

УДК 547.521.68

## АНАЛИЗ ПУТЕЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СПЛАВОВ В СИСТЕМЕ НАФТАЛИН–ДИФЕНИЛ

*В.Д. Александров, Е.А. Покинтелица, Н.В. Щебетовская, О.В. Александрова*  
 Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, г. Макеевка

В работе методами геометрической термодинамики проведен анализ температурно-концентрационной зависимости энергии Гиббса для сплавов эвтектического типа на примере дифенил – нафталин. Предложены варианты учета изменения концентрации компонентов в жидко-твердой области. Показаны пути изменения  $G_L(T)$ ,  $G_S(T)$ ,  $G_{LS}(T, x)$  при кристаллизации разного типа, обозначены значения  $\Delta G(\Delta T^-)$  при кристаллизации.

*Ключевые слова:* термический анализ, термограммы, система дифенил – нафталин, диаграмма состояния, переохлаждение, равновесная и неравновесная кристаллизация, энергия Гиббса.

**Введение.** Как известно [1–3], движущей силой кристаллизации является разность свободных энергий Гиббса  $\Delta G = G_L - G_S$  между жидкой (L) и твердой (S) фазами, являющимися функцией переохлаждения  $\Delta T^-$ . Анализ температурной зависимости  $G_L(T)$ ,  $G_S(T)$  и  $\Delta G(\Delta T^-)$  в литературе дается, в основном, для однокомпонентных веществ (химических элементов и соединений) [4]. Для такого анализа нами был проведен целый комплекс экспериментальных исследований методами термического анализа (ЦТА, ДТА, СТА, ТГА и др.) процессов кристаллизации химических элементов и соединений, сплавов для установления закономерностей влияния того или иного фактора на фазовый переход [5–7]. Эти закономерности были обобщены [8] и легли в основу термодинамического анализа процессов кристаллизации. В частности, были разработаны новые подходы к анализу термограмм плавкости [9], к расчёта критических размеров зародышей при кристаллизации переохлажденных расплавов [10] и др. Результаты этих исследований послужили основой для объяснения различных видов кристаллизации от квазиравновесной до взрывной и разработки механизмов, а также путей подобных разновидностей для индивидуальных веществ. Вместе с тем отсутствует подобный анализ для сплавов, где наряду с температурной зависимостью необходимо учитывать и концентрационную составляющую. Впервые такое исследование было проведено нами для сплавов непрерывного ряда твердых растворов [11, 12].

В предлагаемой работе проводится анализ энергий Гиббса для системы эвтектического типа на примере, в котором был дан анализ изменения энтропии и энтальпии плавления сплавов в зависимости от концентрации компонентов [11] и указаны пути изменения энергии Гиббса в зависимости от температуры и концентрации при кристаллизации разного типа [12], бинарной системы дифенил – нафталин.

**Постановка задачи.** В работе [13] методами термического анализа было исследовано влияние перегрева  $\Delta T^+$  ( $\Delta T^+ = T - T_L$ ,  $T > T_L$ ) расплавов на их предкристаллизационные переохлаждения  $\Delta T^-$  ( $\Delta T^- = T_L - T$ ,  $T < T_L$ , где  $T_L$  – температура плавления) в системе дифенил (D) – нафталин (H) следующих составов  $D_{1-x}H_x$ , где  $x=0$  (1 – чистый дифенил); 10 (2); 22 (3); 30 (4); 40 (5); 50 (6); 60 (7); 74 (8); 80 (9); 90 (10); 100 мас. % H (11). Нафталин (брутто-формула по системе Хилла  $C_{10}H_8$ ) – это ароматический углеводород с конденсированными, а дифенил ( $C_{12}H_8$ ) с неконденсированными бензольными ядрами. В кристаллическом состоянии нафталин и дифенил имеют моноклинные решетки класса  $P2_1/a$  с параметрами  $a = 0,823$ ,  $b = 0,60$ ,  $c = 0,867$  нм,  $\beta = 122^\circ 55'$  для нафталина и  $a = 0,812$ ,  $b = 0,564$ ,  $c = 0,947$  нм,  $\beta = 95^\circ 24'$  для дифенила. Диаграмма состояния дифенил – нафталин – это диаграмма состояния эвтектического типа. Ключевыми параметрами данной системы являются температуры плавления: 353 К (H), 343 К (D) и эвтектики 61 вес.% дифенила+39 вес.% нафталина. Были изучены как чистые образцы нафталина, дифенила марки ЧДА, так и их смеси. При этом был выявлен целый ряд закономерностей. Так, для чистых нафталина и дифенила был обнаружен эффект скачкообразного перехода жидкой фазы от квазиравновесной кристаллизации (КРК) с практическим отсутствием переохлаждения к неравновесно-взрывной (НРВК) после достаточно хорошего переохлаждения в зависимости от предварительного перегрева расплава.

В качестве примеров на рис. 1 и 2 приведены термограммы нагревания и охлаждения нафталина и дифенила, характеризующие переход от неравновесно-взрывной к квазиравновесной кристаллизации в зависимости от величины предварительного перегрева жидкой фазы (цифрами показаны температуры в градусах Кельвина (К)). Видно, что достаточно было охладить расплав ниже некоторой «критической» температуры  $T_k^+$  (или критического перегрева  $\Delta T_k^+$ ), хотя бы на один градус, как сразу при охлаждении менялся характер кристаллизации от НРВК к КРК. Для нафталина при  $\Delta T^+ < 6$  К  $\Delta T^- \approx 0$ , а при  $\Delta T^+ > 6$  К  $\Delta T^- = 11$  К (при  $T_k \approx 360$  К и  $T_L = 353$  К). В тех же условиях эксперимента для дифенила при  $\Delta T_k^+ < 6$  К  $\Delta T^- \approx 0$ , а при  $\Delta T_k^+ > 6$  К  $\Delta T^- = 10$  К (при  $T_k^+ \approx 349$  К и  $T_L = 343$  К). Кроме того, установлено, что как у

нафталина, так и у дифенила после дальнейших перегревов  $T^+ > T_K^+$  и последующем охлаждении средние значения переохлаждений  $\langle \Delta T^- \rangle$  не меняются.

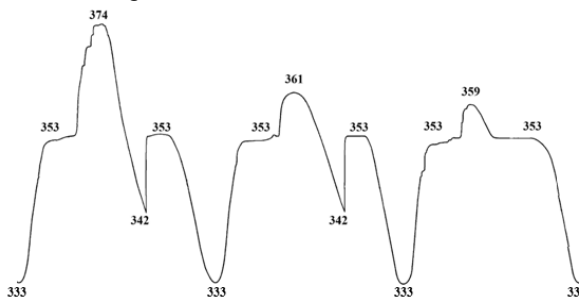


Рис. 1

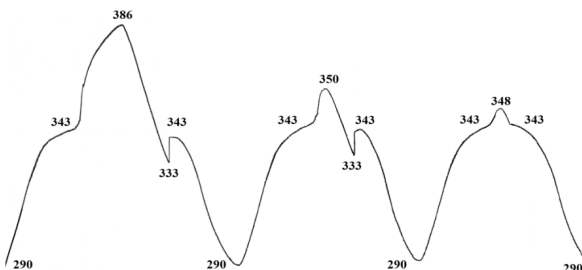


Рис. 2

В отличие от чистых компонентов, для сплавов в системе дифенил – нафталин (за исключением сплава эвтектического состава  $D+60$  вес.%  $H$ ) наблюдалось постепенное увеличение  $\Delta T^-$  в зависимости от  $\Delta T^+$ . Для наглядности на рис. 3 показаны графики зависимости предкристаллизационных переохлаждений  $\Delta T^-$  от перегрева  $\Delta T^+$  расплавов дифенила 1 (●), нафталина 11 (▲), доэвтектического сплава 3 (○) ( $D+22$  масс. %  $H$ ) и заэвтектического сплава 8 (✦)  $D+74$  масс. %  $H$ . Вместе с тем, и для сплавов фиксировался соответствующий предельный перегрев  $\Delta T_K^+ \approx 5-6$  К, после которого средние переохлаждения относительно соответствующих температур ликвидуса оставались неизменными независимо от дальнейших перегревов  $\Delta T^+ > \Delta T_K^+$ . Таким образом, все объекты в системе  $D-H$  кристаллизовались либо по механизму КРК, либо по НРВК.

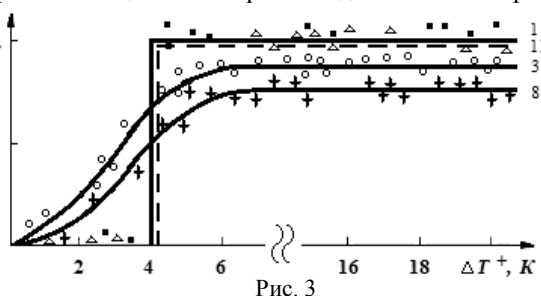


Рис. 3

**Построение решения задачи.** Для отражения перечисленных закономерностей во всей системе  $D-H$  были построены равновесные (рис. 4) и неравновесные (рис. 5) диаграммы состояния. На равновесной диаграмме (рис. 4, слева) показаны критические перегревы (точки  $a_1, a_3, a_5, a_8, a_{11}$ ) для пяти образцов: 1 – для дифенила, 3 – для доэвтектического сплава  $D+22$  вес.%  $H$ , 5 – эвтектического сплава  $D+40$  вес.%  $H$ , 8 – заэвтектического сплава  $D+74$  вес.%  $H$ , 11 – для нафталина. Справа приведены соответствующие кривые охлаждения, отражающие равновесный характер кристаллизации. Для сплавов 3 и 8 по классическим правилам [14, 15] пути кристаллизации пролегают через соответствующие точки  $a_3 \rightarrow b_3 \rightarrow E$  и  $a_8 \rightarrow b_8 \rightarrow E$ .

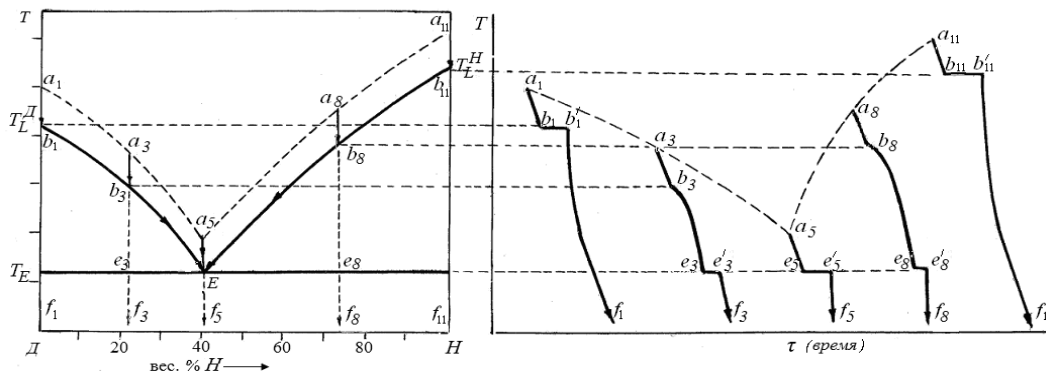


Рис. 4

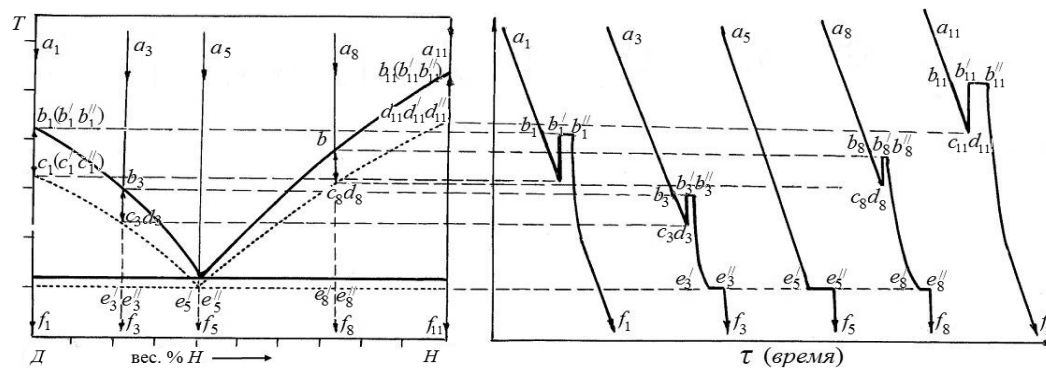


Рис. 5

На рис. 5 наряду с равновесной диаграммой (слева – обведена жирной линией) для сравнения приведена неравновесная диаграмма (обозначена многоточиями), которая несколько сдвинута вниз. Рядом приведены кривые охлаждения тех же пяти образцов в системе  $D - H$ , отражающие неравновесно-взрывной характер кристаллизации из переохлажденного состояния.

**Анализ результатов.** Для интерпретации результатов исследований кристаллизаций типа КРК и НРВК с термодинамических позиций [1, 2, 16] проанализируем схемы изменения энергий Гиббса при охлаждении с учетом кристаллизации и сопоставим их с соответствующими путями кристаллизации по термограммам, показанным на рис. 4 и 5.

Рассмотрим вначале пути изменения энергии Гиббса при кристаллизации для чистых компонентов  $D, H$  и эвтектической смеси  $E$ . Анализ функции  $G = f(T)$  для индивидуального однофазного вещества  $D$  (или  $H$ ) сводится к анализу энергий  $G^D = H^D - S^D T$  или ( $G^H = H^H - S^H T$ ), где  $S^D = \int_0^T C_p^D dT$  или  $S^H = \int_0^T C_p^H dT$  – энтропии компонентов  $D$  и  $H$ ; где  $H^D, H^H, C_p^D, C_p^H$  – энтальпии и теплоемкости этих же компонентов. На рис. 5 показаны подобные зависимости для жидкой  $G_L^D(T), G_L^H(T)$  и для твердой  $G_S^D(T), G_S^H(T)$  фаз для компонентов  $D$  (справа) и  $H$  (слева). В силу того, что полный дифференциал  $dG = -SdT + VdP$  (где  $S$  – энтропия,  $V$  – объем,  $P$  – давление) и  $(\partial G^D / \partial T)_p < 0$  и  $(\partial G^H / \partial T)_p < 0$ , с ростом температуры кривые  $G^D(T)$  и  $G^H(T)$  будут понижаться и будут обращены выпуклостью вверх, т.к.  $(\partial^2 G^D / \partial T^2) < 0$  и  $(\partial^2 G^H / \partial T^2) < 0$ .

В точке  $b_1$  пересекаются кривые  $G_L^D(T)$  и  $G_S^D(T)$ , а в точке  $b_{11}$  – кривые  $G_L^H(T)$  и  $G_S^H(T)$ . Эти точки соответствуют температурам плавления  $T_L^D$  дифенила и  $T_L^H$  нафталина. При этих температурах соблюдается равновесие, т.к.  $G_L^D = G_S^D$  в точке  $b_1$  и  $G_L^H = G_S^H$  в точке  $b_{11}$ . 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 дифенила и через точки  $a_{11} \rightarrow b_{11} \rightarrow f_{11}$  для нафталина, а для эвтектической смеси  $E$  через точки  $a_5 \rightarrow E \rightarrow f_5$ .

Видно, что выше температуры  $T_L^D$  (или  $T_L^H$ ) 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.

Зависимость  $\Delta G$  от переохлаждения  $\Delta T^-$  при кристаллизации вещества имеет вид:

$$\Delta G = \Delta H - \Delta S T = \Delta H - \Delta H T / T_L = \Delta H \Delta T^- / T_L,$$

где  $\Delta H$  – энтальпия плавления,  $\Delta T^-$  – переохлаждение.

При неравновесной кристаллизации зависимость  $\Delta G = f(\Delta T^-)$  является движущей силой фазового перехода и универсальна для любого превращения относительно соответствующих температур плавления, ликвидуса  $T_L$  и солидуса  $T_S$ . На рис. 6 наглядно видна температурная зависимость энергии Гиббса  $G$  от температуры для жидкой ( $G_L$ ) и твердой ( $G_S$ ) фазы, построенные для чистых дифенила и нафталина и эвтектического сплава  $E$  по диаграмме состояния  $D-H$ . Пути неравновесной кристаллизации для дифенила пролегают через точки  $a_1 \rightarrow b_1 \rightarrow c_1 \rightarrow d_1 \rightarrow f_1$ ; для нафталина через точки  $a_{11} \rightarrow b_{11} \rightarrow c_{11} \rightarrow d_{11} \rightarrow f_{11}$ ; для эвтектического сплава  $E$  через точки  $a_5 \rightarrow E \rightarrow f_5$  (рис. 6).

Такой порядок изменения энергий Гиббса согласуется с ходом изменения соответствующих термограмм охлаждения, показанных на рис. 5 (справа).

При кристаллизации сплавов следует иметь в виду, 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  $G_L^{DH}(T), G_S^{DH}(T)$ ,

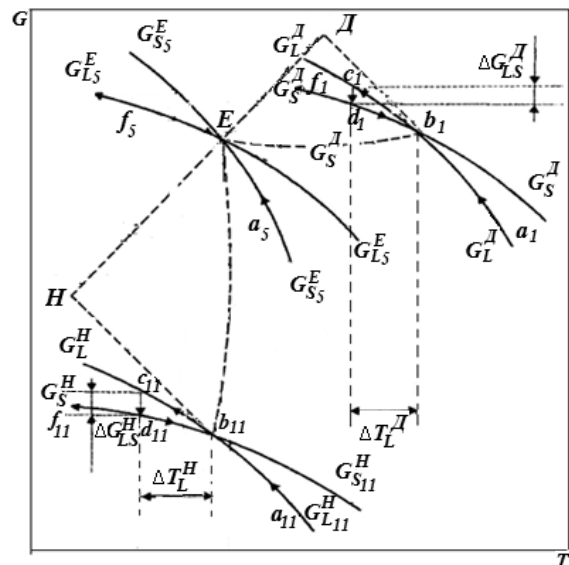


Рис. 6

$G_S^{DH}(T)$  для указанных областей. Рассмотрим бинарную систему  $D+H$ . Здесь возможны два варианта анализа энергии Гиббса. Первый – это анализ температурной зависимости  $G_L^{DH}(T)$ ,  $G_{LS}^{DH}(T)$ ,  $G_S^{DH}(T)$  для сплава  $D+H$  фиксированного состава с учетом фазовых превращений. Вторым – анализ  $G_L(T)$  для жидкого раствора фиксированного состава, а так же  $G_S^D(T)$  и  $G_S^H(T)$  для кристаллов  $D$  и  $H$  (т.к. имеем в конечном итоге механическую смесь кристаллов дифенила и нафталина) с учетом изменения концентрационной зависимости  $G_L = f(T, x)$  в области жидко-твердого состояния.

На рис. 7 показан первый из предполагаемых вариантов зависимости энергии Гиббса от температуры для одного доэвтектического (3) и для одного заэвтектического (8) сплавов. Для заэвтектического сплава (8) сходятся кривые  $G_{L3}^{DH}(T)$ ,  $G_{LS3}^{DH}(T)$ ,  $G_{S3}^{DH}(T)$ , а их поведение аналогично подобным зависимостям для доэвтектической. Для доэвтектического сплава 8 фиксированного состава ниже температуры  $T_{L8}$  должны сходить на линии  $b_8e_8$  три кривые:  $G_{L8}^{DH}(T)$ ,  $G_{LS8}^{DH}(T)$  и  $G_{S8}^{DH}(T)$ . Выбор этих энергий связан с тем, что выше  $T_{L3}$  устойчив жидкий раствор, ниже температуры ликвидуса устойчиво жидко-твердое состояние, а при температурах ниже солидуса  $T_{S3}$  затвердевает смесь кристаллов  $D-H$ . При этом общее содержание компонентов  $D$  и  $H$  сохраняется неизменным как выше  $T_{L3}$ , так и ниже  $T_{L3}$  и  $T_{S3}$ . Выше  $T_{L3}$   $G_{L3}^{DH} < G_{LS3}^{DH} < G_{S3}^{DH}$ . Между  $T_{L3}$  и  $T_{S3}$  до точки  $O_3$   $G_{L3}^{DH} < G_{LS3}^{DH} < G_{S3}^{DH}$ , а после  $O_3$   $G_{LS3}^{DH} < G_{S3}^{DH} < G_{L3}^{DH}$ . Ниже эвтектической температуры  $T_E$ ,  $G_{LS3}^{DH} < G_{S3}^{DH} < G_{L3}^{DH}$ .

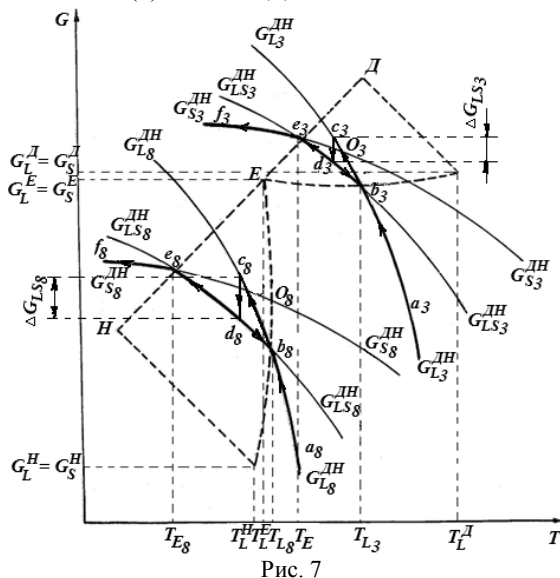


Рис. 7

Для заэвтектической зоны сходятся кривые  $G_{L8}^{DH}(T)$ ,  $G_{LS8}^{DH}(T)$ ,  $G_{S8}^{DH}(T)$ , а их поведение аналогично подобным зависимостям для доэвтектической области, за исключением того, что между температурами  $T_{L8}$  и  $T_{S8}$  выделяются кристаллы нафталина. На рис. 7 жирными линиями  $a_3 \rightarrow b_3 \rightarrow c_3 \rightarrow f_3$  и  $a_8 \rightarrow b_8 \rightarrow c_8 \rightarrow f_8$  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  $a_3 \rightarrow b_3 \rightarrow c_3 \rightarrow d_3 \rightarrow b_3 \rightarrow e_3 \rightarrow f_3$  и  $a_8 \rightarrow b_8 \rightarrow c_8 \rightarrow d_8 \rightarrow b_8 \rightarrow e_8 \rightarrow f_8$ . Эти линии соответствуют кривым охлаждения сплавов для до- и заэвтектического составов 3 и 8, показанных на рис. 3. На рис. 7 показаны также зависимости  $\Delta G$  от  $\Delta T$  для сплавов 3 и 8.

Кривые  $G(T)$ , разобранные на рис. 7, относятся к анализу зависимости энергий Гиббса в разных фазовых областях при неизменной концентрации компонентов, в том числе для жидко-твердого состояния. С учетом того обстоятельства, что при выпадении, например, кристаллов дифенила в доэвтектической области расплав обедняется молекулами дифенила и обогащается молекулами нафталина, возможен вариант анализа энергий Гиббса  $G_S^D$  и  $G_S^H$  твердых компонентов  $D$  и  $H$  и энергий  $G_L(T, x)$  для жидкого раствора. Рассмотрим одну лишь доэвтектическую зону диаграммы (рис. 8), по которой укажем пути изменения энергии Гиббса при равновесной кристаллизации. Пусть кривая  $G_S^D(T)$  проходит через точки  $a_3''b_3c_3f_3''$ , кривая  $G_S^H(T)$  – через точки  $a_3'O_3e_3f_3'$ , кривая  $G_L(T, x)$  – через точки  $a_3b_3O_3e_3f_3'$ . В двухфазной области от точки  $b_3$  до точки  $e_3$  энергия Гиббса зависит от температуры  $T$  и концентрации  $x$   $G_L(T, x)$ , т.к. при кристаллизации происходит изменение состава жидкости (она обогащается нафталином). В результате кривая  $G_L(T, x)$  будет смещаться к эвтектике  $E$ , точка  $e_3'$  пере-

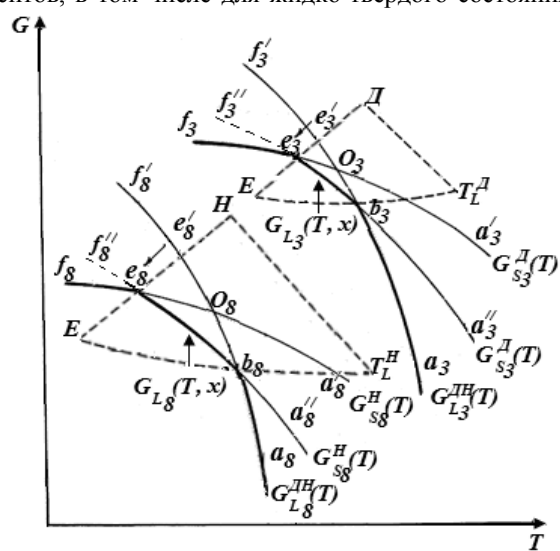


Рис. 8

меститься к точке  $e_3$ , а новая кривая  $G_L(T, x)$  при некоторой фиксированной избыточной концентрации  $x$  одного из компонента (в нашем случае нафталином) будет проходить через точки  $a_3b_3e_3f_3$ . Аналогичным образом меняются энергии  $G_{L8}^{DH}(T)$ ,  $G_{S8}^D(T)$ ,  $G_{S8}^H(T)$  и для сплавов 8 в заэвтектической области.

**Выводы.** На основании равновесной и неравновесной диаграмм состояния дифенил-нафталин показаны пути изменения энергии Гиббса для жидкой, жидко-твердой и твердой фаз при охлаждении чистых компонентов и сплавов в этой системе, которые коррелируют с кривыми охлаждения с учетом фазовых превращений. Таким образом, анализ зависимости энергии Гиббса от температуры и концентрации позволяет с термодинамических позиций обосновывать различные виды кристаллизации от равновесных с практическим отсутствием переохлаждений до неравновесных с значительными переохлаждениями, а также указывать на их направления и движущие силы фазовых превращений  $\Delta G_{LS}$ .

## РЕЗЮМЕ

В роботі методами геометричної термодинаміки проведено аналіз температурно-концентраційної залежності енергії Гіббса для сплавів евтектичного типу на прикладі дифеніл - нафталін. Запропоновано варіанти врахування зміни концентрації компонентів у рідко-твердій області. Показані шляхи зміни  $G_L(T)$ ,  $G_S(T)$ ,  $G_{LS}(T, x)$  при кристалізації різного типу, позначені значення  $\Delta G(\Delta T)$  при кристалізації.

*Ключові слова:* термічний аналіз, термограми, система дифеніл – нафталін, діаграма стану, переохолодження, рівноважна і нерівноважна кристалізація, енергія Гіббса.

## SUMMARY

In the methods of geometric thermodynamics analysis of temperature and concentration dependence of the Gibbs energy for eutectic alloys for example diphenyl - naphthalene. Variants of accounting changes in the concentration of components in the liquid-solid region. The ways of changing  $G_L(T)$ ,  $G_S(T)$ ,  $G_{LS}(T, x)$  in the crystallization of different types, stand for the values  $\Delta G(\Delta T)$  during crystallization.

*Keywords:* thermal analysis, termograms, the system diphenyl – naphthalene, condition diagram, overcooling, equilibrium and explosive crystallization, the Gibbs energy.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Flemings M.C. Solidification Processing / M.C. Flemings. – New York: McGraw – Hill Book company, 1974. – 420 p.
2. Chalmers B. Principles of Solidification / B. Chalmers. – New York, London, Sidney: John Wiley Sons. Inc., 1968. – 288 p.
3. Straumal V.B. Grain boundary transition / V.B. Straumal, E.V. Suvorov. – Moscow: Nauka, 2003. – 327 p.
4. Соколовский Е.М. Металлохимия / Е.М. Соколовский, П.С. Гузей. – М.: МГУ, 1986. – 264 с.
5. Александров В.Д. Кинетика зародышеобразования и массовой кристаллизации переохлажденных расплавов и аморфных сред. – Донецк: Донбасс, 2011. – 591 с.
6. Александров В.Д. Влияние термовременной обработки жидкой фазы на кристаллизацию сплавов в системе Cd-Bi / В.Д. Александров, С.А. Фролова // Вісник Донецького нац. ун-ту. Сер. А: Природничі науки. – 2004. – Вип. 1. – С. 324-330.
7. Александров В.Д. Влияние массы металлов на их переохлаждение при кристаллизации / В.Д. Александров, В.А. Постников // Вісник Донецького нац. ун-ту. Сер. А: Природничі науки. – 2004. – Вип. 1. – С. 253-257.
8. Аналіз термограм нагріву та охолодження, які характеризують плавлення та кристалізацію речовини, методами чисельного моделювання кристалізації / В.Д. Александров, Н.Н. Городенко, В.В. Дрьомов и др. // Вісник Донецького нац. ун-ту. Сер. А: Природничі науки. – 2008. – Вип. 1. – С. 267-274.
9. Термодинамический подход к анализу термограмм плавкости индивидуальных веществ / В.Д. Александров, С.А. Фролова, Н.В. Щebetовская, А.Ю. Соболев // Вісник Донецького нац. ун-ту. Сер. А: Природничі науки. – 2008. – Вип. 2, ч.1. – С. 223-230.
10. Новый подход к расчету критических размеров зародышей при кристаллизации переохлажденных расплавов / В.Д. Александров, С.А. Фролова, Н.В. Щebetовская и др. // Вісник Донецького нац. ун-ту. Сер. А: Природничі науки. – 2009. – Вип. 2. – С. 210-215.
11. Александров В.Д. Анализ изменения энтропии и энтальпии плавления твердых растворов замещения / В.Д. Александров, С.А. Фролова, В.А. Сорока // Вісник Донецького нац. ун-ту. Сер. А: Природничі науки. – 2011. – № 2. – С. 65-70.
12. Александров В.Д. Анализ изменения энергии Гиббса при образовании непрерывного ряда твердых растворов замещения из жидких растворов / В.Д. Александров, С.А. Фролова // Металлы. – 2011. – Вип. 2. – С. 10-14.
13. Александров В.Д. Эндо- и экзотермические эффекты плавления и кристаллизации смесей в системе дифенил-нафталин / В.Д. Александров, Н.В. Щebetовская // Украинский химический журнал. – 2012. – Т. 78, вып. 3. – С. 32-36.
14. Жуховицкий А.А. Физическая химия / А.А. Жуховицкий. – М.: Металлургия, 1987. – 688 с.
15. Стромберг А.Г. Физическая химия / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко. – М.: Высшая школа, 2001. – 528 с.
16. Коттрелл А.Х. Строение металлов и сплавов / А.Х. Коттрелл. – М.: Гос. НТИ литературы по черной и цветной металлургии, 1961. – 288 с.

Поступила в редакцию 03.01.2013 г.