

Александров В.Д., Соболев О.В. (Донбасская национальная академия строительства и архитектуры)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПЕРЕГРЕВА ΔT^+ ЖИДКОЙ ФАЗЫ ОТНОСИТЕЛЬНО ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ T_L НА ПРОЦЕСС КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НАТРИЯ ТИОСУЛЬФАТА ПЯТИВОДНОГО

Данная работа посвящена экспериментальному исследованию влияния перегрева ΔT^+ жидкой фазы относительно температуры плавления T_L на процесс кристаллизации натрия тиосульфата пятиводного ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) методом циклического термического анализа (ЦТА).

Исследованию влияния термической предыстории и внешних воздействий на кристаллизацию переохлажденных расплавов посвящено достаточно много работ [1–5].

Работы в этом направлении имеют важное значение как для теории, так и для практики получения кристаллов с наперед заданными структурой и свойствами. От величины переохлаждения ΔT зависят такие термодинамические и кинетические параметры кристаллизации, как разность свободных энергий Гиббса при фазовом превращении (движущая сила этого превращения), скорости зародышеобразования и массовой кристаллизации, критические размеры и работа образования кристаллических зародышей, степень кристалличности и др. [4–6]. Подобные исследования в основном проводились на простых химических веществах, сплавах, химических соединениях (H_2O , C_6H_6 , InSb , InBi и др.) [7,8].

Вместе с тем, представляет большой научный интерес провести подобные исследования на малоизученных в этом плане объектах, например, кристаллогидратах.

Данная работа посвящена экспериментальному исследованию влияния перегрева ΔT^+ жидкой фазы относительно температуры плавления T_L на процесс кристаллизации натрия тиосульфата пятиводного ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) методом циклического термического анализа (ЦТА) [7].

Сущность метода ЦТА в наших экспериментах заключается в достижении специально подобранным режимом включения и выключения минимального различия в температурах печи и образца. Тем самым с повышенной чувствительностью регистрируются различные экзо- и эндотермические эффекты. Изучали образцы этого вещества марки Ч (ГОСТ 27068), массой 4 г. Кристаллы гидрата помещали в стеклянные пробирки, которые нагревали и охлаждали в печи сопротивления со скоростями 0,03–0,05 К/с. Установку ЦТА выносили в зимний период «на улицу» при температуре окружающей среды $-18 \div -20^\circ\text{C}$, и т.о. испытания проводили в естественных условиях. Температуру записывали хромель-копелевыми термопарами с помощью самопишущего потенциометра КСП-4 со шкалой на 10 мВ. Погрешность в измерениях температуры составляла 0,5 К. Изучено 15 образцов, на каждом из которых проведено свыше десятка последовательных термоциклов нагревания и охлаждения в интервале температур от -20 до $+80^\circ\text{C}$.

Эксперименты показали, что плавление кристаллов химического соединения $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ начиналось при температуре 44°C и заканчивалось

при 48°C, что соответствует температуре плавления T_L данного вещества [9] (рис.1).

В дальнейшем исследования проводились в два этапа. На первом этапе изучалось влияние перегрева ΔT^+ ($\Delta T^+ = T - T_L$) жидкой фазы в интервале 0÷25 градуса на последующую кристаллизацию. На втором этапе изучалось влияние

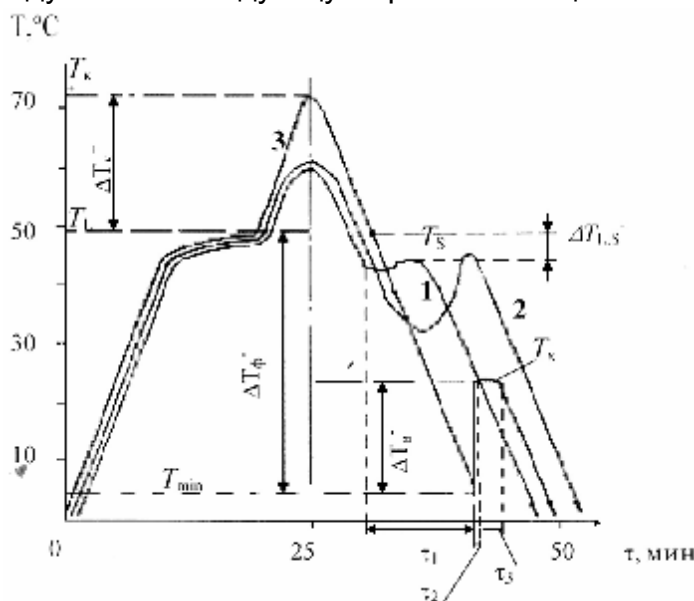


Рис.1. Схематические термограммы нагрева и охлаждения натрия тиосульфата пятиводного, характеризующие переход от квазиравновесной (1) к монотонной (2) и неравновесно-взрывной (3) кристаллизации.

ΔT^+ в интервале 25÷32 градуса на кристаллизацию и различные виды переохлаждения. На первом этапе экспериментально установлено, что температура равновесного затвердевания жидкой фазы T_S была всегда ниже температуры плавления T_L и составила $T_S=41\pm 1^\circ\text{C}$, т.е. имело место своеобразное переохлаждение $\Delta T_{LS}^- = T_L - T_S$, со средним значением ≈ 7 градусов.

При нагреве жидкой фазы на 1–4 градуса выше T_L и последующем охлаждении фиксируется квазиравновесная кристаллизация при T_S (рис.1, кривая 1).

При прогреве жидкого гидрата до 70°C, т.е. при перегревах ΔT_L^+ относительно T_L на 5–25 градуса и последующем охлаждении регистрируются три вида переохлаждения: $\Delta T_{LS}^- = T_L - T_S$, физическое $\Delta T_\phi^- = T_L - T_{\min}$ и видимое $\Delta T_e^- = T_S - T_{\min}$, при этом $\Delta T_\phi^- = \Delta T_{LS}^- + \Delta T_e^-$, где T_{\min} — минимальная температура в области переохлаждения перед началом кристаллизации (рис.1, кривая 2).

При температуре T_{\min} начинается процесс самопроизвольной кристаллизации. В данном случае затвердевание в целом носит неравновесный, монотонный характер и завершается при температуре T_S .

Область температур от +72 до +74°C со средней температурой $T_K^+ = +73^\circ\text{C}$ является «критической» для жидкого гидрата в том плане, что при перегреве выше T_K^+ и последующем охлаждении резко меняется характер кристаллизации от монотонной к взрывной (рис.1, кривая 3).

При охлаждении «перегретой» жидкости выше T_K^+ (т.е. перегреве $\Delta T_L^+ = T_K^+ - T_L \geq 25^\circ\text{C}$) кристаллизация начиналась при температуре $T_{\min} = +4^\circ\text{C}$, т.е. при максимальных переохлаждениях $\Delta T_{\phi\text{max}}^- \approx 44^\circ\text{C}$. В данном случае кристаллизация на начальном этапе носила взрывной характер — при этом температура скачком поднималась от $T_{\min} = +4^\circ\text{C}$ до $T_x = +25^\circ\text{C}$ со скоростью порядка 40 град/с, а дальнейшее затвердевание происходило при температуре T_x .

Расчеты, проведенные по термограммам, показали, что общее время τ затвердевания образца массой 4 г при скорости охлаждения 0,04 град/с составило в среднем 15 мин независимо от вида кристаллизации. При этом

время τ состояло из трех частей $t = t_1 + t_2 + t_3$, где τ_1 — инкубационный период зарождения новой фазы, τ_2 — время коагуляции зародышей, τ_3 — оставшееся время массовой кристаллизации. Для монотонной кристаллизации (рис. 1 кривая 2) между величинами τ_1 , τ_2 , τ_3 нет четкой границы. Это может быть связано с тем, что три упомянутых процесса могут происходить одновременно. В случае неравновесно-взрывной кристаллизации весь процесс имеет четкие границы. Для примера, приведенного на рис.1 (кривая 3) $\tau = 11,69$ мин, $\tau_1 = 11,4$ мин, $\tau_2 = 0,06$ мин, $\tau_3 = 0,23$ мин. По-видимому, в данном случае за инкубационный период τ_1 образуются устойчивые зародыши кристаллов, за время τ_2 происходит их коагуляция в некотором объеме V_x образца, а за время τ_3 затвердевает оставшаяся часть тела $V - V_x$ (где V — начальный объем тела).

Относительную концентрацию α_1 зародышей кристаллов на момент начала кристаллизации во всем объеме образца при температуре T_{min} можно вычислить по отношению $\alpha_1 = \frac{\tau_1}{\tau}$. Для кривой 3 (рис.1) это отношение дает значение $\alpha_1 \approx 0,9$. Относительную концентрацию α_2 зародышей на момент их коагуляции в объеме V_x можно оценить из уравнения теплового баланса $Q_1 \approx Q_2$ без учета теплотерь в окружающую среду: $Q_1 = cm\Delta T_g^-$, $Q_2 = Lm_x$ и т.о.

$$\alpha_2 = \frac{m_x}{m} = \frac{V_x}{V} = \frac{c\Delta T_g^-}{L}$$

где c — удельная теплоемкость, L — удельная теплота плавления. Расчеты, проведенные по данной формуле при $\Delta T_g^- = 20$ градусов (рис.1, кривая 3), $c = 1,45 \cdot 10^3$ Дж/кг·К, $L = 140 \cdot 10^3$ Дж/кг [13] дали значение $\alpha_2 = 0,2$. Дальнейшее затвердевание образца за время τ_3 , по-видимому, происходит по механизму присоединения к объему V_x оставшихся зародышей, относительная концентрация которых равна $\alpha_3 = \alpha_1 - \alpha_2$.

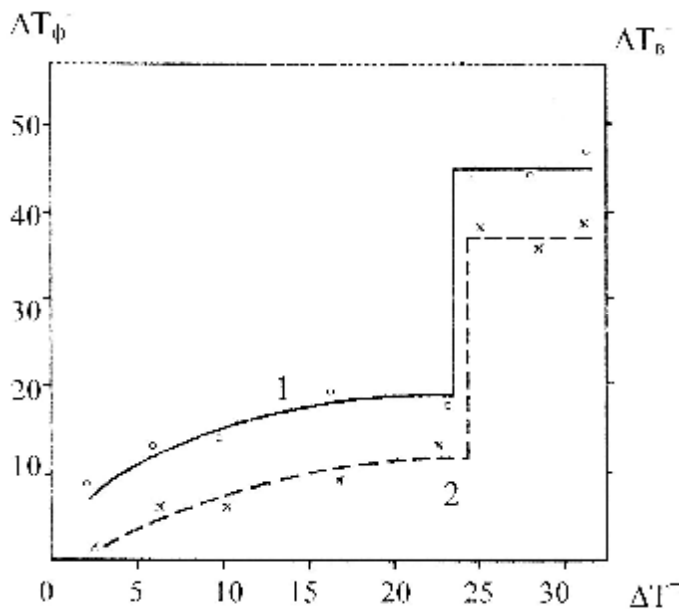


Рис. 2. Зависимость физического ΔT_ϕ^- (1) и видимого ΔT_g^- (2) переохладений при кристаллизации натрия тиосульфата пятиводного от перегрева T^+ относительно температуры плавления T_L .

На рис.2 приведены обобщающие графики зависимости физического ΔT_ϕ^- и «видимого» ΔT_g^- переохладений пятиводного тиосульфата натрия в зависимости от величины предварительного перегрева ΔT^+ жидкой фазы относительно температуры плавления. Видно, что с увеличением ΔT^+ от нуля до $\Delta T_k^+ \approx 25^\circ\text{C}$ степень предкристаллизационного переохладения увеличивается в среднем до 20 градусов для ΔT_ϕ^- и до 13°C для ΔT_g^- . Скачкообразный переход от монотонной кристаллизации к взрывной происходит в случае предварительного

перегрева жидкости до некоторого среднего значения $\Delta T_k^+ = 25$ градуса. Дальнейший перегрев жидкой фазы выше ΔT_k^+ не влияет на ΔT_ϕ^- (в среднем 46 градусов) и на ΔT_g^- (в среднем 20 градусов).

Результаты работы можно трактовать с позиции кластерно-коагуляционной модели кристаллизации [12], а также структур кристаллогидрата и жидкой фазы. В структуре моноклинных кристаллов пятиводного тиосульфата натрия система водородных связей разбита на четыре класса: две сильные (H_2O — кислород молекулы $Na_2S_2O_3$), две H_2O — H_2O и три H_2O — S [14]. При этом один из атомов водорода не участвует в водородной связи. При плавлении кристаллогидрата $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ происходит поэтапное разрушение кристаллического каркаса, начиная от слабых связей. В небольшом интервале температур жидкая фаза далека от френкелевской и в ней сосуществуют молекулярные фракции различного состава (H_2O , $Na_2S_2O_3$, $Na_2S_2O_3 \cdot H_2O$, $Na_2S_2O_3 \cdot 3H_2O$, $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$). Не исключено, что в подобной жидкости могут сохраняться и более крупные комплексы, кристаллоподобные кластеры. Очевидно, что при охлаждении подобной расплава слабые связи между различными группировками быстро восстанавливаются и формирование структуры кристаллогидрата происходит гетерогенно на собственных кристаллоподобных кластерах и зародышах. Поэтому кристаллизация в данном случае носит квазиравновесный характер, почти без переохлаждения (рис.1, кривая 1). По мере повышения температуры в жидкой фазе происходит дальнейшее «дробление» молекулярных группировок и уменьшение кристаллоподобных кластеров. При охлаждении такой жидкости необходим определенный инкубационный период τ_1 для восстановления связей и образования кристаллического каркаса, соответствующего кристаллогидрату $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$. Поэтому кристаллизация происходит с определенным переохлаждением (рис.1, кривая 2). Наконец, при критическом перегреве жидкого гидрата разрушаются и более прочные связи в молекулах с потерей последних остатков наследственной структуры и образованием элементарных частиц по схеме: $Na_2S_2O_3 \rightarrow 2Na^+ + S_2O_3^{2-}$, $2Na_2S_2O_3 + O_2 \rightarrow 2Na_2SO_4 + 2S$ (под действием кислорода воздуха), $Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_2S_3 + S$ и пр. При охлаждении полностью разупорядоченной (по отношению к молекулярному составу гидрата) жидкости требуется значительный инкубационный период для восстановления связей и образованию устойчивых кристаллических зародышей в переохлажденной метастабильной области. Кроме того, в некотором объеме V_x образца концентрация зародышей должна достигнуть таких значений, при которых может начаться их коагуляция. В процессе реакции коагуляции зародышей выделяется значительное количество теплоты ($Q_2 = Lm_x$), способствующее взрывному характеру кристаллизации на начальном этапе и прогреву всего образца на величину ΔT_g^- (рис.1, кривая 3).

Литература

1. **Фольмер М.** Кинетика образования новой фазы. М.: Наука, 1986. — 206 с.
2. **Чалмерс Б.** Теория затвердевания. М.: Metallurgia, 1968. — 352 с.
3. **Скрипов В.П., Коверда В.П.** Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. М.: Наука, 1984. — 230 с.
4. **Холломон Д.Н. Торнбалл Д.** Образование зародышей при фазовых превращениях // Успехи физических наук. М.: Metallurgia, 1956. — Т. 1. — С. 360–367.
5. **Кидяров Б.И.** Кинетика образования кристаллов из жидкой фазы. Новосибирск: СО АН СССР, 1979 — 132 с.

6. Нывлт Я. Кристаллизация из растворов. М.: Химия, 1974. — 119 с.
7. Александров В.Д., Фролова С.А. Исследование переохлаждений при кристаллизации сплавов в системе In-Bi // *Материалы науч. конфер. «Стародубовские чтения 2003»*, г. Днепропетровск, 2003. — Т. 1. — С. 164–169.
8. Александров В.Д., Фролова С.А. Влияние термовременной обработки на плавление и кристаллизацию серы. // *Материаловедение*, 2003. — № 10. — С. 44–47.
9. *Свойства элементов*. Справочник. Под ред. М.Е. Дрица. М.: Мет., 1985. — 672 с.
10. Александров В.Д., Петренко В.И. Новый метод термического анализа для исследования кинетики кристаллизации селена // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*, 1990. — Т. 26. — № 10. — С. 2091–2096.
11. Александров В.Д., Фролова С.А. Влияние термовременной обработки жидкой фазы на кристаллизацию сплавов в системе Sn-Bi // *Расплавы*, 2003. — № 3. — С. 14–21.
12. Александров В.Д., Постников В.А. Анализ свободной энергии Гиббса при образовании кристаллов с реальной структурой при кристаллизации переохлажденных расплавов // *Физ. Химия*, 2004. — № 2. — С. 256.
13. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. Киев: АН УССР, 1962. — 660 с.
14. Padmanbhan V.M., Vadava V.S., Navarro Q.O. and ather. Neutron diffractions study of sodium thiosulphate pentahydrate, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ // *Acta Crystallogr.*, 1971. — B-27. — № 2. — P. 253–257.

Ó Александров В.Д., Соболев О.В., 2006

УДК 541.122.2

Куковинец Е.В., Афанасенко Л.Д., Матвиенко В.Г.,
Калиниченко В.П. (ДонНТУ)

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ N-МЕТИЛПИРРОЛИДОН-ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ

Исследованы вязкостные и объемные свойства двухкомпонентной системы N-метилпирро-лидон-этиленгликоль в широком температурном интервале от +20°C до температур, близких к температурам начала кристаллизации растворов, во всей области составов. Получены уравнения для расчета мольных объемов и плотностей во всем интервале составов при температурах -10°C, 0°C, +10°C, +20°C. Сделаны предположения о наличии неспецифических взаимодействий между компонентами системы.

Настоящая работа посвящена изучению объёмных и вязкостных свойств двухкомпонентной системы N-метилпирролидон(НМП)–этиленгликоль(ЭГ). Данные по изученным свойствам представляют интерес, с одной стороны, для анализа характера взаимодействия между N-метилпирролидоном и этиленгликолем, с другой — необходимы для конструктивных и технологических расчетов, в связи с тем, что смеси, составленные из НМП и ЭГ, имеют важное практическое значение как бифункциональный поглотитель ряда компонентов из газовой фазы [1,2].

Исследования плотности и вязкости в системе НМП–ЭГ проводились в интервале температур от 20°C до температур, близких к температурам начала кристаллизации изучаемых бинарных смесей. Значения температур начала кристаллизации рассматриваемых составов были взяты из работы [3].

Определения плотности жидких смесей проводились политермическим методом с помощью установки, схема которой приведена на рис.1. Основной частью установки являлся дилатометр 1, изготовленный из кварцевого стекла.