейших прогревов $T^+ > T_k^+$ и последующем охлаждении средние значения переохлаждений $\langle \Delta T_\phi^- \rangle$ не меняются.

Математическую зависимость $\langle \Delta T^- \rangle$ от ΔT^+ можно представить в виде $\langle \Delta T^- \rangle = \langle \Delta T_\phi^- \rangle \Theta(\Delta T^+ - \Delta T_k^+)$, где Θ – ступенчатая функция Хевисайда:

$$\Theta = \begin{cases} 0, & \Delta T^+ < \Delta T_k^+ \\ 1, & \Delta T^+ \geq \Delta T_k^+ \end{cases}.$$

Конкретно для дибензила и дифенилметана в соответствии с нашими данными $\langle \Delta T^- \rangle = 22^\circ \Theta(\Delta T^+ - 2^\circ)$, а для дифенила и нафталина $\langle \Delta T^- \rangle = 10^\circ \Theta(\Delta T^+ - 5^\circ)$.

Как видно из рисунка 3.2, графики зависимости $\Delta T^- = f(\Delta T^+)$ для дибензила и дифенилметана, а также для дифенила и нафталина совпадают друг с другом. По-видимому, такое совпадение связано с тем, что молекулы дибензила $\text{C}_6\text{H}_5\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--C}_6\text{H}_5$ и дифенилметана $\text{C}_6\text{H}_5\text{--CH}_2\text{--C}_6\text{H}_5$ имеют более сложное строение по сравнению с молекулами дифенила $\text{C}_6\text{H}_5\text{--C}_6\text{H}_5$ и нафталина C_{10}H_8 .

По термограммам (рисунок 3.1 *а-г*) в соответствии с методикой (§ 2.4) и схематическими термограммами на рисунке 2.5 вычислялся целый спектр кинетических параметров кристаллизации. Расчетные значения этих параметров для дифенила, дибензила, дифенилметана и нафталина приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Расчетные значения кинетических параметров плавления и кристаллизации нафталина ($C_{10}H_8$), дифенила ($C_{12}H_{10}$), дибензила ($C_{14}H_{14}$) и дифенилметана ($C_{13}H_{12}$)

Параметры	КРК				НРВК			
	$C_{10}H_8$	$C_{12}H_{10}$	$C_{14}H_{14}$	$C_{13}H_{12}$	$C_{10}H_8$	$C_{12}H_{10}$	$C_{14}H_{14}$	$C_{13}H_{12}$
τ_s, c	210	208	212	211	280.5	275.2	329.7	313.8
$\nu_s, мг/с$	2.4	2.4	2.4	2.4	1.78	1.82	1.52	1.59
τ_1, c	-	-	-	-	142.5	141.0	180.0	177.1
τ_2, c	-	-	-	-	~0.5	~0.5	~1.0	~1.0
τ_3, c	-	-	-	-	137.5	133.7	148.7	135.7
$\Delta T_{\phi}^-, K$	0	0	0	0	~10	~10	~22	~22
$\varpi, K/c$	-	-	-	-	~20	~20	~22	~22
α	-	-	-	-	0.51	0.51	0.55	0.56
β	-	-	-	-	0.11	0.11	0.14	-
k	-	-	-	-	3.07	3.07	1.37	-
γ	-	-	-	-	0.49	0.49	0.45	0.43
$1-\gamma$	-	-	-	-	0.51	0.51	0.55	0.57
δ	-	-	-	-	0.40	0.40	0.41	-
$\nu_3, мг/с$	-	-	-	-	1.8	1.8	1.5	1.6
K, c^{-1}	$9.5 \cdot 10^{-5}$	$8.4 \cdot 10^{-4}$	$5.6 \cdot 10^{-4}$	$4.2 \cdot 10^{-5}$	$14.5 \cdot 10^{-5}$	$13.2 \cdot 10^{-4}$	$8.0 \cdot 10^{-4}$	$6.55 \cdot 10^{-5}$
n	-	-	-	-	0.9	1.4	1.3	-
$l_k, нм$	-	-	-	-	10.2	12.3	4.7	-
$I, см^{-3}c^{-1}$	-	-	-	-	$0.2 \cdot 10^{14}$	$1.3 \cdot 10^{14}$	$3,3 \cdot 10^{17}$	-
$N_{яч}$	-	-	-	-	2833.7	4271.9	187.5	-
$A_k, эВ$	-	-	-	-	31.9	24.4	14.0	-
$A'_k, эВ$	-	-	-	-	0.01	0.01	0.07	-

Для вычисления параметра Аврами n было использовано уравнение Аврами-Колмогорова при кристаллизации типа НРВК по формуле (1.7). В случае КРК при плавлении и дальнейшем небольшом прогреве расплава в нем сохраняются кристаллоподобные кластеры, т.е. фактически в таком расплаве имеются готовые зародыши. А уравнение Аврами-Колмогорова предполагает учет процессов зародышеобразования и роста зародышей из переохлажденного расплава.

В качестве примера приведем расчет параметра n для дибензила в случае НРВК. Для этого по ДТА-грамме (рисунок 3.3) строили зависимость η от времени t (рисунок 3.4).

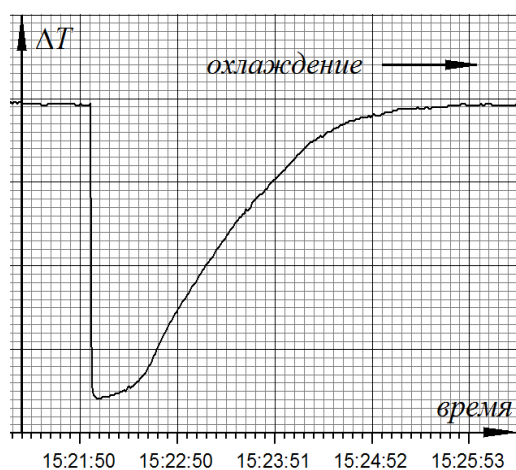


Рисунок 3.3 – ДТА-грамма
неравновесной кристаллизации
дибензила

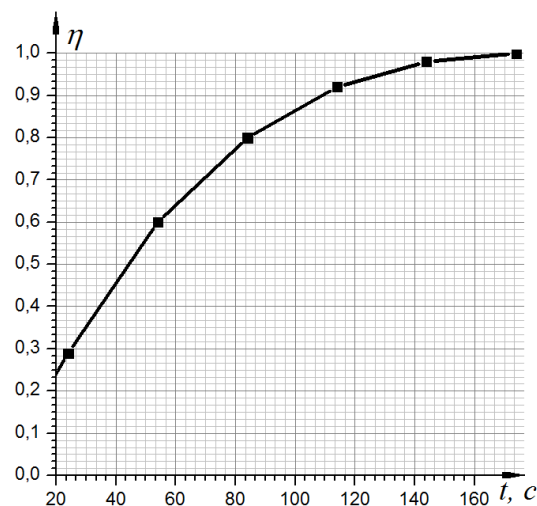


Рисунок 3.4 – График зависимости
степени кристалличности η от времени t
при кристаллизации дибензила

Затем согласно методике [42] был построен график зависимости $\ln \ln(1/(1-\eta))$ от $\ln t$ (рисунок 3.5) и по углу наклона по программе Microcal Origin Pro 32 Bit находили показатель $n = \operatorname{tg} \alpha = 1.3$. В этом случае зависимость степени кристалличности η от времени t при НРВК имеет вид $\eta = 0.76 - \exp[-8.0 \cdot 10^{-4} (t - 180)^{1.3}]$.

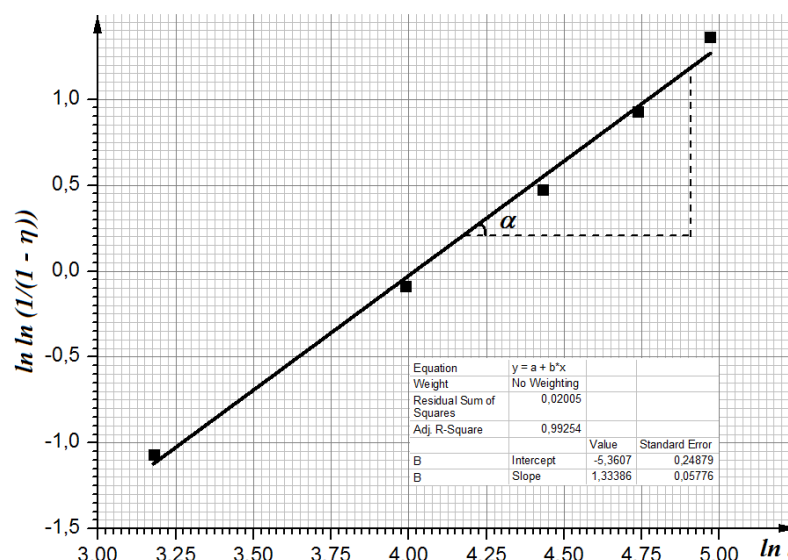


Рисунок 3.5 – График зависимости $\ln \ln(1/(1-\eta))$ от $\ln t$ при НРВК дибензила

Аналогичным образом были получены значения n для кристаллизации типа НРВК и для других углеводородов. Эти данные для сравнения занесены в таблица 3.1. Значения показателей Аврами достаточно близки к литературным данным для органических кристаллов [44]. Для дифенилметана показатель Аврами не рассчитывался ввиду того, что на термограммах данного вещества отсутствует стадия изотермического дозатвердевания образца.

Из таблицы 3.1 видна существенная разница в параметрах кристаллизации типа КРК и НРВК. Это связано с тем, что для КРК практически выпадает этап зародышеобразования. Тогда как для НРВК этот этап позволяет вводить целый спектр новых характеристик, необходимых для анализа кристаллизации переохлажденных расплавов и развития кластерно-коагуляционной модели.

Скачкообразный характер кристаллизации в зависимости от величины перегрева ΔT^+ сказывается и на структуре образцов, полученных в разных условиях. На рисунках 3.6-3.9 приведены фотоснимки кристаллов нафталина, дифенила, дибензила и дифенилметана соответственно, полученных в результате КРК и НРВК. Наблюдается следующая закономерность – после слабых прогревов и последующего затвердевания все кристаллиты имеют мелкозернистую структуру (рисунок 3.6 а – 3.9 а), а при неравновесной кристаллизации – столбчатые кристаллы с явно выраженной анизотропией роста (рисунок 3.6 б – 3.9 б).

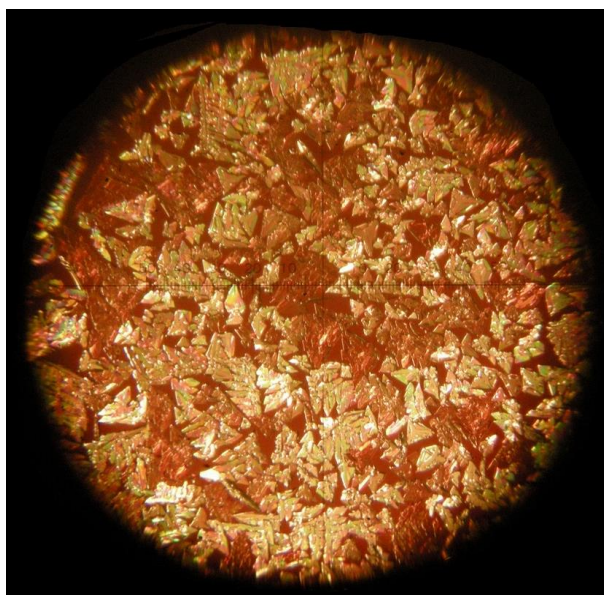
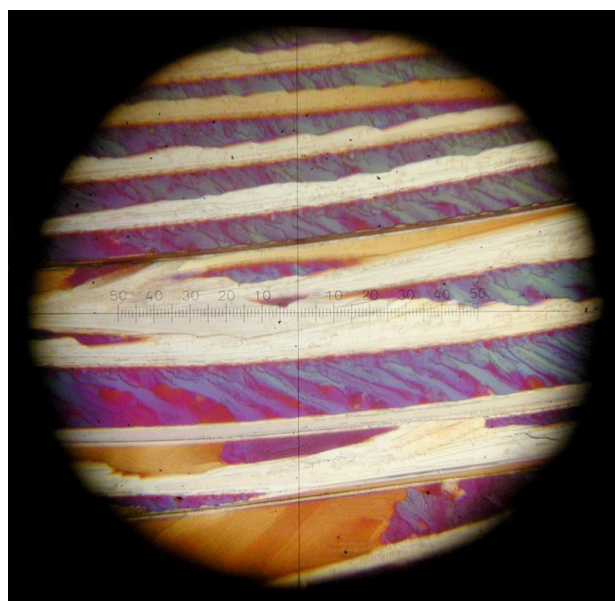
*a**б*

Рисунок 3.6 – Кристаллы нафталина, полученные при равновесной (расплав перегрет на 3 °С) (*a*) и неравновесной (расплав перегрет на 20 °С) (*б*) кристаллизации. х 200

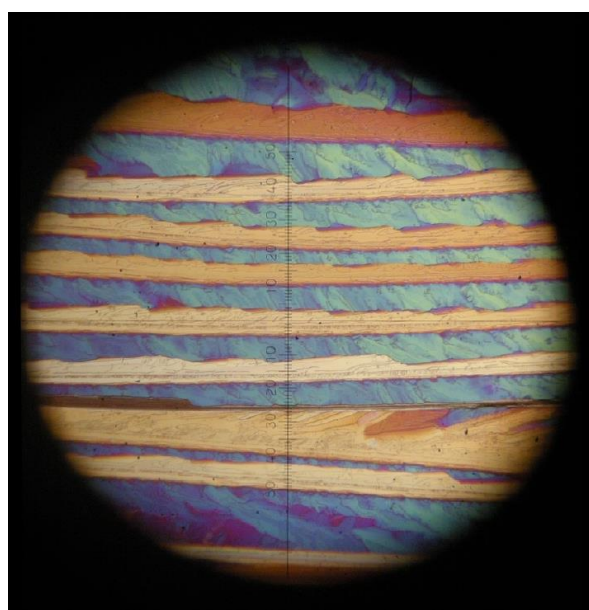
*a**б*

Рисунок 3.7 – Кристаллы дифенила, полученные при равновесной (расплав перегрет на 3 °С) (*a*) и неравновесной (расплав перегрет на 20 °С) (*б*) кристаллизации. х 200

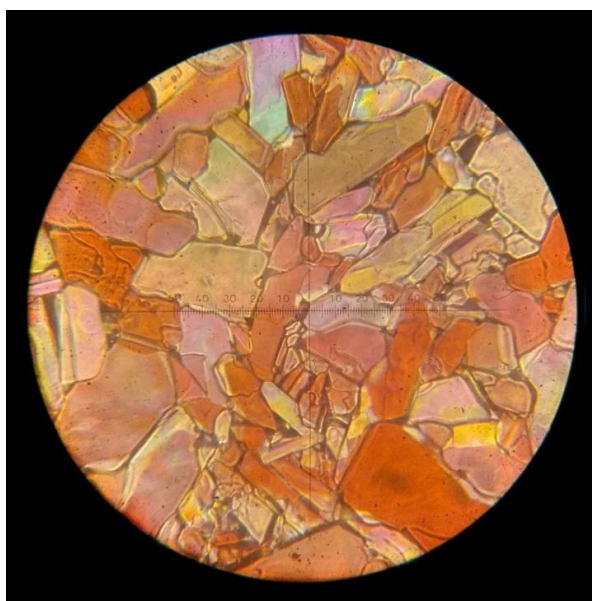
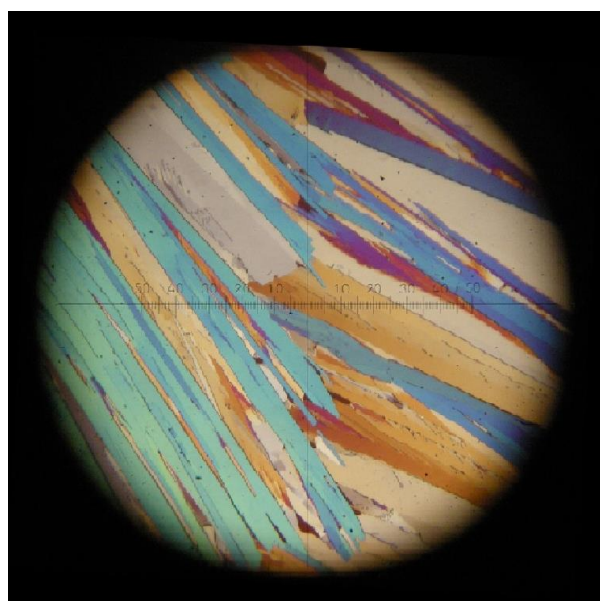
*a**б*

Рисунок 3.8 – Кристаллы дибензила, полученные при равновесной (расплав перегрет на 2 °С) (*a*) и неравновесной (расплав перегрет на 20 °С) (*б*) кристаллизации. х 200

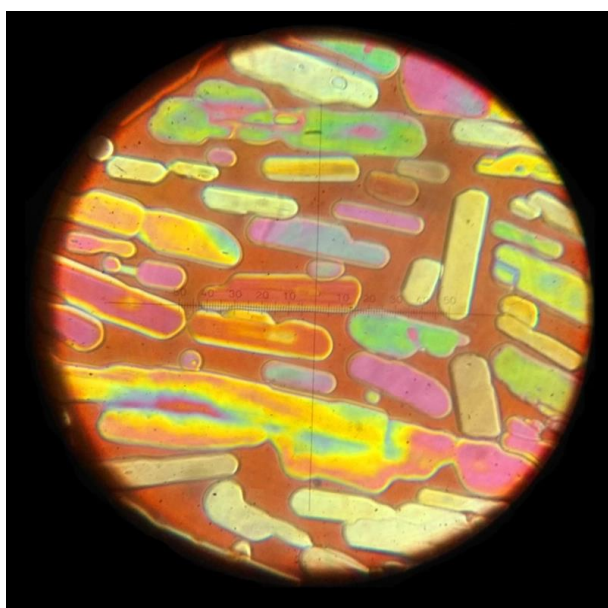
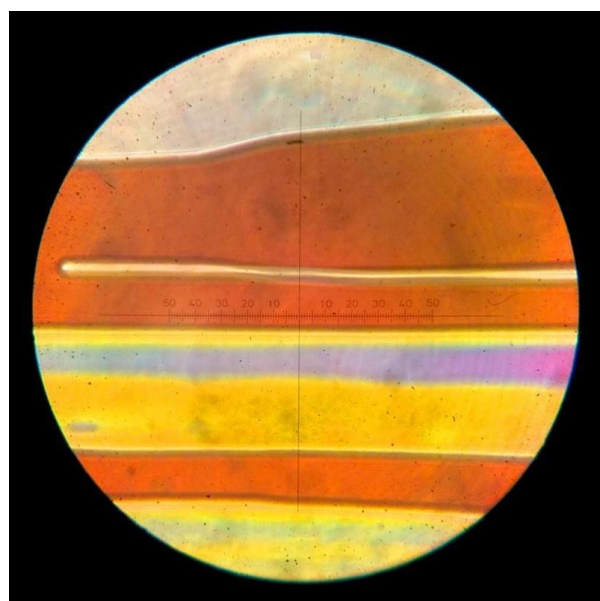
*a**б*

Рисунок 3.9 – Кристаллы дифенилметана, полученные при равновесной (расплав перегрет на 2 °С) (*a*) и неравновесной (расплав перегрет на 20 °С) (*б*) кристаллизации. х 200

На рисунках 3.10 – 3.12 приведены рентгенограммы соответственно нафталина, дифенила и дибензила, полученных при кристаллизации слабо и сильно перегретых расплавов. Изменение интенсивностей некоторых линий можно отнести на счет дефектов структуры. Схожие рентгенограммы ранее получены для нафталина и дифенила в работе [64], подтверждающие структурные изменения, происходящие при разных видах кристаллизации.

Для дифенилметана рентгенографические исследования не проводились из-за относительно низкой температуры плавления (25.4°C) и трудностями поиска критической температуры перегрева относительно температуры плавления данного вещества.

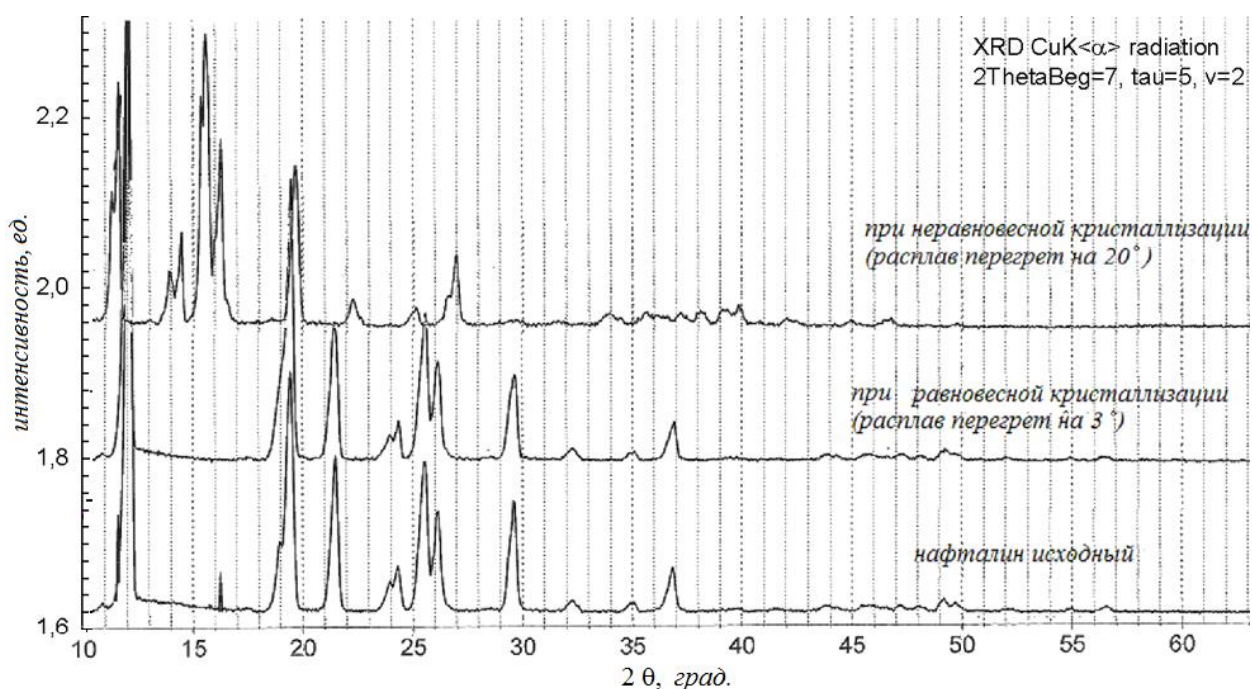


Рисунок 3.10 – Рентгенограммы кристаллов нафталина, полученные в результате равновесной и неравновесной кристаллизации

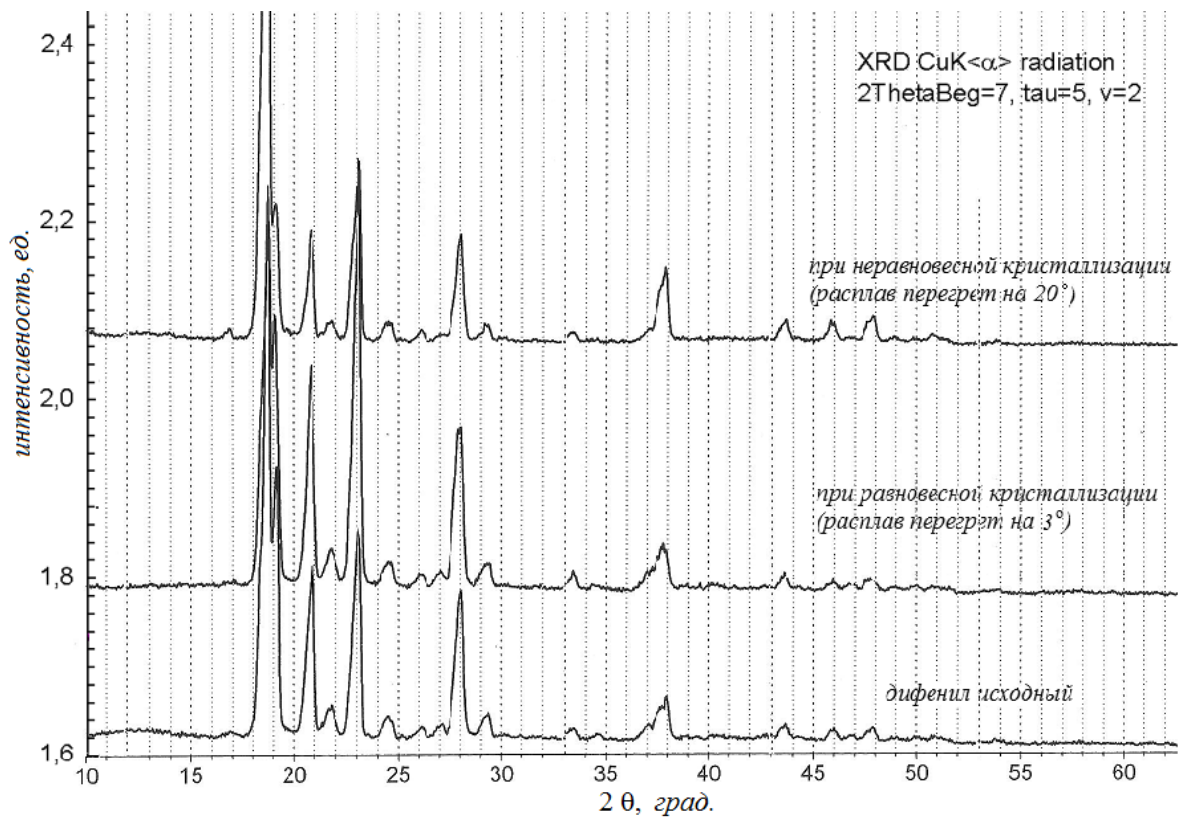


Рисунок 3.11 – Рентгенограммы кристаллов дифенила, полученные в результате равновесной и неравновесной кристаллизации

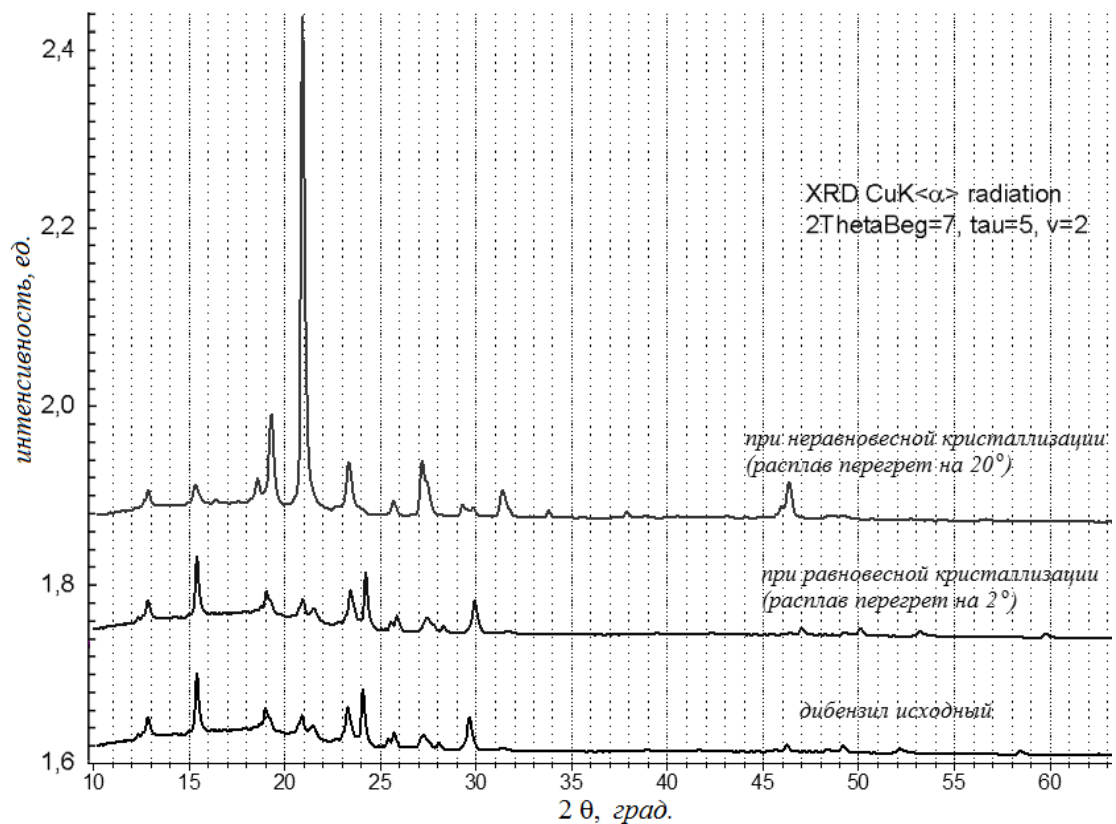


Рисунок 3.12 – Рентгенограммы кристаллов дибензила, полученные в результате равновесной и неравновесной кристаллизации

Скачкообразный переход от КРК к НРВК в зависимости от величины прогрева жидкой фазы для исследованных веществ можно объяснить с позиции кластерно-коагуляционной модели кристаллизации [57], учитывающей анизотропию связей в кристаллах, строение молекул, структурные перестройки молекул в жидком состоянии и др. При плавлении, в первую очередь, разрушаются слабые вандерваальсовы связи, однако для молекул $C_{12}H_{10}$, $C_{10}H_8$, $C_{14}H_{14}$, $C_{13}H_{12}$ вблизи температуры плавления T_L имеются пространственные затруднения относительно осей, лежащих в плоскости молекулы [121]. Сразу после плавления в расплаве сохраняются кристаллоподобные кластеры. О сходстве структуры жидкой фазы сразу после плавления и структуры твердой фазы, например, нафталина свидетельствуют данные рентгеноструктурного анализа [93]. Поэтому при охлаждении слабо прогретого расплава связи быстро восстанавливаются, а кристаллизация носит квазиравновесный характер как бы на собственных кластерах – затравках. При этом переохлаждения практически отсутствуют ($\Delta T_{\phi}^{-} \approx 0$). При прогреве расплава выше T_k^{+} степень разупорядоченности молекул достигает такого предела, после которого процесс затвердевания должен происходить спустя некоторый инкубационный период τ_1 для перестройки разупорядоченных молекул в упорядоченную кристаллическую решетку.

В данном случае расплав переходит в метастабильное состояние. За время τ_1 пребывания в переохлажденном состоянии в расплаве образуются зародыши кристаллов (рисунок 3.13 а), которые сближаются и достигают критических концентраций (рисунок 3.13 б). Коагуляция этих зародышей происходит за время τ_2 в некотором объеме V_x массой m_x . В результате выделяется теплота, способствующая быстрому прогреву всего вещества на величину ΔT_{ϕ}^{-} . На начальном этапе за время τ_2 кристаллизация носит неравновесно-взрывной характер. Дальнейшее же затвердевание оставшейся массы $(m - m_x)$ идет изотермически при температуре T_L .

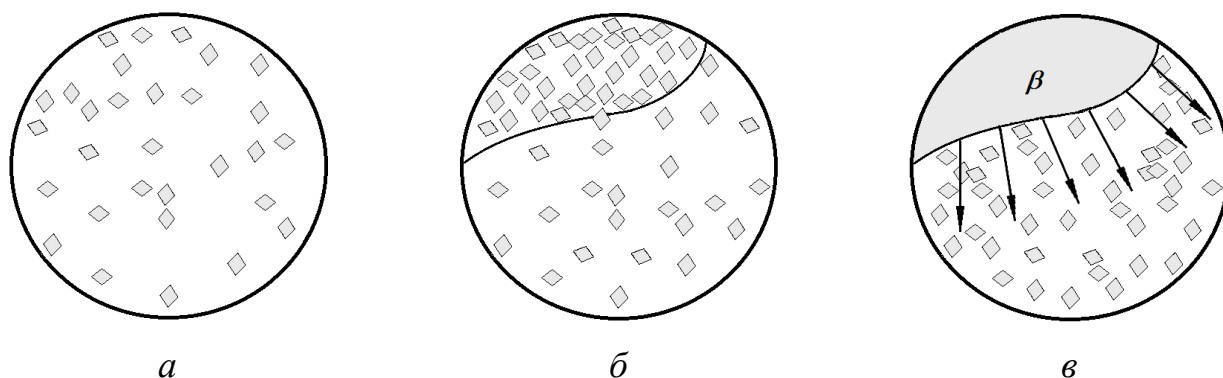


Рисунок 3.13 – Схематическое изображение динамик появления зародышей (а), их коагуляции (б) и дальнейшего затвердевания (в)

На величины переохлаждений ΔT_{ϕ}^{-} при кристаллизации дифенила, дифенилметана и нафталина могут влиять не только структуры молекул, но и их расположение в кристаллах, зависящее от энергии связей U^a , U^b , U^c между соседними молекулами вдоль различных направлений параметров решеток a , b , c . По параметрам a , b , c оценены относительные энергии связей U вдоль этих направлений:

$$U^a = 1.18 U^c, U^b = 1.79 U^c, U^b = 1.43 U^a \text{ - для дифенила;}$$

$$U^a = 2.29 U^c, U^b = 3.13 U^c, U^b = 1.35 U^a \text{ - для дифенилметана;}$$

$$U^a = 1.67 U^c, U^b = 1.25 U^c, U^b = 2.09 U^a \text{ - для дифенила,}$$

$$U^a = 1.06 U^c, U^b = 1.45 U^c, U^b = 1.37 U^a \text{ - для нафталина,}$$

где U^a , U^b , U^c - энергии связей вдоль соответствующих осей X , Y , Z .

Анализируя эти соотношения, видим, что они для нафталина и дифенила достаточно близки друг к другу и отличаются соответственно на ~ 10.2 , 19.0 и 4.2 %. В то же время для дифенилметана в сравнении с нафталином эти отличия составляют 53.7 , 53.7 , 1.5% , а для дифенила 36.5 , 16.0 , 34.4% соответственно. Т.о., более выраженная анизотропия кристаллов дифенила и дифенилметана и более сложное строение молекул $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, $(\text{CH}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ по сравнению с нафталином и дифенилом могут создавать большие помехи для самопроизвольного формирования кристаллической структуры. Поэтому в этом случае для упорядочения молекул в кристаллическую решетку молекулам $\text{C}_{14}\text{H}_{14}$ и $\text{C}_{13}\text{H}_{12}$

необходимо больше инкубационного периода, а, следовательно, и больших переохлаждений.

Термовременная обработка расплава включает в себя не только перегрев относительно температуры плавления T_L , но и соответствующий временной интервал, в течение которого находится прогретая жидкая фаза. На рисунке 3.14 представлены схематические термограммы I-III нагревания и охлаждения, отражающие кристаллизацию дифенила, дифенилметана и дибензила с переохлаждениями в соответствии с реально записанными термограммами на рисунке 3.1 (а-в).

Так, из термограммы I ($abc_1b_1def_1$) следует, что расплав пребывал в прогретом состоянии в течение времени прохождения температуры по пути $b \rightarrow c_1 \rightarrow b_1$. Аналогично, по термограмме II ($abc_2b_2def_2$) это время по пути $b \rightarrow c_2 \rightarrow b_2$, а по термограмме III ($abc_3b_3def_3$) – по пути $b \rightarrow c_3 \rightarrow b_3$. Видно, что, чем выше температура прогрева расплава $T_2^+ > T_1^+$, $T_3^+ > T_2^+$ и т.д., тем больше указанный промежуток времени. Получается, что как перегрев расплава, так и время пребывания его в данном состоянии практически не влияют на средние значения физических переохлаждений ΔT_ϕ^- . Дополнительно проведенные эксперименты на этих веществах показали, что на средние значения $\langle \Delta T_\phi^- \rangle$ не влияла длительная в течение нескольких часов изотермическая обработка расплавов при температурах T_1^+ (с перегревом ~ 10 К) за время τ_1 по пути $c_1 \rightarrow c'_1$ и T_2^+ (с перегревом ~ 20 К) за время τ_2 по пути $c_2 \rightarrow c'_2$.

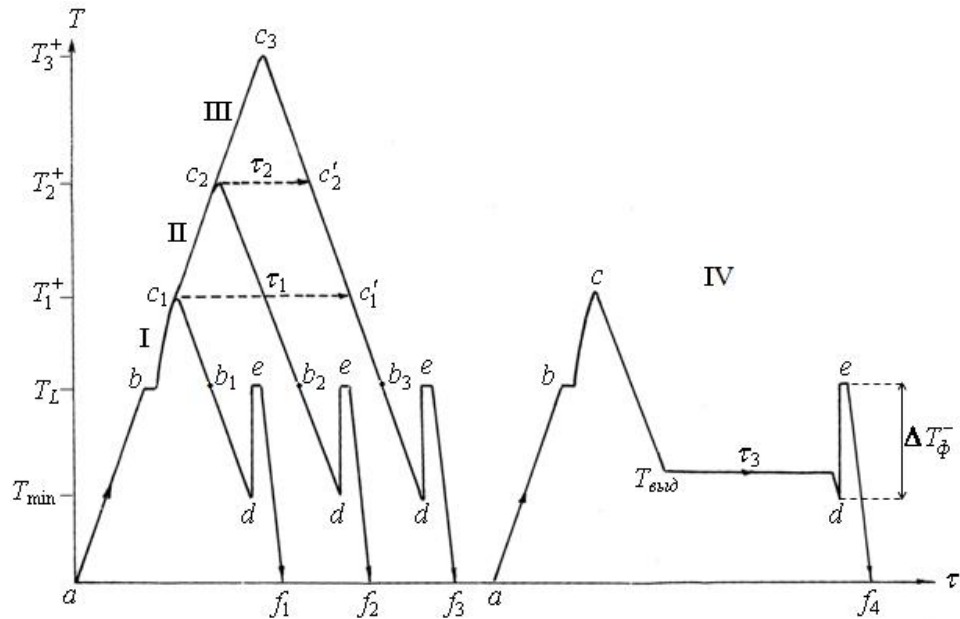


Рисунок 3.14 – Схема термовременной обработки расплава в перегретом (I - III) и переохлажденном (IV) состояниях

Особый интерес представляли исследования влияния изотермической выдержки переохлажденного расплава при температурах $T_{\text{выд}}$ в интервале $T_{\text{min}} < T_{\text{выд}} < T_L$ за время τ_3 на ожидаемую самопроизвольную кристаллизацию (с началом в точке d) из метастабильного состояния.

Установлено, что долговременная выдержка переохлажденных расплавов дифенила, дифенилметана и дибензила в течение двух часов при $T_{\text{выд}}$, отличающейся от температуры T_{min} всего на 1-2 градуса, не приводила к самопроизвольной кристаллизации (рисунок 3.14, термограмма IV). Кристаллизация наступала лишь при дальнейшем принудительном охлаждении расплава до температуры T_{min} . Данное явление противоречит положениям флуктуационной модели кристаллизации, согласно которой фазовый переход может начаться в любой момент времени особенно вблизи T_{min} . С другой стороны, это явление согласуется с кластерно-коагуляционной моделью кристаллизации. Поскольку коагуляция зародышей возможна только при T_{min} (т. d), то критическая концентрация зародышей, накапливающихся в переохлажденной области, не зависит от времени выдержки.

Как видно из термограммы IV, при температуре $T_{\text{выд}}$ за время τ_3 система является стабильной. По-видимому, процесс появления новых зародышей за время τ_3 не происходит. Если бы этот процесс продолжался при $T_{\text{выд}}$, то в определенный момент времени концентрация зародышей достигала бы критической величины и начиналась самопроизвольная кристаллизация. В данном случае температура должна была бы подняться от значения $T_{\text{выд}}$ до T_L , однако этого не происходит. Следовательно, единственный вариант «стимуляции» начала кристаллизации, это понижение температуры от $T_{\text{выд}}$ до T_{min} (до точки d), при которой концентрация зародышей должна достигать критической величины для их коагуляции и начала кристаллизации.

3.2. Исследования переохлаждений в бинарных системах углеводородов ароматического ряда

3.2.1. Построение неравновесной диаграммы сплавов в системе нафталин – дибензил [122-124]

Из литературы известно, что смеси кристаллов нафталина и дибензила образуют диаграмму состояния эвтектического типа [99]. Эвтектика соответствует составу 32 масс.% нафталина – 68 масс. % дибензила и температуре $T_{\text{э}}=304 \text{ K}$. Исходя из приведенных данных, для исследования предкристаллизационных переохлаждений ΔT_L^- относительно температур ликвидуса T_L ($\Delta T_L^- = T_L - T_{\text{min}}$, где T_{min} – температура начала самопроизвольной кристаллизации) были выбраны следующие образцы: 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). Все образцы были одинаковой массы по 0.15 г.

Эксперименты проводили методами ЦТА и ДТА. Образцы перегревали выше соответствующей температуры ликвидуса на 12-14 градусов, поскольку после этого при охлаждении наблюдается достаточно стабильное переохлаждение.

На первом этапе записывали температуры ликвидуса T_L и солидуса T_S , в основном, по кривым нагревания (рисунок 3.15).

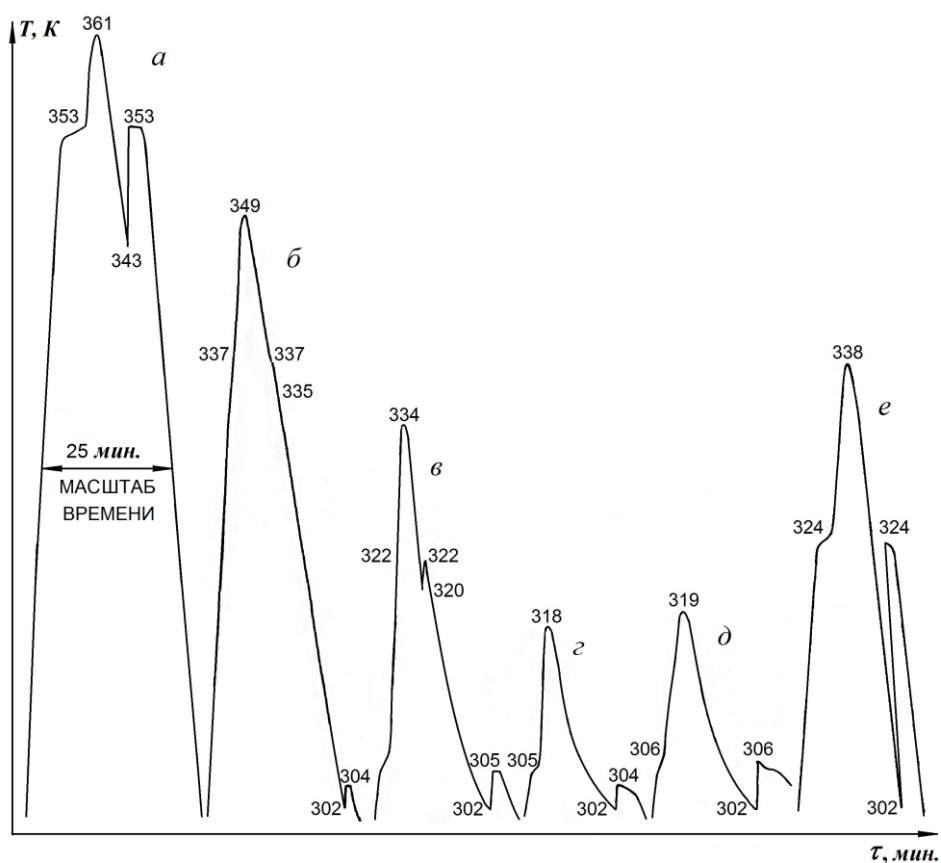


Рисунок 3.15 – Экспериментальные термограммы нагревания и охлаждения нафталина I (а), сплавов IV (б), VI (в), VIII (г), IX (д), дибензила XII (е). Цифрами указаны температуры в градусах Кельвина

Средние значения температур $\langle T_S \rangle$, $\langle T_L \rangle$ и $\langle T_{min} \rangle$ определялись на основании пятидесяти измерений на каждом составе (5 образцов одного состава по 10 измерений на каждом), а средние значения энтальпий $\langle \Delta H_{LS} \rangle$ и $\langle \Delta H_L \rangle$ определялись на основании 9 измерений на каждом составе (3 образца по 3 измерения на каждом). Результаты этих измерений сведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Экспериментальные данные по средним температурам $\langle T_S \rangle$, $\langle T_L \rangle$, $\langle T_{min} \rangle$, переохлаждениям $\langle \Delta T_L^- \rangle$, энтальпиям $\langle \Delta H_{LS} \rangle$ плавления сплавов, энтальпиям кристаллизации $\langle \Delta H_L \rangle$ относительно линии ликвидуса и расчетным данным по коэффициентам активностей γ_L^H , $\gamma_L^{Д6}$, $\gamma_{T_{min}}^H$, $\gamma_{T_{min}}^{Д6}$ в системе нафталин ($C_{10}H_8$) – дибензил ($C_{14}H_{14}$)

№ образца	масс. %		$\langle T_S \rangle, K$	$\langle T_L \rangle, K$	$\langle T_{min} \rangle, K$	$\langle \Delta T_L^- \rangle, K$	$\langle \Delta H_{LS} \rangle, \text{кДж/кг}$	$\langle \Delta H_L \rangle, \text{кДж/кг}$	$\gamma_L^H, \gamma_L^{Д6}$	$\gamma_{T_{min}}^H, \gamma_{T_{min}}^{Д6}$
	$C_{10}H_8$	$C_{14}H_{14}$								
I	100	0	–	353	343	10	147.5	147.5	1.00	0.83
II	90	10	304	348	341	7	145.3	125.2	1.04	0.97
III	80	20	303	343	337	6	142.8	103.9	1.19	1.05
IV	70	30	304	337	333	4	141.3	84.5	1.23	1.17
V	60	40	304	330	326	4	139.2	60.9	1.32	1.25
VI	50	50	305	322	320	2	136.4	35.6	1.38	1.36
VII	40	60	303	309	308	1	133.8	18.2	1.35	1.33
VIII (э)	32	68	305	304	302	2	132.8	0	1.22 0.97	1.49 1.47
IX	20	80	306	306	302	4	130.1	46.4	0.89	1.25
X	10	90	304	317	302	15	128.5	92.3	0.80	1.11
XI	5	95	303	320	301	19	127.4	104.0	0.98	1.05
XII	0	100	–	324	302	22	126.2	126.8	1.0	0.69

Статистическая обработка полученных результатов позволила построить интерполяционные кривые зависимости температур ликвидуса от состава $T_L = f(x)$ для до- ($x \leq 0.68$) и заэвтектических ($x \geq 0.68$) сплавов:

$$T_L = \begin{cases} 354.3651 - 3.2738 \cdot x - 0.4405 \cdot x^2, & x \leq 0.68, \quad R^2 = 0.99095 \\ 322.3229 - 3.6857 \cdot x - 0.2857 \cdot x^2, & x \geq 0.68, \quad R^2 = 0.896 \end{cases}, \text{ где } x - \text{относительная}$$

концентрация, R^2 – среднеквадратичная погрешность измерений.

Температуры солидуса со средними значениями $\langle T_S \rangle \sim 305$ К легли на прямую параллельную оси концентрации. По средним температурам $\langle T_S \rangle$ и $\langle T_L \rangle$ и концентрациям x построена диаграмма состояния нафталин – дибензил (рисунок 3.16), которая практически совпала с литературной [99].

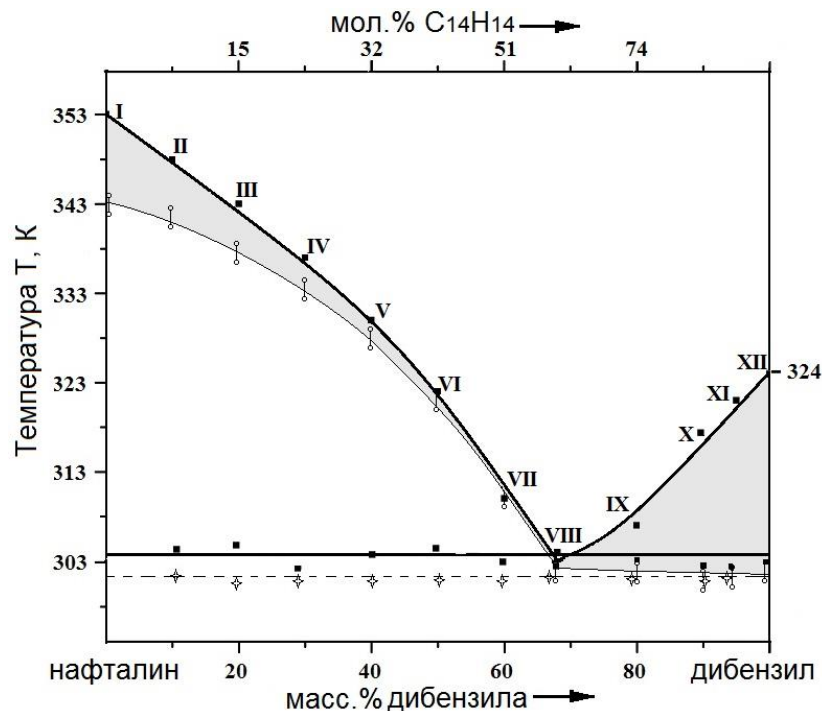


Рисунок 3.16 – Диаграмма состояния нафталин – дибензил (сплошные линии) с нижними границами метастабильного состояния (пунктирные линии). Температуры ликвидуса (T_L) и солидуса (T_S) обозначены квадратами (■), точки границ метастабильности T_{min} относительно линии солидуса – звездочками (☆), разбросы переохлаждений относительно линии ликвидуса – знаками (⊙)

На следующем этапе по кривым охлаждения были изучены переохлаждения ΔT_L сплавов относительно соответствующих температур ликвидуса T_L . На рисунке 3.15 в качестве примеров показаны экспериментальные термограммы нагревания и охлаждения нафталина (I), доэвтектических сплавов (IV), (VI), эвтектического сплава (VIII), заэвтектического сплава (IX) и чистого дибензила (XII) с указанием соответствующих температур: верхней границы прогрева расплавов, точек ликвидуса и солидуса, минимальных температур T_{min} на момент начала кристаллизации. Нижние температурные границы во всех циклах были

практически одинаковы (~ 290 К). Переохлаждения ΔT_L^- (и соответственно температуры T_{min}) имели разброс в пределах ± 1.5 К относительно их средних значений и практически не зависели от числа термоциклов и смены образцов одного и того же состава.

Средние минимальные температуры $\langle T_{min} \rangle$ в области переохлаждений на момент начала кристаллизации образцов I – XII занесены в таблицу 3.2, что позволило установить метастабильную область между линиями ликвидуса и линией, соединяющей точки $\langle T_{min} \rangle$ (см. заштрихованную область на рисунке 3.16), а также сравнить неравновесную диаграмму, построенную по температурам T_{min} , с равновесной, построенной по температурам T_L .

Указанные в таблице переохлаждения для разных концентраций растворов представлены в виде интерполирующих функций:

$$\Delta T_L^-(x) = \begin{cases} 11.3316 - 2.6667 \cdot x + 0.1667 \cdot x^2, & x \leq 0.68, \quad R^2 = 0.95526 \\ 20.1628 - 3.3571 \cdot x - 0.3571 \cdot x^2, & x \geq 0.68, \quad R^2 = 0.89468 \end{cases}, \quad \text{где } x -$$

относительная концентрация, R^2 – среднеквадратичная погрешность измерений.

При анализе термограмм установлены следующие закономерности. Во-первых, с увеличением концентрации второго компонента переохлаждения закономерно уменьшаются в доэвтектической области от 10 градусов (для нафталина), а в заэвтектической области от 22 градусов (для дибензила) до приблизительно двух градусов для эвтектического сплава (VIII). Во-вторых, у доэвтектических сплавов переохлаждения, в целом, были в 2-3 раза меньше, чем у заэвтектических. Причем в заэвтектической зоне температуры T_{min} практически совпадали с эвтектической и даже на 1-2 градуса ниже. В третьих, кроме переохлаждений ΔT_L^- фиксировались незначительные (~ 2 градусов) переохлаждения относительно температур солидуса ($\Delta T_S^- = T_S - T$, $T < T_S$, где $T_S = 304$ К, $T \approx 302-303$ К). Эти переохлаждения в среднем не зависели от концентрации компонентов. И наконец, во всех образцах после соответствующих переохлаждений до T_{min} температуры резко со скоростью $\sim 25-30$ К/с поднимались от T_{min} до соответствующих температур ликвидуса T_L , что свидетельствует о «взрывном» характере кристаллизации на начальной стадии.

При кристаллизации доэвтектических сплавов в системе нафталин – дибензил ниже линии ликвидуса образуются кристаллы нафталина с содержанием примесей в виде молекул дибензила $C_{14}H_{14}$, а в заэвтектических сплавах, наоборот, при образовании кристаллов дибензила молекулы нафталина $C_{10}H_8$ являются «примесями». И в том, и в другом случаях увеличение концентрации второй компоненты способствует гетерогенной кристаллизации, которая в отличие от гомогенной (для чистых нафталина и дибензила) происходит с меньшими переохлаждениями. Это и подтверждается уменьшающейся зоной метастабильности по мере смещения растворов к эвтектике как слева, так и справа по диаграмме (рисунок 3.16).

На третьем этапе при термоциклировании образцов I – XII методом ДТА были вычислены энтальпии плавления сплавов ΔH_{LS} ($H_{LS} = \Delta H_L + \Delta H_S$), энтальпии кристаллизации ΔH_L относительно линии ликвидуса и энтальпии ΔH_S относительно линии солидуса (таблица 3.2).

При этом «реперными» считались энтальпии плавления чистых компонентов. По нашим данным энтальпия плавления для нафталина была равна ~ 147 кДж/кг, а для дибензила ~ 126 кДж/кг, которые близки (в пределах 2-3 %) к справочным данным [30].

При анализе экзотермических эффектов кристаллизации сплавов по ДТА-граммам установлен ряд закономерностей. Для иллюстрации некоторых из них (и для сравнения с кривыми на рисунке 3.15) на рисунке 3.17 приведены ДТА-граммы, записанные при кристаллизации нафталина – (I), сплавов IV, VI, VIII (Э), IX и дибензила XII. Из этих рисунков, а также из данных таблицы 3.2 следует, что по мере увеличения концентрации второго компонента максимум экзо-эффекта, характерный для чистого компонента, разделяется на два самостоятельных пика, а по мере приближения к эвтектике они сближаются и сливаются. Здесь следует отметить следующее: экзо-эффект кристаллизации сплавов наблюдается не непрерывно от температуры ликвидуса T_L до температуры солидуса T_S , а автономно – первый вблизи T_L , а второй вблизи T_S (см. рисунок 3.17 (IV)). Это свидетельствует возможно о том, что вначале (вблизи T_L) кристаллизуется

основной компонент: в доэвтектической зоне – нафталин, в заэвтектической – дибензил, а при T_S – эвтектика. При этом первая часть общей кристаллизации начинается из переохлажденной области относительно T_L и завершается при некоторой температуре T_i ($T_L > T_i > T_S$), т.е. далеко от температуры T_S . Эндо-эффекты плавления сплавов от T_S до T_L в отличие от упомянутых экзоэффектов несколько сглажены. Тем не менее, интенсивность поглощения теплоты наиболее выражена вблизи температуры T_L .

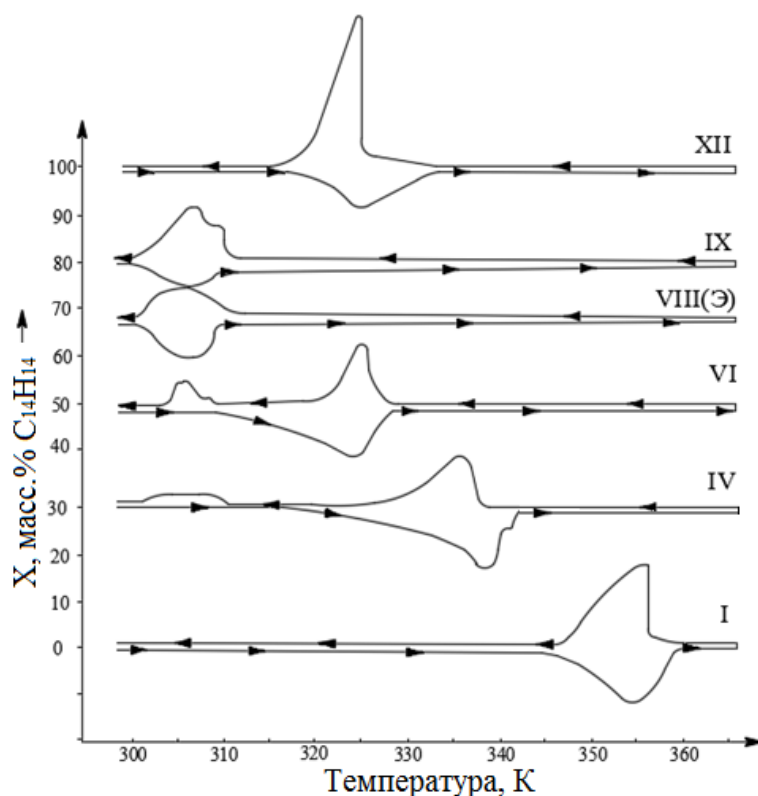


Рисунок 3.17 – Экспериментальные ДТА - граммы, характеризующие эндо- и экзотермические эффекты при плавлении и кристаллизации образцов I, IV, VI, VIII (Э), IX, XII в системе нафталин – дибензил

Для интерпретации равновесной и неравновесной кристаллизаций (рисунок 3.16) с термодинамических позиций [37, 125, 126] проанализируем схемы изменения энергий Гиббса для нафталена (I), дибензила (XII), эвтектического сплава (VIII), одного доэвтектического (IV) и одного заэвтектического сплава (X) при охлаждении с учетом кристаллизации. Подобный анализ был проведен нами в работах [127-128].

Рассмотрим вначале зависимость энергии Гиббса для жидкой G_L и твердой G_S фаз от температуры T при кристаллизации для нафталина (H), дибензила ($Дб$) и эвтектической смеси E . Анализ функции $G = f(T)$ для индивидуального однофазного вещества H (или $Дб$) сводится к анализу энергий $G^H = H^H - S^H T$ или ($G^{Дб} = H^{Дб} - S^{Дб} T$), где $S^H = \int_0^T C_p^H dT$ и $S^{Дб} = \int_0^T C_p^{Дб} dT$ – энтропии компонентов H и $Дб$, $H^H, H^{Дб}, C_p^H, C_p^{Дб}$ – энтальпии и теплоемкости этих же компонентов. На рисунке 3.18 показаны подобные зависимости для жидкой $G_L^H(T), G_L^{Дб}(T)$ и для твердой $G_S^H(T), G_S^{Дб}(T)$ фаз для H (слева) и $Дб$ (справа) при охлаждении температур от точек a_i до точек f_i .

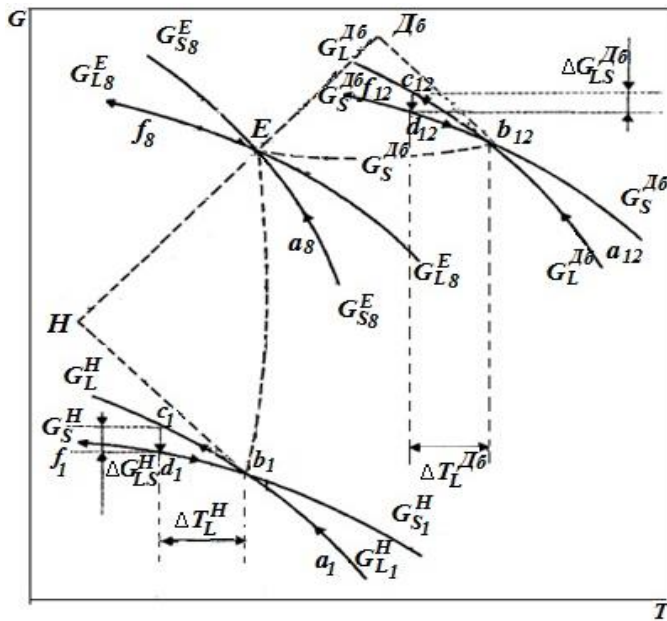


Рисунок 3.18 – Зависимости энергии Гиббса G от температуры для жидкой (G_L) и твердой (G_S) фаз, построенные для чистых нафталина и дибензила и эвтектического сплава E по диаграмме состояния H – $Дб$

В точке b_1 пересекаются кривые $G_L^H(T)$ и $G_S^H(T)$, а точке в b_{12} – кривые $G_L^{Дб}(T)$ и $G_S^{Дб}(T)$. Эти точки соответствуют температурам плавления T_L^H нафталина и $T_L^{Дб}$ дибензила. При этих температурах соблюдается равновесие, т.к. $G_L^H = G_S^H$ в точке b_1 и $G_L^{Дб} = G_S^{Дб}$ 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.

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 $a_{12} \rightarrow b_{12} \rightarrow c_{12} \rightarrow d_{12} \rightarrow \rightarrow f_{12}$.

Такой порядок изменения энергий Гиббса согласуется с ходом изменения соответствующих термограмм охлаждения [129].

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 рисунке 3.19 показана зависимость энергии Гиббса от температуры для одного доэвтектического (IV) и для одного заэвтектического (X) сплавов. Для сплава (IV) 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 (X) 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 $G_{LSi}^{HДб} < G_{Si}^{HДб} < G_{Li}^{HДб}$. Ниже эвтектической температуры T_{Σ} $G_{LSi}^{HДб} < G_{Si}^{HДб} < G_{Li}^{HДб}$.

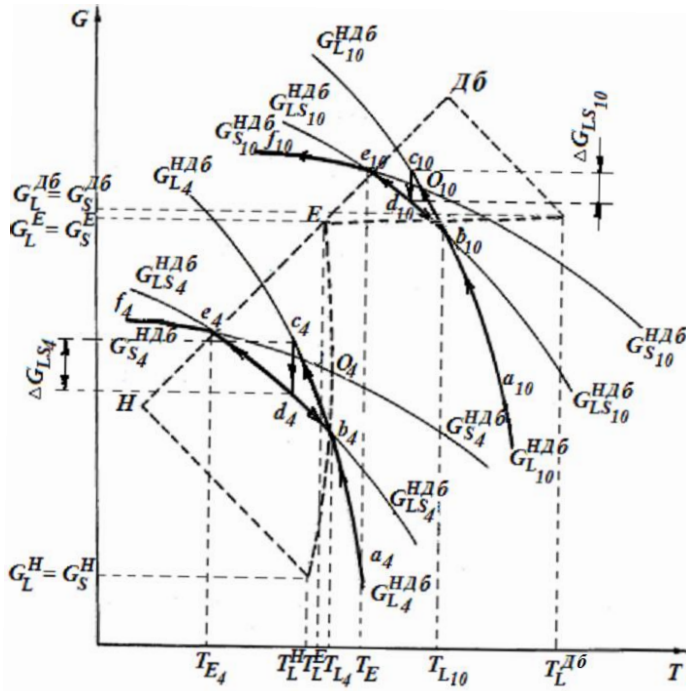


Рисунок 3.19 –
Зависимости энергии Гиббса от
температуры для одного
доэвтектического (IV) и для
одного заэвтектического (X)
сплавов системы *H–Дб*

На рисунке 3.19 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 рисунке 3.19 показаны также зависимости ΔG от ΔT для сплавов IV и X.

На основании рисунков 3.18 и 3.19 рассмотрим изменение энергии Гиббса ΔG (как разность энергий для жидкой G_L и твердой G_S фаз) в зависимости от концентрации компонентов. Для парциальных величин ΔG_i используем выражение для идеальных растворов [109]:

$$\Delta G_i = \Delta H_i \left(1 - \frac{T}{T_i} \right) + RT \ln(x_i) / M_i, \quad (3.1)$$

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.

$$\Delta G_{LS} = \begin{cases} \Delta G_{LS}^H = \Delta H_{LS}^H \left(1 - \frac{T_L^H}{T_{LS}^H} \right) + RT_L^H \ln(x_H) / M_H, x_H > x_{\text{э}} \\ \Delta G_{LS}^{Дб} = \Delta H_{LS}^{Дб} \left(1 - \frac{T_L^{Дб}}{T_{LS}^{Дб}} \right) + RT_L^{Дб} \ln(x_{Дб}) / M_{Дб}, x_{Дб} > x_{\text{э}}, \end{cases} \quad (3.2)$$

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

Полученную закономерность попытаемся адаптировать к процессу неравновесной кристаллизации сплавов на начальном этапе с учетом предкристаллизационных переохлаждений ΔT_L^- и энтальпии плавления ΔH_L (таблица 3.2) относительно температур ликвидуса. В этом случае в уравнении (3.2) заменены энтальпии плавления чистых компонентов ΔH_{LS}^H и $\Delta H_{LS}^{Дб}$ на индивидуальные ΔH_L^H и $\Delta H_L^{Дб}$, а температуры плавления T_L^H и $T_L^{Дб}$ на соответствующие температуры ликвидуса.

$$\Delta G_L = \begin{cases} \Delta G_L^H = \Delta H_L^H \left(1 - \frac{T_{\min}^H}{T_L^H} \right) + RT_L^H \ln(x_H) / M_H, x_H > x_{\text{э}} \\ \Delta G_L^{Дб} = \Delta H_L^{Дб} \left(1 - \frac{T_{\min}^{Дб}}{T_L^{Дб}} \right) + RT_L^{Дб} \ln(x_{Дб}) / M_{Дб}, x_{Дб} > x_{\text{э}}. \end{cases} \quad (3.3)$$

Анализ формул 3.2 и 3.3 показал, что изменение энергии Гиббса по мере приближения концентрации компонентов к эвтектическому составу (как справа, так и слева) уменьшается и достигает минимального значения в эвтектической точке.

На основании данных, приведенных в таблице 3.2, рассчитаны активности и коэффициенты активностей компонентов на момент начала как равновесной, так и неравновесной кристаллизации. В первом случае имеются ввиду активности a_L^H и $a_L^{Д6}$ на линии ликвидуса соответственно в до- и заэвтектической областях. Следовательно, можно использовать уравнения Шредера [109, 129]:

$$\ln a_L^H = \frac{\Delta H_{LS}^H}{R} \left(\frac{1}{T_{LS}^H} - \frac{1}{T_L^H} \right) \quad \text{и} \quad \ln a_L^{Д6} = \frac{\Delta H_{LS}^{Д6}}{R} \left(\frac{1}{T_{LS}^{Д6}} - \frac{1}{T_L^{Д6}} \right), \quad (3.4)$$

где $R = 8.31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$, $T_L^{Д6}$ 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 $a_{T_{\min}}^{Д6}$ в метастабильной области вблизи температуры $T_{\min}$ на момент начала самопроизвольной кристаллизации соответственно в до- и заэвтектической областях. В данном варианте в уравнениях (3.4) заменены ΔH_{LS}^H на ΔH_L^H , $\Delta H_{LS}^{Д6}$ на $\Delta H_L^{Д6}$, T_{LS}^H на T_L^H , $T_{LS}^{Д6}$ на $T_L^{Д6}$, T_L^H и $T_L^{Д6}$ на $T_{\min}$:

$$\ln a_{T_{\min}}^H = \frac{\Delta H_L^H}{R} \left(\frac{1}{T_L^H} - \frac{1}{T_{\min}} \right) \quad \text{и} \quad \ln a_{T_{\min}}^{Д6} = \frac{\Delta H_L^{Д6}}{R} \left(\frac{1}{T_L^{Д6}} - \frac{1}{T_{\min}} \right). \quad (3.5)$$

По полученным значениям активностей рассчитывали соответствующие коэффициенты активностей γ_L^H , $\gamma_L^{Д6}$, $\gamma_{T_{\min}}^H$, $\gamma_{T_{\min}}^{Д6}$ компонентов относительно температур T_L и $T_{\min}$ соответственно по общей формуле $\gamma_i = \frac{a_i}{x_i}$. Значения коэффициентов γ_i для сплавов приведены в таблице 3.2.

Из таблицы 3.2 видно, что в доэвтектической области коэффициенты активностей возрастают, а в заэвтектической – уменьшаются. Максимальное значение коэффициентов активностей $\gamma_{T_{\min}}^H$, $\gamma_{T_{\min}}^{Д6}$ приходится на эвтектический состав.

3.2.2. Неравновесная кристаллизация сплавов в системе дифенил-дибензил [130]

В данном разделе приведены результаты экспериментальных исследований по кристаллизации переохлажденных расплавов в системе дифенил – дибензил.

Из литературы известно, что смеси кристаллов дифенила и дибензила образуют диаграмму состояния эвтектического типа [99]. Эвтектика соответствует составу 50.8 масс.% дифенила – 49.2 масс.% дибензила и температуре $T_{\text{э}} = 302.6$ К. Исходя из приведенных данных, для исследования предкристаллизационных переохлаждений ΔT_L^- относительно температур ликвидуса T_L ($\Delta T_L^- = T_L - T_{\text{min}}$, где T_{min} – температура начала самопроизвольной кристаллизации) были выбраны следующие образцы: дифенил (1 – x) – дибензил (x), где x (масс. %) = 0 (I); 10 (II); 20 (III); 30 (IV); 40 (V); 49 (VI); 50 (VII); 60 (VIII); 70 (IX); 80 (X); 90 (XI); 100 (XII).

Эксперименты проводили по той же методике, по которой были проведены исследования в системе нафталин – дибензил (§ 3.2.1).

Методом ЦТА записывали температуры ликвидуса T_L и солидуса T_S , в основном, по кривым нагревания. Средние значения температур $\langle T_S \rangle$, $\langle T_L \rangle$ и $\langle T_{\text{min}} \rangle$ определялись на основании пятидесяти измерений на каждом составе, а средние значения энтальпий $\langle \Delta H_{LS} \rangle$, $\langle \Delta H_L \rangle$ и $\langle \Delta H_S \rangle$ – на основании 5 измерений на каждом составе. Результаты этих измерений сведены в таблице 3.3.

Используя уравнение Шрёдера для линии ликвидуса как со стороны дифенила $\ln x_D = -\frac{\Delta H_D}{RT} \left(1 - T/T_L^D\right)$, так и со стороны дибензила $\ln x_{D6} = -\frac{\Delta H_{D6}}{RT} \left(1 - T/T_L^{D6}\right)$, и решая совместно эти уравнения найдены координаты эвтектики ($x_{\text{э}} = 0.49$) и $T_{\text{э}} = 303.0$ К. Статистическая обработка полученных результатов позволила построить интерполяционные кривые зависимости температур ликвидуса от состава $T_L = f(x)$ для до- ($x \leq 0.49$) и заэвтектических ($x \geq 0.49$) сплавов:

$$T_L = \begin{cases} 341.78 - 0.45 \cdot x - 0.01 \cdot x^2, & x \leq 0.49, \quad R^2 = 0.98075 \\ 327.07 - 4.79 \cdot x + 0.14 \cdot x^2, & x \geq 0.49, \quad R^2 = 0.98241 \end{cases}, \text{ где } x - \text{относительная}$$

концентрация, R^2 – среднеквадратичная погрешность измерений.

Таблица 3.3 – Экспериментальные данные по средним температурам $\langle T_S \rangle$, $\langle T_L \rangle$, $\langle T_{min} \rangle$, переохлаждениям $\langle \Delta T_L^- \rangle$, энтальпиям $\langle \Delta H_{LS} \rangle$ плавления сплавов, энтальпиям кристаллизации $\langle \Delta H_L \rangle$ относительно линии ликвидуса и $\langle \Delta H_S \rangle$ относительно линии солидуса системы дифенил-добензил

№ образ ца	масс. %		$\langle T_S \rangle, K$	$\langle T_L \rangle, K$	$\langle T_{min} \rangle, K$	$\langle \Delta T_L^- \rangle, K$	$\langle \Delta H_{LS} \rangle,$ кДж/кг	$\langle \Delta H_L \rangle,$ кДж/кг	$\langle \Delta H_S \rangle,$ кДж/кг
	$C_{12}H_{10}$	$C_{14}H_{14}$							
I	100	0	–	343	333	10	120.8	120.8	0
II	90	10	303	335	326	9	122.2	97.1	25.0
III	80	20	303	329	319	10	122.7	71.8	50.9
IV	70	30	303	324	314	10	123.1	46.9	76.1
V	60	40	303	315	307	8	123.5	30.6	92.9
VI (э)	51	49	303	303	296	7	123.9	0	123.9
VII	50	50	304	304	297	7	124.3	70.8	53.5
VIII	40	60	304	308	299	9	124.7	85.9	38.6
IX	30	70	304	312	300	12	125.0	95.6	29.4
X	20	80	304	317	301	16	125.4	100.9	24.4
XI	10	90	304	319	302	17	125.8	111.6	14.1
XII	0	100	–	324	302	22	126.2	126.2	0

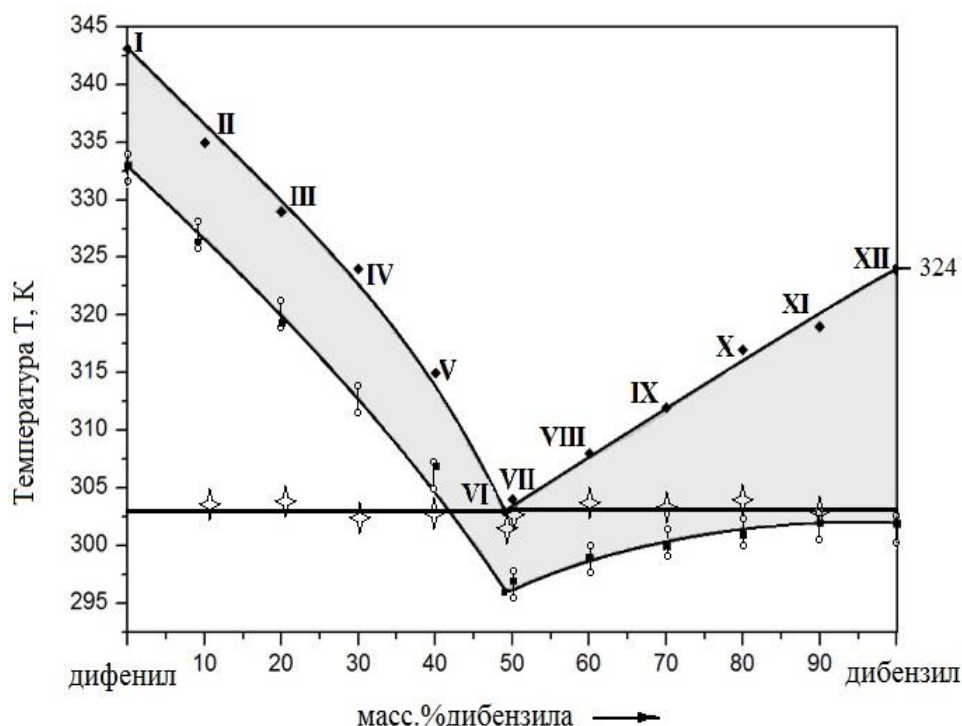


Рисунок 3.20 – Диаграмма состояния дифенил – дибензил с областью метастабильного состояния (затемненный участок). Температуры ликвидуса (T_L) обозначены ромбиками (◆), солидуса (T_S) – звездочками (☆), точки T_{min} (■) границы метастабильности и разбросы (⊖) переохлаждений относительно средних значений T_{min}

Факт согласования диаграммы дифенил-дибензил, полученной в наших условиях, с соответствующей диаграммой, приведенной в литературе, служит подтверждением достоверности и надежности применяемой методики для дальнейших исследований переохлаждений в сплавах и построения неравновесной диаграммы.

По кривым охлаждения были изучены переохлаждения ΔT_L^- сплавов относительно соответствующих температур ликвидуса T_L . На рисунке 3.21 в качестве примеров показаны экспериментальные термограммы нагревания и охлаждения дифенила (I), доэвтектического сплава (IV), эвтектического сплава (VI), заэвтектического сплава (X) и чистого дибензила (XII) с указанием соответствующих температур: верхней границы прогрева расплавов, точек ликвидуса и солидуса, минимальных температур T_{min} на момент начала кристаллизации. Нижние температурные границы во всех циклах были практически одинаковы (~ 295 K). Переохлаждения ΔT_L^- (и соответственно температуры T_{min})

имели разброс в пределах ± 1.5 К относительно их средних значений и практически не зависели от числа термоциклов и смены образцов одного и того же состава.

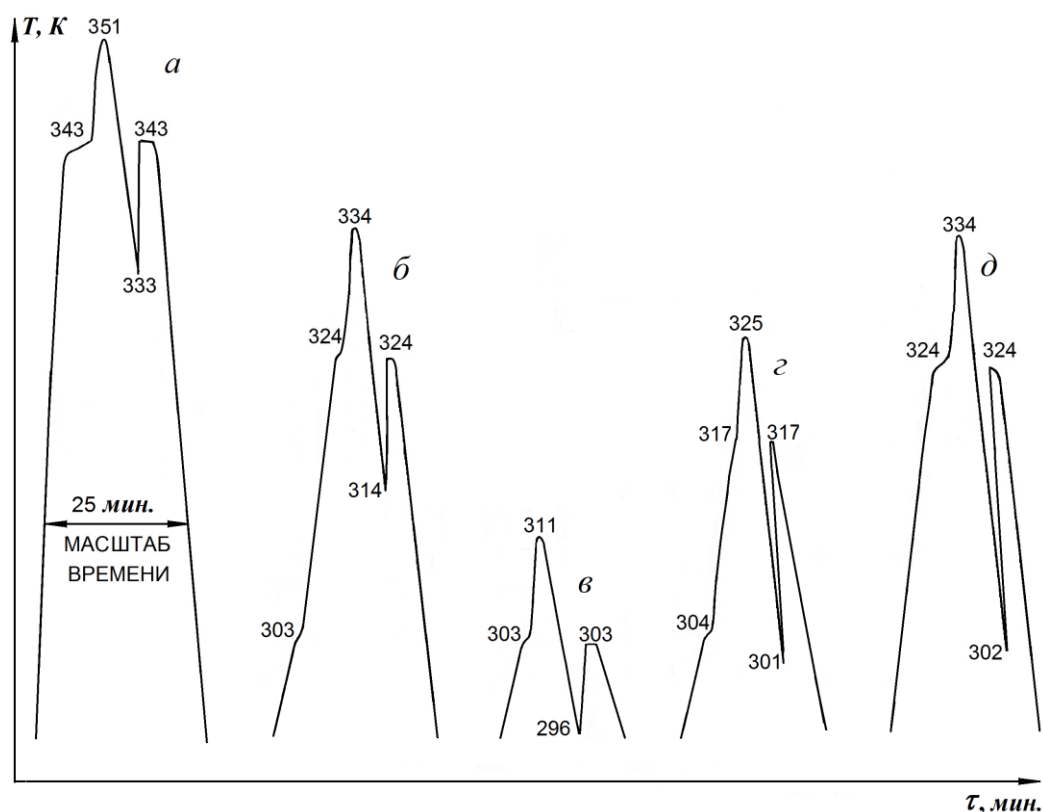


Рисунок 3.21 – Экспериментальные термограммы нагревания и охлаждения дифенила (а), сплавов IV (б), VI (в), X (г), дибензила (д). Цифрами указаны температуры в градусах Кельвина

Средние минимальные температуры $\langle T_{min} \rangle$ в области переохлаждений на момент начала кристаллизации образцов I – XII занесены в таблицу 3.3. Это позволило установить метастабильную область между линиями ликвидуса и линией, соединяющей точки $\langle T_{min} \rangle$ (см. заштрихованную область на рисунке 3.20), а также сравнить неравновесную диаграмму, построенную по температурам T_{min} с равновесной, построенной по температурам T_L .

При анализе диаграммы установлены следующие закономерности. Во-первых, с увеличением концентрации второго компонента переохлаждения закономерно уменьшаются в доэвтектической области от 10 градусов (для дифенила), а в заэвтектической области – от 22 градусов (для дибензила) до ~ 7 градусов для эвтектического сплава (VI). Во-вторых, у доэвтектических сплавов

переохлаждения, в целом, были меньше, чем у заэвтектических. В третьих, во всех образцах после соответствующих переохлаждений до T_{min} температуры резко со скоростью $\sim 25-30$ К/с поднимались от T_{min} до соответствующих температур ликвидуса T_L , что свидетельствует о «взрывном» характере кристаллизации на начальной стадии.

Известно [95], что при кристаллизации доэвтектических сплавов в системе дифенил – дибензил ниже линии ликвидуса образуются кристаллы дифенила с содержанием примесей в виде молекул дибензила $C_{14}H_{14}$, а в заэвтектических сплавах, наоборот, при образовании кристаллов дибензила молекулы дифенила $C_{12}H_{10}$ являются «примесями». И в том, и в другом случаях увеличение концентрации второй компоненты способствует гетерогенной кристаллизации, которая в отличие от гомогенной (для чистых дифенила и дибензила) происходит с меньшими переохлаждениями. Это и подтверждается уменьшающейся зоной метастабильности по мере смещения растворов к эвтектике как слева, так и справа по диаграмме (рисунок. 3.20).

Указанные в таблице 3.3 переохлаждения для разных концентраций растворов описываются в виде интерполяционных функций:

$$\Delta T_L^-(x) = \begin{cases} 9.55459 + 0.06056 \cdot x - 0.0023 \cdot x^2, & x \leq 0.49, \quad R^2 = 0.65374 \\ 24.7366 - 4.66667 \cdot x + 0.2619 \cdot x^2, & x \geq 0.49, \quad R^2 = 0.96957 \end{cases}.$$

Проанализируем величину движущей силы кристаллизации – изменение энергии Гиббса ΔG как разность энергий для жидкой G_L и твердой G_S фаз в переохлажденном состоянии (в точках на границе метастабильности растворов).

Для всех составов изучаемой системы запишем величину ΔG в виде:

$$\Delta G = \begin{cases} \Delta G_D = \Delta H_D \left(1 - \frac{T_L - \Delta T^-}{T_D} \right) + R(T_L - \Delta T^-) \ln(x_D) / M_D, & x \leq x_E \\ \Delta G_{Dб} = \Delta H_{Dб} \left(1 - \frac{T_L - \Delta T^-}{T_{Dб}} \right) + R(T_L - \Delta T^-) \ln(x_{Dб}) / M_{Dб}, & x > x_E. \end{cases}$$

Расчетные значения ΔG для сплавов внесены в таблицу 3.4. Зависимость этой величины от концентрации компонентов показана на рисунке 3.22.

Таблица 3.4 – Расчетные данные по изменению энергии Гиббса ΔG для системы дифенил – дибензил, значениям критических размеров l_k зародышей, числу $N_{яч}$ элементарных ячеек в подобных зародышах, работам A_k образования зародышей размером l_k , работам A'_k в расчете на одну элементарную ячейку, а также параметрам η и β

№ образца	масс. %		$\Delta G, \frac{\text{кДж}}{\text{кг}}$	$l_k, \text{нм}$	$N_{яч}$	$A_k, \text{эВ}$	$A'_k, \text{эВ}$	η	β
	$C_{12}H_{10}$	$C_{14}H_{14}$							
I	100	0	37.14	12.3	4271.9	24.4	0.011	1.00	0.12
II	90	10	37.11	13.2	5280.0	28.0	0.010	0.79	0.15
III	80	20	36.92	11.6	3583.3	21.6	0.010	0.59	0.21
IV	70	30	36.06	11.4	3401.2	20.8	0.011	0.38	0.32
V	60	40	35.09	13.8	6033.2	30.5	0.012	0.25	0.51
VI(э) (Д)	51	49	36.10	15.2	8062.0	36.6	0.011	0	-
VI(э)(Дб)			24.40	14.1	5063.6	25.7	0.011		
VII	50	50	24.37	14.1	5063.6	25.7	0.012	0.57	0.49
VIII	40	60	26.18	11.1	2470.4	15.9	0.010	0.69	0.42
IX	30	70	28.01	8.4	1070.6	9.1	0.010	0.77	0.38
X	20	80	29.55	6.4	473.5	5.3	0.011	0.81	0.37
XI	10	90	30.88	6.0	390.2	4.7	0.010	0.89	0.34
XII	0	100	32.36	4.7	187.5	2.9	0.020	1.00	0.31

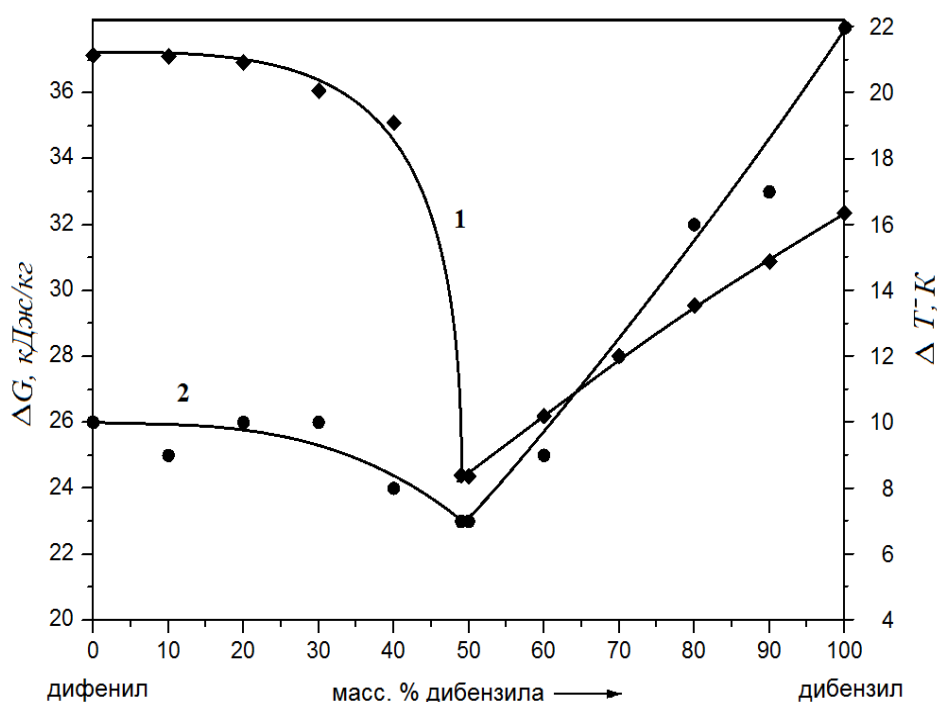


Рисунок 3.22 – Зависимость переохлаждений ΔT^- (1) и изменение свободной энергии Гиббса ΔG (2) от концентрации при кристаллизации сплавов в системе дифенил – дибензил

Из данного рисунка следует, что величина ΔG по мере приближения концентрации компонентов к эвтектическому составу закономерно уменьшается. Подобная картина коррелирует с аналогичной зависимостью переохлаждений от концентрации.

Кроме того, на основании значений ΔG по формулам 1.4, 1.5 были рассчитаны величины критических размеров зародышей l_k и работ A_k их образования, которые сведены в таблицу 3.4. Учитывая, что в таких зародышах кристаллов имеется большое число элементарных ячеек $N_{яч} = l_k^3 / V_{яч}$ по формуле 2.12 были рассчитаны работы образования зародышей A'_k , приходящиеся на одну элементарную ячейку (таблица 3.4).

При термоциклировании образцов I – XII методом ДТА (рисунок 3.23) были вычислены энтальпии плавления сплавов ΔH_{LS} ($H_{LS} = \Delta H_L + \Delta H_S$), энтальпии

кристаллизации ΔH_L относительно линии ликвидуса и энтальпии ΔH_S относительно линии солидуса (таблица 3.3).

По нашим данным энтальпии плавления для дифенила были равны ~ 121 кДж/кг, а для дибензила ~ 126 кДж/кг, которые близки (в пределах 2-3 %) к справочным данным [30]. Эти результаты являлись как бы отправными точками для подсчета энтальпий плавления и кристаллизации сплавов.

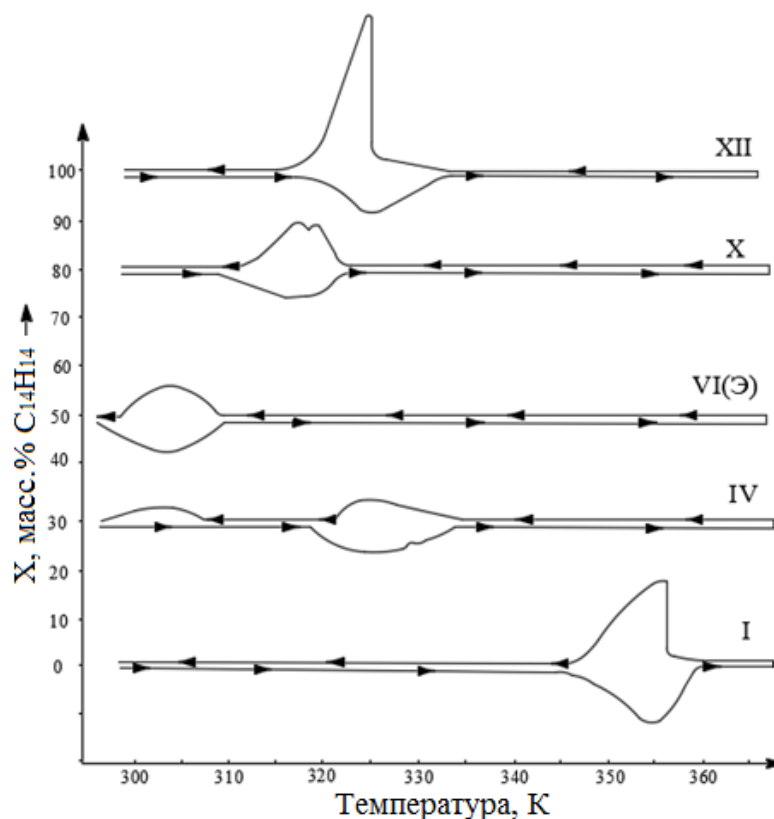


Рисунок 3.23 – Экспериментальные ДТА - граммы, характеризующие эндо- и экзотермические эффекты при плавлении и кристаллизации образцов I, IV, VI (Э), X, XII в системе дифенил – дибензил

Полученные переохлаждения и энтальпии фазовых превращений были использованы для расчетов некоторых параметров кристаллизации дифенила, дибензила и сплавов в данной системе. Вначале оценивали долю η теплового эффекта относительно температуры ликвидуса (ΔH_L) к суммарной энтальпии кристаллизации (ΔH_{LS}) по формуле $\eta = \Delta H_L / \Delta H_{LS}$. Затем проанализирована начальная стадия кристаллизации образцов (I - XII), происходящая за время

подъема температуры от T_{min} до T_L , считая его временем коагуляции зародышей (или кластеров) в расплаве в течение инкубационного периода в процессе охлаждения жидкой фазы от T_L до T_{min} . Кроме того, рассчитывали начальную долю β затвердевшего образца за время коагуляции зародышей $\beta = m_x/m = c_p^L \cdot \Delta T_L / \Delta H_L$. Подобные расчеты достаточно обоснованы для сплавов при неравновесной кристаллизации, поскольку в доэвтектической области относительно линии ликвидуса T_L выпадают кристаллы дифенила, а в заэвтектической зоне – кристаллы дибензила. Учитывая «автономный характер» экзотермических эффектов, описанных выше, использованы данные ΔT_L и ΔH_L . В расчетах принят аддитивный характер изменения c_p^L для расплавов в зависимости от состава, с учетом справочных значений c_p^L для дифенила и дибензила (таблица 1.1). Вычисленные значения η и β занесены в таблицу 3.4.

Из таблицы 3.4 следует корреляция между ходом изменения параметров η , β и $\langle \Delta T_L \rangle$ от концентрации компонентов. Указанные параметры закономерно уменьшаются и достигают своих минимальных значений для эвтектического состава. Это может свидетельствовать о том, что для эвтектического сплава имеет место почти квазиравновесная кристаллизация, а по мере уменьшения концентрации второго компонента – неравновесная.

Результаты, полученные в §§ 3.2.1 - 3.2.2, свидетельствуют о том, что некоторые сплавы (в основном, эвтектического типа) в системе нафталин-дибензил соответствуют требованиям, предъявляемым к ТАМ, а в системе дифенил-дибензил не соответствуют этим требованиям из-за склонности этих сплавов к относительно большим переохлаждениям.

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

В §§ 3.2.1 - 3.2.2 были построены диаграммы состояния нафталин – дибензил и дифенил – дибензил с метастабильными областями относительно линий ликвидуса. Ранее автором работы [64] была построена аналогичная

диаграмма дифенил – нафталин. Учитывая, что все три двойные диаграммы были построены в одинаковых условиях эксперимента, возникла необходимость объединения этих систем в одну тройную [131].

На рисунке 3.24 представлена собранная из трех двойных систем одна тройная в развернутом виде. Для удобства изображения эти диаграммы расположены в следующей последовательности нафталин (Н) – дифенил (Д), дифенил (Д) – дибензил (Дб), дибензил (Дб) – нафталин (Н).

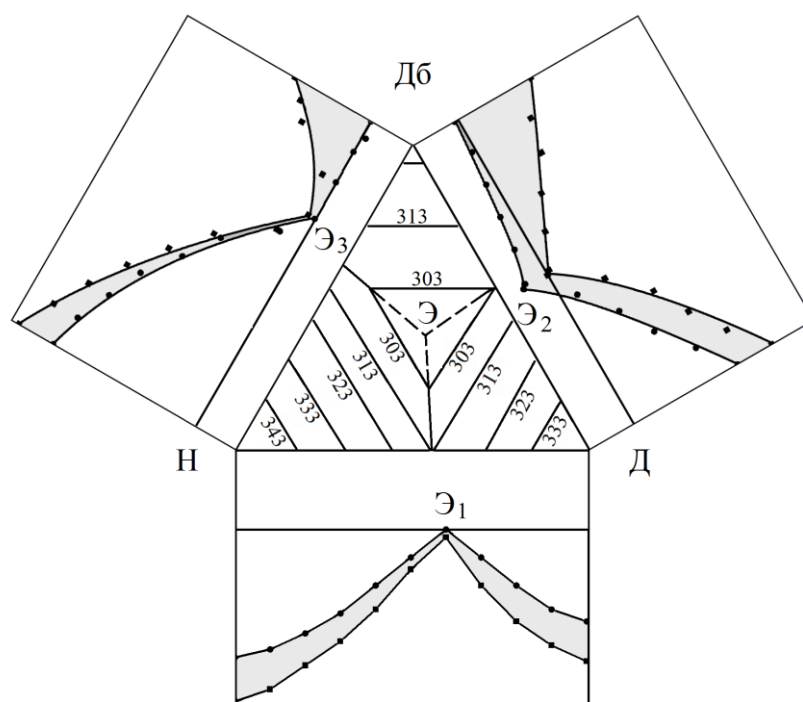


Рисунок 3.24 – Тройная диаграмма состояния нафталин – дифенил – дибензил в развернутом виде. Заштрихованные области – метастабильные зоны

Из развернутой диаграммы видна тенденция уменьшения предкристаллизационных переохлаждений ΔT_L относительно температур ликвидуса по мере приближения каждого двойного сплава к соответствующим эвтектикам $\mathcal{E}_1$, $\mathcal{E}_2$, $\mathcal{E}_3$. В центре концентрационного треугольника приведена точка тройной эвтектики Э. Согласно работе [99] 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 $T_{\mathcal{E}}=290.4$ К. Для проверки параметров тройной эвтектики нами были использованы соответствующие

параметры двойных эвтектик в массовых процентах 40% Н+60% Д ($T_{э1} \approx 312$ К); 51% Д+49% Дб ($T_{э2} \approx 303$ К); 68% Дб+32%Н ($T_{э3} \approx 304$ К). Из последовательных термограмм нагревания и охлаждения сплава 21.9 масс.% Н+33.0 масс.% Д+45.1 масс.% Дб видно, что эвтектическая температура, определяемая экспериментально совпадает с литературными данными и составляет $\sim 290 \pm 2$ К (рисунок 3.25).

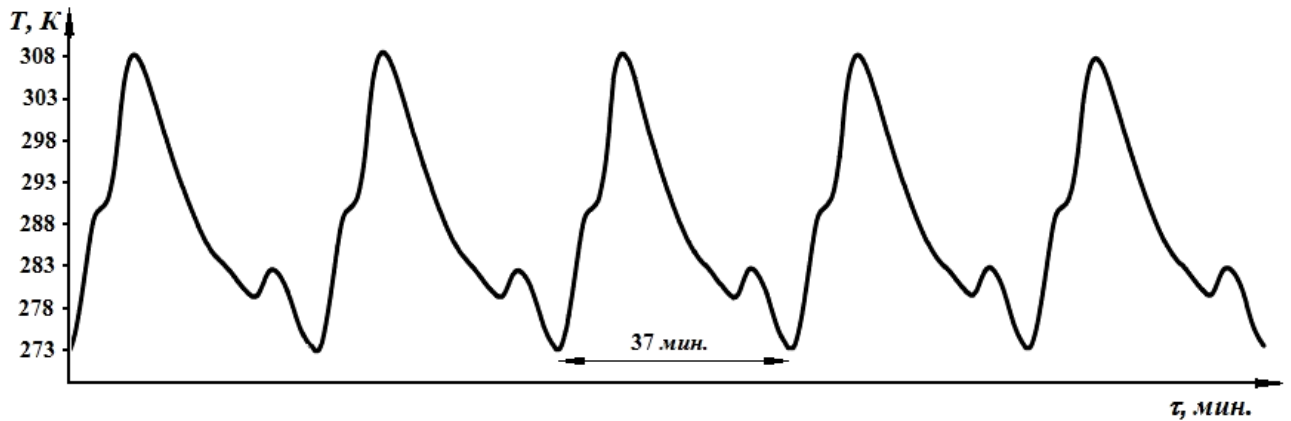


Рисунок 3.25 – Термограммы плавления и кристаллизации эвтектического сплава 21.9 масс.% Н+33.0 масс.% Д+ 45.1 масс.% Дб массой 0.15 г

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 [132]:

$$\Delta G = x_H \left(\Delta H_H \left(1 - T / T_H \right) + RT \ln \gamma_H x_H \right) + x_D \left(\Delta H_D \left(1 - T / T_D \right) + RT \ln \gamma_D x_D \right) + x_{Дб} \left(\Delta H_{Дб} \left(1 - T / T_{Дб} \right) + RT \ln \gamma_{Дб} x_{Дб} \right) = 0, \quad (3.6)$$

где $x_H, x_D, x_{Дб}, \Delta H_H, \Delta H_D, \Delta H_{Дб}, T_H, T_D, T_{Дб}$ – соответственно мольные доли, энтальпии и температуры плавления чистых нафталина, дифенила и дибензила, γ_i – коэффициенты активности соответствующих компонентов. В приближении идеальных растворов $\gamma_i = 1$, выражение (3.6) можно представить в виде системы

$$\begin{aligned}
\Delta H_H(1 - T / T_H) + RT \ln x_H &= 0, \\
\Delta H_D(1 - T / T_D) + RT \ln x_D &= 0, \\
\Delta H_{Дб}(1 - T / T_{Дб}) + RT \ln x_{Дб} &= 0, \\
x_H + x_D + x_{Дб} &= 1,
\end{aligned}
\tag{3.7}$$

из которой можно найти состав тройной эвтектики и её равновесную температуру $T_Э$. Решая численно систему (3.7), находим: $T_Э = 293$ К, $x_H = 26.9$ мол.%, $x_D = 32.8$ мол.%, $x_{Дб} = 40.3$ мол.% – координаты тройной эвтектики; а в массовых долях $x_H = 21.8$ %, $x_D = 31.9$ %, $x_{Дб} = 46.3$ %. Как видим, параметры тройной эвтектики достаточно хорошо согласуются с литературными.

Для представления тройной системы в призматическом пространстве развернутая диаграмма (рисунок 3.24) была собрана и показана на рисунке 3.26. Три криволинейные поверхности $a \rightarrow \mathcal{E}_1 \rightarrow \mathcal{E}_2 \rightarrow a$, $b \rightarrow \mathcal{E}_2 \rightarrow \mathcal{E}_3 \rightarrow b$, $c \rightarrow \mathcal{E}_1 \rightarrow \mathcal{E}_3 \rightarrow c$ являются поверхностями ликвидус. Они представляют геометрические места точек, соответствующих составам и температурам, при которых из расплава начинается равновесная кристаллизация чистых нафталина, дибензила, дифенила соответственно. Пунктирные кривые $\mathcal{E}_1\mathcal{E}$, $\mathcal{E}_2\mathcal{E}$, $\mathcal{E}_3\mathcal{E}$, образованные пересечением смежных поверхностей и отражают изменения концентрации расплава, насыщенного одновременно двумя компонентами при изменении температуры. Кривые $\mathcal{E}_1\mathcal{E}$, $\mathcal{E}_2\mathcal{E}$ и $\mathcal{E}_3\mathcal{E}$ пересекаются в точке $\mathcal{E}$, соответствующей равновесию расплава с кристаллами Н, Д, Дб. Согласно правилу фаз Гиббса в точке $\mathcal{E}$ число степеней свободы $i = 3 - 4 + 1 = 0$, а при кристаллизации тройной эвтектики образуется смесь из кристаллов нафталина, дифенила, дибензила.

На эту же диаграмму нанесены области метастабильного состояния в соответствии с тремя двойными, показанными на рисунке 3.24. Линии, проходящие через точки $a' \rightarrow \mathcal{E}_1 \rightarrow c' \rightarrow \mathcal{E}_3 \rightarrow b' \rightarrow \mathcal{E}_2 \rightarrow a'$, образуют границу метастабильной области для двойных сплавов по границам тройных систем.

На рисунке 3.27 приведена предполагаемая схема, характеризующая направления образования вначале двойных эвтектик $a \rightarrow \mathcal{E}_1$, $c \rightarrow \mathcal{E}_1$, $a \rightarrow \mathcal{E}_2$, $b \rightarrow \mathcal{E}_2$, $b \rightarrow \mathcal{E}_3$, $c \rightarrow \mathcal{E}_3$, а затем на их основе и тройных по направлению $\mathcal{E}_1 \rightarrow \mathcal{E}$, $\mathcal{E}_2 \rightarrow \mathcal{E}$, $\mathcal{E}_3 \rightarrow \mathcal{E}$ по мере добавления третьей компоненты.

Анализ результатов (§ 3.2.1 - 3.2.2), полученных при изучении кристаллизации сплавов в системах: нафталин-дифенил, дифенил-дифенил, дифенил-нафталин, показал общую закономерность уменьшения предкристаллизационных переохлаждений сплавов по мере приближения составов к эвтектическим. В этой связи представляет интерес изучение переохлаждений при кристаллизации сплавов других углеводородов, рассматриваемых в разделе 3.1, в частности, в системах дифенилметан-дифенил и нафталин-дифенилметан. Ранее в § 3.1 было показано, что в нормальных условиях предкристаллизационные переохлаждения составляют ~ 22 К для дифенилметана и ~ 10 К для дифенила и нафталина соответственно.

Из литературы известно, что смеси кристаллов дифенилметана и дифенила образуют диаграмму состояния эвтектического типа [94]. Эвтектика соответствует составу 72.2 масс.% дифенилметана (Дм) – 27.8 масс.% дифенила (Д) и температуре $T_{\text{э}} = 284.4$ К (рисунок 3.28). Смеси нафталина с дифенилметаном образуют сплавы эвтектического типа со следующими параметрами: состав эвтектики 20.2 масс.% Н – 79.8 масс.% Дм, эвтектическая температура $T_{\text{э}} = 293.4$ К [133] (рисунок 3.29).

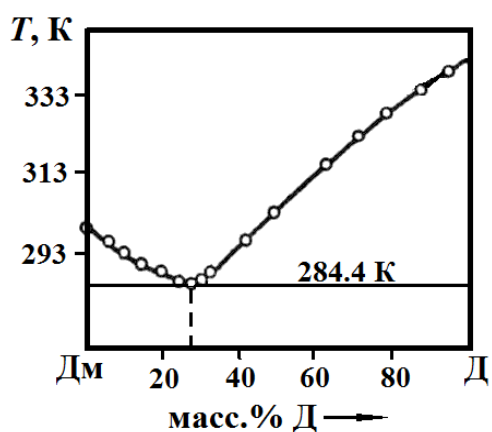


Рисунок 3.28 – Диаграмма состояния дифенилметан-дифенил [94]

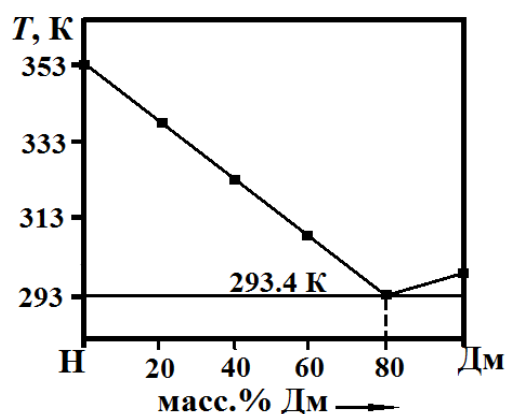


Рисунок – 3.29. Диаграмма состояния нафталин-дифенилметан [133]

В данном параграфе представлены результаты исследований указанных эвтектических сплавов в тех же условиях (§ 3.1), как и чистых компонентов (массы по 0.15 г, скорости нагревания-охлаждения $\sim 0.08\text{--}0.10$ К/с и пр.).

В качестве примера на рисунке 3.30 *а, б* показаны термограммы эвтектического сплава 72.2 масс.% Дм – 27.8 масс.% Д (сплав 1).

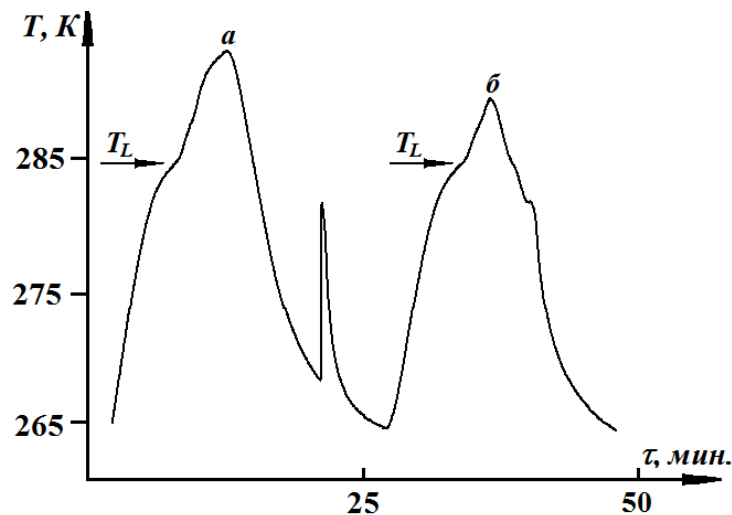


Рисунок 3.30 – Термограммы сплава 72.2 масс.% дифенилметана – 27.8 масс.% дифенила: *а*–при НРВК, *б* – при КРК

Из этого рисунка следует что, как и для чистых компонентов (§ 3.1), наблюдается два вида кристаллизации – с переохлаждением (*а*) и без него (*б*). Аналогичная картина имеет место и для эвтектического сплава 20.2 масс.% Н – 79.8 масс.% Дм (сплав 2).

Кроме того, для обоих сплавов установлен скачкообразный переход от НРВК к КРК в зависимости от величины перегрева расплава аналогично явлению, наблюдаемому на чистых компонентах в § 3.1 (рисунок 3.2). Критические перегревы для сплава 1 составляют $\sim 7\text{--}8$ К, а для сплава 2 $\sim 4\text{--}5$ К, а средние переохлаждения соответственно 19 и 9 К с дисперсией ± 1.5 К (рисунок 3.31). Дальнейший перегрев расплавов эвтектических сплавов не влиял на средние переохлаждения.

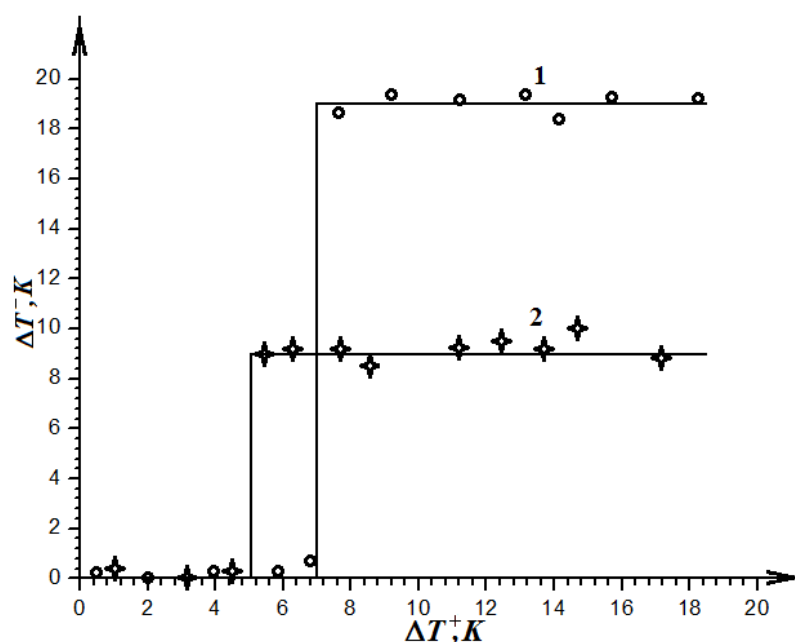


Рисунок 3.31 – Зависимость физических переохлаждений ΔT^- от перегревов расплавов ΔT^+ для эвтектических сплавов 1 и 2

Выводы к разделу 3

1. Методами термического анализа проведены исследования процессов плавления и кристаллизации дифенила, дифенилметана, дибензила, нафталина и их смесей. Для индивидуальных углеводородов установлен эффект перехода от КРК к НРВК в зависимости от величины перегрева жидкой фазы. Выявлено, что данный эффект приводит к резкому изменению структуры кристаллов. Установлено, что средние значения переохлаждений не зависели от дальнейших перегревов выше критических, от числа термоциклов, от массы образцов в пределах от 0.15 до 0.5 г, от длительности отжига расплавов в области переохлаждения. Установленные явления позволяют оптимизировать параметры тепловой зарядки и разрядки ТА и разработать оптимальные схемы установок аккумулирующих теплоту.

2. По термограммам нагревания-охлаждения были определены кинетические параметры фазовых переходов и вычислялись термодинамические характеристики, свидетельствующие о резком отличии кристаллизации типа

НРВК от КРК. Установленные параметры и их отличия друг от друга объяснены с точки зрения молекулярного и кристаллического строения соответствующих углеводородов.

3. По термограммам плавкости сплавов построены неравновесные диаграммы состояния нафталин – дибензил и дифенил-дибензил с указанием метастабильных областей с переохлаждениями при нормальных условиях кристаллизации. Установлено закономерное уменьшение переохлаждений сплавов по мере приближения составов к эвтектическим. Результаты, свидетельствуют о том, что некоторые сплавы (в основном, эвтектического типа) в данных системах соответствуют требованиям, предъявляемым к ТАМ.

4. Установлено явление «раздвоения» экзо-эффектов кристаллизации сплавов: часть эффекта фиксируется вблизи температуры ликвидуса, а остальная – вблизи температуры солидуса.

5. Рассчитаны активности, коэффициенты активностей компонентов от их концентрации в системе нафталин – дибензил. Показано их отличие друг от друга при температурах ликвидус и минимальных температурах в области переохлаждения на начало кристаллизации.

6. Проанализирована зависимость энергий Гиббса для жидкой и твердой фаз от температуры и показаны пути равновесной и неравновесной кристаллизации в системе нафталин-дибензил. Предложены уравнения для расчетов изменения энергии Гиббса при кристаллизации.

7. Рассчитаны кинетические параметры неравновесной кристаллизации для сплавов в системе дифенил-дибензил. Показано, что такие параметры как изменение энергии Гиббса при кристаллизации, критические размеры зародышей и работы их образования, число элементарных ячеек в зародышах и др. закономерным образом изменяются при приближении состава к эвтектическому.

8. По трем диаграммам состояния бинарных сплавов в системах нафталин-дибензил, дифенил-дибензил и нафталин-дифенил построен каркас тройной диаграммы состояния нафталин – дифенил – дибензил с метастабильными областями и вычислены параметры тройной эвтектики.

9. Исследованы переохлаждения эвтектических сплавов в системах дифенилметан-дифенил, нафталин-дифенилметан. На эвтектических составах (72.2 масс.% дифенилметана – 27.8 масс.% дифенила и 20.2 масс.% нафталина – 79.8 масс.% дифенилметана) установлены такие же эффекты, как и для индивидуальных углеводородов: эффект перехода от КРК к НРВК, устойчивость переохлаждений в многочисленному термоциклированию и др.

Основные положения данного раздела отражены в публикациях [118-125, 127, 128, 130, 131].

РАЗДЕЛ 4. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ТЕРФЕНИЛОВ И ИХ СПЛАВОВ

4.1. Особенности кристаллизации терфенилов при охлаждении жидкой фазы

В данном разделе методом ЦТА изучено влияние перегрева расплавов *o*-, *m*-, *p*-терфенилов, времени изотермической выдержки расплавов выше и ниже соответствующих температур плавления T_L , скорости охлаждения массы, а также числа термоциклов нагревания и охлаждения образцов на величины предкристаллизационных переохлаждений и различных параметров кристаллизации [134-140].

4.1.1. Кристаллизация *o*-терфенила

На первом этапе изучали влияние массы m на параметры кристаллизации *o*-терфенила в условиях, при которых имели место устойчивые физические переохлаждения ΔT_ϕ^- относительно температуры плавления T_L ($\Delta T_\phi^- = T_L - T_{min}$, где T_{min} – температура начала самопроизвольной кристаллизации), а кристаллизация носила неравновесно-взрывной характер. В опытах по изучению зависимости переохлаждения ΔT^- от массы m использовались образцы по 0.01 (I); 0.15 (II); 0.50 (III); 1.00 (IV) и 1.50 (V) г. Остальные эксперименты проводили на образцах массами по 0.15 г. Все образцы термографировали в пределах температур от 290 до 340 К. Т.о., охватывалась область температур на ~ 20 градусов выше температуры плавления ($T_L=329.25$ К) и на ~ 40 градусов ниже T_L . Предварительный перегрев жидкой фазы на 10 градусов обеспечивал при последующем охлаждении довольно стабильное переохлаждение $\Delta T_\phi^- = 32 \pm 1$ К. При анализе термограмм было установлено, что для *o*-терфенила, имеющего малые массы (термограммы I-IV на рисунке 4.1), регистрируются как бы три

переохлаждения: физическое ΔT_{ϕ}^{-} , видимое $\Delta T_{\text{в}}^{-}$ (по подъему температуры от $T_{\min}$ до T_x) и ΔT_{LS} (как разница между температурами T_L и T_{xi}). Для наглядности эти переохлаждения показаны на термограмме III. Видно, что $\Delta T_{\phi}^{-} = \Delta T_{\text{в}}^{-} + \Delta T_{LS}$. Кроме того, из рисунка 4.1 видно, что по мере увеличения массы от 0.01 до ~ 1.0 г видимое переохлаждение растет от ~ 3 К для массы 0.01 и достигает максимального значения $\Delta T_{\text{вmax}}^{-} \approx 24$ К для массы 1.0 г. Установлено, что для любой массы величина $\Delta T_{\text{в}}^{-}$ не достигает ΔT_{ϕ}^{-} . Термограммы I-IV на рисунке 4.1 свидетельствуют о том, что процесс затвердевания малых масс *o*-терфенила проходит в два этапа за время τ_1 и τ_2 , т.е. начинается при T_L и заканчивается при температурах $T_{xi} < T_L$. Термограмма V, записанная для самого массивного образца ($m = 1.5$ г), характеризует три стадии затвердевания переохлажденного расплава за время τ_s : первая - этап зародышеобразования за инкубационный период τ_1 , вторая - процесс коагуляции зародышей за время τ_2 , в результате чего температура поднимается от $T_{\min}$ до T_S ($< T_L$), третья стадия отображает изотермическую докристаллизацию при температуре T_S за время τ_3 . Т.о., общее время τ_s затвердевания можно записать в виде суммы $\tau_s = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3$.

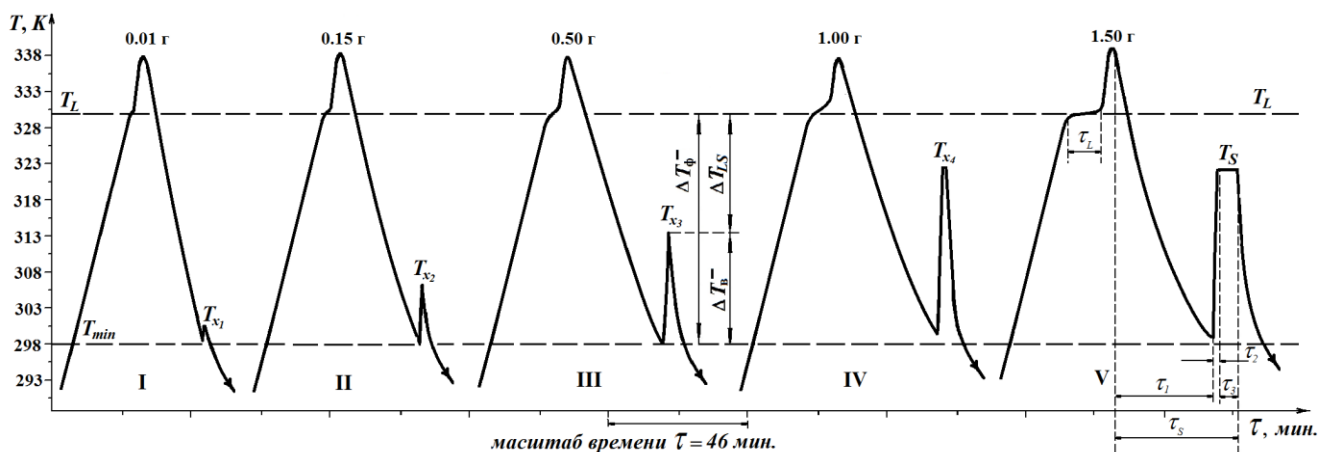


Рисунок 4.1 – Термограммы нагрева и охлаждения образцов *o*-терфенила массами 0.01 (I); 0.15 (II); 0.50 (III); 1.00 (IV); 1.50 (V) г

Математическую зависимость среднего значения $\langle \Delta T_B^- \rangle$ от массы m (рисунок 4.2) можно представить в виде $\langle \Delta T_B^- \rangle = \langle \Delta T_{Bmax}^- \rangle (2^{m/m_0} - 1)$, где m_0 – предельная масса образца, для которого $\Delta T_B^- = \Delta T_{Bmax}^-$. В нашем случае $m_0 = 1.0$ г, $\langle \Delta T_{Bmax}^- \rangle = 24$ К. Отсюда вытекает, что при $m \ll m_0$ $\langle \Delta T_B^- \rangle \approx 0$, а при $m = m_0$ $\langle \Delta T_B^- \rangle \approx \langle \Delta T_{Bmax}^- \rangle$.

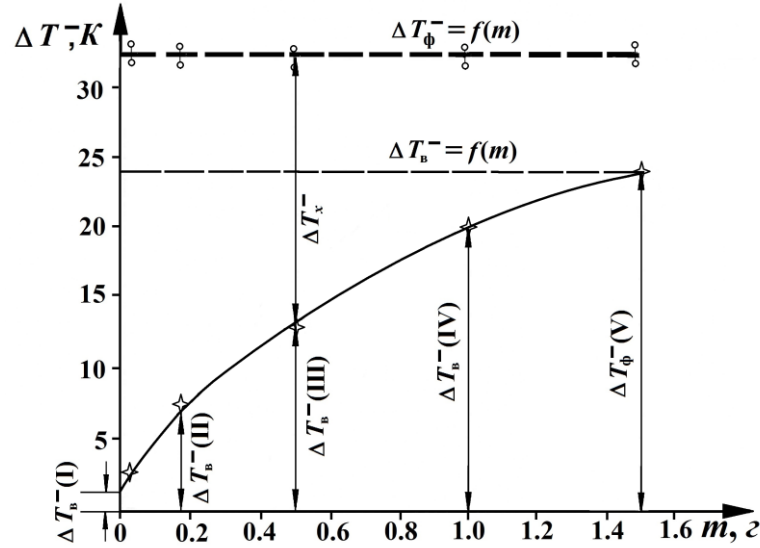


Рисунок 4.2 – Зависимость физического ΔT_ϕ^- (°) и видимого ΔT_B^- (✧) переохладений от массы образцов в пределах от 0.01 до 1.50 г

На втором этапе было исследовано влияние перегрева расплава *o*-терфенила ΔT^+ ($\Delta T^+ = T - T_L$, где $T > T_L$) на переохладения ΔT_ϕ^- и ΔT_B^- . Для этого использовали образцы массами по 0.15 г. На рисунке 4.3 приведены термоциклы нагревания - охлаждения образца II. Было установлено, что перегрев жидкого *o*-терфенила влияет как на величину ΔT_ϕ^- , так и на величину ΔT_B^- . Рассмотрим подробно плавление и кристаллизацию *o*-терфенила по термограммам, показанным на рисунке 4.3. При нагревании образца регистрировали плато плавления в интервале от 328.5 до 330.5 К, что в среднем 329.5 К и в пределах погрешности совпадает со справочным значением температуры плавления (329.25 К) данного вещества [31]. После достаточно высокого прогрева расплава,

например, до температуры 340 К и охлаждении (термограмма I), происходила неравновесно-взрывная кристаллизация с переохлаждением $\Delta T_{\phi}^{-} \approx 32$ К относительно температуры плавления. При понижении верхней границы прогрева расплава (термограмма II) и охлаждении, характер кристаллизации и величина переохлаждения практически не менялись. О взрывной кристаллизации свидетельствует быстрый подъем температуры от T_{min} до 310 К. После прогрева расплава от $T_L = 330$ К до некоторой критической температуры $T_k^{+} \approx 332$ К (т.е. при перегреве $\Delta T^{+} \leq 2.0$ К) и последующего охлаждения происходила квазиравновесная кристаллизация при температуре $T_S \approx 321 \pm 1$ К (термограмма III). При этом «исчезали» как видимое, так и физическое переохлаждения: $\Delta T_{\phi}^{-} \approx 0$, $\Delta T_B^{-} = 0$, но появлялось своеобразное переохлаждение $\Delta T_{LS} = T_L - T_S \approx 9$ К. Такое отличие в температурах плавления T_L и равновесной кристаллизации T_S характеризует явление термического гистерезиса [141]. Стоило только перегреть расплав *o*-терфенила выше 332 К ($\Delta T^{+} > 2.0$ К) и охладить, так вновь проявлялись значительные переохлаждения $\Delta T_{\phi}^{-} \approx 32$ К и $\Delta T_B^{-} \approx 8-10$ К, а кристаллизация начиналась при температуре $T_{min} \approx 296$ К и заканчивалась при температуре $T_x \approx 306$ К (термограмма IV).

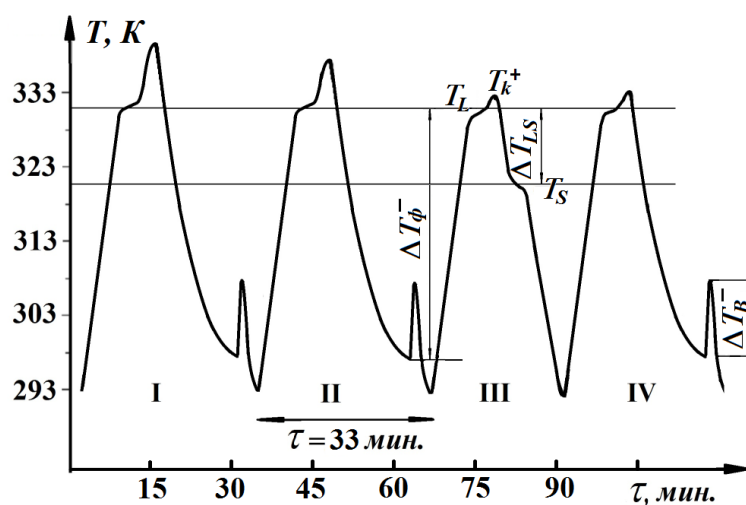


Рисунок 4.3 – Термограммы плавления и кристаллизации *o*-терфенила массой 0.15 г, которые характеризуют НРВК с переохлаждением (I, II, IV) и КРК практически без переохлаждения (III)

Таким образом, переход от неравновесно-взрывной кристаллизации к квазиравновесной имел место не только при предварительном понижении верхней границы прогрева в цикле относительно верхней границы предыдущего цикла. Наблюдался и обратный переход от КРК к НРВК при предварительном повышении верхней границы цикла (см. термоцикл IV на рисунке 4.3). Из обобщающего рисунка 4.4 видно, что дальнейший перегрев расплава от 3 до 13 градусов выше температуры плавления практически не влиял на средние значения переохлаждений $\langle \Delta T_{\phi}^{-} \rangle$ и $\langle \Delta T_B^{-} \rangle$.

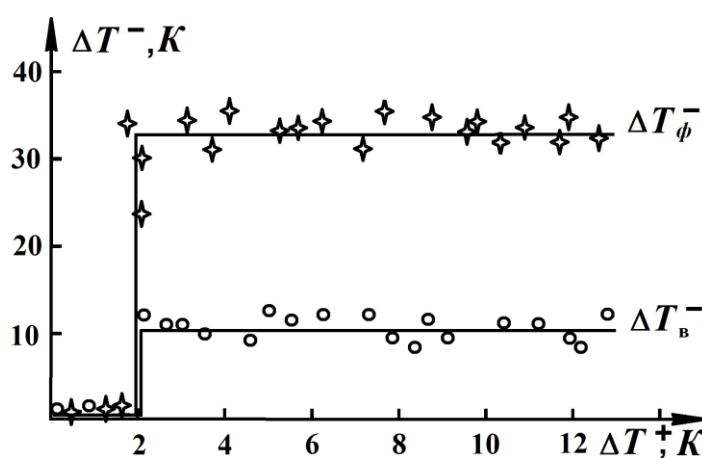


Рисунок 4.4 – График зависимости предкристаллизационных переохлаждений от перегревов расплава *o*-терфенила относительно температуры плавления

Математическую зависимость $\langle \Delta T^{-} \rangle$ от ΔT^{+} , как и в § 3.1 можно представить в виде $\langle \Delta T^{-} \rangle = \langle \Delta T_{\phi}^{-} \rangle \Theta(\Delta T^{+} - \Delta T_k^{+})$, где Θ – ступенчатая функция

Хевисайда: $\Theta = \begin{cases} 0, & \Delta T^{+} < \Delta T_k^{+} \\ 1, & \Delta T^{+} \geq \Delta T_k^{+} \end{cases}$. Для *o*-терфенила в соответствии с нашими

данными $\langle \Delta T_{\phi}^{-} \rangle = 32^{\circ} \Theta(\Delta T^{+} - 2^{\circ})$, а $\langle \Delta T_B^{-} \rangle = 10^{\circ} \Theta(\Delta T^{+} - 2^{\circ})$.

Разный характер кристаллизации в зависимости от величины перегрева ΔT^{+} сказывается и на структуре образцов. На рисунке 4.5 приведены фотоснимки кристаллов *o*-терфенила, полученных в результате КРК и НРВК. Наблюдается следующая картина – после слабых прогревов и последующего затвердевания

кристаллиты имеют мелкозернистую структуру (рисунок 4.5 а), а при неравновесной кристаллизации – образуются крупные сферолиты (рисунок 4.5 б).



а



б

Рисунок 4.5 – Фотоснимки кристаллов *o*-терфенила, полученные при квазиравновесной (расплав перегрет на 2 К выше T_L) (а) и неравновесной (расплав перегрет на 10 К выше T_L) (б) кристаллизации. $\times 200$

На изменения в структуре кристаллов указывают также результаты рентгеноструктурного анализа. На рисунке 4.6 приведены рентгенограммы *o*-терфенила, полученные при кристаллизации слабо и сильно прогретых расплавов. Изменение интенсивностей некоторых линий можно отнести на счет дефектов структуры.

На третьем этапе было изучено влияние термовременной выдержки расплава *o*-терфенила до 90 минут на величины ΔT_{ϕ}^- и $\Delta T_{\text{в}}^-$. Особый интерес представляла выдержка при температурах, близких к минимальной T_{min} , при которой ожидалась самопроизвольная кристаллизация. Поэтому выдержку проводили при температуре ≈ 300 К, которая была выше T_{min} всего на два градуса.

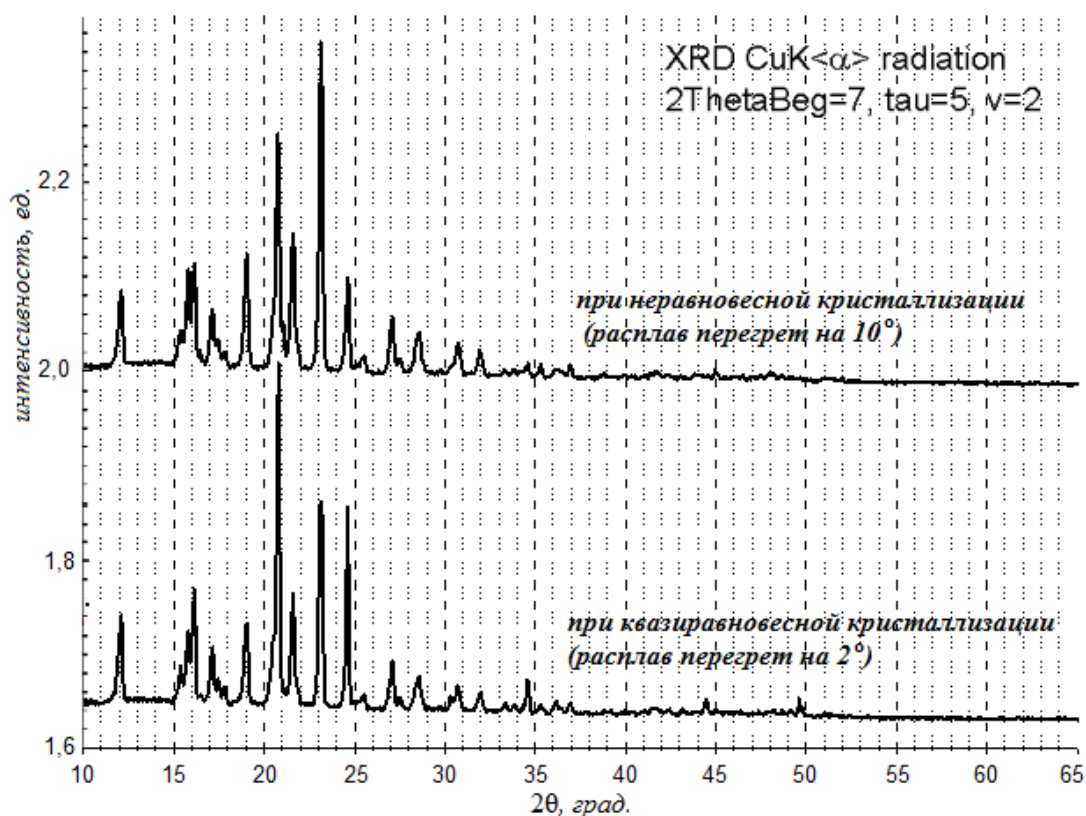


Рисунок 4.6 – Рентгенограммы кристаллов *o*-терфенила, полученные в результате квазиравновесной и неравновесной кристаллизации

На рисунке 4.7 приведены термограммы плавкости для образца *o*-терфенила массой 0.15 г. Видно, что после кристаллизации в I-ом цикле, его плавлении во II-ом цикле, охлаждении и выдержке расплава в течение 90 минут при температуре ~ 300 К самопроизвольной кристаллизации не происходило. Кристаллизация наступала лишь при дальнейшем (принудительном) охлаждении всего на 1-2 градуса до $T_{min} = 298$ К, о чем свидетельствует всплеск температуры в конце термограммы II на линии охлаждения на величину $\Delta T_b^- \approx 7-8$ К. Такое же значение ΔT_b^- имело место и в первом цикле без изотермической обработки переохлажденного расплава.

В этой связи представляет интерес проанализировать некоторые параметры зародышеобразования, коагуляции зародышей и изотермической докристаллизации переохлажденных расплавов *o*-терфенила на основании полученных экспериментальных результатов.

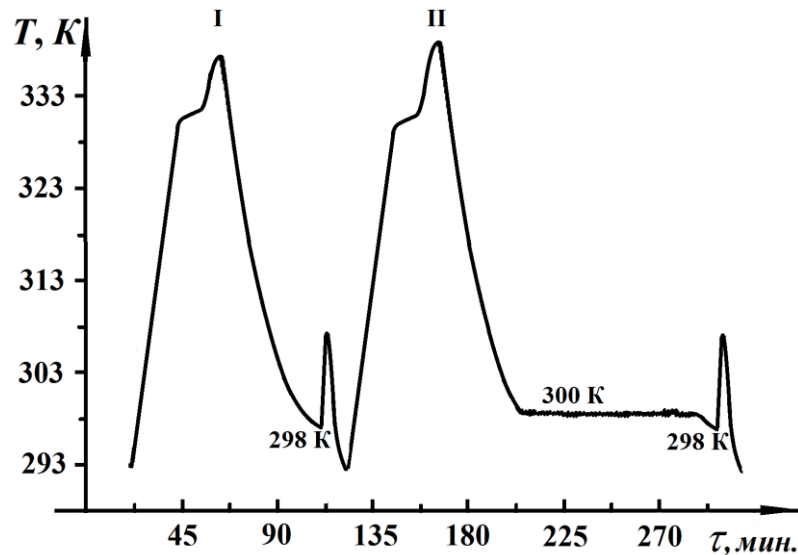


Рисунок 4.7 – Термограммы *o*-терфенила, характеризующие кристаллизацию без изотермической выдержки (I) и после изотермической выдержки (II) расплавов в переохлажденном состоянии

По нижеследующим формулам с использованием информации, выявленной при анализе термограмм по методике [57], рассчитывали такие параметры кристаллизации *o*-терфенила как:

- доля α всех зародышей в переохлажденном расплаве, образовавшихся за время τ_1 (2.4);
- доля β расплава, затвердевшего в объеме V_x (массой m_x) за время τ_2 (2.5);
- энтальпия ΔH_1 зародышеобразования ($\Delta H_1 = \alpha \Delta H_{LS} \Delta T_{\phi}^- / 2T_L$);
- энтальпия ΔH_2 коагуляции зародышей ($\Delta H_2 = c_p \Delta T_{\phi}^-$) за время τ_2 ;
- энтальпия ΔH_3 изотермической докристаллизации оставшейся части $(1-\beta)$ расплава за время τ_3 ($\Delta H_3 = (1-\beta) \Delta H_{LS}$);
- суммарная энтальпия ΔH при НРВК за время τ_s ($\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$).

В расчетах использовали справочные значения для *o*-терфенила [33]. Расчетные значения параметров кристаллизации приведены в таблице 4.1 с учетом справочных данных (таблица 1.1).

Таблица 4.1 – Параметры кристаллизации *o*-терфенила

$m,$ $г$	α	β	$\Delta T_{\phi}^{-},$ K	$\Delta T_{B}^{-},$ K	КРК	НРВК			
					$\Delta H_{LS},$ $кДж/кг$	$\Delta H_1,$ $кДж/кг$	$\Delta H_2,$ $кДж/кг$	$\Delta H_3,$ $кДж/кг$	$\Delta H,$ $кДж/кг$
0.01	0.84	0.04	31	2	74.6	2.95	3.20	71.62	77.77
0.15	0.84	0.17	32	8	74.6	3.04	12.80	61.92	77.76
0.50	0.86	0.26	32	13	74.6	3.11	20.82	55.20	79.13
1.00	0.87	0.40	30	20	74.6	2.95	32.01	44.76	79.72
1.50	0.87	0.48	31	24	74.6	3.05	38.40	38.79	80.24

Как видно из этой таблицы, энтальпия при НРВК незначительно отличается от энтальпии кристаллизации при КРК примерно на 4-6%.

4.1.2. Кристаллизация *m*-терфенила

На рисунке 4.8 показаны термограммы нагревания и охлаждения *m*-терфенила, записанных в одинаковых условиях эксперимента. При анализе термограмм было установлено, что для *m*-терфенила, имеющего малые массы (термограммы I-II на рисунке 4.8), регистрируются как бы два переохлаждения: физическое ΔT_{ϕ}^{-} (от T_{min} до T_L) и «видимое» ΔT_{B}^{-} (по подъему температуры от T_{min} до T_x). Для наглядности эти переохлаждения показаны на термограммах II - III, рисунке 4.8. Кроме того, из рисунка 4.8 видно, что по мере увеличения массы от 0.01 до ~ 1.5 г «видимое» переохлаждение растет от ~ 2 К для массы 0.01 и достигает максимального значения $\Delta T_{B}^{-} \approx 25$ К для массы 1.5 г при температуре $T_S < T_L$. При этом для любой массы величина ΔT_{B}^{-} не достигает ΔT_{ϕ}^{-} . Термограммы I-II на рисунке 4.8 свидетельствуют о том, что процесс затвердевания малых масс *m*-терфенила проходит в два этапа за время τ_1 и τ_2 , т.е. начинается при T_L и заканчивается при температурах $T_{xi} < T_L$. При квазиравновесной кристаллизации оба этих переохлаждения «исчезали» ($\Delta T_{\phi}^{-} \approx 0$, $\Delta T_{B}^{-} = 0$), но появлялось

своеобразное переохлаждение между температурами плавления T_L и равновесной кристаллизацией T_S : $\Delta T_{LS} = T_L - T_S \approx 5$ К (рисунок 4.8, термограмма III). Эта термограмма, записанная для самого массивного образца ($m=1.5$ г), характеризует три стадии затвердевания переохлажденного расплава за время $\tau_S = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3$, как и в случае с *o*-терфенилом.

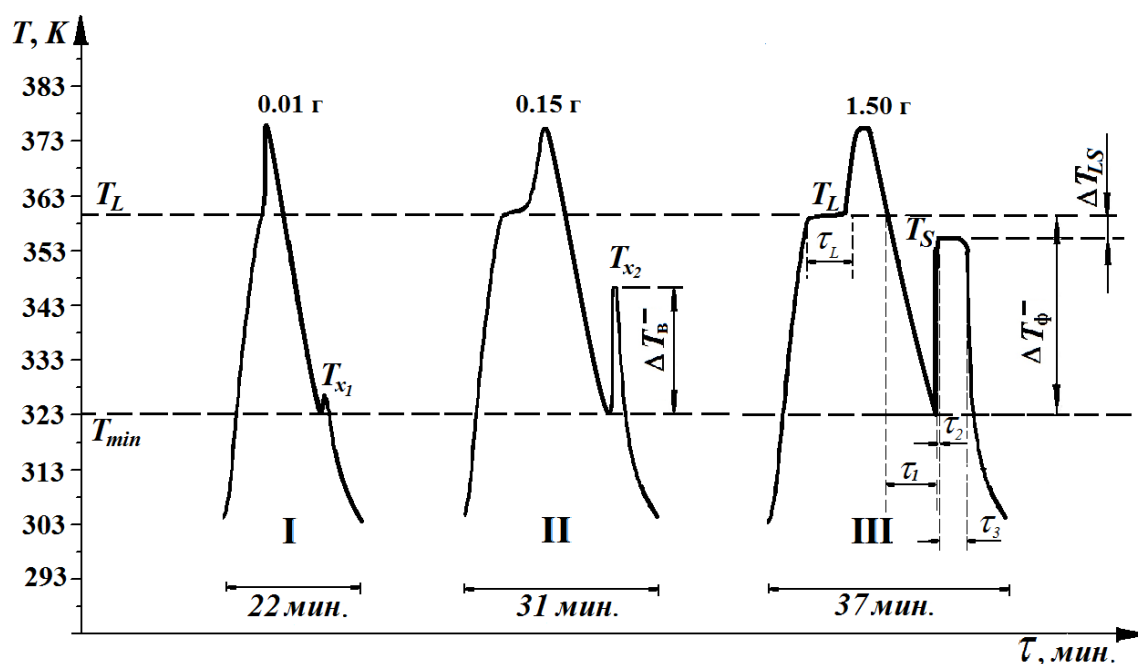


Рисунок 4.8 – Термограммы нагрева и охлаждения образцов *m*-терфенила массами 0.01 (I); 0.15 (II) и 1.50 (III) г

На следующем этапе было исследовано влияние перегрева расплава *m*-терфенила ΔT^+ ($\Delta T^+ = T - T_L$, $T > T_L$) на переохлаждения ΔT_ϕ^- и ΔT_B^- . Для этого использовали образцы массами по 0.15 г. На рисунке 4.9 приведены термоциклы нагрева – охлаждения. Было установлено, что перегрев жидкого *m*-терфенила влияет как на величину ΔT_ϕ^- , так и на величину ΔT_B^- . Рассмотрим подробно плавление и кристаллизацию *m*-терфенила по термограммам, показанным на рисунке 4.9. При нагревании образца регистрировали плато плавления в интервале от 359.5 до 360.5 К, что в среднем 360 К с учетом погрешности совпадает со справочным значением температуры плавления (360.45 К) данного вещества [31]. После достаточно высокого прогрева расплава, например до

температуры 383 К и охлаждении (термограмма I), происходила НРВК с переохлаждением $\Delta T_{\phi}^{-} \approx 37$ К относительно температуры плавления. При понижении верхней границы прогрева расплава (термограммы II-IV) и охлаждении характер кристаллизации и величина переохлаждения практически не менялись. О взрывной кристаллизации свидетельствует быстрый подъем температуры от T_{min} до 352 К. После прогрева расплава от $T_L = 360$ К до некоторой критической температуры $T_k^{+} \approx 362$ К (т.е. при перегреве $\Delta T^{+} \leq 2.0$ К) и последующего охлаждения происходила квазиравновесная кристаллизация при температуре $T_S \approx 355 \pm 1$ К (термограмма V). При этом «исчезали» как видимое, так и физическое переохлаждения: $\Delta T_{\phi}^{-} \approx 0$, $\Delta T_b^{-} = 0$, но появлялось переохлаждение $\Delta T_{LS} = T_L - T_S \approx 5$ К. Такое отличие в температурах плавления T_L и равновесной кристаллизации T_S , как и для *o*-терфенила (§ 4.1.1), характеризует явление термического гистерезиса [141]. Как только в следующем цикле (термограмма VI) перегревали расплав *m*-терфенила выше 362 К ($\Delta T^{+} > 2.0$ К) хотя бы на один градус (363 К) и охладить, так вновь появлялись переохлаждения $\Delta T_{\phi}^{-} \approx 37$ К и $\Delta T_b^{-} \approx 25$ К.

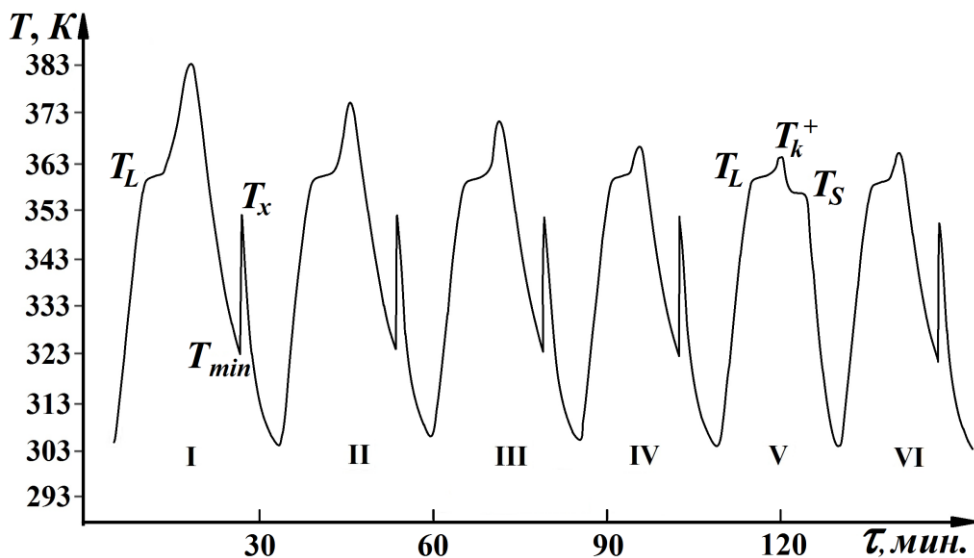


Рисунок 4.9 – Термограммы плавления и кристаллизации *m*-терфенила массой 0.15 г, характеризующие неравновесно-взрывную (I, II, III, IV, VI) и квазиравновесную (V) кристаллизации

Установлено, что дальнейший перегрев расплава выше температуры плавления практически не влиял на средние значения переохлаждений $\langle \Delta T_{\phi}^{-} \rangle$ и $\langle \Delta T_B^{-} \rangle$ (рисунок 4.9, термограммы I-IV). На основании многочисленных экспериментов был построен обобщающий график зависимости ΔT_{ϕ}^{-} и ΔT_B^{-} от перегревов ΔT^{+} (рисунок 4.10).

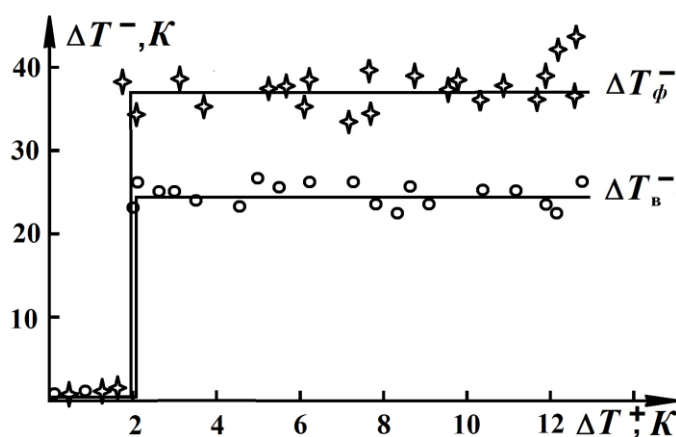


Рисунок 4.10 – График зависимости предкристаллизационных переохлаждений от перегревов расплава *m*-терфенила массой 0.15 г

Математическая зависимость ΔT^{-} от ΔT^{+} представлена через функцию Хевисайда. Для *m*-терфенила в соответствии с нашими данными $\langle \Delta T_{\phi}^{-} \rangle = 37^{\circ} \Theta(\Delta T^{+} - 2^{\circ})$, а $\langle \Delta T_B^{-} \rangle = 25^{\circ} \Theta(\Delta T^{+} - 2^{\circ})$.

На следующем этапе было изучено влияние термовременной выдержки расплава *m*-терфенила на величины ΔT_{ϕ}^{-} и ΔT_B^{-} . Выдержку образца массой 0.15 г проводили при температуре ~ 325 К, которая была выше T_{min} всего на ~ 2 К. На рисунке 4.11 приведены термограммы плавкости для образца *m*-терфенила массой 0.15 г. Видно, что после кристаллизации в I-ом и II-ом циклах, его плавлении в III-ем цикле, охлаждении и выдержке переохлажденного расплава в течение 85 минут при температуре ~ 325 К самопроизвольной кристаллизации не происходило. Кристаллизация наступала лишь при дальнейшем (принудительном) охлаждении расплава до $T_{min} \approx 323$ К. Об этом свидетельствует всплеск температуры в конце

термограммы III на линии охлаждения. Результаты данного опыта говорят не в пользу флуктуационной модели кристаллизации [37], согласно которой в любой момент времени в переохлажденной области расплава, тем более на границе метастабильности может начаться самопроизвольная кристаллизация.

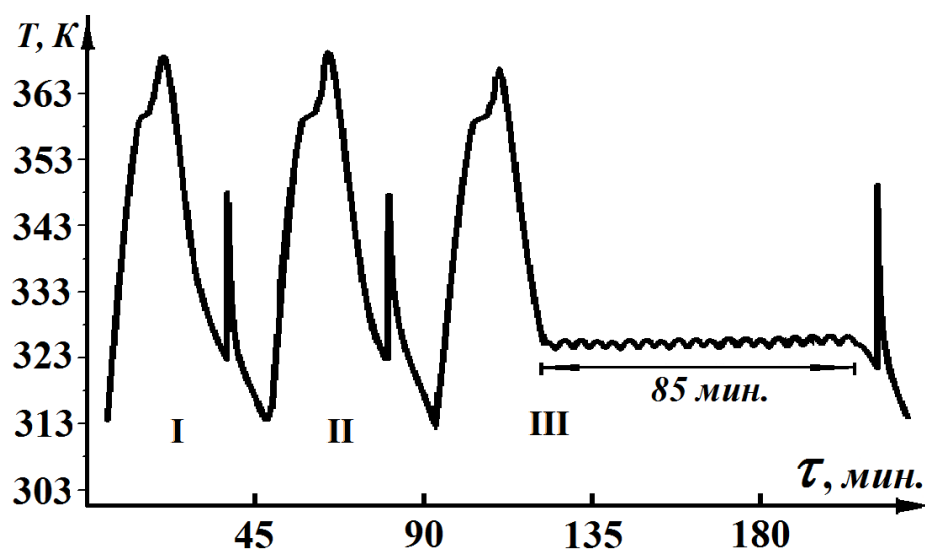
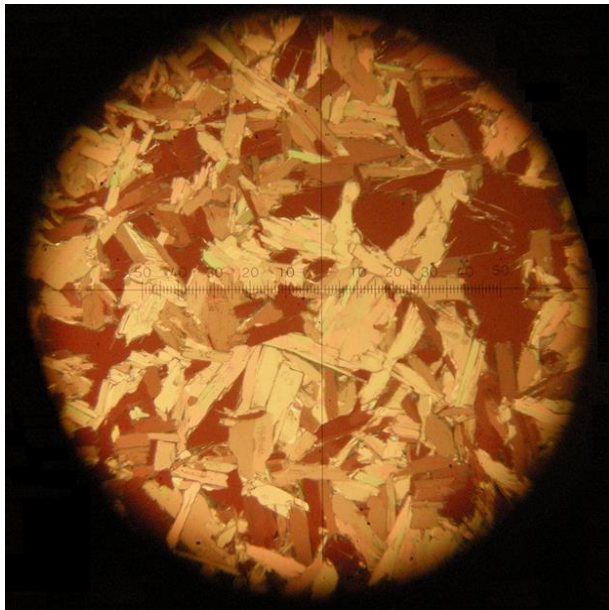


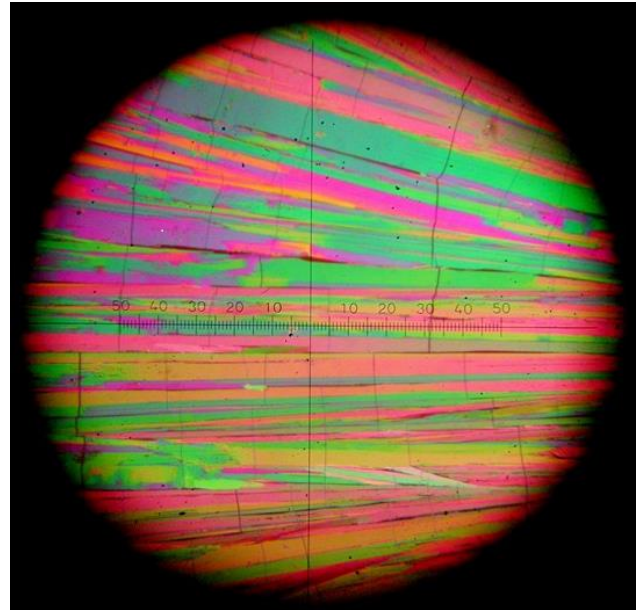
Рисунок 4.11 – Термограммы *m*-терфенила массой 0.15 г, характеризующие вид кривых охлаждения и кристаллизации после изотермической выдержки расплавов в переохлажденном состоянии

Перегрев расплава *m*-терфенила влияет и на структуру образующихся кристаллов. На рисунке 4.12 приведены фотоснимки кристаллов *m*-терфенила, полученных в результате КРК и НРВК. Наблюдается следующая картина – после слабого прогрева расплава ($\Delta T^+ \leq 2.0$ К) и последующего затвердевания кристаллиты имеют мелкозернистую структуру (рисунок 4.12 а), а после значительного прогрева расплава и дальнейшего затвердевания - столбчатые кристаллы с явно выраженной анизотропией роста (рисунок 4.12 б).

На рисунке 4.13 приведены также рентгенограммы *m*-терфенила, полученные при кристаллизации слабо и сильно прогретых расплавов. Изменение интенсивностей некоторых линий можно отнести на счет дефектов структуры.



а



б

Рисунок 4.12 – Фотоснимки кристаллов *m*-терфенила, полученные при квазиравновесной (расплав перегрет на 2 К выше T_L) (а) и неравновесной (расплав перегрет на 10 К выше T_L) (б) кристаллизации. $\times 200$

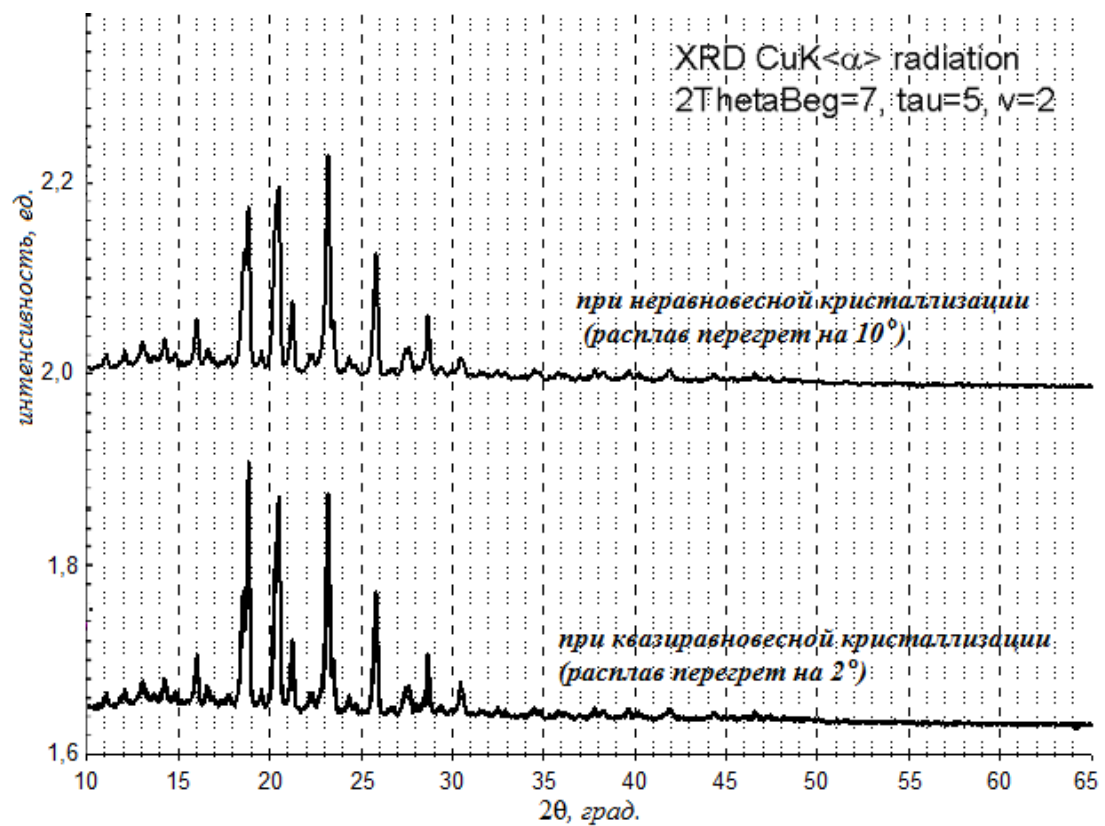


Рисунок 4.13 – Рентгенограммы кристаллов *m* - терфенила, полученные в результате квазиравновесной и неравновесной кристаллизации

Аналогично *o*-терфенилу были рассчитаны параметры кристаллизации *m*-терфенила. В расчетах использовали справочные данные для *m*-терфенила (таблица 1.1). Расчетные значения параметров кристаллизации приведены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Параметры кристаллизации *m*-терфенила

$m, \text{ г}$	α	β	$\Delta T_{\phi}^{-}, \text{ К}$	$\Delta T_{\text{в}}^{-}, \text{ К}$	КРК	НРВК			
					$\Delta H_{LS}, \text{ кДж/кг}$	$\Delta H_1, \text{ кДж/кг}$	$\Delta H_2, \text{ кДж/кг}$	$\Delta H_3, \text{ кДж/кг}$	$\Delta H, \text{ кДж/кг}$
0.01	0.81	0.03	36.5	2	134.6	5.3	2.4	130.6	138.3
0.15	0.82	0.22	37.0	25	134.6	5.5	27.6	105.0	138.1
1.50	0.83	0.27	35.5	32	134.6	5.7	37.2	98.6	141.5

Как видно из этой таблицы, суммарное значение энтальпии кристаллизации при НРВК практически совпадает с энтальпиями плавления и кристаллизации при КРК.

4.1.3. Кристаллизация *p*-терфенила

На первом этапе изучали параметры кристаллизации *p*-терфенила массами по 0.01, 0.15 и 1.50 г в условиях, при которых имели место устойчивые физические переохлаждения ΔT_{ϕ}^{-} относительно температуры плавления T_L , а кристаллизация носила неравновесно-взрывной характер.

На рисунке 4.14 показаны термограммы нагревания и охлаждения *p*-терфенила, записанных в одинаковых условиях эксперимента. Все образцы на данном этапе термографировали в пределах от 449 до 495 К с сохранением указанных границ. При нагревании образцов регистрировали плато плавления в интервале от 485.5 до 486.5 К, что в среднем (486 К) с учетом погрешности совпадает со справочным значением температуры плавления (485.7 К) данного вещества [31]. При анализе термограмм было установлено, что для малой массы

(0.01 г) *p*-терфенила (термограмма I на рисунке 4.15), регистрируются как бы два переохлаждения: физическое ΔT_{ϕ}^{-} (от T_{min} до T_L) и «видимое» ΔT_{B}^{-} (по подъему температуры от T_{min} до T_{x_1}). Термограммы I-II на рисунке 4.15 свидетельствуют о том, что процесс затвердевания *p*-терфенила массой 0.01 г начинается при T_{min} и заканчивается при температуре T_{x_1} , не достигающей температуры плавления T_L , а для образца массой 0.15 г – при температуре T_{x_2} , достигающей температуры плавления T_L .

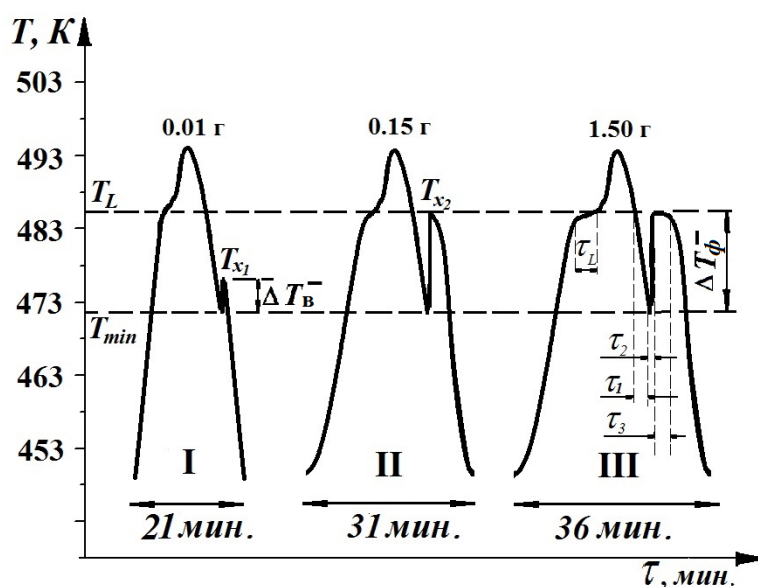


Рисунок 4.14 – Термограммы нагрева и охлаждения образцов *p*-терфенила массами 0.01 (I); 0.15 (II) и 1.50 (III) г

Массивный образец (1.5 г) затвердевает в три стадии за общее время τ_s (термограмма III, рисунок 4.14). Согласно кластерно-коагуляционной модели кристаллизации [57, 140] на первой стадии происходит зародышеобразование за инкубационный период τ_1 , на второй – процесс коагуляции зародышей за время τ_2 , в результате чего температура поднимается от T_{min} до T_L , а на третьей стадии – изотермическая докристаллизация при той же температуре за время τ_3 . Т.о., общее время τ_s затвердевания можно записать в виде суммы $\tau_s = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3$, причем это время всегда было больше времени плавления τ_L , а время $\tau_3 < \tau_L$.

На втором этапе было исследовано влияние перегрева расплава *p*-терфенила ΔT^+ на переохлаждение ΔT^- . Рассмотрим подробно кристаллизацию *p*-терфенила по термограммам, показанным на рисунке 4.15. Термографирование *p*-терфенила проводилось в пределах температур от 453 до 505 К. Т.о., охватывалась область температур на ~ 19 К выше температуры плавления *p*-терфенила ($T_L=485.7$ К) и на ~ 33 К ниже T_L . Использовали образцы массой 0.15 г (для сравнения особенностей кристаллизации *p*-терфенила с *o*- и *m*-терфенилами). При нагревании образца регистрировали плато плавления в интервале от 484.5 до 486.5 К, что в среднем (485.5 К) с учетом погрешности совпадает со справочным значением температуры плавления T_L [31]. После достаточно высокого прогрева расплава, например до температуры ~ 505 К, и охлаждения (термограмма I) кристаллизация происходила с переохлаждением $\Delta T^- \approx 12$ К относительно температуры плавления. В отличие от *o*- и *m*-терфенилов средние физическое и видимое переохлаждения у *p*-терфенила совпадали. При понижении верхней границы прогрева расплава (термограммы II-III) и охлаждении характер кристаллизации и величина переохлаждения практически не менялись. О взрывной кристаллизации свидетельствует быстрый подъем температуры от $T_{min}=473$ К до T_L со скоростью ~ 10 К/с, что примерно на два порядка больше скорости охлаждения. После прогрева расплавов выше T_L до некоторой температуры T ниже «критической» T_k^+ (т.е. при перегревах $\Delta T^+ \leq 4.0$ К) и последующего охлаждения возникала квазиравновесная кристаллизация при температуре $T_S = T_L \approx 485 \pm 1$ К, т.е. $\Delta T^- \approx 0$ (рисунок 4.15, термограммы IV-VI). Стоило только в следующих циклах (рисунок 4.15, термограммы VII, VIII) перегреть расплав *p*-терфенила выше 490 К ($\Delta T^+ > 4.0$ К) и охладить, так вновь появлялись переохлаждения $\Delta T^- \approx 12$ К. Таким образом, переход от НРВК к КРК и наоборот происходил не только при понижении верхней границы термоциклов, но и при ее повышении (рисунок 4.15).

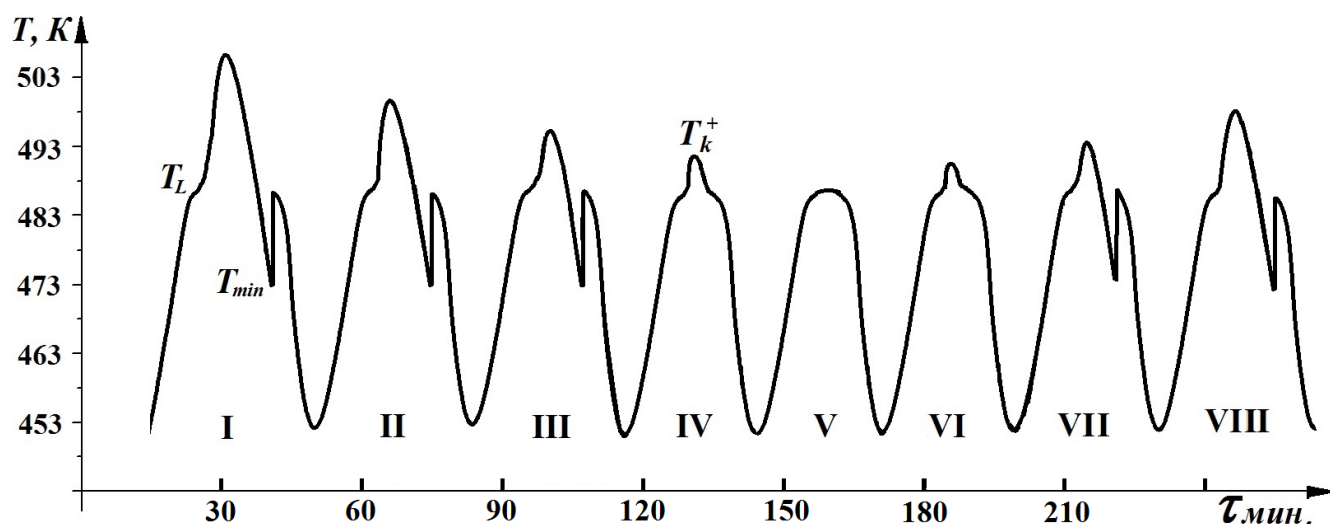


Рисунок 4.15 – Термограммы плавления и кристаллизации *p*-терфенила, характеризующие неравновесно-взрывную кристаллизацию с переохлаждением (I-III, VII-VIII) и равновесную практически без переохлаждения (IV-VI)

Установлено, что дальнейший перегрев расплава выше температуры плавления также, как и в случае *o*- и *m*-терфенилов практически не влиял на средние значения переохлаждений $\langle \Delta T^- \rangle$ (рисунок 4.15, термограммы I-III, VII-VIII). На основании многочисленных экспериментов был построен обобщающий график зависимости переохлаждений ΔT^- от перегревов ΔT^+ (рисунок 4.16).

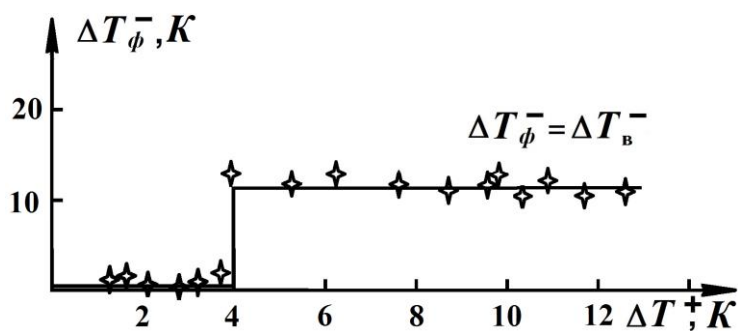
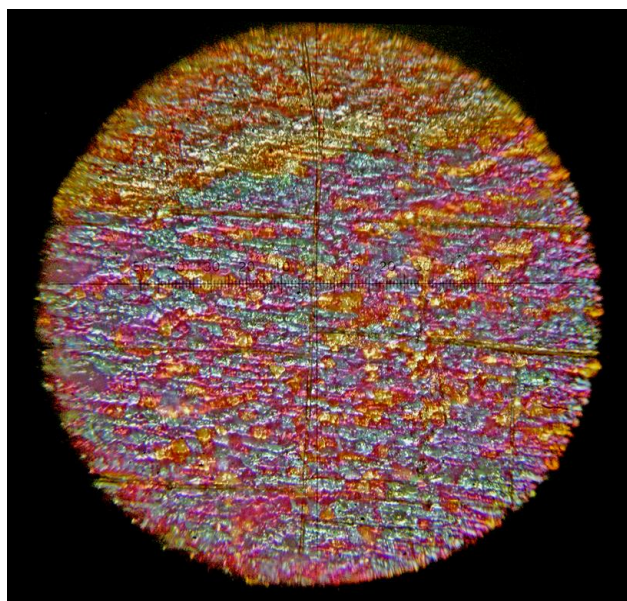


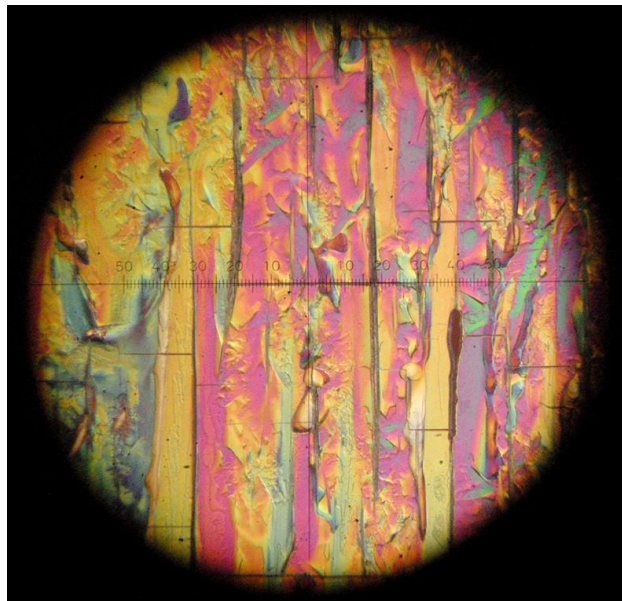
Рисунок 4.16 – График зависимости предкристаллизационных переохлаждений ΔT^- от перегревов ΔT^+ расплава *p*-терфенила массой 0.15 г относительно температур плавления

Математическая зависимость ΔT^- от ΔT^+ представлена через функцию Хевисайда. Для *p*-терфенила в соответствии с нашими данными $\langle \Delta T^- \rangle = 12^\circ \Theta(\Delta T^+ - 4^\circ)$.

На рисунке 4.17 приведены фотоснимки кристаллов *p*-терфенила, полученных в результате КРК и НРВК.



а



б

Рисунок 4.17 – Фотоснимки кристаллов *p*-терфенила, полученные при равновесной (расплав перегрет на 3 К выше T_L) (а) и неравновесной (расплав перегрет на 10 °К выше T_L) (б) кристаллизации. х 200.

Наблюдается закономерность – после слабых прогревов и последующего затвердевания кристаллиты имеют мелкозернистую структуру (рисунок 4.17 а), а при неравновесной кристаллизации – столбчатые кристаллы с явно выраженной анизотропией роста как и у *m*-терфенила (рисунок 4.17 б).

На рисунке 4.18 приведены рентгенограммы *p*-терфенила, полученные при кристаллизации слабо и сильно прогретых расплавов. Изменение интенсивностей некоторых линий можно отнести на счет дефектов структуры.

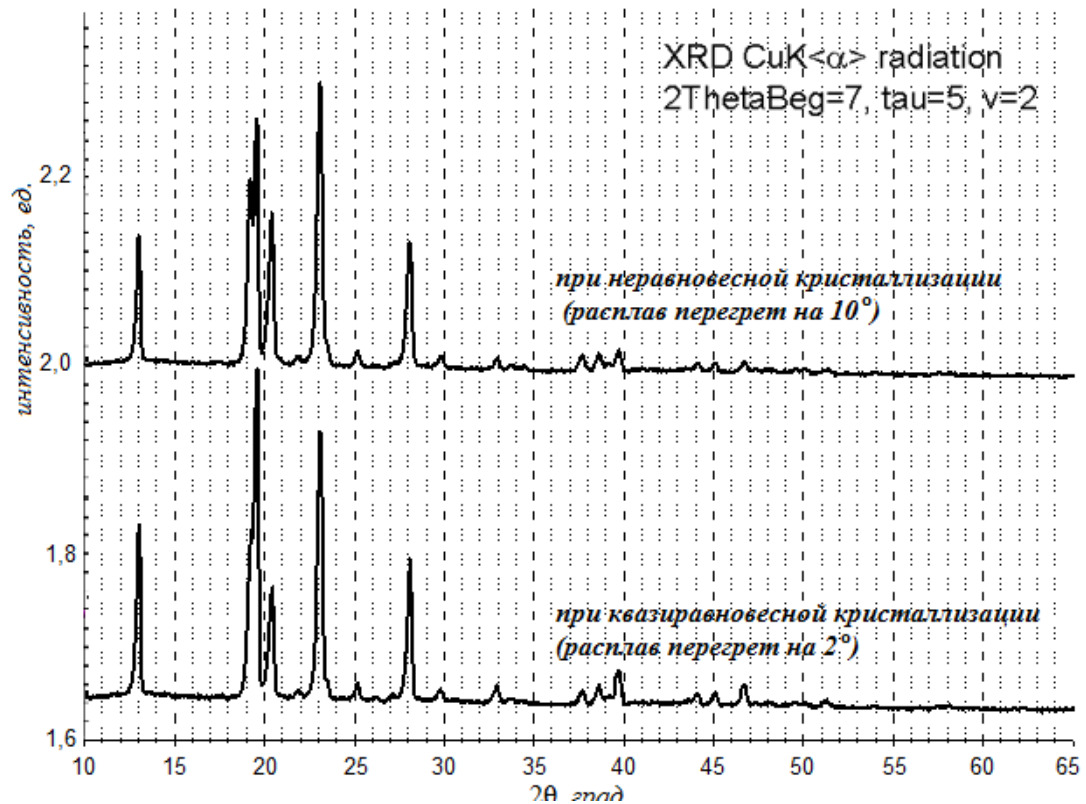


Рисунок 4.18 – Рентгенограммы кристаллов *p*-терфенила, полученные в результате квазиравновесной и неравновесной кристаллизации

Аналогично *o*- и *m*-терфенилам были рассчитаны параметры кристаллизации *p*-терфенила. В расчетах использовали справочные данные [27] для *p*-терфенила (таблица 1.1). Расчетные значения параметров кристаллизации приведены в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Параметры кристаллизации *p*-терфенила

m, ε	α	β	$\Delta T_{\phi}^{-}, K$	$\Delta T_{B}^{-}, K$	КРК	НРВК			
					$\Delta H_{LS}, \text{кДж/кг}$	$\Delta H_1, \text{кДж/кг}$	$\Delta H_2, \text{кДж/кг}$	$\Delta H_3, \text{кДж/кг}$	$\Delta H, \text{кДж/кг}$
0.01	0.70	0.02	12.0	3.1	154.3	1.34	2.76	151.21	155.31
0.15	0.60	0.07	12.1	12.0	154.3	1.15	11.04	143.50	155.69
1.50	0.50	0.07	12.0	12.1	154.3	0.95	11.04	143.50	155.49

Как видно из этой таблицы, суммарное значение энтальпии кристаллизации при НРВК практически совпадает с энтальпиями плавления и кристаллизации при КРК.

4.1.4. Анализ результатов по кристаллизации терфенилов

В §§ 4.1.1 – 4.1.3 было показано, что в зависимости от термической предыстории расплавов терфенилов и их массы при кристаллизации фиксируются различные термограммы, характеризующие тот или иной процесс затвердевания. Проследим пути изменения энергий Гиббса для жидкой $G_L(T)$ и твердой $G_S(T)$ фаз, соответствующие термограммам, показанным на рисунках 4.1, 4.3 для *o*-терфенила, рисунках 4.8, 4.9 для *m*-терфенила, рисунках 4.14, 4.15 для *p*-терфенила.

Для *o*-терфенила при неравновесной кристаллизации образца массой 0.01 г (термограмма I на рисунке 4.1) путь изменения энергии Гиббса по рисунку 4.19 будет проходить через точки *a* (начало охлаждения) → *c* (начало кристаллизации при температуре T_{min}) → d_1 (точка T_{x_1} , до которой поднимается температура) → *f* (завершение охлаждения твердого образца). Соответственно для образцов II-V *o*-терфенила пути неравновесной кристаллизации будут проходить через точки: $a \rightarrow c \rightarrow d_2 \rightarrow f$ ($m=0.15$ г); $a \rightarrow c \rightarrow d_3 \rightarrow f$ ($m=0.50$ г); $a \rightarrow c \rightarrow d_4 \rightarrow f$ ($m=1.00$ г); $a \rightarrow c \rightarrow d_5 \rightarrow e \rightarrow f$ ($m=1.50$ г). Точки d_1 - d_4 характеризуют завершение кристаллизации малых масс.

Путь квазиравновесной кристаллизации пройдет через точки $a' \rightarrow b' \rightarrow e' \rightarrow f$, где точка a' соответствует критической температуре T_k^+ (или перегреву) на термограмме III рисунка 4.3, b' - началу, e' -завершению кристаллизации при T_S . Если сравнивать перечисленные направления при любом виде кристаллизации с направлением изменения энергии Гиббса при нагревании, то получаются гистерезисные явления фазовых переходов плавление – кристаллизация.

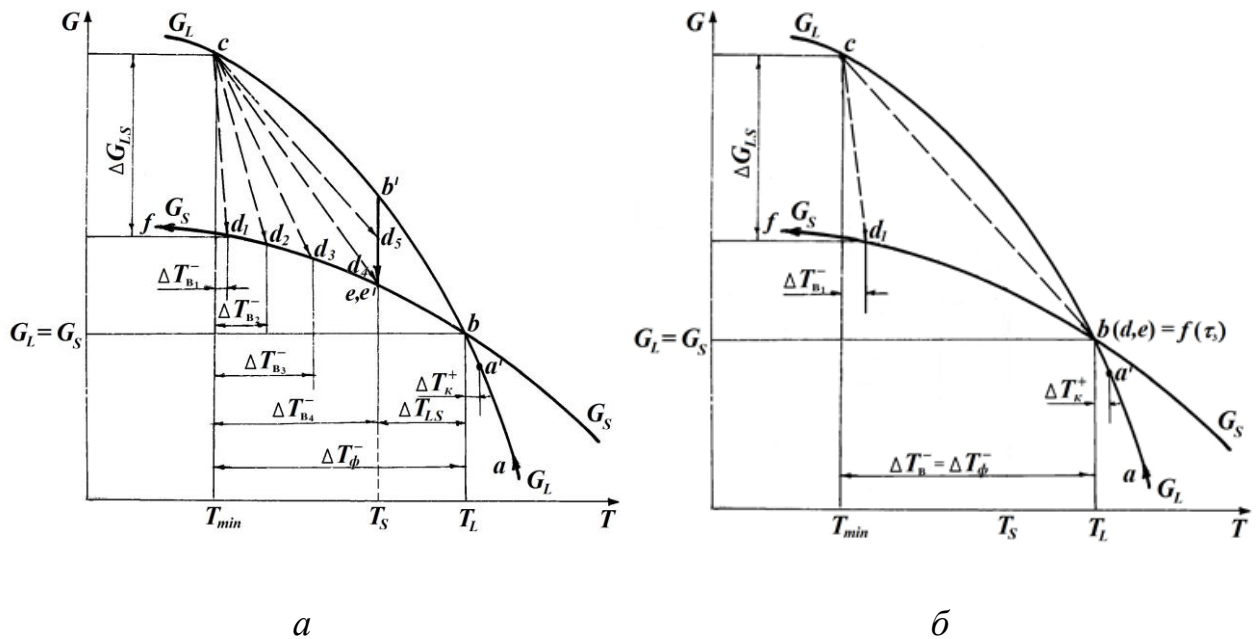


Рисунок 4.19 – Пути изменения энергий Гиббса при кристаллизации образцов различной массы для *o*-, *m*- (а), *p*-терфенилов (б) соответственно

При охлаждении *m*-терфенила массами 0.01, 0.15 и 1.5 г пути изменения энергии Гиббса при неравновесной и квазиравновесной кристаллизации такие же, как и для *o*-терфенила таких же масс.

При охлаждении *p*-терфенила пути изменения энергии Гиббса отличаются от путей кристаллизации *o*- и *m*-терфенилов. При неравновесной кристаллизации *p*-терфенила массой 0.01 г данный путь будет проходить через точки $a \rightarrow c \rightarrow d_1 \rightarrow f$, для образца массой 0.15 г – через точки $a \rightarrow c \rightarrow d \rightarrow f$, а для образца массой 1.5 г – через точки $a \rightarrow c \rightarrow d \rightarrow e \rightarrow f$. Для *p*-терфенила при КРК энергия Гиббса пойдет по пути $a' \rightarrow c' \rightarrow d' \rightarrow e' \rightarrow f'$. Как видим, пути изменения энергии Гиббса для *o*- и *m*-терфенилов имеют одинаковый характер, а для *p*-терфенила идут иначе.

На сходство характера кристаллизации *o*- и *m*-терфенилов друг с другом и их отличия от *p*-терфенила показывают графики зависимости ΔT_{ϕ}^{-} от ΔT^{+} (для одних и тех же масс). Сравнивая эффекты перехода от квазиравновесной кристаллизации к неравновесной для всех терфенилов, объединим графики средних физических переохлаждений $\Delta T_{\phi}^{-} = f(\Delta T^{+})$, представленные на рисунках 4.4, 4.10 и 4.16 покажем их на одном рисунке 4.20.

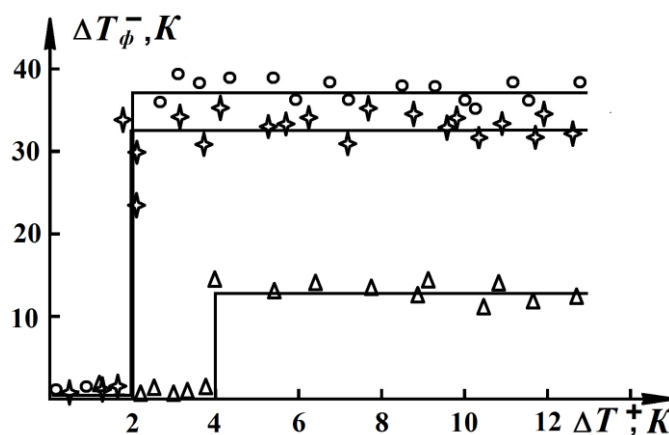


Рисунок 4.20 – Зависимость средних физических переохлаждений $\langle \Delta T_{\phi}^{-} \rangle$ от перегревов расплавов терфенилов при одинаковой массе образцов (0.15 г)

Сравнивая графики зависимости ΔT^{-} от ΔT^{+} для терфенилов (рисунок 4.20), можно отметить следующие закономерности:

- для всех терфенилов переход от КРК к НРВК (либо от НРВК к КРК) происходил скачкообразно и в зависимости от величины предварительного прогрева жидкой фазы носил гистерезисный характер;

- критические перегревы расплавов *o*- и *m*-терфенилов близки друг к другу ($T_k^{+} \approx 2$ К) и отличаются по этому показателю от *p*-терфенила (~ 4 К);

- средние переохлаждения $\langle \Delta T_{\phi}^{-} \rangle$ для *o*- и *m*-терфенилов (32 и 37 К) достаточно далеки от ΔT_{ϕ}^{-} для *p*-терфенила (12 К);

- разница между средними переохлаждениями $\langle \Delta T_{\phi}^{-} \rangle$ и $\langle \Delta T_{\text{в}}^{-} \rangle$ уменьшается в следующей последовательности: *o*-терфенил (22 К) $\rightarrow$ *m*-терфенил (12 К) $\rightarrow$ *p*-терфенил (0 К);

- разница между температурами плавления и кристаллизации ΔT_{LS} для *o*- и *m*-терфенилов является постоянной величиной, не зависящей от типа кристаллизации;

- величина ΔT_{LS} закономерно уменьшается при переходе от одного терфенила к другому: *o*-терфенил (9 К) $\rightarrow$ *m*-терфенил (5 К) $\rightarrow$ *p*-терфенил (0 К).

Согласно рисунку 4.20 *о*- и *т*-терфенилы имеют по сравнению с *р*-терфенилом достаточно большие физические переохлаждения. Подобная близость *о*- и *т*-терфенилов к кристаллизации и их отличие от кристаллизации *р*-терфенила, по-видимому, связана с особенностями строения молекул этих веществ и их способностью к формированию соответствующих кристаллов (таблица 1.2).

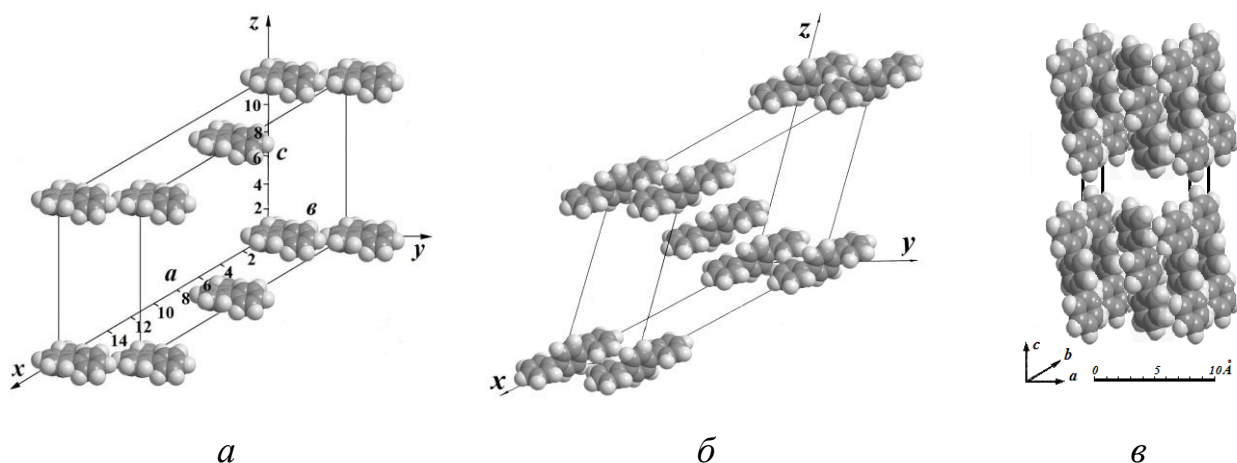
Полученные физические переохлаждения для всех терфенилов были использованы для расчета критических размеров зародышей и работ их образования на одну элементарную ячейку при кристаллизации (таблица 4.4). Расчеты проводили по формулам для зародышей кубической формы (см. § 3.1) с использованием данных в таблицы 1.2.

Таблица 4.4 – Расчетные значения критических размеров l_k зародышей, работы A_k' их образования при предельных ΔT^{np} и промежуточных ΔT^- переохлаждениях

Вещество	ΔT^{np} , K	l_k , $нм$	V_k , $\cdot 10^3$ $нм^3$	A_k' , эВ	ΔT^- , K	l_k , $нм$	V_k , $\cdot 10^3$ $нм^3$	A_k' , эВ
о-терфенил	32	11.27	1.4	0.023	10	36.07	46.9	0.071
т-терфенил	37	6.66	0.3	0.045	10	24.66	14.9	0.031
р-терфенил	12	35.56	44.9	0.054	10	24.89	15.4	0.008

Из таблицы 4.3 видно, что значения работ образования A_k' критических размеров зародышей близки к энергиям вандерваальсовых связей между молекулами $C_6H_5-C_6H_4-C_6H_5$ в соответствующих кристаллах [92].

Для трактовки полученных закономерностей обратимся к кристаллическим структурам терфенилов. На основании справочных данных (таблица 1.2) нами сконструированы элементарные ячейки этих углеводородов (рисунки 4.21-4.23).



Рисунки 4.21 – Элементарные ячейки кристаллов *o*-терфенила (*a*), *m*-терфенила (*б*), *p*-терфенила [142] (*в*). Масштабы указаны в ангстремах (Å)

Связь между молекулами $C_6H_5-C_6H_4-C_6H_5$ в кристаллах осуществляется за счет вандерваальсовых сил, имеющих разные значения вдоль осей X , Y , Z . По параметрам a , b , c можно оценить относительные энергии связей U вдоль этих направлений:

$$U^b \approx 3.07 U^a, U^b \approx 1.95 U^c, U^c \approx 1.58 U^a - \text{для } o\text{-терфенила};$$

$$U^b \approx 3.23 U^a, U^b \approx 1.85 U^c, U^c \approx 1.75 U^a - \text{для } m\text{-терфенила};$$

$$U^b \approx 1.60 U^a, U^b \approx 2.69 U^c, U^c \approx 0.59 U^a - \text{для } p\text{-терфенила},$$

где U^a , U^b , U^c - энергии связей вдоль соответствующих осей X , Y , Z .

Из этих энергетических соотношений следует, что при плавлении *o*- и *m*-терфенилов в первую очередь разрушаются наиболее слабые связи между молекулами вдоль направления a , затем вдоль направления c , а для *p*-терфенила наоборот. При слабом прогреве кристаллов чуть выше температур плавления в расплавах сохраняются группировки связанных между собой молекул $C_{18}H_{14}$ вдоль определенного направления с сохранением ближнего порядка. При охлаждении подобной, не совсем разрушенной решетки, связи легко восстанавливаются, а кристаллизация будет квазиравновесной. При больших прогревах жидкой фазы могут разрушаться все связи между молекулами в кристаллах. При охлаждении такой жидкости молекулам необходим определенный инкубационный период для налаживания связей и встраивания в

упорядоченную структуру. В течение этого времени расплав переохлаждается, а кристаллизация может носить неравновесно-взрывной характер. Подобное явление отражено на схеме, приведенной для *m*-терфенила (рисунок 4.22).

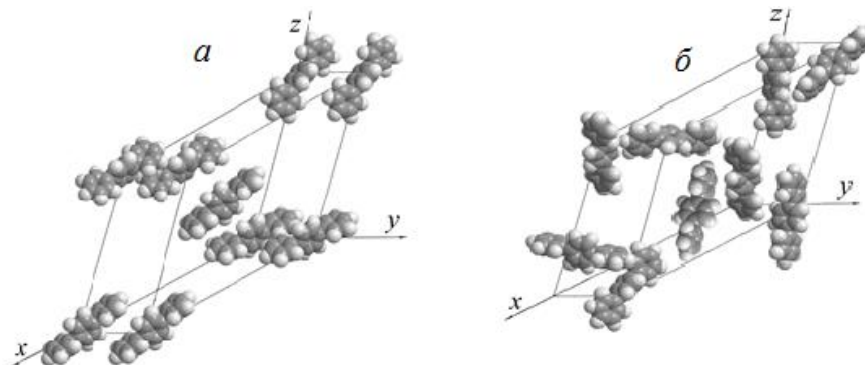


Рисунок 4.22 – Схема разрушения кристалла *m*-терфенила при плавлении: (а) – при слабом; (б) – при сильном прогревах расплавов относительно температуры плавления

4.2. Построение диаграммы состояния системы *o*-терфенил-дибензил

В литературе отсутствует информация о диаграмме состояния *o*-терфенил-дибензил. Поэтому первоочередной задачей было построение этой диаграммы методами термического анализа. Для этого важно было провести эксперименты на сплавах и чистых компонентах в одних и тех же условиях. С этой целью были выбраны массы всех образцов по 0.15 г, скорости нагревания и охлаждения 0.08-0.10 К/с и пр.

Методом ЦТА исследовали сплавы в системе *o*-терфенила (1 - *x*) – дибензила (*x*), где *x* = 0 (I); 10 (II); 20 (III); 30 (IV); 40 (V); 45 (VI); 48 (VII); 49 (VIII), 50 (IX); 51 (X), 52 (XI), 56 (XII), 60 (XIII), 65 (XIV), 68 (XV), 70 (XVI), 80 (XVII), 90 (XVIII), 100 масс.% (XIX).

Испытывали от 3 до 7 образцов каждого состава. На каждом образце записывали до 10 термоциклов нагревания и охлаждения в непрерывном режиме. Термоциклирование осуществляли в интервале температур от 270 до 340 К,

охватывавших температуры плавления о-терфенила (330 К) и дибензила (324 К), а также температуры солидуса T_S и ликвидуса T_L сплавов.

На первом этапе по кривым нагревания определяли температуры T_L и T_S , средние значения которых с разбросами $\pm 0.5 \div 1.5$ К занесены в таблицу 4.5.

Таблица 4.5 – Средние экспериментальные данные по температурам ликвидуса $\langle T_L \rangle$ и солидуса $\langle T_S \rangle$, минимальным температурам $\langle T_{min} \rangle$ на начало кристаллизации, временам $\langle \tau_i^E \rangle$ и теплотам $\langle Q_i^E \rangle$ плавления эвтектической составляющей сплава, а также расчетные значения температур ликвидуса T_L^* , активностей компонентов a^A , a^B и a_{min}^A , a_{min}^B при температурах T_L и T_{min} соответственно

№ образцов	Масс. % Дб	$\langle T_L \rangle$, К	$\langle T_S \rangle$, К	$\langle T_{min} \rangle$, К	$\langle \tau_i^E \rangle$, с	$\langle Q_i^E \rangle$, Дж	T_L^* , К	$\frac{a^A}{a^B}$	$\frac{a_{min}^A}{a_{min}^B}$
I	0	330.0	-	298.0	0	0	329.0	1.00	1.00
II	10	324.1	297.0	295.5	15	2.8	323.8	0.89	0.94
III	20	318.0	296.9	290.9	31	5.8	318.2	0.79	0.84
IV	30	311.2	297.0	287.0	46	8.6	312.0	0.69	0.77
V	40	304.8	297.0	284.3	62	11.6	305.2	0.60	0.72
VI	45	302.0	296.8	283.1	70	13.1	301.5	0.56	0.69
VII	48	300.1	297.0	280.1	77	14.4	299.1	0.54	0.64
VIII	49	299.3	296.9	280.2	79	14.8	298.3	0.53	0.64
IX (Э)	50	297.0	296.9	278.5	80	15.0	297.5	0.50 ↑	0.62 ↑
								0.46 ↓	0.46 ↓
X	51	299.6	296.9	280.8	78	14.6	300.3	0.50	0.50
XI	52	304.0	296.8	284.9	76	14.3	301.0	0.57	0.58
XII	56	306.8	296.9	287.3	69	12.9	303.4	0.62	0.63
XIII	60	309.1	297.0	289.1	62	11.6	305.7	0.66	0.66
XIV	65	311.0	297.0	290.7	56	10.5	308.5	0.70	0.70

№ образцов	Масс. % Дб	$\langle T_L \rangle$, K	$\langle T_S \rangle$, K	$\langle T_{min} \rangle$, K	$\langle \tau_i^E \rangle$, с	$\langle Q_i^E \rangle$, Дж	T_{L}^* , K	$\frac{a^A}{a^B}$	$\frac{a_{min}^A}{a_{min}^B}$
XV	68	312.2	297.3	291.7	50	9.4	310.0	0.72	0.74
XVI	70	313.0	297.2	292.2	45	8.4	311.0	0.74	0.74
XVII	80	316.9	297.0	295.9	32	6.0	315.8	0.83	0.83
XVIII	90	320.0	297.0	298.4	16	3.0	320.1	0.90	0.90
XIX	100	324.0	-	302.0	0	0	324.0	1.00	1.00

На рисунке 4.23, в качестве примеров, показаны некоторые кривые нагревания и охлаждения образцов в системе *о-Т-Дб*. На участках, характеризующих нагрев, видны плато плавления *о-терфенила* при ~ 330 К (I), *дибензила* ~ 324 К (XIX), сплава эвтектического состава ~ 297 К (IX), изгибы линий, относящиеся к температурам солидуса T_S и ликвидуса T_L для до- (IV) и заэвтектического сплавов (XVII), а также плато плавления эвтектических составляющих этих сплавов.

По набору средних температур ликвидуса и солидуса была построена равновесная диаграмма состояния *о-терфенил-дибензил* (рисунок 4.24, сплошные линии). Она оказалась диаграммой эвтектического типа с эвтектикой ~ 50 масс.% *о-терфенила* и ~ 50 масс.% *дибензила* с температурой плавления $T_E \approx 297$ К. Мольные проценты в эвтектике *E* составили ~ 47.3 мол.% *о-Т* и 52.7 мол.% *Дб*.

Для проверки состава эвтектики была использована формула Кордеса [143] в виде отношения массовых концентраций: $\frac{x_A}{x_B} = \frac{(T_L^B - T_E) \cdot T_L^A \cdot M_A}{(T_L^A - T_E) \cdot T_L^B \cdot M_B}$, $x_A + x_B = 1$, где T_L^A ,

T_L^B , T_E – температуры плавления компонента *A* (*о-терфенила*), *B* (*дибензила*), *E* – эвтектики; M_A, M_B – молярные массы *A* и *B*.

Расчеты показали: $x_A = 51.22$ масс.% *о-Т*, $x_B = 48.78$ масс.% *Дб*, что на 1.22 масс.% отличается от экспериментальных данных.

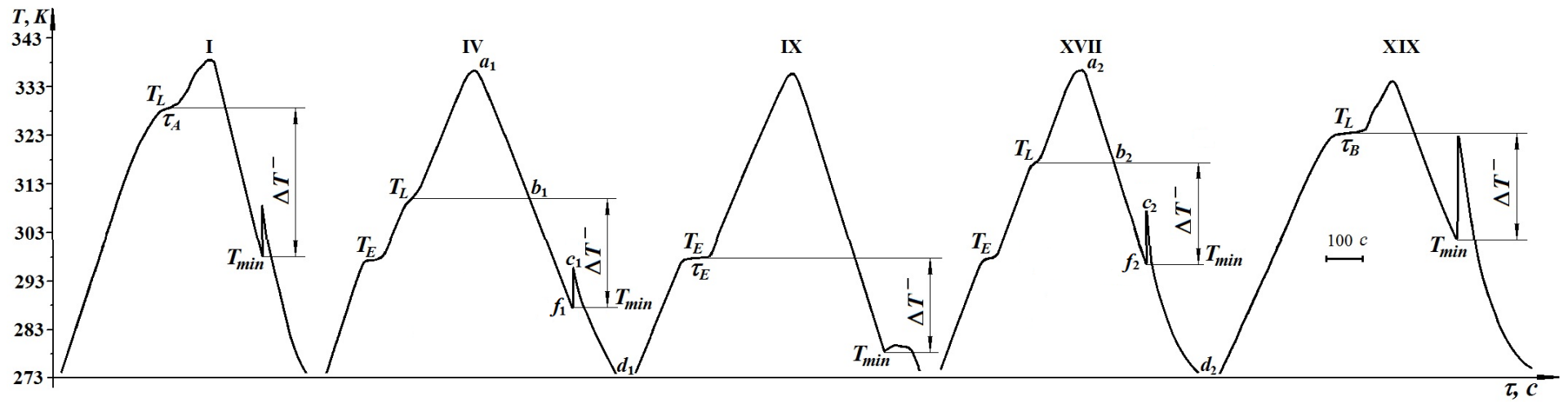


Рисунок 4.23 – Термограммы нагрева-охлаждения образцов I, IV, IX, XVII, XIX в системе *o*-терфенил-дибензил. На термограмме XIX показан масштаб времени

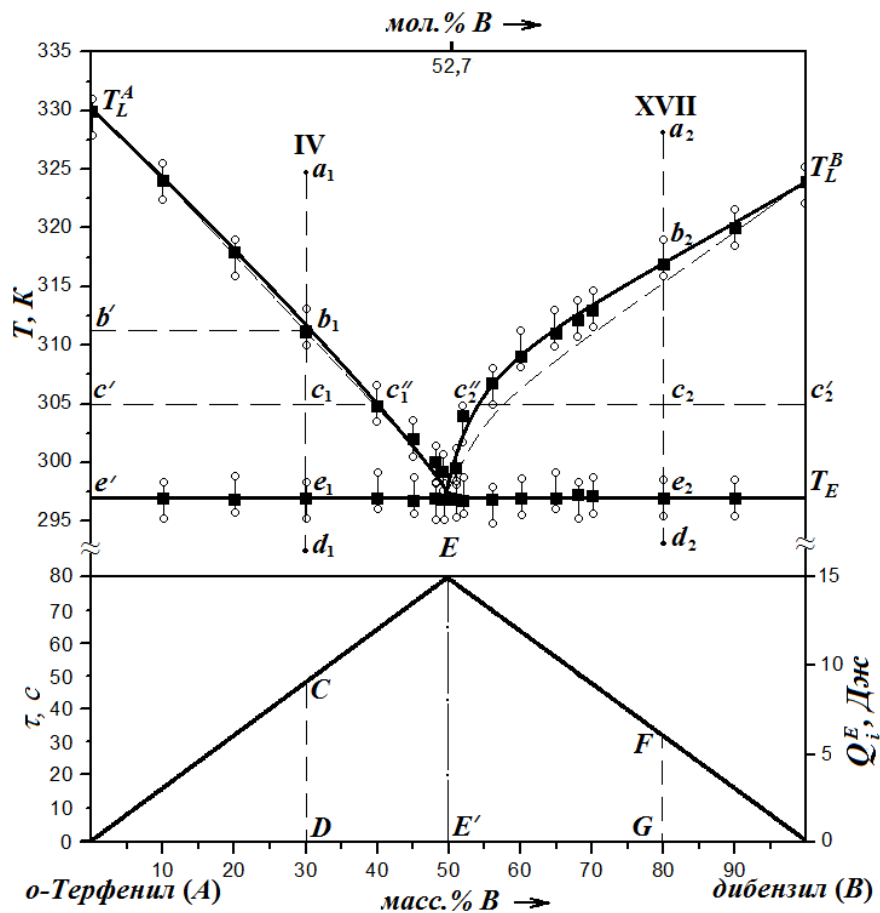


Рисунок 4.24 – Диаграмма состояния *о*-терфенил (*A*)-дибензил (*B*) (сплошные линии). Пунктирные кривые – расчетные данные по уравнению Шредера–де-Шателье. Внизу показан треугольник Таммана *AEB* в координатах время τ (или количество теплоты Q_i^E) плавления эвтектики от массовой концентрации компонентов

Каждая точка на линии ликвидуса $T_L^A E$ характеризует равновесие расплава с кристаллами *о*-Т, т.е. показывает его растворимость при соответствующей температуре. Аналогично линия $T_L^B E$ показывает растворимость кристаллов Дб в жидкой фазе. Горизонтальная линия при температуре T_E говорит о том, что в равновесии находятся расплав с кристаллами *о*-Т (*A*) и Дб (*B*). Каждая эвтектическая точка является невариантной, т.к. по правилу фаз Гиббса число термодинамических степеней свободы $i = K - \Phi + 1 = 2 - 3 + 1 = 0$, а эвтектическая реакция имеет вид $L \leftrightarrow A_S + B_S$.

Анализ термограмм показал, что на уровне температуры $T_E \approx 297$ К устойчиво фиксируются «плато» плавления разной длины l_i . Длины этих участков соответствуют временам плавления τ_i^E и зависят от концентрации компонентов. Причем максимальная длина достигается для состава $\sim 50\%$ одного и $\sim 50\%$ другого вещества за время $\tau^E \approx 80$ с. Очевидно, что величины l_i (или τ_i^E) характеризуют количество теплоты Q_i^E , затрачиваемое для плавления эвтектической составляющей i -го сплава.

Рассчитаем величины Q_i^E по формуле $Q_i^E = m_i \cdot \Delta H_{LS}^E$. Энтальпию ΔH_{LS}^E плавления эвтектики можно определить аддитивно, либо по интервалам τ^A плавления компонента A ($o-T$), τ^B компонента B ($Дб$) и τ^E эвтектики E (таблица 4.5) из следующих соотношений $\frac{Q^A}{\tau^A} = \frac{Q^B}{\tau^B} = \frac{Q^E}{\tau^E}$ или $\frac{\Delta H_{LS}^A}{\tau^A} = \frac{\Delta H_{LS}^B}{\tau^B} = \frac{\Delta H_{LS}^E}{\tau^E}$ ($m = \text{const}$), где ΔH_{LS}^A , ΔH_{LS}^B , ΔH_{LS}^E – энтальпии плавления компонентов A , B и эвтектики E . Откуда получаем значение $\Delta H_{LS}^E \approx 100.1$ кДж/кг, а количество теплоты Q^E для плавления эвтектики массой 0.15 г порядка 15 Дж. Количество же теплоты Q_i^E для плавления эвтектической составляющей i -го сплава определяем из выражения $Q_i^E = \frac{\tau_i^E}{\tau^E} \cdot Q^E$, где τ_i^E и τ^E – времена плавления сплавов, частично и полностью состоящих из эвтектики соответственно. Значения Q_i^E и Q^E также приведены в таблице 4.5.

По параметрам τ_i^E и Q_i^E построен треугольник Таммана [143] для проверки состава, полностью состоящего из эвтектики. Как видно из треугольника AEB (рисунок 4.24), вершина E приходится также на состав $\sim 50\%$ ($o-T$) + 50% ($Дб$).

Подобные расчеты можно проводить и по линейным размерам соответствующих треугольников. Например, из подобия $\triangle AEE'$ и $\triangle ACD$, а также $\triangle AE'B$ и $\triangle FGB$ следует: для сплава IV $\eta_E = CD/EE'$ или $\eta_E = AD/AE'$, а для сплава XVII $\eta_E = FG/EE'$ или $\eta_E = BG/BE'$. Из этих соотношений определяли и массу эвтектики в сплаве. При общей массе образца 0.15 г (соответствует высоте EE' треугольника) m_E (IV) ≈ 0.09 г, m_E (XVII) ≈ 0.06 г.

По продолжительности τ_i плавления находили относительную концентрацию η_i эвтектической составляющей i -го сплава по формуле $\eta_i = \tau_i / \tau_{\max}$. Например, для доэвтектического сплава IV $\eta_i \approx 0.6$, т.е. на этот сплав приходится ~ 60 % эвтектики и ~ 40 % кристаллов о-терфенила, а для заэвтектического сплава XVII $\eta_i \approx 0.4$, что соответствует ~ 60 % эвтектической составляющей и ~ 40 % кристаллов дибензила.

На основании экспериментальных термограмм была проведена статистическая обработка данных, что позволило построить интерполяционные кривые зависимости температур ликвидуса T_L от состава x для до- и заэвтектических сплавов: $T_L = \begin{cases} 329.96 - 0.58x - 0.001x^2, & x \leq 0.5 \\ 322.99 - 0.13x - 0.006x^2, & x > 0.5 \end{cases}$.

Температуры ликвидуса T_L^* для разбавленных растворов принято рассчитывать на основании уравнения Шредера–де-Шателье [109], которое для до- и заэвтектических сплавов можно представить в виде

$$T_L^* = \frac{\Delta H_{LS}^A T_L^A}{\Delta H_{LS}^A - RT_L^A \ln x}, \quad T_L^* = \frac{\Delta H_{LS}^B T_L^B}{\Delta H_{LS}^B - RT_L^B \ln(1-x)}, \quad (4.1)$$

где ΔH_{LS}^A , ΔH_{LS}^B – энтальпии плавления основного компонента A (о-терфенила), B (дибензила), T_L^* – расчетная температура ликвидуса, x – концентрация, $R = 8.31$ Дж/моль·К.

Расчеты по этим уравнениям приведены в таблице 4.5 и показаны на рисунке 4.24 пунктирными линиями. При сопоставлении кривых ликвидуса, полученных по экспериментальным данным и расчетным путем, установлено, что в доэвтектической области они практически совпадают друг с другом, а в заэвтектической области имеется определенное расхождение между ними.

Для установления соответствия диаграммы состояния, построенной экспериментально с диаграммой, полученной по уравнению Шредера, возникла необходимость вычисления активностей a^A , a^B и коэффициентов активностей $\gamma^A = a^A/x$, $\gamma^B = a^B/(1-x)$ компонентов A и B на линии ликвидуса соответственно в до- и заэвтектической областях, используя уравнения (4.1) в виде

$$\ln a^A = \frac{\Delta H_L^A}{R \left(\frac{1}{T_L^A} - \frac{1}{T_L} \right)}, \quad \ln a^B = \frac{\Delta H_L^B}{R \left(\frac{1}{T_L^B} - \frac{1}{T_L} \right)}. \quad (4.2)$$

Их значения занесены в две последние колонки таблицы 4.5. В числителе указаны параметры a и γ для до-, а в знаменателе для заэвтектических сплавов. Расчеты показывают, что активности компонентов закономерно уменьшаются по мере приближения к эвтектическому составу, а коэффициенты активностей остаются практически неизменными, близкими к единице.

На следующем этапе изучали кристаллизацию сплавов в системе о-терфенил-дибензил по кривым охлаждения. Все образцы заранее прогревали до температуры ~ 340 К, после чего при охлаждении кристаллизация наступала из переохлажденного состояния. Ниже приведены особенности кристаллизации чистых компонентов и их сплавов.

Из термограммы I на рисунке 4.23 на участке, характеризующем охлаждение, видно, что о-терфенил начинает кристаллизоваться из переохлажденного состояния при температуре ≈ 298 К, т.е. при переохлаждении ~ 32 К. Аналогичный характер кристаллизации обнаруживается и у дибензила (рисунок 4.23, термограмма XIX). Предкристаллизационное переохлаждение для него (в тех же условиях эксперимента) составляет ~ 22 К, а после стартовой «взрывной» кристаллизации температура быстро поднимается до температуры его плавления ~ 324 К.

Установлено, что эвтектический сплав (IX) кристаллизуется квазиравновесно при температуре $T_{min} \approx 278.5$ К, т.е. при своеобразном переохлаждении $\Delta T_E^- = T_E - T_{min} \approx 18.5$ К относительно равновесной температуры плавления 297 К. Получается, что равновесный характер кристаллизации эвтектики происходит как бы из неравновесного состояния, т.е. из переохлажденного.

Для доэвтектических (II-VIII) и заэвтектических (X-XVIII) сплавов установлено, что на кривых охлаждения не обнаруживаются ни температуры ликвидуса T_L , ни эвтектические температуры T_E , хотя при последующем

нагревании эти температуры регулярно фиксируются. Поэтому построение равновесной диаграммы на основании термограмм охлаждения не представляется возможным.

Вместе с тем на кривых охлаждения регистрируются минимальные температуры T_{min} на момент начала кристаллизации из области переохлаждения $\Delta T^- = T_L - T_{min}$ (рисунок 4.23). Данные по переохлаждениям по всем образцам занесены в таблицу 4.6. На рисунке 4.25 показаны линии ликвидуса L_1 , построенные по кривым нагревания $T_L(x)$, и границы метастабильности L_2 , построенные по кривым охлаждения $T_{min}(x)$, в зависимости от концентрации x . Это позволило сравнить линии равновесного ликвидуса с неравновесным (т.е. смещенным вниз). Видно, что температуры T_L и T_{min} закономерным образом понижаются при приближении концентрации компонентов к эвтектическому составу как со стороны до-, так и со стороны заэвтектических сплавов. Т.о., начало равновесной кристаллизации приходится на линии ликвидуса L_1 , а неравновесной кристаллизации на линии смещенного ликвидуса L_2 .

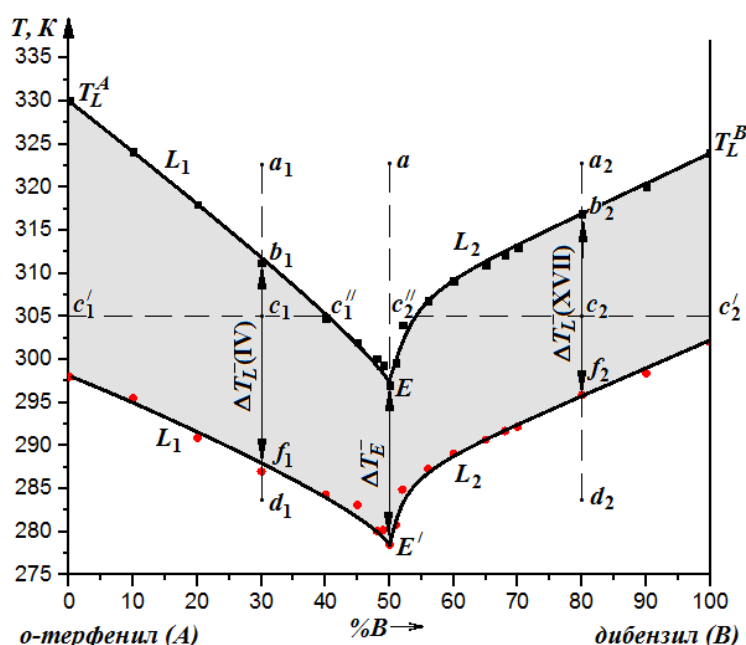


Рисунок 4.25 – Линии равновесного (L_1) и неравновесного (L_2) ликвидусов диаграммы состояния *o*-терфенил-дибензил. Затемненным цветом изображена метастабильная область

Таблица 4.6 – Физические [29, 92] и расчетные характеристики сплавов в системе о-терфенил-дибензил

№	$\Delta T^-, K$	$\sigma_{LS},$ $мДж/м^2$	$\rho,$ $кг/м^3$	$\Delta H_{LS},$ $кДж/кг$	$l_k, нм$	$A_k, эВ$	$A'_k, эВ$
I	32.0	20.80	842.0	74.65	13.61	48.15	0.25
II	28.6	19.75	847.8	79.81	13.43	44.53	0.24
III	27.1	18.69	853.6	84.96	12.52	36.59	0.25
IV	24.2	17.64	859.4	90.12	12.39	33.83	0.24
V	21.7	16.59	865.2	95.27	12.21	29.25	0.21
VI	20.3	16.06	868.1	97.85	12.26	30.16	0.21
VII	20.0	15.75	869.8	99.39	11.99	28.29	0.22
VIII	19.1	15.64	870.4	99.91	12.39	30.02	0.21
IX (э)	18.5	15.54	871.0	100.43	12.64	31.02	0.20
					12.45	48.14	0.13
X	18.8	15.43	871.6	100.94	12.09	45.11	0.14
XI	19.1	15.32	872.2	101.46	11.75	42.28	1.14
XII	19.5	14.90	874.5	103.52	10.94	35.66	0.15
XIII	20.0	14.48	876.8	105.58	10.14	29.75	0.15
XIV	20.3	13.96	879.7	108.16	9.37	24.50	0.16
XV	20.5	13.64	881.4	109.70	8.92	21.70	0.16
XVI	20.8	13.43	882.6	110.74	8.56	19.69	0.17
XVII	21.0	12.38	888.4	115.89	7.42	13.64	0.18
XVIII	21.6	11.32	894.2	121.05	6.27	8.91	0.20
XIX	22.0	10.27	900.0	126.20	5.33	5.83	0.21

Проследим за возможными направлениями равновесной и неравновесной кристаллизации по диаграммам, показанным на рисунках 4.24 и 4.25. Согласно общепринятым правилам [109] при очень медленном охлаждении, например, доэвтектического сплава IV (рисунок 4.24) из точки a_1 до точки d_1 в точке b_1 (т.е.

при температуре ликвидуса) вначале должны выпадать кристаллы первого компонента A (т.е. *o*-терфенила). При дальнейшей кристаллизации от точки b_1 до некоторой фигуративной точки c_1 в результате образования кристаллов A , расплав обедняется его молекулами ($C_{18}H_{14}-1,2$). Соответственно увеличивается концентрация молекул компонента B ($C_{14}H_{14}$) в жидкой фазе. По правилу рычага (в точке c_1) находим долю твердой η_S и жидкой η_L фаз: $\eta_S = c_1 c_1'' / c_1' c_1'' \approx 19\%$; $\eta_L = c_1 c_1' / c_1' c_1'' \approx 81\%$. При дальнейшем охлаждении до точки e_1 при температуре T_E образуется равнозначная концентрация молекул A и B , что приводит к формированию твердой эвтектики $\sim 60\%$ в этом сплаве. Аналогичная картина имеет место и для заэвтектических сплавов, напри мер для образца XVII, при его охлаждении от точки a_2 до точки d_2 .

При нормальных скоростях охлаждения (как в наших экспериментах) кристаллизация на линии равновесного ликвидуса L_1 не происходит. Так, для того же доэвтектического сплава IV при его охлаждении (рисунок 4.23) кристаллизация начинается при температуре T_{min} , т.е. в точке f_1 на рисунке 4.25. Допустим, что в результате «взрывного» характера кристаллизации температура скачком поднимается от температуры T_{min} , соответствующей точке f_1 , до некоторой фигуративной точки c_1 . Затем вновь понижается по пути $c_1 \rightarrow f_1 \rightarrow d_1$ в соответствии с термограммой IV на рисунке 4.23. По-видимому, правило рычага можно применить и к неравновесной диаграмме на рисунке 4.25 и определить долю первоначально затвердевшего вещества при взрывной кристаллизации в точке c_1 : $\eta_S = c_1 c_1'' / c_1' c_1''$. Оставшаяся жидкость $\eta_L = 1 - \eta_S$ затвердевает уже равновесно при охлаждении из точки c_1 до точки d_1 . Схожая картина должна быть и при охлаждении заэвтектических сплавов, например состава XVII. Возможно, что на этапе взрывной кристаллизации из расплава опять должны выкристаллизовываться кристаллы *o*-терфенила в доэвтектической или кристаллы дибензила в заэвтектической областях. Из оставшейся части расплава при охлаждении уже будет формироваться эвтектическая составляющая сплава.

Расплав же эвтектического состава IX при охлаждении от точки a (рисунок 4.25) вероятнее всего полностью затвердевает в точке E' , на что указывает соответствующая термограмма на рисунке 4.23.

В связи с построением неравновесной диаграммы состояния представляет интерес вычисление активностей a_{min}^A , a_{min}^B и коэффициентов активностей γ_{min}^A и γ_{min}^B при минимальных температурах T_{min} на начало неравновесной кристаллизации по формулам (4.2), преобразованных в следующие выражения:

$$\ln a_{min}^A = \frac{\Delta H_L^A}{R \left(\frac{1}{T_{min}^A} - \frac{1}{T_{min}} \right)}, \quad \ln a_{min}^B = \frac{\Delta H_L^B}{R \left(\frac{1}{T_{min}^B} - \frac{1}{T_{min}} \right)}, \quad (4.3)$$

где T_{min}^A , T_{min}^B , T_{min} – минимальные температуры компонентов A , B и сплавов на уровне неравновесного ликвидуса L_2 .

Параметры a_{min}^A , a_{min}^B занесены в таблицу 4.5 для их сравнения с аналогичными параметрами, относящимися к равновесной кристаллизации сплавов. Видно, что величины a_{min}^A и a_{min}^B , как и в случае равновесной кристаллизации, закономерно уменьшаются по мере приближения к эвтектическому составу.

Учитывая, что в доэвтектической области при охлаждении ниже температуры ликвидуса должны выпадать кристаллы о-терфенила (A), а в заэвтектической – кристаллы дибензила (B), были рассчитаны критические размеры соответствующих кристаллов l_k^A и l_k^B , а также работы их образования A_k^A и A_k^B на начало неравновесной кристаллизации при T_{min} , т. е. на линиях неравновесного ликвидуса L_2 по формулам 1.4 и 1.5 :

$$l_k^A = \frac{4\sigma_{LS}^A T_L^A}{\rho \Delta H_{LS}^A (T_L^A - T_{min})}, \quad l_k^B = \frac{4\sigma_{LS}^B T_L^B}{\rho \Delta H_{LS}^B (T_L^B - T_{min})}, \quad (4.4)$$

$$A_k^A = \frac{32 \left(\sigma_{LS}^A \right)^3 (T_L^A)^2}{\left(\rho^A \right)^2 \left(\Delta H_{LS}^A \right)^2 (T_L^A - T_{min})^2}, \quad A_k^B = \frac{32 \left(\sigma_{LS}^B \right)^3 (T_L^B)^2}{\left(\rho^B \right)^2 \left(\Delta H_{LS}^B \right)^2 (T_L^B - T_{min})^2}, \quad (4.5)$$

где σ_{LS} – межфазная поверхностная энергия, ΔH_{LS} – энтальпии плавления компонентов A и B , ρ – плотность твердой фазы, T_L – температура плавления чистого компонента.

Результаты расчетов l_k^A , l_k^B и A_k^A , A_k^B для образцов I-XIX приведены в таблице 4.6. В расчетах использованы экспериментальные данные по температурам ликвидуса T_L и переохлаждениям ΔT^- , а также расчетные аддитивные характеристики сплавов: σ_{LS} , значения ΔH_{LS} , ρ_S взяты в доэвтектической области для кристаллов *o*-терфенила, а в заэвтектической зоне – для кристаллов дибензила.

Из таблице 4.6 видно, что по мере увеличения концентрации дибензила значения l_k^A , l_k^B и A_k^A , A_k^B закономерным образом убывают.

Этот фактор свидетельствует, что, по-видимому, ведущим компонентом, влияющим на установленные эффекты следует считать дибензил ($C_{14}H_{14}$), а ведомым *o*-терфенил ($C_{18}H_{14-1,2}$) в силу менее сложного строения соответствующих молекул и кристаллических решеток.

Причина образования диаграммы состояния эвтектического типа в системе *o*-терфенил-дибензил, по-видимому, заключается в том, что индивидуальные вещества имеют разные кристаллические модификации – ромбическую у *o*-терфенила и моноклинную у дибензила с резко отличающимися параметрами решеток, как показано в таблице 1.2.

4.3. Особенности плавления и кристаллизации эвтектических сплавов терфенилов

В § 4.2 при исследовании системы *o*-терфенил-дибензил были установлены достаточно большие переохлаждения эвтектического сплава (рисунок 4.25), в отличие от эвтектических сплавов, описанных в разделе 3. В этой связи возникла необходимость изучения переохлаждений и особенностей кристаллизации в

эвтектических сплавах с участием терфенилов таких, как: 20.5 масс.% Н-79.5 масс.% о-Т, 57.5 масс.% о-Т-42.5 масс.% Д и 66 масс.% о-Т-34 масс.% т-Т [98].

Было установлено, что у всех этих сплавов при охлаждении до достаточно низких температур и выдержек (до 1000 мин.) при этих температурах экзоэффекты не обнаруживаются. Однако, при последующем нагревании фиксируются эндоэффекты плавления. Это свидетельствует о том, что при охлаждении и при выдержке образцы медленно кристаллизовались.

На рисунке 4.26, в качестве примера, показаны термограммы непрерывного нагревания и охлаждения эвтектического сплава 57.5 масс.% о-Т-42.5 масс.% Д, свидетельствующие об этих явлениях.

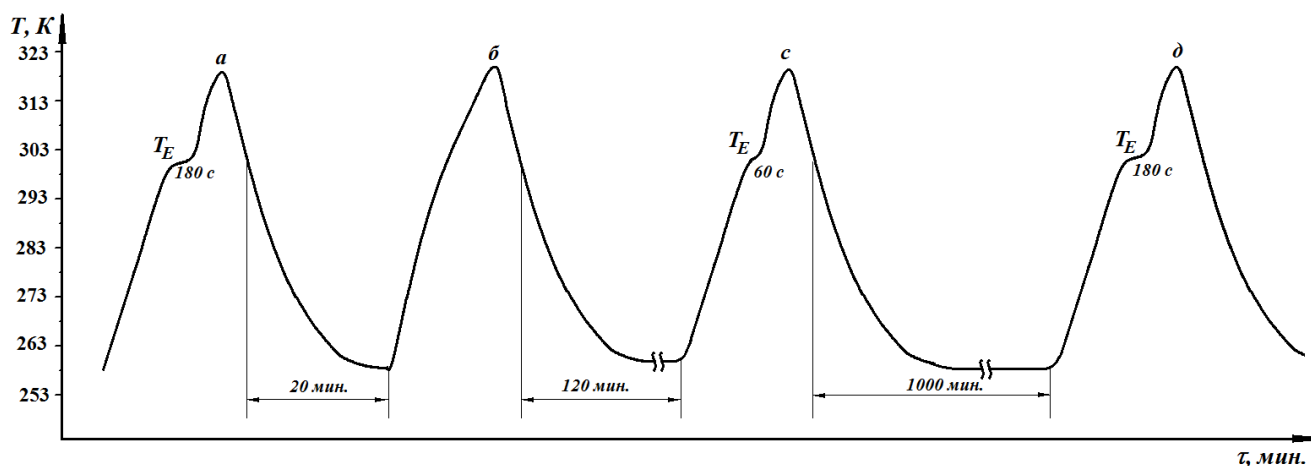


Рисунок 4.26 – Термограммы нагревания-охлаждения эвтектического сплава 57.5 масс.% о-Т-42.5 масс.% Д

Учитывая эти особенности плавления и кристаллизации сплавов эвтектического состава, был разработан способ определения степени кристалличности образцов по эндоэффектам плавления [144]. В связи с этим представляет интерес изучение особенностей кристаллизации смесей эвтектического составов. В качестве примера был выбран следующий эвтектический состав (ЕС) 20.5 вес.% Н-79.5 вес.% о-Т.

На первом этапе изучали влияние перегрева ΔT^+ жидкой фазы относительно температуры плавления $T_L=31^\circ\text{C}$ (304 K) эвтектического сплава ЕС

на характер кристаллизации при охлаждении методом ЦТА. 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 рисунке 4.27 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 охлаждения 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 рисунке 4.27), записанные соответственно в прямом (сплошная линия) и обратном (пунктирная линия) направлениях, получим температурный гистерезис первого рода [141] в виде фигуры $abc'd'a$.

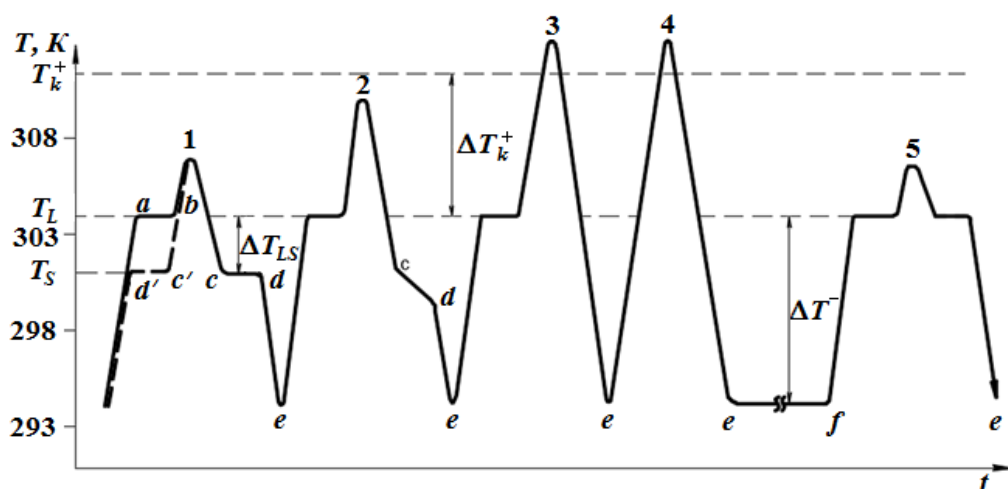


Рисунок 4.27 – Схематические термограммы, характеризующие влияние прогревов жидкой фазы на тип кристаллизации эвтектики 20.5 % Н-79.5 % о-Т

Подобный гистерезис ранее был обнаружен и на чистом о-терфениле с $\Delta T_{LS}=8$ К [134, 139]. На нафталине подобный гистерезис не наблюдается ($\Delta T_{LS}=0$ К) [119].

При увеличении температуры прогрева расплава до определенного «критического» значения ($\Delta T_k^+ \sim 10-11$ К) и его охлаждении линия cd на термограмме разворачивалась из горизонтального положения к направлению линии охлаждения de (термограмма 2, рисунок 4.27). При перегреве расплава выше ΔT_k^+ и охлаждении на кривых не фиксируются экзоэффекты ни в каком виде, а линия «плато» cd сливается с линией охлаждения (термограмма 3, рисунок 4.27). Это означает, что в данном случае за время охлаждения кристаллизация не должна происходить. Об этом свидетельствует также следующая термограмма 4 на рисунке 4.27, 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, рисунок 4.27). 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, рисунок 4.27).

На следующем этапе изучали влияние продолжительности t_e изотермической выдержки переохлажденного расплава ЕС при разных температурах на время τ_L кристаллизации. Для этого расплав 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. На рисунке 4.28 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 (рисунок 4.28, термограмма 5) и равным времени плавления на термограмме 0 (рисунок 4.28).

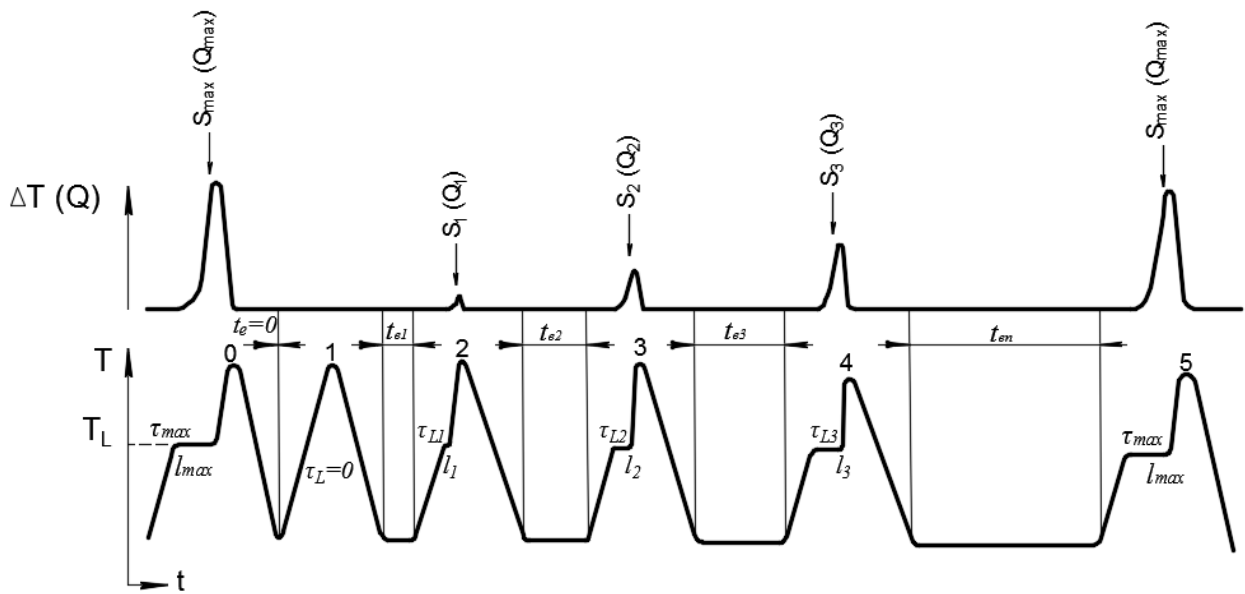


Рисунок 4.28 – Схематические ЦТА - и ДТА - термограммы , отражающие влияние продолжительности изотермических выдержек расплава эвтектического состава 20.5 % Н-79.5 % о-Т на длительность плавления от цикла к циклу

Аналогичную закономерность наблюдали и с помощью метода ДТА. На рисунке 4.28 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 как на ДТА, так и на ЦТА-граммах экзотермические эффекты кристаллизации не фиксировались.

Влияние переохлаждения (без изотермических выдержек) на длительность последующего плавления демонстрируют схематические термограммы на рисунке 4.29, 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.

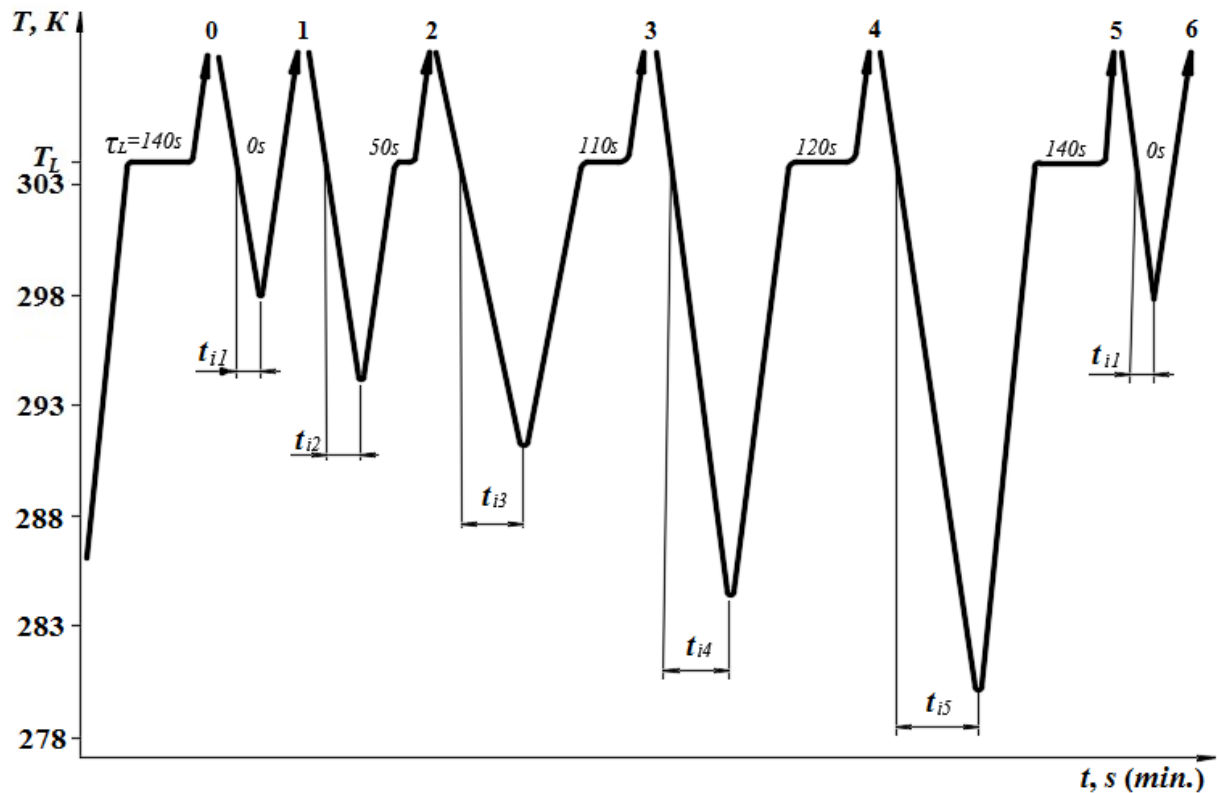


Рисунок 4.29 – Термограммы, отражающие влияние переохлаждения расплава ЕС на продолжительность дальнейшего плавления при последующем нагревании. Стрелками показаны времена t_{ei} изотермических выдержек при $\Delta T^- = 6$ К (термоцикл 1), 10 К (2), 13 К (3), 20 К (4), 24 К (5)

Результаты найденных параметров плавления и кристаллизации ЕС, полученных методами ЦТА и ДТА в различных условиях термообработки в переохлажденном состоянии, приведены в таблице 4.7. В ней показаны температуры выдержек T_e , переохлаждения ΔT^- , времена изотермических выдержек t_e расплава, длительности плавления τ_L , теплоты плавления Q_i , степени кристалличности η и η' , инкубационные периоды t_i при разных переохлаждениях, общее время нахождения расплава в переохлажденном состоянии с учетом инкубационного периода $t_e + t_i$.

Таблица 4.7 – Экспериментальные и расчетные параметры плавления и кристаллизации эвтектического сплава 20.5 вес.% Н-79.5 вес.% о-Т

№ п/п	T_e, K	$\Delta T^-, K$	t_e, c	τ_L, c	$Q_i, Дж$	η	η'	n	Z	t_i, c	$t_e + t_i$	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				1815		
			2400	140	13.43	1.00	1.00				2415		
			3000	140	13.43	1.00	1.00				3015		
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				1975		
			2400	140	13.43	1.00	1.00				2575		
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	-	-

На основании данных, приведенных в таблице 4.7, строились графики зависимостей степени кристалличности $\eta = \tau_L / \tau_{max}$ от времени выдержек t_e при разных фиксированных переохлаждениях (рисунок 4.30). Эти графики имеют S-образный вид. Видно, что с увеличением переохлаждения растет быстрота полного затвердевания.

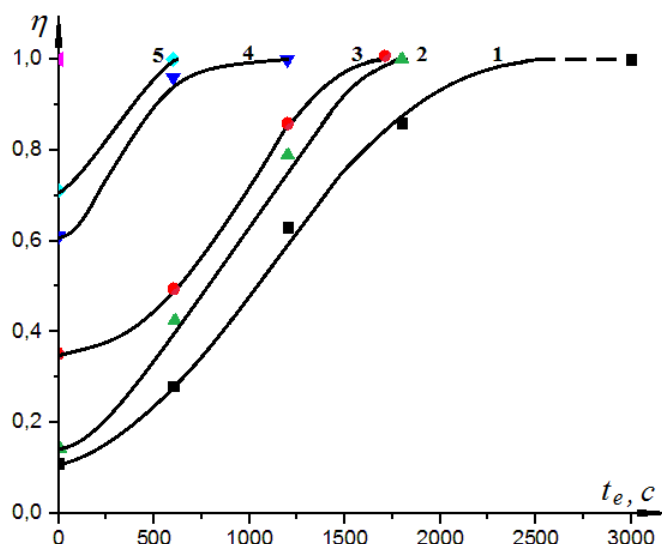


Рисунок 4.30 – Графики зависимостей η от температур выдержек t_e расплава ЕС при фиксированных переохлаждениях 6 (кривая 1), 10 (2), 13 (3), 20 (4), 24 (5) и 47 К

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 $T_k^+ = 314$ 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 (рисунок 4.27, 4.28) 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.

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.

Покажем, что по длительности плавления можно судить о степени кристалличности вещества как методом ЦТА, так и методом ДТА (рисунок 4.28). Количество теплоты, затрачиваемое на плавление Q_L , равно теплоте кристаллизации Q_S

$$Q_L = Q_S = \Delta H \cdot m, \quad (4.6)$$

где m – масса, ΔH –энтальпия фазового перехода.

Выразив величины Q_L и Q_S через массовые скорости плавления $\nu_L^m = m/\tau$ и кристаллизации $\nu_S^m = m/t$ и подставив их в равенство (4.6), получим

$$\nu_L^m \tau = \nu_S^m t, \quad (4.7)$$

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

$$\eta_i = \nu_S^m t_i / \nu_S^m t_{\max} = t_i / t_{\max}. \quad (4.8)$$

Запишем выражение (4.7) 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 $\nu_L^m = \text{const}$

$$t_i / t_{\max} = \tau_i / \tau_{\max}. \quad (4.9)$$

Тогда степень кристалличности η из формулы (4.8) с учетом выражения (4.9) можно записать в виде

$$\eta_i = \tau_i / \tau_{\max}. \quad (4.10)$$

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

$$\eta_i = l_i / l_{\max}. \quad (4.11)$$

Длина плато плавления пропорциональна количеству теплоты [145], затраченной на плавление образца, а выражение (4.11) эквивалентно соотношению

$$\eta'_i = Q_i / Q_{\max}, \quad (4.12)$$

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 (4.12) методом ДТА (рисунок 4.28), рассчитывается из сравнения площадей под кривыми, фиксирующими эндотермические эффекты плавления ($\eta'_i = S_i / S_{\max}$).

По формулам (4.11) и (4.12), основываясь на результатах (таблица 4.7), 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 4.7, и с помощью уравнений Аврами–Колмогорова (1.7) находились значения «валовых» скоростей кристаллизации Z , Z' , а также параметры Аврами 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 таблице 4.7 обозначены «звездочками» (*). Следует отметить, что параметры n , n' , Z , Z' достаточно близки к их значениям для высокомолекулярных соединений [44].

На основании уравнения Аррениуса $\eta = \eta_0 \exp\left(-\frac{W}{RT}\right)$ [109] и по данным таблицы 4.7 было найдено значение энергии активации кристаллизации $W = 49$ кДж/моль. Эта энергия примерно в 3 раза превышает значение энтальпии плавления сплава ЕС $\Delta H = 17.55$ кДж/моль.

Ранее в §§ 3.1, 4.1 при исследовании нафталина и *o*-терфенила был установлен определенный интервал температур ΔT_k^+ выше температуры плавления, характерный тем, что при охлаждении слабо прогретого расплава из этого интервала наблюдалась кристаллизация типа КРК, а после перегревов выше ΔT_k^+ и охлаждении – 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 ~ 30 -40 К/с. Такое явление трактовалось на основании т.н. кластерно-коагуляционной модели кристаллизации [57], 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_k^+ 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 *o*-терфенила образуют механические смеси ромбических и моноклинных кристаллов, а в сплаве эвтектического состава выпадают мелкие кристаллики того и другого компонентов (таблица 1.2).

Выводы к разделу 4

1. Впервые методами термического анализа изучены особенности кристаллизации *o*-, *m*-, *p*-терфенилов. Установлено, что у *o*- и *m*-терфенилов температуры равновесной кристаллизации ниже, чем температуры плавления данных веществ; т.е. определено своеобразное «переохлаждение» в виде разности температур плавления и температуры равновесной кристаллизации. Подобное явление на *p*-терфениле не обнаружено.

2. Выявлено наличие предкристаллизационных переохлаждений у всех терфенилов относительно температуры плавления. При этом кристаллизация на начальном этапе носила «взрывной» характер. Установлено, что для всех терфенилов переход от КРК к НРВК (либо от НРВК к КРК) происходил скачкообразно и в зависимости от величины предварительного прогрева жидкой фазы носил гистерезисный характер. Изучено влияние массы образцов и времени их изотермической выдержки в переохлажденном состоянии на характер кристаллизации.

3. По термограммам рассчитаны кинетические параметры различных типов кристаллизации и показано их отличие при кристаллизациях типа КРК и НРВК.

4. Методами оптической микроскопии и рентгеноструктурного анализа установлено резкое отличие структуры кристаллов, полученных при равновесной и неравновесной-взрывной кристаллизациях.

5. Впервые методами термического анализа построены и проанализированы равновесная и неравновесная диаграмма состояния *o*-терфенил-дибензил. Установлено, что данная диаграмма является эвтектической, с параметрами 50 масс.% *o*-терфенила-50 масс.% дибензила и температурой плавления 297 К.

6. Установленные теплофизические особенности плавления и кристаллизации индивидуальных терфенилов и сплавов в системе *o*-терфенил-дибензил позволяют рекомендовать эти вещества для использования в качестве ТАМ.

7. Изучены особенности кристаллизации эвтектических сплавов в системах *o*-терфенил–нафталин, *o*-терфенил–дифенил, *m*-терфенил–*o*-терфенил. Установлено, что не фиксируются признаки кристаллизации этих эвтектических сплавов. Разработан способ определения степени кристалличности углеводородов по длительности их плавления, который апробирован на эвтектическом сплаве системы *o*-терфенил-нафталин.

Основные положения данного раздела отражены в публикациях [134-141, 144].

РАЗДЕЛ 5. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ РАЗРАБОТКИ И РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ИСПОЛЬЗОВАНИЮ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ

5.1. Метод расчета размеров зародышей при гомогенной кристаллизации из переохлажденной жидкости

Проблемам образования зародышей при кристаллизации жидкой фазы посвящено достаточно большое число работ. Фундаментальный обзор исследований механизма формирования зародышей, проведенных до 1968 г., представлен в работе [146]. В этой работе было обозначено, что процесс кристаллизации протекает в исходной метастабильной фазе по механизму флуктационного образования мельчайших зародышей новой фазы и их дальнейшего роста. Общие термодинамические основы теории такого процесса были заложены авторами работ, упомянутых в § 1.1 [38, 39, 43]. За последующие десятилетия нелинейно возросло число теоретических и экспериментальных работ по нуклеации [147]. Теоретическое рассмотрение начальной стадии кристаллизации сопряжено с необходимостью рассмотрения неравновесных систем, что существенно усложняет решение данной задачи. Это приводит зачастую к формальному подходу к ключевому вопросу о механизме образования зародыша. Постановка этого вопроса представляется актуальной, т.к. излишне приближенное описание зародышей, принятое в термодинамике, приносит мало пользы при рассмотрении опытных данных.

Как ранее было рассмотрено в § 1.1, классический расчет размеров l_k зародышей и работ A_k их образования производится согласно формулам (1.5) и (1.4) соответственно.

В таблицах 5.1 и 5.2 приведены расчетные значения l_k и A_k дифенила и нафталина при разных переохлаждениях ΔT^- по этим формулам.

В расчетах использовали справочные данные [27] (таблица 1.1) вблизи температуры плавления.

Таблица 5.1 – Значения l_k и l'_k для дифенила и нафталина

вещество	l_k, l'_k <i>нм</i>	переохлаждения $\Delta T^-, K$						
		0	1.0	2.0	10	20	50	100
дифенил	l_k	∞	124	68.1	41.2	30.9	24.7	20.6
	l'_k	0.875	0.871	0.868	0.864	0.861	0.857	0.854
нафталин	l_k	∞	102	51.1	34.0	25.5	20.4	17.0
	l'_k	0.313	0.313	0.313	0.313	0.313	0.313	0.313

Таблица 5.2 – Значения A_k и A'_k для дифенила и нафталин

вещество	A_k, A'_k <i>эВ</i>	переохлаждения $\Delta T^-, K$						
		0	1.0	2.0	10	20	50	100
дифенил	A_k	∞	2440	611	272	153.0	97.7	67.9
	A'_k	0.123	0.122	0.120	0.120	0.119	0.118	0.117
нафталин	A_k	∞	1620	404	180	101.0	64.7	44.9
	A'_k	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015

Из таблиц 5.1 и 5.2 видно, что с уменьшением переохлаждения размеры l_k зародышей и работы A_k быстро увеличиваются, а вблизи температуры плавления достигают бесконечно больших величин, чего на практике никогда не наблюдается.

Эти примеры заставляют усомниться в корректности изложенного выше подхода к выводу выражений (1.5) для l_k и (1.4) для A_k .

В литературе неоднократно делались попытки учета различных факторов, влияющих на параметры, входящие в выражения (1.4) и (1.5). Это учет зависимости межфазной поверхностной энергии от размеров зародышей [148] и температуры [149], учет температуры плавления и энтальпии плавления от

размеров [150], учет реальной структуры в виде дислокаций [151, 152], вакансий [153], кристаллографии [154]. Эти работы позволили дать термодинамическое обоснование сосуществования в метастабильной области жидкой фазы таких структурных единиц, как кластеры и зародыши. Однако, избежать перечисленных выше недоразумений по поводу влияния переохлаждения на величины l_k и A_k не удалось.

В работе [155] нами предложено описание изменения состояния молекул при переходе из жидкой фазы в состав зародышей при различных переохлаждениях через различие плотностей расплава и кристаллов.

При переходе от уравнения (1.1) к выражению (1.2) допускалось, что изменение энтропии ΔS_{LS} относится к температуре плавления T_L . Однако, если зарождение новой фазы происходит при температуре $T < T_L$, то резонно отнести изменение энтропии $\Delta S'_{LS}$ к температуре T , а не к температуре T_L , т.е. $\Delta S'_{LS} = \Delta H_{LS} / T$. В данном случае уравнение (1.1) запишется в виде

$$\Delta G = \Delta H_{LS} - T \Delta S'_{LS}. \quad (5.1)$$

Появление зародыша кристалла в переохлажденной жидкости есть фазовый переход первого рода, при котором «скачком» меняются энтропия и объем. При изобарном и квазиизотермическом процессе вблизи температуры T можно допустить [109]

$$\Delta S'_{LS} = c_p^L \ln(\nu_S / \nu_L), \quad (5.2)$$

где ν_S и ν_L – удельные объемы твердой и жидкой фаз, c_p^L – теплоемкость жидкой фазы.

Подобный переход от использования энтропии при температуре плавления T_L к энтропии в метастабильной области можно обосновать целым рядом экспериментально наблюдаемых явлений изотермической кристаллизации при температуре $T < T_L$. Так, в монографии [58] описаны многочисленные опыты методами статистического термического анализа по влиянию изотермической выдержки расплавов в метастабильной области на появление первого зародыша при разных переохлаждениях. Эксперименты по кристаллизации малых капель

[156] также свидетельствуют об изотермической кристаллизации при температурах ниже температур плавления. Еще одним доказательством равновесной кристаллизации при $T < T_L$ могут служить данные [138, 157-159] свидетельствующие о различии температуры плавления T_L от температуры равновесной T кристаллизации для целого ряда химических соединений.

Представим правую часть (5.2) через плотности твердой ρ_S и жидкой ρ_L фаз

$$\Delta S'_{LS} = -c_P^L \ln \frac{\rho_L}{\rho_S} = -c_P^L \ln \left(\frac{\rho_S - \Delta \rho}{\rho_S} \right) = -c_P^L \ln \left(1 - \frac{\Delta \rho}{\rho_S} \right). \quad (5.3)$$

Разложив логарифм в ряд и ограничившись первым членом разложения, запишем

$$\Delta S'_{LS} \approx c_P^L \Delta \rho / \rho_S, \quad (5.4)$$

где $\Delta \rho = \rho_S - \rho_L$.

Подставляя (5.4) в (5.1), получим

$$\Delta G = \rho_S \Delta H_{LS} - c_P^L T \Delta \rho, \quad (5.5)$$

где $[\Delta H_{LS}] = \text{Дж/кг}$, $[c_P^L] = \text{Дж/кг} \cdot \text{К}$.

Используя методику расчета размеров зародышей, приведенной в § 1.2 и применив уравнение (5.5) к уравнению (1.3), получаем выражения для зародышей кубической формы l'_k и работы образования A'_k [148]

$$l'_k = \frac{4\sigma_{LS}}{\rho_S \Delta H_{LS} - c_P \Delta \rho (T_L - \Delta T^-)}, \quad (5.6)$$

$$A'_k = \frac{32\sigma_{LS}^3}{\left(\rho_S \Delta H_{LS} - c_P \Delta \rho (T_L - \Delta T^-) \right)^2}. \quad (5.7)$$

Рассчитаем значения l'_k и A'_k для тех же веществ и при тех же переохлаждениях (для сравнения) и занесем в таблицы 5.1 и 5.2.

Анализ этих данных свидетельствует, что критические размеры l'_k зародышей и работы A'_k , вычисленные по формулам (5.6) и (5.7), являются слабо

зависящими функциями от переохлаждений в отличие от l_k и A_k , получаемых по формулам (1.5) и (1.4). Кроме того, размеры l'_k зародышей достаточно близки к параметрам решеток рассмотренных веществ.

Сравнивая параметры решеток с соответствующими размерами l_k , получается, что в роли зародышей фактически выступают примерно от одной до двух элементарных ячеек. Из таблицы 5.2 следует также, что работы A'_k образования зародышей соответствуют энергиям связей между молекулами в соответствующих кристаллах.

5.2. Анализ энергетического КПД теплового аккумулятора при использовании теплоаккумулирующих материалов фазового перехода

Основными требованиями, предъявляемыми к ТАМ, являются высокие энтальпии плавления, заданные и стабильные температуры плавления и кристаллизации, обратимость фазовых превращений при многочисленных циклах нагревания и охлаждения, а также КПД энергоэффективности ТАМ фазового превращения при его использовании в теплоаккумуляторах (ТА) [2].

Как показывают результаты, представленные в разделах 3 и 4, этим требованиям отвечают некоторые углеводороды и их смеси.

В таблице 5.3 приведены основные теплофизические характеристики этих веществ по результатам наших исследований: температуры T_L и энтальпии ΔH_{LS} плавления, «критические» перегревы расплавов ΔT_k^+ , переохлаждения ΔT^- при квазиравновесной (КРК) и неравновесной взрывной (НРВК) кристаллизациях, число n устойчивых термоциклов.

Таблица 5.3 – Теплофизические характеристики некоторых НМОС

Составы	T_L, K	$\Delta H_{LS},$ кДж/кг	$\Delta T_k^+, K$	ΔT^-		n
				$\Delta T^+ < \Delta T_k^+$	$\Delta T^+ > \Delta T_k^+$	
нафталин (<i>H</i>)	353	146.7	~5	~0	10-11	600
дифенил (<i>Д</i>)	343	120.6	~5	~0	10-11	430
дибензил (<i>Дб</i>)	324	126.3	2-3	~0	20-22	150
дифенилметан (<i>Дм</i>)	299	113.0	2-3	~0	20-22	200
<i>о</i> -терфенил (<i>о-Т</i>)	330	74.6	2-3	~0	31-32	600
<i>т</i> -терфенил (<i>т-Т</i>)	360	134.6	2-3	~0	35-37	580
<i>р</i> -терфенил (<i>р-Т</i>)	486	153.7	~4	~0	10-11	560
32% <i>H</i> +68% <i>Дб</i>	305	132.8	-	~2	~2	160
49% <i>Д</i> +51% <i>Дб</i>	303	123.9	-	~7	~7	165
72% <i>Дм</i> +28% <i>Д</i>	284	115.3	7-8	~0	19-20	90
20% <i>H</i> +80% <i>Дм</i>	293	119.7	4-5	~0	9-10	90

Как видно из этой таблицы, первым (I) признаком годности этих углеводородов к требованиям ТАМ состоит в том, чтобы их в жидком состоянии не перегревали выше определенной критической температуры T_k^+ . В результате, после охлаждения они кристаллизуются с практическим отсутствием переохлаждения, как одного из нежелательных факторов для ТАМ. Вторым (II) признаком является подбор соответствующих смесей (в основном, эвтектического типа), у которых предкристаллизационное переохлаждение сводится к минимуму и которое не зависит от величины перегрева расплава.

О первом варианте (I) свидетельствуют соответствующие термограммы и графики зависимостей ΔT^- от ΔT^+ (рис. 3.1, 3.2, 4.3, 4.4, 4.9, 4.10, 4.15, 4.16, 4.20 и др.), а о втором варианте (II) – рис. 3.15 з, 3.21 в, 3.30, 3.31 и др.

Некоторые составы (дифенилы, терфенилы, эвтектические сплавы) испытывали в лабораторных условиях на экспериментальной тепловой установке

с ТА, разработанной сотрудником нашей академии Остапенко В.В. (рисунок 5.1) [6].



Рисунок 5.1 – Общий вид экспериментальной тепловой установки с ТА, включающий теплоаккумулятор, генератор теплоты, краны, циркуляционный насос, расходомер, панельный радиатор

Наиболее эффективным ТАМ среди органических соединений считается парафин [6]. Однако, парафин оказался не совсем удачным объектом, поскольку отложения кристаллов на стенках аккумулятора из-за их низкой теплопроводности резко снижает эффективность его использования в ТА при многочисленном термоциклировании [160].

Энергоэффективность тепловых аккумуляторов с фазопереходным ТАМ определяется т.н. энергетическим КПД [1, 2, 161].

$$\eta_A = \frac{Q^R - Q_0^R}{Q^Z + Q_0^Z}, \quad (5.8)$$

где Q^Z – теплота зарядки ТА; Q_0^Z – потери теплоты при зарядке; Q^R – теплота разрядки ТА; Q_0^R – потери теплоты при разрядке.

На рисунке 5.2 приведена схема передачи теплоты Q^Z при прогреве твердого ТАМ (позиция 1), его поэтапного перехода из твердого (S) в жидкое (L) состояние (позиции 2-4), а также отвода теплоты Q^R от жидкого (позиция 5),

жидко-твердого (позиции 6-7) и твердого ТАМ (позиция 8) с соответствующими отводами теплоты Q_0^Z и Q_0^R в окружающую среду.

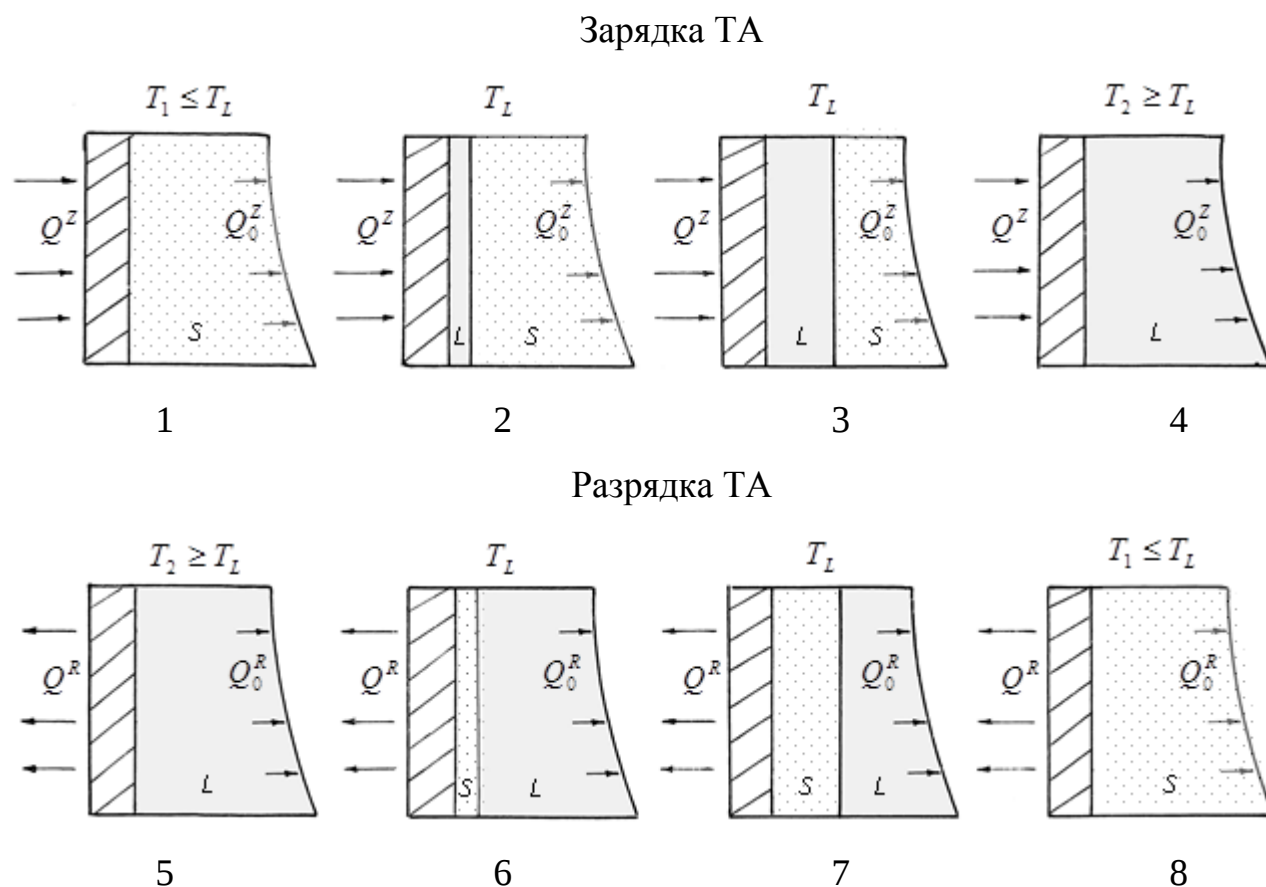


Рисунок 5.2 – Схема нагрева и охлаждения ТА с ТАМ фазового перехода

Рассмотрим варианты зарядки (Z) и разрядки (R) ТА на основе ТАМ фазового перехода, опираясь на термограммы нагрева и охлаждения. На рисунок 2.5 (термограмма III) показана схематическая термограмма условного ТАМ, характеризующая равновесное плавление и квазиравновесную кристаллизацию (КРК) при одинаковых скоростях нагрева и охлаждения. Подобные термограммы обычно имеют место после небольших прогревов ΔT_{2L}^+ жидкой фазы относительно температуры плавления T_L [57, 138].

Согласно данного рисунка, количество теплоты, аккумулируемое при нагревании ТАМ, равно

$$Q_A^Z = m_A \left[\int_{T_1}^{T_L} c_S(T) dT + \Delta H_{LS} + \int_{T_L}^{T_2} c_L(T) dT \right], \quad (5.9)$$

где m_A – масса ТАМ; c_S , c_L – удельные теплоемкости ТАМ в областях твердой и жидкой фаз соответственно в интервалах температур от T_1 до T_L и от T_L до T_2 ; T_1 и T_2 – температуры до и после зарядки, ΔH_{LS} и T_L – энтальпия и температура плавления ТАМ.

Количество теплоты, отдаваемое ТАМ в период разрядки (без учета теплопотерь) определяется схожим выражением

$$Q_A^R = m_A \left[\int_{T_L}^{T_2} c_L(T) dT + \Delta H_{SL} + \int_{T_1}^{T_L} c_S(T) dT \right], \quad (5.10)$$

где ΔH_{SL} – энтальпия кристаллизации.

При отсутствии термического гистерезиса, т.е. при равновесном характере как плавления, так и кристаллизации $\Delta H_{LS} = \Delta H_{SL}$.

Потери теплоты можно представить в виде:

$$\text{при зарядке} \quad Q_0^Z = N \tau^Z, \quad (5.11)$$

$$\text{при разрядке} \quad Q_0^R = N \tau^R. \quad (5.12)$$

В работе [162] интенсивность теплопередачи N от ТАМ к стенкам ТА вычисляется по формуле

$$N = k_A S_A (\bar{T}^{1,2} - T_0) \tau_{Z,R}, \quad (5.13)$$

где k_A – коэффициент теплоотдачи через стенки ТА; S_A – площадь поверхности, через которую происходит теплообмен между ТАМ и ТА; T_0 – температура окружающей среды.

Величина $\bar{T}^{1,2}$ выражает средние температуры за периоды зарядки τ^Z и разрядки τ^R . Принимая, что зарядка ТА должна осуществляться при температурах ниже T_L , а при разрядке выше T_L , в работе [162] предлагается считать

$$\text{при зарядке} \quad \bar{T}_Z^{1,2} = T_L - (T_L - T_1)/2 - T_0, \quad (5.14)$$

а при разрядке
$$\bar{T}_R^{1,2} = T_L + (T_2 - T_L) / 2 - T_0. \quad (5.15)$$

Действительно, например для парафина, при $T_0 = 0^\circ\text{C}$, $T_2 = 80^\circ\text{C}$ и $T_L = 60^\circ\text{C}$ получаем из (5.14) $\bar{T}^1 = 40^\circ\text{C}$, что ниже T_L , а из (5.15) $\bar{T}^2 = 70^\circ\text{C}$, т.е. $\bar{T}^1 < T_L$, а $\bar{T}^2 > T_L$. Однако, при других исходных данных для того же парафина, например при $T_0 = 10^\circ\text{C}$, $T_1 = 20^\circ\text{C}$, $T_2 = 70^\circ\text{C}$, $T_L = 60^\circ\text{C}$ получаем $\bar{T}^1 = 30^\circ\text{C}$ ($\bar{T}^1 < T_L$), а при $\bar{T}^2 = 55^\circ\text{C}$ ($\bar{T}^2 < T_L$). Выходит, что разрядка ТА должна происходить при температуре ниже температуры T_L , т.е. в отсутствие фазового превращения. Аналогичная картина имеет место быть и для другого вещества – дибензила. Например, при $T_0 = 0^\circ\text{C}$, $T_1 = 20^\circ\text{C}$, $T_2 = 80^\circ\text{C}$ и $T_L = 51^\circ\text{C}$ получим $\bar{T}^1 = 35.5^\circ\text{C}$, а $\bar{T}^2 = 65.5^\circ\text{C}$ ($\bar{T}^1 < T_L$, $\bar{T}^2 > T_L$). А при $T_0 = 30^\circ\text{C}$, $T_1 = 20^\circ\text{C}$, $T_2 = 70^\circ\text{C}$, $T_L = 51^\circ\text{C}$ температура при зарядке равна $\bar{T}^1 = 5.5^\circ\text{C}$, температура разрядки $\bar{T}^2$ при этих условиях приходится на температуру 31.5°C .

Использование выражения (5.13) для вычисления интенсивности теплопередачи N предполагает постоянное наличие в процессе теплообмена между ТАМ и стенки ТА контактирующей с окружающей средой при температуре T_0 . Если же после прогрева системы ТАМ с ТА устанавливается постоянная температура, равная температуре плавления ($T_0 = T_L$), то в процессе дальнейшей зарядки и разрядки теплопередача от ТАМ к стенкам ТА должна происходить в интервале температур $\Delta T^- = T_L - T$ ($T < T_L$) и $\Delta T^+ = T - T_L$ ($T > T_L$).

Тогда выражение (5.13) можем записать:

в случае зарядки
$$N^Z = k_A S_A (T_L - T_1), \quad (5.16)$$

в случае разрядки
$$N^R = k_A S_A (T_2 - T_L). \quad (5.17)$$

На основании вышеизложенного энергетический КПД ТА с ТАМ запишем в виде

$$\eta_A = \frac{Q^R - k_A S_A (\Delta T^+) \tau^R}{Q^Z + k_A S_A (\Delta T^-) \tau^Z}, \quad (5.18)$$

где $\Delta T^+ = T_2 - T_L$ – «перегревы», $\Delta T^- = T_L - T_1$ – «переохлаждения».

Из (5.18) следует, что при Q^R , Q^Z , k_A , $S_A = \text{const}$ КПД ТА будет увеличиваться при уменьшении как «перегревов», так и «переохлаждений». Об этом свидетельствуют и графики зависимостей η от ΔT^- (рисунок 5.3), построенные для *m*-терфенила, дибензила, дифенилметана и эвтектического сплава системы *o*-терфенил-дибензил с привлечением справочных данных по физическим характеристикам этих веществ (таблица 1.1) при значениях $m_A = 10$ кг, $k_A = 3$ Вт/м²·К, $\tau^R = \tau^Z = 12$ часов, $\Delta T^+ = 10$ К. При этом ТА был выбран цилиндрической формы с параметрами $d = 0.13$ м, $h = 0.8$ м, $S_A = \pi dh + \frac{\pi d^2}{2} = 0.353 \text{ м}^2$.

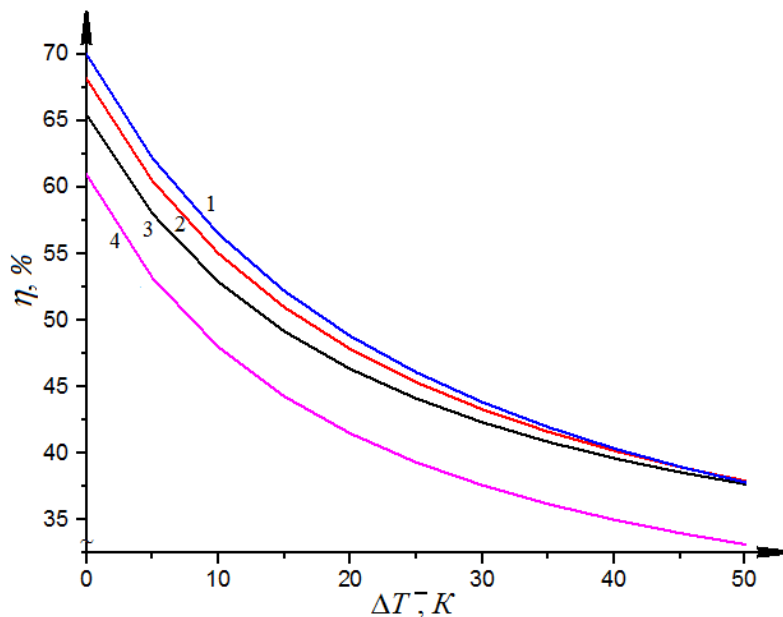


Рисунок 5.3 – Зависимость энергетического КПД от «переохлаждений» для *m*-терфенила (1), дибензила (2), дифенилметана (3) и эвтектического сплава системы *o*-терфенил-дибензил (4)

Кроме того, изучалась зависимость КПД ТА от времени его разрядки и от значений коэффициента теплоотдачи ТАМ через стенки ТА. В качестве примера на рисунке 5.4 показаны графики данной зависимости для дибензила. Видно, что с

уменьшением коэффициента отдачи и времени разрядки теплового аккумулятора КПД увеличивается. Подобная закономерность наблюдается для всех исследуемых соединений.

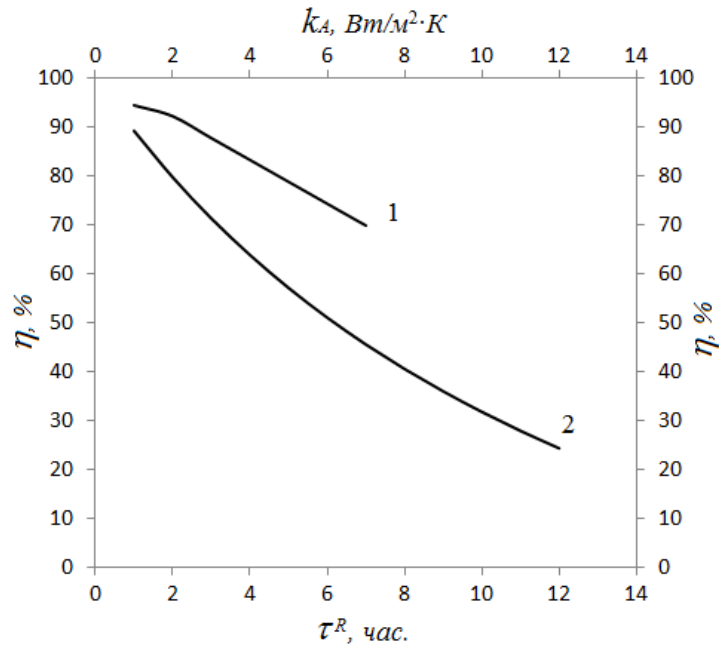


Рис. 5.4 –Графики зависимостей: 1) $\eta_A = f(k_A)$ и 2) $\eta_A = f(\tau^R)$ для дибензила

Изложенное выше и рекомендация по применению формулы (5.18) для вычисления КПД ТА в случае нагрева и охлаждения ТАМ в соответствии с термограммой III, показанной на рисунке 2.5, относится к равновесным процессам плавления и кристаллизации, происходящими при температуре плавления T_L и температуре кристаллизации $T_S = T_L$. Однако, процесс кристаллизации чаще происходит неравновесно из переохлажденной жидкой фазы (рисунок 2.5, термограмма I) [57]. Назовем данное переохлаждение «физическим» $\Delta T_\phi^- = T_L - T_{\min}$, где $T_{\min}$ – минимальная температура переохлажденной жидкости на момент начала кристаллизации. Как видим из рисунка 2.5 (термограмма III), подобного переохлаждения на нем нет. Зато показаны т.н. «переохлаждения» $\Delta T^- = T_L - T_1$ и «перегревы» $\Delta T^+ = T_2 - T_L$, никакого отношения к ΔT_ϕ^- не имеющие. Попутно заметим, что кристаллы практически не перегреваются выше

температуры T_L . Следовательно, ΔT^- и ΔT^+ выражают лишь интервалы нагревов и охлаждений твердой и жидкой фаз.

Рассмотрим вариант неравновесно-взрывной кристаллизации (НРВК), которая возникает из переохлажденного состояния после достижения некоторого физического переохлаждения ΔT_ϕ^- в соответствии с термограммой I на рисунке 2.5. Сравнивая термограммы I и III на рисунке 2.5, видим существенную разницу по кривым охлаждения.

Анализ величины КПД ТА показывает, что учет $\tau_3(\text{НРВК}) < \tau'_s(\text{КРК})$ приводит к увеличению η_A , а учет $\tau_s(\text{НРВК}) > \tau'_s(\text{КРК})$ к его уменьшению. Это имеет место в случае равенства энтальпий плавления при плавлении ΔH_{LS} и кристаллизации ΔH_{SL} . В случае их отличия друг от друга общая теплота, выделяемая при разрядке при НРВК, равна

$$Q_A^R = m_A \left[\int_{T_L}^{T_2} c_L(T) dT + (\alpha \Delta H_{SL} + \bar{c} \Delta T_\phi^- + (1 - \beta) \Delta H_{SL}) + \int_{T_1}^{T_L} c_S(T) dT \right], \quad (5.19)$$

где $\bar{c}$ – средняя теплоемкость между жидкой и твердой фазами; α – доля зародышей кристаллов, образующихся во всем объеме образца V за инкубационный период τ_i ; β – доля зародышей в определенном объеме V_x расплава на момент начала их коагуляции.

Анализ выражения (5.19) вкупе с формулами (5.10) и (5.19) показывает, что учет «физического» переохлаждения ΔT_ϕ^- может способствовать в ряде случаев увеличению КПД использования ТАМ в ТА.

Вычитая уравнение (5.10) из уравнения (5.21), получаем энтальпию неравновесной кристаллизации в виде

$$\Delta H_{SL} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3, \quad (5.20)$$

где ΔH_1 – энтальпия зародышеобразования: $\Delta H_1 = \alpha \Delta H_{SL}$; ΔH_2 – энтальпия коагуляции зародышей: $\Delta H_2 = \bar{c} \Delta T_\phi^-$; ΔH_3 – энтальпия докристаллизации: $\Delta H_3 = (1 - \beta) \Delta H_{SL}$.

В зависимости от величин ΔH_{LS} , ΔH_{SL} , ΔH_1 , ΔH_2 , ΔH_3 , а также соответствующих отрезков времени для каждого вида и этапа кристаллизации в значительной мере может меняться КПД использования того или иного ТАМ в теплоаккумуляторах фазового перехода.

Подводя итог, можно сделать следующее заключение. При разработке аккумуляторов теплоты на основе фазовых переходов в настоящее время основные усилия направлены на разработку ТА той или иной формы, на расчет различных конструкционных устройств и таких параметров ТАМ ФП, как объем, площадь поверхности ТА, коэффициент теплопередачи (или термическое сопротивление) на границе ТАМ с ТА, температура и время зарядки и разрядки, энергетический КПД. Вместе с тем, слабо освещается проблема учета процессов самих фазовых переходов и их влияния на эффективную работу ТА.

5.3. Однофакторный дисперсионный анализ свойств теплоаккумулирующих материалов

Для определения наилучшего состава, удовлетворяющего всем требованиям, предъявляемым к теплоаккумулирующим материалам, был использован однофакторный дисперсионный анализ. Он был проведен на основании справочных и экспериментальных данных, полученных методами термического анализа [138], приведенных в таблице 5.4, в которой вещества пронумерованы латинскими буквами: А – нафталин (*Н*), В – дифенил (*Д*), С – дибензил (*Дб*), D – дифенилметан (*Дм*), Е – *о*-терфенил (*о-Т*), F – *т*-терфенил (*т-Т*), G – *р*-терфенил (*р-Т*), H – 32% *Н*+68% *Дб*, I – 49% *Д*+51% *Дб*, J – 72% *Дм*+28% *Д*, K – 20% *Н*+80% *Дм*, L – 50% *о-Т*+50% *Дб*.

Таблица 5.4 – Физические характеристики ТАМ: I – энтальпия ΔH_{LS} плавления ($\kappa\text{Дж}/\kappa\text{г}$); II – коэффициент λ теплопроводности ($\text{Вт}/\text{м}\cdot\text{К}$); III – перегрев ΔT_k^+ расплава (К); IV – переохлаждение ΔT^- (К); V, VI – теплоемкости c_p^S , c_p^L ($\kappa\text{Дж}/\kappa\text{г}\cdot\text{К}$), VII – $\Delta c = c_p^L - c_p^S$; VIII, IX – плотности ρ_S , ρ_L ($\text{г}/\text{см}^3$); X – $\Delta\rho = \rho_S - \rho_L$; XI – межфазное поверхностное σ_{LS} натяжение ($\text{мДж}/\text{м}^2$); XII – цена ТАМ ($\text{руб}/\text{г}$); XIII – летальная доза ($\text{мг}/\kappa\text{г}$); XIV – число n термоциклов

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV
A	146.7	0.133	5	0	1.61	1.79	176.4	1.17	1.14	0.02	12.4	0.26	300	380
B	120.6	0.137	5	0	1.28	1.41	128.4	1.18	0.99	0.19	12.8	0.22	2400	250
C	126.3	0.136	2	0	1.40	1.76	364.0	1.01	0.90	0.11	10.3	0.53	2500	580
D	113.0	0.134	2	0	1.58	1.97	386.9	1.02	1.01	0.01	10.1	0.63	700	600
E	74.6	0.130	2	0	1.19	1.60	409.5	1.02	0.84	0.18	20.8	16.69	10100	280
F	134.6	0.136	2	0	1.20	1.81	611.7	1.04	0.87	0.17	23.9	9.90	10000	570
G	153.7	0.131	4	0	1.21	2.15	946.1	1.26	0.88	0.38	24.9	8.83	10050	385
H	132.8	0.135	1	2	1.46	1.77	303.9	1.06	0.98	0.08	11.0	0.4	1800	500
I	123.5	0.137	1	7	1.34	1.59	248.6	1.09	0.94	0.15	11.5	0.38	2450	375
J	115.1	0.135	7	0	1.50	1.81	314.5	1.06	1.00	0.06	10.9	0.51	1176	410
K	119.7	0.134	4	0	1.59	1.93	344.8	1.05	1.03	0.01	10.6	0.56	620	490
L	100.5	0.133	1	18	1.29	1.68	386.7	1.02	0.87	0.15	15.5	8.61	6250	290

В результате была составлена сводная таблица 5.5 по нарастающей степени полезности ТАМ, обозначенные баллами от 1 до 14.

Таблица 5.5 – Степени полезности ТАМ

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV
A	2	5	4	1	1	6	11	8	11	3	7	3	12	10
B	7	1	4	1	9	12	12	9	7	11	8	1	7	9
C	5	2	2	1	6	8	6	1	4	6	2	7	5	2
D	10	4	2	1	3	2	4	2	9	1	1	2	10	1
E	12	7	2	1	12	10	3	3	1	10	10	12	1	12
F	3	2	2	1	11	5	2	4	2	9	11	11	3	3
G	1	6	3	1	10	1	1	10	3	12	12	10	2	7
H	4	3	1	2	5	7	9	6	6	5	5	5	8	4
I	6	1	1	3	7	11	10	7	5	8	6	4	6	8
J	9	3	5	1	4	4	8	6	8	4	4	6	9	6
K	8	4	3	1	2	3	7	5	10	2	3	8	11	5
L	11	5	1	4	8	9	5	2	2	7	9	9	4	11

Основная идея однофакторного дисперсионного анализа заключается в сравнении дисперсии исследуемого признака, вызванной действием фактора, с дисперсией ошибок измерения этого признака. Если различие между ними значимо, то фактор оказывает существенное влияние на исследуемый признак. Данная задача решалась с помощью пакета приложения Excel, в котором имеется инструмент «Однофакторный дисперсионный анализ». Программа выдала результат, приведенный в таблице 5.6.

Таблица 5.6 – Однофакторный дисперсионный анализ

<i>Группы</i>	<i>Счет</i>	<i>Сумма</i>	<i>Среднее</i>	<i>Дисперсия</i>
Строка 1	14	84	6	15.07692308
Строка 2	14	98	7	15.07692308
Строка 3	14	57	4.071428571	5.60989011
Строка 4	14	52	3.714285714	11.45054945
Строка 5	14	96	6.857142857	22.43956044
Строка 6	14	69	4.928571429	14.53296703
Строка 7	14	79	5.642857143	19.47802198
Строка 8	14	70	5	4.769230769
Строка 9	14	83	5.928571429	8.840659341
Строка 10	14	77	5.5	5.653846154
Строка 11	14	72	5.142857143	9.978021978
Строка 12	14	87	6.214285714	11.41208791

Из таблицы 5.6 видно, что наименьшую дисперсию имеют факторы под номерами 3 и 8 (в нашем случае это дибензил (Дб) – дисперсия равна 5.6 и смесь 32% Н+68% Дб, дисперсия для которой равна 4.77). Из таблицы 5.7 следует, что расчетное значение $F=1.16$ меньше табличного значения $F_{кр}=1.85$, что позволяет сделать вывод о равенстве дисперсий исследуемых факторов.

Таблица 5.7 – Дисперсионный анализ

<i>Источник вариации</i>	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>P-Значение</i>	<i>F критическое</i>
Между группами	153.86	11	13.987	1.163	0.317	1.8505
Внутри групп	1876.14	156	12.027			
Итого	2030	167				

Для того чтобы определить, какое вещество выбрать в качестве ТАМ, построим графики физических характеристик дибензила и смеси 32% *H*+68% *Дб* (графики строились по данным таблицы 5.4).

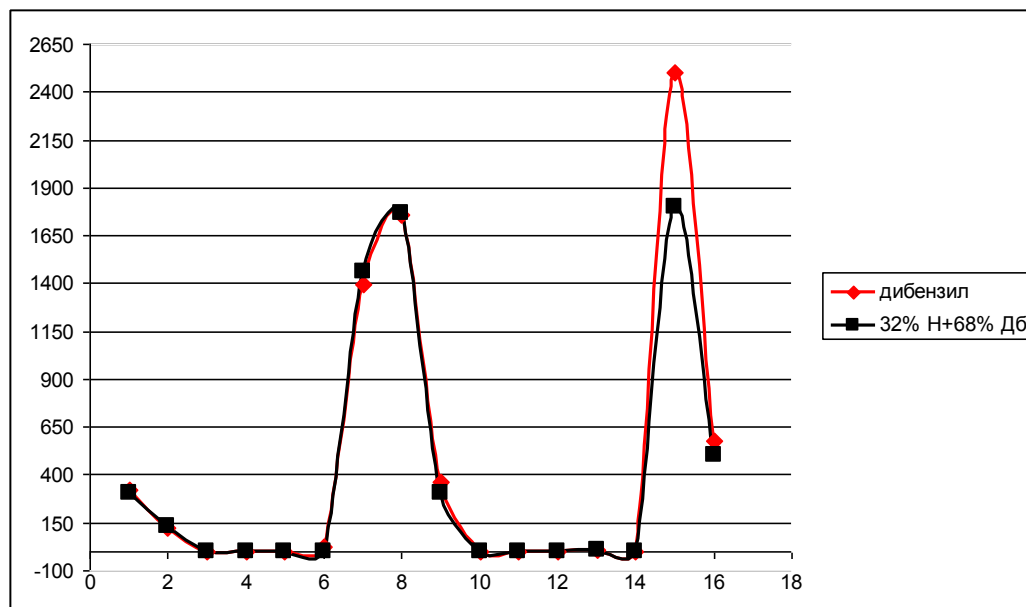


Рисунок 5.5 – Физические характеристики дибензила и смеси 32% *H*+68% *Дб*

Под цифрами на оси абсцисс следует понимать номер физической характеристики ТАМ. Таким образом, графики физических характеристик обоих веществ совпадают, кроме одной точки: характеристики летальной дозы (у дибензила она больше). На основании проведенного исследования можем сделать вывод, что наилучшим теплоаккумулирующим материалом является дибензил.

Выводы к разделу 5

1. Разработан метод расчета размеров зародышей и работ их образования при гомогенной кристаллизации из переохлажденной жидкости на основе анализа изменения свободной энергии Гиббса при фазовом переходе, что позволяет подвести научную основу для развития теории фазовых превращений для органических веществ. Дан сравнительный анализ расчета критических

размеров зародышей кристаллов и работ их образования на примере дифенила и нафталина. Показано, что значения размеров зародышей кристаллов, определяемых по альтернативному методу достаточно близки к параметрам кристаллических решеток рассмотренных веществ, а величины работ их образования – к значениям энергий связей между молекулами в кристаллах.

2. Для использования изученных углеводородов в качестве ТАМ предложено: во-первых, при термоциклировании расплавы не перегревать выше определенной критической температуры, во-вторых, по составу наиболее эффективными ТАМ являются сплавы эвтектического состава.

3. Усовершенствована методика расчета энергетического КПД работы теплового аккумулятора фазового перехода, основанная на термограммах нагревания-охлаждения ТАМ. Проведены испытания некоторых НМОС на стендовой лабораторной установке и показана их хорошая работоспособность при многочисленном термоциклировании.

Основные положения данного раздела отражены в публикациях [155, 158, 160, 161].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе осуществлено решение научной задачи, которая заключается в установлении закономерностей процессов равновесной и неравновесной кристаллизации органических веществ группы дифенила таких, как сам дифенил, дифенилметан, дифенилэтан и изомеры дифенилбензолов: *o*-, *m*-, *p*-терфенилы, а также бинарных сплавов на основе указанных соединений, что имеет важное значение для практического их использования в качестве ТАМ, решения проблем сбережения энергетических ресурсов в теплоэнергетических установках, в частности, в аккумуляторах теплоты.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Методами термического анализа проведены экспериментальные исследования процессов плавления и кристаллизации углеводородов. Установлено резкое изменение характера кристаллизации – от КРК без переохлаждения, к НРВК с переохлаждением в зависимости от величины предварительного перегрева жидкой фазы. При этом соответствующие переохлаждения не зависят ни от дальнейшего перегрева расплава, ни от времени изотермической выдержки расплавов выше температуры плавления, ни от скоростей нагревания и охлаждения, ни от массы образцов и числа термоциклов. Установленные явления позволяют оптимизировать параметры тепловой зарядки и разрядки ТА и, тем самым, разработать оптимальные схемы установок, аккумулирующих теплоту.

2. По термограммам нагревания-охлаждения рассчитаны кинетические параметры фазовых переходов и вычислены термодинамические характеристики, свидетельствующие о резком отличии кристаллизации типа НРВК от КРК; установленные параметры и их отличия друг от друга по величине объяснены с точки зрения молекулярного и кристаллического строения соответствующих углеводородов. Методами оптической микроскопии и рентгеноструктурного анализа выявлено, что структуры кристаллов, образующихся при различных видах кристаллизации, резко отличаются друг от друга.

3. Установлено, что у *o*- и *m*-терфенилов температуры равновесной кристаллизации ниже, чем температуры плавления данных веществ; т.е. определено специфическое «переохлаждение» в виде разности температур плавления и температуры равновесной кристаллизации. Такое отличие в температурах плавления T_L и равновесной кристаллизации T_S характеризует явление термического гистерезиса, которое может влиять на работу ТА, особенно при его разрядке.

4. Методами термического анализа изучены эндо- и экзотермические эффекты плавления и кристаллизации сплавов в системах нафталин-дибензил, дифенил-дибензил, *o*-терфенил-дибензил. Построены равновесная и неравновесная диаграммы

состояния в этих системах. Установлено закономерное уменьшение переохлаждений сплавов по мере приближения их составов к эвтектическому. Выявлена устойчивость эвтектических сплавов к многочисленному термоциклированию, что позволяет рекомендовать их для использования в качестве ТАМ.

5. Полученные данные о теплофизических особенностях плавления и кристаллизации изученных углеводородов группы дифенилов и их смесей могут в значительной степени уменьшать усилия по поиску оптимизированных составов ТАМ, снижать расходы на материалы и энергозатраты при эксплуатации ТА.

6. Проведены теоретические исследования механизмов и закономерностей процессов кристаллизации и плавления НМОС. Для сплавов углеводородов проанализированы такие термодинамические характеристики, как энергия Гиббса и показатели энтальпии при различных видах кристаллизации; рассчитаны активности, установлены зависимости коэффициентов активностей компонентов от их концентрации и выявлено их отличие друг от друга при температурах ликвидус и минимальных температурах в области переохлаждения на момент начала кристаллизации; проанализирована зависимость энергий Гиббса для жидкой и твердой фаз от температуры, показаны пути равновесной и неравновесной кристаллизации; установлено, что такие параметры, как изменение энергии Гиббса при кристаллизации, критические размеры зародышей и работы их образования, закономерным образом изменяются при приближении составов к эвтектическим, что позволяет подвести научную основу разработки ТАМ фазового перехода для их использования в аккумуляторах теплоты.

7. Усовершенствована методика расчета энергетического КПД работы теплового аккумулятора фазового перехода, основанная на термограммах нагревания-охлаждения ТАМ с целью улучшения технико-экономических характеристик. Проведены испытания некоторых НМОС на стендовой лабораторной установке и показана их хорошая работоспособность при многочисленном термоциклировании.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бекман, Г. Тепловое аккумулирование энергии [Текст] / Г. Бекман, П. Гилли; пер. с англ. В.Я. Сидорова, Е.В. Сидорова; под ред. В. М. Бродянского. – М.: Мир, 1987. – 272 с.
2. Левенберг, В.Д. Аккумулирование тепла [Текст] / В.Д. Левенберг, М.Р. Ткач, В.А. Гольстрем. – Киев: Техника, 1991. – 112 с.
3. Данилин, В.Н. Физическая химия тепловых аккумуляторов [Текст]: учебное пособие / В.Н. Данилин. – Краснодар: Краснодарский политех. ун-т, 1981. – 91 с.
4. Streicher W. et al. Fortschrittliche Wärmespeicher / Bundesministerium für Verkehr, Innovation und Technologie. – Wien, 2007. – 185 p.
5. Остапенко, В.В. Анализ систем гелиотеплоснабжения с аккумуляторами теплоты фазового перехода [Текст] / В.В. Остапенко, А.В. Лукьянов, В.Д. Александров, Ш.К. Амерханова, О.В. Соболев, С.А. Фролова // Збірник наукових праць ДонІЗТ – Донецьк, 2014. – № 39. – С. 107-110.
6. Остапенко, В.В. Фазопереходной аккумулятор теплоты для нужд теплоснабжения [Текст]: дисс. ... канд. техн. наук: 05.23.03 // В.В. Остапенко. – Макеевка. – 2015. – 173 с.
7. Рёсснер, Ф. Применение микрокапсулированных ТАМ с фазовым переходом в строительстве [Текст] / Ф. Рёсснер, О.Б. Рудков, Ю.С. Альбинская, Е.А. Иванова, В.Т. Перцев // Научный вестник Воронежского ГАСУ. Серия «Физико-химические проблемы строительного материаловедения и высокие технологии» – Воронеж, 2012. – № 5. – С. 64-70.
8. Александров, В.Д. Теплові акумулятори фазового переходу для транспортних засобів: параметри робочих процесів [Текст] / В.Д. Александров, Ю.Ф. Гутаревич, І.В. Грицук., Ю.В. Прилепський, В.А. Постніков, А.М. Гушин, Д.С. Адров, В.С. Вербовський, З.І. Краснокутська. – Донецьк: Ноулідж, 2014. – 227 с.

9. Волков, В.П. Системы прогрева двигунів внутрішнього згорання: основи функціонування [Текст] / В.П. Волков, І.В. Грицук, Ю.Ф. Гутаревич, В.Д. Александров, В.Й. Поддубняк, Ю.В. Прилепський, П.Б. Комов, Д.С. Адров, В.С. Вербовський, З.І. Краснокутська, Т.В. Волкова. – Донецьк, ЛАНДОН-XXI, 2015. – 337 с.
10. Deshui, Yuan Исследование тригидрата ацетата натрия, как аккумулятора скрытой теплоты [Текст] / Yuan Deshui, Long Lea, Zhang Taiping, Hu Qizhu. Хуанжун шафань дасроэ сюэбао // J. Cent. Natur. Sci. China: Norm. Univ, 1987 – № 3. – Р. 393–396.
11. Данилин, В.Н. Тепло- и холодоаккумулирующие материалы на основе ацетата натрия [Текст] / В.Н. Данилин, А.Г. Долесов // Физико-химический анализ свойств многокомпонентных систем – Краснодар: Кубанский гос. тех. ун-т, 2008. – № 6. – С. 5-10.
12. Патент № RU 2641871C1 Устройство аккумуляирования тепла и способ его эксплуатации [Текст] / Есио Охаси, Масаки Ватанабе; заявл. № 2016138551 от 29.09.2016; опубл. 22.01.2018, бюл. № 3.
13. Vatanbe, J. Ускоряющее влияние зародышеобразующего агента на кристаллизацию гидратов солей, используемых в качестве ТАМ [Текст] / J. Vatanbe, I.Saito, T.V. Nakatai // Ind. Cryst. 87: Proc. 10-th Symp. Bechyne, Sept. 21-25. – Praha, 1987. – Р. 141-145.
14. Патент № CN 102504766 Китай. Phase-change energy-storage microcapsule, and preparation method and application thereof [Текст] / Сюй Нан, Сюй Пэн, Панксин Чэнь, Ван Цзинь, Го Си. Шанхайский университет техники и технологии; заявл. 09.10.2011; опубл. 20.06.2012.
15. Патент № CN103059816 Китай. Эффективный материал с фазовым переходом и его способ получения [Текст] / Дэн Тианлонг, Тан Йанронг, Лю Хуань, Го Яфэй, Ван Шикианг, Ю. Сяопин, Хужан Ву. Университет Тяньцзинь науки и технологии; заявл. 18.12.2012; опубл. 24.04.2013.
16. Александров, В.Д. Новые органические теплоаккумулирующие материалы на основе фазовых превращений [Текст] / В.Д. Александров,

Ш.К. Амерханова, Е.А. Покинтелица, А.Е. Покинтелица // Межвузовский сборник научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров наноструктур и наноматериалов». – Тверь, 2015. – Вып. 7. – С. 16–21.

17. Александров, В.Д. Теплоаккумулирующие материалы на основе биядерных углеводородов ароматического ряда [Текст] / В.Д. Александров, Ш.К. Амерханова, И.В. Грицук, Е.А. Покинтелица // Международная научно-практическая конференция «Альтернативные источники энергии в транспортно-техническом комплексе. Проблемы и перспективы рационального использования». – Воронеж, 2015. – Т. 2. – Вып. 1. – С. 22-26.

18. Александров, В.Д. Использование фазопереходных теплоаккумулирующих материалов для поддержания микроклимата помещений [Текст] / В.Д. Александров, О.В. Соболев, А.Ю. Соболев, Е.А. Покинтелица // Интеграция, партнерство и инновации в строительной науке и образовании: сборник материалов Международной научной конференции 16–17 ноября 2016 г. – Москва : Изд-во: Моск. гос. строит. ун-та, 2017. – С. 740-744.

19. Александров, В.Д. Особенности кристаллизации эвтектического сплава 20.5 вес.% нафталина – 79.5 вес.% о-терфенила [Текст] / В.Д. Александров, Е.А. Покинтелица // Кластер конференций 2018: XIII Международная научная конференция «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах» X Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения» Международный симпозиум «Умные материалы». Тезисы докладов. Суздаль, 1 – 6 июля 2018 г. – Суздаль, 2018. – С. 406.

20. Сластикова, С.В. Разработка материалов для тепловых аккумуляторов с использованием теплоты фазового перехода [Текст]: дисс. ... канд. техн. наук: 05.16.06 // С.В. Сластикова. – Москва. –2000. – 177 с.

21. Аймбетова, И.О. Теплофизические свойства фазопереходных ТАМ, применяемых в строительстве [Текст] / И.О. Аймбетова, У.С. Сулеманов, М.А. Камбаров, Э.Н. Калшабекова, Р.А. Риставлетов // Успехи современного естествознания. – 2018. – № 12 (ч.1). – С. 9-13.

22. Мазуренко, А.С. Разработка схемы комбинированной системы теплоснабжения с использованием сезонного аккумулирования тепла от гелиосистем [Текст] / А.С. Мазуренко, А.А. Климчук, С.Ю. Юрковский, Р.В. Омеко // Восточно-европейский журнал передовых технологий. ISSN 1729-3774. – 2015. – № 1(8). – С. 15-20.
23. Патент 1982-12-07 US4362149A Grant Heat storage system and method [Текст] / Wallace B. Thomson; патентообладатель: Rockwell International Corporation; заявл. 8.12.1980; опубл. 7.12.1982.
24. Anderson, William G. Intermediate temperature fluids for heat pipes and loop heat pipe [Электронный ресурс] / William G. Anderson, John R. Hartenstine, David B. Sarraf, Calin Tarau // 15th International Heat Pipe Conference (15th IHPC). – Clemson, USA: – april 25-30, 2010. Режим доступа: <https://www.1-act.com/wp-content/uploads/2013/01/15-IHPC-Intermediate-Temperature-Fluids-for-Heat-Pipes-and-Loop-Heat-Pipes1.pdf> Дата обращения: 22.10.2018 г.
25. Справочник химика. Т. 2 [Текст] / Под ред. Б.П. Никольского. – М.: Химия, 1965. – 234 с.
26. Рабинович, В.А. Краткий химический справочник / В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. – 3-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1991. – 432 с.
27. Grzyll, L.R. Density, viscosity, and surface tension of liquid quinoline, naphthalene, biphenyl, decafluorobiphenyl, and 1,2-diphenylbenzene from 300 to 400 °C [Текст] / L.R. Grzyll, Ch. Ramos, Dw. D. Back // J. Chem. Eng. Data. – 1996. – № 41. – P. 446-450.
28. Chirico, R.D. Thermodynamic properties of diphenylmethane [Текст] / R. D. Chirico, W.V. Steele // J. Chem. Eng. Data. – 2005. – № 50. – P. 1052–1059.
29. Applied Surface Thermodynamics. – 2nd Edition. [Текст] / by A.W. Neumann, R. David, Yi Zuo. – CRC Press, 2017. – 765 p.
30. Roux, M.V. Critically evaluated thermochemical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons [Текст] / M.V. Roux, M. Temprado, J. S. Chickos, Y. Nagano // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 2008. – V. 37. – № 4. – P. 1855-1996.
31. Канаев, А.А. Неводяные пары в энергомашиностроении [Текст] /

А.А. Канаев, И.З. Копп. – Л.: Машиностроение, 1973. – 216 с.

32. Hawley's condensed chemical dictionary. – 13th Edition [Текст] / by R.J. Lewis // N.-Y.: Van Nostrand Rheinhold Co. – 1997. – 1248 p.

33. Chang, S.S. Heat capacity and thermodynamic properties of o-terphenyl crystal, glass and liquid [Текст] / S.S Chang, A.B. Bestul // J. Chem. D Phys. – 1972. – № 56. – P. 503-516.

34. Tsonopoulos, C. Vapor-liquid critical properties of elements and compounds. 3 aromatic hydrocarbons [Текст] / C. Tsonopoulos, D. Ambrose // J. Chem. Eng. Data. – 1995. – № 40. – P. 547-558.

35. The Merck index: An encyclopedia of chemicals, drugs and biological [Текст] / M.J. O'Neil (Editor). – N.-Y.: Merck and Co., Inc., 2006. – 563 p.

36. Domalski, E.S. Heat capacities and entropies of organic compounds in the condensed phase. Volume III [Текст] / E.S.Domalski, E.D. Hearing // J. Phys. Chem. Ref. Data. – 1996. – № 25. – P. 1-525.

37. Chalmers, B. Principles of Solidification [Текст] / B. Chalmers. – New York. London. Sidney: John Wiley Sons Inc., 1968. – 288 p.

38. Фольмер, М. Кинетика образования новой фазы [Текст] / М. Фольмер. – М.: Наука, 1986. – 206 с.

39. Гиббс, Дж.В. Термодинамические работы [Текст] / Дж.В. Гиббс. – Л.: Гостехиздат, 1950. – 396с.

40. Kossel, W. Zur theorie des krystallwachstums [Текст] / W. Kossel // Nachr. Des. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Kl. – 1927. – P. 135-143.

41. Тиллер, У.А. Физическое металловедение. Вып. II. Затвердевание [Текст] / У.А. Тиллер // М.: Мир. – 1968. – С. 155-226.

42. Глестон, С. Теория абсолютных скоростей реакций [Текст] / С. Глестон, К. Лейдлер, Г. Эйринг. – М.: Гос. изд-во иностр. лит-ры. – 1948. – 321 с.

43. Turnbull, D. Rate of nucleation in condensed systems [Текст] / D. Turnbull, J.C. Fisher // J. Chem. Phys. – 1949. – №. 17. – P. 71-75.

44. Вундерлих, Б. Физика макромолекул. Т. 2 [Текст] / Б. Вундерлих. – М.: Мир, – 1979. – 574 с.

45. Колмогоров, А.Н. О статистике процесса кристаллизации в металлах [Текст] / А.Н. Колмогоров // Изд. АН СССР. Сер. математика. – 1937. – № 1. – С. 355-361.
46. Johnson, W.A. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth [Текст] / W.A. Johnson, R.T. Mehl // Trans. AIME. – 1939. – № 135. – P. 416-420.
47. Avrami, M. Kinetics of phase change general theory [Текст] / M.J. Avrami // Chem. Phys. – 1939. – V. 7. – № 12. – P. 1103-1113.
48. Александров, В.Д. Этапы развития кластерно-коагуляционной теории кристаллизации переохлажденных жидкостей [Текст] / В.Д. Александров, О.В. Александрова, И.В. Грицук, Ю.В. Костанда, Н.П. Нагорная, В.А. Постников, О.В. Соболев, С.А. Фролова, Н.В. Щебетовская, Е.А. Покинтелица, Т.В. Мозгунова // Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Современные строительные материалы. – Макеевка, 2013. – Вып. 2013-1 (99). – С. 21–31.
49. Joraid, A.A. Limitation of the Johnson-Mehl-Avrami (JMA) formula for kinetic analysis of the crystallization [Текст] / A.A. Joraid // Thermochimica Acta. – 2005. – V. 436. – P. 78-82.
50. Шестак, Я. Теория термического анализа [Текст] / Я. Шестак. – М.: Мир, 1987. – 456 с.
51. Берг, Л. Г. Введение в термографию [Текст] / Л.Г. Берг. – М.: Наука, 1969. – 480 с.
52. Гельперин, Н.И. Основы техники кристаллизации расплавов [Текст] / Н.И. Гельперин, Г.А. Носов. – М.: Химия, 1975. – 360 с.
53. Данилов, В.И. Строение и кристаллизация жидкости [Текст] / В.И. Данилов. – К.: АН УССР, 1956. – 520 с.
54. Недопекин, Ф.В. Теоретическая модель и экспериментальные исследования кинетики взрывной кристаллизации расплавов [Текст] / Ф.В. Недопекин, А.А. Петренко // Вісник Донецького національного університету. Сер. А. Природничі науки. – 2010. – Вип. 2. – С. 141-147.
55. Недопекин, Ф.В. Термографические исследования дискретности

плавления и предкристаллизационных переохлаждений в свинце [Текст] / Ф.В. Недопекин, А.А.Петренко, В.И. Петренко // Письма в ЖТФ. – 2000. – Т. 26. – Вып. 10. – С. 53-59.

56. Волощук, В.М. Кинетическая теория коагуляции [Текст] / В.М. Волощук. – Л.: Гидрометеиздат, 1984. – 273с.

57. Александров, В.Д. Кинетика зародышеобразования и массовой кристаллизации переохлажденных жидкостей и аморфных сред (Сборник избранных трудов) / В.Д. Александров. – Донецк: Донбасс, – 2011. – 590 с.

58. Кидяров, Б.И. Кинетика образования кристаллов из жидкой фазы [Текст] / Б. И. Кидяров. – Новосибирск: СО АН СССР, 1979. – 132 с.

59. Недопекин, Ф.В. Исследование фазовых переходов «плавление – кристаллизация» в расплавах [Текст] / Ф.В. Недопекин, М.Ю. Дмитрук // Вестник Луганского национального университета имени Владимира Даля. – 2017. – № 4-2 (6) – С. 9-11.

60. Межидов, В.Х. Механизм формирования кристаллического фронта в капилляре с переохлажденным расплавом [Текст] / В.Х. Межидов // Металлофизика. – 1983. –Т. 5. – № 3. – С. 29-34.

61. Овсиенко, Д.Е. Кинетика зарождения центров кристаллизации в циклогексаноле и камфене [Текст] / Д.Е. Овсиенко, В.В. Маслов, Г.А. Алфинцев // Металлофизика. –1973. – Вып. 47. – С.89-92.

62. Федоров, О.П. Кинетика и формы роста кристаллов парадибромбензола из расплава [Текст] / О.П. Федоров, Д.Е. Овсиенко // Металлофизика. – 1984. – Т.6. – №2. – С. 56-61.

63. Постников, В.А. Кинетика кристаллизации низкомолекулярных органических веществ [Текст]: дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Постников Валерий Анатольевич. – Макеевка, 2005. – 221 с.

64. Щебетовская, Н.В. Неравновесная кристаллизация бинарных систем ароматических соединений [Текст]: дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Щебетовская Наталья Витальевна. – Макеевка, 2011. – 163 с.

65. Александров, В.Д. Исследование переохлаждений при кристаллизации

бензола [Текст] / В.Д. Александров, В.А. Постников // Український хімічний журнал. – 2004. – Т. 70, № 10. – С. 98-103.

66. Александров, В.Д. Переохлаждения при кристаллизации фенола [Текст] / В.Д. Александров, В.А. Постников // ЖФХ. – 2005. – Т. 79, № 8. – С. 1357-1361.

67. Александров, В.Д. Исследование переохлаждений при кристаллизации нафталина и α -нафтола [Текст] / В.Д. Александров, В.А. Постников // Труды Одесского Политехнического университета. – 2005. – Вып. 1(23). – С. 204-209.

68. Александров, В.Д. Исследование кинетики кристаллизации пирокатехина [Текст] / В.Д. Александров, В.А. Постников // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія. – 2005. – Т. 48. – Вип. 12. – С. 118-122.

69. Щебетовская, Н.В. Особенности кристаллизации капель нафталина, дифенила, дибензила и антрацена [Текст] / Н.В. Щебетовская // Труды Одесского политехнического университета. – 2010. – Вып. 1 (33). – С. 221-225.

70. Постников, В.А. Особенности кристаллизации бензола, фенола и уксусной кислоты / В.Д. Александров, В.А. Постников // Физика неупорядоченных систем: Материалы II международной научной конференции. – Львов, 2003. – С. 118-119.

71. Александров, В.Д. Исследование переохлаждений при кристаллизации пирокатехина и резорцина / В.Д. Александров, В.А. Постников // Научные труды Донецкого национального технического университета: Серия химия и химическая технология. – 2004. – Вып. 77. – С. 7-12.

72. Greet, R.J. Solidification kinetics of 1,2-diphenylbenzene [Текст] / R.J. Greet // J. Cryst. Growth. – 1967. – V.1, № 4. – P.195–203.

73. Magill, J.H. Physical properties of aromatic hydrocarbons: V. The solidification behavior of 1:2 diphenylbenzene [Текст] / J.H. Magill, Hin-Mo Li // J. Cryst.Growth. – 1973. – V. 20, № 2. – P. 135–144.

74. Scherer, G. Crystallization behavior of high purity o-terphenyl [Текст] / G. Scherer, D.R. Uhlmann // J. Cryst.Growth. – 1974. – V.23. – № 4. – P. 323–330.

75. Semmelhack, H.C. Observation of metastable ordered structures and the

kinetics of crystallization of o-terphenyl [Текст] / H.C. Semmelhack, P. Esquinazi // *Physica B: Condensed Matter*. – 1998. – V. 254, № 1–2. – P. 14–20.

76. Коптюг, В. А. Изомеризация ароматических соединений [Текст] / В. А. Коптюг, Н. Н. Ворожцов. – Новосибирск: Акад. наук., 1963. – 175 с.

77. Tölle, A. Vibrational states of glassy and crystalline orthoterphenyl [Текст] / A. Tölle, H. Zimmermann, F. Fajara // *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*. – 2000. – V.16. – № 1. – P. 73-80.

78. Pressure- and temperature-dependent homodyne photon correlation studies of liquid o-terphenyl in the supercooled state [Текст] / G. Fytas, T. Dorfmueller, C. H. Wang // *J. Phys. Chem.*, 1983. – № 87 (24). – P. 5041 - 5045.

79. Pressure effects on dielectric relaxation of supercooled ortho-terphenyl [Текст] / Motosuke Naoki, Hideki Endou, Katsuhiro Matsumoto // *J. Phys. Chem.*, 1987. – 91 (15). – P. 4169 - 4174.

80. Pressure-volume-temperature relations of liquid, crystal, and glass of o-terphenyl: excess amorphous entropies, and factors determining molecular mobility [Текст] / Motosuke Naoki, Susumu Koeda // *J. Phys. Chem.*, 1989. – № 93 (2). – P. 948–955.

81. DeJace, J. Donnes Cristallographiques sur le metaterphenyle [Текст] / J. DeJace // *Ar. Real Soc. Exp. Fis. Y quim.* – 1964. – B. 60. – № 2-3. – P. 221-228.

82. Borecka, B. Growth characteristics of p-terphenyl crystals from some organic solvents [Текст] / B. Borecka; K. Sangwal; M. Rak; A. Lipinski // *J. Cryst. Growth*. – 1983. – V. 65, № 1-3. – P. 518-523.

83. Qing, A. Enhanced crystalline perfection and fluorescence properties of p-terphenyl single crystals grown by the vertical Bridgman technique with a novel modified growth vessel [Текст] / A. Qing, Ch. Peifeng, F. Yuxiang // *J. Appl. Cryst.* – 2017. – № 50. – P. 278-282.

84. Postnikov, V. A. Growth from Solutions, Structure, and Photoluminescence of Single-Crystal Plates of p-Terphenyl and Its Trimethylsilyl Derivative [Текст] / V. A. Postnikov, N. I. Sorokina, O. A. Alekseeva, A. A. Kulishov // *Crystallography reports*. – 2018. – V. 63. – №. 5 – P. 819-831.

85. Clews, C.J.B. X-ray and neutron diffraction examination of p-diphenylbenzene [Текст] / C.J.B. Clews, E.N. Maslen, H.M. Rietveld, T.M. Sabine // Nature. – 1961. – V. 192. – № 4798. – P. 154-155.
86. Zhuravlev, K.K. Conformation of p-terphenyl under hydrostatic pressure [Текст] / K. K. Zhuravlev, M. D. McCluskey // J. of chem.physics. – 2004. – V. 120. – №4. – P. 1841-1845.
87. Mark, P. A simple method for preparing thin single crystals of naphthalene, anthracene, diphenyl, p-terphenyl and p-quaterphenyl from vaporphase [Текст] / P. Mark // Z.Naturforsch. – 1961. – V. 16 a. – № 9. – P. 950-952.
88. Tkaczyk, S. W. Electrical properties of p- terphenyl and quaterphenyl [Текст] / S. W. Tkaczyk // Вістник Львів. ун-ту. Серія фізична. – 2000. – Вип.33. – С. 305-318.
89. Lee, H.J. Electrochemistry of Conductive Polymers XXV. Electrochemical Preparation and Characterization of Poly□p-phenylenes□ from Biphenyl and p-Terphenyl [Текст] / H.J. Lee, Sheng-Yun Cui, and Su-Moon Park // J. of the electrochemical society, D139-D145. – 2001. – P. 139–145.
90. Chang Shu-Sing Heat capacity and thermodynamic properties of p-terphenyl: Study of order–disorder transition by automated high-resolution adiabatic calorimetry [Текст] J Chem Phys 1983. – №79. – № 12. – P. 6229–6236.
91. Heat capacities of diphenyl, p-terphenyl and p-quaterphenyl from 180 K to their melting points [Текст] / J. Wasicki, M. Radomska, R. Radomski / J. Therm. Anal., 1982. – V. 25. – № 2. – P. 509-514.
92. Китайгородский, А.И. Органическая кристаллохимия [Текст] / А.И. Китайгородский. – М.: АН СССР, 1955. – 558 с.
93. Скрышевский, А.Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных сред [Текст] / А.Ф. Скрышевский – М.: Высшая школа, 1980. – 328 с.
94. Чечеткин, А.В. Высокотемпературные теплоносители [Текст] / А.В. Чечеткин. – М.: Энергия, 1971. – 496 с.
95. Chemistry of carbon compounds [Текст] / Ed. by E. H. Rodd. – V. 3. – Part B. – N. Y., 1956. – 378 p.

96. Aikawa, S. 1,2-Diphenylbenzene (o-terphenyl) [Текст] / S. Aikawa, Y. Maruyama, Y. Ohashi, Y. Sasada // Acta crystallogr.– 1978. B34 № 9. P. 2901–2904.
97. Farag, M.S. The crystal structure of 1,2- diphenylbenzene [Текст] / M.S. Farag, S.M. Salem // Proc. Math. and Phys. Soc. U.A.R., – 1963 (1966). – № 27. P. 45–53.
98. Баби́ков, Ю.М. Органические и кремнийорганические теплоносители [Текст] / Ю.М. Баби́ков, Д.С. Рассказов. – М.: Энергия, 1975. – 272 с.
99. Уэйлес, С. М. Фазовые равновесия в химической технологии [Текст] / С. М. Уэйлес. В 2-х ч. Ч. 1. – М.: Мир, 1989. – С. 304.
100. Де Грооб С. Неравновесная термодинамика [Текст] / Де Грооб С., П. Мазур – М.: Мир, 1964.– 456 с.
101. Вайнгард, У. Введение в физику кристаллизации металлов. [Текст] / У. Вайнгард. – М.: Мир, 1967. – 170 с.
102. Рейнор, Г.В. Диаграммы состояния и методы их построения [Текст] / Г.В. Рейнор // «Физическое материаловедение». Под. ред. Р. Кана. Вып. 2. – М.: Мир, 1968.– С. 38-131.
103. Александров, В.Д. Предкристаллизационные переохлаждения в системе дифенил – нафталин [Текст] / В.Д. Александров, Н.В. Щебетовская // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія. – 2010. – Вип. 14(162). – С. 63-70.
104. Александров, В.Д. Исследование переохлаждений в системе бензол – нафталин [Текст] / В.Д. Александров, В.А. Постников, Н.В. Щебетовская // Журнал физической химии. – 2010. – Т. 84, № 6. – С. 1013-1019.
105. Уэндландт, У. Термические методы анализа / У. Уэндландт. – М.: «Мир». – 1978. – 526 с.
106. Александров, В.Д. Циклический термический анализ (ЦТА) как способ изучения фазовых превращений первого рода [Текст] / В.Д. Александров, В.И. Петренко, В.А. Постников, С.А. Фролова, Н.В. Щебетовская, А.Ю. Соболев, Е.А. Покинтелица // XIV Международная конференция по термическому анализу и калориметрии в России, 23 – 28 сентября.– С.-Петербург, 2013. – С.102 - 105.

107. Александров, В.Д. Спосіб сумісного циклічного та диференційного термічного аналізу. [Текст] / В.Д. Александров, С.О. Фролова, В.А. Постніков, С.В. Прокоф'єв // Патент на винахід. – 2008. – № 83721. – Бюл. № 15 від 11.08.2008 р.
108. Hohne, G. Methods for phase diagrams determination [Текст] / G. Hohne, I. Zhao // GE Global Research, 2007. – 505 p.
109. Стромберг, А.Г. Физическая химия [Текст] / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко. – М.: Высшая школа, 1973. – 479 с.
110. Синадиновски, Г. Определение теплоты кристаллизации по кривым температура-время // «Бил. Друшт. Мат. и физ. СРМ», 1975-1976 (1977). – Т. 26. – С. 61-63.
111. Люстрицкая, Д.В. [Текст] / Д.В. Люстрицкая, Н.К. Гаркушин // Химия и химическая технология. – 2007. – Т. 50. – Вып. 10. – С. 123-125.
112. Мозберг, Р. К. Материаловедение [Текст] / Р. К. Мозберг – Таллин: Валгус, 1976. – 554 с.
113. Уманский, Я.С. Кристаллография, рентгенография, электронная микроскопия [Текст] / Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов – М.: Металлургия, 1982. – 632 с.
114. ГОСТ Р 8.585-2001 Термопары. Номинальные статические характеристики преобразования / М.: Госстандарт. – 2002. – 78 с.
115. ГОСТ 33454-2015 Методы испытаний химической продукции, представляющей опасность для окружающей среды. Определение температуры плавления/температурного интервала плавления / М.: Стандартиформ, 2016. – 9 с.
116. ГОСТ Р 53293-2009 Пожарная опасность веществ и материалов. Материалы, вещества и средства огнезащиты. Идентификация методами термического анализа / М.: Стандартиформ, 2009. – 18 с.
117. ГОСТ Р 8.736-2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Измерения прямые многократные. Методы обработки результатов измерений. Основные положения / М.: Стандартиформ, 2013. – 19 с.
118. Александров, В.Д. Анализ кинетических и термодинамических параметров кристаллизации дибензила [Текст] / В.Д. Александров, Е.А. Покинтелица,

Н.В. Щебетовская // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: хімія і хімічна технологія. – 2013. – Вип. 2 (21). – С. 57-65.

119. Александров, В.Д. Влияние перегрева расплавов нафталина, дифенила, дибензила на их кристаллизацию [Текст] / В.Д. Александров, Е.А. Покинтелица // Межвузовский сборник научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров наноструктур и наноматериалов». – Тверь. – 2014. – Вып. 6. – С. 4 -14.

120. Александров, В.Д. Особенности кристаллизации дифенила, дифенилметана, дифенилэтана в зависимости от термической предыстории жидкой фазы [Текст] / Александров В.Д., Покинтелица Е.А. // Вестник ДонНТУ. –Донецк. – 2016. – № 2(2). –С. 18-23.

121. Александров В.Д. Кластерная структура бинарного расплава выше и ниже температуры плавления и ее влияние на формирование кристаллов с эвтектикой [Текст] / В.Д. Александров, Е.А. Покинтелица, А.Ю. Соболев // Вестник Донецкого национального университета. Серия А. Естественные науки. – 2014. – № 2. – С. 102-105.

122. Aleksandrov, V.D. Nonequilibrium Crystallization of Alloys in the Naphthalene–Dibenzyl System [Текст] / V.D. Aleksandrov, O.A. Pokyntelytsia, N.V. Shchebetovskaya // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2014. – Vol. 88. – №. 8. – P. 1307-1311.

123. Александрова, О.В. Анализ термических эффектов, характеризующих кристаллизацию переохлажденных расплавов / [Текст] // О.В. Александрова, Е.А. Покинтелица, М.В. Марченкова // Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Актуальные проблемы физико-химического материаловедения. – Макеевка, 2013. – Вып. 2013-4 (102). – С. 58-67.

124. Александров, В.Д. Анализ путей кристаллизации сплавов в системе нафталин-дибензил [Текст] / В.Д. Александров, Е.А. Покинтелица, Н.В. Щебетовская, О.В. Александрова // Вісник Донецького національного університету. – Серія: А. Природничі науки. – 2013. – №2. – С.103-107.

125. Aleksandrov, V.D. Analysis of melt crystallization ways in eutectic systems [Текст] / V.D. Aleksandrov, A.Ye. Pokyntelytsia, O.A. Pokyntelytsia // XX

International Conference on Chemical Thermodynamic in Russia RCCT 2015. – Nizhni Novgorod, 22-26 June 2015. – Нижний Новгород, 2015. – P. 35.

126. Коттрелл, А.Х. Строение металлов и сплавов / А.Х. Коттрелл – М.: Гос. НТИ литературы по черной и цветной металлургии. – 1961. – 288 с.

127. Покинтелица, Е.А. Анализ параметров равновесной и неравновесной кристаллизации сплавов в системе нафталин – дибензил [Текст] / Е.А. Покинтелица // Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Актуальные проблемы физико-химического материаловедения. – Вып. 2013-4 (102). – 2013. – С. 52–57.

128. Александров, В.Д. Анализ изменения энергии Гиббса при равновесной кристаллизации сплавов эвтектического типа методами геометрической термодинамики [Текст] / В.Д. Александров, Е.А. Покинтелица, Н.В. Щебетовская, О.В. Александрова // Межвузовский сборник научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров наноструктур и наноматериалов.» – В. 4. – Тверь, 2012. – С. 4-9.

129. Жуховицкий, А.А. Физическая химия / А.А. Жуховицкий – М.: Металлургия, 1987. – 688 с.

130. Александров, В.Д. Построение и анализ неравновесной диаграммы состояния в системе дифенил-дибензил [Текст] / В.Д. Александров, Е.А. Покинтелица // Пятая Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика.» – Великий Новгород 25-29 мая 2015г. Великий Новгород. – 2015. – С. 8-9.

131. Pokyntelytsia, A.Ye. The construction and analysis of nonequilibrium phase diagrams of low molecular weight organic compounds [Текст] / A.Ye. Pokyntelytsia, O.A. Pokyntelytsia, N.V. Shchebetovskaya // XXI International Conference on Chemical Thermodynamic in Russia (RCCT 2017). Akademgorodok, Novosibirsk 26-30 June 2017. – Novosibirsk, 2017. – P. 86.

132. Sharma, B.L. Microstructures of binary organic eutectics [Текст] / B.L. Sharma, N.K. Sharma, P.S. Bassi // Journal of Crystal Growth. – 1984. – V. 67(3). – P. 633-638.

133. Ищенко, Е.Д. До питання про структуру рідких систем з евтектичною діаграмою стану [Текст] / Е.Д. Ищенко, Г.П. Рощина // Український фізичний журнал, 1963. – Т. VIII. – № 11. – С. 1241-1948.

134. Александров, В.Д. Особенности кристаллизации о-терфенила при охлаждении жидкой фазы [Текст] / Александров В.Д., Покинтелица Е.А., Щебетовская Н.В. // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Сер.: Хімія і хімічна технологія. – 2014. – Вип. 1. – С. 54-62.

135. Александров, В.Д. Влияние массы на переохлаждение при кристаллизации о-терфенила [Текст] / В.Д. Александров, Е.А. Покинтелица // VIII Международная научная конференция «Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация как форма самоорганизации вещества». – Иваново, 24-27 июня. – 2014. – С. 64-65.

136. Александров, В.Д. Влияние перегрева расплава м-терфенила на его кристаллизацию [Текст] / В.Д. Александров, Е.А. Покинтелица, А.Е. Покинтелица // Сборник научных трудов VI международной научной конференции «Химическая термодинамика и кинетика». –Тверь. –30.05-03.06.2016. –С. 31-32.

137. Александров, В.Д. Особенности кристаллизации о-, м-, р-терфенилов из расплава [Текст] / В.Д. Александров, Е.А. Покинтелица // Материаловедение. – 2016. – № 6. – С. 23-27.

138. Александров, В.Д. Динамика изменения кластерной структуры расплавов в процессе равновесной и неравновесной кристаллизации [Текст] / В.Д. Александров, С.А. Фролова, Е.А. Покинтелица, А.П. Зозуля, Ш.К. Амерханова // Расплавы. – 2017. – № 6. – С. 484 – 490.

139. Покинтелица, А.Е. Анализ циклических эффектов плавления и кристаллизации о-терфенила [Текст] / А.Е. Покинтелица, Е.А. Покинтелица, Н.В. Щебетовская // VII Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика» 29 мая –2 июня 2017 г. г. Великий Новгород. – 2017. – С. 235-236.

140. Александров, В.Д. Анализ различных этапов неравновесной кристаллизации переохлажденных расплавов по термограммам [Текст] /

В.Д. Александров, О.В. Александрова, Е.А. Покинтелица, Н.В. Щебетовская, С.А. Фролова, А.П. Зозуля // International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia, September 16-23. – 2016. – Vol. 1. – P. 439-442.

141. Александров, В.Д. Термический гистерезис при плавлении и кристаллизации макрообъектов [Текст] / В.Д. Александров, Е.А. Покинтелица, А.Ю. Соболев // Журнал технической физики. – 2017. – Т. 87. – Вып. 5 – С. 722-725.

142. Rademacher, N. Th. Proffen Pair distribution function analysis of molecular compounds: significance and modeling approach discussed using the example of p-terphenyl [Текст] / N. Rademacher, L.L. Daemen, E.L. Chronister. // Journal of Applied Crystallography. – Volume 45. – Part 3. – 2012. – P. 482-488.

143. Аносов, В.Я. Основы физико-химического анализа [Текст] / В.Я. Аносов, М.И. Озерова, Ю.Я. Фиалков // М.: Наука, 1976. – 504 с.

144. Патент № 135809. Спосіб кількісної оцінки ступеня кристалізації при охолодженні у в'язкому середовищі [Текст] / В.Д. Александров, В.І. Алімов, С.О. Фролова, О.В. Соболев, О.Ю. Соболев, Н.В. Щебетовська, О.А. Покинтелица, А.П. Зозуля; заявл. № u201811634 от 26.11.2018; опубл. 25.07.2019, бюл. № 14.

145. Merzhanov, A.G. Methodological Principles in studying chemical reaction kinetics under conditions of programmed heating [Текст] / A.G. Merzhanov, V.V. Barzykin, A.S. Sheinberg, V.T. Gontkovskaya // Thermochimica Acta. – V. 21, Issue 3. – 1977. – P. 301-332.

146. Nucleation / Ed.by A.C. Zettlemoyer. – N.-Y.: Marcel Dekker Inc. – 1969. – 698 p.

147. Анисимов, М.П. Современное состояние нуклеационной теории и эксперимента для задач материаловедения [Текст] / М.П. Анисимов // Тезисы докладов IV Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Нанокристаллизация. Биокристаллизация». – Иваново, 2006. – С. 6-7.

148. Игнатъев, О.М. О квазикристаллической кластерной фазе в метастабильном расплаве. [Текст] / О.М. Игнатъев // Физика твердого тела. Респ. межвед. научно-техн. сборник. – Киев-Донецк: Вища школа, 1980. – Вып. 10. – С. 77-83.

149. Байдаков, В.Г. Избыточная свободная энергия межфазной границы жидкость-кристалл и ее температурная зависимость [Текст] / В.Г. Байдаков, Д.Р. Галяутдинов, С.П. Проценко // Тезисы докладов V Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации». – Иваново, 2008. – С. 20.
150. Магомедов, М.Н. О размерной зависимости температуры кристаллизации [Текст] /М.Н. Магомедов // Тезисы докладов IV Международной научной конференции «Кинетика и механизм кристаллизации. Нанокристаллизация. Биокристаллизация». – Иваново, 2006. – С. 31.
151. Александров, В.Д. Модель гомогенного образования зародышей с реальной структурой при кристаллизации из расплава [Текст] / В.Д. Александров // Журнал физической химии. – 1992. – Т. 66. – С. 567-570.
152. Александров, В.Д. Анализ изменения свободной энергии Гиббса в процессе образования реальных зародышей при кристаллизации из переохлажденного расплава металла [Текст] / В.Д. Александров, О.В. Кураксина // Металлофизика и новейшие технологии. – 1996. – Т. 18. – № 3. – С. 3-7.
153. Александров, В.Д. Энергия Гиббса образования кристаллов с реальной структурой при кристаллизации переохлажденных расплавов [Текст] / В.Д. Александров, В.А. Постников // Журнал физической химии. – 2004. – Т. 78. – С. 369-372.
154. Александров, В.Д. Кристаллография реальных зародышей при кристаллизации [Текст] / В.Д. Александров, Н.В. Щебетовская // Кристаллография – 2010. – Т. 55. – № 1. – С. 157-161.
155. Александров, В.Д. Метод расчета размеров зародышей при гомогенной кристаллизации из переохлажденной жидкости [Текст] / В.Д. Александров, Е.А. Покинтелица. // Журнал физической химии. – 2016. – Т. 90. – № 9. – С. 1385-1388.
156. Александров, В.Д. Анализ влияния скорости охлаждения на предкристаллизационное переохлаждение в металлах [Текст] / В.Д. Александров, Н.А. Володин, А.А. Баранников, С.А. Фролова // Металлофизика и новейшие технологии. – 2001. – Т. 23. – № 1. – С. 75-81.

157. Александров, В.Д. Эффект скачкообразного увеличения расхождения между температурами плавления и кристаллизации прустита в зависимости от перегрева расплава [Текст] / В.Д. Александров, В.И. Петренко // Расплавы. – 1993. – № 4. – С. 85-88.

158. Соболев, А.Ю. Эвтектические смеси как надежные теплоаккумулирующие материалы [Текст] / А.Ю. Соболев, Е.А. Покинтелица // Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Сборник научных трудов. Современные строительные материалы. – Макеевка. – 2019. – Вып. 2019-1 (135). – С. 64-68.

159. Александров, В.Д. Сопоставление перегрева кристаллов при плавлении и переохлаждении расплавов при кристаллизации [Текст] / В.Д. Александров, О.В. Соболев // Журнал физической химии. – 2007. – Т.81. – №11. – С. 2100-2103.

160. Александров, В.Д. Применение фазопереходных теплоаккумулирующих материалов в строительстве [Текст] / В.Д. Александров, О.В. Соболев, О.В. Александрова, А.Ю. Соболев, Е.А. Покинтелица, Д.П. Лойко, Ш.К. Амерханова // Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Современные строительные материалы. – Макеевка. – 2016. – Вып. 2016-1(117). – С. 5–13.

161. Александров, В.Д. Оценка энергоэффективности теплового аккумулятора фазового перехода на основании термограмм нагревания и охлаждения [Текст] / В.Д. Александров, Е.А. Покинтелица, А.Ю. Соболев, О.В. Соболев // Вестник Донецкого национального университета. Серия А: Естественные науки. – Донецк. – 2019. – № 2. – С. 56-66.

162. Цымбалюк, Ю.В. Анализ энергетической эффективности тепловых аккумуляторов с теплоаккумулирующими материалами фазового перехода [Текст] / Ю.В. Цымбалюк // Вестник Череповецкого государственного университета. Технические науки. – 2016. – №5. – С. 31-36.