



**International Conference
on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia
(RTAC-2016)**

**16 – 23 September, 2016
Saint-Petersburg, Russia**

PROCEEDING

Volume II

**Saint-Petersburg
2016**

**International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia
(RTAC-2016) (September 16-23, 2016, St. Petersburg, Russia):
Proceedings – St. Petersburg, SPbPU Publisher, 2016, Vol II – 473p.**

ISBN

© Authors, 2016
© Peter the Great St. Petersburg
Polytechnic University, 2016

Organizers:

**Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the RAS
St. Petersburg University**

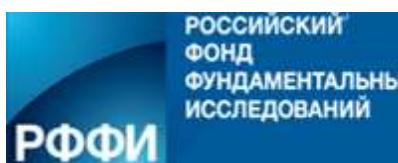


POLYTECH
Peter the Great
St.Petersburg Polytechnic
University



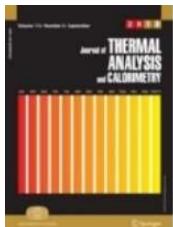
RTAC-2016 supporting organizations:

- Ministry of Education and Science of the Russian Federation
- Russian Foundation for Basic Research
- Federal Agency of Scientific Organisations
- Russian Academy of Sciences
- Mendeleev Russian Chemical Society
- International Confederation on Thermal Analysis and Calorimetry (ICTAC)
- Central and Eastern European Committee for Thermal Analysis and Calorimetry (CEEC-TAC)



Informational support:

- Journal of Thermal Analysis and Calorimetry
- Journal “Ore and metals”
- NPO “Young association of professional metallurgists”



Journal of Thermal Analysis and Calorimetry



Sponsors:

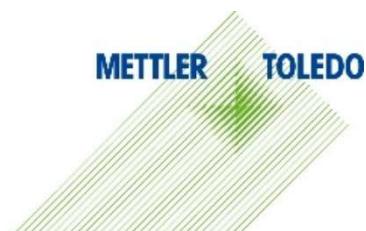
Diamond sponsors:

- TA Instruments
- Interntech



Gold sponsors:

- Mettler Toledo
- Linseis
- LabInstruments



Standard sponsors:

- Perkin Elmer
- DSC consumables



Organizing Committee:

Co-Chairmen:

Academician of RAS, Prof. V.M. Novotortsev
Corresponding member of RAS, Prof. A.I. Rudskoy

Deputy Co-Chairmen:

Prof. K.S. Gavrichev (IGIC RAS)
Prof. V.V. Korablev (SPbPU)

Scientific Secretaries:

Dr. R.V. Starykh (SPbPU)
Dr. S.I. Sinyova (SPbPU)

Members of Organizing Committee:

Prof. V.M. Ievlev (Voronezh SU)	Prof. I.A.Uspenskaya (MSU)
Prof. N.T. Kuznetsov (IGIC RAS)	Prof. B.V. L'vov (SPbSPU)
Prof. V.I. Sergienko (IC FEB RAS)	Prof. A.Yu. Tsivadze (IPCEC RAS)
Prof. O.G. Sinyashin (IOPC KazSC RAS)	Prof. Gh.V. Dobrokhotova (IGIC RAS)
Prof. K. A. Solntsev (IMET RAS)	Prof. V.P. Egunov (SamGASU)
Prof. V.V. Ustinov (IMP UB RAS)	Prof. I.A. Zvereva (SPbSU)
Prof. V.Ya. Shevchenko (ICS RAS)	Prof. A.V. Knyazev (NNSU)
Prof. V.V. Gusarov (SPbSTU)	Prof. A.A. Pimerzin (SamSTU)
Prof. F.V. Grechnikov (SamGAU)	Prof. N.N. Smirnova (NNGU)
Prof. A.V. Lukashin (MSU)	Prof. Yu.V. Sharikov (NMSU "Gorniy")
Prof. V.P. Fedin (IIC SB RAS)	

Members of International Organizing Committee:

Prof. Wim de Klerk (The Netherlands, President ICTAC)
Prof. Andrei Rotaru (Romania, INFPLR, President CEEC-TAC)
Prof. Li-Xian Sun (China, Dalian Institute of Chemical Physics, Counselor of IACT)
Prof. Jaroslav Šesták (Czech Republic, West Bohemian Univ.)
Prof. Herbert Ipser (Austria, Vienna Univ.)
Prof. Pavel Holba (Czech Republic, West Bohemian Univ.)
Prof. Sergey Verevkin (Germany, Rostock Univ.)
Prof. Giuseppe Arena (Italy, Univ. of Catania)
Prof. George Kapta (Hungary, Univ. of Miskolc)
Prof. Olga Fabrichnaya (Germany, Tech. Univ. Bergakademie Frieberg)
Prof. Sergey Volkov (Ukraine, Inst. of Inorg. Chem., NASU)
Dr. Stefano Vecchio Cipriani (Italy, Sapienza Univ. Roma)

Local Organizing Committee:

Dr. R.V. Starykh (SPbPU)
A.L. Smirnova
M.O. Ilatovskaya
K.M. Falin

Contacts of Organizing Committee:

RTAC-2016 Organizing Committee
Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
Polytechnicheskaya str., 29
195251, St. Petersburg, Russia

Alla Smirnova
Tel / fax: +7 (812) 297 20 88
Tel / fax: +7 (812) 552 85 34

E-Mail: org@crtac.com
Website: <http://cRTAC.com>

Conference sections:

1. Thermal analysis and calorimetry of inorganic substances and materials (crystals, glasses, composite materials). The study of phase transitions

Co-chairmen:

Prof. I.A. Zvereva (SPbSU), Prof. L.N.Zelenina (NIIC SB of RAS)

2. Thermal analysis and calorimetry of organic substances and materials (organics, polymers, composites). Complex substances and materials. Phase transformations, including thermal decomposition

Co-chairmen:

Prof. N.N. Smirnova (NNGU), Prof. A.V. Markin (NNGU)

3. Calorimetry of reaction mixtures (dissolution, combustion, chemical reactions, and sorption of gases)

Co-chairmen:

Prof. Yu.V. Sharikov (NMSU "Gorniy"), Prof. A.A. Pimerzin (SamSTU)

4. Applying of thermal analysis methods for research the kinetic of physical and chemical reactions

Chairman:

Dr. A.A. Kossov (CISP)

5. Research of heterogeneous multicomponent equilibria with the use of experimental and calculation methods

Co-chairmen:

Prof. I.A.Uspenskaya (MSU), Prof. O.Fabrichnaya (Germany, TU of Frieberg)

6. Instrumental and methodical support of research in the field of thermal analysis and calorimetry

Co-chairmen:

Prof. K.S. Gavrichev (IGIC RAS), Prof. Gh.V. Dobrokhotova (IGIC RAS)

7. Young Researchers Conference-School "Modern trends in thermal analysis and calorimetry" (for participants under 30 years of age)

Co-chairmen:

Prof. K.S. Gavrichev (IGIC RAS), Dr. S.I.Sinyova, Dr.M.A. Varfolomeev (KFU)

To Participants of International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia (RTAC-16)

On behalf of the Organizing Committee, we welcome all participants of the XV International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry.

The thermal analysis is one of the basic methods of materials research. Its role in studying various materials and processes of their production, treatment, maintenance, and storage is crucial. Thermoanalytical methods have been used for a long time, and they are of utmost importance nowadays due to their versatility and high information value. A significant progress in development of quantitative methods of thermal effects measurement has led to creation of calorimetry.

Today, like three years ago, the St. Petersburg Polytechnic University hosts the XV International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia that opens doors to so many Russian and foreign scientists interested in presenting and discussing new scientific results. We believe that this event will provide the grounds for new joint projects, interesting talks, and friendly relationships. This time over 550 participants have registered on the Conference website!

The Scientific Program offers a wide range of topics and includes both plenary lectures of leading scientists from different countries and oral and poster presentations in five sections, as well as scientific school for young researchers. During the Conference, participants can view novel solutions offered by key thermal equipment manufacturers.

We wish all participants of the Conference successful work, interesting meetings and a pleasant stay in St. Petersburg.

Co-chairmen of RTAC-2016

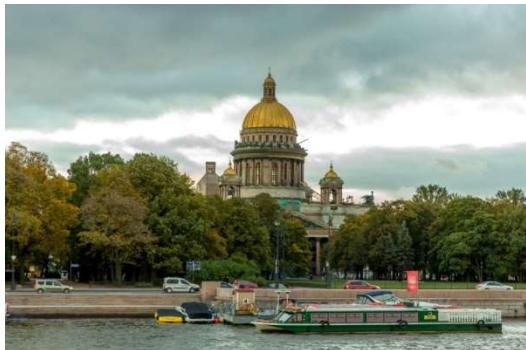


Academician of RAS V.M. Novotortsev



Corr. member of RAS A.I. Rudskoy

Venue:
St. Petersburg, Russia



Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University
(Polytechnicheskaya str., 29)



Main building, White hall



CONTENTS VOL. 2

SECTION 3: CALORIMETRY OF REACTION MIXTURES.....	18
ORAL PRESENTATIONS	19
Anikina E.Yu. Hydrogenation of substoichiometric Laves phase on the base TiMn ₂ : process and structure	19
Kondrat'ev Yu.V. Calorimetric titrations with the continuous titrant addition as investigating method of the solvation processes in non-aqueous solutions.	22
Korobkov D. Application of calorimetry for wettability evaluation of porous media	25
Krasnova I.S. Thermal effects of thermal decomposition of lithium, potassium and strontium amidoboranes by drop-calorimetry method.....	28
Lazarev V.M. Features of methods for determining the enthalpy of dissolution in molten refractory compounds of rare earth elements	30
Letyanina I.A. Excess molar enthalpies of binary and ternary systems of <i>n</i> -propanol, acetic acid, <i>n</i> -propyl acetate and water	33
Oleinik K.I. Calorimetry of Alloy Mixing in the Cu- Sn System.....	36
Rakipov I.T. Thermal study of intermolecular interactions of model fragments of peptides and proteins with non-electrolytes and electrolytes.....	40
Sharikov F.Yu. Application of calvet calorimetry for selecting reactor kind and searching an optimal technological mode for an industrial reactor of oligomeric cyclic carbonates production.....	42
Solomonov B.N. New aspects in the thermochemistry of phase transitions	46
Tiflova L.A. Calorimetric study of some complex phosphates of ammonium and transition elements.....	48
POSTER PRESENTATIONS	51
Abbasov A.D. The microcalorimetric study of the sorption of copper (II), zinc, cadmium and lead (II) ions by iminodiacetic polyampholytes Amberlite IRC 748 and Diaion CR 11.....	51
Batov D.V. Thermochemistry of microemulsions formation from a pure components and microemulsification of oil and water.....	55
Batov D.V. Thermochemistry of dissolution and molecular interactions in aqueous solutions of <i>N</i> -tetraalkylated bicyclic bisureas of the octane series (glycolurils): H/D solvent isotope effects	57
Berdonosova E.A. The calorimetric investigation of the hydrogen interaction with nanocrystalline TiFe	61

Buzyurov A.V. Fusion and solvation enthalpies of substituted aromatic compounds: estimation of sublimation enthalpies at 298.15 K.....	64
Glukhan E.N. Thermodynamic aspects of the interaction of isobutanol and 2-ethyl-1-hexanol with aqueous solution of potassium hydroxide.....	67
Gridchin S.N. Thermodynamic parameters of formation reactions for binary and ternary complexes of some amino acids and dipeptides with cobalt(II), nickel(II), copper(II) and zinc(II) ions.....	70
Khachatrian A.A. Thermodynamics of intermolecular interaction of organic solutes in ionic liquids	72
Khachatrian A.A. The dipole moment influence on the enthalpy of solvation of organic compounds in ionic liquids: additivity of group contributions	75
Kondrat'ev Yu.V. Calorimetric titrations with the continuous titrant addition as investigating method of the solvation processes in non-aqueous solutions	77
Kukushkin S.A. The study of carbon oxidation methods complex thermal analysis	80
Kustov A.V. Thermodynamics of solution of L-tryptophan and dioxidine in water.....	84
Kustov A.V. Solvation of photosensitizers developed on a chlorophyll platform in the water/1-octanol biphasic system.....	86
Lempert D.B. Experimental determination of the standard enthalpies of formation of 1,2,5-oxadiazole, 1-H-pyrazole and 1,3,5-triazine derivatives	89
Lukyanova V.A. The standart enthalpy of L-tryptophane formation	93
Mezhevoi I.N. Thermochemical characteristics of interaction of some amino acids and dipeptide with sodium dodecyl sulfate in aqueous solutions.....	95
Nagrimanov R.N. Solvation enthalpy and fusion enthalpy as a source of information on the enthalpies of sublimation of benzoic acids and phenols at 298.15 K	98
Novikov A.N. Ionic molecular interactions in the systems of electrolyt - N-Methylpyrrolidone – water at 298.15 K according to calorimetry data.....	99
Novikov A.N. Heat capacity of ternary electrolyte solutions in N-Methylpyrrolidone at 298,15 K	103
Siyakhov S.M. Dependens of thermal conductivity of solutions of the system of sunflower oil and N-hexane on temperature and pressure.....	105
EXTRAMURAL PRESENTATIONS.....	109
Bogdanovich N.I assessment hydrophilicly – oleophilicly characteristics of coal of thermochemical activation of wood on adsorptive and thermodynamic properties	109
Chamanova M.Ch. Temperature and enthalpy inter metallic compound smelting system Fl-Ln cjmposition AlLn, AlLn ₂ and A ₂ ILn (Ln – lanthanides).....	112
Fadeeva Y.A. Thermochemical investigation of the solutions of phosphonic and methylphosphonic acids in water and N,N-dimethylformamide	115

Grazhdan K.V. Entalpies of the compltx formation of copper (II) with nicotinate ion in water – dimethylsulfoxid solutions	118
Isaeva V.A. Water – DSMO solvent influence on the enthalpies of glycine resolvation and protolytic equilibria	122
Kasenov B.K. Calorimetric study of heat capacity of zincate-manganite $\text{LaNa}_2\text{ZnMnO}_5$...	125
Kuzmina E.V. Study of thermal processes in lithium-sulphur batteries by electrochemical calorimetry.....	127
Manin N. G. Thermodynamic solution of MgCl_2 in N-methylacetamide.....	131
Ostroushko A.A. Integrated thermal analysis of pyrolytic processes during synthesis of complex oxide materials combined with measurement of charges, generated in precursor.	134
Ovchinnikov V.V. Heat of combustion and formation of adenine-, thymine-, guanine- and cytosine-phosphadesoxyriboses.....	136
Smirnov V.I. Thermochemistry of L-proline dissolution in aqueous solutions of alcohols at $T=298.15 \text{ K}$	138
Titova A.G. The study of intermolecular interactions in aqueous solutions of alkanolamines on the basis of calorimetric data	140
SECTION 4: APPLYING OF THERMAL ANALYSIS METHODS FOR RESEARCH THE KINETIC OF PHYSICAL AND CHEMICAL REACTIONS.....	144
ORAL PRESENTATIONS	145
Baranovskiy N. V. Mathematic modelling for phisical and chemical processes during ignition of a coniferous tree by a cloud-to-ground lightning discharge	145
Barbov A.V. Thermal analysis of palladium adsorbents as catalysts for liquid-phase hydrogenation	148
Belokhvostov V. Study of curing kinetics of curing of single-component epoxy resin with high physical-chemical parameters	152
Borodina K.A. Thermal analysis of reaction producing $\text{K}_x \text{TiO}_2$	155
Evgrafov O.V. Discrete differential thermal analysis of the heating kinetics limestone mixed	159
Fedorov V.E. Thermal decomposition of $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$; the evident dependence of the chemical transformation on the heating rate.....	162
Fernandez-Lopez M. Kinetic study of the gasification process with CO_2 of two manure samples through thermogravimetric analysis	165
Khaskov M.A. The expansion of Time-Temperature-Transformation diagrams with regarding of thermophysical properties of components for optimization of polymer matrix composites curing.....	168
Khudyakova G.I. The kinetics of the coke anthracite conversion in isothermal and non-isothermal conditions.....	171

Kozlov A.N. The kinetics of thermal decomposition of wood and charcoal in dynamic conditions.....	174
Kruglyakova L.A. Thermal decomposition of substituted 3-nitro-1,2,4-triazole1-yl-dinitromethane under non-isothermal conditions	177
Kuzina A.F.Calorimetry cement pastes with different ORP of mixing water	181
Muravyev N.V. Determination of the kinetic parameters for superimposed exo- and endothermal reactions	185
Povarov V.G. Influence of the composition of the reaction mixture on the initial rate of solid state reaction	187
Rodin A.V. Oxidation processes of organic sorbent in nitric acid solutions	190
Ryzhov I.S. The study of thermal decomposition kinetics of polyethylenemodified by nanoparticles of aluminium, copper and iron	193
Sazanov Yu. N. Use of formal kinetics in thermal analysis of macromolecular compounds	196
Slyusarskiy K.V. Particle size distribution data application to coal gasification kinetics in CO ₂	199
Stoporev A.S. Construction of the spectrum of impurity particles nucleation activity according to thermal analysis of emulsions	203
Wang M.C. Crystallization kinetic of $x\text{ZrO}_2-(1-x)\text{SiO}_2(0.6 \leq x \leq 0.8)$ precursor powder	207
POSTER PRESENTATIONS.....	209
Kolesnikova N.N. Investigation of polyisoprene rubber vulcanization by differential scanning calorimetry.....	209
Kossoy A. Methodical aspects of applying DSC experiment for the study of reaction kinetics.	213
Melkomukova O. G. Termal analysis of the process of solid-phase recjver of ilmenite concentrate	217
Mirsaidov U.M. Thermal stability and thermodynamic characteristics of complex hydrides rare-earth metals	219
Nepomiluev A.M. Glass transition and crystallization kinetics of NaF-ZnSO ₄ glasses	221
Oliveira A.P.N. Surface crystallization in a LZS glass.....	225
Shilyaeva Yu.I. Investigation of the kinetics of the solid-state interaction in multilayer Ni/Al system	228
Simonov M.N. Investigation of ethanol dry reforming into syngas over perovskite-based catalysts.....	231
Vasina Y.A. Kinetics of solid phase of thermal conversion of L- α -amino acid in evacuated sistem	233

EXTRAMURAL PRESENTATIONS	237
Blokhina I.A. Thermal analysis in the investigation of the kinetics of TiB ₂ powders carbotermal synthesis	237
Nasrulloev Kh. Kinetics process of thermal decomposition for complex potassium aluminum and binary hydrides	241
SECTION 5: RESEARCH OF HETEROGENEOUS MULTICOMPONENT EQUILIBRIA WITH THE USE OF EXPERIMENTAL AND CALCULATION METHODS	244
ORAL PRESENTATIONS	245
Burchakov A.V. Phase complex of the quaternary reciprocal system Li,K F,I,CrO ₄	245
Fabrichnaya O.B. Phase equilibria investigations in the ZrO ₂ -MgO-TiO ₂ system	247
Ilatovskaia M.O. Experimental investigation and thermodynamic description of the Ti-Al-O and ZrO ₂ -TiO ₂ -Al ₂ O ₃ systems	250
Khvan A.V. Experimental study and thermodynamic modeling of the Mn-Al-C system....	254
Kirsanov A.S. Study of phase equilibria in the four mutual system Na, K, Cs F, Br	258
Kulikov V.D. Specific behavior of a mixture dew-bubble curve curvature in the vicinity of liquid-vapor critical point	260
Kuznetsov V.N. Some polythermal sections of the Au-Pd-Sn and Cu-Pd-Sn ternaries – experimental studies and calphad modeling	263
Nesmeyev D.D. Eutectics in heterogeneous systems of high-melting carbides and borides	265
Orlov N.K. Thermal analysis study of phase transformation in the CaNaPO ₄ -CaKPO ₄ system	269
Samsonov V.M. Thermal analysis and calorimetry in atomistic simulation of phase transitions in nanoparticles	272
Sinyova S.I. Construction of liquidus surface projection of Fe-Sn-S system with the use of experimental methods.....	275
Starykh R.V. Phase diagrams construction of Fe-Ni-Co, Ni-Co-Cu, Cu-Ni-Fe и Cu-Co-Fe systems	279
Trofimov E.A. The study of phase equilibria in the ferrite containing oxide systems	283
Tsvetov N.S. Application of the thermochemical data for the vapor-liquid equilibrium calculations for the systems containing n-propanol, acetic acid, n-propyl acetate and water	286
Yazhenskikh E. Experimental studies and thermodynamic modelling of the systems Alk ₂ O-P ₂ O ₅ (Alk=Na, K)	288
Zelenina L.N. Thermodynamic investigation of phase equilibria in the systems <i>LnSe</i> _{2-δ} – <i>LnSe</i> _{1.5} (<i>Ln</i> = La–Nd, Sm, Gd, Dy, Ho).....	292
POSTER PRESENTATIONS	295

Asadov S.M. Phase equilibria and physical-technical properties of gallium sulphide-based crystals	295
Belova E.V. Phase diagram of the water - zinc methanesulfonate system	296
Bezgomonova E.I. Isochoric heat capacity and phase diagram of water-hydrocarbon mixture of n-hexane+water	298
Glukhan E.N. Comparative thermodynamic analysis of the influence of biodiesel and traditional diesel fuel on thermotropic properties of 1,2-dipalmitoyl -l- phosphatidylcholine	301
Ibavov N.V. Effect of polar component in the n-heptane-water system on the configuration of phase diagram.....	304
Ilatovskaia M.O. Measurements accuracy at experimental phase diagram construction.....	307
Klueva A. A. Phase equilibria in the Water – Ammonium Methanesulfonate system.....	310
Korzun I.V. thermal analysis of carbonate melts thickened with aluminum oxide	313
Kosova D.A. Phase equilibria in the Water – Sodium Methanesulfonate and Water – Potassium Methanesulfonate systems.....	315
Ragina M. S.Phase equilibrium of the NaF-KF-CsF-CsCl stable tetrahedron of the Na,K,Cs F,Cl four-component reciprocal system	318
Soliev L. Solubility isotherms and phase equiliria in the system Na,Ca//SO ₄ , CO ₃ -H ₂ O at 0 and 250 ^С	322
Stoporev A.S. New data on the phase diagram of the Cu-Fe-S system, obtained by means of directional solidification of the melt and DTA	325
Yazhenskikh E. Sulfide Database: The assessment of the system Ca-Cr-Cu-Fe-Mg-Mn-S	328
EXTRAMURAL PRESENTATIONS.....	331
Grigoriev M.V. Solidus-liquid part of the system Cu ₂ S–EuGdCuS ₃	331
Gubanova T.V. Ternary reciprocal systems Li, Na Br, CrO ₄	334
Kholzakov A.V. Changing in the composition of surface layers of binary alloys nickel based by XPS	337
Kopylov N.I. Thermal analysis systems modeling pyroprocesses of extraction of heavy non-ferrous and precious metals from natural raw materials.....	339
Kopylov N.I. Thermal analysis of systems with retrograde boiling	343
Polikhronidi N.G. Definition of internal pressure of liquids from the calorimetric measurements.....	346
Proskurina E.U. T-x-y projection of the phase diagram of Sn-As-P	350
Ruseikina A.V. The surface of the liquidus in the system Cu ₂ S-Gd ₂ S ₃ -EuS	353
Shchurova M.A. The investigation of Cu _{1.99} Se-Bi ₂ Se ₃ system by differential scanning calorimetry (DSC) in the solid solution areas.....	357

Vorob'eva V.P. Correction of Sections of Ge-Au-{Ag, Sb, Sn} T-x-y diagrams	361
Zelenaya A.E. 4D computer model of T-X-Y-Z diagram Na MoO ₄ ,WO ₄ ,CrO ₄ ,SO ₄	364
SECTION 6: INSTRUMENTAL AND METHODICAL SUPPORT OF RESEARCH IN THE FIELD OF THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY	368
ORAL PRESENTATIONS	369
Cherepanov V.I. Metrological assurance of measurement in the field of thermal analysis and calorimetry.....	369
Doroshko G.P. Thermograph complex for analysis of interphase structure material.....	372
Egunov V.P. Optimization hardware solutions DTA	376
Gavrilova D.I. TAM Air isothermal calorimeter utilization at characterization of coals low-temperature oxidation.....	379
Kozlova Yu. P. Calorimetric Method for Determining the Activity of a Neutrino Source Based on ⁵¹ Cr.....	383
POSTER PRESENTATIONS	387
Cherepanov V.I. The use of reference materials for thermophysical properties in the field of thermal analysis and calorimetry	387
Georgiu I.F. High temperature corundum melting pot for thermal analysis	389
Gradov O.V. Real time complexation of XNA thermocycling and differential scanning calorimetry-on-a-chip as a novel tool for modeling and analysis of templated synthesis or self-assembly of the proto-genetic code	392
Gradov O.V. Application of the angular descriptors and radiation patterns in high frequency and microwave thermal analysis of anisotropic heterogeneous structures on a chip	396
Korchagina E.N. The Standard calorimeter system for measurements of the associated petroleum gas calorific value.....	400
Nazarevich D.A. Methods of experimental study of isochoric heat capacity and PVT properties of liquids and gases.....	404
Oleinik K.I. Computational correction of the heat calibration in mixing enthalphy measurements by drop calorimetry.....	406
Šesták J. Evaluation of the professional worth of scientific papers, their citation responding and the publication authority of Journal of Thermal Analysis and Calorimetry	410
Šesták J. New book on thermophysical research of materials in the Springer series	411
Slobodov A.A. The correctness ensuring of saturated vapor pressure determination on the basis of evaporation rate measurements in a wide temoerature range by thermogravimetric analysis method	412
Streltsov D.R. Study of <i>p</i> -Xylylene Polymerization Kinetics Using <i>in situ</i> DSC in Vacuum	416

Ugolkov V.L. Compacting of samples for STA and dilatometry as a method of increasing the sensitivity and informative case studies on the study of solid-phase process upon receipt YAG and effective ceramic matrixes to immobilize the radioactive waste.....	420
Vasarenko I.V. New bomb isoperibol calorimeter bIK 100 with a high degree of thermal insulation.....	424
EXTRAMURAL PRESENTATIONS.....	428
Lotov V.A. Using differential microcalorimeter new design with heat dissipation study in dispersed systems.....	428
SECTION 7: YOUNG RESEARCHERS CONFERENCE-SCHOOL "MODERN TRENDS IN THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY"	432
ORAL PRESENTATIONS.....	433
Barabashko M.S. Studies of heat capacity of 1D chains of Xe, N ₂ and CH ₄ by using adiabatic calorimeter	433
Brazhnikov M.P. Experimental investigation of aluminum, iron and titanium influence on thermal STABILITY OF glass-containing borosilicate materials	435
Chipkin P.I. Comparison of the thermal stability of Al-, Ce- and Zr-containing gels synthesized by sol-gel technique, using N,N-dimethyloctylamine and acetylacetone	438
Emelianov D.A. Thermal analysis study of pyrolysis and oxidation of kerogen by simultaneous methods of thermogravimetry and FTIR-spectroscopy	441
Firsin A.A. The application features of temperature-modulated differential scanning calorimetry in the study of petroleum disperse systems	444
Gosteva A.N. Thermal decomposition of double complex salts some of first transition series metals	446
Kayl N.L. The thermal analysis of NH ₃ BH ₃ -based hydrogen-generating materials.....	450
Makeenko A. The study of phase transitions in the process of synthesis of complex oxide with garnet structure Y ₃ Al ₅ O ₁₂ from aqueous solution of nitrates of yttrium and aluminum	454
Medyankina I.S. Investigation of fluorination reactions of technogenic wastes by methods of DTA, XRD, IR spectroscopy	456
Orlova M.P. The effect of aluminum powders dispersion on their oxidation and kinetic characteristics.....	459
POSTER PRESENTATIONS.....	462
Maslenikova L. S. Thermal analysis of reactions of cesium compounds during carbonate voloxidation process	462
Musin T.R. Thermal analysis and kinetic parameters of hydrolized lignin pyrolysis	465
Trunova V.V. Mass Spectrometry Detector Calibration for Semiquantitative Determination of Gaseous Thermolysis Products.....	467

SECTION 3:
CALORIMETRY OF REACTION MIXTURES

ORAL PRESENTATIONS

ANIKINA E.YU. HYDROGENATION OF SUBSTOICHIOMETRIC LAVES PHASE ON THE BASE TIMN₂: PROCESS AND STRUCTURE

Anikina E.Yu., S.A.Lushnikov S.A., Agafonov S.S., Verbetsky V.N.

Moscow, Russia, Moscow State University, helena-anikina@yandex.ru

In the present work the hydrogen interaction with $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.2}V_{0.1}$ and $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.3}V_{0.5}$ with hexagonal structure C14 type ($MgZn_2$) phase Laves was studied by means of calorimetric method, the structure of intermetallic compounds was studies by X-ray powder diffraction and neutron powder diffraction analysis. The correlation between structure and collected calorimetric measurements was presented.

ГИДРИРОВАНИЕ СУБСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ФАЗ ЛАВЕСА НА ОСНОВЕ TIMN₂: ПРОЦЕСС И СТРУКТУРА

Аникина Е.Ю., С.А. Лушников С.А., Агафонов С.С., В.Н. Вербецкий В.Н.

Россия, Москва, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
helena-anikina@yandex.ru

В работе исследуется взаимодействие с водородом $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.2}V_{0.1}$ и $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.3}V_{0.5}$ с гексагональной структурой типа C14 ($MgZn_2$) фазы Лавеса калориметрическим методом, представлено исследование структуры интерметаллических соединений рентгенографическим и нейтронографическим методами. Проводится корреляция между структурой и полученными калориметрическими данными.

Интерметаллические соединения (ИМС) AB_2 , имеющие гексагональную структуру C14 фаз Лавеса, на основе Ti-Mn многокомпонентных сплавов, образованных частичным замещением другими переходными металлами такими, как цирконий или гафний для титана и ванадий, хром, железо, кобальт, никель, медь для марганца, являются перспективными материалами для использования их в водородной энергетике. Некоторые из этих соединений обладают большой водородоемкостью и хорошей циклируемостью, которые необходимы для использования водорода в тепловых насосах, хранилищах водород и т.д.

Ранее было установлено, что бинарная система $Ti\text{-}Mn_x$ с гексагональной структурой типа C14 ($MgZn_2$) фазы Лавеса может существовать в широкой области нестехиометрического состава от $x=1.25$ до $x=2.0$. В нашей лаборатории мы проводим исследования термодинамических свойств системы общей формулой $(Ti,Zr)\text{-}Mn\text{-}V\text{-}H_2$, калориметрическим методом, используя для этого калориметр типа Тиана-Кальве ДАК-12 (разработка и изготовление СКБ ИОХ АН СССР), соединенного с волюметрической установкой для дозированной подачи водорода, что позволяет нам одновременно строить Р-С изотермы ($C=N$ /ИМС, то есть количество атомов водорода, приходящихся на формульную единицу ИМС, в данном конкретном случае на AB_2) и проводить непосредственное измерение тепловых эффектов реакции взаимодействия водорода с исследуемым ИМС. Эта установка была разработана в лаборатории энергоемких и катализитических веществ на кафедре химической технологии и новых материалов Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова. Калориметр работает в диапазоне

температур от 50 до 400°C. Две идентичные калориметрические ячейки из нержавеющей стали, разработанные для проведения в них реакции взаимодействия водорода с веществом, соединены с установкой Сиверта. Результаты проведенных ранее исследований представлены в работах [1-6]. С более подробным описанием методики проведения калориметрических исследований можно ознакомиться в работах [1, 7]. Анализ полученных изотерм ΔH -C (ΔH - парциальная молярная энталпия реакции водорода с ИМС) выявил интересную закономерность, заключающуюся в том, что в этих системах при различных температурах эксперимента возможно образование одной или двух гидридных фаз. Кроме того мы установили, что в системах $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.3}V_{0.5}-H_2$ и $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.3}V_{0.5}-H_2$ существуют обратные зависимости ΔH дес.-C, а именно, для системы $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.3}V_{0.5}-H_2$ значения энталпии реакции десорбции водорода из гидридной фазы увеличиваются с ростом концентрации водорода в ИМС, и наоборот. Для системы $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.3}V_{0.5}-H_2$ значения энталпии уменьшаются с ростом концентрации водорода. Мы предположили, что возможной причиной этого различия может быть различие в огранке тетраэдрических междуузлий, которые занимают атомы водорода.

Объектами исследования настоящей работы мы выбрали соединения нестехиометрического состава $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.2}V_{0.1}$ и $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.3}V_{0.5}$ с гексагональной структурой типа C14 ($MgZn_2$) фазы Лавеса. Рентгенографические исследования исследуемых ИМС были проведены на дифрактометре «ДРОН-2» ($Cu K\alpha$ -излучение, Ni-фильтр), нейтронографические исследования были выполнены на дифрактометре ДИСК в Курчатовском институте. Калориметрические исследования были проведены на дифференциальном калориметре типа Тиана-Кальве (ДАК-12), в области температур от 60 до 150°C и давлении водорода до 50 атм. В своей работе мы попытались провести корреляцию между результатами, полученными методами структурных анализов и калориметрии. В таблице 1 представлены результаты нейтронографических исследований исходных сплавов, а на рисунках 1а и 1б представлены результаты калориметрических исследований.

Таблица 1. Параметры нейтронной дифракции сплавов

Atoms	Site	Occupancy	x	y	z
№1 $Ti_{0.87}Zr_{0.12}(Ti,Mn)_{1.87}V_{0.13}$					
Ti1	<i>4f</i>	0.87(1)	0.333	0.666	0.056(1)
Zr	<i>4f</i>	0.12(2)	0.333	0.666	0.060(2)
V	<i>2a</i>	0.13(1)	0	0	0
(Ti,Mn)1	<i>2a</i>	0.86(2)	0	0	0
(Ti,Mn)2	<i>6h</i>	1.00(2)	0.827(1)	0.165(2)	0.25
$R_p=11.8\%, R_w=8.8\%, R_b=13.9\%$					
№2 $Ti_{0.86}Zr_{0.11}(Ti,Mn)_{1.51}V_{0.49}$					
Ti1	<i>4f</i>	0.86(1)	0.333	0.666	0.059(2)
Zr	<i>4f</i>	0.11(1)	0.333	0.666	0.062(1)
V	<i>2a</i>	0.49(2)	0	0	0
(Ti,Mn)1	<i>2a</i>	0.51(2)	0	0	0
(Ti,Mn)2	<i>6h</i>	1.00(2)	0.826(2)	0.166(1)	0.25
$R_p=12.6\%, R_w=7.8\%, R_b=11.3\%$					

Нами была установлена корреляция между результатами калориметрических и структурных исследований. Однако нам необходимо провести нейтронографические или рентгенографические исследования *in situ* при повышенной температуре и в атмосфере водорода.

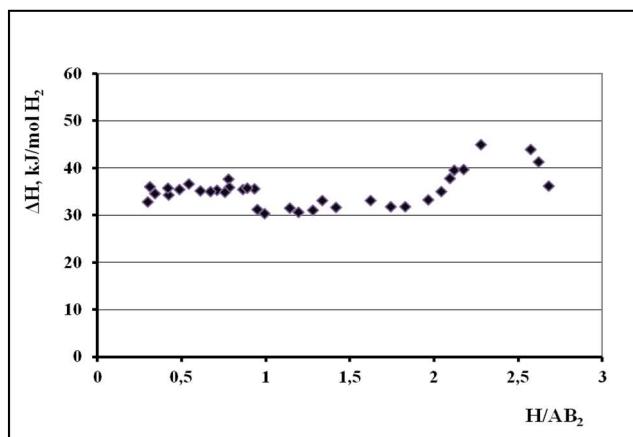


Рисунок 1а. Зависимость значения энталпии десорбции от концентрации водорода в $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.2}V_{0.1}$ при 116°C

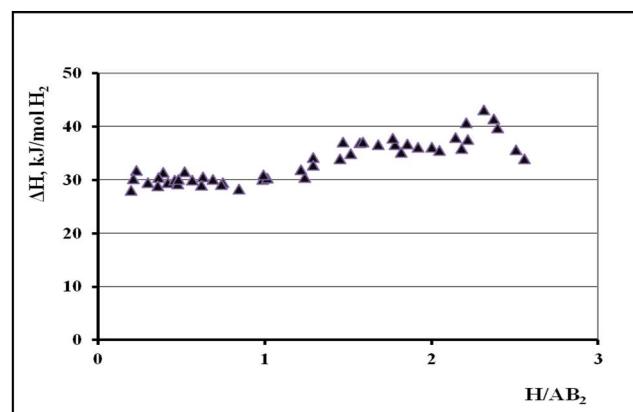


Рисунок 1б. Зависимость значения энталпии десорбции от концентрации водорода в $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.3}V_{0.5}$ при 82°C

- [1] Anikina EYu, Verbetsky VN. Calorimetric investigation of the hydrogen interaction with $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.1}V_{0.1}$. J. Alloys Compd 2002; 330-332: 45-47.
- [2] Anikina EYu, Verbetsky VN. Calorimetric investigation of hydrogen interaction with $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.3}V_{0.5}$. Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials. T.N. Veziroglu et al. (eds.) 2004: 539 – 546
- [3] Anikina EYu, Verbetsky VN. Investigation of the hydrogen interaction with $Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.3}V_{0.5}$. Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials. T.N. Veziroglu et al. (eds.) 2007, Springer pp. 443-450.
- [4] Anikina EYu, Gerasimova EV, Verbetsky VN. Calorimetric investigation of hydrogen interaction with $ZrMn_2$. Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials T.N. Veziroglu et al. (eds.) 2007, Springer pp. 347 – 356.
- [5] Anikina EYu, Verbetsky VN. Investigation of $ZrMn_{2+x} - H_2$ by means of calorimetric method. J. Alloys Compd 2007; 446 – 447; 443 - 446
- [6] Anikina EYu. Peculiarities of hydrogen interaction with intermetallic compounds AB_2 . B.Baranowski et al. (eds.) Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems. Springer Science + Business Media B.V. 2008, pp.533-542.

[7] Аникина ЕЮ, Вербецкий ВН, Савченко АГ, Менущенков ВП, Щетинин ИВ.
Исследование взаимодействия водорода с магнитными материалами типа Nd-Fe-B методом
калориметрии. Материаловедение 2015, 11; 3–8.

KONDRAT'EV YU.V. CALORIMETRIC TITRATIONS WITH THE CONTINUOUS TITRANT ADDITION AS INVESTIGATING METHOD OF THE SOLVATION PROCESSES IN NON-AQUEOUS SOLUTIONS.

Egorova N.V., Krapivin M.A., Kondrat'ev Yu.V., Sukhodolov N.G., Khripun V.D.
Russia, Saint-Petersburg, Saint-Petersburg State University, y.khripun@spbu.ru

The thermodynamic characteristics of the sequential coordination of two various donors molecules to $Mo_2(CF_3COO)_4$ were determined by the colorimetric titration with continuous titrant addition method. The influence of the coordination type of donor ligands to the cluster core on process enthalpy is shown. The constants of the donor- acceptor interaction are calculated.

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ТИТРОВАНИЕ С НЕПРЕРЫВНЫМ ВВОДОМ ТИТРАНТА КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ СОЛЬВАТАЦИИ В НЕВОДНЫХ РАСТВОРАХ

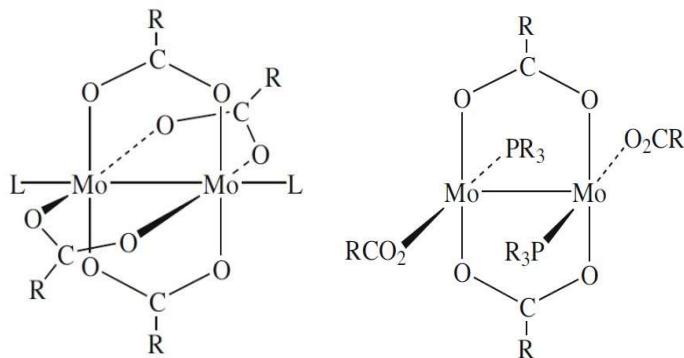
Егорова Н.В., Крапивин М.А., Кондратьев Ю.В., Суходолов Н.Г., Хрипун В.Д.
Россия, Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский государственный университет,
y.khripun@spbu.ru

Методом калориметрического титрования с непрерывным вводом титранта определены термодинамические характеристики последовательного присоединения двух молекул различных доноров к $Mo_2(CF_3COO)_4$. Показано влияние типа координации донорного лиганда к кластерному каркасу на величину энталпий присоединения. Рассчитаны константы донорно-акцепторного взаимодействия.

При взаимодействии доноров с тетракарбоксилатами молибдена, лиганд может присоединяться либо в аксиальное положение с увеличением координационного числа молибдена, либо в экваториальное положение, разрывая хелатные связи молибден – карбоксилат. В первом случае неподеленная пара донора занимает разрыхляющие орбитали связи молибден-молибден, во втором – затрагиваются $d(x^2-y^2)$ орбитали атомов молибдена, не понижая порядка связи металл-металл.

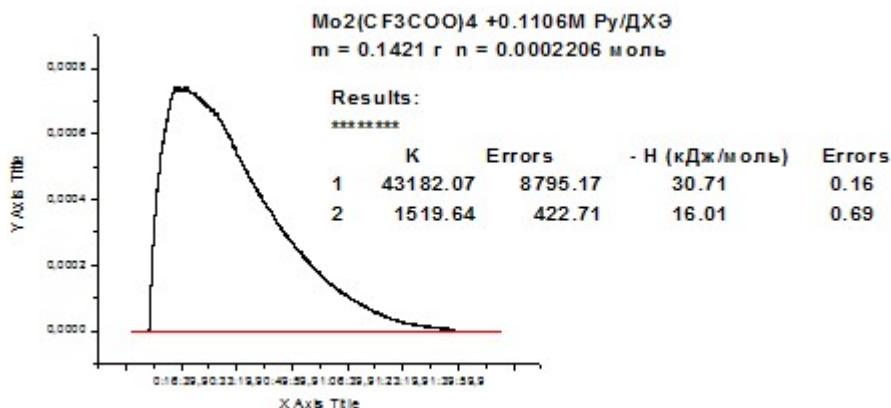
Какой из двух вариантов реализуется на практике зависит от донорной силы (DN) и стерических размеров донора. Доноры слабые, неспособные разорвать хелатную карбоксильную связь, заполняют разрыхляющие молекулярные орбитали биядерного фрагмента Mo=Mo и занимают аксиальное положение в комплексе. Напротив, сильные доноры, способные разорвать хелатную связь, замещают кислород карбоксилата и образуют экваториальные комплексы.

Для проверки этой точки зрения выполнено исследование донорно-акцепторного взаимодействия тетракистрифторацетата димолибдена(II) с азот-содержащими (ацетонитрил DN = 14.1, пиридин DN = 33.1) и кислород-содержащими донорами (ДМФА DN = 26.6, DMAA DN = 27.8, DMSO DN = 29.8, ГМФТА DN = 38.8) в растворе 1,2 – дихлорэтана методом калориметрического титрования с непрерывным вводом титранта.



Структуры аксиального (слева) и экваториального (справа) аддуктов

В качестве примера приведена кривая калориметрического титрования $\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4$ с непрерывным вводом раствора пиридина в дихлорэтане.



Обработка кривых титрования производилась с помощью программы, разработанной для реакций с последовательным образованием комплексов состава 1:1 и 1:2.

Результаты исследования представлены в табл.1.

Таблица 1. Энталпия и константы равновесия ступенчатого образования аддуктов тетракистрифторацетата димолибдена(II) состава 1:1 и 1:2 в растворе ДХЭ.

Донор (DN)	$-\Delta(1) \text{H}^0_{298}$ (кДж/моль)	$-\Delta(2) \text{H}^0_{298}$ (кДж/моль)	K(1)	K(2)
ГМФТА (38.8)	38.0 ± 0.2	$30.9 \pm -.6$	1.4×10^6	3.7×10^5
Py (33.1)	30 ± 1	18 ± 2	4.4×10^4	1.8×10^2
DMSO (29.8)	26 ± 1	12 ± 2	1.4×10^4	5.5×10^2
DMAA (27.8)	21 ± 1	15 ± 2	1.6×10^3	1.2×10^2
DMFA (26.60)	24 ± 1	12 ± 2	1.9×10^3 ⁽⁴⁾	$7.1 \times 10^{2(3)}$
AN (14.1)	9 ± 1	-4 ± 1	3.9×10	(5)

Данные получены усреднением результатов не менее 3 и более опытов.

Из данных следует, что $\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4$, как акцептор, существенно слабее SbCl_5 - стандартного акцептора шкалы Гутмана. Далее, изменение энталпий $\Delta H(1)$ и $\Delta H(2)$ от

природы донора в основном происходит симбатно с изменением донорного числа (DN) ГМФТА, Py, DMSO, AN.

Во всех случаях, кроме взаимодействия с ГМФТА, имеет место заметная разница между энталпиями присоединения первой и второй молекул донора к комплексу в растворе ДХЭ. Присоединение второй молекулы донора происходит с заметно меньшим энталпийным эффектом. Можно предположить, что большое различие в энталпии присоединения первой и второй молекул доноров Py, DMSO, DMAA, DMFA и AN связано с последовательным заселением разрыхляющих d=d орбиталей, что способствует ослаблению второй связи. Во всех этих случаях молекулы доноров занимают аксиальное положение в аддукте. В случае ГМФТА близость энталпий присоединения первой и второй молекул донора связана с тем, что происходит замена электронных пар на близких по энергии связывающих орбиталях. Молекулы ГМФТА координируются в экваториальном положении.

На основе полученных экспериментальных значений констант равновесия и энталпий были вычислены изменения свободной энергии ΔG^0 и энтропии ΔS^0_{298} (табл.2) реакций образования аддуктов тетракистрифторацетатом димолибдена(II) состава 1:1 и 1:2.

Таблица 2/ Изменение свободной энергии Гиббса (ΔG^0_{298}) и энтропии (ΔS^0_{298}) образования аддуктов тетракистрифторацетата димолибдена(II) состава 1:1 и 1:2 в растворе ДХЭ.

Донор	$-\Delta(1) G^0$ (кДж/моль)	$-\Delta(2) G^0_{298}$ (кДж/моль)	$\Delta(1)S^0_{298}$ (Дж/К·моль)	$\Delta(2)S^0_{298}$ (Дж/К·моль)
ГМФТА	29.3±1.1	20.3±1.2	-16±4	-14±4
Py	26±1	13±1.0	-6±1	-3±2
DMSO	24±1	15±1	-7±1	-6±2
DMAA	18±1	12±1	-10±1	-11±2
DMFA	18±1	12±1	-20±1	-0±2
AN	9±1	(4.0)	-1±1	----

Все реакции ДА - взаимодействия $\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4$ в растворе ДХЭ проходят с относительно не большим уменьшением энтропии, что связано, видимо, с небольшими структурными изменениями раствора и слабой устойчивостью аддуктов.

Результаты исследования можно использовать для подтверждения образования либо аксиального, либо экваториального комплекса. Таким подтверждением может служить соотношение последовательных энталпий присоединения первой и второй молекул доноров. На наш взгляд, при последовательном заполнении разрыхляющих d-d орбиталей, т.е. образовании аддуктов с аксиальным расположением лигантов, присоединение второй молекулы должно происходить с заметно меньшим энталпийным эффектом, чем первой. Еще большей различие в энталпиях присоединения 1 и 2 молекул донора проявляется, когда сильный донор с большим донорным числом, способный разорвать хелатные связи, но вынужденно занимает аксиальное положение из-за стерических затруднений, которые создаются связями в молекуле донора, образующиеся между донорным и соседними атомами под углом равным или более 60° .

KOROBKOV D. APPLICATION OF CALORIMETRY FOR WETTABILITY EVALUATION OF POROUS MEDIA

D. Korobkov, V. Pletneva

Russia, Moscow, Schlumberger, DKorobkov@slb.com

In the present paper, we are discussing an approach for wettability evaluation by the measurement of enthalpy variation related to the immersion process. In the calorimetry experiments, a core sample is immersed in a liquid or a liquid vapour and the associated small heat effect (immersion enthalpy) is measured with a calorimeter. Measurements of Gibbs free energy variation at immersion of a surface (i.e. a porous media like a rock) into water and oil phases allows one to determine wettability. The current paper is devoted to implementation and testing of the proposed technique for wettability evaluation. Performed test experiments with immersion of pure substances demonstrated encouraging results.

ОЦЕНКА СМАЧИВАЕМОСТИ ПОРИСТЫХ СРЕД МЕТОДОМ КАЛОРИМЕТРИИ

Коробков Д.А., Плетнева В.А.

Россия, г. Москва, Шлумберже, DKorobkov@slb.com

В данной работе рассматривается экспериментальный подход для оценки смачиваемости калориметрическим методом. Метод основан на измерении теплового эффекта, возникающего при взаимодействии поверхности с жидкостью, т.е. при заполнении порового пространства жидкостью. Данный тепловой эффект обусловлен изменением энергии Гиббса. Проведение двух независимых экспериментов с двумя различными жидкостями (например, нефть и вода) дает возможность оценить смачиваемость и, в некоторых случаях, определить контактный угол.

Смачиваемость является главным фактором, контролирующим и регулирующим распределение жидкостей в нефтяном пласте. Поэтому, решение любой проблемы, связанной с подсчетом запасов, разработкой и формированием нефтяных месторождений, или, тем более, с анализом кернового материала, должно сопровождаться сведениями о характеристике смачиваемости поверхности нефесодержащей породы [1]. Степень смачивания характеризуется углом смачивания θ и измеряется, в случае сплошных сред, методом лежащей капли. В случае порошков или пористых тел надёжных методов, дающих высокую степень воспроизводимости, пока не разработано. В нефтегазовой отрасли, для качественной оценки смачиваемости применяются методы, основанные на том факте, что смачивающая жидкость способна спонтанно насыщать керн породы и при этом замещать несмачивающую жидкость (метод Амотта). Отношение спонтанного насыщения к принудительному насыщению используется для уменьшения влияния других факторов, таких как вязкость и исходное насыщение породы. Наибольшее распространение получили модификации метода Амотта: метод Амотта-Харви и USBM [2]. Недостаток метода Амотта и его модификаций – это ограничение в использовании для низкопроницаемых сред, большая погрешность при исследовании образца с нейтральной смачиваемостью или при малых размерах образца (менее 1 дюйма), а также, требования к форме исследуемого образца.

В последнее время активно развивается метод по определению смачивания, основанный на калориметрических измерениях. Из калориметрии можно определить вариации термодинамических потенциалов таких, как внутренняя энергия или энталпия, которые относятся к процессу смачивания [3].

В наших исследованиях мы используем иммерсионную калориметрию для определения свойств поверхности. Так, тепловой эффект, связанный с изменением поверхностной энергии, зависит как от площади поверхности смачивания, так и от энергии взаимодействия между молекулами поверхности. При смачивании поверхности, предварительно покрытой тонким слоем жидкости (несколько монослоев) сорбированной из пара (при парциальном давлении $\sim 50\%$), используя табличные данные об энергии взаимодействия жидкость-жидкость, можно определить площадь поверхности [4,5]. Результаты определения удельной поверхности калориметрическим методом по воде и циклогексану приведены в таблице 1. В случае смачивания чистой поверхности, т.е. из состояния вакуум-твердое тело, можно определить косинус контактного угла в системе твердое тело-жидкость-жидкость основываясь на уравнении Юнга. Так, общее количество тепла, выделяемое при смачивании поверхности, т.е. изменение энталпии системы ΔH , связано с вариацией свободной энергии (энергии Гиббса) ΔG следующим соотношением: $\Delta H = A(\Delta G - \frac{T\partial\Delta G}{\partial T})$, где A – площадь смачиваемой поверхности и T – температура. В случае погружения поверхности твёрдого тела в жидкость из вакуума справедливо следующее выражение: $\Delta G = \gamma^S - \gamma^{SL}$, где γ^S – свободная энергия поверхности и γ^{SL} – поверхностное натяжение на границе жидкость- твердое тело. В таком случае, измерив независимо тепловой эффект от смачивания различными жидкостями одной и той же поверхности из единого начального состояния, можно определить косинус контактного угла между двумя жидкостями на изучаемой поверхности используя следующее уравнение:

$$\cos\theta = \frac{k^{L1}\Delta H_{imm}^{L1} - k^{L2}\Delta H_{imm}^{L2}}{A\gamma^{L1L2}},$$

где γ^{L1L2} – поверхностное натяжение на границе между двумя жидкостями L1 и L2, а коэффициент k для каждой жидкости может быть определен стандартными измерениями поверхностного натяжения на границе жидкость-пар γ^{LV} или рассчитан по табличным данным γ^{LV} используя упрощение

$$k = [\gamma^S - \gamma^{SL}] / [\gamma^S - \gamma^{SL} - \frac{T\partial(\gamma^S - \gamma^{SL})}{\partial T}] \approx \gamma^{LV} / (\gamma^{LV} - \frac{T\partial\gamma^{LV}}{\partial T})$$

основанное на экспериментальном наблюдении Brian и Cuies цитируемом в работе [6].

Результаты тестирования методики приведены в таблице 1. Тестирование проводилось на порошках кальцита, и углерода, а также на пористых стеклах CPG500, CPG1000 и CPG3000. Все порошки и пористые стекла имеют размер гранул порядка 10 мкм. При этом, пористые стекла обладают внутри зерновой пористостью с диаметрами пор 50, 100 и 300 нм соответственно. Перед проведением экспериментов, образцы в течение суток высушивались вакууме при температуре 105° С для удаления адсорбированной воды с поверхности. Дополнительной очистки поверхности не производилось. Определение контактного угла проводилось для пары жидкостей вода-циклогексан. Согласно проведенным измерениям, косинуса контактного угла для гидрофильных кварцевых стекол превышает единицу, т.е. $\gamma^{SL1} > \gamma^{SL2} + \gamma^{L1L2}$, где L1 – циклогексан, а L2 – вода. Это соответствует случаю полной смачиваемости поверхности одной из жидкостей (водой), который описан в работе [7] с введением параметра растекания $S = \gamma^{SL} - (\gamma^{SL} + \gamma^{L1L2})$. Так, в случае $S > 0$, жидкость полностью смачивает поверхность без образования контактного угла (капли). В случае $S < 0$ имеет место избирательная или частичная смачиваемость, а уравнение Юнга имеет физическое решение для θ . Если $\cos\theta \sim 0$ ($\theta \sim 90^\circ$), то избирательное смачивание отсутствует и лучше смачивает та жидкость, которая имеет

меньшее поверхностное натяжение или работу когезии. Этот случай мы наблюдаем для порошков кальцита и углерода. Измеренный контактный угол для системы вода – циклогексан на углероде (71^0) получился несколько меньше ожидаемого (95^0) [8], что может быть обусловлено как шероховатостью поверхности, так и ее чистотой. Измеренный контактный угол на поверхности кальцита (61^0) соответствует промежуточному типу смачиваемости, что характерно для карбонатных пород.

Таблица 1. Результаты определения удельной поверхности и контактного угла

Образец	Удельная поверхность по газу, м ² /г	Удельная поверхность по воде, м ² /г		Удельная поверхность по циклогексану, м ² /г	$\cos\theta (\theta)$
	По методу БЭТ	По методу БЭТ	Иммерсионная калориметрия	Иммерсионная калориметрия	
CPG 500C (\varnothing пор: 50 nm), боросиликатное стекло	49.2 - 54.3	45.5	43.8	51.1 - 53.7	1.80 (0^0) <i>Absolutely water-wet</i>
CPG 1000C (pore \varnothing : 100 nm), боросиликатное стекло	26.6 - 27.6	-	23.2	-	1.68 (0^0) <i>Absolutely water-wet</i>
CPG 3000C (pore \varnothing : 300 nm), боросиликатное стекло	8.4 - 9.5	-	9.3	10.1	
Кальцит, CaCO ₃	3.8	1.59	1.2; 0.96	3.1	0.46 (62^0)
Углерод	1.75 – 2.0	1.47	1.0	2.3	0.31 (71^0)

Иммерсионная калориметрия может быть использована как для качественной оценки смачиваемости, так и для количественной оценки краевого угла смачивания пористых и порошкообразных сред. Калориметрический метод исследования поверхностных свойств пористых сред, в т.ч. горных пород, позволяет проводить исследования на образцах различной формы (от консолидированных образцов до порошков) и обладающих различной проницаемостью (от единиц нанодарси), что недостижимо для методов, используемых в настоящее время при исследовании горных пород.

1. Н.С.Гудок, Н.Н.Богданович, В.Г.Мартынов. Определение физических свойств нефтесодержащих пород. Учебное пособие для вузов - М.: ООО "Недра-Бизнесцентр", 2007.
2. J.C.Trantham, R.L.Clampitt, "Determination of Oil Saturation After Waterflooding in an Oil-Wet Reservoir - The North Burbank Unit, Tract 97 Project," JPT, 491-500 (1977)
3. R.Denoyel, I.Beurroies, B.Lefevre, "Thermodynamics of wetting: information brought by microcalorimetry," J. of Petr. Sci. and Eng., 45, 203-2126, 2004

4. E. Dyshlyuk, D. Korobkov, V. Pletneva, "Rock Surface Characterization by Immersion Calorimetry: Wettability and Specific Surface Area," in *Society of Core Analysts*, SCA2015-059, St. John's Newfoundland and Labrador, Canada, 2015.
5. S. Partyka, F. Rouquerol and J. Rouquerol, "Calorimetric determination of surface areas Possibilities of modified Harkins and Jura procedure," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 68, pp. 21-32, January 1979.
6. E.J. Bottani, "Adsorption by Carbons", J.M.D. Tascón. 2011. Elsevier.
7. Schrader, Malcolm E. (2002-05-01). "Young-Dupre Revisited". *Langmuir* 11 (9): 3585–3589.
8. W.A. Zisman. "Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution." *Advances in Chemistry*; American Chemical Society: Washington, DC, 1964. 1-51.

KRASNOVA I.S. THERMAL EFFECTS OF THERMAL DECOMPOSITION OF LITHIUM, POTASSIUM AND STRONTIUM AMIDOBORANES BY DROP-CALORIMETRY METHOD

Kondrat'ev Yu.V., Butlak A.V., Krasnova I.S., Timoshkin A.Y.

Russia, Saint-Petersburg, Saint-Petersburg State University, i.s.krasnova14@gmail.com

Heats of thermal decomposition of LiNH_2BH_3 , KNH_2BH_3 , $\text{Sr}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_2$ have been determined by drop-calorimetry method at 354, 421 and 483 K. Obtained samples were characterized by solid state ^{11}B NMR, IR-spectroscopy and mass-spectrometry.

ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ АМИДОБОРАНОВ ЛИТИЯ, КАЛИЯ И СТРОНЦИЯ ПО ДАННЫМ ДРОП-КАЛОРИМЕТРИИ

Кондратьев Ю.В., Бутлак А.В., Краснова И.С., Тимошкин А.Ю.

Россия, Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский Государственный Университет,
i.s.krasnova14@gmail.com

Дроп-калориметрическим методом определены тепловые эффекты термического разложения LiNH_2BH_3 , KNH_2BH_3 , $\text{Sr}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_2$ при температурах 354, 421 и 483 К. Полученные образцы охарактеризованы методами твердотельного ^{11}B ЯМР, ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии.

Амидобораны щелочных и щелочноземельных металлов $\text{M}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_x$ ($\text{M} = \text{Li}-\text{Cs}$, $x = 1$; $\text{M} = \text{Mg}-\text{Ba}$, $x=2$) перспективные твердые носители водорода для водородной энергетики [1]. Их термическое разложение с выделением H_2 начинается при температурах ~ 330 К [2] и протекает в две стадии с образованием $\text{M}(\text{NBH})_x$ [3]. Выделение водорода не сопровождается образованием нежелательных газофазных продуктов (аммиака и боразина) [3]. По данным ТГА и ДСК, температуры первой и второй стадий выделения водорода составляют 371 К и 423 К для LiNH_2BH_3 [4], 371 К и 452 К для KNH_2BH_3 [5], 331 К и 366 К для $\text{Sr}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_2$ [6]. Дегидрирование твердых амидоборанов по данным ДСК сопровождается небольшим экзотермическим эффектом [4, 5, 6], однако количественно энталпия процесса разложения была определена только для LiNH_2BH_3 :



В настоящей работе тепловые эффекты разложения амидоборанов определяли дроп-калориметрическим методом [7]. В отличие от ДСК, данный метод позволяет проводить измерения при постоянной температуре.

Амидобораны лития, калия и стронция синтезировали взаимодействием гидрида соответствующего металла с BH_3NH_3 в растворе безводного тетрагидрофурана [5, 8]. Ввиду чувствительности соединений к влаге и кислороду воздуха навески веществ помещали в стеклянные ампулы в боксе InertLab 2GB в атмосфере аргона, после чего ампулы вакуумировали и запаивали.

Образцы последовательно сбрасывали в уже нагретую калориметрическую ячейку при температурах 354 К, 421 К и 483 К. Теплоемкость ампул с навесками амидоборанов металлов определяли путем их повторного сбрасывания в калориметрическую ячейку при той же температуре. После каждой серии калориметрических опытов, вскрывали одну из ампул в боксе под аргоном и твердые продукты разложения анализировали методами ИК-спектроскопии, твердотельного ^{11}B ЯМР и масс-спектрометрии. Результаты калориметрических измерений представлены в таблице 1.

Таблица 1. Брутто-энталпии термического разложения ΔH°_T (кДж на моль амидборана металла) по данным дроп-калориметрии.

T, K	LiNH_2BH_3	KNH_2BH_3	$\text{Sr}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_2$
354	-8.6±2.7	-1.9±1.2	-6.4±4.5
421	-14.8±5.1	-4.6±2.0	-3.9±1.1
483	-6.5±2.3	-3.9±1.8	-24.6±5.2

По данным твердотельного ^{11}B ЯМР, после опытов при 354 К интенсивность сигнала, отнесенного к BH_3 группе (-22, -20, -18 ppm для исходных LiNH_2BH_3 , KNH_2BH_3 и $\text{Sr}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_2$, соответственно) составляет 13-20 % от суммарной интегральной интенсивности, что указывает на разложение более 80% исходного амидборана. В спектре ^{11}B ЯМР появляется очень широкий сигнал (от -50 до 35 ppm), который свидетельствует о присутствии атомов бора в различном окружении, слабо выраженные максимумы отвечают олигомерным бор-содержащим формам, схожим с полиборазинами (27 ppm) [9], циклотриборазаном (-11 ppm), B-(циклогидроборазанил)-аминоборгидридом (-5, -11 и -23 ppm) [10]. Наблюданное уширение полос в областях валентных колебаний NH ($3100\text{-}3450 \text{ cm}^{-1}$) и BH ($2190\text{-}2480 \text{ cm}^{-1}$) в ИК спектрах образцов после опытов при 354 К и 421 К также свидетельствует об образовании олигомерных или полимерных форм, что согласуется с данными ЯМР-спектроскопии. С ростом температуры калориметрического опыта в спектре ^{11}B ЯМР наблюдается увеличение интенсивности сигналов, отнесенных к BH группе (15-35 ppm).

По данным масс-спектрометрии, образцы после калориметрического опыта при 354 К выделяют водород в интервале температур 423-503 К. Напротив, образцы, полученные после калориметрических опытов при 421 К и 483 К, водорода не выделяют при нагревании до 623 К. ИК-спектры образцов после опытов при 421 К и 483 К согласуются между собой, при этом сохраняются широкие сигналы в областях валентных колебаний NH ($3100\text{-}3450 \text{ cm}^{-1}$) и BH ($2190\text{-}2480 \text{ cm}^{-1}$). В ^{11}B ЯМР спектре $\text{Sr}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_2$ после опыта при 483 К на фоне широкого сигнала проявляются максимумы, свидетельствующие об упорядочивании структуры. Существенно более экзотермичный процесс для $\text{Sr}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_2$ при 483 К может быть связан с частичной кристаллизацией или структурной перестройкой полимера.

Таким образом, при термическом разложении амидборанов металлов образуются один или несколько продуктов полимерной природы, что не позволяет отнести измеренный брутто-эффект к конкретному процессу. При 354 К основной вклад (более 80%) вносит процесс $\text{M}(\text{NH}_2\text{BH}_3)_{x(\text{tb})} = \text{M}(\text{NH}_2\text{BH}_2)_{x(\text{tb})} + x\text{H}_2(\text{r})$. При 421 К выделение водорода завершается с формированием полимерного, преимущественно аморфного $\text{M}(\text{NBH})_{x(\text{tb})}$, с

присутствием форм, содержащих N-H связи (аналоги полиборазинов). При 483 К происходят процессы структурной перестройки полимеров или частичной кристаллизации аморфных образцов.

В отличие от экзотермического разложения амминборана



тепловые эффекты разложения амидоборанов лития, калия и стронция при 357 К менее экзотермичны. Невысокая экзотермичность выделения водорода из амидоборанов металлов делает их более перспективными объектами для обратимого связывания водорода, чем амминборан BH_3NH_3 .

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант 14-13-00151). Выражаем благодарности ресурсному центру СПбГУ "Магнитно-резонансные методы исследования" за съемку твердотельных ЯМР спектров.

1. Staubitz A., Robertson A.P.M., Manners I., Chem. Rev., 2010, 110, 4079-124.
2. Xiong Z. T., Yong C. K., Wu G. T., Chen P., Shaw W., Karkamkar A., Autrey T., Jones M. O., Johnson S. R., Edwards P. P., David W. I. F., Nat. Mater., 2008, 7, 138–141.
3. Chua Y. Sh., Chen P., Wu G., Xiong Z., Chem. Commun., 2011, 47, 5116–5129.
4. Xia G., Chen J., Sun W., Tan Y., Guo Z., Liu H., Yu X., Nanoscale, 2014, 6, 12333-12339.
5. Diyabalanage H. V. K., Nakagawa T., Shrestha R. P., Semelsberger T. A., Davis B. L., Scott B. L., Burrell A. K., David W. I. F., Ryan K. R., Jones M. O., Edwards P. P., J. Am. Chem. Soc., 2010, 132, 11836-11837.
6. Zhang Q. G., Tang C. X., Fang C. H., Fang F., Sun D., Ouyang L. Z., Zhu M., J. Phys. Chem. C, 2010, 114, 1709–1714.
7. Kondrat'ev Yu.V., Butlak A.V., Kazakov I.V., Timoshkin A.Y., Thermochim. Act., 2015, 622, 64-71.
8. Luedtke A. T., Autrey T., Inorg. Chem., 2010, 49, 3905-3910.
9. Shaw W. J., Linehan J. C., Szymczak N. K., Heldebrant D. J., Yonker C., Camaioni D. M., Baker R. T., Autrey T., Angew. Chem., 2008, 120, 7603-7606
10. Xiong Z., Chua Y. S., Wu G., Xu W., Chen P., Shaw W., Karkamkar A., Linehan J., Smurthwaited T., Autrey T., Chem. Commun., 2008, 5595-5597
11. Butlak, A. V., Kondrat'ev, Yu. V., Mazur, A. S., Timoshkin, A. Y., Rus. J. Gen. Chem., 2015, 85, 2505-2508.

LAZAREV V.M. FEATURES OF METHODS FOR DETERMINING THE ENTHALPY OF DISSOLUTION IN MOLTEN REFRACATORY COMPOUNDS OF RARE EARTH ELEMENTS

V.M. Lazarev, A.P. Dyunin

Russia, Moscow, Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,
termolaz@yandex.ru

A generalization of typical mistakes of calorimetry methods in melts was done in this work. We offered the methods of eliminating systematic errors and executed them on the basis of experimental data verification.

ОСОБЕННОСТИ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭНТАЛЬПИЙ РАСТВОРЕНИЯ В РАСПЛАВАХ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ

ЭЛЕМЕНТОВ

В.М. Лазарев, А.П. Дюнин

В работе сделано обобщение типичных ошибок и погрешностей метода калориметрии в расплавах. Предложены способы устранения методических ошибок и проведена их проверка на основе экспериментальных данных.

Начиная с середины 19 века калориметрические измерения с использованием методики растворения в воде, кислотах и щелочах постоянно совершенствовались и к середине 20 века стали высокоточными [1]. К этому времени калориметрия растворения в расплавах только начала развиваться. Трудности в работе с расплавами ограничивали возможности ее использования, совершенствования и распространения на практике [2,3]. Несмотря на совершенствование электроизмерительной аппаратуры и использование компьютерных систем, погрешности измерений энталпий растворения в расплавах являются высокими и, подчас, имеют систематические ошибки.

Связано это с невозможностью легко, быстро и однозначно доказать полноту растворения образца в расплаве, неоднородностью концентрации ингредиентов по реакционному сосуду, влиянием перемешивания на стабильность измерительной системы и внесением поправок, однозначных и воспроизводимых.

Табл. 1. Энталпии растворения $MgWO_3$ в расплаве $3Na_2O \cdot 4MoO_3$

g, г	P, кал/мкв. мин	S, мкв. мин	ΔH , кал	$\Delta H_{\text{раств}, 973}$, ккал/моль
MgO				
0,02820	1,797	3482	6,257	8,94
0,02810	1,797	3520	6,327	9,08
0,02460	1,797	3091	5,551	9,10
0,02870	1,791	3515	6,295	8,88
0,03115	1,791	3810	6,825	8,83
0,02500	1,791	3084	5,524	8,91
Среднее 8,96±0,11				
WO_3				
0,06980	1,791	1217	2,180	7,24
0,08045	1,797	1415	2,54	7,33
0,06265	1,797	904	1,624	7,37
0,05040	1,797	877	1,576	7,25
0,07540	1,791	1329	2,380	7,32
0,05505	1,791	632	1,729	7,28
0,08590	1,791	1465	2,678	7,23
0,06435	1,791	1148	2,048	7,37
0,05015	1,791	880	1,676	7,29
0,05075	1,791	902	1,616	7,38
Среднее 7,30±0,10				

Об учете всех этих факторов на результаты измерения энталпий растворения в расплаве с использованием теплопроводящих калориметров типа Тиана-Кальве идет речь в данном исследовании.

В РХТУ им. Д.И. Менделеева калориметрические измерения в расплавах начались в 1974 году [4]. Для оценки прецизионности измерений использовали сравнение с

результатами растворения оксидов магния и вольфрама в расплаве $\text{Na}_2\text{O}\cdot 4\text{MoO}_3$ с результатами [5]. Хорошее согласие результатов можно объяснить тем, что исследуемые оксиды хорошо и быстро растворяются в подобранным расплаве при 973 К (табл.1).

Дальнейшие измерения энталпий растворения тугоплавких соединений редкоземельных элементов (молибдатов, вольфраматов и прочих) показали, что процесс растворения не всегда шел быстро. Несмотря на высокую растворимость вещества, за время опыта процесс мог пройти неполно [6].

Это заставило применить специальную оптическую схему для определения полноты растворения. С учетом данного контроля скорректированы результаты измерений энталпий растворения оксидов лантана, гадолиния, эрбия в растворе $\text{Na}_2\text{O}\cdot 4\text{MoO}_3$. Была изменена конструкция мешалки и введены постоянная скорость и время перемешивания (табл. 2) [7].

Табл. 2. Определение теплового эффекта перемешивания $Q_{\text{перем}}$ в зависимости от длительности перемешивания τ

№ опыта	Тепловой эффект, $Q_{\text{перем}}$, мВ·с		
	$\tau=180$ с	$\tau=360$ с	$\tau=540$ с
1	2557	4960	7978
2	2578	5288	7966
3	2516	5124	8115
4	2485	4934	8068
5	2406	4870	7711
6	2440	4560	7845
7	2493	4727	7384
8	2558	5098	7799
9	2821	4730	7179
10	2786	5036	7665
11	2404	5092	7759
12	2483	4732	7149
13	2411	4656	7425
14	2619	4986	7585
15	2463	5267	7269
16	2551	5146	7896
	Среднее значение: $Q=(2536\pm 31)$ мВ·с	Среднее значение: $Q=(4950\pm 55)$ мВ·с	Среднее значение: $Q=(7686\pm 77)$ мВ·с

Для более широкого использования методики определения энталпий растворения в расплавах необходимо не только совершенствовать конструкцию калориметра, но и учитывать следующие факторы: полнота растворения образцов; однородность расплава после опыта; правильный учет поправок на перемешивание во время проведения опытов.

1. С.М. Скуратов, В.П. Колесов, А.Ф. Воробьев, Термохимия, ч. 1-2, М., 1964-66
2. Э. Кальве, А Прат. Микрокалориметрия, изд. "Иностранная литература". М., 1963.
3. O.J. Kleppa, J. Phys. Chem., 64, 1937, 1960
4. В.М. Лазарев, О.П. Прошина, Ю.Л. Супоницкий и др. Журнал физической химии, Т.50. 1976. С. 2160-2161
5. A. Navrotsky, O.J. Kleppa, Inorg. Chem., 8, 756, 1969
6. А. Г. Дюнин, В.М. Лазарев, А.И. Майер, А.Ф. Воробьев. Журнал физической химии, т. 57, 1983.

LETYANINA I.A. EXCESS MOLAR ENTHALPIES OF BINARY AND TERNARY SYSTEMS OF N-PROPANOL, ACETIC ACID, N-PROPYL ACETATE AND WATER

Letyanina I.A., Tsvetov N.S., Toikka A.M.

Russia, Saint Petersburg, Saint Petersburg State University, irina-letyanina@mail.ru

The present research is devoted to the thermochemical investigation of excess molar enthalpies of binary and ternary systems of n-propanol, acetic acid, n-propyl acetate, and water with the C80 calorimeter (Setaram, France) at 313.15 K. Different degree polynomials were used to correlate the experimental data, namely Redlich-Kister, Cibulka, Singh, Nagata-Tamura, and Morris equations. The excess molar enthalpies data for binary systems were used to obtain the binary interaction parameters of the NRTL model (classic form). The parameters were subsequently used to predict excess molar enthalpies of ternary systems.

**ИЗБЫТОЧНЫЕ МОЛЯРНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ БИНАРНЫХ И ТРОЙНЫХ СИСТЕМ,
СОДЕРЖАЩИХ Н-ПРОПАНОЛ, УКСУСНУЮ КИСЛОТУ, Н-ПРОПИЛАЦЕТАТ И
ВОДУ**

Летянина И.А., Цветов Н.С., Тойкка А.М.

Россия, Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский государственный университет,

irina-letyanina@mail.ru

Настоящая работа посвящена термохимическому исследованию избыточных энталпий бинарных и тройных систем, содержащих н-пропанол, уксусную кислоту, н-пропилацетат и воду с помощью калориметра C80 (Setaram, Франция) при 313.15 К. Для описания экспериментальных данных были использованы полиномиальные уравнения Редлиха-Кистера, Цибулки, Сингха, Нагаты-Тамуры и Морриса. Кроме того, для описания бинарных систем были подобраны параметры бинарных взаимодействий в рамках классической модели NRTL, которые впоследствии были использованы для предсказания избыточных энталпий тройных систем.

Интерес ученых к исследованиям тепловых эффектов смешения не иссякает. Избыточные энталпии (энталпии смешения) являются основными энергетическими характеристиками раствора, их величины непосредственно связаны с энергиями межмолекулярных взаимодействий в жидкой фазе. Анализ зависимости избыточных энталпий от концентрации и температуры для растворов различных классов часто позволяет сделать заключение о характере молекулярных процессов, сопровождающих образование раствора.

Особое внимание привлекают термохимические исследования промышленно важных совмещенных реакционно-массообменных процессов. Подобные данные, как известно, позволяют термодинамически корректно распространить данные, полученные при одной или нескольких температурах, на широкий диапазон температурных условий, в том числе, на практически важные не изотермические, а изобарические (политермические) условия.

Объектом нашего научного интереса является система с реакциями синтеза и гидролиза н-пропилацетата. Целью настоящей работы являлось изучение избыточных энталпий гомогенных бинарных и тройных подсистем при $T = 313.15$ К.

Исследования теплот смешения (избыточных энталпий, H^E) указанных систем осуществлялись с помощью калориметра типа Тиана-Кальве C80 (Setaram, Франция), оснащенного реверсивным механизмом, обеспечивающим полное перемешивание

исследуемых смесей без внесения дополнительных тепловых вкладов, и мембранными ячейками смещивания. Для поверки работы калориметра и методики эксперимента были измерены теплоты смешения стандартной системы гексан + циклогексан при $T = 318.15$ К. Было показано, что средняя ошибка определения H^E не превышает 2 %.

Концентрационные диаграммы избыточных энталпий систем $n\text{-PrOH} + \text{AcOH}$ (рис. 1) и $n\text{-PrOH} + n\text{-PrOAc}$ при $T = 313.15$ К имеют параболическую, близкую к симметричной, форму с эндотермическими эффектами, что позволяет описать их с помощью классического уравнения Редлиха-Кистера:

$$H^E = x_1(1-x_1) \sum_{j=1}^N A_j (2x_1 - 1)^{j-1}, \quad (1)$$

где x_1 – мольная доля одного из компонентов бинарной смеси, A_j – подбираемый параметр.

Для систем $n\text{-PrOH} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{AcOH} + \text{H}_2\text{O}$ и $\text{AcOH} + n\text{-PrOAc}$ (рис. 2) наблюдается s-образная форма кривой $H^E = f(x)$, что приводит к необходимости использовать модифицированное уравнение Редлиха-Кистера с т.н. переключающей функцией S :

$$S = -0.5[\tanh\{A(x_1 - B)\} - 1], \quad (2)$$

$$S = e^{-\alpha x} \text{ или } S = 1 - e^{-\alpha x},$$

(3)

где A (или α) определяет резкость переключения, а B – значение x , при котором происходит переключение. Уравнение (2) используется в случаях симметричных s-образных кривых (система $\text{AcOH} + n\text{-PrOAc}$), уравнение (3) – в случаях пересечения кривой с осью абсцисс при малых или больших значениях x (системы $n\text{-PrOH} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{AcOH} + \text{H}_2\text{O}$).

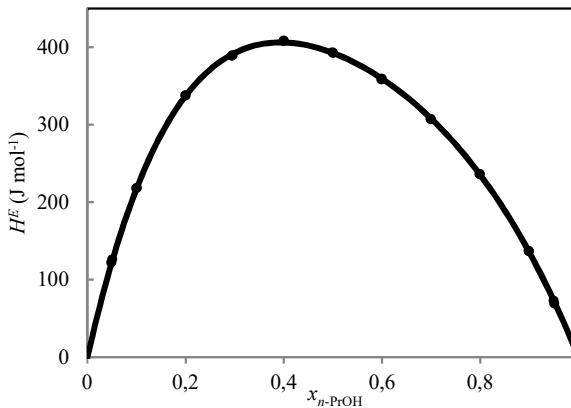


Рис. 1. Избыточные энталпии в системе $n\text{-PrOH} + \text{AcOH}$ при 313.15 К

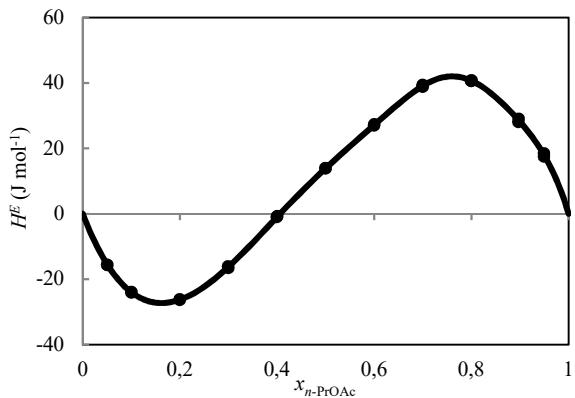


Рис. 2. Избыточные энталпии в системе $\text{AcOH} + n\text{-PrOAc}$ при 313.15 К

Теплоты смешения в тройных гомогенных системах $n\text{-PrOH} + \text{AcOH} + n\text{-PrOAc}$ и $n\text{-PrOH} + \text{AcOH} + \text{H}_2\text{O}$ определялись путем добавления одного из компонентов к заранее приготовленной бинарной смеси. Первичные бинарные растворы готовились весовым методом так, чтобы соотношения их мольных долей в конечной трехкомпонентной системе отвечали соотношениям 1:3, 1:1 и 3:1.

Избыточная энталпия тройной системы рассматривается как сумма бинарного и тройного вкладов:

$$H^E_{123} = H^E_{\text{bin}} + \Delta H^E_{123}, \quad (4)$$

где бинарный вклад определяется выражением:

$$H_{\text{bin}}^E = H_{12}^E + H_{23}^E + H_{31}^E \quad (5)$$

Тройной вклад, ΔH_{123}^E , определяется как разность между экспериментальными значениями избыточных энталпий и предсказанными из упрощения, предполагающего отсутствие тройных взаимодействий. В настоящей работе рассматриваются различные варианты описания ΔH_{123}^E : уравнение Редлиха-Кистера для многокомпонентных систем, уравнение Цибулки, Сингха, Нагата-Тамуры, Морриса, и др. Применимость того или иного выражения, а также оптимальное количество подбираемых коэффициентов определяется минимальным значением стандартного отклонения:

$$\sigma(H^E) = \sqrt{\frac{1}{n-N} \sum_{i=1}^n (H_{\text{calc},i}^E - H_{\text{exp},i}^E)^2}, \quad (6)$$

где n – количество экспериментальных точек, N – количество подбираемых коэффициентов.

Наше исследование показало, что избыточные энталпии системы лучше всего описываются уравнением Редлиха-Кистера для многокомпонентных систем ($\sigma(H^E) = 7.7$), для системы $n\text{-PrOH} + \text{AcOH} + \text{H}_2\text{O}$ удовлетворительные результаты показало уравнение Морриса ($\sigma(H^E) = 4.8$). Получившиеся поверхности $H_{123}^E = f(x_1, x_2, x_3)$ представлены на рис. 3 и 4.

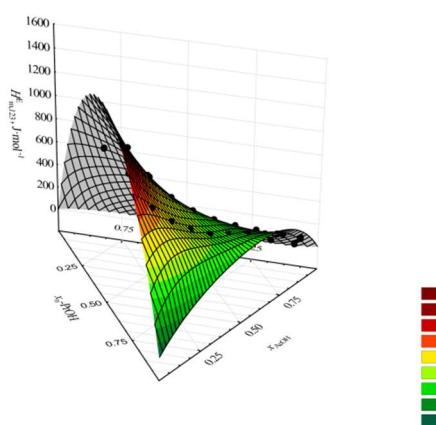


Рис. 3 Поверхность избыточной энталпии в системе $n\text{-PrOH} + \text{AcOH} + n\text{-PrOAc}$ при 313.15 K

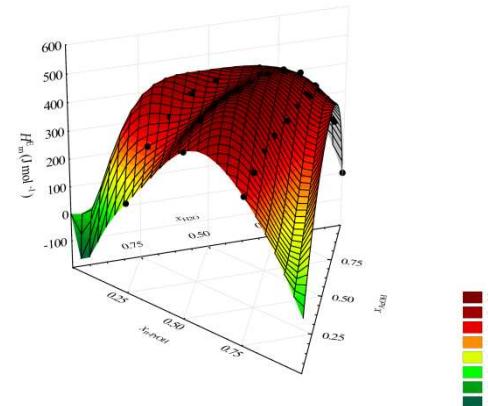


Рис. 4 Поверхность избыточной энталпии в системе $n\text{-PrOH} + \text{AcOH} + \text{H}_2\text{O}$ при 313.15 K

Определение избыточных энталпий в многокомпонентных системах зачастую весьма трудоемко и отнимает массу времени. В связи с этим особое внимание привлекают модели, позволяющие прогнозировать избыточные функции многокомпонентных систем на основе данных о свойствах соответствующих бинарных подсистем. Так, в рамках модели NRTL (классическая форма) нами были рассчитаны параметры бинарных взаимодействий для следующих пар: $n\text{-PrOH} + \text{AcOH}$, $n\text{-PrOH} + n\text{-PrOAc}$, $\text{AcOH} + n\text{-PrOAc}$, $n\text{-PrOH} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{AcOH} + \text{H}_2\text{O}$, используя данные об избыточных энталпиях бинарных систем. Полученные параметры были впоследствии использованы для оценки избыточных энталпий тройных систем. Расчеты показали, что среднее относительное отклонение получившихся значений от экспериментально полученных величин не превышает 10-20 %. Более того, вовлечение всего массива экспериментальных данных (как для бинарных, так и

для тройных систем) в алгоритм определения параметров модели NRTL не привело к существенному уменьшению отклонения, что говорит о возможности применения модели NRTL для предсказания избыточных энталпий многокомпонентных систем.

Исследования проведены с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования».

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 15-03-02131.

OLEINIK K.I. CALORIMETRY OF ALLOY MIXING IN THE CU- SN SYSTEM

K.I. Oleinik, A.S. Bykov, E.A. Pastukhov

Russia, Ekaterinburg, Institute of Metallurgy UB RAS, 1007o1007@gmail.com

The mixing enthalpies of Cu-Sn alloys were studied across the whole concentration range at 1150 °C by drop calorimetry using SETARAM MHTC thermal analyzer. The as-obtained compositional dependence of the mixing enthalpy has shown to be asymmetric and sign-varying. The experimental values were approximated using the quasi-chemical approach of the subregular solution model. The measured results are in good agreement with the available reference data.

КАЛОРИМЕТРИЯ СМЕШЕНИЯ СПЛАВОВ В СИСТЕМЕ CU-SN

К.И. Олейник, А.С. Быков, Э.А. Пастухов

Россия, г. Екатеринбург, Институт metallurgии УрО РАН, 1007o1007@gmail.com

Методом дроп-калориметрии на термическом анализаторе SETARAM МНТС измерены энталпии смешения сплавов Cu-Sn в полном концентрационном диапазоне при 1150 °С. Найденная концентрационная зависимость теплоты смешения является асимметричной и знакопеременной. Опытные величины аппроксимированы моделью субрегулярных растворов в квазихимическом приближении. Результаты измерений хорошо согласуются с известными справочными данным.

Надежная информация о свойствах бинарных металлических систем необходима для исследования и разработки системы более высокого порядка. В нашем случае знание теплоты смешения системы Cu-Sn понадобилось для предстоящего изучения термодинамики образования сплавов тройной системы Cu-Ag-Sn, имеющих перспективы в качестве бессынцововых припоев. Анализ литературы выявил наличие требуемых данных, полученных еще около полувека назад и неплохо согласующихся между собой[1-3]. Тем не менее, было решено еще раз оценить тепловые эффекты формирования расплавов Cu-Sn на современном оборудовании и в тех же экспериментальных условиях, которые будут реализованы и при изучении растворов тройной системы. К тому же двойная система Cu-Sn могла бы послужить еще и «эталоном» для оценки корректности наших результатов путем сравнения их с полученными ранее данными.

Исследование было выполнено методом дроп-калориметрии на многодетекторном высокотемпературном анализаторе SETARAM МНТС. Сплавы исследуемой системы готовили из следующих компонентов: катодная медь марки ОСЧ 11-4, где регламентированное содержание Cu не должно быть меньше 99,995%, и олово марки ОВЧ-000 с содержанием Sn не менее 99,999%. Все измерения проводили в динамической защитной атмосфере аргона марки 5.0 с чистотой 99,999 при расходе газа около 10 мл/мин.

Для калибровки чувствительности калориметра были использованы образцы чистых компонентов сплава, а так же стандартные образцы синтетического лейкосапфира.

Теплоту смешения измеряли следующим образом. Сначала от больших кусков чистых металлов в нужном количестве отрезали образцы массой в пределах 50-150 мг, которые должны были иметь примерно равноосную форму с габаритным размером не более 4 мм. Эти образцы взвешивали на аналитических весах Sartorius CPA225D с точностью $\pm 0,01$ мг. В целом масса образцов металлов лежала в пределах 50-150 мг. Затем кусочки металла загружали в программируемое устройство для их последующей подачи в горячую экспериментальную камеру через заданные промежутки времени (15 минут). Далее запускали прилагаемое к прибору SETARAM МНТС программное обеспечение Calisto 1.088, с помощью которого задавали основные параметры эксперимента: начальные и конечные температуры этапов опыта, скорости изменения температуры образца, продолжительность изотермических выдержек, последовательность и время срабатывания электромагнитных клапанов газовых цепей прибора и т.д.

После откачки воздуха из калориметра и создания в нем защитной инертной атмосферы запускали намеченную последовательность температурных этапов опыта и записывали с помощью программы Calisto аналитический сигнал теплового потока, температуру образца и текущее время с формированием файла данных на жестком диске компьютера. В дальнейшем записанные данные обрабатывали для определения величин тепловых эффектов, сопровождающих введение каждого образца в нагретый до заданной температуры измерительный детектор. Подробное обоснование процедуры определения интегральной теплоты смешения ΔH_{mix} методом дроп-калориметрии дано в работе [3]. Необходимая для исследований информация об энталпии чистых компонентов была найдена на основании справочных данных [1].

Как хорошо известно, корректность процесса калибровки калориметра оказывает решающее влияние на точность и надежность получаемых данных. В нашем случае определение коэффициента тепловой калибровки k прибора состояло из двух частей. Сначала для калибровки использовали последовательное сбрасывание образцов первого компонента сплава во время постепенного формирования жидкой ванны данного металла на дне тигля. При этом, учитывая объёмный характер регистрации тепловых потоков в детекторе Drop 3D-типа, считали величину k независящей от количества сброшенных образцов и определяли ее как среднее арифметическое всех сбрасываний. После завершения добавлений второго компонента с образованием сплава примерно эквимольного состава на зеркало металла дополнительно подавали несколько кусочков эталонного материала – сапфира и еще раз вычисляли величину k . Окончательно для нахождения теплоты смешения использовали не $k = \text{const}$, а исходили из предположения о постепенном изменении k по линейному закону в процессе разбавления сплава вторым компонентом. Использование коррекции калибровки по образцам сапфира подробно рассмотрено ранее в [4].

На рисунке 1 точками показана концентрационная зависимость энталпии смешения ΔH_{mix} при 1150 °C, представленная двумя стоящими навстречу друг другу ветвями. Положение точек на графике (а) находили с использованием калибровки чувствительности прибора только по чистым первым компонентам. Видно, что экспериментальные точки, идущие со стороны чистой меди и чистого олова, не дают плавного перехода одной ветви графика в другую. На рисунке (б) те же точки представлены с учетом коррекции калибровки по образцам сапфира. Из сравнения рисунков (а) и (б) хорошо видно, что коррекция k существенно улучшает сходимость встречных ветвей изотермы ΔH_{mix} .

В исследованиях термодинамики образования сплавов весьма полезным бывает описание полученных точек непрерывной аналитической функцией, охватывающей весь концентрационный интервал. Исходя из сложного хода изотермы ΔH_{mix} , для аппроксимации экспериментальных точек использовали квазихимическое приближение модели субрегулярных растворов, учитывавшее существование в расплаве парных и тройных группировок компонентов. В общем виде концентрационная зависимость теплоты смешения в указанной модели выражается уравнением [5]:

$$\Delta H_{\text{mix}} = x_{\text{Cu}} \cdot x_{\text{Sn}} \cdot (\alpha_1 \cdot x_{\text{Cu}} + \alpha_2 \cdot x_{\text{Sn}} - \alpha_3 \cdot x_{\text{Cu}} \cdot x_{\text{Sn}}), \quad (1)$$

в котором x_{Cu} и x_{Sn} – концентрации компонентов расплава в ат.%; $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3 = \text{const}$.

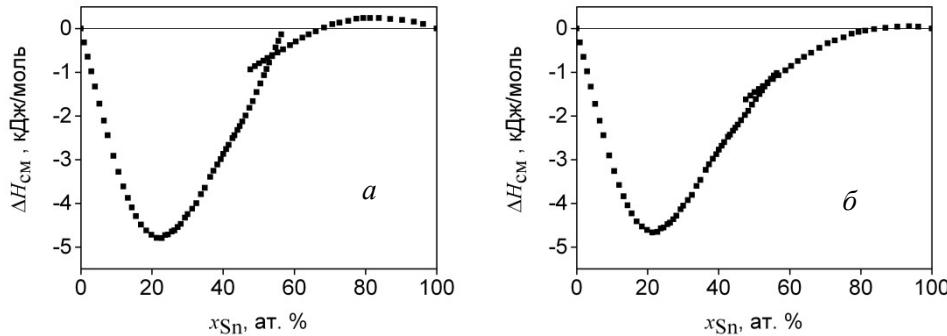


Рис. 1. Результаты определения изотермы ΔH_{mix} сплавов Cu-Sn при 1150 °C. *a* – с использованием только первичной калибровки по чистым компонентам; *б* – после дополнительной коррекции калибровки с помощью образцов лейкосапфира.

С целью аппроксимации опытных точек уравнение (1) преобразовывали к виду:

$$\Delta H_{\text{mix}} / (x_{\text{Cu}} \cdot x_{\text{Sn}}) = A + B \cdot x_{\text{Sn}} + C \cdot x_{\text{Sn}}^2, \quad (2)$$

где, $A, B, C = \text{const}$ и равны: $\alpha_1 \cdot 100, \alpha_2 - \alpha_1, \alpha_3 \cdot 100$ и α_3 , соответственно.

Результаты опытов в форме $\Delta H_{\text{mix}} / (x_{\text{Cu}} \cdot x_{\text{Sn}})$ описывали параболической функцией с использованием метода наименьших квадратов и находили таким образом значения A, B и C . Эта обработка проиллюстрирована рисунком 2. Достоверность аппроксимации составила $R^2 = 0,9693$. Эта процедура позволила оценить значения коэффициентов α в уравнении (1), которое окончательно приобрело вид:

$$\Delta H_{\text{mix}} = x_{\text{Cu}} \cdot x_{\text{Sn}} \cdot (-4,17086 \cdot 10^{-5} \cdot x_{\text{Cu}} + 1,15560 \cdot 10^{-6} \cdot x_{\text{Sn}} + 5,01287 \cdot 10^{-7} \cdot x_{\text{Cu}} \cdot x_{\text{Sn}}). \quad (3)$$

Результаты расчёта по уравнению (3) представлены сплошной линией на рис. 3. Точками приведена для сравнения информация других авторов [1-3].

Полученная политерма ΔH_{mix} является асимметричной и знакопеременной, что указывает на сложный характер межчастичного взаимодействия в системе. Результаты исследований качественно согласуются с литературными данными. Вместе с тем, можно отметить, что при небольших (до 30 ат. %) содержаниях олова в сплаве построенная кривая проходит несколько выше точек справочных данных.

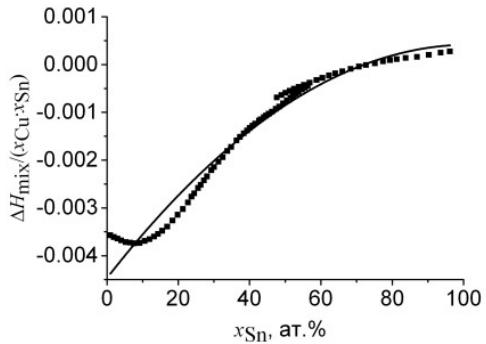


Рис. 2. Аппроксимация опытных данных уравнением (2). Точки – экспериментальные значения, линия – параболическая функция.

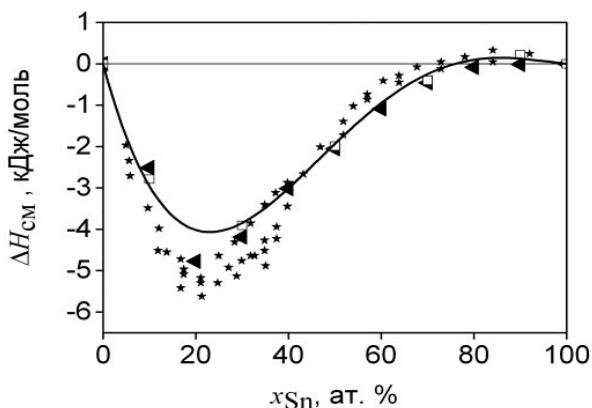


Рис. 3. Изотерма теплоты смешения сплавов Cu-Sn по данным разных авторов. Линия – наши данные при 1150 °C, ● – данные [3] при 1167 °C, □ – справочные данные [1] при 1150 °C, ▲ – справочные данные [2] при 1127 °C.

Работа выполнена в рамках Госзадания по теме № 0396-2015-0079 на оборудовании Центра коллективного пользования «Урал-М».

1. О.Кубашевский, С.Б.Олкокк. Металлургическая термохимия. М.: «Металлургия». 1982, 392 с.
2. R.Hultgren, R.L. Orr, P.D.Anderson, K.K. Kelley. Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys. John Wiley & Sons. New York, 1963, 963 p.
3. M.J. Pool, B. Predel, E. Schultheiss. Application of the Setaram High Temperature Calorimeter for the Determination of Mixing Enthalpies of Liquid Alloys. *Thermochimica Acta*. 1979, vol. 28, No 2, p.p. 349-358.
4. А.С. Быков, В.В. Филиппов, Э.А Пастухов. Дроп-калориметрия образования сплавов в системе Cu-Ag. Труды 15 Международной конференции по термическому анализу и калориметрии в России. 2013, СПб.: Издательство Политехнического университета, с. 356-358.
5. R.L. Sharkey, M. J. Pool, M. Hoch. Thermodynamic Modeling of Binary and Ternary Metallic Solutions. *Metallurgical Transactions*. 1971, vol. 2, p.p.3039-3049.

RAKIPOV I.T. THERMAL STUDY OF INTERMOLECULAR INTERACTIONS OF MODEL FRAGMENTS OF PEPTIDES AND PROTEINS WITH NON-ELECTROLYTES AND ELECTROLYTES

Rakipov I.T., Petrov A.A., Varfolomeev M.A., Solomonov B.N.

Russian Federarion, Kazan, Kazan (Volga Region) Federal University, ilnaz0805@gmail.com

This work is aimed at basic research of interactions of model fragments of the peptides and the nitrogenous bases on the RNA, DNA with organic solvents and ionic liquids, that allow to make a new materials with unique properties, which is one of the priority directions of development of modern science and technology of the Russian Federation as a whole. As part of this work the non-bonded interactions of peptides, nitrogenous bases of RNA, DNA with organic compounds and ionic liquids in the crystalline state and in solution were studied by the thermal and spectroscopic methods.

ТЕРМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ МОДЕЛЬНЫХ ФРАГМЕНТОВ ПЕПТИДОВ И БЕЛКОВ С НЕЭЛЕКТРОЛИТАМИ И ЭЛЕКТРОЛИТАМИ

Ракипов И.Т., Петров А.А., Варфоломеев М.А., Соломонов Б.Н.

Россия, Казань, Казанский (Приволжский) федеральный университет, ilnaz0805@gmail.com

Данная работа направлена на фундаментальные исследования взаимодействий модельных фрагментов пептидов и азотистых оснований РНК, ДНК с органическими растворителями и ионными жидкостями, что позволяет создавать новые материалы, обладающие уникальными свойствами, что является одним из приоритетных направлений развития современной науки и техники Российской Федерации в целом. В рамках данной работы с использованием термических и спектральных методов изучены невалентные взаимодействия пептидов, азотистых оснований РНК, ДНК с органическими соединениями и ионными жидкостями в кристаллическом состоянии и в растворе.

Межмолекулярные взаимодействия оказывают определяющую роль в различных химических и биологических процессах. Это в первую очередь связано с тем, что они существенно влияют на скорость химических реакций, на химическое равновесие, определяют физико-химические свойства веществ. Ранее в работах было показано, что водородные связи играют ключевую роль в устойчивости вторичной структуры пептидов и белков в целом. С другой стороны необходимо отметить что азотистые основания, которые входят в состав РНК и ДНК систем, свойства которых реализуется исключительно за счёт межмолекулярных водородных связей между комплементарными парами азотистых оснований. Так совсем недавно было показано, что ионные жидкости способны увеличивать растворимость, определяют стабильность, и биодоступность биологических систем как ДНК и РНК, что может позволить регулировать течение различных заболеваний.

Поэтому важным является вопрос оценки энергетических и структурных параметров водородных связей биомолекул с органическими молекулами, в том числе и ионными жидкостями. Мало исследованы общие закономерности между структурой взаимодействующих биомолекул и их свойствами в среде органических растворителей и ионных жидкостей.

В настоящей работе изучены специфические взаимодействия (водородная связь) модельных фрагментов пептидов и белков: алифатические амиды (ацетамид, формамид, N-метилформамид, N-метилацетамид, N,N-диметилформамид, N,N-диметилацетамид,) и

циклические амиды (2-пирролидон, 2-пиперидон, N-метил-2-пирролидон, N-метил-2-пиперидон) методом термодинамики сольватации, дифференциальной сканирующей калориметрии и ИК-спектроскопии.

В работе получены экспериментальные данные по энталпиям растворения и сольватации модельных фрагментов биомолекул в среде протоноакцепторов, протонодоноров и алифатических спиртах методом калориметрии растворения на изотермическом калориметре ТАМШ и псевдо-адиабатическом калориметре собственной конструкции. В ходе работы разработаны новые подходы, основанные на разделение вкладов межмолекулярных взаимодействий, с помощью которых проведена оценка энталпий специфических взаимодействий биомолекул в растворе. Обнаружено, что энталпии водородной связи циклических амидов (NH) (пирролидона-2) в протоноакцепторах более экзотермичны, чем энталпии водородной связи в среде амидов, таблица 1. При этом следует отметить, что энталпии специфических взаимодействий циклических амидов образуют более прочные водородные связи, чем их линейные аналоги. На основании энталпий водородных связей линейных и циклических амидов с протонодонорами обнаружено, что протоноакцепторные свойства для формамида, ацетамида и их производных равны, в отличие от циклических амидов (пирролидона-2 и N-метилпирролидона-2). Выявлено что прочность водородных связей амидов с протоноакцепторами (B) в комплексах RN-H...B имеют линейную зависимость от протоноакцепторных свойств оснований. Энталпии специфического взаимодействия для замещенных амидов в среде протоноакцепторов близки к нулю, что связано с отсутствием протонодонорных свойств для данных молекул. Установлена зависимость между структурой изучаемых объектов и свойствами линейных и циклических амидов в растворе.

Таблица 1. Энталпии водородных связей циклических амидов с протоноакцепторами, (кДж/моль, $T=298,15 \text{ K}$)

Протоноакцепторы (B)	$\Delta_{BC} H^{\text{C}_4\text{H}_7\text{NO/B}}$	$\Delta_{BC} H^{\text{C}_5\text{H}_9\text{NO/B}}$	$\Delta_{BC} H^{\text{B/C}_4\text{H}_7\text{NO}}$	$\Delta_{BC} H^{\text{B/C}_5\text{H}_9\text{NO}}$
1,4-Диоксан	-9,6	1,5	2,8	1,7
Пропионитрил	-9,7	3,7	2,2	0,3
Ацетонитрил	-8,9	2,9	1,3	-1,3
<i>n</i> -Пропилацетат	-9,9	1,7	1,1	-0,4
Метилацетат	-9,9	2,2	1,4	0,2
Бутиронитрил	-9,6	1,6	1,9	2,1
Этилацетат	-10,4	3,7	1,6	0,4
Бутилацетат	-13,4	0,5	1,3	0,3
Ацетон	-10,5	3,5	1,1	-0,3
Тетрагидрофуран	-13,2	2,8	1,7	0,2
Пиридин	-16,1	1,2	-0,6	-1,3

С другой стороны методом калориметрии растворения получены экспериментальные данные энталпий растворения органических молекул (протоноакцепторов, протодоноров и алифатических спиртов) и ионных жидкостей в среде модельных фрагментов пептидов и белков (линейные и циклические амиды). На основе новых разработанных подходов проведена оценка энталпий специфических взаимодействий в среде биомолекул. Обнаружено что энталпии водородных связей амидов в среде протоноакцепторов существенно выше энталпий специфического взаимодействия в среде амидов. Данный факт связан с проявлением эффекта реорганизации водородных связей в среде NH -амидов (таблица 1.). Проведён анализ

эффектов реорганизации и кооперативных явлений в кластерах структурных фрагментов белков с органическими и ионными молекулами). Обнаружено, что кооперативные эффекты для линейных и циклических амидов обратно пропорционально зависят от протоноакцепторных свойств оснований (В). При этом необходимо отметить, что энталпии специфического взаимодействия линейных и циклических амидов с алифатическими спиртами как в случае если амиды выступают в качестве растворяемых веществ и растворителей близки (таблица 2), что связано с образованием водородных связей одинаковой прочности. Энталпии водородной связи линейных и циклических амидов с водой вдвое выше, чем у спиртов, что связано с возможностью воды образовывать комплексы состава 1:2.

Методом калориметрии растворения определены энталпии растворения дипептидов (аланин ангидрида и сарказин ангидрида) в среде органических растворителей. Предложен подход для оценки энталпий специфических взаимодействий дипептидов в растворе. Проведены исследования растворения дипептидов в среде смешанных растворителей: алифатических спиртов, протонодоноров, ионных жидкостях и воды при разных мольных соотношениях. Данные результаты позволяют провести оценку специфических взаимодействий в смешанных растворителях, и установить влияние преимущественной сольватации, влияния эффектов среды на реализуемые свойства биомолекул в растворе.

Таблица 2. Энталпии водородных связей пирролидона-2 и N-метилпирролидона-2 с алифатическими спиртами, (кДж/моль, T=298,15 K)

Протонодоноры (ROH)	$\Delta_{\text{HB}} H^{\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}/\text{ROH}}$	$\Delta_{\text{HB}} H^{\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}/\text{ROH}}$	$\Delta_{\text{HB}} H^{\text{ROH/C}_4\text{H}_7\text{NO}}$	$\Delta_{\text{HB}} H^{\text{ROH/C}_5\text{H}_9\text{NO}}$
Метанол	-15,8	-0,4	-14,2	-16,4
Этанол	-15,9	1,1	-14,6	-17,0
Пропанол	-17,6	0,7	-13,4	-16,3
Бутанол	-17,9	1,3	-15,0	-16,5
Пентанол	-15,5	1,4	-15,4	-16,7
Гексанол	-15,4	2,2	-14,2	-16,6
Октанол	-15,8	-0,4	-14,2	-16,4
Вода	-25,9	-16,8	-27,3	-29,5

SHARIKOV F.YU. APPLICATION OF CALVET CALORIMETRY FOR SELECTING REACTOR KIND AND SEARCHING AN OPTIMAL TECHNOLOGICAL MODE FOR AN INDASTRIAL REACTOR OF OLIGOMERIC CYCLIC CFRBONATES PRODUCTION

Sharikov F.Yu., Podchinenkova K.P.

Russia, St. Petersburg, Saint Petersburg Mining University, Felix101t@mail.ru

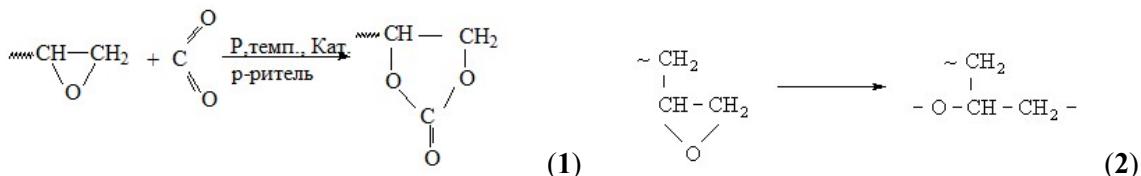
Calvet calorimetry is a powerful instrument for kinetic study of multi-stage industrial exothermal reactions, developing scientific basics for a new possible technology and performing an engineering judgment of reactor unit. A methodology of selecting reactor unit kind for a given productivity and searching the optimal mode of its functioning based upon mathematical modeling with applying kinetic heat production data and product analysis data is discussed in the report. Pilot technology of cyclic carbonates production is taken as an example.

**ПРИМЕНЕНИЕ КАЛОРИМЕТРИИ КАЛЬВЕ ДЛЯ ВЫБОРА КОНСТРУКЦИИ И
ОПТИМАЛЬНОГО РЕЖИМА РАБОТЫ ПРОМЫШЛЕННОГО РЕАКТОРА
СИНТЕЗА ОЛИГОМЕРНЫХ ЦИКЛОКАРБОНАТОВ**
Шариков Ф.Ю., Подчиненкова К.П.

Россия, Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский Горный университет, Felix101t@mail.ru

Калориметрия Кальве – мощный и универсальный инструмент для исследования кинетики сложных промышленных экзотермических реакций, создания научных основ технологии получения новых продуктов и ее инженерной реализации. На примере опытной технологии получения олигомерных циклокарбонатов показана методология выбора конструкции промышленного реактора для заданной производительности и проведен поиск оптимального режима работы такого аппарата с использованием математической модели, основанной на экспериментальных кинетических данных по тепловыделению и компонентному составу реакционных смесей.

Олигомерные циклокарбонаты (ЦК), получаемые на основе эпоксидных смол, имеют широкое применение в различных областях [1, 2], в частности, как компоненты ремонтных составов для бетонных и металлических изделий и конструкций по методу «холодной сварки» на предприятиях нефте- и газопереработки. Для организации опытного гибкого производства таких циклокарбонатов необходимо выбрать конструкцию и провести моделирование реакторного узла, обеспечивающего количество и ассортимент продукции при небольших габаритных размерах. В основе технологии лежит катализитическая реакция циклокарбонилирования концевых эпоксидных групп олигомерной макромолекулы с использованием углекислого газа в качестве карбонилирующего агента (1). Процесс сопровождается значительным выделением тепла ($93,4 \pm 0,8$ кДж/моль на 1 функциональную группу), реагенты образуют двухфазную систему «жидкость–газ», реакция идет в жидкой фазе, а общая скорость процесса определяется не только кинетическими параметрами, но и в значительной степени условиями массообмена между фазами. Побочные реакции полимеризации (2) при их заметном вкладе значительно ухудшают качество конечного продукта [3, 4].



Для пилотной реализации таких процессов обычно используют реакторы периодического действия с различными перемешивающими устройствами, рассчитанные на работу при повышенном давлении. В то же время, использование проточного реактора с пленочным движением жидкой фазы и противоточным движением газовой фазы имеет ряд фундаментальных преимуществ, несмотря на большую сложность реакторного узла. Использование математического моделирования позволяет провести сравнение альтернативных вариантов аппаратурного оформления и найти оптимальные условия функционирования для выбранного варианта реакторного узла, а также выбрать тип регулятора и алгоритм работы системы контроля температурного режима аппарата.

Для решения поставленной задачи была исследована кинетика реакции циклокарбонилирования ряда эпоксидных смол с различной концентрацией функциональных групп, проведен химический анализ продуктов реакции и предложена многостадийная

кинетическая модель для системы «жидкость-газ», которая адекватно описывает экспериментальные данные как по тепловыделению, так и по концентрациям целевых и побочных продуктов в жидкой фазе и по давлению углекислого газа в газовой фазе в ходе калориметрического эксперимента.

Кинетические эксперименты были проведены с использованием калориметра Кальве C80 CS Evolution (*SETARAM Instrumentation*, Франция) и программного обеспечения Calisto, ver. 1.086 (*AKTS AG*, Швейцария) для сбора и первичной обработки данных. Кинетический анализ экспериментальных данных проводили с использованием программного пакета ReactOp Cascade, ver. 3.20 (*CISP Ltd*, Санкт-Петербург). Далее в среде ReactOp Cascade с использованием кинетической модели реакции циклокарбонилирования была построена модель трубчатого проточного реактора с теплообменом с нисходящим движением пленки жидкой фазы и восходящим движением газовой фазы («режим идеального вытеснения») и определены оптимальные технологические условия его функционирования.

Поиск оптимальных условий работы реактора вели по следующим критериям:

- A.** Максимальный выход целевого продукта по отношению к исходному компоненту, минимизация выхода продуктов побочной полимеризации исходных эпоксидных групп;
- B.** Минимальные длина и перегрев в реакторе относительно заданного значения по теплоносителю при достижении заданной конверсии;
- B.** Оценка режима работы и производительности для аппарата данного размера.

Результаты моделирования представлены на Рисунках 1, 2.

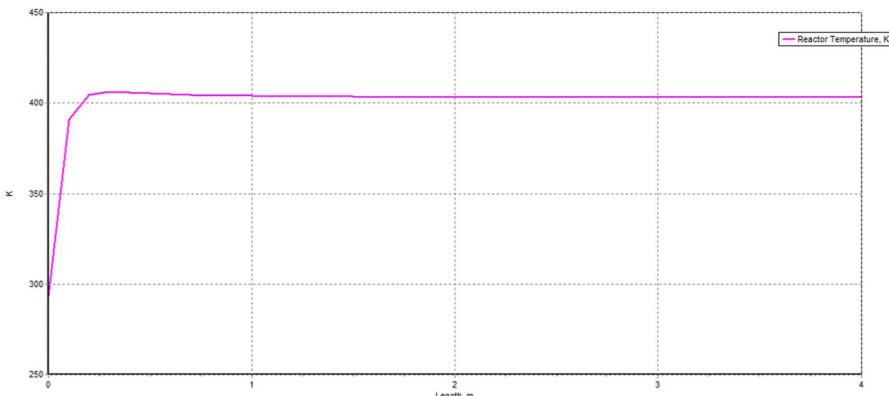


Рис. 1. Профиль температуры (K) по длине отдельной трубки кожухотрубчатого проточного реактора (длина реакционной части 4,0 м, диаметр каждой трубы 0,04 м, перегрев составляет $\sim 1,2$ K относительно заданной теплоносителем величины 403,2 K)

Для скорости потока жидкой фазы 0,025 м/мин и при количестве трубок 100 штук производительность пилотного реактора составляет $\sim 1,6$ м³ в день при расчетной полимеризации исходных эпоксидных групп на уровне 2,44%.

Аналогичная работа была проведена с использованием модели периодического реактора с теплообменной рубашкой, снабженного механической мешалкой. Результаты моделирования представлены на Рисунках 3, 4. Для увеличения производительности такой вариант аппаратурного оформления выглядит более предпочтительным, но расчетный перегрев весьма значителен (~ 20 K) даже при модельном перемешивании, а качество продукта будет в значительной степени определяться эффективностью работы реального перемешивающего устройства.

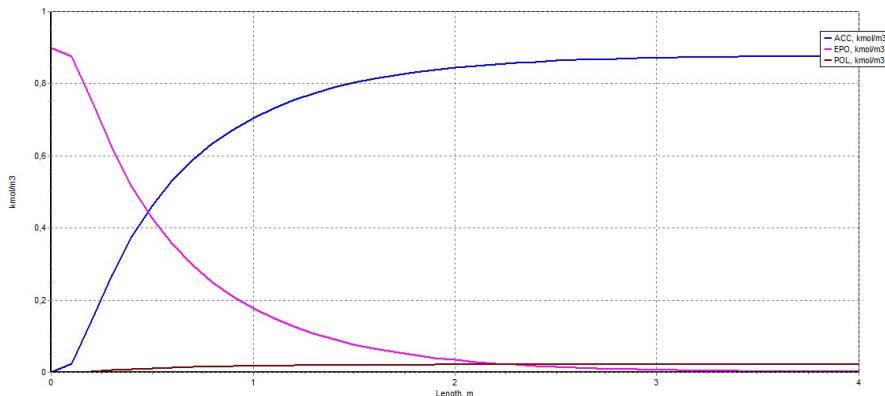


Рис. 2. Профили концентраций образования целевых циклокоарбонатных групп (ACC, 1), расходования исходных эпоксидных групп (EPO, 2) и полимеризации эпоксидных групп (POL, 3) ($\text{кмоль}\cdot\text{м}^{-3}$) по длине реактора (m)

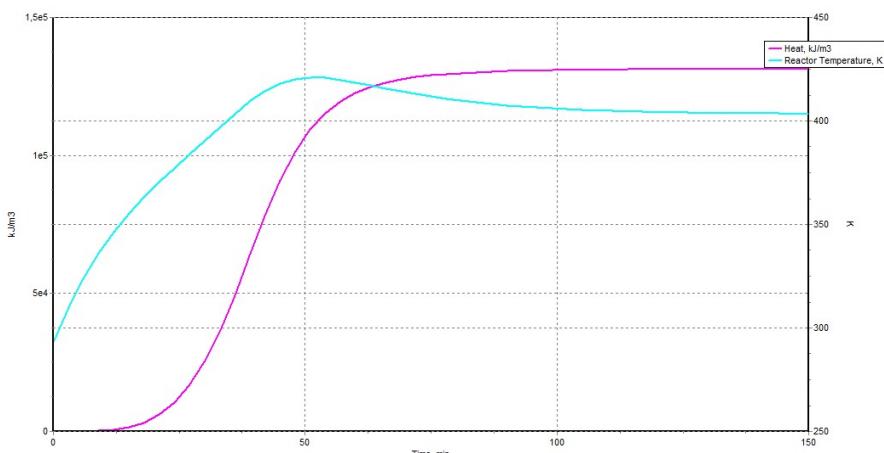


Рис. 3. Профиль температуры (K) и суммарное тепловыделение ($\text{кДж}\cdot\text{м}^{-3}$) как функция времени для периодического реактора общим объемом $2,0 \text{ м}^3$ (степень заполнения по жидкой фазе $\sim 60\%$). Расчетный перегрев составляет $\sim 20 \text{ K}$ относительно заданной теплоносителем величины $403,2 \text{ K}$)

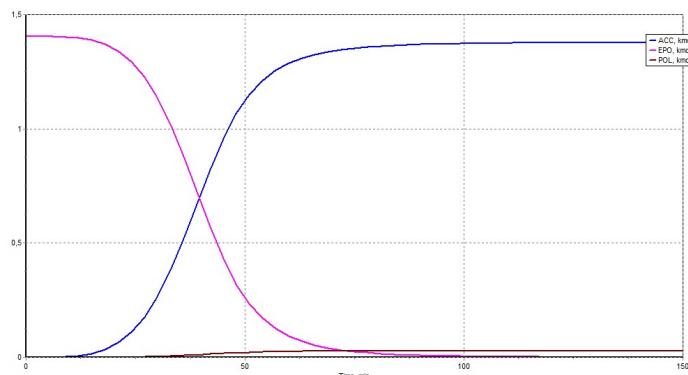


Рис. 4. Профили концентраций образования целевых циклокоарбонатных групп (ACC, 1), расходования исходных эпоксидных групп (EPO, 2) и полимеризации эпоксидных групп (POL, 3) ($\text{кмоль}\cdot\text{м}^{-3}$) как функция времени для периодического реактора общим объемом $2,0 \text{ м}^3$ (степень заполнения по жидкой фазе $\sim 60\%$)

Работа проведена на кафедре АТПП Санкт-Петербургского Горного университета с использованием высокотехнологичного оборудования и программного обеспечения, приобретенного по Программе Развития «Национальный исследовательский университет» (2011-20133 гг.) и в рамках программы Министерства образования и науки РФ «Обеспечение фундаментальных научных исследований» (2014-2016 гг.).

1. Dean C. Webster. Cyclic carbonate functional polymers and their applications. *Progress in Organic Coatings*, 47 (2003), pp 77-86.
2. G. Rokicki, *Progr. Polym. Sci. (Oxford)* 25 (2000), pp 259-342.
3. K. Weissermel, H.-J. Arpe. *Industrial Organic Chemistry*. 3rd ed., VCH, New York, 1997.
4. F.A. Carey, R.J. Sandberg. *Advanced organic chemistry. Part “A”and “B”*. Plenum Press, N.Y., L., 1990.

SOLOMONOV B.N. NEW ASPECTS IN THE THERMOCHEMISTRY OF PHASE TRANSITIONS

Solomonov B.N., Nagrimanov R.N.

Russian Federation, Kazan, Kazan Federal University, Boris.solomonov@kpfu.ru

In this work a new method for determination of vaporization/sublimation enthalpies of aromatic compounds directly at T=298.15 K was developed. This method is based on the general relationship between vaporization/sublimation enthalpy and enthalpies of solution and solvation of the studied compound in any solvent. According to this method the procedure for determination of vaporization (liquids) or sublimation (solids) enthalpy includes measurement of the solution enthalpy of the compound in a selected solvent and calculation of the solvation enthalpy using group-additivity scheme. It was shown that solution enthalpies of PAHs and their derivatives in benzene at 298.15 K are approximately equal to their fusion enthalpies at the melting temperature. Solvation enthalpies of PAHs and their derivatives at 298.15 K calculated according to the proposed method together with corresponding fusion enthalpy values (at the melting temperature) were used to calculate the sublimation enthalpy values at 298.15 K. Comparison of the obtained results with recommended values of sublimation enthalpy shows that fusion enthalpies at the melting temperature can be used instead of the solution enthalpies in benzene at 298.15 K for calculation of the sublimation enthalpy at 298.15 K.

НОВЫЕ АСПЕКТЫ В ТЕРМОХИМИИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

Соломонов Б.Н., Нагриманов Р.Н.

Россия, Казань, Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Boris.solomonov@kpfu.ru

В этой работе был разработан новый метод определения энталпий испарения/сублимации ароматических соединений, непосредственно при 298,15 К. Этот метод основан на общей связи между энталпиями испарения/сублимации и энталпиями растворения и сольватации исследуемого соединения в любом растворителе. Согласно этому методу процедура для определения энталпии испарения (жидкостей) или сублимации (твердых веществ) включает в себя измерение энталпии растворения соединения в выбранном растворителе и расчет энталпии сольватации с использованием аддитивной схемы. Было показано, что энталпии растворения ПАУ и их производных в бензole при 298,15 К приблизительно равны их энталпиям плавления при температуре

плавления. Таким образом, был предложен способ расчета энталпии сублимации при 298,15 К исходя из данных по энталпиям сольватации ПАУ и их производных при 298,15 К и соответствующими значениями энталпии плавления (при температуре плавления). Сравнение полученных результатов энталпий сублимации с литературными значениями показало, что энталпии плавления при температуре плавления может быть использована вместо энталпии растворения в бензole при 298,15 К для расчета энталпий сублимации при 298,15 К.

Традиционные методы определения энталпии фазового перехода «кристалл – газ» и «жидкость – газ» включают в себя экспериментальное изучение процесса перехода из конденсированного состояния в газовую фазу при нагревании. Изучение этого процесса при этом сопровождается рядом известных проблем.

В настоящей работе, предлагается новый подход к определению энталпии фазовых переходов, непосредственно при 298,15 К. Этот подход основан на хорошо известном соотношении между энталпиией фазового перехода соединения A_i при 298,15 К и энталпиями растворения ($\Delta_{\text{раст}} H^{A_i/S}$) и сольватации ($\Delta_{\text{сольв}} H^{A_i/S}$) соединения A_i в растворителе S при 298,15 К:

$$\Delta_{\text{тв/к}}^r H^{A_i/S} (298,15 \text{ K}) = \Delta_{\text{раст}} H^{A_i/S} (298,15 \text{ K}) - \Delta_{\text{сольв}} H^{A_i/S} (298,15 \text{ K}) \quad (1)$$

где $\Delta_{\text{раст}} H^{A_i/S}$ – экспериментально измеряемая величина, $\Delta_{\text{сольв}} H^{A_i/S}$ – рассчитывается с помощью различных эмпирических линейных корреляций или с помощью аддитивной схемы.

В этой работе проведено обобщение полученных авторами данных по вычислению энталпии сольватации ароматических и гетероароматических соединений. На основании полученных калориметрических данных по энталпиям растворения A_i в различных растворителях и рассчитанным энталпиям сольватации, вычислены энталпии испарения и сублимации свыше 200 органических соединений по уравнению (1). В работе проведено сопоставление полученных данных с литературными значениями.

Проведенное сопоставление энталпий растворения (298,15 К) ароматических и гетероароматических соединений в бензоле с их энталпиями плавления. В результате было показано, что энталпия растворения изученных соединений в бензоле приблизительно равна энталпии плавления при температуре плавления. При наличии полиморфных фазовых переходов в интервале от 298,15 К до температуры плавления необходимо их прибавить к тепловому эффекту плавления:

$$\Delta_{\text{раст}} H^{A_i/C_6H_6} (298,15 \text{ K}) \approx \Delta_{\text{тв}}^* H^{A_i} (T_{\text{пл}}) + \sum \Delta_{\text{тв}} H^{A_i} (T) \quad (2)$$

В соответствии с уравнениями (1) и (2) энталпия сублимации A_i при 298,15 К может быть определена через энталпию плавления при температуре плавления и энталпию сольватации вещества A_i в бензоле по следующему уравнению:

$$\Delta_{\text{тв}}^r H^{A_i/S} (298,15 \text{ K}) = \Delta_{\text{тв}}^* H^{A_i} (T_{\text{пл}}) + \sum \Delta_{\text{тв}} H^{A_i} (T) - \Delta_{\text{сольв}} H^{A_i/S} (298,15 \text{ K}) \quad (3)$$

Уравнение (3) было использовано для определения энталпий сублимации 104 ароматических углеводородов и их производных. В ряде случаев наблюдается несоответствие между рассчитанными по уравнению (3) энталпиями сублимации и литературными величинами. Какие факторы могут влиять на это несовпадение? Во-первых, невыполнение равенства энталпий растворения в бензоле при 298,15 К и энталпий плавления при температуре плавления; во вторых, ошибки в измерениях энталпии плавления при температуре плавления и в третьих, ошибки в измерениях энталпий сублимации классическими методами. Тем не менее, разница между величинами энталпий

сублимации ароматических углеводородов и их производных при 298,15 К, полученными в этой работе и литературными значениями, в большинстве случаев не превышает 2-3% (рис. 1).

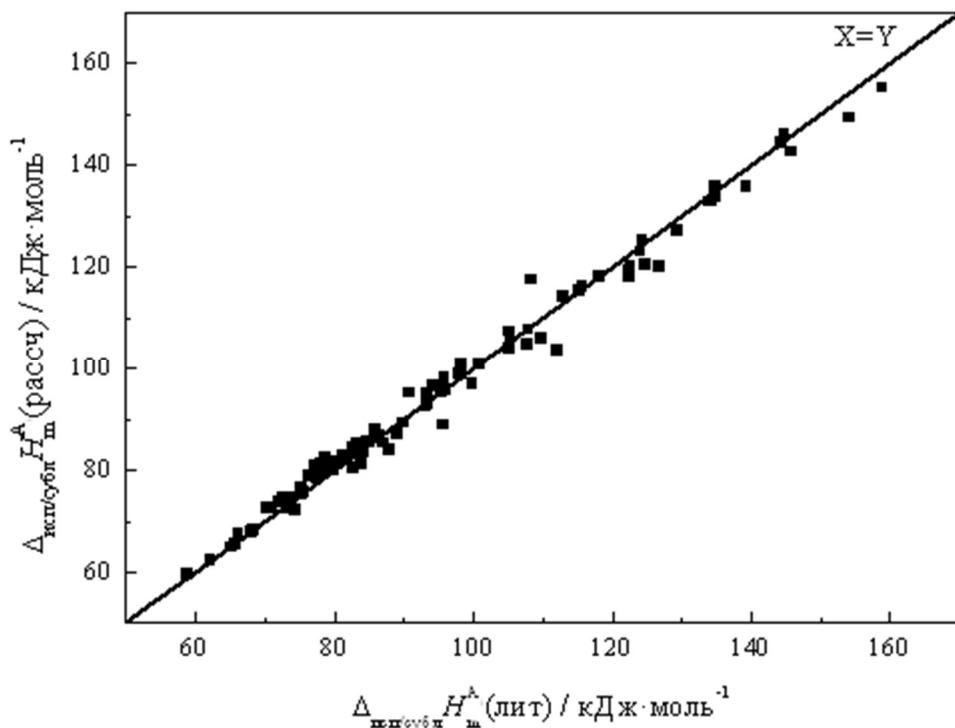


Рис. 1. – Сопоставление рассчитанных по уравнению (3) и литературных энталпий сублимации полycиклических ароматических соединений, и их производных

В работе проведено изучение уравнения (3) и определены границы применимости этого соотношения.

Работа выполнена в рамках программы повышения конкурентоспособности и гранта РФФИ № 15-03-07475.

TIFLOVA L.A. CALORIMETRIC STUDY OF SOME COMPLEX PHOSPHATES OF AMMONIUM AND TRANSITION ELEMENTS

Tiflova L.A., Monayenkova A.S., Alyoshin V.A., Yakovlev P.P.

Russia, Moscow, Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry
e-mail: tiphlova@phys.chem.msu.ru

*The enthalpies of reaction of $\text{NH}_4\text{M}_{1-x}\text{M}^*_x\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}, \text{M}^* = \text{Mn, Fe, Co}$) with 1 N hydrochloric acid were measured in isoperibolic hermetic swinging calorimeter at 298.15 K. The investigated samples of $\text{NH}_4\text{M}_{1-x}\text{M}^*_x\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ were prepared by coprecipitation method and were checked by X-ray, TG-DSK, SEM and ICP-MS analysis. The obtained and reference data were used to calculate the standard enthalpies of formation of $\text{NH}_4\text{M}_{1-x}\text{M}^*_x\text{PO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}, \text{M}^* = \text{Mn, Fe, Co}$). It is stated that solid solutions in investigated systems can be described as ideal solutions.*

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЯДА СЛОЖНЫХ ФОСФАТОВ АММОНИЯ И ПЕРЕХОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ.

Тифлова Л.А., Монаенкова А.С., Алешин В.А., Яковлев П.П.

Россия, Москва, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

Химический факультет

e-mail: tiphlova@phys.chem.msu.ru

В герметичном качающемся калориметре переменной температуры с изотермической оболочкой при 298.15 К впервые измерены энталпии реакции $\text{NH}_4\text{M}_{1-x}\text{M}^\text{xPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($M, M^* = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$) с 1 н соляной кислотой. Образцы $\text{NH}_4\text{M}_{1-x}\text{M}^*\text{xPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ получены путем соосаждения из раствора и охарактеризованы с помощью методов рентгенофазового, ТГ-ДСК, РЭМ и ИСП-МС анализов. По полученным результатам с привлечением литературных данных рассчитаны стандартные энталпии образования $\text{NH}_4\text{M}_{1-x}\text{M}^*\text{xPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$. Установлено, что твердые растворы в исследованных системах $\text{NH}_4\text{M}_{1-x}\text{M}^*\text{xPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($M, M^* = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$) могут быть описаны в рамках модели идеального раствора.*

Настоящая работа продолжает систематические исследования термохимических свойств соединений переходных элементов и функциональных материалов, синтезированных на их основе. Она посвящена определению при 298.15 К энталпий образования $\text{NH}_4\text{M}_{1-x}\text{M}^*\text{xPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($M, M^* = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$) методом калориметрии растворения. Выбор объектов исследования обусловлен их возможным применением в качестве прекурсоров в синтезе катодных материалов для литий-ионных аккумуляторов. Для выбора оптимальных условий синтеза и эксплуатации данных материалов необходимо знать их термодинамические характеристики, которые в литературе практически отсутствуют.

Энталпии образования соединений $\text{NH}_4\text{MPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$) были определены в работах одной научной школы [1, 2]. Термохимические свойства твердых растворов $\text{NH}_4\text{M}_{1-x}\text{M}^*\text{xPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($M, M^* = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$) ранее не исследовались.

Синтез образцов $\text{NH}_4\text{M}_{1-x}\text{M}^*\text{xPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($M, M^* = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$) с $x = 0; 0.25; 0.5; 0.75; 1$ проводился методом соосаждения в лаборатории направленного неорганического синтеза. Полученные образцы были проанализированы методами ТГ-ДСК, РФА, РЭМ и ИСП-МС. По данным РФА синтезированные образцы были однофазны. Методом ТГ-ДСК и РФА показано, что исследуемые сложные фосфаты являлись моногидратами.

Энталпии реакций исследуемых сложных фосфатов с 1 н соляной кислотой при 298.15 К были измерены в герметичном качающемся калориметре переменной температуры с изотермической оболочкой в лаборатории термохимии. Подъем температуры в опытах измерялся с помощью платинового термометра сопротивления, термометрическая чувствительность калориметра $3 \cdot 10^{-5}$ К. Термостатирование воды в оболочке осуществляли с точностью $5 \cdot 10^{-3}$ К. Калибровка калориметра проводилась электрическим способом.

По полученным данным с использованием надежных литературных данных по термохимическим свойствам растворов хлоридов аммония, железа, марганца, кобальта, фосфорной и соляной кислот были рассчитаны энталпии образования $\text{NH}_4\text{M}_{1-x}\text{M}^*\text{xPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Определенная нами величина энталпия образования $\text{NH}_4\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (-1772.7 ± 2.7 кДж/моль) совпадает в пределах погрешности с величиной (-1774.92 ± 0.39) кДж/моль из работы [1]. Энталпии образования твердых растворов $\text{NH}_4\text{M}_{1-x}\text{M}^*\text{xPO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$) определены впервые. Найденные термохимические

характеристики могут быть использованы для оптимизации процесса направленного синтеза этих фаз и построения фазовых диаграмм.

В качестве примера на рис. 1 представлена установленная нами зависимость энталпии образования $\text{NH}_4\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ от степени замещения x Fe на Mn. На рисунке прямая линия отвечает зависимости энталпии образования идеального раствора $\text{NH}_4\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ от степени замещения Fe на Mn, а точки, соединенные кривой, соответствуют определенным нами из эксперимента энталпиям образования указанных твердых растворов для степеней замещения $x=0; 0.25; 0.5; 0.75; 1$. Для систем $\text{NH}_4\text{Co}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NH}_4\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ зависимости энталпий образования твердых растворов от степени замещения одного переходного элемента на другой являются аналогичными. Как видно из рисунка, полученная экспериментально зависимость является монотонной и близка к линейной. Энталпии смешения твердых растворов $\text{NH}_4\text{M}_{1-x}M^*_x\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ близки к нулю в пределах ошибки калориметрических измерений и анализов состава образцов.

Все изученные твердые растворы $\text{NH}_4\text{M}_{1-x}M^*_x\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ можно рассматривать в рамках модели идеального раствора.

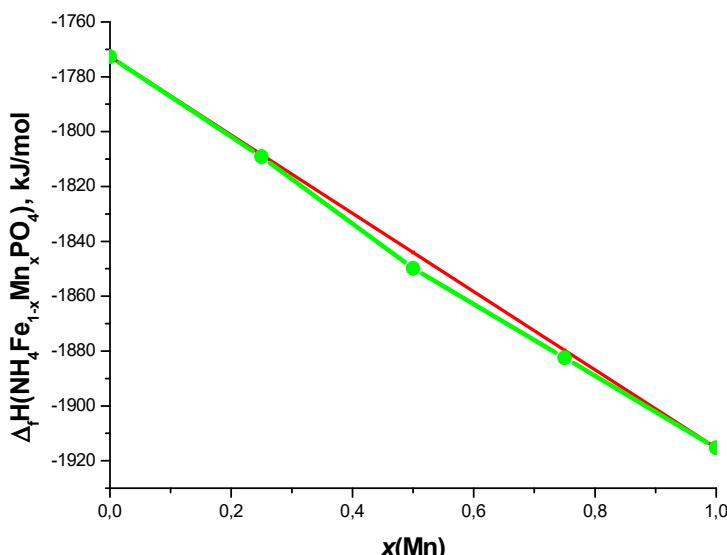


Рис.1. Зависимость энталпии образования $\text{NH}_4\text{Fe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ от степени замещения x Fe на Mn.

1. A.Q. Yuan, J. Wu, Z.Y. Huang, K. Wu, S. Liao, Z.F. Tong. Material Reseach Bulletin. 43 (2008) 1339.
2. A.Yuan, J. Wu, L. Bai, S. Ma, Z. Huang, Z. Tong. J. Chem. Eng. Data. 53 (2008) 1066.

POSTER PRESENTATIONS

ABBASOV A.D. THE MICROCALORIMETRIC STUDY OF THE SORPTION OF COPPER (II), ZINC, CADMIUM AND LEAD (II) IONS BY IMINODIACETIC POLYAMPHOLYTES AMBERLITE IRC 748 AND DIAION CR 11

Abbasov A.D., Mamedova F.S., Heydarova F.F., Jafarli M.M.

Azerbaijan Republic, Nakhchivan, Nakhchivan Branch National Academy of Sciences of Azerbaijan Institute of Natural Resources, ada.nat.res@mail.ru

The enthalpy and thermokinetics of the sorption of Cu(II), Zn, Cd and Pb(II) ions by iminodiacetic complex-forming polyampholytes Amberlite IRC 748 and Diaion CR 11 in a wide range of degrees of filling up of functional groups have been determined and studied by the means of microcalorimetric method. The dependency of the energetics of the sorption on the degree of filling up of the ionite phase with the sorbed ions and their nature has been highlighted. The dependency of the thermal effect on the duration of the sorption has been studied and coefficients of internal diffusion have been determined on the basis of this relationship.

МИРОКАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ ИОНОВ МЕДИ(II), ЦИНКА, КАДМИЯ И СВИНЦА(II) ИМИНОДИУКСУСНЫМИ ПОЛИАМФОЛИТАМИ AMBERLITE IRC 748 И DIAION CR 11

Аббасов А.Д., Мамедова Ф.С., Гейдарова Ф.Ф., Джадарли М.М.

Азербайджан, г. Нахчыван, Институт природных ресурсов Нахчыванского отделения НАН Азербайджана, ada.nat.res@mail.ru

Микрокалориметрическим методом определена энталпия и исследована термокинетика сорбции Cu(II), Zn, Cd и Pb(II) ионов иминодиуксусными комплексообразующими полимерами Amberlite IRC-748 и Diaion CR 11 в широкой области степени заполнения функциональных групп. Показана зависимость энергетики сорбции от степени заполнения фазы ионита сорбируемыми ионами и от их природы. Изучена зависимость теплового эффекта от времени сорбции, на основании чего определены коэффициенты внутренней диффузии.

Микрокалориметрический метод широко используется для изучения кинетики и механизма сорбции ионов металлов. В большинстве работ изучена сорбция ионов 3d-металлов (в основном меди, никеля и кобальта, реже цинка и марганца на фосфорсодержащих ионитах и амфолитах, карбоксильных катионитах и сульфокатионите КУ-2[1-4].

Селективность и скорость сорбционного процесса на ионитах при одной и той же химической природе полимера в значительной степени зависят от структуры полимерной сетки, ее жесткости. Исследуемые нами иониты отличаются плотностью высокомолекулярной сетки, объемной концентрацией иминодиуксусных групп и соответственно сорбционной емкостью. Иониты Amberlite IRC 748 и Diaion CR 11 отличаются структурой полимерной сетки [макросетевидный (macroreticular) и высокопористый соответственно]. В настоящей работе микрокалориметрическим методом изучены процессы сорбции исследуемых ионов указанными полимерами в широкой области степени заполнения функциональных групп [5].

Исследования проведены на дифференциальном микрокалориметре МИД-200. Методика проведения экспериментов состояла в следующем. Поскольку для всех типов комплексообразующих ионитов координационно-активной является депротонированная форма, проба каждого из ионитов в Na-форме в количестве 0,20 г помещалась в стеклянную ампулу с 4,0 мл воды и выдерживалась в течение 24 ч при комнатной температуре, чем достигалось набухание образца. После этого ампула устанавливалась в измерительную ячейку термостатированного при 25⁰C калориметра. При выходе показаний прибора на базовую линию с помощью микропипетки вводился 1,0 мл 1-2,5 гМе/л водный раствор соответствующих солей, предварительно нагретый до температуры опыта в терmostатируемом контейнере. Расчет интенсивности тепловыделения- W проводился с учетом вклада второй экспоненты в ход баллистической кривой по уравнению [6]:

$$W = A[g + K_1^{-1} \cdot dg/dt + K_1^{-1} (dg/dt)_{t=0} \exp(-K_2 t)],$$

где A, K₁ и K₂ – константы, характеризующие системы, g – отклонение термограммы от базовой линии, t – время, сек.

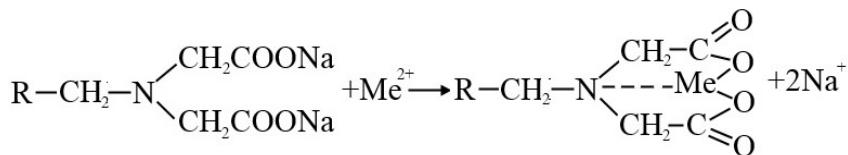
Наряду с измерением тепловыделения в тех же условиях определяли величину сорбции изученных ионов ионитами за 1, 2, 3 мин. и за весь период калориметрического опыта. Остаточную концентрацию изученных ионов в равновесных растворах определяли в атомно-абсорбционном спектрометре марки Thermo Scientific iCE 3500. Сорбция рассчитывалась по изменению концентрации исследуемых ионов в растворе после контакта набухшего ионита с растворами соответствующих солей (CuSO₄, ZnSO₄, Cd(NO₃)₂ и Pb(NO₃)₂) в течение указанного времени. По данным калориметрических измерений определяли долю тепловыделения η для различных периодов сорбции t, которая пропорциональна степени сорбции изученных ионов – F. Используя зависимость Bt = (F/1,08)², определяли эффективный коэффициент диффузии D_{эфф.} = (B₀r₀² / π²), где B₀ – кинетический коэффициент, определяемый из угла наклона прямой зависимости Bt – t, r₀ – радиус гранулы ионита в см [7].

Известно, что энталпия ионного обмена зависит от степени заполнения фазы ионита и может менять знак и величину. Характер кривых одинаковый: через 2-3 мин. после начала сорбции наблюдается уменьшение интенсивности теплового потока. При повышении концентрации сорбируемого иона в растворе от 0,25 до 2,5 гМе/л увеличивается степень заполнения полиамфолитов от 7,5 до 79,6%. Если при малых степенях заполнения сорбция идет в основном за счет функциональных групп, расположенных на поверхности ионитов, доступ к которым не затруднен, то с увеличением степени заполнения возрастает необходимость проникновения сорбируемых ионов в глубь зерна, что возможно лишь за счет определенных энергетических затрат. В результате экзотермичность процесса сорбции на обоих ионитах снижается. Избирательность и тепловыделение при сорбции исследуемых ионов на полиамфолитах понижается в ряду: Cu²⁺> Pb²⁺> Zn²⁺> Cd²⁺. Длительность полуобмена сорбции возрастает от 1350-3000 до 3000-7500 с. при сорбции из растворов с концентрацией 1,00 гМе/л.

Анализируя изменение во времени скорости сорбции исследуемых ионов и термохимических характеристик процесса сорбции на полиамфолитах во всех случаях скорость сорбции со временем закономерно уменьшается. Изменение же термокинетики во времени неодинаково как для разных ионитов, так и ионов различных металлов. В некоторых случаях продолжающийся экзопроцесс сменяется на малоинтенсивный и относительно короткий эндопроцесс. Периоды экзо- и эндопроцессов зависят от природы как полиамфолита, так и ионов металла. Энталпия всего процесса для всех исследуемых систем ΔH < 0. Исключение наблюдалось только при сорбции ионов кадмия ионитом

Amberlite İRC 748. Но даже в тех случаях, когда смена экзоэффекта на эндоэффект в явной форме не наблюдается, для всех систем имеются периоды, в которые интенсивность теплопоглощения больше интенсивности тепловыделения, что на интегральных термокинетических кривых проявляется в виде впадин. В эти периоды энергозатраты системы, связанные с дегидратацией функциональных групп и ионов металла, деформацией полимерной матрицы, становятся наиболее выраженными. После установления сорбционного равновесия для всех систем еще длительное время наблюдается определенный, хотя и очень малоинтенсивный, термоэффект.

Исследование сорбции указанных ионов различными формами ионитов микрокалориметрическим методом показало, что изученные процессы являются экзотермическими и тепловыделение зависит от исходного состояния функциональных групп (H^+ и Na^+ -формы, $\Delta H_{Na^+} < \Delta H_{H^+}$). Учитывая одинаковую природу функциональных групп обоих полиамфолитов, различие в энталпии сорбции ионов одной природы можно отнести на счет деформационных и гидратационных эффектов. По мнению многих исследователей ионы двухвалентных металлов образуют с ионизированными иминодиуксусными группами хелатные структуры [8]:



При сорбции исследуемых ионов ионитами экзотермичность процессов объясняется значительным вкладом координационного взаимодействия метал-ионов с азотом функциональных групп полиамфолитов. Однако энергия координационного взаимодействия остальных ионов меньше, чем ионов меди (II). Общим для сорбции исследуемых ионов является резкозатухающий экзопроцесс в начальный период времени и, практически неменяющийся по интенсивности в последующие 30-45 мин. Есть предположение, что [9] измеряемая энталпия сорбционного процесса на комплексообразующих ионитах является аддитивной величиной и зависит не только от энталпий образования исходных веществ и продуктов реакции, но и энергетических затрат системы, связанных с изменением конформаций полимерных цепей для образования координационных центров, диктуемых электронной конфигурацией ионов металла-комплексообразователя и преодолением сопротивления, которое оказывает ионит диффузии катионов металла-комплексообразователя из-за увеличения "вязкости" в фазе ионита по сравнению с раствором.

На основании данных калориметрических измерений был определен тип кинетики сорбции исследуемых ионов ионитами. Для всех исследуемых систем наблюдается линейная зависимость $\eta = f(t^{1/2})$. Это дает основание считать, что скорость всех процессов при исходной концентрации металлов не менее 1гМе/л определяется диффузией в гель. Коэффициенты диффузии исследуемых ионов, рассчитанные по данным микрокалориметрических измерений, для Diaion CR 11 и Amberlite İRC 748 по Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} -ионам соответственно равны: $7,5 \cdot 10^{-8}$; $5,5 \cdot 10^{-8}$; $4,0 \cdot 10^{-8}$; $3,5 \cdot 10^{-8}$ и $3,44 \cdot 10^{-8}$; $2,75 \cdot 10^{-8}$; $1,86 \cdot 10^{-8}$; $1,35 \cdot 10^{-8}$ см²/сек. По-видимому, более равномерное распределение функциональных групп и высокая пористость у Diaion CR 11 по сравнению с Amberlite İRC 748 приводит к значительному увеличению скорости сорбции исследуемых ионов.

Структура полимерной сетки определяет кинетику сорбции и, соответственно, термокинетику процесса. Так, на Diaion CR 11 сорбция исследуемых ионов заканчивается примерно к 200-240 мин, а на Amberlite İRC 748 к 260-300 мин. Различие в кинетике процесса особенно проявляется в начальный период сорбции. Так за 25-50 мин на Diaion

CR 11 сорбируются примерно 50% исследуемых ионов, а на Amberlite IRC 748 за тот же период за исключением ионов меди-всего 18-22%. Общим для исследуемых ионитов является то, что максимальный термоэффект наблюдается в начальный период, когда сорбция проходит на поверхности гранул (2-3 мин). Затем и скорость сорбции, и интенсивность термоэффекта уменьшаются и лимитируются диффузией изученных ионов в грануле. В этот период чем меньше плотность полимерной сетки, тем больше скорость диффузии метал-ионов в гранулах.

Таблица. Термокинетические и термохимические характеристики процесса сорбции медь-, цинк-, кадмий- и свинец-ионов Na-формой иминодиуксусных ионитов

Ionit	Cu ²⁺			Zn ²⁺			Cd ²⁺			Pb ²⁺		
	ΔH, Дж/мг- ион	t _{1/2} , мин	W _{max} мВт/мг ион	ΔH, Дж/мг- ион	t _{1/2} , мин	W _{max} мВт/мг ион	ΔH, Дж/мг- ион	t _{1/2} , мин	W _{max} мВт/мг- ион	ΔH, Дж/мг- ион	t _{1/2} , мин	W _{max} мВт/мг- ион
Amberlite IRC 748	-28,60	48,8	136,4	-18,44	90,2	84,3	-17,10	124	158,9	-23,46	61,0	242,8
Diaion CR 11	-18,55	22,4	84,8	-13,57	41,9	393,6	-11,77	47,9	342,8	-16,43	30,5	152,8

В заключение еще раз следует подчеркнуть информативность микрокалориметрического метода изучения процесса сорбции как для определения энталпии процесса в целом, так и для выявления факторов, определяющих энергетику процесса в различные периоды сорбции.

Термокинетические кривые сорбции, зависимость доли тепловыделения от времени и зависимость энталпии сорбции от степени заполнения фазы полиамфолитов приводятся в докладе.

1. Кертман С.В., Кертман Г.М., Лейкин Ю.А., Амелин А.Н./Ж.физич.химии, 1996, Т.70, №3, с.522-525
2. Перелыгин В.М., Амелин А.Н., Перегудов Ю.С., Кертман С.В./Ж.физич.химии, 1992, Т.66, №7, с.1956-1958
3. Колобов П.Ю., Копылова В.Д., Амелин А.Н./Ж.физич.химии, 2003, Т.77, №5, с.906-908
4. Зауэр Е.А./Ж.физич.химии, 2008, Т.82, №8, с.1539-1541
5. Chromatography. Products for analysis and purification/Sigma-aldrich.com/supelco, 2003/2004, p.453
6. Вальдман А.И., Панфилов Б.И./В сб.:8-я Всесоюзная конференция по калориметрии и химической термодинамике. Иваново, 1979, с.479
7. Байд Г., Адамсон А., Майерс С./В кн.: Хроматографический метод разделения ионов. М.: ИЛ, 1949, с.333-370.
8. Мясоедова Г.В., Саввин С.Б. Хелатообразующие сорбенты.-М.: Наука, 1984.-171с.
9. Копылова В.Д., Вальдман А.И., Вальдман Д.И. и др./Ж.физич.химии, 1990, Т.64, №11, с.3007-3011

BATOV D.V. THERMOCHEMISTRY OF MICROEMULSIONS FORMATION FROM A PURE COMPONENTS AND MICROEMULSIFICATION OF OIL AND WATER

Batov D.V., Ivanov E.I.

Russia, Ivanovo, G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry RAS, bat21dv@yandex.ru

A thermochemical cycle to calculate the enthalpies of both formation of microemulsions and microemulsifying of oil and water were considered as applying. The corresponding equations are given. Applying of the approach is demonstrated on the example of (water – Triton X-100 – o-xylene) and (water – sodium dodecyl sulfate – 1-pentanol – triethanolamine – 1,2-dibromotetrafluoroethane) microemulsions.

ТЕРМОХИМИЯ ОБРАЗОВАНИЯ МИКРОЭМУЛЬСИЙ ИЗ ЧИСТЫХ КОМПОНЕНТОВ И МИКРОЭМУЛЬГИРОВАНИЯ МАСЛА И ВОДЫ

Батов Д.В., Иванов Е.И.

Россия, г. Иваново, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,
bat21dv@yandex.ru

Рассмотрено применение термохимического цикла для расчета энталпий образования микроэмульсий и микроэмульгирования масла и воды. Приведены формулы для расчетов. Применимость указанного подхода продемонстрирована на примере микроэмульсий вода – тритон X-100 – о-ксилол и вода – додецилсульфат натрия – 1-пентанол – триэтаноламин – 1,2-дигрометрафторпропан.

Образование микроэмульсии вода + (ПАВ + ко-ПАВ) + масло можно осуществить двумя путями. Первый путь представляет двухстадийный процесс. Для микроэмульсий типа м/в первая стадия – это образование смеси (М) из n_w молей воды, n_{amp} молей ПАВ и n_{camp} молей ко-ПАВ, сопровождающееся энталпией смешения $\Delta_{mix} H_M$ (уравнение 1).



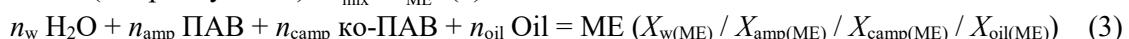
где X – мольная доля компонента в смеси, подстрочные индексы w, amp, camp, M и ME – обозначают соответственно воду, ПАВ, ко-ПАВ, смесь $\text{H}_2\text{O} + \text{PAB} + \text{ко-ПAB}$ и микроэмульсию, соответственно.

Вторая стадия – это образование микроэмульсии из полученной смеси и n_{oil} молей чистого масла, сопровождающееся энталпией микроэмульгирования $\Delta_m H_{oil}$ (2).



Анализ литературных данных показал, что изучение термодинамики образования микроэмульсий ограничивается исследованием исключительно последнего из указанных процессов и совсем не уделяется внимания первой из указанных стадий. Однако для характеристики всех видов межмолекулярных взаимодействий целесообразно получить и проанализировать термодинамические характеристики образования водных растворов ПАВ и ко-ПАВ, составляющих в основном дисперсионную среду микроэмульсий типа м/в.

Альтернативным путем получения микроэмульсии является одновременное смешение всех указанных компонентов, которому соответствует энталпия образования смеси (микроэмульсии) $\Delta_{mix} H_{ME}$ (3).



Следует отметить, что мольное отношение $n_w/n_{amp}/n_{camp}$ или $X_w/X_{amp}/X_{camp}$ должно сохраняться постоянным как в смеси без масла, так и в микроэмульсии.

Если $\Delta_{\text{mix}} H_{\text{ME}}$, $\Delta_{\text{mix}} H_{\text{M}}$ и $\Delta_m H_{\text{oil}}$ являются тепловыми эффектами процессов в расчете на 1 моль соответственно микроэмulsionии, смеси $\text{H}_2\text{O} + \text{ПАВ} + \text{ко-ПАВ}$ и масла, то соотношение между ними выразится формулой (4).

$$\Delta_{\text{mix}} H_{\text{ME}} = (X_{w(\text{ME})} + X_{amp(\text{ME})} + X_{camp(\text{ME})}) \Delta_{\text{mix}} H_{\text{M}} + X_{oil(\text{ME})} \Delta_m H_{\text{oil}} \quad (4)$$

Преобразование формулы (4) позволяет рассчитать величину энталпии микроэмульгирования $\Delta_m H_{\text{oil}}$ масла как разность энталпий образования микроэмulsionии и смеси воды, ПАВ и ко-ПАВ.

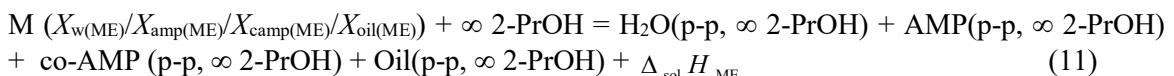
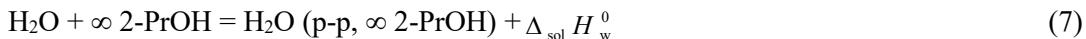
$$\Delta_m H_{\text{oil}} = [\Delta_{\text{mix}} H_{\text{ME}} - (X_{w(\text{ME})} + X_{amp(\text{ME})} + X_{camp(\text{ME})}) \Delta_{\text{mix}} H_{\text{M}}] / X_{oil(\text{ME})} \quad (5)$$

Для расчета $\Delta_{\text{mix}} H_{\text{ME}}$ может быть использован термохимический цикл, описанный уравнением (6).

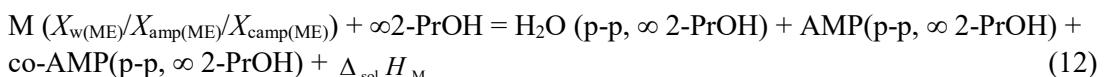
$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}} H_{\text{ME}} &= X_{w(\text{ME})} \cdot \Delta_{\text{sol}} H_w^0 + X_{oil(\text{ME})} \cdot \Delta_{\text{sol}} H_{\text{oil}}^0 + X_{amp(\text{ME})} \cdot \Delta_{\text{sol}} H_{\text{amp}}^0 + \\ &X_{camp(\text{ME})} \cdot \Delta_{\text{sol}} H_{\text{camp}}^0 - \Delta_{\text{sol}} H_{\text{ME}} \end{aligned} \quad (6)$$

где $\Delta_{\text{sol}} H$ и $\Delta_{\text{sol}} H^0$ – соответственно, энталпия растворения микроэмulsionии и стандартные энталпии растворения ее компонентов в 2-пропаноле.

Такой подход был использован нами в работах [1, 2]. Для расчета использовались энталпии растворения микроэмulsionии и ее компонентов в растворителе, в котором они все хорошо растворимы и ПАВ не образует мицелл. По указанным причинам в качестве такого растворителя был использован 2-PrOH. Согласно [3] мицеллообразования ПАВ в низкомолекулярных спиртах не происходит. Уравнение (6) получено преобразованием выражений (7) – (11), описывающих процессы растворения микроэмulsionии и ее компонентов в 2-пропаноле с образованием бесконечно разбавленных растворов. С этой целью были использованы энталпии растворения [4], которые вследствие отсутствия концентрационной зависимости были использованы в качестве стандартных величин.



Значение $\Delta_{\text{mix}} H_{\text{M}}$ можно определить, применив термохимический цикл, аналогичный, использованному для расчета энталпий образования микроэмulsionий, и состоящий из процессов растворения смеси вода + ПАВ + ко-ПАВ и ее компонентов в изопропаноле (7 – 9, 12).



В этом случае величину $\Delta_{\text{mix}} H_{\text{M}}$ можно рассчитать по формуле (13).

$$\Delta_{\text{mix}} H_{\text{M}} = X_{w(\text{M})} \cdot \Delta_{\text{sol}} H_w^0 + X_{amp(\text{M})} \cdot \Delta_{\text{sol}} H_{\text{amp}}^0 + X_{camp(\text{M})} \cdot \Delta_{\text{sol}} H_{\text{camp}}^0 - \Delta_{\text{sol}} H_{\text{M}} \quad (13)$$

где $\Delta_{\text{sol}}H$ и $\Delta_{\text{sol}}H^0$ - соответственно, энталпия растворения смеси вода+ПАВ+ко-ПАВ и стандартные энталпии растворения ее компонентов в изопропаноле.

Другим путем определения величины $\Delta_{\text{mix}}H_M$ является расчет по формуле (14) с использованием стандартных энталпий растворения ПАВ и ко-ПАВ в воде ($\Delta_{\text{sol}}H_{\text{amp(aq)}}^0$, $\Delta_{\text{sol}}H_{\text{camp(aq)}}^0$) и интегральной теплоты разведения водой смеси вода + ПАВ + ко-ПАВ ($\Delta_{\text{dil}}H_M$).

$$\Delta_{\text{mix}}H_M = X_{\text{amp(M)}} \Delta_{\text{sol}}H_{\text{amp(aq)}}^0 + X_{\text{camp(M)}} \Delta_{\text{sol}}H_{\text{camp(aq)}}^0 - \Delta_{\text{dil}}H_{13} \quad (14)$$

Следует отметить, что для ПАВ, имеющих очень низкие значения ККМ, определение величин, входящих в уравнение (14) может встретить значительные экспериментальные затруднения. Следовательно, в этом случае предпочтительнее будет использование первого из указанных путей. Применимость указанного подхода в докладе продемонстрирована на примере исследования трехкомпонентной микроэмulsionи вода – тритон X-100 – о-ксилол и пятикомпонентной микроэмulsionи вода – додецилсульфат натрия – 1-пентанол – триэтаноламин – 1,2-дибромтетрафторпропан.

- Батов Д. В. // Коллоид. журн. 2004. Т. 66. № 1. С. 123 - 125.
- Батов Д. В., Карцев В. Н. // Коллоид. журн. 2006. Т. 68. № 5. С. 708 -710.
- Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. *Коллоидная химия. 3-е изд., перераб и доп.* М.: Высшая школа, 2004. 445 с.
- Крисько Л. Я., Meerzon Л. А., Белоусов В. П. // Журн. прикл. химии. 1987. т. 60. № 5. С. 1005 - 1011.

BATOV D.V.THERMOCHEMISTRY OF DISSOLUTION AND MOLECULAR INTERACTIONS IN AQUEOUS SOLUTIONS OF N-TETRAALKYLATED BICYCLIC BISUREAS OF THE OCTANE SERIES (GLYCOLURILS): H/D SOLVENT ISOTOPE EFFECTS

Ivanov E.V.,¹ Batov D.V.,¹ Baranov V.V.,² Kravchenko A.N.²

¹ Russian Federarion, Ivanovo, G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of RAS,
bat21dv@yandex.ru

² Russian Federarion, Moscow, N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry of RAS

A comparative analysis of calorimetrically obtained data on the enthalpies and heat capacities of solution of N-tetraalkyl-substituted glycolurils (2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.0]octane-3,7-diones) in ordinary (H_2O) and heavy (D_2O) water has been carried out at various temperatures. The influence of H/D isotope substitution in solvent molecules on the specified thermodynamic characteristics, as well as on pair (triple) enthalpic coefficients of 2-2-interactions in aqueous solutions of the heterocyclic compounds under study, has been discussed in the context of their hydration nature.

ТЕРМОХИМИЯ РАСТВОРЕНИЯ И МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ N-ТЕТРААЛКИЛИРОВАННЫХ БИЦИКЛИЧЕСКИХ БИСМОЧЕВИН ОКТАНОВОГО РЯДА (ГЛИКОЛЬУРИЛОВ): Н/Д-ИЗОТОПНЫЕ ЭФФЕКТЫ РАСТВОРИТЕЛЯ

Иванов Е.В.,¹ Батов Д.В.,¹ Баранов В.В.,² Кравченко А.Н.²

¹ Россия, Иваново, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, bat21dv@yandex.ru

Проведен сравнительный анализ калориметрически полученных данных по энタルпийным и теплоемкостным характеристикам растворения *N*-тетраалкилзамещенных гликольурилов (2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октан-3,7-дионов) в обычной (H_2O) и тяжелой (D_2O) воде при различных температурах. Рассмотрено влияние H/D -изотопного замещения в молекулах растворителя на указанные термодинамические характеристики, а также на энталпийные коэффициенты парных (тройных) 2–2-взаимодействий в водных растворах гетероциклических соединений исследуемого ряда, в контексте обсуждения природы их гидратации.

N-тетраалкилзамещенные 2,4,6,8-тетраазабицикло[3.3.0]октан-3,7-дионы или **бициклические бисмочевины** октанового ряда, имеющие тривиальное название **гликольурилы**, в большинстве своем являются малотоксичными лекарственными средствами (или их прекурсорами) с выраженным нейротропным (ноотропным, анксиолитическим или седативным) действием [1,2]. Среди них особое место занимают 2,4,6,8-тетраметил- и 2,6-диэтил-4,8-диметил-аналоги (фармапрепараты «Мебикар» и «Альбикар», соответственно), а также не менее перспективные 2,8-диметил-4,6-диэтил- и 2,4,6,8-тетраэтил-производные (препараты «Мебикарэт» и «Бикарэт»). Молекулярные структуры этих гетероциклов, имеющие в общем конформационную форму *полураскрытой книги* [3,4], представлены на рисунках 1а–г. При этом только *транс*-аналог (Альбикар) является хиральным соединением.

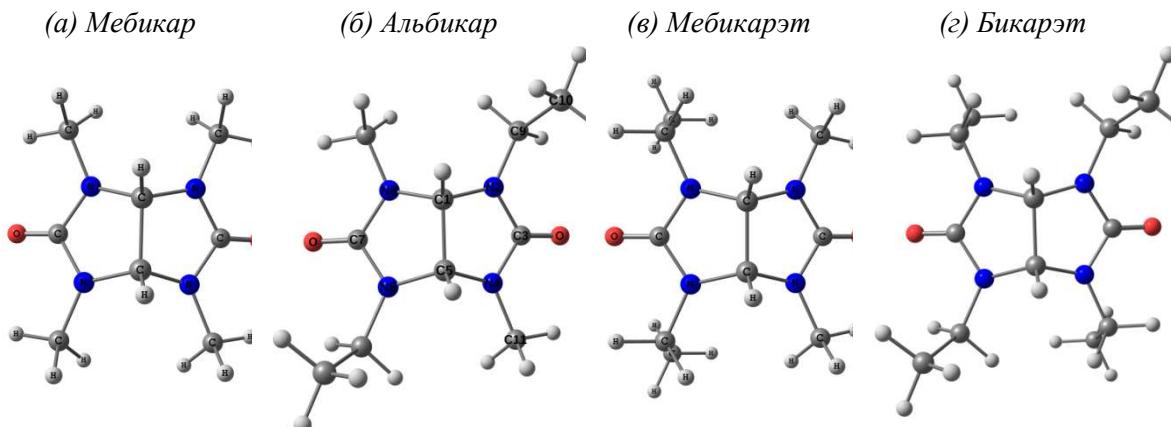


Рисунок 1. Схематически упрощенные изображения молекул исследованных *N*-тетраалкилированных гликольурилов (вид спереди) в основном энергетическом состоянии (по данным DFT-расчетов).

Исследования природы фармакологической активности и механизмов пролонгированного воздействия указанных гликольурил-производных на живой организм во многом сдерживаются отсутствием необходимых сведений о термодинамических свойствах этих веществ в растворенном состоянии. Особое место здесь отводится информации об энергетическом состоянии сольватных комплексов, образованных *N*-тетраалкилзамещенными гликольурилами в воде, а также о характере межмолекулярных взаимодействий в водных растворах такого рода. Весьма информативным в этом плане представляется комплексный подход, основанный на сочетании экспериментальных методов прецизионной калориметрии растворения/разведения и H/D -изотопного замещения в молекулах воды [5–10]. В силу квантовой природы изотопного замещения [5],

это дает возможность выявить роль эффектов Н-связывания и гидрофобной гидратации на фоне общей картины межмолекулярных взаимодействий в бинарном водном растворе.

На рисунках 2 a и 2 b представлены данные калориметрического исследования растворов Мебикара, Альбикара (рацемата), Мебикарэта и Бикарэта в H_2O и D_2O в температурном интервале (278 – 318) К [6,8–10]. Первый из перечисленных гликольюрилов растворяется с эндотермическим эффектом, тогда как для остальных (этилсодержащих) – имеет место факт инверсии знака $\Delta_{sol}H_2^{\circ}$ с отрицательного на положительный при температурах от (303 – 307) К до 315 К. Дейтериование молекул воды весьма незначительно изменяет энталпию процесса растворения. Однако изотопный эффект (ИЭ) в этой величине не зависит от 2–2-взаимодействий в собственной среде растворенного компонента. Из рисунка 2 b следует, что температура оказывает дифференцирующее влияние на направленность изменения энталпийного ИЭ. Такое различие в знаках температурной производной $\Delta_{sol}H_2^{\circ}$ свидетельствует об очевидном различии в механизмах гидратации Мебикара и Бикарэта. В случае Мебикарэта и Альбикара напрашивается вывод о существовании определенного структурного (гидрофильно-гидрофобного) «дуализма» во влиянии их молекул на гидратное окружение.

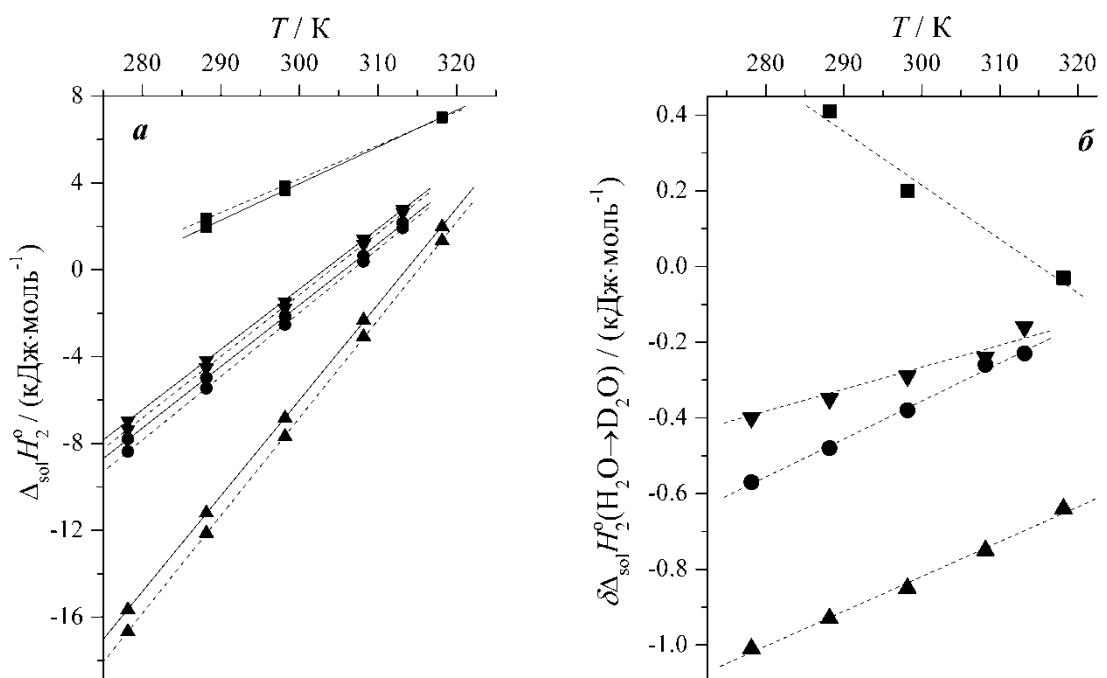


Рисунок 2. Температурные зависимости: (а) стандартных молярных энталпий растворения Мебикара (■), Мебикарэта (▼), Альбикара (●) и Бикарэта (▲) в обычной воде (сплошные линии) и тяжелой воде (штриховые линии) и (б) изотопных эффектов растворителя в соответствующих свойствах. Погрешности определения приведенных на рисунках величин (при 95%-ном уровне доверительной вероятности) не превышают соответственно ± 0.13 и ± 0.14 кДж·моль⁻¹ [6,8–10].

Как видно из данных таблицы 1, величина $\Delta_{sol}C_{p,2}^{\circ}$ возрастает почти вдвое при переходе от Мебикара к Альбикару и Мебикарэту и почти втрое при замене Мебикара Бикарэтом, отражая факт усиления гидрофобных свойств молекул в указанных

направлениях. Большие положительные $\Delta_{\text{sol}} C_{p,2}^{\circ}$ указывают на наличие не только гидрофобности, но и общего сильного взаимодействия молекул растворенного гликольурила с водой. Причем, величина $\delta\Delta_{\text{sol}} C_{p,2}^{\circ}$ ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{D}_2\text{O}$) для Мебикара совпадает с таковой для мочевины, что предполагает преимущественно гидрофильную природу гидратации этого соединения за счет превалирования эффектов образования водородных ($\text{C}=\text{O} \cdots \text{H}$ и $\text{C}-\text{H} \cdots \text{O}$) связей в его гидратном комплексе. Напротив, ИЭ в теплоемкостной характеристике гидратации этилсодержащих гетероциклов положительны по знаку, но численно неразличимы из-за достаточно высокой погрешности их определения.

Таблица 1. Теплоемкостные характеристики процесса растворения (гидратации) исследованных *N*-тетраалкилированных гликольурилов в обычной и тяжелой воде при $T = 298.15 \text{ K}$ и $p = 0.1 \text{ MPa}^*$

Характеристика	Растворитель	Мебикар [6]	Альбикар [9]	Мебикарэт [10]	Бикарэт [8]
$\Delta_{\text{sol}} C_{p,2}^{\circ},$ $^* \text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$	H_2O	69 ± 9	282.7 ± 3.4	278.3 ± 3.5	441.3 ± 5.2
	D_2O	155 ± 11	292.9 ± 2.6	284.1 ± 4.6	450.5 ± 4.7
$\delta\Delta_{\text{sol(v)}} C_{p,2}^{\circ},$ *	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{D}_2\text{O}$	-14 ± 14	10.2 ± 4.3	10.2 ± 5.8	9.2 ± 7.0

Таблица 2. Энталпийные гомотактические коэффициенты межмолекулярных 2-2-взаимодействий, h_{22} и h_{222} , в H/D-изотопно-различающихся водных растворах *N*-тетраалкилированных гликольурилов и соответствующие изотопные эффекты, $\delta h_{22(222)}(\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{D}_2\text{O})$, при $T = 298.15 \text{ K}$ и $p = 0.1 \text{ MPa}^*$

Соединение	$h_{22}(\text{H}_2\text{O})$	$h_{22}(\text{D}_2\text{O})$	$\delta h_{22}(\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{D}_2\text{O})$	$h_{222}(\text{H}_2\text{O})$	$h_{222}(\text{D}_2\text{O})$	$h_{222}(\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{D}_2\text{O})$
Мебикар [7]	2042 ± 68	2663 ± 122	-621 ± 140	903 ± 62	287 ± 123	384 ± 138
Альбикар **	-627 ± 15	-804 ± 34	-177 ± 37	783 ± 12	997 ± 29	214 ± 31
Мебикарэт [10]	-358 ± 23	-436 ± 39	-78 ± 45	421 ± 14	664 ± 30	243 ± 33
Бикарэт [8]	1389 ± 102	1804 ± 164	415 ± 193	303 ± 81	673 ± 120	370 ± 145

*Единицы измерения: h_{22} (δh_{22}), Дж·кг·моль $^{-2}$; h_{222} (δh_{222}), Дж·кг 2 ·моль $^{-3}$. **Вновь полученные данные.

Дополнительная информация о состоянии молекул *N*-тетраалкилзамещенных гликольурилов в изотопно-различающихся водных средах получена из анализа приведенных в таблице 2 параметров парных (тройных) взаимодействий $h_{22(222)}$. Из таблицы видно, что величины h_{22} и $\delta h_{22}(\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{D}_2\text{O})$ достаточно отчетливо отражают стереоспецифичность гидратации сравниваемых соединений. Можно констатировать, что гидратация каждого из гликольурилов в целом может рассматриваться как суперпозиция двух механизмов – гидрофобного и гидрофильного. В случае Бикарэта доминирующим является первый из них, а для Мебикара очевидно преобладание второго. Что касается структурного состояния в водной среде гетероциклов со смешанным алкилзамещением – Альбикара и Мебикарэта, то стереохимическая природа их молекул предопределяет наличие своего рода «термодинамического баланса» между указанными механизмами. Дуализм сольватационного поведения этих соединений в воде выражается в разнонаправленности толкования энталпийных и теплоемкостных характеристик их растворения и гидратации, а также соответствующих ИЭ. Вместе с тем дейтерозамещение в молекулах воды вызывает более заметное усиление ассоциации между молекулами

Альбикара, что явно указывает на возрастание роли H(D)-связывания в процессе гидратации данного соединения из-за большей доступности фармакофорных протонодонорных/акцепторных центров последнего.

- [1] Плетнев В.З., Михайлова И.Ю., Соболев А.Н. и др. // Биоорган. химия. 1993. Т. 19. № 6. С. 671– 681.
- [2] Вихарев Ю.Б., Аникина Л.В., Чикунов И.Е. и др. // Вопросы биол. мед. фарм. химии. 2006. № 2. С. 12–16.
- [3] Атавин Е.Г., Голубинский А.В., Кравченко А.Н. и др. // Журн. структ. химии. 2005. Т. 46. № 3. С. 430–434.
- [4] Абросимов В.К., Краснов А.В., Жабанов Ю.А., Иванов Е.В. // Изв. вузов. Химия хим. технология. 2015. Т. 58. № 1. С. 3–5.
- [5] Абросимов В.К. В кн: Современные проблемы химии растворов (Отв. ред. Березин Б.Д.). М.: Наука, 1986. С. 97–156.
- [6] Иванов Е.В., Абросимов В.К., Батов Д.В. // Изв. акад. наук. Сер. химич. 2006. № 4. Р. 715–717.
- [7] Ivanov E.V., Batov D.V. // Thermochim. Acta. 2011. V. 523. P. 253–257.
- [8] Ivanov E.V., Batov D.V., Kravchenko A.N. et al. // Thermochim. Acta. 2014. V. 590. P. 145–150.
- [9] Ivanov E.V., Batov D.V., Kravchenko A.N. // J. Chem. Thermodyn. 2016. V. 97. P. 341–347.
- [10] Ivanov E.V., Batov D.V., Baranov V.V., Kravchenko A.N. // Thermochim. Acta. 2016. V. 627–629. P. 48–54.

BERDONOSOVA E.A. THE CALORIMETRIC INVESTIGATION OF THE HYDROGEN INTERACTION WITH NANOCRYSTALLINE TiFE

Berdonosova E.A.^a, Klyamkin S.N.^{a,b}, Zadorozhnyy V.Yu.^b, Zadorozhnyy M.Yu.^b, Geodakian K.V.^a, Gorshenkov M.V.^b, Kaloshkin S.D.^b

^a Department of Chemistry, Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991, Russia

^b National University of Science and Technology «MISIS», Moscow, 119049, Russia
ellenganich@highp.chem.msu.ru

Thermodynamic analysis of hydrogen interaction with TiFe nanocrystalline intermetallic compound produced by mechanical alloying has been carried out using microcalorimetric titration technique. The boundary of the phase regions and H₂ absorption/desorption reaction enthalpies have been defined in comparison with conventional as-cast alloy. It has been concluded that synthesis technique determine the system features within the α-solid solution region and play a key role in formation of γdihydride, but does not affect the thermodynamic parameters of the main α↔β transformation.

КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДОРОДА С НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИМ TiFE

Бердоносова Е.А.^a, Клямкин С.Н.^{a,b}, Задорожный В.Ю.^b, Задорожный М.Ю.^b, Геодакян К.В.^a, Горшенков М.В.^b, Калошкин С.Д.^b

^aХимический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, 119991, Россия

^bНациональный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва, 119049, Россия
ellenganich@highp.chem.msu.ru

С использованием методики микрокалориметрического титрования был проведен термодинамический анализ взаимодействия водорода с нанокристаллическим интерметаллическим соединением TiFe, полученным путем механохимического синтеза. Границы фазовых областей и энталпии процессов абсорбции/десорбции водорода сравнивали с параметрами для литого сплава. Показано, что метод синтеза определяет характеристики системы в области α -твердого раствора, а также играет ключевую роль в образовании γ гидрида, но не меняет термодинамические параметры основного $\alpha \leftrightarrow \beta$ превращения.

TiFe может быть синтезирован механохимическим методом при обработке в шаровой мельнице порошков Ti и Fe. Полученный таким образом нанокристаллический TiFe проявляет высокую реакционную способность по отношению к водороду. Многие исследователи [1] отмечают существенное различие при гидрировании между нанокристаллическим и литым TiFe, несмотря на одинаковые состав и параметры кристаллической решетки.

Для анализа термодинамического поведения нанокристаллического TiFe при взаимодействии с H_2 впервые была применена методика калориметрического титрования, успешно показавшая себя при изучении реакций газ—твердое тело [2, 3].

Взаимодействие с водородом изучали при 308 К в теплопроводящем дифференциальном микрокалориметре типа Тиана-Кальве (ДАК-1а), который соединен с системой для дозированной подачи газа. Методика позволяет получать кривые тепловыделения/теплопоглощения, а также энталпии реакции как функцию содержания водорода в образце, одновременно с измерением изотерм. Нужно заметить, что обычно термодинамический анализ металл-гидридных систем основан на температурной зависимости равновесных давлений плато (по Вант-Гоффу). Следовательно, корректное определение этих давлений, особенно для плато со значительным наклоном, сильно влияет на значения термодинамических функций. Метод калориметрического титрования позволяет определить энталпии абсорбции и десорбции H_2 , непосредственно измеряя теплоты реакции. Кроме того, микрокалориметр Тиана-Кальве позволяет точно определить достижение равновесия и конец реакции по выходу кривой тепловыделения на нулевое значение.

Исследование процесса абсорбции/десорбции H_2 нанокристаллическим TiFe проводили в сравнении с литым сплавом TiFe (HY-STOR-101).

Для нанокристаллического образца отмечается значительное уширение области α -твердого раствора (до $H/TiFe=0,45$ по сравнению с $H/TiFe<0,1$ в случае литого сплава). Абсорбция водорода ограничивается образованием β -гидрида, причем состав этой фазы не превышает 1,0 H/TiFe в отличие от 1,2 H/TiFe для литого сплава. Образование γ гидридной фазы, характерной для системы TiFe— H_2 , полностью подавляется.

На рис. 1 представлены экспериментальные данные нескольких независимых измерений. Значения ΔH , не зависящие от концентрации водорода в ИМС, соответствуют двухфазным областям. Участки с резким изменением энталпии отвечают областям твердого раствора. Из рис. 1 ясно видно, что литой сплав TiFe претерпевает два отдельных фазовых перехода, причем второй переход неочевиден из изотерм. Калориметрические данные свидетельствуют о значительном различии положения границы между $\alpha \leftrightarrow \beta$ и $\beta \leftrightarrow \gamma$ плато (т.е. области существования β -фазы) в процессе абсорбции и десорбции. Кроме того, $\beta \rightarrow \gamma$ переход в экспериментальных условиях происходит не полностью, поскольку на кривых зависимости энталпии от количества водорода в твердой фазе отсутствует область, соответствующая индивидуальной γ фазе.

Важно отметить, что в процессе десорбции концентрации водорода в β фазе, также как и энталпии $\beta \rightarrow \alpha$ перехода, практически совпадают для литого и нанокристаллического образцов несмотря на видимые различия на изотермах в соответствующих фазовых областях.

Анализ кривых тепловыделения дает дополнительную информацию для понимания особенностей механизма гидрирования. В случае литого TiFe эти кривые в области $\alpha \rightarrow \beta$ фазового перехода имеют сложный профиль, который может быть интерпретирован как суперпозиция двух процессов — быстрого растворения водорода в α -фазе и медленный $\alpha \rightarrow \beta$ переход. Такое расщепление на кривых тепловыделения пропадает в случае нанокристаллического образца, что может быть обусловлено существенно расширенной областью α -твердого раствора.

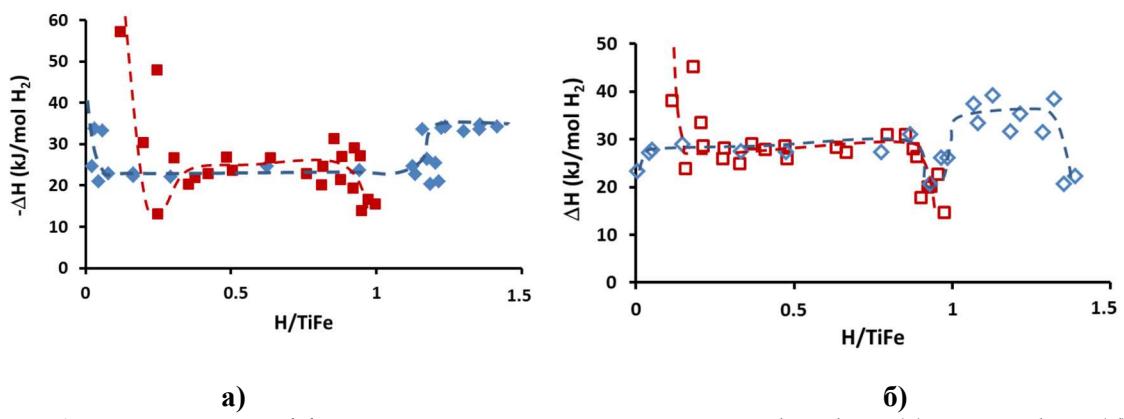


Рис. 1. Зависимость дифференциальной мольной энталпии абсорбции (а) и десорбции (б) водорода от его концентрации в литом (синий) и нанокристаллическом (красный) TiFe. $T=308$ К.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что несмотря на значительные различия между нанокристаллическим и литым сплавами TiFe по отношению к водороду, термодинамические параметры основного $\alpha \leftrightarrow \beta$ превращения практически не зависят от метода синтеза. Особенности микроструктуры образцов и различное содержание кислорода определяют параметры системы TiFe— H_2 в области α -твердого раствора, а так же играют ключевую роль в формировании γ -дигидрида.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 13-03-12424).

- [1]. V.Yu. Zadorozhnyy, S.N. Klyamkin, S.D. Kaloshkin, M.Yu. Zadorozhnyy, O.V. Bermesheva, Inorg. Mater. 47 (2011) 1081-1086.
- [2]. N.A. Yakovleva, E.A. Ganich, T.N. Rumyantseva, K.N. Semenenko, J. Alloys Compd. 241(1996)112-115.
- [3]. E.A. Berdonosova, K.A. Kovalenko, E.V. Polyakova, S.N. Klyamkin, V.P. Fedin, J. Phys. Chem. C 119(2015)13098-13104.

BUZYUROV A.V. FUSION AND SOLVATION ENTHALPIES OF SUBSTITUTED AROMATIC COMPOUNDS: ESTIMATION OF SUBLIMATION ENTHALPIES AT 298.15 K

Buzyurov A.V., Nagrimanov R.N., Solomonov B.N.

Russia, Kazan, Kazan Federal University, [Abuzurov95@gmail.com](mailto:abuzurov95@gmail.com)

Enthalpy of sublimation of solid compound can be found using the values of solution enthalpy and solvation enthalpy in any solvent. In this work enthalpies of solution at infinite dilution of a number of aromatic hydrocarbons derivatives in benzene were measured at 298.15 K. Comparison between experimental and literature solution enthalpies in benzene at 298.15 K and fusion enthalpies at melting temperature of aromatic hydrocarbon derivatives showed, that these values are approximately equal. Thereby, fusion enthalpies at melting temperature can be used instead of their solution enthalpies in benzene at 298.15 K for calculation of sublimation enthalpies at 298.15 K. Solvation enthalpies in benzene at 298.15 K required for this procedure were calculated using group additivity scheme. The sublimation enthalpies of 80 aromatic hydrocarbons derivatives at 298.15 K were evaluated as a difference between fusion enthalpies at melting temperature and solvation enthalpies in benzene at 298.15 K. Obtained in this work values of sublimation enthalpy at 298.15K for studied compounds were in a good agreement with available literature data.

ЭНТАЛЬПИЯ ПЛАВЛЕНИЯ И ЭНТАЛЬПИЯ СОЛЬВАТАЦИИ ПРОИЗВОДНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ: ОЦЕНКА ЭНТАЛЬПИИ СУБЛИМАЦИИ ПРИ 298.15 К

Бузюров А.В., Нагриманов Р.Н., Соломонов Б.Н.

Россия, Казань, Казанский Федеральный Университет, abuzurov95@gmail.com

Энタルпия сублимации кристаллического соединения может быть найдена, используя значения энталпии растворения и сольватации в любом растворителе. В данной работе были измерены энталпии растворения при бесконечном разбавлении ряда производных ароматических углеводородов при 298.15 К. Сравнение между экспериментальными и литературными энталпиями растворения в бензole при 298.15 К и энталпиями плавления при температуре плавления для производных ароматических углеводородов показали, что эти значения примерно равны. Таким образом, энталпия плавления при температуре плавления может быть использована вместо энталпии растворения в бензole при 298.15 К для нахождения энталпии сублимации при 298 К. Энталпию сольватации в бензole при 298.15 К, необходимую для этой процедур были рассчитаны с использованием аддитивной схемы. Энталпии сублимации для 80 производных ароматических углеводородов при 298 К были оценены как разница между энталпией плавления при температуре плавления и энталпией сольватации в бензole при 298,15 К. Полученные в этой работе энталпии сублимации при 298,15 К для изученных соединений хорошо согласуются с доступными литературными данными.

На сегодняшний день существует большое количество методик, позволяющих по косвенным данным определить энталпию фазового перехода конденсированное состояние – газ. Большинство из них опираются на изучение зависимости натурального логарифма давления пара от обратной температуры, что имеет ряд существенных недостатков, которые подробно описаны в работе [1]. К числу наиболее принципиальных относятся, необходимость определения теплоемкости вещества в широком температурном интервале для стандартизации полученных значений ($T=298.15\text{K}$), а также низкая термостабильность

ряда веществ. В данной работе нами будет рассмотрен подход, лишенный вышеприведенных недостатков, опирающийся на ряд нижеследующих уравнений. Как известно, энталпия перехода из конденсированного состояния в газовую фазу может быть определена по уравнению 1.

$$\Delta_{\text{тв(ж)}}^{\Gamma} H^{A_i}(298.15) = \Delta_{\text{раств.}} H^{A_i/S}(298.15) - \Delta_{\text{сольв.}} H^{A_i/S}(298.15) \quad (1)$$

Причем, если энталпия растворения определяется экспериментально, для нахождения эффекта сольватации нами применяется аддитивная схема. [2]. Как было показано в работе [2] энталпия сольватации замещенного ароматического соединения ArX_n , может быть рассчитана по уравнению 2.

$$\Delta_{\text{тв(ж)}}^{\Gamma} H^{A_i}(298.15) = \Delta_{\text{раств.}} H^{A_i/S}(298.15) - \Delta_{\text{сольв.}} H^{A_i/S}(298.15) \quad (2)$$

Где $\Delta_{\text{сольв.}} H^{X \rightarrow H/S}$ определяет вклад, обусловленный заменой атома водорода на заместитель X, n – число заместителей. Для расчета этого вклада для различных X применяют уравнение 3.

$$\Delta_{\text{сольв.}} H^{X \rightarrow H/S} = \Delta_{\text{сольв.}} H^{C_6H_5X/S} - \Delta_{\text{сольв.}} H^{C_6H_6/S} \quad (3)$$

В данном уравнении, $\Delta_{\text{сольв.}} H^{C_6H_6/S}$, $\Delta_{\text{сольв.}} H^{C_6H_5X/S}$ – энталпии сольватации бензола и монозамещенного бензола соответственно. В представленной работе в качестве растворителя нами был выбран бензол. Для определения энталпии сольватации незамещенного ароматического соединения – $\Delta_{\text{сольв.}} H^{ArH/S}$ были использованы экспериментальные данные по теплотам растворения и сублимации, представленные в работах [2,3].

Энталпия растворения соединения в твердом агрегатном состоянии при 298.15 К содержит вклад, обусловленный переходом из твердого состояния в жидкость и переходом жидкости в предельно разбавленный раствор. Количественное соотношение, связывающее энталпию плавления и растворения, может быть выведено, исходя из следующего ряда закономерностей. В дополнении к уравнению 1, для определения энталпии сублимации также применяется соотношение 4.

$$\Delta_{\text{тв}}^{\Gamma} H^{A_i}(298.15) = \Delta_{\text{тв}}^{\kappa} H^{A_i}(298.15) - \Delta_{\text{ж}}^{\Gamma} H^{A_i}(298.15) \quad (4)$$

Комбинируя уравнения 1 и 4, получаем следующее равенство:

$$\Delta_{\text{раств.}} H^{A_i/S}(298.15) - \Delta_{\text{сольв.}} H^{A_i/S}(298.15) = \Delta_{\text{тв}}^{\kappa} H^{A_i}(298.15) + \Delta_{\text{ж}}^{\Gamma} H^{A_i}(298.15) \quad (5)$$

Причем, для растворяемого соединения в жидком состоянии энталпия испарения может быть определена по уравнению аналогичному уравнению 1.

$$\Delta_{\text{ж}}^{\Gamma} H^{A_i}(298.15) = \Delta_{\text{раств.}} H^{A_i/S}(298.15) - \Delta_{\text{сольв.}} H^{A_i/S}(298.15) \quad (6)$$

Далее, если растворяемое соединение и используемый растворитель близки по структуре (система подобное в подобном), то в этом случае происходит компенсация эндо и экзо эффектов растворения, в результате чего энталпия перехода в предельно разбавленный раствор оказывается близкой к нулю. Так например для систем гексадекан – гептан; хлорбензол – бензол рассматриваемый эффект равен порядка 0,46 и 0,16 кДж·моль⁻¹ соответственно.

Таким образом, из выше приведенных рассуждений следует, что для системы подобное в подобном уравнение 6 преобразуется в примерное равенство:

$$-\Delta_{\text{ж}}^{\Gamma} H^{A_i}(298.15) \approx \Delta_{\text{сольв.}} H^{A_i/S}(298.15) \quad (7)$$

Подставив уравнение 7 в равенство 5, придем к следующему соотношению:

$$\Delta_{\text{раств.}} H^{A_i/S}(298.15) \approx \Delta_{\text{тв}}^{\kappa} H^{A_i}(298.15) \quad (8)$$

Для того чтобы проверить уравнение (8) нами были измерены энталпии растворения замещенных ароматических соединений в бензоле. Энталпии растворения

были измерены на прецизионном калориметре растворения ТАМ III. Процедура эксперимента была подробно описана ранее в работах [2,4]. Масса навески составляла от 60 до 100 мг, каждое значение теплоты растворения было воспроизведено 6 раз.

Однако, проведя сопоставительный анализ имеющихся в литературе энталпий плавления и энталпий растворения, полученных в рамках данной работы, для ряда замещенных ароматических соединений, нами было выявлено, что соотношение 8 выполняется, если вместо пересчитанной к стандартной температуре теплоты перехода твердое – жидкость взять, тот же эффект при температуре процесса. Таким образом, получаем:

$$\Delta_{\text{раств.}} H^{A_i/S}(298.15) \approx \Delta_{\text{тв}}^* H^{A_i}(T_{\text{пл}}) \quad (9)$$

Стоит отметить, что в данной работе не рассматривались соединения, которые способны к образованию водородной связи с бензолом, для них эффект перехода из жидкого состояния в предельно разбавленный раствор не будет равен нулю [4].

Далее, объединяя соотношения 9 и 8, можно показать, что энталпия фазового перехода твердое состояние жидкость, для рассматриваемых в работе соединений, в малой степени зависит от температуры. В результате имеем:

$$\Delta_{\text{тв}}^* H^{A_i/S}(298.15) \approx \Delta_{\text{тв}}^* H^{A_i}(T_{\text{пл}}) \quad (10)$$

Кроме того, подставив уравнение 9 в уравнение 1, приходим к выводу, что теплота сублимации может быть рассчитана через следующее соотношение:

$$\Delta_{\text{тв}}^r H^{A_i}(298.15) = \Delta_{\text{тв}}^* H^{A_i}(T_{\text{пл}}) - \Delta_{\text{сольв.}} H^{A_i/S}(298.15) \quad (11)$$

Далее нами было проведено сопоставление энталпий сублимации, рассчитанных по уравнению 11, и имеющихся в литературе (рис 1).

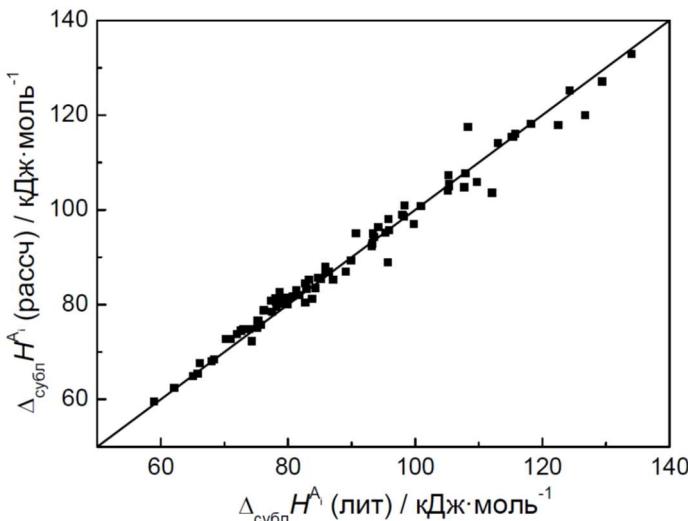


Рис. 1. Сопоставление энталпий сублимации замещенных ароматических соединений полученных по уравнению (11) с литературными данными

Анализ показал хорошую сходимость между ними, стандартное отклонение составило 1,9 кДж·моль⁻¹.

Работа выполнена в рамках программы повышения конкурентоспособности и гранта РФФИ № 15-03-07475.

1. B.N. Solomonov, M.A. Varfolomeev, R.N. Nagrimanov, V.B. Novikov, D.H. Zaitsau, S.P. Verevkin. *Thermochimica Acta*, 589 (2014) 164–173.
2. B.N. Solomonov, M.A. Varfolomeev, R.N. Nagrimanov, V.B. Novikov, A.V. Buzyurov, Y.V. Fedorova, T.A. Mukhametzyanov, New method for determination of vaporization and sublimation enthalpy of aromatic compounds at 298.15K using solution calorimetry technique and group-additivity scheme, *Thermochim. Acta*, 622 (2015) 88–96.
3. B.N. Solomonov, M.A. Varfolomeev, R.N. Nagrimanov, T.A. Mukhametzyanov, V.B. Novikov, Enthalpies of solution, enthalpies of fusion and enthalpies of solvation of polyaromatic hydrocarbons: instruments for determination of sublimation enthalpy at 298.15K, *Thermochim. Acta*, 622 (2015) 107–112.
4. B.N. Solomonov, R.N. Nagrimanov, M.A. Varfolomeev, A.V. Buzyurov, T.A. Mukhametzyanov, Enthalpies of fusion and enthalpies of solvation of aromatic hydrocarbons derivatives: Estimation of sublimation enthalpies at 298.15 K, *Thermochim. Acta*, 627–629 (2016) 77–82.

GLUKHAN E.N. THERMODYNAMIC ASPECTS OF THE INTERACTION OF ISOBUTANOL AND 2-ETHYL-1-HEXANOL WITH AQUEOUS SOLUTION OF POTASSIUM HYDROXIDE

Belikov V.A., Glukhan E.N., Apanovich A.S., Zadorozhnykh A.M.

Russia, Moscow, State Research Institute of Organic Chemistry and Technology,
dir@gosniokht.ru

The interaction of isobutanol and 2-ethyl-1-hexanol with aqueous solution of potassium hydroxide at temperatures of 25°C and 85°C had been investigated by the method of differential scanning calorimetry. It was found that process of formation of both potassium alcoholates at the selected conditions is accompanied by the heat release. The enthalpies of the reactions had been defined and the equilibrium constants for temperatures from 25°C to 150°C had been calculated.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ИЗОБУТАНОЛА И 2-ЭТИЛ-1-ГЕКСАНОЛА С ГИДРОКСИДОМ КАЛИЯ

Беликов В.А., Глухан Е.Н., Апанович А.С., Задорожных А.М.

Россия, Москва, ФГУП «Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии», dir@gosniokht.ru

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии при температурах 25°C и 85°C исследовано взаимодействия изобутанола и 2-этил-1-гексанола с водным раствором гидроксида калия. Установлено, что для обоих спиртов процесс образования алкоголята калия применительно к выбранным условиям сопровождается выделением тепла. Определены энталпии реакций и рассчитаны константы равновесия для диапазона температур от 25°C до 150°C.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проведено термохимическое исследование взаимодействия изобутанола и 2-этил-1-гексанола с 50,8%-ным водным раствором гидроксида калия.

В задачу исследования входило определение термодинамических характеристик процессов получения этим путем соответствующих алкоголятов, в том числе тепловых эффектов реакций и констант равновесия.

Измерения тепловых эффектов взаимодействия спиртов с раствором щелочи, проводили с помощью сканирующего микрокалориметра micro DSC III французской фирмы Setaram при температурах 25°C и 85°C для реакционных смесей с исходным содержанием спирта от 70 мг до 400 мг и водного раствора гидроксида калия от 40 мг до 150 мг. Количество взятых на исследование компонентов реакционных смесей определяли весовым методом с погрешностью 0,01 мг. Измерения тепловых эффектов реакций проводили в полуавтоматическом режиме с погрешностью не более 0,1 Дж на один грамм сухого гидроксида калия. Отклонение от заданного температурного режима в блоке калориметра не превышало 0,01°C.

Особенностью таких реакционных систем, как известно, является обратимый характер протекающих в них процессов, что требовало специального подхода в получении энталпии реакции, заключающегося в экстраполяции результатов калориметрических измерений тепловых эффектов на область мольных отношений спирта и щелочи, обеспечивающих практически полное превращение гидроксида калия в алкоголят.

В ходе исследования было установлено, что в обоих случаях процесс образования алкоголята калия сопровождается выделением тепла. При этом для изобутанола интенсивность тепловыделения на начальной стадии процесса оказалась значительно более высокой по сравнению с 2-этил-1-гексанолом, что свидетельствует о разной скорости взаимодействия этих спиртов с гидроксидом калия.

Результаты калориметрических измерений тепловых эффектов (Q_r) при разных мольных отношениях спирта и щелочи (x) приведены в таблице 1.

Для обоих спиртов математические выражения вида зависимости измеренного теплового эффекта (Q_r) от мольного отношения спирта и щелочи (x) для области значений x , характеризующейся ростом величины Q_r , с достаточно высокой степенью достоверности описываются полиномами второй степени (табл.2).

Таблица 1 – Термодинамические характеристики взаимодействия изобутанола и 2-этил-1-гексанола с 50,8%-ным водным раствором гидроксида калия

Temperatura, °C	Изобутанол		2-Этил-1-гексанол	
	x , моль/моль	Q_r , Дж/г	x , моль/моль	Q_r , Дж/г
25	1,12	43,7	1,25	22,4
	1,25	48,2	1,58	29,9
	1,64	53,1	2,07	35,9
	1,81	54,4	2,40	37,8
	2,20	58,9	2,43	37,1
	2,33	60,1	3,15	47,0
	2,97	65,5	3,52	48,6
	3,33	67,3	3,90	54,6
	3,63	69,8	4,50	58,6
	4,28	73,6	5,42	61,9
	4,63	72,8	5,53	63,6
	4,82	75,2	6,17	67,2
	5,47	77,3	7,67	75,5
	6,68	79,9	8,92	75,8
	10,34	79,4	9,46	76,3
			11,25	77,8

Продолжение таблицы 1

85	1,25	27,1	1,38	19,0
	1,96	35,6	1,96	28,1
	3,15	45,0	3,04	33,6
	3,98	50,4	3,87	41,5
	4,82	57,9	5,01	48,7
	5,88	64,5	6,05	57,6
	7,44	72,6	7,19	61,5
	9,18	78,3	7,92	66,8
			9,29	72,7
			10,60	75,5

На основании результатов расчета усредненных показателей максимального тепловыделения, определены энталпии обеих реакций (ΔHr) для процессов, протекающих в спиртоводных средах с малым (менее 4%) содержанием воды. Несмотря на существенные различия в скоростях реакций их энталпии (в пересчете на один моль гидроксида калия) оказались близкими по величине:

$$\Delta Hr = -4,4 \pm 0,1 \text{ кДж/моль} \text{ – для изобутанола;}$$

$$\Delta Hr = -4,3 \pm 0,1 \text{ кДж/моль} \text{ – для 2-этил-1-гексанола.}$$

Таблица 2 – Виды зависимостей тепловых эффектов взаимодействия спирта с гидроксидом калия Qr от их мольного отношения x

Температура, °C	Изобутанол			2-Этил-1-гексанол		
	Qr , Дж/г (тепловой эффект)	R (коэфф. корреляции)	p (уровень)	Qr , Дж/г (тепловой эффект)	R (коэфф. корреляции)	p (уровень)
25	$Qr = 29,1331 + 16,4015 \cdot x - 1,4227 \cdot x^2$	R = 0,9720	p = 0,00000	$Qr = 7,6268 + 14,4918 \cdot x - 0,7573 \cdot x^2$	R = 0,9810	p = 0,00000
85	$Qr = 14,3793 + 11,1608 \cdot x - 0,4547 \cdot x^2$	R = 0,9854	p = $1 \cdot 10^{-5}$	$Qr = 6,5153 + 10,4483 \cdot x - 0,3669 \cdot x^2$	R = 0,9859	p = 0,00000

То же относится к термодинамическим константам равновесия (K_a) процессов превращения указанных спиртов в алкоголяты калия, полученным разными путями (в том числе с использованием данных калориметрических измерений для 2-этил-1-гексанола) для реакционных систем, характеризующихся малым содержанием воды на завершающей стадии процесса (табл.3).

Таблица 3 – Термодинамические константы равновесия для процессов получения алкоголятов калия из изобутанола и 2-этил-1-гексанола в спиртоводной среде с малым содержанием воды

Спирт	Константа равновесия					
	25°C	50°C	85°C	100°C	125°C	150°C
Изобутанол	1,45	1,26	1,08	1,01	0,93	0,86
2-Этил-1-гексанол	1,37	1,20	1,02	0,97	0,88	0,82

**GRIDCHIN S.N. THERMODYNAMIC PARAMETERS OF FORMATION REACTIONS
FOR BINARY AND TERNARY COMPLEXES OF SOME AMINO ACIDS AND
DIPEPTIDS WITH COBALT(II), NICKEL(II), COPPER(II) AND ZINC(II) IONS**

Gridchin S.N.¹, Pyreu D.F.², Bazanova M.A.²

¹Russian Federarion, Ivanovo, Ivanovo State University of Chemistry and Technology,

²Russian Federarion, Ivanovo, Ivanovo State University,

sergei_gridchin@mail.ru

Using methods of calorimetry, potentiometry and spectrophotometry we have studied some processes of homo- and hetero-ligand complex formation for Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} ions and homoserine, serine, lysine, ornithine, histidine, arginine, glutamine, asparagine, valine, alanine, alanyl-alanine, alanyl-glycine, glycyl-glycine, glycine, aspartic acid in an aqueous solution. Thermodynamic parameters ($\log K$, ΔG , ΔH , ΔS) of protolytic and coordination equilibria in systems metal + amino acid, metal iminodiacetate + amino acid and metal nitrilotriacetate + amino acid have been determined at 298.15K and ionic strength values from 0.1 up to 1.5 M. The corresponding thermodynamic parameters have been calculated for the standard solution. A plausible explanation of changes in the enthalpy and entropy values for the binary and ternary complexes investigated has been suggested in view of the metal ion and ligand structures.

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РЕАКЦИЙ ОБРАЗОВАНИЯ
БИНАРНЫХ И ТРОЙНЫХ КОМПЛЕКСОВ НЕКОТОРЫХ АМИНОКИСЛОТ И
ДИПЕПТИДОВ С ИОНАМИ КОБАЛЬТА(II), НИКЕЛЯ(II), МЕДИ(II) И ЦИНКА(II)**

Гридчин С.Н.¹, Пырэу Д.Ф.², Базанова М.А.²

¹Россия, Иваново, Ивановский государственный химико-технологический университет,

²Россия, Иваново, Ивановский государственный университет,

sergei_gridchin@mail.ru

Методами калориметрии, потенциометрии и спектрофотометрии исследованы процессы образования гомо- и гетеролигандных комплексов кобальта(II), никеля(II), меди(II) и цинка(II) в растворах ряда аминокарбоновых соединений. Определены термодинамические характеристики ($\log K$, $\Delta_r G$, $\Delta_r H$, $\Delta_r S$) исследованных равновесий. Рассмотрены возможные причины изменения энталпийного и энтропийного вкладов в устойчивость бинарных и тройных комплексов в зависимости от строения центрального иона и структуры лиганда.

Аминокислоты играют важнейшую роль в построении молекул белка, азотистом обмене в организме и ряде других процессов жизнедеятельности. Особый интерес представляет исследование комплексообразующей способности этих биолигандов по отношению к ионам т.н. «металлов жизни», которая напрямую связана с возможностью моделирования строения и механизма действия активных центров ряда ферментов.

В настоящей работе представлены результаты потенциометрических, спектрофотометрических и калориметрических исследований процессов комплексообразования ионов Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} с некоторыми аминокарбоновыми соединениями. В качестве объектов исследования использованы гомосерин, серин, лизин, орнитин, гистидин, аргинин, глутамин, аспарагин, валин, аланин, аланил-аланин, аланил-глицин, глицил-глицин, глицин и аспарагиновая кислота.

При 298.15 K в интервале значений ионной силы от 0.1 до 1.5 моль/л были определены термодинамические характеристики ($\log K$, ΔG , ΔH , ΔS) протолитических и координационных равновесий в системе металл + аминокислота. Проанализированы

концентрационные зависимости этих величин. Рассмотрены закономерности влияния природы и концентрации «фонового» электролита на реализацию изучаемых равновесий. Полученные данные экстраполированы на нулевое значение ионной силы, и рассчитаны соответствующие значения стандартных термодинамических характеристик.

Определены термодинамические параметры реакций присоединения ряда аминокислот к иминодиацетатам и нитрилотриацетатам кобальта(II), никеля(II), меди(II) и цинка(II). Найденные величины $\lg K$, ΔG , ΔH , ΔS реакций образования гетеролигандных комплексов проанализированы и обсуждены в сравнении с соответствующими параметрами формально аналогичных реакций образования однородных по лиганду комплексов. Результаты сопоставлены с данными для некоторых родственных соединений (аминокислот, комплексонов, дипептидов и диаминов), исследованных ранее [1-12] при идентичных экспериментальных условиях. Рассмотрены возможные причины изменения энタルпийного и энтропийного вкладов в устойчивость бинарных и тройных комплексов в зависимости от строения центрального иона и структуры лиганда (дентатность и способ координации лиганда, наличие гидрофобных и гидрофильных заместителей, особенности сольватации цвиттер-ионов). Результаты исследования некоторых систем приведены в качестве примера в табл.1.

Таблица 1. Термодинамические параметры реакций образования некоторых комплексов меди(II)

$T=298.15\text{ K}, I=0.5\text{ (KNO}_3\text{)}$	$\lg K$	$-\Delta_rG,$ кДж/моль	$-\Delta_rH,$ кДж/моль	$\Delta_rS,$ $\text{Дж/моль}\cdot\text{К}$
$\text{Cu}^{2+} + \text{Hom}^- = \text{CuHom}^+$	7.85 ± 0.04	44.81 ± 0.23	24.55 ± 0.33	67.9 ± 1.3
$\text{CuHom}^+ + \text{Hom}^- = \text{CuHom}_2$	6.63 ± 0.05	37.84 ± 0.29	25.12 ± 0.40	42.7 ± 1.7
$\text{Cu}^{2+} + \text{Ser}^- = \text{CuSer}^+$	7.72 ± 0.05	44.07 ± 0.29	24.35 ± 0.28	66.1 ± 1.6
$\text{CuSer}^+ + \text{Ser}^- = \text{CuSer}_2$	6.60 ± 0.07	37.67 ± 0.40	26.67 ± 0.34	36.9 ± 1.8
$\text{Cu}^{2+} + \text{Val}^- = \text{CuVal}^+$	7.92 ± 0.05	45.21 ± 0.29	22.45 ± 0.17	76.3 ± 1.1
$\text{CuVal}^+ + \text{Val}^- = \text{CuVal}_2$	6.75 ± 0.09	38.53 ± 0.51	29.52 ± 0.37	30.2 ± 2.1
$\text{Cu}^{2+} + \text{Gln}^- = \text{CuGln}^+$	7.59 ± 0.03	43.32 ± 0.17	22.53 ± 0.21	69.7 ± 0.9
$\text{CuGln}^+ + \text{Gln}^- = \text{CuGln}_2$	6.38 ± 0.08	36.42 ± 0.46	30.71 ± 0.29	19.2 ± 1.8
$\text{Cu}^{2+} + \text{Asp}^{2-} = \text{CuAsp}$	8.48 ± 0.09	48.40 ± 0.51	20.45 ± 0.19	93.7 ± 1.8
$\text{CuAsp} + \text{Asp}^{2-} = \text{CuAsp}_2^{2-}$	7.48 ± 0.12	42.70 ± 0.69	38.58 ± 0.12	13.8 ± 2.4
$\text{CuIda} + \text{His}^- = \text{CuIdaHis}^-$	7.81 ± 0.02	44.58 ± 0.11	49.88 ± 0.56	-17.8 ± 1.9
$\text{CuIda} + \text{HHis} = \text{CuIdaHHis}$	3.86 ± 0.04	22.03 ± 0.23	22.2 ± 1.5	-0.6 ± 5.1
$2\text{CuIda} + \text{His}^- = (\text{CuIda})_2\text{His}^-$	10.25 ± 0.08	58.51 ± 0.46	57.4 ± 1.3	3.8 ± 4.6
$\text{CuIda} + \text{Gly}^- = \text{CuIdaGly}^-$	6.09 ± 0.04	34.76 ± 0.23	31.67 ± 0.88	10.4 ± 3.1
$\text{CuIda} + \text{Orn}^- = \text{CuIdaOrn}^-$	6.88 ± 0.05	39.27 ± 0.29	31.03 ± 0.60	27.6 ± 2.2
$\text{CuIda} + \text{HO} = \text{CuIdaHO}$	5.63 ± 0.03	32.14 ± 0.17	31.62 ± 0.65	1.7 ± 2.3
$\text{CuIda} + \text{Lys}^- = \text{CuIdaLys}^-$	7.00 ± 0.09	39.96 ± 0.51	30.13 ± 0.35	33.0 ± 2.1
$\text{CuIda} + \text{HLys} = \text{CuIdaHLys}$	5.96 ± 0.06	34.02 ± 0.34	30.66 ± 0.31	11.3 ± 1.5
$\text{CuIda} + \text{GG}^- = \text{CuIdaGG}^-$	4.10 ± 0.06	23.40 ± 0.34	27.40 ± 0.68	-13.4 ± 1.7
$\text{CuIda} + \text{GG}^- = \text{CuIdaGGH}_{-1}^{2-} + \text{H}^+$	-3.70 ± 0.05	-21.12 ± 0.29	-9.08 ± 0.54	-40.4 ± 2.1
$\text{CuNta}^- + \text{Arg}^- = \text{CuNtaArg}^{2-}$	8.16 ± 0.16	46.58 ± 0.91	35.06 ± 0.45	38.6 ± 3.4
$\text{CuNta}^- + \text{HArg} = \text{CuNtaHArg}^-$	5.74 ± 0.10	32.76 ± 0.57	41.6 ± 0.28	-29.7 ± 2.1
$2\text{CuNta}^- + \text{Arg}^- = (\text{CuNta})_2\text{Arg}^{3-}$	12.47 ± 0.10	71.18 ± 0.57	61.8 ± 1.8	32 ± 6
$\text{CuNta}^- + \text{Ser}^- = \text{CuNtaSer}^{2-}$	5.41 ± 0.03	30.88 ± 0.17	40.18 ± 0.42	-31.2 ± 1.5

Продолжение таблицы 1

$\text{CuNta}^- + \text{Ser}^- = \text{CuNtaSerH}_1^{3-} + \text{H}^+$	-4.65 ± 0.10	-26.54 ± 0.57	-4.27 ± 0.50	-74.7 ± 1.7
$\text{CuNta}^- + \text{Asp}^{2-} = \text{CuNtaAsp}^{3-}$	5.91 ± 0.05	33.73 ± 0.29	39.48 ± 0.76	-19.3 ± 2.7
$\text{CuNta}^- + \text{Ida}^{2-} = \text{CuNtaIda}^{3-}$	5.71 ± 0.09	32.59 ± 0.51	33.29 ± 0.66	-2.3 ± 2.8
$\text{CuNta}^- + \text{AA}^- = \text{CuNtaAA}^{2-}$	3.94 ± 0.05	22.49 ± 0.40	32.86 ± 0.44	-34.8 ± 1.7
$\text{CuNta}^- + \text{AA}^- = \text{CuNtaAAH}_1^{3-} + \text{H}^+$	-4.77 ± 0.07	-27.23 ± 0.40	-18.04 ± 0.32	-30.8 ± 1.7

Работа выполнена в рамках НИИ ТиК ИГХТУ при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-03-00360-а).

- [1] Гридчин С.Н. // Ж. аналит. химии. 2007. Т.62, №6. С.583.
- [2] Gridchin S.N. // J. Therm. Anal. Cal. 2007. V.90. P.951.
- [3] Гридчин С.Н., Ромодановский П.А., Пырэу Д.Ф. // Ж. физ. химии. 2009. Т.83, №1. С.156.
- [4] Горболоветова Г.Г., Гридчин С.Н., Луценко А.А. // Ж. физ. химии. 2010. Т.84, №11. С.2036.
- [5] Горболоветова Г.Г., Гридчин С.Н., Луценко А.А. // Коорд. химия. 2010. Т.36, №9. С.699.
- [6] Bazanova M.A., Pyreu D.F., Kozlovskii E.V. // J. Therm. Anal. Cal. 2013. Vol.112. P.1545.
- [7] Pyreu D., Kozlovskii E., Gruzdev M., Kumeev R. // Inorg. Chim. Acta. 2014. V.409. P.507.
- [8] Pyreu D., Gruzdev M., Kumeev R., Gridchin S. // Thermochim. Acta. 2014. V.594. P.50.
- [9] Гридчин С.Н. // Рос. хим. ж. 2015. Т.59, №1-2. С.107.
- [10] Гридчин С.Н. // Ж. общ. химии. 2015. Т.85, №4. С.563.
- [11] Гридчин С.Н., Никольский В.М., Толкачева Л.Н. // Ж. неорг. химии. 2015. Т.60, №3. С.436.
- [12] Чернявская Н.В., Гридчин С.Н., Бычкова С.А. // Ж. неорг. химии. 2015. Т.60, №9. С.1276.

**KHACHATRIAN A.A. THERMODYNAMICS OF INTERMOLECULAR INTERACTION
OF ORGANIC SOLUTES IN IONIC LIQUIDS**

Khachatrian A.A., Varfolomeev M.A., Solomonov B.N.

Russian Federation, Kazan, Kazan Federal University, art220692@yandex.ru

In the present work thermochemistry of intermolecular interactions of organic compounds in solutions of imidazolium based ionic liquids (ILs) has been studied using solution calorimetry method. Enthalpies of solution at infinite dilution of non-polar (alkanes, aromatic hydrocarbons) and polar (alcohols, amides, and etc.) organic solutes in two ionic liquids 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate were measured at 298.15K. The scale of van der Waals interactions of imidazolium based ILs has been proposed on the basis of solution enthalpies of n-alkanes in their media. The effect of the cation and anion structure of ILs on the enthalpies of solvation was analyzed. Enthalpies of hydrogen bonding of organic solutes with imidazolium based ILs were determined. It has been shown that these values are close to zero for proton acceptor solutes. At the same time, enthalpies of hydrogen bonding of proton donor solutes with ionic liquids are increased depending the anion: tetrafluoroborate ≈ bis(trifluoromethylsulfonyl)imide < 2-(2-methoxyethoxy)ethyl sulfate < trifluoromethanesulfonate. Enthalpies of van der Waals interactions and hydrogen bonding in the

solutions of imidazolium based ionic liquids were compared with the same data for molecular solvents.

ТЕРМОДИНАМИКА МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАЙМОДЕЙСТВИЙ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ В СРЕДЕ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

Хачатрян А.А., Варфоломеев М.А., Соломонов Б.Н.

Россия, Казань, Казанский (Приволжский) Федеральный Университет,
art220692@yandex.ru

В настоящей работе были изучены межмолекулярные взаимодействия органических соединений в имидазолиевых ионных жидкостях методом калориметрии растворения. Были измерены энталпии растворения при предельном разбавлении неполярных (алканы, ароматические углеводороды) и полярных (спирты, амиды, и другие) органических соединений в двух ионных жидкостях 1-бутил-3-метylimидазолиум тетрафторборате и 1-бутил-3-метylimидазолиум трифторметансульфонате при 298.15К. Предложена шкала ван дер Ваальсовых взаимодействий имидазолиевых ионных жидкостей основанная на энталпии растворения н-алканов в среде ионных жидкостей. Были проанализировано влияние структуры катиона и аниона ионных жидкостей на энталпию сolvатации. Определены энталпии водородной связи имидазолиевых ионных жидкостей с органическими соединениями. Показано, что энталпии водородной связи близки к нулю для протонакцепторов. В тоже время, энталпия водородной связи протонодоноров с ионными жидкостями увеличивается в зависимости от аниона: тетрафторборат \approx бис(трифторметилсульфонил)имид $<$ 2-(2-метоксиэтокси)этил сульфат $<$ трифторметансульфонат. Энталпии ван дер Ваальсого взаимодействия и энталпия водородного связывание органических соединений в ионных жидкостях были сопоставлены с данными молекулярных растворителей.

Ionic liquids (ILs) belong to a class of molten salts which are liquid below the decomposition temperature. They usually consist of bulky asymmetric organic cations and different anions. Unique properties of ionic liquids such as high thermal stability, negligible vapor pressure, non-flammability, and good solvation ability for different types of chemicals allow their use in various fields of chemical industry such as organic synthesis, electrochemistry, and cellulose processing as powerful solvents. ILs are capable of dissolving different types of compounds such as usual organic molecules, polymers, lignin and etc. Their solvent power depends on ability to interact with solute's molecules and also on temperature. In order to predict solubility of some compounds in ILs we need to know strength of intermolecular interactions and temperature coefficient. Enthalpies of solution and enthalpies of solvation could be used as a measure of these properties. Consequently, determination and analysis of thermochemical data present an actual task.

Nowadays, enthalpies of solution and solvation of different compounds in ILs were usually determined by indirect methods, mostly by gas chromatography. In this paper we have studied thermochemistry of solution of organic compounds in ILs using direct solution calorimetry technique in order to check available data and to get new values. 1-butyl-3-methylimidazolium based ionic liquids with tetrafluoroborate [BF₄], bis(trifluoromethylsulfonyl)imide [NTf₂], 2- (2-methoxyethoxy)ethyl sulfate [MDEGSO₄], trifluoromethanesulfonate [TfO] and 1-butyl-3-methylimidazolium based ionic liquids with commonly anion bis(trifluoromethylsulfonyl)imide were taken as objects of this work.

Calorimetric measurements were carried out at T = (298.15 ± 0.01) K using the commercial TAM III solution calorimeter. In each experiment a constant volume (25 ml) of ionic

liquid was placed in a glass calorimetric cell equipped with a stirrer, a thermistor, and a calibration heater. Titration technique was used to dissolve liquid solutes. An electronically operated micro liter syringe with 100 μl of solute having a long gold cannula was immersed in the thermostated measuring cell. Small portions of solute (5-20 μl) were dropped automatically into the solvent. The heat effect of each addition was calculated from a calorimetric curve. Each solution experiment was reproduced 2-3 times

We have collected literature values of limiting activity coefficients of organic molecules in investigated ILs at different temperatures and used them for calculation of solution enthalpies. Also we have carried out dissolution experiments for polar and non-polar solutes in 1-butyl-3-methylimidazolium ILs with different anion. We have shown that enthalpies of solution of polar compounds in studied ILs determined by different authors from temperature dependences of activity coefficients and using direct calorimetric technique are in good agreement. For non-polar solutes (alkanes and etc.) we observed disarray in solution enthalpies obtained by various research groups from chromatographic measurements. Our direct experimental data help to resolve the contradiction within the available literature values.

The enthalpies of solution of n-alkanes in imidazolium based ionic liquids linearly depend on the volume of the solute molecules. The scale of the van der Waals interactions of ionic liquids has been proposed on the basis of these linear dependencies. Obtained parameters of van der Waals interactions of ionic liquids were compared with data for molecular organic solvents. Enthalpies of solvation of solutes in ionic liquids have been calculated from the experimental and literature data on enthalpies of solution and enthalpies of vaporization.

Hydrogen bond enthalpies of organic solutes with imidazolium based ionic liquids were determined using modified method for non-electrolytes. Some relationships between structure of studied molecules and enthalpies of hydrogen bonding were present in table 1.

Table 1. Enthalpies of hydrogen bonding of methanol with imidazoliumbased ionic liquids and with different proton acceptor molecular solvents.

Proton acceptor (S)	$\Delta_{\text{HB}} H^{\text{CH}_3\text{OH...S}} /(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
[C _{2n+2} MIM][NTf ₂] (n = 0, 1, 2, 3)	-5.7 ÷ -9.3
[BMIM][BF ₄]	-5.5 ÷ -7.5
[BMIM][TfO]	-11.0 ÷ -13.1
Nitriles	-7.0 ÷ -8.5
Alkyl acetates	-8.5 ÷ -11.0
Ketones	-10.0 ÷ -12.1
Ethers	-11.5 ÷ -13.6
Amines	-22.3 ÷ -27.5
<i>N</i> -Methylimidazole	-19.2

This work has been supported by MK-7126.2015.3.

KHACHATRIAN A.A. THE DIPOLE MOMENT INFLUENCE ON THE ENTHALPY OF SOLVATION OF ORGANIC COMPOUNDS IN IONIC LIQUIDS: ADDITIVITY OF GROUP CONTRIBUTIONS

Khachatrian A.A., Varfolomeev M.A., Solomonov B.N.

Russian Federation, Kazan, Kazan Federal University, art220692@yandex.ru

In this paper the enthalpy of solution substituted aromatics compounds in 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ($[BMIM][BF_4]$), 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate ($[BMIM][TfO]$) and 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ($[BMIM][NTf_2]$) was measurements. As the substituted aromatic compounds o-, m-, p-dichlorobenzenes, o-, m-, p-dinitrobenzenes, o-, m-, p-chloronitrobenzenes were used. All of substituted aromatics compounds have a different value of dipole moment. The influence of the dipole moment of solute on the enthalpy of solvation of ionic liquid was analyzed. A method for estimating of group contributions of solvation enthalpy was proposed.

ВЛИЯНИЕ ДИПОЛЬНОГО МОМЕНТА НА ЭНТАЛЬПИЮ СОЛЬВАТАЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ: АДДИТИВНОСТЬ ГРУППОВЫХ ВКЛАДОВ

Хачатрян А.А., Варфоломеев М.А., Соломонов Б.Н.

Россия, Казань, Казанский (Приволжский) Федеральный Университет,
art220692@yandex.ru

В данной работе получены энталпии растворения замещенных ароматических соединений в 1-бутил-3-метилимидазолиум тетрафторборате($[BMIM][BF_4]$), 1-бутил-3-метилимидазолиум трифторметансульфонате($[BMIM][TfO]$), 1-бутил-3-метилимидазолиум бис(трифторметилсульфонил)имиде($[BMIM][NTf_2]$). В качестве замещенных ароматических соединений были использованы о-, м-, п-дихлорбензолы, о-, м-, п-динитробензолы, о-, м-, п-хлорнитробензолы. Все замещенные ароматические соединение обладают различными значениями дипольного момента. Проанализировано влияние дипольного момента растворенного вещества на энталпию сольватации в ионной жидкости. Предложен метод по оценке групповых вкладов энталпии сольватации.

Ionic liquids are organic salts comprised of a bulky organic cation and coordinating organic or inorganic anion, which have melting temperature below than decomposition temperature. Nowadays interest in studies of ionic liquids is growing steadily due to variety of their possible application. The most promising of them according to industrial needs can be room temperature ionic liquids (RTILs). These compounds have low vapor pressure, high thermal stability and can to dissolve different types of solutes depending on combination of anion and cation structure. So, RTILs are good candidates for using as alternative “green solvents” and reaction media for synthesis, extraction and separation processes. Number of new synthesized RTILs still grows rapidly. Thus knowledge of physical-chemical properties of solutes dissolved in RTILs will make application of ionic liquids as solvents more available. These properties significantly depend on intermolecular interaction in solution. At the same time intermolecular interactions are determined by the structure of solute and solvent molecules. Enthalpy of solvation presents the quantitative measure of solute-solvent interactions. These values can be used for analysis of solutions of ionic liquids and for extrapolation its properties to different temperatures through standard thermodynamic procedure.

In this paper we have studied thermochemistry of solution of substituted aromatic compounds in ILs using direct solution calorimetry technique and to get new values. 1-alkyl-3-methylimidazolium based ionic liquids with tetrafluoroborate ($[BF_4^-]$), trifluoromethanesulfonate ($[TfO^-]$) and bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ($[NTf_2^-]$) anion were taken as solvents of this work. As the substituted aromatic compounds o-, m-, p-dichlorobenzenes, o-, m-, p-dinitrobenzenes, o-, m-, p-chloronitrobenzenes were used. There are solutes has a different values of dipole moment.

Calorimetric measurements were carried out at $T = 298.15 \pm 0.01$ K using a commercial TAM III precision isothermal solution calorimeter. In each experiment, a constant volume (25 mL) of ionic liquid was placed in a glass calorimetric cell which includes a stirrer, a thermistor, and a calibration heater. For measurements of solution enthalpies we used two experimental techniques for input of solute sample into studied solvent (ampoule breaking and titration). In first case we put in ampoule about of 0.01-0.02 g (± 0.1 mg) of a solute for each dissolution experiment. An ampoule containing solute sample was sealed, weighed and introduced in ionic liquid media. After certain time ampoule was broken and heat of dissolution was measured. In the case of titration technique, portions of solute (10 μ L) were dropped automatically into the ionic liquid using the electronically operated microliter syringe filled with 100 μ L of solute. The syringe was equipped with a long gold cannula immersed in the calorimetric cell. The heat effect from addition of each portion of solute was calculated from a calorimetric curve. Experimental measurements with each solute were repeated at least four times.

We decided to test group contribution approach for prediction enthalpies of solvation of disubstituted benzenes in studied ionic liquids. These solutes have different values of dipole moment varied from 0 D till 5.95 D depending on the substituents and their mutual position (Table 1). Enthalpies of solvation of disubstituted benzenes were calculated using Eq.1. According to this method values of $\Delta_{solv}H^{A/IL}$ are calculated as a sum of the solvation enthalpy of the reference unit (benzene in our work) and contributions due to the substitution of the hydrogen atoms in the reference unit by any other groups (Cl and NO₂ in our work).

$$\Delta_{solv}H^{ArX_n/S} = \Delta_{solv}H^{ArH/S} + n \cdot \Delta_{solv}H^{X \rightarrow H/S} \quad (1)$$

where $\Delta_{solv}H^{ArX_n/S}$ is the solvation enthalpy of disubstituted benzene in ionic liquid (IL); $\Delta_{solv}H^{Ar/S}$ is the solvation enthalpy of benzene in the same IL; $\Delta_{solv}H^{X \rightarrow H/S}$ is the contribution to the solvation enthalpy related to the substitution of a hydrogen atom in the reference unit by the substituent X; n is the number of substituents.

Enthalpies of solvation of disubstituted benzenes in ionic liquids should be independent of the position of substituent according to Eq. (1) despite the different dipole moment and polarity of solute molecules. For verification of this assumption we have determined values of $\Delta_{solv}H^{A/IL}$ by direct way using Eqs. (2) and (3) and experimental values of solution enthalpies measured in this work and enthalpies of vaporization (liquid solutes) or enthalpies of sublimation (solid solutes).

$$\Delta_{solv}H^{A/IL} = \Delta_{soln}H^{A/IL} - \Delta_{vap}H^A \quad (2)$$

$$\Delta_{solv}H^{A/IL} = \Delta_{soln}H^{A/IL} - \Delta_{sub}H^A \quad (3)$$

where $\Delta_{soln}H^{A/IL}$ is the enthalpies of solution of disubstituted benzene in ionic liquid; $\Delta_{vap}H^A$ is the enthalpies of vaporization of disubstituted benzene; $\Delta_{sub}H^A$ is the enthalpy of sublimation substituted benzenes; $\Delta_{solv}H^{A/IL}$ is the solvation enthalpy of disubstituted benzene in ionic liquid. Calculated and experimental values compared on Fig.1. Consequently, these results show that group additivity scheme can be applied for prediction of solvation enthalpies of aromatic compounds in ionic liquids. Also, we have obtained that enthalpies of solvation of studied

substituted benzenes do not depend on the position substituent and dipole moment of solute molecules.

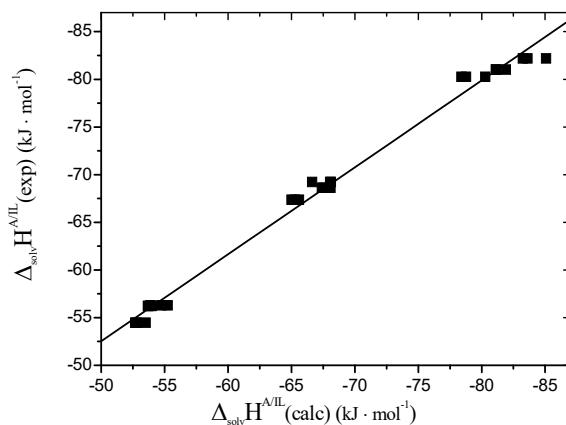


Fig.1 Comparison between enthalpies of solvation of disubstituted benzenes measured experimentally and calculated by group contribution approach.

This work has been supported by MK-7126.2015.3.

KONDRAT'EV YU.V.CALORIMETRIC TITRATIONS WITH THE CONTINUOUS TITRANT ADDITION AS INVESTIGATING METHOD OF THE SOLVATION PROCESSES IN NON-AQUEOUS SOLUTIONS

Egorova N.V., Krapivin M.A., Kondrat'ev Yu.V., Sukhodolov N.G., Khripun V.D.
Russia, Saint-Petersburg, Saint-Petersburg State University, v.khripun@spbu.ru

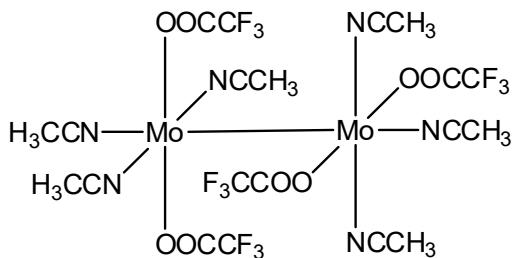
It was found that dissolving $\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4$ in acetonitrile lead to adduct $\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4 \cdot 6\text{CH}_3\text{CN}$. HMPS addition results in substitution of 4 acetonitrile by the donor molecule. The structure of adducts in the solution were determined by IR spectroscopy and mass spectrometry. The thermodynamic characteristics of these processes and energy of donor- cluster bonds in the gas phase are measured by calorimetric titration.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ И ДОНОРА НА СОСТАВ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОЛЬВАТОВ $\text{MO}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4 \cdot \text{ND}$

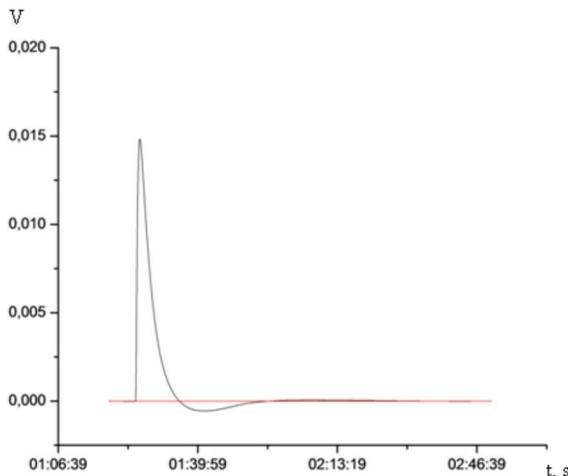
Егорова Н.В., Крапивин М.А., Кондратьев Ю.В., Суходолов Н.Г., Хрипун В.Д.
Россия, Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский государственный университет,
v.khripun@spbu.ru

Установлено, что при растворении $\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4$ в ацетонитриле образуется аддукт состава $\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4 \cdot 6\text{CH}_3\text{CN}$. При добавлении ГМФТА 4 молекулы ацетонитрила замещаются на молекулы донора. Структуры аддуктов в растворе установлены методами ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии. Методом калориметрического титрования определены термодинамические характеристики данных процессов и вычислены энергии связей донор-клuster в газовой фазе.

Известно, что при растворении карбоксилатов димолибдена в инертном растворителе (например, дихлорэтане) и последующем добавлении донора образуются аддукты состава 1:1 и 1:2 [1]. Однако, при растворении тетракистрифторацетата димолиодена $\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4$ в ацетонитриле, обладающем значительной донорной силой, ситуация принципиально меняется. В результате образуется аддукт состава 1:6, в котором все хелатные связи трифторацетатных лигандов разорваны и молекулы ацетонитрила занимают как экваториальные, так и аксиальные позиции:



Структура аддукта в растворе предложена на основе данных ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии.

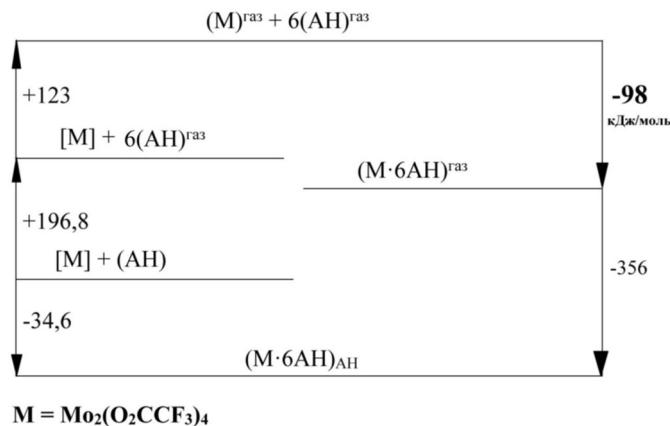


При растворении $\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4$ в ацетонитриле на калориметрической кривой сначала наблюдается экзо-участок, затем сменяющийся на небольшой эндо-участок. Экзоэффект обусловлен взаимодействием между растворенным веществом и молекулами ацетонитрила, компенсирующим затраты энергии на разрушение кристаллической решетки комплекса. Эндоэффект, предположительно, возникает вследствие того, что ацетонитрил, заняв два аксиальных положения, начинает координироваться в экваториальное, для этого необходимо разрушить хелатную связь, на что, по-видимому, идет столько энергии, сколько образование новой связи не может скомпенсировать.

Для оценки энергии взаимодействия кластерного ядра Mo_2 и ацетонитрила был построен термохимический цикл, связывающий образования комплекса в растворе и в газовой фазе. Оценка сольватации, необходимая для построения цикла проводилась формуле [2], модернизированной с учетом автосольватации ацетонитрила:

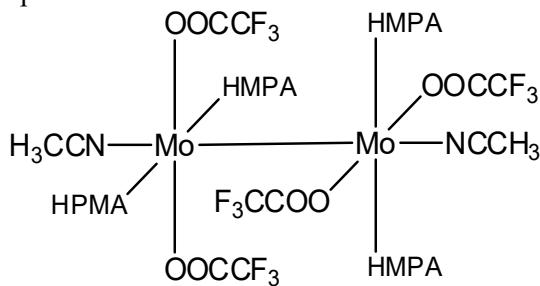
$$\Delta_{\text{сольв}} H^\circ = -(4,48 + 1,07 \cdot M R_A) + 15,5n,$$

где n – число молекул ацетонитрила, входящих в состав сольвата, а $M R_A$ – молярная рефракция комплекса, рассчитанная по аддитивной схеме.

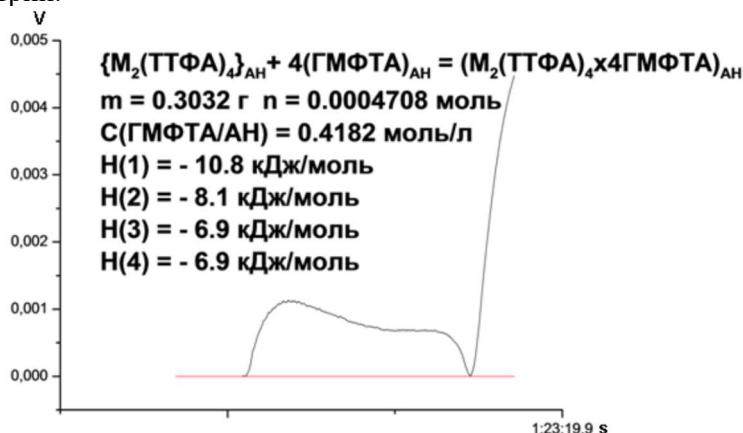


Из данного термохимического цикла была определена суммарная энергия взаимодействия 6 молекул ацетонитрила с $Mo_2(CF_3COO)_4$ в газовой фазе, которая составила 98 кДж/моль.

При добавлении ГМФТА к раствору $Mo_2(CF_3COO)_4$ в ацетонитриле происходит последовательное замещение 4 молекул ацетонитрила на ГМФТА, причем молекула ГМФТА занимают экваториальное положение:



Структура аддукта в растворе предложена на основе данных ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии.



Термограмма титрования раствора $Mo_2(CF_3COO)_4$ в ацетонитрильном растворе ГМФТА показывает, что на один моль комплекса требуется 4 моля донора, что свидетельствует об образовании аддукта, содержащего четыре молекулы ГМФТА. При дальнейшем титровании происходит необратимый относительно медленный процесс, вероятно катализа, с очень большим экзоэффектом. Из полученной термограммы были

оценены соответствующие энталпии ступенчатого образования аддукта состава $\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4 \cdot 4\text{ГМФТА}$.

При построении термохимического цикла, связывающего образования комплекса в газе и в растворе использовалась описанная выше оценка энталпии сольватации. На основе построенного термохимического цикла была определена суммарная энергия взаимодействия $\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4$ с 4ГМФТА, которая составила 120 кДж/моль.

Таким образом, методами ИК-спектроскопии и масс-спектрометрии установлено, что в растворе ацетонитрила образуются аддукты состава $\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4 \cdot 6\text{АН}$ и $\text{Mo}_2(\text{CF}_3\text{COO})_4 \cdot 4\text{ГМФТА}$ в которых все хелатные связи разорваны и донорные молекулы АН координированы, как в аксиальном, так и экваториальном положениях, а молекулы ГМФТА координированы в экваториальном положении.

Предложен способ оценки энталпии сольватации, учитывающий специфическое взаимодействие между растворителем и аддуктами, содержащими в качестве лигандов молекулы этого растворителя.

[1] V. D. Khripun, M. A. Krapivin, K. S. Tsyleva, N. G. Sukhodolov, Yu. V. Kondrat'ev. State of molybdenum clusters in solutions: II. Thermodynamics of formation of dimolybdenum(II) tetrakis(trifluoroacetate) complexes with hexamethylphosphotriamide in 1,2-dichloroethane. Russ. J. Gen. Chem., 2015 (85), 2227.

[2] Соломонов Б.Н., Варфоломеев М.А. Современное состояние термодинамики сольватации неэлектролитов и влияние среды на различные физико-химические процессы, Казань, 2007. 51-54, 112.

KUKUSHKIN S.A. THE STUDY OF CARBON OXIDATION METHODS COMPLEX THERMAL ANALYSIS

Kukushkin S.A.¹, Osipov A.V.¹, Ugolkov V.L.²

1. The Russian Federation, Saint Petersburg, FGBUN Institute of Problems of Mechanical Engineering Russian Academy of Sciences (IPME RAS), kukushkin_s@yahoo.com

2. The Russian Federation, Saint Petersburg, FGBUN the Order of the Red Banner Institute of Silicate Chemistry. I.V. Grebenchikov RAS (ISC RAS).

A simultaneous thermal analysis of the thermal oxidation process of pyrolytic carbon under the conditions of diluting it with an inert material in the form of tablets. It is found that when carbon is 1000 times dilution with a change in sign of the effect of thermal accompanying oxidation by atmospheric oxygen.

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕРОДА МЕТОДАМИ КОМПЛЕКСНОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Кукушкин С.А¹, Осипов А.В.¹, Уголков В.Л.²

1. Российская Федерация, Санкт-Петербург, ФГБУН Институт проблем машиноведения РАН (ИПМаш РАН), kukushkin_s@yahoo.com

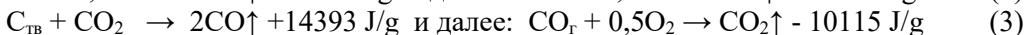
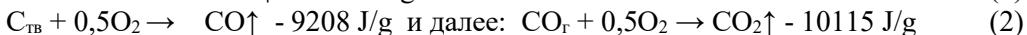
2. Российская Федерация, Санкт-Петербург, ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН (ИХС РАН).

Проведен комплексный термический анализ процесса окисления пиролитического углерода при условиях разбавления его инертным материалом в виде таблеток. Установлено, что при разбавлении углерода в 1000 раз происходит изменение знака термического эффекта, сопровождающего окисление кислородом воздуха.

В работах [1, 2] был экспериментально открыт и теоретически обоснован новый метод получения эпитаксиальных пленок SiC на Si, так называемый метод замещения атомов. Данный метод и технология роста SiC, развитая на его основе [2], принципиально отличается от всех существующих на сегодняшний день способов и технологий выращивания монокристаллов, пленок и наноструктур. В основе данного метода лежит «сборка» новой матрицы карбида кремния на основе старой матрицы кремния путем частичной замены кремниевых атомов, находящихся в кристаллической матрице подложки на атомы углерода. В его основе лежит идея замещения части атомов Si на атомы C внутри кремниевой подложки. Для реализации данного подхода в межузельную позицию решетки Si предварительно внедряют атом C, а соседний с ней атом Si удаляют, создавая кремниевую вакансию. При этом в приповерхностной области кремниевой решетки образуется ансамбль дилатационных диполей - устойчивых комплексов, состоящих из центров дилатации - атома C в межузельной позиции и кремниевой вакансии ("C"- "Vs_{Si}"). Синтез подобного рода упругих диполей осуществляется при помощи химической реакцией между Si и CO и позволяет получать пленки SiC высокого качества. После завершения процесса химического превращения механические диполи, выполнившие свою роль, распадаются на пленку SiC и поры под ее поверхностью. Ориентацию пленки при этом задает "старая" кристаллическая структура исходной матрицы кремния. Температура и давление газа выбираются так, чтобы процесс зарождения зародышей SiC и пор протекал одновременно и с одинаковой скоростью. Одним из важнейших свойств таких нанопленок-SiC является уникальная возможность выращивания не только кубического, но и ряда гексагональных политипов SiC, таких как 6H-SiC и 4H-SiC [1]. Однако в процессе синтеза могут остаться не превратившиеся в SiC упругие диполи, содержащие атомы углерода. Этот углерод оказывает негативное влияние на процессы синтеза пленок широкозонных полупроводников, например, таких как GaN. Поэтому целью данной работы являлось определение методом комплексного термического анализа массовой доли «остаточного углерода», выяснение природы и энергии химической связи углерода с кристаллическим оставом кремниевой подложки.

Ранее был выполнен комплексный термический анализ реальных образцов эпитаксиальных пленок SiC, выращенных на поверхности кремниевых дисков при различных режимах, с толщинами от 70 до 200нм. Были исследованы кусочки с размерами менее 4×4мм и толщиной 0,33-0,35мм, что определялось размерами тиглей. Массы изучаемых образцов колебались в интервале 12-14мг, площадь составляла 15-16мм². Зная, что толщина пленки SiC составляла около 100нм, или $0,1 \cdot 10^{-3}$ мм, можно утверждать, что объем пленки составляет примерно $1,6 \cdot 10^{-3}$ мм³, что при плотности карбида кремния в 3,22 г/см³ или 3,22 мг/мм³ весит приблизительно $5,2 \cdot 10^{-3}$ мг или 5,2мкг. Доля пленки карбида кремния составляла около 0,04-0,08% от массы исследуемого образца. Количество «остаточного углерода», определенное эллипсометрическим методом, составляло примерно 5-10% от массы карбида кремния, или 0,002-0,004% от массы исследуемого образца, то есть в ходе анализа нужно было регистрировать изменение массы примерно в $2,6-5,2 \cdot 10^{-4}$ мг или 0,26-0,52мкг, что близко к пределу чувствительности термовесов и снижает надежность данных TG. Комплексный термический анализ выполнялся на установке STA 429 CD NETZSCH с использованием держателя образцов типа «TG+DSC» с термопарами Pt-PtRh10. Образцы нагревались до 1150°C со скоростью 20°C в минуту в потоке воздуха с расходом 50 мл в минуту. Для контроля продуктов горения использовали квадрупольный масс-спектрометр QMS 403 С той же фирмы, соединенный с пространством печи нагреваемой трансферной линией, который работал в режиме сканирования в интервале от 1 до 121 атомно-зарядных единиц. Масс-спектрометрия

пленок SiC показала, что иногда наблюдались слабые выделения CO₂ в продуктах разложения, но эти явления наблюдались не для всех образцов, что можно объяснить колебаниями доли «остаточного углерода». На кривых DSC при этом наблюдались слабые эндотермические эффекты, что было весьма странно, ведь хорошо известно, что горение углерода дает значительный экзотермический эффект. Мы предположили, что в нашем случае «остаточный углерод» в слое пленки SiC горит при недостатке кислорода, что приводит к иным процессам. Анализ литературы [3, 4, 5] показал, что при сгорании углерода в зависимости от соотношения между углеродом и кислородом возможны как экзотермические (1 и 2), так и эндотермические реакции (3):



Наиболее вероятно предположить, что взаимодействие твердого углерода начинается по реакции (1), но при накоплении конечного продукта CO₂, который тормозит приток кислорода, продолжается по реакции (3), что и приводит к изменению экзотермического эффекта на эндотермический. Реакция окисления CO идет, но возможно, что она происходит уже вне тигля и ее тепловой вклад теряется. В случае, когда происходит окисление «остаточного углерода» под слоем или внутри слоя пленки карбида кремния, мы наблюдаем слабые эндотермические эффекты на кривых DSC.

В настоящей работе предположение об изменении хода процессов окисления углерода в стесненных условиях газообмена проверено на модельных смесях, где пиролитический углерод в виде тонкого порошка при перетирании несколько раз последовательно разбавлялся инертным Al₂O₃ в пропорциях 1 к 9. Пиролитический углерод использовался как наиболее чистая форма углерода в виде графита. Далее из полученных смесей прессовались таблетки массой около 10мг при давлении прессования порядка 1кг/мм², диаметром 5,05мм и высотой 0,5-0,6мм, в которых массовая доля углерода последовательно уменьшалась и составляла: 10; 1; 0,1; 0,01% и исходный Al₂O₃.

На рисунках 1 и 2 представлены кривые TG, DSC и ионных токов для 18 и 44 масс (H₂O и CO₂ в продуктах термического разложения модельных смесей в потоке воздуха) полученные при нагревании модельных смесей в интервале от 40 до 1100°C. Анализ продуктов разложения показал, что наиболее информативными массами при анализе процессов окисления углерода являются 18 и 44 массы, которые показывают продукты горения как углерода (CO₂), так и органических веществ (CO₂+H₂O), которые могли быть случайными примесями приготовлении образцов.

Из рисунка 1 видно, что для таблетки с 10% углерода на кривой TG есть две заметных ступени потерь массы: первая в интервале от 100 до 400°C, вторая от 400 до 980°C, где горение углерода происходит в два этапа, о чем свидетельствуют две вершины на кривых DSC и ионного тока для 44 массы. Горение сопровождается выделением -1678 J/g, из TG видно, что сгорает 10,25% углерода, эту величину следует корректировать и уменьшить на 0,28% в соответствии с потерями для образца без углерода, то есть уточненные потери составят 9,97%.

В таблетке с 1% углерода для интервала выгорания углерода потери составляют 1,25-0,28=0,97%, что показывает, модельные смеси приготовлены корректно. Вид кривой DSC показывает, что в интервале от 400 до 780°C тепло выделяется и эффект составляет -167 J/g, а от 780 до 980°C наблюдается эндотермический эффект величиной +36 J/g. Ход кривой ионного тока для 44 массы дает максимум выделения углекислого газа около 670°C, что совпадает с максимумом для экзотермического эффекта, но выделение CO₂ продолжается до 950°C.

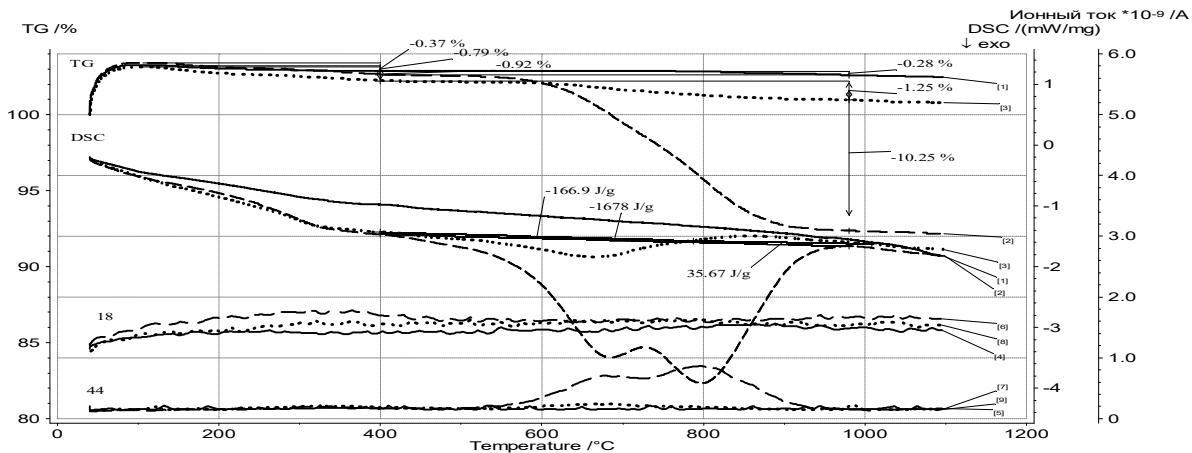


Рис. 1. Кривые TG, DSC и ионных токов для 18 и 44 m/z, полученные при нагревании таблеток Al_2O_3 с добавлением 10 (кривые 2) и 1mac.% углерода (3) и без углерода (1) в интервале от 40 до 1100 $^{\circ}\text{C}$.

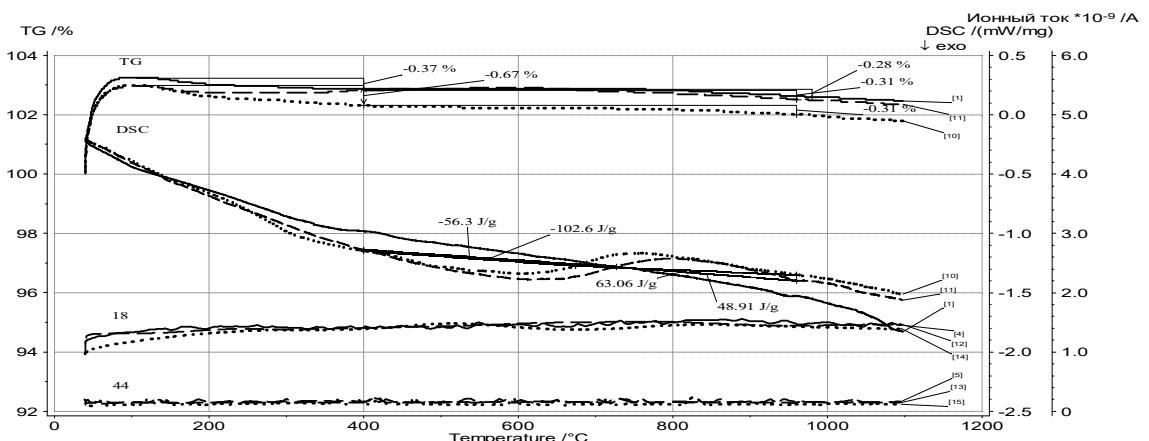


Рис. 2. Кривые TG, DSC и ионных токов для 18 и 44 масс, полученные при нагревании таблеток Al_2O_3 с добавлением 0,1 (кривые 11) и 0,01% углерода (10) и без углерода (1) в интервале от 40 до 1100 $^{\circ}\text{C}$.

Из рисунка 2 для таблетки с 0,1% углерода видно, что потери при выгорании углерода составляют $0,31-0,28=0,03\%$, а на кривой DSC в интервале от 400 до 730 $^{\circ}\text{C}$ есть экзотермический эффект -103 J/g , а от 730 до 960 $^{\circ}\text{C}$ наблюдается эндотермический эффект $+49 \text{ J/g}$. Ход кривой для ионного тока 44 массы показывает очень слабый прирост CO_2 , что вполне объяснимо тем, что в воздухе уже содержится порядка 0,05 массовых % CO_2 .

Для таблетки с 0,01% углерода потери при сгорании углерода составляют $0,31-0,28=0,03\%$, при этом на кривой DSC в интервале от 400 до 680 $^{\circ}\text{C}$ есть экзотермический эффект -56 J/g , и эндотермический эффект в интервале от 680 до 960 $^{\circ}\text{C}$ $+63 \text{ J/g}$. По ходу кривой для 44 массы трудно говорить об увеличении содержания CO_2 в продуктах разложения.

Полученные результаты показали, что разбавление углерода приводит к пропорциональному уменьшению экзотермического эффекта и росту эндотермического эффекта в интервале от 700 до 980 $^{\circ}\text{C}$ и следовательно наше предположение об изменении хода выгорания углерода с стесненных условиях газообмена верно.

- [1] S.A.Kukushkin, A.V.Osipov. Topical Review. Theory and practice of SiC growth on Si and its applications to wide-gap semiconductor films. //J. of Phys .D: Appl. Phys. 47, 313001-313041 (2014).
- [2] С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, Н.А. Феоктистов. Синтез эпитаксиальных пленок карбида кремния методом замещения атомов в кристаллической решетке кремния (Обзор) // ФТТ. Т. 56, (2014), вып. 8, с. 1457-1485.
- [3] Уббелоде А.Р., Льюис Ф.А. Графит и его кристаллические соединения. М., изд-во «Мир», 1965. – 256 с.
- [4] Герасимов Я.И., Древинг В.П., Еремин Е.Н., Киселев А.В., Лебедев В.П., Панченков Г.М., Шлыгин А.И. Курс физической химии, т. I, изд. второе, исправленное. М., изд-во «Химия», 1969. – 592 с.
- [5] Мальцев В.М., Мальцев М.И., Кащоров Л.Я. Основные характеристики горения. М., изд-во «Химия», 1977. – 320 с.

KUSTOV A.V. THERMODYNAMICS OF SOLUTION OF L-TRYPTOPHAN AND DIOXIDINE IN WATER

Kustov A.V., Antonova O.A., Smirnova N.L., Kruchin S.O., Batov D.V.

Russian Federation, Ivanovo, Krestov Institute of Solution Chemistry of Russian Academy of Sciences, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, kustov@isuct.ru

This work focuses on the thermodynamics of dissolution of two biologically active nitrogen containing heterocycles in water in a wide temperature range. Free energies, enthalpies, entropies and heat capacities of solution for L-tryptophan (Trp) and dioxidine (D) were computed from calorimetric and solubility data and compared with those for aromatic amino acids.

ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРЕНИЯ Л-ТРИПТОФАНА И ДИОКСИДИНА В ВОДЕ

Кустов А.В., Антонова О.А., Смирнова Н.Л., Кручин С.О., Батов Д.В.

Россия, Иваново, Институт химии растворов РАН им. Г.А. Крестова, Ивановский государственный химико-технологический университет, kustov@isuct.ru

Работа посвящена исследованию термодинамики растворения двух биологически активных азотсодержащих гетероциклов L-триптофана и диоксидина в воде в широком интервале температур. Из калориметрических данных и данных по растворимости были рассчитаны величины свободных энергий, энталпии, энтропии и теплоемкости растворения L-триптофана и диоксидина и проведено их сравнение с аналогичными величинами для ароматических аминокислот.

One of the major problems of protein chemistry is in the determination and description of the molecular mechanisms that define the overall energies of globular protein folding and the enzyme-substrate interactions in an aqueous medium. This explains the existence of a huge number of efforts to obtain the experimental information on the influence of hydration on the biomolecule behavior in an aqueous environment. However, most of these studies have been directed towards the processes occurring at 298 K and the information on the temperature dependence of thermodynamic quantities still remains fragmentary.

Here we describe our efforts to study thermodynamics of hydration of two biologically active nitrogen containing heterocycles - antibacterial drug dioxidine

(2,3-bis(hydroxymethyl)quinoxaline 1,4-di-N-oxide) and aromatic amino acid L-tryptophan. Solubility of both non-electrolytes was determined with the isothermal saturation method with spectrophotometric control. Enthalpies of solution were measured with an automated ampoule calorimeter equipped with a 70 cm³ titanium vessel [1, 2]. The calorimetric cell was equipped with a calibration heater, a titanium stirrer and a thermistor. A glass ampoule containing the amino acid was attached to the stirrer and crushed against the vessel bottom to initiate the dissolution process. Thermistor resistance was measured by the Standard Temperature Measuring Instrument (BIC, Minsk). The detection limit of the apparatus was of 10 µK. The temperature instability in the bath was found to be less than 1 mK for the temperature range studied. Enthalpies of solution were measured by a comparative method. The calorimeter was tested by measuring enthalpies of solution of 1-propanol and KCl in water at 298.15 K. Our results were found to be in a very good agreement with the recommended values (see [3] and references therein).

The temperature dependence of standard enthalpies of solution of L- tryptophan in water which is considered as the most appropriate target of reactive oxygen species in the photodynamic therapy of cancer [4] is well reproduced by the following equation:

$$\Delta_{\text{sol}}H^0 = 11.28(0.08) + 0.167(0.007)(T-298.15) + 0.00194(0.0002)(T-298.15)^2, \quad (1)$$

$s_f = 0.22 \text{ kJ/mol}$, where values in brackets give the standard deviation of the mean. Then, using a solubility value at 298 K it is easy to compute the temperature dependence of solubility (mol fraction scale) via the Gibbs-Helmholtz equation:

$$\ln \frac{X(T)}{X(298.15)} \approx \frac{1}{R} \int_{298.15}^T \frac{\Delta_{\text{sol}}H^0}{T^2} dT \quad (2),$$

The free energy of solution and the entropic term were estimated via well-known equations:

$$\Delta_{\text{sol}}G^0 \approx RT \ln 1/X \quad (3)$$

$$-T\Delta_{\text{sol}}S^0 = \Delta_{\text{sol}}G^0 - \Delta_{\text{sol}}H^0 \quad (4)$$

The results for L-tryptophan are given in Figure 1. We see that experimental and computed quantities are in a very good agreement in the temperature range studied. Thermodynamic functions of diiodine solution and the comparison of computed and experimental solubility values for non-electrolytes will be given in the report.

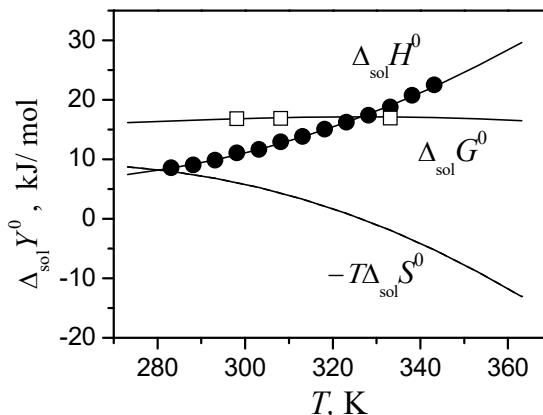


Figure 1. Thermodynamics of L-tryptophan solution in water. Points are experimental values; lines represent a calculation according to eqs (1-4).

This work was supported in part by the Russian Scientific Foundation (Grant 15-13-00096)

1. Kustov, A. V.; Emel'yanov, A. A.; Syschenko, A. F.; Krest'yaninov, M. A.; Zheleznyak, N. I.; Korolev, V. P. A calorimetric setup for measuring heat effects of processes in solutions. *Russ. J. Phys. Chem.* 2006, **80**, 1532-1536.
2. Kustov, A. V.; Korolev, V.P. Temperature and length scale dependence of the tetraalkylammonium ion-amide interaction. *J. Phys. Chem. B* 2008, **112**, 2040-2044.
3. Kustov, A. V.; Smirnova, N.L. Standard enthalpies and heat capacities of solution of urea and tetramethylurea in water. *J. Chem. Eng. Data* 2010, **55**, 3055-3058.
4. Agostinis, P.; Berg, K.; Cengel, K. A.; Foster, T. H.; Girotti, A. W.; Gollnick, S. O.; Hahn, S. T.; Hamblin, M. R.; Juzeniene, A.; Kessel, D.; *et al.* Photodynamic Therapy of Cancer: an Update. *CA Cancer J. Clin.* 2011, **61**, 250-281.

KUSTOV A.V. SOLVATION OF PHOTOSENSITIZERS DEVELOPED ON A CHLOROPHYLL PLATFORM IN THE WATER/1-OCTANOL BIPHASIC SYSTEM

Kustov A.V.^{1,2}, Antonova O.A., Smirnova N.L.^{1,2}, Kruchin S.O.¹, Berezin D.B.², Belykh D.V.³

Russian Federation, Ivanovo, ¹Krestov Institute of Solution Chemistry of Russian Academy of Sciences, ²Institute of Macroheterocyclic Compounds of Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Ivanovo, ³Syktyvkar Institute of Chemistry of Komi Republic Scientific Centre of Russian Academy of Sciences, kustov@isuct.ru

This study focuses on the temperature dependence of partition coefficients of three potential sensitizers (PSs) for photodynamic therapy of cancer between aqueous and 1-octanol phases. Our results clearly indicate that all solutes reveal a tendency to effectively penetrate into cell membranes due to high lipophilicity. Thermodynamic analysis indicates that the sensitizer transfer from a water-like to a lipid-like medium is controlled by a large and negative enthalpic term excepting the case of the most polar solute, where for phosphate saline buffer the favorable entropic term dominates. Our study highlights the important feature dealing with the temperature dependence of partition coefficients between saline buffer and 1-octanol which is found to be surprisingly strong for hydrophobic PSs and temperature independent for the solutes containing both H-donor and H-acceptor groups. The analysis of thermodynamic quantities and peculiarities of the DSC study of solid PSs will be given in the report.

СОЛЬВАТАЦИЯ ФОТОСЕНСИБИЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ХЛОРОФИЛА В ДВУХФАЗНОЙ СИСТЕМЕ ВОДА/1-ОКТАНОЛ

Кустов А.В., Антонова О.А., Смирнова Н.Л., Кручин С.О., Березин Д.Б., Белых Д.В.

Россия, Иваново, Институт химии растворов РАН им. Г.А. Крестова, Ивановский государственный химико-технологический университет, Институт химии Коми научного центра РАН, kustov@isuct.ru

Работа посвящена исследованию влияния температуры на распределение трех потенциальных фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии рака на основе метилфеофорбита и его гликольных производных в системе вода (фосфатный буфер) / 1-октанол, моделирующей трансмембранный транспорт. Наши результаты указывают, что все три исследованных соединения обладают высокой липофильностью. Перенос из водной в псевдолипидную фазу контролируется энталпийным фактором, за исключением самого гидрофильного сенсибилизатора, обладающего как H-донорной, так и H-акцепторной способностью. Показано, чем выше гидрофобность фотосенсибилизатора, тем сильнее температурная зависимость коэффициентов распределения. В докладе будут

представлены результаты анализа термодинамических данных переноса из водной в псевдолипидную среду, а также анализ ДСК твердых образцов фотосенсибилизаторов.

Earlier diagnostics and effective treatment of tumors are very important for increasing the survival rate and quality of life of cancer patients worldwide. Fluorescence diagnostics and photodynamic therapy (PDT) with the appropriate PS of the first or second generations are very promising options for visualization and local little-invasive treatment of not deep-seated malignancies [1]. PDT consists of three non-toxic essential components: PS, visible light, and oxygen [1-3]. Most of PSs which are currently in use are based on a tetrapyrrole structure, similar to that observed in hemoglobin. These species are able to absorb irradiated photon energy, transfer it to nearby oxygen molecules producing reactive oxygen species such as singlet oxygen $^1\text{O}_2$, different radical forms or superoxide anion [1-3]. The most important form $^1\text{O}_2$ reveals a very short lifetime and, therefore, small diffusion into a tissue that limits photodynamic damage of PS to its nearest surrounding [1]. The latter strongly depends on the PS interaction with surrounding molecules and also its ability for membrane penetration. These processes for many sensitizers are still poorly studied. Here, we provide much deeper insight into this problem and focus our attention on the behavior of new potential photosensitizers created on a chlorophyll *a* platform in solutions. This study covers not only synthesis of macrocycle species with the pH-independent glycol residues (see Figure 1), their spectral identification, DSC study and ability to generate singlet oxygen, but also gives important information about possible phase transitions in a solid state and also thermodynamics of transfer from an aqueous to a lipid-like environment in the physiological temperature range.

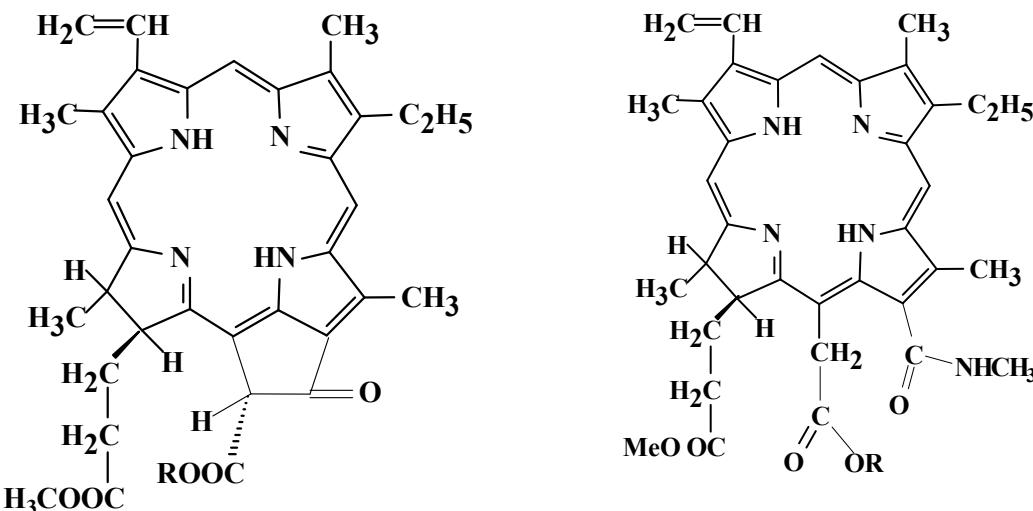


Figure 1. Structures of pheophorbide 17(3)-dimethyl ester *a* ($\text{R} = \text{CH}_3$, 1), pheophorbide *a* 13(2)-diethylene glycol ester 17(3)-methyl ester ($\text{R} = -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$, 2) (left-hand structure) and chlorin e₆ 13(1)-N-methylamide, 15(2)-diethylene glycol, 17(3)-methyl ester ($\text{R} = -\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$, 3) (right-hand structure).

Partition coefficients (P) between OctOH and water or phosphate saline buffer were determined with the method of isothermal saturation. Here, we have exploited thermostated hermetic 50 ml glass cells with effective stirring. Weighed amounts of a sensitizer solution in OctOH with the concentration of 50 $\mu\text{mol}/\text{kg}$ and standard phosphate buffer ($\text{pH}=7.4$) or bidistilled water with the volume ratio of 35:65 were placed into a cell and intensively stirred with

a magnetic stirrer usually for two days. The temperature instability in the cell during the experiment was within ± 0.05 K. When equilibrium was reached, the stirrer was switched off to achieve phase separation. Then two milliliters of a lipid-like fraction were quickly taken up with a stainless steel needle fixed in the lid into a syringe and weighed with analytical balances.

The equilibrium concentration of methyl pheophorbide *a* or its derivatives were analyzed spectrophotometrically using previously obtained calibration plots. These were found to be linear for the sensitizer concentration range of 10 $\mu\text{mol}/\text{kg}$ – 800 $\mu\text{mol}/\text{kg}$. This procedure was repeated from eight to ten times for each temperature studied and the mean value of the absorbance coefficient was selected to compute the equilibrium PS content in OctOH. The PS concentration in an aqueous phase was computed as the difference between the equilibrium and initial concentrations in OctOH.

The partition coefficients obtained at 298, 308 and 318 K allow to provide simple thermodynamic analysis of the PS transfer from an aqueous to a non-aqueous medium. Since we consider dilute solutions, for the free energy of the solute transfer from water to OctOH one can write:

$$\Delta_t G^0 = \Delta_{\text{sol}} G^0_{\text{OctOH}} - \Delta_{\text{sol}} G^0_{\text{aq}} \approx -RT \ln \frac{C_{\text{mOctOH}}}{C_{\text{maq}}} = -RT \ln P \quad (1)$$

Hence, the *P* values are proportional to the free energy of PS transfer from a water-like to a lipid-like environment. The temperature dependence of the *P* values can be expressed as follows:

$$R \ln P = -\frac{\Delta_t G^0}{298.15} + \Delta_t H^0 \left[\frac{1}{298.15} - \frac{1}{T} \right] \quad (2),$$

where 298.15 is the reference temperature and $\Delta_t H^0$ is the standard enthalpy of transfer at the reference temperature, respectively. The coefficients of eq (2) are listed in Table 1. Figure 2, comparing experimental and computed *RlnP* values, illustrates that there is rather a good agreement between experimental and calculated quantities for all cases. Thus, the simplifications made (see eqs (1, 2)) seem to be accurate for this restricted temperature range.

Table 1. Thermodynamics of transfer for pheophorbide *a* 17(3)-dimethyl ester (1), pheophorbide *a* 13(2)-diethylene glycol ester 17(3)-methyl ester (2) and chlorine e₆ 13(1)-N-methylamide, 15(2)-diethylene glycol, 17(3)-methyl ester (3) in the 1-octanol/phosphate buffer and 1-octanol/ water biphasic systems at 298.15 K ^a

Thermodynamic quantity	Solute			
	1	2	3	3 1-octanol/water
$\Delta_t G^0$, kJ/ mol	-13.4 \pm 0.3 ^a	-10.8 \pm 0.08	-8.7 \pm 0.05	-12.9 \pm 0.24
$\Delta_t H^0$, kJ/ mol	-38.7 \pm 8	-31.9 \pm 2	-0.6 \pm 1	-67.2 \pm 6
(-T $\Delta_t S^0$), kJ/mol	25.3 \pm 8	21.1 \pm 2	-8.1 \pm 1	54.3 \pm 6
r_f , J / (mol K)	0.14	0.11	0.03	0.02

^a errors represent 95 % confidence limit and r_f is the standard deviation of the fit.

Free energy values are negative for all cases indicating strong PS affinity to a lipid-like environment. The enthalpic term, in general, favors the PS transfer. Solvation of hydrophobic PS in OctOH is significantly more exothermic due to mainly a stronger solute-solvent attraction in a non-aqueous phase. In fact, for the most hydrophobic compound 1 the enthalpy of transfer is large and negative, whereas for the more hydrophilic compound 3 enthalpies of solvation in OctOH and

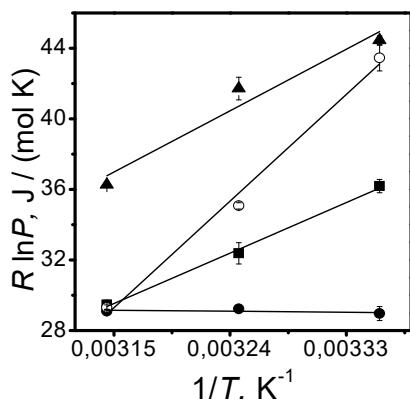


Figure 2. The temperature dependence of the $R\ln P$ values for pheophorbide *a* 17(3)-dimethyl ester (\blacktriangle), pheophorbide *a* 13(2)-diethylene glycol ester 17(3)-methyl ester (\blacksquare) and chlorin e_6 13(1)-N-methylamide, 15(2)-diethylene glycol, 17(3)-methyl ester (\bullet) between phosphate saline buffer and 1-octanol; (\circ) gives values for chlorin e_6 13(1)-N-methylamide, 15(2)-diethylene glycol, 17(3)-methyl ester for partition between bidistilled water and 1-octanol. Lines represent a calculation according to eq (2).

saline buffer are almost identical (see Table 1). The more detailed analysis of thermodynamic quantities and peculiarities of the DSC study of solid PSs will be given in the report.

This work was supported by the Russian Scientific Foundation (Grant 15-13-00096)

1. Agostinis, P.; Berg, K.; Cengel, K. A.; Foster, T. H.; Girotti, A. W.; Gollnick, S. O.; Hahn, S. T.; Hamblin, M. R.; Juzeniene, A.; Kessel, D.; *et al.* Photodynamic Therapy of Cancer: an Update. *CA Cancer J. Clin.* 2011, **61**, 250-281.
2. Brandis, A.S.; Salomon, Y.; Schetz, A. *Chlorophyll Sensitizers in Photodynamic Therapy*; In Chlorophylls and Bacteriochlorophylls: Biochemistry, Biophysics, Functions and Application; Grimm, B.; Porra, R.J.; Rüdiger, W.; Scheer, H., Eds., Springer: Berlin, Germany, 2006, pp. 461-483.
3. Vakrat-Haglili, Y.; Weiner, L.; Brumfeld, V.; Brandis, A.; Salomon, Y.; McIlroy, B.; Wilson, B. C.; Pawlak, A.; Rozanowska, M.; Sarna, T.; Scherz, A. The Microenvironment Effect on the Generation of Reactive Oxygen Species by Pd-Bacteriopheophorbide. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, **127**, 6487-6497.

LEMPERT D.B. EXPERIMENTAL DETERMINATION OF THE STANDARD ENTHALPIES OF FORMATION OF 1,2,5-OXADIAZOLE, 1-H-PYRAZOLE AND 1,3,5-TRIAZINE DERIVATIVES

Kazakov A.I.^a, Dalinger I.L^b, Zyuzin I.N.^a, Lempert D.B.^a, Plishkin N.A.^a, Shastin A.V.^a, Sheremetev A.B.^b

^aInstitute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow Region, akazakov@icp.ac.ru

^bZelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow

Standard enthalpies of combustion and formation of 1,2,5-oxadiazole, 1-H-pyrazole and 1,3,5-triazine derivatives have been identified by incineration in a bomb calorimeter in the oxygen atmosphere in the automatic calorimeter ACC -3M and in the water calorimeter B-II-06 with an isothermal shell.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ 1,2,5-ОКСАДИАЗОЛА, 1-Н-ПИРАЗОЛА И 1,3,5- ТРИАЗИНА

Казаков А.И.^а, Далингер И.Л.^б, Зюзин И.Н.^а, Лемперт Д.Б.^а, Плишкин Н.А.^а, Шастин
А.В.^а, Шереметев А.Б.^б

^аРоссия, г. Черноголовка Московской области, Институт проблем химической физики
Российской академии наук, akazakov@icp.ac.ru

^бРоссия, Москва, Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского Российской
академии наук

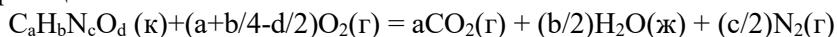
Методом сжигания в калориметрической бомбе в атмосфере кислорода в автоматическом калориметре АКС-3М и водяном калориметре с изотермической оболочкой В-II-06 определены стандартные энталпии сгорания и образования ряда производных 1,2,5-оксадиазола, 1-Н-пиразола и 1,3,5-триазина.

В настоящее время высокоэнергетические производные пиразола и 1,3,5-триазина, обладая достаточной термической стабильностью, активно исследуются в ведущих лабораториях мира в качестве компонентов взрывчатых веществ и ракетных топлив [1-8].

В термохимическом отношении производные 1,2,5-оксадиазола, 1-Н-пиразола и 1,3,5-триазина изучены лишь фрагментарно. Термохимические данные, получаемые экспериментальным путем, наиболее надежны. Однако, экспериментальная процедура очень трудоемка, а при работе с энергоемкими веществами и небезопасна. Поэтому представляется актуальной задача получения дополнительных данных по стандартным энталпиям образования (СЭО) ряда модельных полиазотистых гетероциклических органических соединений, позволяющая расширить имеющуюся базу для расчетного метода групповых вкладов, что позволит повысить надежность при прогнозировании характеристик интересных для практики энергетических соединений еще на стадии молекулярного дизайна.

В данной работе использовали автоматический калориметр сжигания АКС-3М с калориметрической бомбой V=0,1 л [9] для определения СЭО производных 1,2,5-оксадиазола и пиразола, а именно: 3-метил-4-(1Н-пиразол-5-ил)-1,2,5-оксадиазол (1); 3-метил-4-(1-нитро-1Н-пиразол-3-ил)-1,2,5-оксадиазол (2); 3-метил-4-(3-нитро-1Н-пиразол-5-ил)-1,2,5-оксадиазол (3); 3-метил-4-(4-нитро-1Н-пиразол-5-ил)-1,2,5-оксадиазол (4); 3,4-динитро-1-(тринитрометил)-1Н-пиразол (5) и 3,5-динитро-1-(тринитрометил)-1Н-пиразол (6). Сжигание исследуемых веществ проводили при температуре 313К, что регламентировано используемым оборудованием. В качестве вспомогательного материала использовали бензойную кислоту в целях создания условий для полного сгорания исследуемого вещества. Калибровку калориметра производили сжиганием эталонной бензойной кислоты марки К-1. Паспортное значение ее теплоты сгорания пересчитывали по закону Кирхгофа к реальной температуре проведения экспериментов с использованием известных теплоемкостей реагентов [10].

При сгорании органических соединений состава C_aH_bN_cO_d в кислороде протекает химическая реакция:



Небольшое количество образующейся в побочной реакции HNO₃ определяли титрованием раствором NaOH для введения в результате опытов соответствующей поправки.

При проведении сжигания не наблюдалось следов сажи, случаев детонации и разбрзгивания. Поскольку качественный и количественный состав примесей не был известен, поправки на их содержание в образцах в результаты экспериментов не вводились.

Изменение внутренней энергии ΔU_b (кДж/моль) в реакциях сгорания веществ в калориметрической бомбе вычисляли по уравнению:

$$-\Delta U_b = M(-\Delta U_{общ.} - q_h - q_{HNO_3} - q_{бк}) / 1000 m_b = M(-\Delta U_{B-Ba}) / 1000 m_b$$

где М-мольная масса вещества, г; $-\Delta U_{общ.}$ =Х/К, Дж; Х-показания табло; К- постоянная шкалы, усл.ед. показаний табло/Дж; q_h , q_{HNO_3} и $q_{бк}$ - тепловые поправки, учитывающие соответственно теплоту сгорания хлопчатобумажной нити, теплоту образования разбавленного раствора HNO_3 из O_2 , N_2 и H_2O [11] и теплоту сгорания бензойной кислоты, Дж; m_b - навеска сжигаемого вещества (в вакууме), г. Погрешности величин $-\Delta U_b$ выражены среднеквадратичной ошибкой результата для 95%-ного доверительного интервала с учетом коэффициента Стьюдента.

Полученные величины $-\Delta U_b$ пересчитывали к стандартным условиям сгорания введением поправок π (поправка Ушборна), $\Delta C_p \Delta T$ на переход к стандартной температуре (298,15К) и $\Delta n RT$ на переход от внутренней энергии к энталпии. Расчет поправки π производили по эмпирическому уравнению [12], а температурную зависимость энталпии сгорания вычисляли по закону Кирхгофа. Теплоемкости конечных продуктов сгорания приняты по [10], значения теплоемкостей изучаемых веществ оценивали по правилу Неймана-Коппа с использованием рекомендованных величин атомных теплоемкостей элементов Н, О, С и N [13]. В табл. 1 приведены значения поправок, использованных для перехода от экспериментальных величин $-\Delta U_b$ соединений к стандартной энталпии сгорания по уравнению:

$$\Delta H^o_c = \Delta U_b + \Delta n RT - \pi - \Delta C_p \Delta T,$$

где ΔC_p - разность суммарных теплоемкостей конечных продуктов сгорания и исходных соединений, а $\Delta T = 15$ К; значения ΔH^o_c реакций и вычисленные по ним и уравнению (1) величины стандартных энталпий образования ΔH^o_f исследуемых соединений. При расчетах СЭО исследуемых соединений использованы следующие значения СЭО известных соединений: ΔH^o_f ($CO_{2(g)}$) = -393,509 кДж/моль; ΔH^o_f ($H_2O_{(ж)}$) = -285,830 кДж/моль [11].

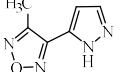
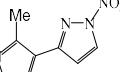
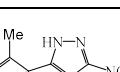
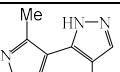
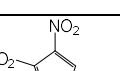
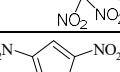
В ряду производных оксадиазола (соединения 1-4) замена фрагмента N-H на N- NO_2 в пиразольном цикле приводит к существенному возрастанию ΔH^o_f нитропроизводного 2. Напротив, при замене фрагмента C-H на C- NO_2 СЭО понижается и мало зависит от положения нитрогруппы в пиразольном цикле.

Исходя из полученных СЭО и коэффициентов избытка кислорода, в качестве потенциальных высокоэнталпийных *окислителей* ракетных топлив интерес представляют соединения 5 и 6. Различие в величинах СЭО этих двух соединений (19,7 кДж/моль) в первом приближении коррелирует с различием в поправке на взаимодействие двух NO_2 -групп в 1,2- (соединение 5) и 1,3-положении (соединение 6). Для соединений в жидком состоянии это различие может составлять около 16 кДж/моль [14]. Методом изодесмических реакций для соединения 5 получена расчетная энталпия образования 241,3 кДж/моль, а для соединения 6 214,9 кДж/моль, которые несколько ниже экспериментальных. Тем не менее, качественное различие в энталпиях образования соединений 5 и 6 сохраняется.

Проведенные по программе Тетта расчеты достижимых величин удельного импульса композиций смесевого ракетного топлива показывают, что соединения 5 и 6, имея полученные величины СЭО, могут стать базой для создания композиций с величинами удельного импульса I_{sp} (при $P_c:P_a=40:1$) до 260 с при невысоких содержаниях

алюминия на базе стандартного углеводородного связующего с приемлемым содержанием (19% по объему).

Таблица 1 Экспериментальные величины ΔH°_c и ΔH°_f исследуемых соединений (кДж/моль)

Шифр	Соединение	$-\pi$	$\Delta C_p \Delta T$	ΔnRT	$-\Delta H^\circ_c$	$\Delta H^\circ_f(\text{к})$
1		2.8	1.9	4.5	3463,1±3,8	244,3±3,8
2		3.3	1.6	7.1	3464,4±4,2	388,7±4,2
3		3.3	1.6	7.1	3311,2±3,8	235,6±3,8
4		3.3	1.6	7.1	3309,1±5,0	233,5±5,0
5		5.0	0.2	21.4	1978,6±5.0	261,5±5.0
6		5.0	0.2	21.4	1958,9±2,9	241,8±2,9

2,4,6-Трис(пропаргилокси)-1,3,5-триазин (**7**) является перспективным компонентом полимерной основы для энергоемких композиций. Однако, термохимическая информация о соединениях, включающих фрагмент 1,3,5-триазина и пропаргилокси-группу весьма скучна. На основании экспериментально измеренной теплоты сгорания соединения **7** в кислороде в автоматическом жидкостном калориметре В-06-II с изотермической оболочкой ΔH°_f составила $265,7 \pm 2,5$ кДж/моль. Для оценки поправки в энталпию образования соединения **7** на три взаимодействия пропаргилокси-групп в *мета*-положении проведено сопоставление экспериментальной и рассчитанной энталпий образования по методу групповых вкладов с использованием данных [15]. Недостающий для расчета вклад группы $C_i(N_i)(O)$, где i – иминный, оценен из СЭО 2,4,6-триметокси-1,3,5-триазина -478,2 кДж/моль [16]. Вклад составляет $-67,8$ кДж/моль. В соответствии с этим, поправка на *мета*-взаимодействие пропаргилокси-групп может составлять $(265,7-177,4)/3=29,3$ кДж/моль.

Полученные в работе данные расширяют базу данных групповых вкладов, что повышает точность оценки величин ΔH°_f планируемых к синтезу новых соединений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ по соглашению № 14.613.21.0043 от 10.11.2015 , уникальный идентификатор RFMEFI61315X0043.

1. Shevelev S. A., Dalinger I. L. // Журнал орг. химии. **1998**, 34(8). 1127.
2. Zaitsev A. A., Dalinger I. L., Shevelev S. A. // Russian Chemical Reviews. **2009**, 78(7), 589.

3. Dalinger I, Shevelev S, Korolev V, Khakimov D, Pivina T, Pivkina A, Ordzhonikidze O, Frolov Y. // J. Therm. Anal. Calorim. **2011**, 105, 509.
4. Sheremetev A. B., Yudin I. L., Palysaeva N. V., Suponitsky K. Yu. // J. Heterocycl. Chem. **2012**, 49 (2). 394.
5. Yin P, Zhang J, Parrish D.A., Shreeve J.M. // Chemistry - A European Journal. **2014**. 20(50). 16529.
6. Yin P, Parrish D.A., Shreeve, J.M. // Chemistry - A European Journal. **2014**, 20(22), 6707.
7. Li C., Liang L., Wang K., Bian C., Zhang J., Zhou Z. // J. Mater. Chem. A **2014**, 2, 18097.
8. Dalinger I.L., Shakhnes A.K., Monogarov K.A., Suponitsky K.Y., and Sheremetev A.B. // Mendeleev Commun. **2015**. 25 (6). 429.
9. Гальперин Л.Н., Колесов Ю.Р., Неганов А.С., Вишняков В.С. // Тез.докл. VIII Всесоюз.конф. по калориметрии и химической термодинамике. 1979. Иваново. Ч.2. С. 448.
10. Краткий справочник физико-химических величин. // Под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя. 1972. М.: Химия. С.10..
11. Термические константы веществ, справочник. // Под ред. В.П. Глушко. 1968. М.: Изд-во АН СССР. вып. III. С.26.
12. Washburn E.W. // J. Res. Nat. Bur. Standards. 1993. V. 10. P. 525
13. Скуратов С.М., Колесов В.П., Воробьев А.Ф. Термохимия. 1966. М.: Изд-во МГУ. Ч. II. С.259.
14. Кизин А.Н., Дворкин П.А., Рыжова Г.Л. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. № 2. 372.
15. Salmon A., Dalmazzone D. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2006. 35. № 3. 1443.
16. Johnson W.H., Prosen E.J. // J. Res. NBS. 1985. 90. 295.

LUKYANOVA V.A. THE STANDART ENTHALPY OF L-TRYPTOPHANE FORMATION

V.A. Lukyanova, S.M. Pimenova, A.I.Druzhimina, A.A. Gimadeev, E.V. Sagadeev
 Chemistry Department, Lomonosov State University, of Moscow, 119991 Moscow, Russia
 E-mail: lukyanova@phys.chem.msu.ru

The energy of combustion ($\Delta_c U^0$) of L-tryptophane in the crystalline state at 298.15K was determined using a static-bomb isoperibolic calorimeter. From these data, the enthalpy of combustion ($\Delta_c H^0$) and enthalpy of formation ($\Delta_f H^0$) were derived. The obtained values are compared with the literary data.

СТАНДАРТНАЯ ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ L-ТРИПТОФАНА
В.А. Лукьянова, С.М. Пименова, А.И. Дружинина, А.А. Гимадеев, Е.В. Сагадеев
 Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991 Москва,
 Россия
 E-mail: lukyanova@phys.chem.msu.ru

В изопериболическом калориметре со статической бомбой при 298,15К определена энергия сгорания ($\Delta_c U^0$) кристаллического L-триптофана, из которой рассчитаны стандартные энталпии сгорания ($\Delta_c H^0$) и образования ($\Delta_f H^0$). Полученные величины сопоставлены с литературными данными.

L-триптофан, $C_{11}H_{12}N_2O_2$, относится к числу важнейших незаменимых аминокислот, образующих первичную структуру белка. Для понимания биохимических процессов, происходящих в живой клетке, необходимы надёжные данные по

термодинамическим свойствам аминокислот. В литературе накоплен большой экспериментальный материал для большинства аминокислот, однако, для одного и того же соединения расхождения между величинами в ($\Delta_c H^0$) и ($\Delta_f H^0$) могут достигать нескольких десятков кДж/моль [1]. В последнее время уделяется большое внимание вычислению энталпий образования аминокислот, используя различные расчётные схемы [2]. Для получения достоверных оценок ($\Delta_c H^0$) и ($\Delta_f H^0$) этого класса соединений нужны надёжные экспериментальные величины.

В настоящей работе методом прецизионной бомбовой калориметрии была определена энталпия сгорания и образования L-триптофана. Коммерческий образец L-триптофана (Япония) согласно сертификату содержал основного вещества 99,7 мас.%. Образец был очищен перекристаллизацией из деионизированной воды и осущен в вакууме при давлении 2,6Па. Согласно элементному анализу (мас.%) содержание углерода ($64,7 \pm 0,5$), водорода ($5,9 \pm 0,3$) и азота ($13,5 \pm 0,3$) в очищенном образце согласуется в пределах погрешности с теоретическим ($64,69$), ($5,92$) и ($13,72$), соответственно. Энергию сгорания L-триптофана определяли в изопериболическом калориметре со стационарной самоуплотняющейся бомбой. Подъём температуры измеряли медным термометром сопротивления с помощью мостовой схемы. Навеску образца $\sim 0,5\text{г}$ брикетировали на гидравлическом прессе, помещали в ампулу из полиэфирной плёнки и герметично запаивали. Вещество сжигали при начальном давлении кислорода в бомбе 3,0МПа. В продуктах сгорания количественно определяли $\text{CO}_2(\text{г})$ и $\text{HNO}_3(\text{р-р})$. В четырёх из пяти опытов обнаружены следы сажи в платиновом тигле. На энергию образования раствора азотной кислоты и на дожигание сажи до диоксида углерода вводили поправки. Получена мольная энергия сгорания ($-\Delta_c U^0 = 5626,9 \pm 1,2$ кДж/моль) L-триптофана для реакции: $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2(\text{к}) + 13\text{O}_2(\text{г}) = 11\text{CO}_2(\text{г}) + 6\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + \text{N}_2(\text{г})$ и вычислены энталпии сгорания ($\Delta_c H^0$) и образования ($\Delta_f H^0$); погрешности ($\Delta_c U^0$), ($\Delta_c H^0$) выражены 95%-м доверительным интервалом (Таблица).

Таблица. Экспериментальные результаты для L-триптофана (в кДж/моль)

$-\Delta_c H^0(\text{к})$	$5629,4 \pm 1,2$ [наст.работа]	$5628,3 \pm 0,8$ [3]
$-\Delta_f H^0(\text{к})$	$414,2 \pm 1,9$ [наст.работа]	$415,3 \pm 0,9$ [1]

Энталпии сгорания и образования, полученные в настоящей работе, согласуются с литературными величинами. Однако погрешности, приведенные в [3,1], занижены: в энталпии сгорания погрешность выражена стандартным отклонением без указания числа опытов, а в энталпии образования проигнорирован закон накопления ошибок. Поэтому объединение результатов нашей работы с литературными данными для вычисления средневзвешенного значения считаем нецелесообразным.

- [1] J.B. Pedley. *Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds*; Thermodynamics Research Center :College Station, TX, 1 (1994).
- [2] O.V. Dorofeeva , O.N.Ruzhova. *J.Phys.Chem.A*. 118 (2014) 3490–3502.
- [3] T.Tsuzuki, D.O. Hurper, H.Hunt. *J.Phys.Chem.* 22 (1958) 1594.

**MEZHEVOI I.N. THERMOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF INTERACTION OF
SOME AMINO ACIDS AND DIPEPTIDE WITH SODIUM DODECYL SULFATE IN
AQUEOUS SOLUTIONS**

Mezhevoi I.N., Tyunina E.Yu., Badelin V.G.

Russian Federation, Ivanovo, G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of RAS,
inm@isc-ras.ru

The enthalpies of dissolution ($\Delta_{sol}H^m$) of glycine (Gly), L-cysteine (L-Cys) and glycyl-glycine (Gly-Gly) in aqueous sodium dodecyl sulfate solutions (SDS) were obtained at 298.15 K. The standard enthalpies of solution ($\Delta_{sol}H^0$) and transfer ($\Delta_t H^0$) of the solutes from water to aqueous binary solution were determined at concentrations of the surfactant up to 0.05 mol·kg⁻¹. The enthalpic coefficients of pair interactions between amino acid / dipeptide and sodium dodecyl sulfate have been determined. Their values are positive and increasing in order: Gly < L-Cys < Gly-Gly. The results obtained are showed that dehydration effects and hydrophobic interactions are primarily governed between the solutes in aqueous solutions at concentrations of SDS studied.

**ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НЕКОТОРЫХ
АМИНОКИСЛОТ И ДИПЕПТИДА С ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТОМ НАТРИЯ В
ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

Межевой И.Н., Тюнина Е.Ю., Баделин В.Г.

Россия, Иваново, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, inm@isc-ras.ru

Методом калориметрии получены интегральные энталпии растворения ($\Delta_{sol}H^m$) глицина (Gly), L-цистеина (Cys) и глицил-глицина (Gly-Gly) в водных растворах додецилсульфата натрия (SDS) при 298.15 K. Определены стандартные значения энталпий растворения ($\Delta_{sol}H^0$) и переноса ($\Delta_t H^0$) указанных биовеществ из воды в бинарный водный раствор при изменении концентрации поверхностно-активного вещества (ПАВ) до 0.05 моль·кг⁻¹. Рассчитаны энталпийные коэффициенты парных взаимодействий аминокислот и дипептида с молекулами додецилсульфата натрия, которые имеют положительные значения и увеличиваются в ряду: Gly < L-Cys < Gly-Gly. Полученные результаты свидетельствуют о преобладании, прежде всего, эффектов дегидратации и гидрофобных взаимодействий между компонентами водного раствора в исследованной концентрационной области SDS.

Додецилсульфат натрия – одно из наиболее широко известных анионных низкомолекулярных ПАВ, обладающее свойствами денатурирующего агента для белковых полимеров, в отличие от веществ-стабилизаторов (например, многоатомных спиртов). Это свойство часто используется для изоляции белковых макромолекул и очистки липидных биологических мембран. Известно [1, 2], что основными факторами ассоциации белковых соединений и ионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) являются электростатические и гидрофобные взаимодействия. Аминокислоты (глицин, цистеин) и дипептид (глицил-глицин) являются модельными соединениями белков и существуют в водных растворах как цвиттерионы. Для описания сложных биологических систем важное значение имеют данные о свойствах аминокислот и пептидов в присутствии высокомолекулярных агрегатов [3], в качестве моделей которых могут быть использованы низкомолекулярные ПАВ, имеющие области как для электростатических, так и гидрофобных взаимодействий с растворенными веществами.

Концентрационные зависимости энталпий переноса $\Delta_{tr}H^0$ аминокислот и дипептида из воды в водный раствор SDS представлены на рисунке 1.

Полученные энталпии переноса аминокислот и дипептида положительны и монотонно увеличиваются с ростом концентрации ПАВ для Gly и L-Cys. Это происходит вследствие перекрывания гидратных сфер молекул исследуемых веществ и разрушения водородных связей между молекулами воды и карбоксильными и амино-группами аминокислот при их взаимодействии с SDS, что приводит к значительной структурной реорганизации всего раствора. Для глицилглицина наблюдается понижение значений $\Delta_{tr}H^0$ после 0.004 м.д. SDS, что связано с возрастанием электростатических и донорно-акцепторных взаимодействий пептидной и зарядных концевых групп дипептида с катионом (Na^+) и гидрофильной частью поверхностью-активного аниона ($(CH_3(CH_2)_{10}CH_2OSO_3^-)$). С увеличением концентрации SDS наблюдается замедление роста $\Delta_{tr}H^0$ для аминокислот, что может быть обусловлено возрастанием доли взаимодействий цвиттерионов с гидрофильной частью додецилсульфата натрия.

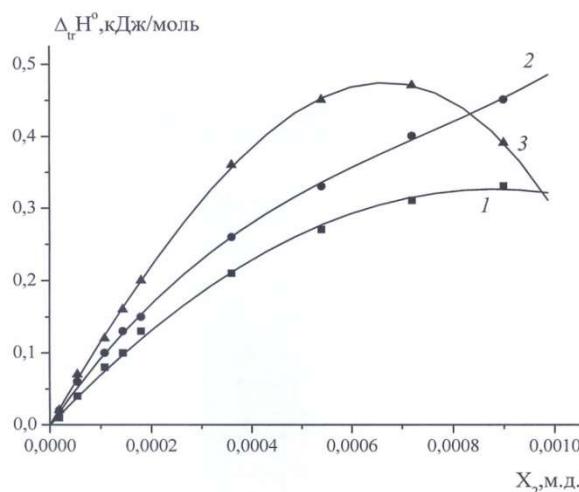


Рисунок 1. Зависимости энталпий переноса ($\Delta_{tr}H^0$) глицина (1), L-цистеина (2), глицилглицина (3) из воды в ее смеси с додецилсульфатом натрия от концентрации поверхностью-активного вещества (X_2 - мольная доля) при 298,15 К

Для количественной оценки межчастичных взаимодействий в водных растворах проведен регрессионный анализ в рамках теории МакМиллана-Майера [4] путем расчета энталпийных коэффициентов парных взаимодействий (h_{xy}) между молекулами растворенных биологически активных веществ и SDS. Показано, что концентрационные зависимости $\Delta_{sol}H^0=f(m_y)$ аминокислот (дипептида) в водных растворах SDS успешно описываются полиномом третьей степени:

$$\Delta_{sol}H^0 = a_0 + a_1m_y + a_2m_y^2 + a_3m_y^3 \quad (1)$$

где m_y -молярная концентрация додецилсульфата натрия, a_0, a_1, a_2, a_3 -коэффициенты аппроксимации, рассчитываемые методом наименьших квадратов.

В результате проведенного регрессионного анализа получены уравнения для глицина (2), L-цистеина (3) и глицилглицина (4) в водных растворах додецилсульфата натрия.

$$\Delta_{\text{sol}}H^0 = (14.25 \pm 0.01) + (13.56 \pm 0.48)m_y - \dots, R = 0.999, SD = 0.003, N = 9 \quad (2)$$

$$\Delta_{\text{sol}}H^0 = (10.82 \pm 0.01) + (14.06 \pm 0.64)m_y - \dots, R = 0.999, SD = 0.004, N = 9 \quad (3)$$

$$\Delta_{\text{sol}}H^0 = (11.56 \pm 0.01) + (21.41 \pm 0.82)m_y - \dots, R = 0.999, SD = 0.004, N = 9 \quad (4)$$

Значения свободных членов уравнений (2)-(4) соответствуют стандартным энталпиям растворения глицина, L-цистеина и диглицина в чистой воде, которые хорошо согласуются с литературными значениями: $\Delta_{\text{sol}}H^0(\text{Gly})=14.20$ [5], $\Delta_{\text{sol}}H^0(\text{Cys})=11.15 \pm 0.03$ [6], $\Delta_{\text{sol}}H^0(\text{Gly-Gly})=11.67$ кДж/моль [7]. Определены энталпийные коэффициенты парных взаимодействий ($h_{xy}=a_1/2$) для аминокислот и дипептида в водных растворах додецилсульфата натрия: $h_{xy}(\text{Gly})=6.78 \pm 0.24$, $h_{xy}(\text{Cys})=7.03 \pm 0.32$, $h_{xy}(\text{Gly-Gly})=10.71 \pm 0.41$ (кДж·кг⁻¹·моль⁻²). Положительные значения коэффициентов h_{xy} показывают, что эндотермические процессы, связанные со структурной перестройкой трехкомпонентного раствора и высвобождением молекул воды из гидратных оболочек аминокислот (дипептида) и додецилсульфата натрия, преобладают над прямыми взаимодействиями сольватированных полярных групп взаимодействующих молекул в разбавленной области концентраций SDS.

Коэффициенты h_{xy} для аминокислот уменьшаются в ряду Gly-Gly > Cys > Gly. Наличие в молекуле диглицина дополнительной группы –CONH–, способной к донорно-акцепторным взаимодействиям, дает энталпийный экзотермический эффект. С другой стороны, молекулярная масса молекулы дипептида больше аминокислоты, что способствует увеличению энтропийного вклада в термодинамические характеристики растворения диглицина и росту эндотермических эффектов. Гидрофобные взаимодействия характеризуют процесс ассоциации молекул за счет неполярных частей амфильтальных соединений в водных растворах. Электростатические взаимодействия между заряженными группами и образование водородных связей, имеющих направленный характер, также способствуют гидрофобным взаимодействиям вследствие энтропийного эффекта, что увеличивает эндотермичность растворения. Появление в молекуле дипептида дополнительной митиленовой CH₂-группы по сравнению с глицином также способствует сольвофобным эффектам и энтропийно благоприятным взаимодействиям. Замещение атома водорода в молекуле глицина на гидрофобно-гидрофильную группу -CH₂-SH в цистеине приводит к увеличению энталпийного коэффициента взаимодействия с SDS, что также говорит о преобладании в изученной концентрационной области, прежде всего, гидрофобных эффектов и структурной реорганизации трехкомпонентной системы.

- [1] Deep Sh., Ahluwalia J.C. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2001. Vol. 3. P. 4583.
- [2] Hossain M.S., Biswas T.K., Kabiraz D.Ch. et al. // J. Chem. Thermodynam. 2014. Vol. 71. P. 6.
- [3] Khaledi M.G., Rodgers A.H. // Anal. Chim. Acta. 1990. Vol. 239. P. 121.
- [4] McMillan W.G., Mayer J.E. // J. Chem. Phys. 1945. Vol. 13. N 7. P. 276.
- [5] Palecz B., Taniewska-Osinska S. // Thermochem. Acta. 1990. Vol. 173. P. 295.
- [6] Palecz B., Nadolna A. // Fluid Phase Equilibria. 2006. Vol. 250. N 1. P. 49.
- [7] Kresheck G.C., Benjamin L. // J. Phys. Chem. 1964. Vol. 68. № 9. P. 2476.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №15-43-03003-р_центр_a

NAGRIMANOV R.N. SOLVATION ENTHALPY AND FUSION ENTHALPY AS A SOURCE OF INFORMATION ON THE ENTHALPIES OF SUBLIMATION OF BENZOIC ACIDS AND PHENOLS AT 298.15 K

Nagrimanov R.N., Yagofarov M.I., Solomonov B.N.

Russian Federation, Kazan, Kazan Federal University, Rnagrimanov@gmail.com

In this work, we have developed an approach for the calculation of the enthalpy of sublimation at 298.15 K based on the difference between the enthalpy of fusion at the melting temperature and the enthalpy of solvation substituted benzoic acids and phenols in benzene. It was suggested that a simple relation connecting the melting enthalpy at the melting temperature and enthalpy of solution at 298.15 K. The enthalpies of solution of a hypothetical liquid phenols are a constant in the range of 1 kJ·mol⁻¹. Calculated enthalpies of sublimation and vaporization of substituted benzoic acids and phenols at 298.15 K are in good agreement with data obtained by conventional methods.

ЭНТАЛЬПИЯ СОЛЬВАТАЦИИ И ЭНТАЛЬПИЯ ПЛАВЛЕНИЯ - ИСТОЧНИК ИНФОРМАЦИИ ОБ ЭНТАЛЬПИИ СУБЛИМАЦИИ БЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ И ФЕНОЛОВ ПРИ 298.15 К

Нагриманов Р.Н., Ягофаров М.И., Соломонов Б.Н.

Россия, Казань, Казанский (Приволжский) федеральный университет,
Rnagrimanov@gmail.com

В настоящей работе мы разработали подход по вычислению энталпии сублимации при 298,15 К, исходя из разности энталпии плавления при температуре плавления и энталпии сольватации замещенных бензойных кислот и фенолов в бензоле. Было предложено простое соотношение, связывающее энталпию плавления при температуре плавления, с энталпией растворения при 298,15 К. Показано, на примере фенолов, что величина энталпии растворения гипотетического жидкого фенола является постоянной величиной в пределах 1 кДж·моль⁻¹. Рассчитанные в настоящей работе величины энталпий сублимации и испарения для замещенных бензойных кислот и фенолов при 298,15 К хорошо коррелируют с литературными данными полученными обычными методами исследования.

Энталпия растворения соединения A_i (кристаллическое состояние, при 298,15 К) в растворителе S ($\Delta_{\text{раст}} H^{A_i/S}$, кр, 298,15 К) может быть представлена в виде суммы энталпий плавления A_i ($\Delta_{\text{тв}}^* H^{A_i}$, 298,15 К) и растворения A_i (жидкое состояние, при 298,15 К) в растворителе S ($\Delta_{\text{раст}} H^{A_i/S}$, ж, 298,15 К):

$$\Delta_{\text{раст}} H^{A_i/S} (\text{кр}, 298,15 \text{ К}) = \Delta_{\text{тв}}^* H^{A_i} (298,15 \text{ К}) + \Delta_{\text{раст}} H^{A_i/S} (\text{ж}, 298,15 \text{ К}) \quad (1)$$

В работах [1, 2] нами было показано, что если вещество A_i представляет собой ароматическое вещество, а в качестве растворителя используется бензол то $\Delta_{\text{раст}} H^{A_i/S}$ (ж, 298,15 К) ≈ 0 . Для таких случаях был предложен метод определения энталпии сублимации при 298,15 К по разности между энталпиией плавления при температуре плавления и энталпиией сольватации A_i в бензоле, рассчитанной по аддитивной схеме [2].

В настоящей работе мы разработали метод вычисления энталпии сублимации фенолов и бензойных кислот ($(X_i)_nPhY$, где X_i – заместитель, Y – OH- или COOH-группы). Энталпии растворения гипотетических жидких соединений при 298,15 К отличны от нуля. Это связано с тем, что разрыв водородных связей между молекулами растворенного вещества не компенсируются образованием взаимодействий между растворяемым

веществом и бензолом. В связи с этим уравнение для вычисления энталпии сублимации таких соединений будет вычисляться следующим образом:

$$\Delta_{\text{tb}}^{\text{r}} H^{(X_i)_n \text{PhY/S}} (298,15 \text{ K}) = \Delta_{\text{tb}}^{\text{x}} H^{(X_i)_n \text{PhY/S}} (T_m) - [\Delta_{\text{tb}}^{\text{x}} H^{\text{PhY/S}} (T_m) - \Delta_{\text{tb}}^{\text{r}} H^{\text{PhY/S}} (298,15)] + n \cdot \Delta_{\text{сольв}} H^{\text{X} \rightarrow \text{H/S}} \quad (2)$$

где $\Delta_{\text{tb}}^{\text{x}} H^{(X_i)_n \text{PhY/S}} (T_m)$ – энталпия плавления вещества $(X_i)_n \text{PhY}$ при температуре плавления, $\Delta_{\text{tb}}^{\text{x}} H^{\text{PhY/S}} (T_m)$ – энталпия плавления незамещенного вещества (PhY) при температуре плавления, $\Delta_{\text{tb}}^{\text{r}} H^{\text{PhY/S}} (298,15)$ – энталпия сублимации незамещенного соединения (PhY) при 298,15 К, $\Delta_{\text{сольв}} H^{\text{X} \rightarrow \text{H/S}}$ – энталпия сольватации связанный с заменой атома водорода на соответствующий заместитель X , n – число заместителей.

С помощью полученного в работе данных по энталпиям растворения $(X_i)_n \text{PhY}$ в бензоле было показано, что внутри одного ряда замещенных соединений величина $\Delta_{\text{раст}} H^{\text{A}_i/\text{S}}$ ($\text{ж}, 298,15 \text{ K}$) достаточно постоянна.

При этом если предположить, что $\Delta_{\text{tb}}^{\text{x}} H^{(X_i)_n \text{PhY/S}} (T_m) \approx \Delta_{\text{tb}}^{\text{x}} H^{(X_i)_n \text{PhY/S}} (298,15 \text{ K})$ тогда энталпия испарения замещенного соединения $(X_i)_n \text{PhY}$ при 298, 15 К может быть определена согласно следующему соотношению:

$$\Delta_{\text{tb}}^{\text{x}} H^{\text{PhY/S}} (298,15) = \Delta_{\text{tb}}^{\text{r}} H^{\text{PhY/S}} (298,15) - \Delta_{\text{tb}}^{\text{x}} H^{\text{PhY/S}} (T_m) + n \cdot \Delta_{\text{сольв}} H^{\text{X} \rightarrow \text{H/S}} \quad (3)$$

В работе показано, что для замещенных фенолов наблюдается хорошее соответствие рассчитанных данных по энталпиям испарения замещенных фенолов с литературными данными при 298,15 К.

Работа выполнена в рамках программы повышения конкурентоспособности и гранта РФФИ № 15-03-07475.

- [1] B.N. Solomonov, M.A. Varfolomeev, R.N. Nagrimanov, T.A. Mukhametzyanov, V.B. Novikov, Enthalpies of solution, enthalpies of fusion and enthalpies of solvation of polyaromatic hydrocarbons: instruments for determination of sublimation enthalpy at 298.15 K, Thermochim. Acta, 622 (2015) 107–112.
- [2] B.N. Solomonov, R.N. Nagrimanov, M.A. Varfolomeev, A.V. Buzyurov, T.A. Mukhametzyanov, Enthalpies of fusion and enthalpies of solvation of aromatic hydrocarbons derivatives: Estimation of sublimation enthalpies at 298.15 K, Thermochim. Acta, 627–629 (2016) 77-82.

NOVIKOV A.N. IONIC MOLECULAR INTERACTIONS IN THE SYSTEMS OF ELECTROLYT - N-METHYL PYRROLIDONE – WATER AT 298.15 K ACCORDING TO CALORIMETRY DATA

Novikov A.N.^a, Rassokhina L.Yu.^a, Chyong T.H.^a, Retinskaya E.R.^b, Soloviev S.N.^b, Vasilyov V.A.^b

^a Russia, Novomoskovsk, Mendeleev University of Chemical Technology, Institute in Novomoskovsk,

e-mail: anngic@yandex.ru

^b Russia, Moscow, Mendeleev University of Chemical Technology.

Heat capacity C_p of ternary solutions potassium iodide - N-methylpyrrolidone (MP) – water at 298,15 K were experimentally investigated by calorimetric method. The change in heat capacity upon formation of ternary systems from binary solutions were calculated and discussed.

ИОННО-МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМАХ ЭЛЕКТРОЛИТ- N-МЕТИЛПИРРОЛИДОН-ВОДА ПРИ 298,15 К НА ОСНОВАНИИ ДАННЫХ О ТЕПЛОЕМКОСТИ РАСТВОРОВ

**Новиков А.Н.^a, Рассохина Л.Ю.^a, Чыонг Т.Х.^a, Ретинская Е.Р.^a, Соловьев С.Н.^b,
Василев В.А.^b**

^a Россия, Новомосковск, Новомосковский институт Российского химико-технологического университета имени Д.И.Менделеева, e-mail: anngic@yandex.ru

^b Россия, Москва, Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева.

Методом калориметрии исследованы теплоемкости C_p трехкомпонентных растворов иодида калия - N-метилпирролидон(МП) – вода при 298,15 К. Рассчитаны и обсуждены величины изменений теплоемкости при образовании трехкомпонентных систем из бинарных растворов.

Исследование растворов в смешанных растворителях представляет практический интерес, т.к. большинство химических процессов в промышленности протекает именно в таких системах.

Теоретический интерес к системам электролит-неэлектролит- H_2O обусловлен тем, что в них проявляются как процессы пересольватации, так и конкурирующего взаимодействия молекул неводного компонента с ионами и молекулами H_2O . Трактовка характера зависимости термодинамических свойств электролитов в смешанных растворителях от их состава, опирается на представления о возможных взаимодействиях, сопровождающих сольватацию ионов, среди которых обычно рассматривают следующие типы: электростатические, включая ион-дипольные, ион-мультипольные, поляризационные, дисперсионные; химические, включая донорно-акцепторное взаимодействие для катионов, образование водородных связей для анионов; реорганизация структуры растворителя при введении иона; взаимодействие иона с молекулами растворителя за пределами сольватной оболочки [1,2].

На основании экспериментальных исследований установлено, что свойства смешанного растворителя находят отражение и на свойствах трехкомпонентных систем электролит – вода – неводный растворитель [3-5], при этом добавление электролита в смеси ДМСО-вода, ДМФА-вода, ДМАА-вода приводит к частичному разрушению ассоциатов неводный растворитель-вода. С увеличением мольной доли неводного компонента происходит обогащение сольватных оболочек ионов водой по сравнению с составом растворителя, а затем – неводным компонентом. При малых концентрациях неводного компонента преимущественно сольватированы анионы, а катионы сольватированы незначительно, что обусловлено возможностью образования водородных связей между анионом и молекулами протонодонорного растворителя [6-8].

Для объяснения характера изменения теплоемкости растворов иодида калия в смешанном растворителе N-метилпирролидон (МП)-вода были использованы результаты собственных исследований теплоемкости двух- и трехкомпонентных растворов на основе МП [9-12] и литературные данные о свойствах водных растворов KI [13]. По уравнениям вида (1) были рассчитаны коэффициенты аддитивности (δ_c):

$$\delta_c = \frac{C_{p \text{ эксп.}} - C_{p \text{ адд}}}{C_{p \text{ адд}}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где $C_{p \text{ эксп.}}$ – экспериментальные значения C_p трехкомпонентных растворов, $C_{p \text{ add}}$ – аддитивные значения C_p , рассчитанные по уравнению:

$$C_{p \text{ add}} = \frac{C_{p_1}g_1 + C_{p_2}g_2}{g_1 + g_2}, \quad (2)$$

где C_{p_1} , C_{p_2} и g_1 , g_2 – соответственно удельные теплоемкости C_p и массы бинарных растворов.

Значения коэффициентов аддитивности δ_c системы KI–МП–H₂O представлены в таблице.

Таблица - Коэффициенты аддитивности δ_c (%) трехкомпонентных растворов KI в смешанном растворителе МП-вода при 298,15 К

m	$X_{\text{МП}}$						
	0,9	0,75	0,50	0,33	0,10	0,05	0,025
0	1,19	3,22	8,23	11,70	10,00	6,63	3,80
0,05	1,25	3,20	8,10	11,60	10,00	6,78	3,76
0,1	1,18	3,10	8,00	11,40	9,80	6,50	3,72
0,2	1,12	3,20	7,70	11,10	9,60	6,38	3,55
0,3	1,21	3,10	7,40	10,70	9,30	6,19	3,26
0,5	1,04	2,80	6,70	9,90	8,70	5,70	2,98
0,75	0,73	2,50	5,80	9,00	8,30	5,54	2,62

Обращают на себя внимание значительные отклонения величин C_p от аддитивности, достигающие максимальных значений при составе смешанного растворителя ~0,3 мольной доли МП. Это указывает на имеющее место в бинарной системе МП–H₂O специфическое взаимодействие компонентов, приводящее к образованию наиболее устойчивого из возможных ассоциатов состава МП·2H₂O [14], что является определяющим и при формировании трехкомпонентных растворов KI–МП–H₂O. Исследованиями системы МП–H₂O установлено, что образование ассоциатов МП·2H₂O в растворах приводит к увеличению теплоемкости, уменьшению объема системы и появлению экстремумов на концентрационных зависимостях избыточных термодинамических функций [15]. Данные таблицы доказывают, что присутствие электролита не меняет знак отклонений C_p и V от аддитивности, но приводит к уменьшению величины этих отклонений, причем, как следует из рис. 1, наиболее резкое в смесях с содержанием $X_{\text{МП}} = 0,3\text{--}0,5$. Возможно, введение иона в растворитель такого состава приводит к разрушению водородных связей между компонентами в ассоциатах и следовательно к значительному снижению теплоемкости и увеличению объема.

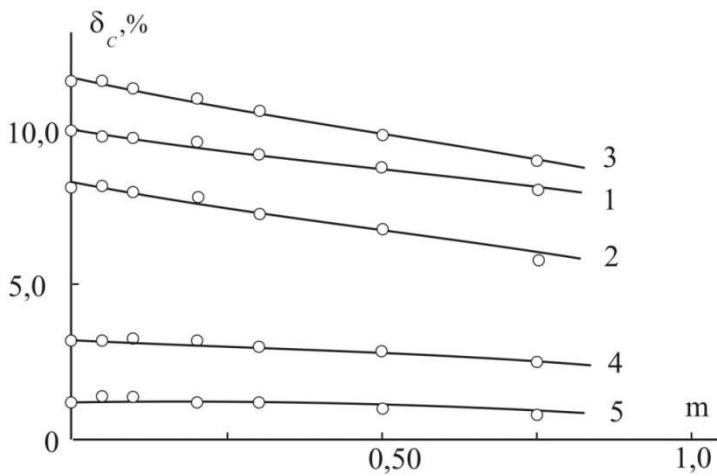


Рис. 1. Зависимость коэффициентов аддитивности δ_c системы KI–МП–H₂O от концентрации электролита; X_{МП}: 1 – 0,1, 2 – 0,33, 3 – 0,50, 4 – 0,75, 5 – 0,90.

1. Достижения и проблемы теории сольватации. Структурно–термодинамические аспекты/под ред. А.М. Кутепова.– М.: Наука, 1998.
2. Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1976.
3. Marcus Y. J. Solution Chem. 2005, V.34 , P. 317.
4. Marcus Y. J. Solution Chem. 2004, V.33. P. 549.
5. Афанасов Ю.Н., Пачулия З.В., Железняк Н.И., Крестов Г.А. Ж. физ. химии. 1985. Т 39. С. 635.
6. Куанышбаев Т.Д., Монаенкова А.С., Воробьёв А.Ф. Ж. физ. химии. 1989. Т. 63. С. 2847.
7. Марков В.Н., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Крестов Г.А. Ж. физ. химии. 1992. Т. 66. С. 1192.
8. Манин Н.Г., Курбанов И.Б., Королев В.П. Ж. физ. химии. 1999. Т. 73. С. 470.
9. Василёв В.А., Новиков А.Н. Ж. физ. химии. 1993. Т. 67. С. 1387.
10. Новиков А.Н., Василёв В.А. Ж. физ. химии. 2006. Т. 80. С 598.
11. Новиков А.Н., Ленина О.Ф., Василев В.А. Ж. физ. химии. 2008. Т. 82. С. 1270.
12. Новиков А.Н. Ж. физ. химии. 2010. Т. 84. С. 1670.
13. Мальков И.В. Теплоемкость и плотность индивидуальных и смешанных водных растворов иодидов некоторых металлов: Дис. ... канд. хим. наук. М.:МХТИ им. Д.И.Менделеева, 1983.
14. Зайчиков А.М. Ж. общей химии. 2006. Т. 76. С. 660.
15. Василев В.А., Новиков А.Н. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1989. Т. 32. С. 53.

NOVIKOV A.N. HEAT CAPACITY OF TERNARY ELECTROLYTE SOLUTIONS IN N-METHYL PYRROLIDONE AT 298,15 K

**Novikov A.N.^a, Rassokhina L.Yu.^a, Chyong T.H.^a, Soloviev S. N.^b,
Vasilyov V.A.^b**

^a Russia, Novomoskovsk, Mendeleev University of Chemical Technology, Institute in
Novomoskovsk,
e-mail: anngic@yandex.ru

^b Russia, Moscow, Mendeleev University of Chemical Technology.

Heat capacity C_p of ternary solutions iodides of metals in N-methylpyrrolidone (MP) at 298,15 K were experimentally investigated by calorimetric method. The change in heat capacity upon formation ternary systems formation from binary solutions were calculated and discussed.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В Н-МЕТИЛПИРРОЛИДОНЕ ПРИ 298,15 К

Новиков А.Н.^a, Рассокхина Л.Ю.^a, Чыонг Т.Х.^a, Соловьев С.Н.^b, Васильев В.А.^b

^a Россия, Новомосковск, Новомосковский институт Российского химико-технологического университета имени Д.И.Менделеева, e-mail: anngic@yandex.ru

^b Россия, Москва, Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева.

Методом калориметрии исследованы теплоемкости C_p трехкомпонентных растворов иодидов металлов в N-метилпирролидоне (МП) при 298,15 K. Рассчитаны и обсуждены величины изменений теплоемкости при образовании трехкомпонентных систем из бинарных растворов.

Данная работа является продолжением исследований растворов электролитов в аprotонном диполярном растворителе N-метилпирролидоне (МП). Ранее нами были изучены теплоемкости бинарных растворов электролитов различного типа в МП [1-6]. Особый интерес представляют многокомпонентные системы, которые обычно используются на практике. Изучение аддитивности свойств трехкомпонентных систем позволяет понять природу этих сложных объектов, прогнозировать влияние процессов, происходящих при образовании смешанных растворов, на свойства этих систем.

В работах [7-8] на основе анализа величин изменения теплоемкости и объемных свойств при образовании трехкомпонентных растворов электролитов в МП были установлены существенные отклонения от аддитивности, значительно превышающие отклонения в водных растворах [9-12]. Это свидетельствует об особенностях ион-молекулярных взаимодействий в растворах МП и требует продолжения исследований в данном направлении. Поэтому в настоящей работе экспериментально исследована теплоемкость трехкомпонентных систем NaI-RbI-МП, KI-RbI-МП, KI-BaI₂-МП.

Для измерения теплоемкости растворов (C_p) использовали герметичный калориметр с изотермической оболочкой и платиновым термометром сопротивления в качестве датчика температуры [13]. Погрешность измерения C_p составляла не более $\pm 1 \cdot 10^{-3}$ Дж(г · К)⁻¹.

Для анализа величин изменения теплоемкости при смешении бинарных растворов электролитов в МП были рассчитаны коэффициенты аддитивности (δ_c):

$$\delta_c = \frac{C_{p \text{ эксп.}} - C_{p \text{ адд}}}{C_{p \text{ адд}}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где $C_{p \text{ эксп.}}$ – экспериментальные значения C_p трехкомпонентных растворов, $C_{p \text{ add}}$ – аддитивные значения C_p , рассчитанные по уравнению:

$$C_{p \text{ add}} = \frac{C_{p_1}g_1 + C_{p_2}g_2}{g_1 + g_2}, \quad (2)$$

где C_{p_1} , C_{p_2} и g_1 , g_2 – соответственно удельные теплоемкости C_p и массы бинарных растворов.

Величины отклонений C_p от аддитивности в целом изменяются закономерно с концентрацией и, безусловно, определяются природой электролитов – прежде всего их различным влиянием на растворитель и различным характером взаимодействия с ионами второго электролита и молекулами растворителя. Основным видом взаимодействий в таких системах, на наш взгляд, являются перераспределение молекул растворителя в пользу более сольватирующегося катиона и процессы ионного взаимодействия, включая ассоциацию и образование ацидокомплексов. Концентрационные зависимости δ_c представлены на рисунке. Величины $\delta_c < 0$, что соответствует уменьшению C_p при смешении. Такой характер зависимости может быть обусловлен преобладанием процессов ионного взаимодействия. Протеканию таких процессов способствуют как более низкое, по сравнению с водой, значение диэлектрической проницаемости аprotонных диполярных растворителей, так и меньшая сольватация анионов в таких растворителях, приводящие к значительной ассоциации ионов уже при малых концентрациях [14-16]. В [1-6] было отмечено, что величины кажущихся мольных теплоемкостей Φ_c , характеризующие изменение теплоемкости раствора по сравнению с теплоемкостью индивидуального растворителя, для электролитов в МП лежат в положительной области значений. Это является свидетельством того, что в отличие от водных растворов, при образовании растворов в МП происходит увеличение теплоемкости системы. Поэтому процессы ионного взаимодействия, приводящие к разрушению сольватных оболочек ионов, частичной или полной десольватации, вызывают уменьшение теплоемкости системы.

Из электростатических представлений следует, что ион натрия проявляет большую склонность к процессам ионной ассоциации, чем ионы калия и рубидия, поэтому в системе NaI–RbI–МП наблюдаются значительные отклонения от аддитивности.

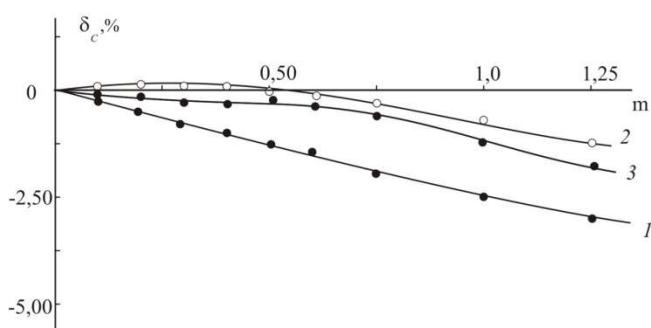


Рис. Зависимость коэффициентов аддитивности δ_c от концентрации растворов при 298,15 К: 1 - NaI–RbI–МП, 2 - KI–RbI–МП, 3 - KI–BaI₂–МП

Для рассматриваемых систем, образованных близкими по природе электролитами одинакового валентного типа перераспределение молекул растворителя в пользу более сольватирующегося катиона, приводящее к увеличению C_p , не оказывает существенного

воздействия, т.к. различия в энталпиях сольватации ($\Delta_{\text{сольв}} H^\circ$) ионов Na^+ и особенно K^+ и Rb^+ в МП незначительны. Однако в системе $\text{KI}-\text{BaI}_2-\text{МП}$ с различным валентным типом электролитов и большими различиями в величинах энталпий сольватации ($\Delta_{\text{сольв}} H^\circ_{\text{Ba}^{2+}} = -1477$ кДж/моль, $\Delta_{\text{сольв}} H^\circ_{\text{K}^+} = -389$ кДж/моль [17]) перераспределение молекул МП в пользу более сольватирующегося катиона Ba^{2+} в значительной степени компенсирует эффект ионного взаимодействия и в результате приводит к небольшим отклонениям от аддитивности. Только при больших концентрациях электролитов начинает превалировать эффект ионного взаимодействия, что проявляется в уменьшении величин δ_c .

1. Василёв В.А., Новиков А.Н. // Ж. физ. химии. 1993. Т.67, №7. С. 1387.
2. Новиков А.Н., Василёв В.А. // Ж. физ. химии. 2006. Т.80, №4. С. 598.
3. Новиков А.Н., Ленина О.Ф., Василёв В.А. // Ж. физ. химии. 2007. Т.81, №11. С. 1947.
4. Новиков А.Н., Василёв В.А. // Ж. физ. химии. 2008. Т.82, №7. С. 1217.
5. Новиков А.Н., Ленина О.Ф., Василёв В.А. // Ж. физ. химии. 2009. Т.83, №3. С. 473.
6. Новиков А.Н. // Ж. физ. химии. 2010. Т.84, №8. С. 1473.
7. Рассохина Л.Ю., Новиков А.Н. // Ж. физ. химии. 2013. Т.87, №11. С. 1911.
8. Рассохина Л.Ю., Новиков А.Н., Василёв В.А. // Труды XIV Международной конференции по термическому анализу и калориметрии в России (RTAC - 2013). СПб, 2013, с. 347.
9. Василев В.А. Термодинамические свойства и природа двух- и трехкомпонентных водных растворов галогенидов металлов: Дис. ... докт. хим. наук. М: МХТИ, 1980. 364с.
10. Василев В.А., Власенко К.К., Соловьев С.Г. и др. // Сб. Термодинамика и строение растворов. Иванов. хим.-технол. ин-т, 1979. С. 116.
11. Латышева В.А., Андреева И.Н. // Ж. физ. химии. 1969. Т. 43, № 2. С. 483.
12. Латышева В.А., Андреева И.Н. // Ж. неорг. химии. 1968. Т. 13, № 8. С. 2080.
13. Михайлин Б.В., Воробьев А.Ф., Василев В.А. // Ж. физ. химии. 1982. Т. 56, № 8. С. 1937.
14. Проблемы химии растворов. Ионная сольватация. / Крестов Г.А., Новоселов Н.П., Перельгин И.С. и др. - М.: Наука, 1987. 320 с.
15. Marcus Y. // J. Sol. Chem. 2004. V.33, №5. P. 549.
16. Бургер К. Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах. - М.: Мир, 1984. 256 с.
17. Достижения и проблемы теории сольватации. Структурно-термодинамические аспекты / Под ред. А.М. Кутепова. М.: Наука, 1998. 247 с.

SIYAKHOV S.M. DEPENDENS OF THERMAL CONDUCTIVITY OF SOLUTIONS OF THE SYSTEM OF SUNFLOWER OIL AND N-HEXANE ON TEMPERATURE AND PRESSURE

Siyakhov S.M., Majidov H., Safarov M. M., Nematov A.

Tajik State Pedagogical University named after Sadriddin Aini Tajikistan, Dushanbe
(e-mail: safar-1965@mail.ru, mahmad1@list.ru,)

Abstract: the Study of thermo physical properties of fluids, including oils, in a wide range of temperatures, at different pressures and concentrations of the main components in their composition, has important scientific value.

A systematic study of the conductivity properties of liquid solutions, it is highly important for learning and development physics of liquid state substance. One of the important thermo

physical properties of fluids is the conductivity, which is necessary for calorimetric calculation process that reflects the peculiarities of the thermodynamic properties.

ЗАВИСИМОСТИ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ ПОДСОЛНЕЧНОГО МАСЛА И Н-ГЕКСАНА ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ

Сияхаков С.М., Маджидов Х., Сафаров М.М., Нематов А.

Таджикский государственный педагогический университет имени Садриддина Айни,
Таджикистан, Душанбе (e-mail: safar-1965@mail.ru, mahmad1@list.ru)

Аннотация: Исследование теплофизических свойств растворов, в том числе масел, в широком диапазоне температур, при различных давлениях и концентрациях основных компонентов в их составе, имеет важное научное прикладное значение.

Систематические исследования теплопроводности свойств жидких растворов, весьма важны для познания и развития физики жидкого состояния вещества. Одним из важных теплофизических свойств растворов является теплопроводность, определяется калориметрического расчета процесса, отражающая особенности термодинамических свойств.

Результаты теплофизических свойств растворов подсолнечных масел используются для инженерных расчетов процессе аппаратов пищевых продуктов которые получения чисто подсолнечного масла. Известно, что для очистки растительных масел в том числе подсолнечного масла в основном используют Н-гексан, изомергексан и др. При очистке подсолнечного масла с участием растворителей процесс обычно проходят при высокой температуре и давлении. В связи с этим нашей задачей явилась экспериментально определить коэффициент теплопроводности растворов (подсолнечного масла и Н-гексана) при различных температурах и давлениях. Надо отметить, что теплофизические характеристики входят в дифференциальные уравнения теплопроводности, которые основываются на физической модели указанное выше.

Для измерения теплопроводности растворов подсолнечного масла и растворителя Н-гексан нами использована экспериментальная установка работающая по методу цилиндрического бикалориметра регулярного теплового режима первого рода [6].

Исследование зависимости теплопроводности растворов подсолнечных масел в зависимости от температуры, давления и концентрации Н-гексана, условия вещества представляет определенный интерес, как в научном, так и практическом плане [1-2].

Исследование показало, что теплопроводность исследуемых объектов зависит от температуры, давления и концентрации Н-гексана.

В качестве растворителя в растворах был использован Н-гексан марки ЧДА. В растворах подсолнечного масла концентрация Н – гексана, изменялась в пределах от 10 до 90%. Полученные экспериментальные данные по теплопроводности растворов подсолнечного масла в зависимости от температуры и давления при различных концентрациях Н - гексана приводятся в рисунках 1-4 [3].

На рисунках 1 и 2 показаны характер изменения теплопроводности исследуемых растворов. Для всех концентраций Н - гексана теплопроводность подсолнечного масла с ростом температуры уменьшается по линейному закону, а с увеличением давления увеличивается.

Полученные экспериментальные данные показывают, что теплопроводность растворов подсолнечного масла очень сильно зависит от концентрации растворителя (Н – гексана), об этом свидетельствуют приведенные данные на рисунках 3, 4 [4].

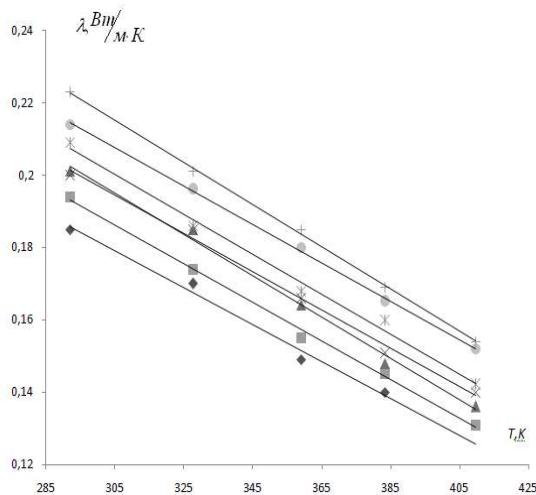


Рисунок 1.- Теплопроводность раствора подсолнечного масла+10% Н – гексана в зависимости от температуры и давления P (10^5 Па): 1-0,98; 2-49; 3-98; 4-196; 5-294; 6-392; 7-490

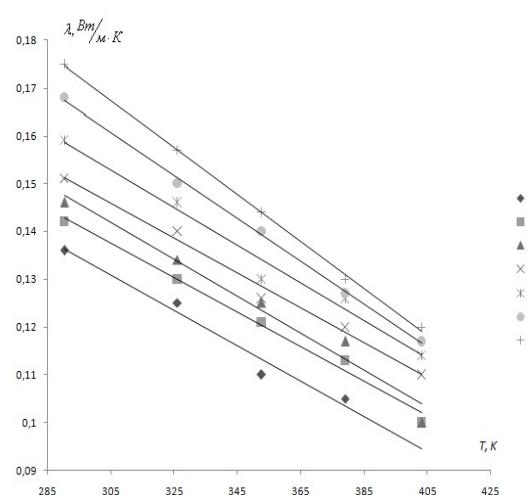


Рисунок 2. Термопроводность раствора подсолнечного масла +50% Н–гексана в зависимости от температуры при давлении P (10^5 Па): 1-0,98, 2-49, 3-98, 4-196, 5-294, 6-392, 7-490

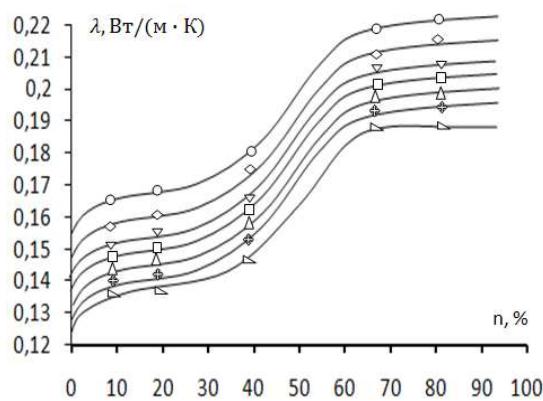


Рисунок 3. - Зависимость теплопроводности растворов подсолнечного масла в зависимости от концентрации Н – гексана от давления при температуре 325 К: 1-0, 98, 2-49, 3-98, 4-196, 5-294, 6-392, 7-490 Па.

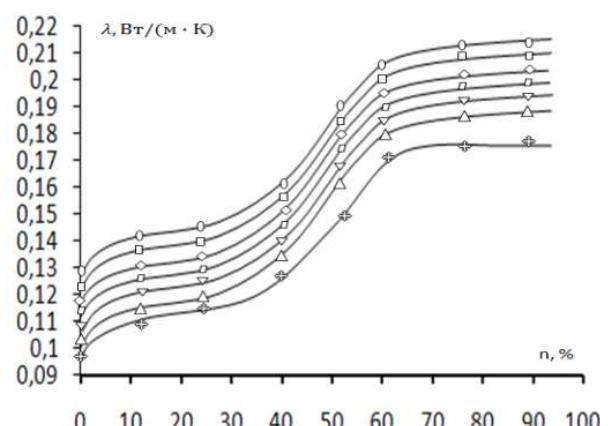


Рисунок 4. - Зависимость теплопроводности растворов подсолнечного масла в зависимости от концентрации Н – гексана и давления при температуре 325 К: 1-0,98,2-49,3-98,4-196,5-294,6-392, 7-490 Па

Согласно рисунков 3 и 4, с ростом концентрации Н - гексана, теплопроводность растворов подсолнечного масла имеет сложный характер. При низких температурах ($T=290\text{K}$) с ростом концентрации Н – гексана до $n = 40\%$, теплопроводность растворов увеличивается по полиномиальному закону. Начиная с концентрации $n = 40\%$ Н - гексана наблюдается резкое увеличение теплопроводности растворов подсолнечного масла. Ускоренное увеличение теплопроводности наблюдается до концентрации $n = 70\%$ Н - гексана. Начиная с концентрации $n = 70\%$ Н - гексана увеличение теплопроводности растворов в зависимости от концентрации растворителя становится

слабее и при концентрации $n = 90\%$ теплопроводность растворов по всем интервалам давления мало изменяется и мало зависит от концентрации растворителя.

С ростом температуры влияние концентрации растворителя на теплопроводность растворов подсолнечного масла увеличивается (рисунок 4). Например, при изменении концентрации Н - гексана на 10% при температуре 290К и атмосферном давлении увеличивается теплопроводность подсолнечного масла на 3%, и это увеличение при температуре 325К составляет 10%. Согласно рисункам 3 и 4 при высоких концентрациях Н – гексана во всех интервалах давления наступает насыщение, и теплопроводность растворов почти не изменяется. С ростом концентрации растворителя увеличение теплопроводности растворов подсолнечного масла можно объяснить на основе молекулярно-кинетической теории. Молекулы растворителя Н – гексана являются более легкими по сравнению с молекулами подсолнечного масла. Согласно молекулярно - кинетическим представлениям, чем меньше масса молекулы, тем больше её подвижность или её скорость теплового движения. Чем больше скорость теплового движения молекул Н-гексана, тем больше будет передача энергии от одного термического слоя к другому термическому слою [5].

Поэтому добавление молекул растворителя (Н-гексана) к подсолнечному маслу приводит к увеличению его теплопроводности. Чем больше будет число легких частиц, участвующих в передаче тепла, тем больше будет значение теплопроводности, что подтверждается нашими экспериментальными данными. Следовательно, при больших концентрациях Н-гексана подсолнечного масла имеем большее значение теплопроводности. Начиная с концентрации $n = 70\%$ Н-гексана, по-видимому, в передаче тепла основную роль будут играть молекулы Н-гексана, поэтому дальнейшее увеличение концентрации Н-гексана мало влияет на теплопроводность растворов подсолнечного масла.

1. Дульнев Г.Н., Заричняк Ю.П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. – Л.: Энергия, 1974.
2. Деревенко В.В., Масликов В. А. Теплоемкость и теплопроводность мицелл подсолнечного масла// Изв. ВУЗов СССР. Пищевая технология -1983.- №4-122с.
3. Маджидов Х., Сияхаков С.М., Зубайдов С. Теплопроводность подсолнечного масла в зависимости от массовой доли Н-гексана в широком интервале температур и давлении. Материалы республиканской Научно-методической конференции «Проблемы и перспективы развития образования и естественных наук в Таджикистане». (24-25 декабря 2010г) – Душанбе. ТГПУ им. Садриддина Айни, 2010.218 с.
4. Сияхаков С.М., Маджидов Х., Неъматов А., Сафаров М.М. Методика получения уравнения состояния растворов. Материалы Девятой Международной теплофизической школы, 6 - 11 октября 2014г. Таджикистан. «Теплофизические исследования и измерения при контроле качества веществ, материалов и изделий». Душанбе-Москва-Тамбов. С. 295-299
5. Сафаров М.М. Абдухамирова З., Сияхаков С.М. Влияние растворителя на изменения теплофизических свойств подсолнечного масла. Тез.науч. прак. конф. 28-30 октября 1993, Душанбе, С.66.
6. Сафаров М.М. Теплофизические свойства простых эфиров и водных растворов гидразина в зависимости от температуры и давления.// Махмадали Махмадиевич Сафаров / Дис... д-ра тех.наук , Душанбе -1993, 495с.

EXTRAMURAL PRESENTATIONS

BOGDANOVICH N.I ASSESSMENT HYDROPHILICLY – OLEOPHILICLY CHARACTERISTICS OF COAL OF THERMOCHEMICAL ACTIVATION OF WOOD ON ADSORPTIVE AND THERMODYNAMIC PROPERTIES

Bogdanovich N.I., *Makarevich N.A.

Russia. Arkhangelsk. Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov,
E-mail: nikma@tut.by (Belarus. Minsk)

A new class of adsorbents with a high specific surface ($\approx 2000 \text{ m}^2/\text{g}$) has been synthesized. Adsorption of nitrogen, water vapours and normal hydrocarbons on a surface of adsorbent is investigated. On differential heat of adsorption assessment of the hydrophilic-oleophilic properties of the synthesized carbons has been carried out.

ОЦЕНКА ГИДРОФИЛЬНО - ОЛЕОФИЛЬНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕЙ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ ПО АДСОРБИОННО- ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИМ СВОЙСТВАМ

Богданович Н.И., *Макаревич Н.А.

Россия. г. Архангельск. Северный (Арктический) федеральный университет им. М.В.
Ломоносова,
E-mail: n.bogdanovich@narfu.ru, *E-mail: nikma@tut.by (Беларусь. г. Минск)

Синтезирован новый класс адсорбентов с высокой удельной поверхностью ($\approx 2000 \text{ m}^2/\text{g}$). Сняты изотермы адсорбции азота, паров воды и нормальных углеводородов на поверхности адсорбентов. По расчетным величинам дифференциальных теплот адсорбции проведена оценка гидрофильно -олеофильных свойства полученных углей.

Путем термохимической активации опилок березы с предварительной обработкой раствором 3-6%-ной H_3PO_4 , последующей термо- (400°C), химической (NaOH) обработкой и пиролизом при 600 - 700°C получены образцы адсорбентов со смешанной микропористой и мезопористой структурой [1]. В табл. 1. представлена сравнительная характеристика сорбентов по адсорбции: МГ-метиленовый голубой, I_2 , C_6H_{14} , пары H_2O .

Табл. 1. Общая характеристика сорбентов

№ обр.	H_3PO_4 , %	Выход, % к а.с.с.	Золь- ность, %	Насып. плотн., г/мл	Осв.с- ть мг/г	Сорб- я	Сорб-я C_6H_{14} , мг/г	Сорб-я H_2O , мг/г	S _{удельн.} , $\text{m}^2/\text{г}$	
									БЭТ	Лэнг- мюр
1	-	14,8	1,1	0,25	625	205	419	407	2498/3309	
2	3	24	0,2	0,19	574	183	544	611	3546/4018	
3	4	25	0,6	0,23	536	193	525	599	2015/2650	

Синтезированный класс углеродных адсорбентов из древесины по своим свойствам выгодно отличаются и от активных углей, полученных по традиционной технологии [2]. Эти сорбенты квалифицированы по сорбционным свойствам. Предварительной дегазацией их поверхности в токе гелия при температуре 100°C в течение суток при температуре

жидкого азота на Sorptometer ASAP 2020 были сняты изотермы адсорбции - десорбции N_2 и определены удельные поверхности по Брунауэру-Эмметту-Теллеру (БЭТ), по Лэнгмюру, суммарный объем V_{Σ} , объем микропор V_{μ} . Установлено, что удельные поверхности адсорбентов и по БЭТ, и по Лэнгмюру в табл.1 имеет завышенные значения в среднем на одну треть, поскольку формально учтена поверхность микропор. Тем не менее, с учетом поправки, значения $S_{\text{удельн}}$ исключительно высоки (выше $2000 \text{m}^2/\text{г}$), что выделяет полученные адсорбенты на фоне известных в классе с супермикропористой структурой. Проведены расчеты характеристик пористой структуры адсорбентов: распределение диаметра D_p (рис.1.), объема ΔV_p и поверхности ΔS_p пор по их размерам.

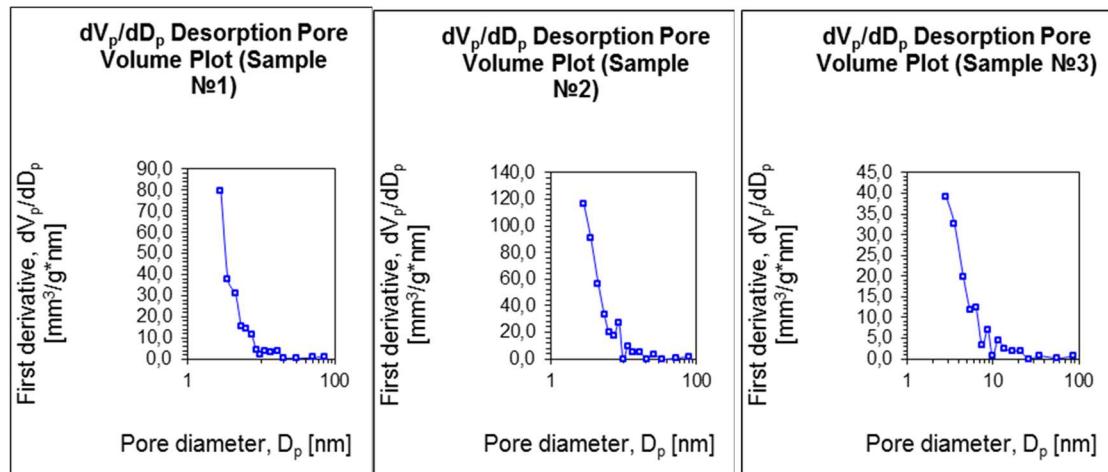


Рис.1 Распределение пор по размерам в образцах углей

Для исследованных углей среднее соотношение V_{μ}/V_{Σ} составило 0,32. Как следует из полученных данных, адсорбенты представлены гаммой пор всевозможных размеров. Совокупность микропор с протяженностью от 2 до 15 нм и затем примерно до 60-80 нм.

В нанопористых системах важную роль играет поверхностный потенциал стенок адсорбента. Для микропор до 15 нм поверхностный потенциал создает сильное анизотропное распределение молекул и обеспечивает благоприятные условия для капиллярной конденсации. Можно с высокой вероятностью утверждать, что при формировании поверхности адсорбентов наноразмерного типа образуются супрамолекулярные структуры, природа самоорганизации которых находится на пути выявления. Для характеристики природы поверхности подобной структуры трудно подобрать трех-, тем более двух параметрическое уравнение адсорбции, к последнему из которых относятся уравнения БЭТ и Лэнгмюра, поскольку адсорбция протекает в различных по размеру порах системах и по различным механизмам.

Для подобных сорбентов целесообразно применять модифицированное уравнение лэнгмюровского типа, учитывающее отклонение реальной адсорбции от идеальной [5]. Это подтверждают результаты адсорбции паров воды и нормальных углеводородов (C_6H_{14} , C_7H_{16}) на поверхности адсорбентов в классическом варианте на вакуумно-статической установке (рис.2).

Сравнение изотерм адсорбции - десорбции азота с аналогичными изотермами гексана, гептана и воды показало, что адсорбция воды (рис 2а) протекает с широким гистерезисом по одним законам – подобно полислойной (БЭТ) с явно выраженной капиллярной конденсацией, а адсорбция - десорбция азота и углеводородов (рис. 2б, в) на

поверхности исследуемых сорбентов протекает с узким гистерезисом по другим законам – подобно монослойной (лэнгмюровской).

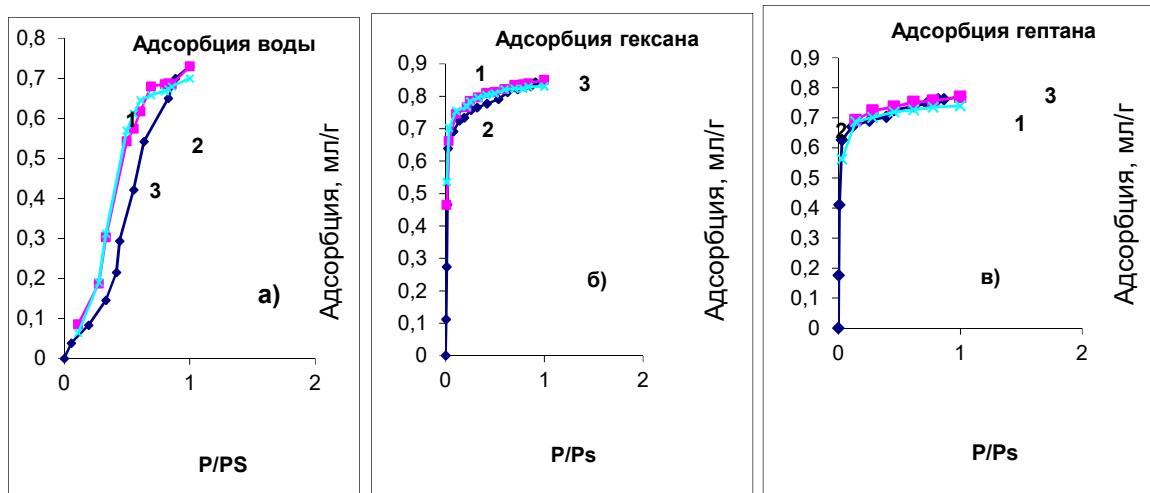


Рис.2. Адсорбция паров воды (а), гексана (б), гептана (в) на образцах углей 1,2,3

По данным изотерм адсорбции паров воды и н-углеводородов (пентан, гексан, гептан) на синтезированных углях проведены расчеты начальных q_0 и текущих (q_0) – при степени заполнения $\theta=0,5$ дифференциальных теплоты адсорбции [3]. Затем по методу [4], исключающему неопределенность по поляризуемости фаз (различие по поляризуемости α , например, $C_6H_{14}-13,7\text{A}^{03}$ а $H_2O-1,49\text{ A}^{03}$) проведена оценка степени гидрофобности адсорбентов $\beta=q^*/(q^*+q_{H_2O})$, где q^* - дифференциальная теплота адсорбции гипотетического углеводорода, найденная при $\alpha=1,49\text{ A}^{03}$ из функциональной зависимости $q_{CnH_{2n+2}}=q^0+k\alpha$ – реальных теплот адсорбции углеводородов на поверхности адсорбента от поляризуемости α этих углеводородов. Здесь k - инкремент дифференциальной теплоты адсорбции в гомологическом ряду. q^0 – начальная дифференциальная теплота адсорбции, отнесенная к поляризуемости молекулы водорода.

Результаты оценки степени гидрофобности представлены в табл.2.

Таблица 2. Степень гидрофобности β адсорбентов по данным расчетных [4] дифференциальных теплот адсорбции

№ образца	1	2	3
β	0,51	0,47	0,48

Оценка гидрофильно - олеофильных свойств синтезированных углей показывает, что они могут найти применение для адсорбции широкого класса органических веществ различной полярности.

- Богданович Н.И., Добеле Г.В., Макаревич Н.А. Адсорбционные свойства сорбента на основе термохимической активации древесины. Материалы Международной конференции «Физикохимия лигнина». Архангельск 2005. С.217-220.
- Мухин В.М., Тараков А.В., Клушин В.Н. Активные угли России.–М: Металлургия, 2000, 352.

3. Макаревич Н.А. Дифференциальные теплоты в моделях полимолекулярной адсорбции. *Журн. физ. химии*. 1992. **66** (5), 1288-1295.
4. Makarevich N.A. Evalution of polar and hydrophilic-oleophilic properties of lignosulfonates by method of molecular sondes. Proc. 6th Int. Symp. on Wood and Pulping chemistry 1991. Melbourne, Australia. P.443-448.
5. Макаревич Н.А., Богданович Н.И. // Теоретические основы адсорбции. Уч. пособие. Архангельск: САФУ, 2015. - 362 с

CHAMANOVA M.CH. TEMPERATURE AND ENTHALPY INTER METALLIC COMPOUND SMELTING SYSTEM FL-LN CJMPOSITION ALLN, ALLN₂ AND A₂LLN (LN – LANTHANIDES)

Chamanova M.Ch.¹, Eshov B.B.², Mirzoyev Sh.I.³, Badalov A.B.²

Republic of Tajikistan, Dushanbe city,

1 - Tajik State Technical University by name of M.S. Osimi,

2 - Institute of chemistry by name of ac. V.I. Nikitin Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan,

3 - Tajik Agrarian University by name of Sh. Shotemur.

Semiempirical and calculation methods are defined and / or specified thermochemical characteristics - temperature and melting enthalpy of intermetallic systems of the lanthanides (Ln) - Aluminium (Al) AlLn compositions, AlLn₂ and Al₂Ln. The regularities of change of these characteristics depending on the nature of the lanthanides.

**ТЕМПЕРАТУРА И ЭНТАЛЬПИЯ ПЛАВЛЕНИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ СИСТЕМ
Al-Ln СОСТАВОВ AlLn, AlLn₂ И Al₂Ln (Ln – ЛАНТАНОИДЫ)**

Чаманова М.Ч.¹, Эшов Б.Б.², Мирзоев Ш.И.³, Бадалов А.Б.¹

Республика Таджикистан, г. Душанбе,

1- Таджикский технический университет им. акад. М.С. Осими,

2- Институт химии им. В.И. Никитина Академии наук Республики Таджикистан,

3- Таджикский аграрный университет им. Ш. Шотемур.

Полуэмпирическими и расчёты методами определены и/или уточнены термохимические характеристики - температура и энталпия плавления интерметаллидов систем лантаноиды (Ln)- алюминий(Al) составов AlLn, AlLn₂ и Al₂Ln. Установлены закономерности изменения этих характеристик в зависимости от природы лантаноидов.

Установлено, что в системе лантаноиды (Ln) – алюминия (Al), образуются ряд интерметаллидов (ИМ) составов AlLn₃, AlLn₂, Al₂Ln₃, AlLn, Al₂Ln, Al₃Ln и Al₁₁Ln₃. Литературные сведения о температуре плавления ИМ этой системы неполные, а по их энталпии плавления вовсе отсутствуют.

В данной работе приведены результаты исследований по определению и/или уточнению величины температуры плавления ($T_{\text{пл}}$) и энталпии плавления ($\Delta H_{\text{пл},T}$) интерметаллидов составов AlLn, Al₂Ln и AlLn₂.

Анализ литературы показывает, что сведений о температуре плавления для некоторых ИМ указанных составов лантана, гадолиния и лютения отсутствуют. Методами сравнительного расчёта Карапетьяна М.Х. и разностей Киреева В.А. определены и/или

уточнены значения величины температуры плавления и энталпия плавления ИМ отмеченных составов для этих лантаноидов. Эти данные являются базисными для проведения системного анализа искомой характеристики ИМ всего ряда лантаноидов. Системный анализ проведен с помощью полуэмпирического метода Полуэктова Н.С. с сотрудниками. Метод учитывает индивидуальные особенности электронного строения атомов лантаноидов (Ln) и их влияние на искомую характеристику А (где А - $T_{пл}$ и $\Delta H_{пл}$) металлических систем. Расчёт (Р-1) произведен по корреляционному уравнению

$$A_{(AlLn)} = A_{(AlLn)} + \alpha N_f + \beta S + \gamma' L_{(Ce-Eu)} \gamma'' L_{(Tb-Yb)} \quad (1)$$

где коэффициенты: α - учитывает долевое влияние $4f$ -электронов, β - спиновых (S) – и γ - орбитальных (L) моментов движения атомов лантаноидов на значения искомой характеристики ИМ. Значения величины коэффициентов уравнения (1) приведены в таблице (1).

Таблица 1. Коэффициенты корреляционного уравнения (1)

Свойство	AlLn				AlLn ₂				Al ₂ Ln			
	α	β	γ'	γ''	α	B	γ'	γ''	α	β	γ'	γ''
$T_{пл}$, К	28,71	0,31	-9,72	-12,41	34,14	0	12,22	13,20	8,93	16,4	5,47	-7,79
$\Delta H_{пл}^0$	0,579	0,467	0,162	-0,222	0,666	0,46	0,13	0,205	0,348	0,187	0,003	-0,151

Полученные полные сведения о величине температуры плавления ИМ составов AlLn, AlLn₂ и Al₂Ln, которые приведены в таблице 2, позволили рассчитать их энталпии плавления ($\Delta H_{пл,T}^0$) по известной формуле (Расчет-2)

$$\Delta H_{пл,T}^0 = T_{пл,им} (n \Delta H_{пл,Ln}^{Ln} / T_{пл,Ln} + m \Delta H_{пл,me}^{me} / T_{пл,me}) / n + m \quad (2)$$

Результаты расчётов приведены в таблице 2.

Полученные, таким образом, наиболее полные сведения по температуре плавления и энталпии плавления ИМ составов AlLn, AlLn₂ и Al₂Ln, которые приведены в таблице 2. На их основе проведен системный анализ указанных характеристик ИМ систем Al-Lnc помошью вышеуказанного полуэмпирического метода по уравнению (1) (Р-1). Проведённые расчёты и полученные результаты позволили установить сложный характер закономерности изменения важных прикладных свойств интерметаллидов систем алюминий - лантаноидов в зависимости от природы лантаноидов в пределах всего их ряда. На ниже приведённых рисунках наглядно видно особенности проявления этих закономерностей.

Кривые зависимости температуры плавления ИМ составов AlLn и AlLn₂ от природы лантаноидов (рис.1) носят идентичный характер. С ростом порядкового номера лантаноидов симбатно повышается температура плавления ИМ. В цериевой подгруппе температура плавления ИМ повышается в пределах $\Delta T = +100$ К для состава AlLn и $\Delta T = +200$ К для состава AlLn₂. В иттриевой подгруппе наблюдается более резкое повышение температуры плавления ИМ в пределах $\Delta T = +200$ К и $\Delta T = +190$ К для соответствующих составов. Данная зависимость для ИМ состава Al₂Ln чётко разделяется по подгруппам соответствующих лантаноидов. В цериевой подгруппе температура плавления ИМ резко повышается ($\Delta T = +130$ К). В иттриевой подгруппе наблюдается понижение температуры плавления ИМ ($\Delta T = +130$ К) с минимальным значением для Al₂No.

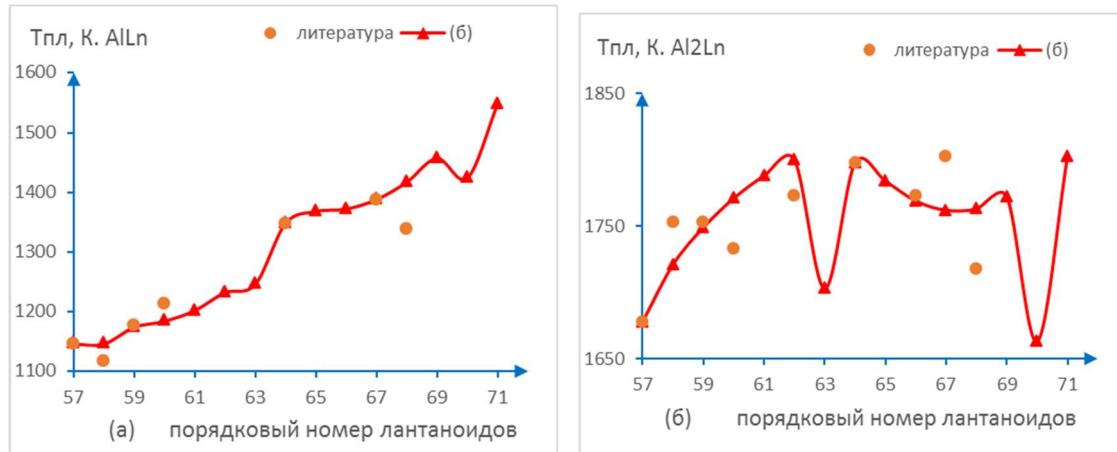


Рис. 1. Закономерности изменения температуры плавления интерметаллидов составов AlLn (а), AlLn_2 (а) и Al_2Ln (б) в зависимости от природы лантаноидов

Таблица 2. Температура и энталпия плавления интерметаллидов систем Al-Ln

Ln	AlLn				Al_2Ln				AlLn_2			
	Т _{пл} , К		$\Delta H_{\text{пл},\text{T}}$, кДж/моль-атомов		Т _{пл} , К		$\Delta H_{\text{пл},\text{T}}$, кДж/моль-атомов		Т _{пл} , К		$\Delta H_{\text{пл},\text{T}}$, кДж/моль-атомов	
	(a)	P-1	P-1	P-2	(a)	P-1	P-1	P-2	(a)	P-1	P-1	P-2
La	1146	1146	9,54	9,54	1678	1678	15,71	15,71	-	928	6,76	6,76
Ce	1118	1146	9,48	9,98	1753	1721	16,05	16,3	-	1016	7,33	7,47
Pr	1178	1174	10,08	10	1753	1749	16,68	16,55	-	1025	7,82	7,64
Nd	1213	1184	10,04	10,18	1733	1771	16,77	16,8	1008	1047	7,84	7,95
Pm	-	1202	11,73	10,52	-	1788	17,23	17,06	1068	1081	8,46	8,38
Sm	-	1232	10,91	11,03	1773	1800	17,49	17,31	-	1128	9,02	8,94
Eu	-	1246	12,37	12,66	-	1703	17,76	17,81	-	1095	10,32	10,44
Gd	1348	1348	11,96	11,96	1798	1798	17,49	17,49	1223	1223	9,81	9,81
Tb	-	1368	12,09	12,09	-	1784	17,31	17,31	-	1251	9,97	9,97
Dy	-	1372	12,35	13,05	1773	1769	17,36	17,97	1413	1259	10,31	11,24
Ho	1388	1388	14,69	13,64	1803	1762	19,15	18,26	1291	1280	13,19	11,93
Er	1338	1417	15,93	14,45	1718	1763	19,94	18,7	1303	1314	14,67	12,83
Tm	-	1457	15,08	15,49	-	1772	18,99	19,29	-	1361	13,59	13,93
Yb	-	1424	13,14	13,82	1633	1663	16,57	16,89	-	1295	10,99	12,18
Lu	-	1548	17,65	17,65	-	1803	20,58	20,58	-	1412	16,08	16,08

Как видно из данных таблицы 2 и рисунка 2 с увеличением порядкового номера лантаноидов наблюдается возрастание величины энталпии плавления ИМ систем Al – Ln в пределах группы лантаноидов. Зависимость носит сложный характер с разделением по подгруппам лантаноидов.

В целом, с увеличением содержания лантаноидов в составе ИМ наблюдается понижение величин температуры и энталпии плавления интерметаллидов.

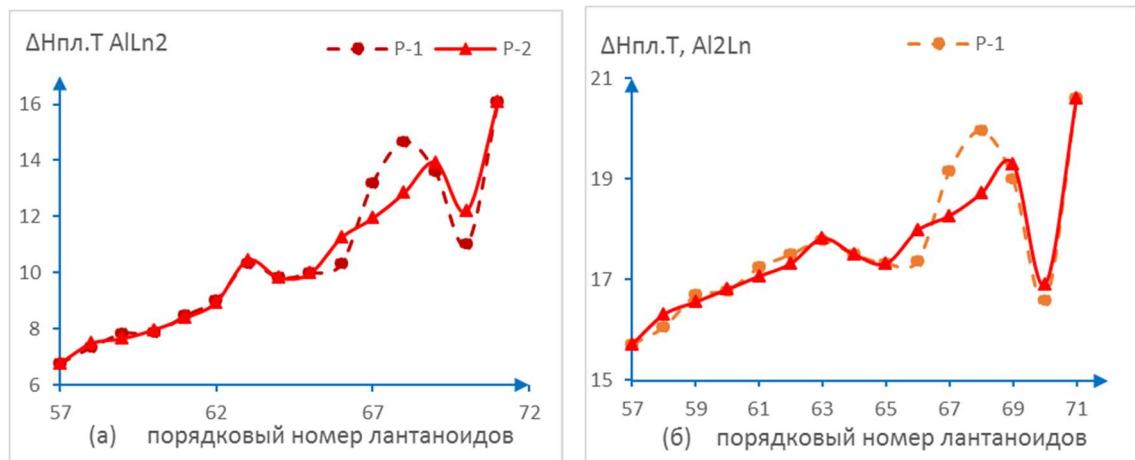


Рис.2. Зависимости $\Delta H_{\text{пл}}$ ИМ составов AlLn (а), AlLn_2 (а) и Al_2Ln (б) от природы лантаноидов

FADEEVA Y.A. THERMOCHEMICAL INVESTIGATION OF THE SOLUTIONS OF PHOSPHONIC AND METHYLPHOSPHONIC ACIDS IN WATER AND N,N-DIMETHYLFORMAMIDE

Manin N.G., Fadeeva Y.A., Safonova L.P.

Russian Federation, Ivanovo, G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences, e-mail: mng@isc-ras.ru

The solution enthalpies of phosphonic (H_3PO_3) and methylphosphonic ($\text{CH}_3\text{H}_2\text{PO}_3$) acids in water at 298.15 K and $m < 1 \text{ mol/kg}$, as well as in *N,N*-dimethylformamide (DMF) at $T = 298.15 - 328.15 \text{ K}$ and $m < 49 \text{ mol/kg}$ and $m < 26 \text{ mol/kg}$ for H_3PO_3 and $\text{CH}_3\text{H}_2\text{PO}_3$, respectively, have been measured with the isoperibol microcalorimeter. The solution enthalpies of the acids both in water and DMF have been analyzed assuming the acids to be either as weak electrolytes dissociating by the first stage or as non-electrolytes able to form dimmers.

ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ ФОСФОРИСТОЙ И МЕТИЛФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТ В ВОДЕ И ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ **Манин Н.Г., Фадеева Ю.А., Сафонова Л.П.**

Россия, Иваново, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук,
e-mail: mng@isc-ras.ru

На изпериболическом микрокалориметре получены данные по энталпиям растворения фосфористой (H_3PO_3) и метилфосфористой ($\text{CH}_3\text{H}_2\text{PO}_3$) кислот в воде при 298.15 K и $m < 1 \text{ моль/кг}$, а также в *N,N*-диметилформамиде (ДМФА) при $T = 298.15 - 328.15 \text{ K}$ при $m < 49 \text{ моль/кг}$ и $m < 26 \text{ моль/кг}$ для H_3PO_3 и $\text{CH}_3\text{H}_2\text{PO}_3$, соответственно. Проведен анализ экспериментальных данных, исходя из двух состояний кислот в ДМФА и воде:

слабые электролиты, диссоциирующие на ионы по первой ступени, или растворы неэлектролита, в которых молекулы кислот образуют димеры.

Разработка и внедрение новых технологических процессов и методов получения материалов с заданными свойствами требует знания физико-химических характеристик растворов и характера межмолекулярных взаимодействий в них. Интерес к растворам производных фосфорной кислоты связан как с их широким использованием в пищевой, текстильной, фармацевтической промышленности, так и с развитием теории кислотно-основных взаимодействий и изучением механизма переноса протона. Их состояние в органических растворителях практически не изучено. Известно, что энталпийные характеристики чувствительны к различным межчастичным (например, ион-ионным, межмолекулярным и т.п.) взаимодействиям и ассоциативным равновесиям в растворах.

Целью настоящей работы было получение энталпий растворения ($\Delta_p H^m$) фосфористой и метилфосфористой кислот в воде и N,N-диметилформамиде (ДМФА) из калориметрического эксперимента при различных температурах и концентрациях, а также определение стандартных энталпий растворения кислот в этих растворителях.

На основе энталпий растворения кристаллических фосфористой и метилфосфористой кислот в воде и ДМФА, а также энталпий разведения их растворов в ДМФА при $T=298.15-328.15$ К, полученных калориметрическим методом, были рассчитаны энталпии растворения кислот в ДМФА во всем интервале концентраций.

В ДМФА H_3PO_3 является слабым электролитом. На это указывает возрастание в 3-5 раз pK кислот при переходе от их водных растворов к растворам в ДМФА [1]. Так, для H_3PO_3 в воде $pK_1(W)=2.12$ [2], а оценка этой величины в ДМФА дает значение $pK_1(\text{ДМФА})=7.96$ [2]. Склонность к образованию димеров в растворах фосфористых кислот было отмечено в [3]. Поэтому, при анализе экспериментальных данных мы использовали два подхода, исходя из двух возможных состояний кислот в ДМФА: кислоты рассматриваются либо как слабые электролиты, диссоциирующие на ионы по первой ступени (подход 1), либо как растворы неэлектролитов, в которых молекулы кислот образуют димеры (подход 2). Подобные подходы рассмотрены и для водных растворов этих кислот при 298.15К.

Для нахождения стандартной энталпии растворения фосфористых кислот в ДМФА и воде в рамках подхода 1 использовалось соотношение (1) [4].

$$\Delta_p H^m = \Delta_p H^0 + (1-\alpha) \cdot \Delta_{\text{ассо}} H^0 - \alpha \cdot \Delta_{\text{разв}} H(\ddot{A} - \ddot{O}), \quad (1)$$

здесь α - степень диссоциации кислоты; $\Delta_p H^0$ - стандартная энталпия растворения; $\Delta_{\text{ассо}} H^0$ - стандартная энталпия ассоциации кислоты в данном растворителе при бесконечном разведении; $\Delta_{\text{разв}} H(\ddot{A} - \ddot{O})$ - энталпии разбавления раствора кислоты данной концентрации до бесконечного разведения при условии, что кислота в растворе находится в ионном виде. Принято, что из-за малой величины и слабого изменения с концентрацией, энталпий разведения неэлектролита от концентрации m до бесконечного разведения в разбавленной области концентраций можно пренебречь. Расчеты на основании первого подхода проводились при $m < 1$ моль кислоты/кг растворителя.

Вклад $\Delta_{\text{разв}} H(\ddot{A} - \ddot{O})$ рассчитывали по теории Дебая-Хюккеля во втором приближении [5]. Диссоциация кислот, как в воде, так и в ДМФА, принималась проходящей только по первой ступени ($v=v_+ + v_- = 2$ – число ионов, на которое диссоциирует кислота). В итоге экстраполяционное уравнение принимает следующий вид:

$$\Delta_p H^m = \Delta_p H^0 + (1/2)\alpha |z_+ z_-| A_H I^{0.5} [(1+BaI^{0.5})^{-1} - (1/3)\sigma(BaI^{0.5})] + bI + (1-\alpha)\Delta_{\text{акт}} H^0, \quad (2)$$

здесь A_H - предельный наклон Дебая – Хюккеля для энталпии; z_+ и z_- – заряды соответственно катиона и аниона; $I = 0.5 \sum_i m_i z_i^2$ – ионная сила раствора (для 1-1 электролита $I=m$); a – параметр наибольшего сближения ионов использовали как корректирующий (подгоночный) параметр [6]); A_H – коэффициент Дебая-Хюккеля для энталпийной характеристики. Физико-химические характеристики ДМФА при различных температурах заимствованы из [7], для воды – из [8]. Степень диссоциации кислоты связана с константой ассоциации кислоты (K_{acc}) следующим образом: $K_{acc} = (1-\alpha)/(\alpha^2 \cdot m \cdot \gamma_{\pm}^2)$, где средний ионный коэффициент активности кислоты (γ_{\pm}) рассчитывался теоретически по уравнению Дебая-Хюккеля для электролита типа I-I $\ln \gamma_{\pm} = -A_{\gamma} m^{0.5} / (1 + B a m^{0.5})$ [3].

В рамках подхода 2 стандартные энталпии растворения кислот в воде и ДМФА были рассчитаны по уравнениям (3) и (4). При этом предполагалось, что в бесконечно разбавленном растворе кислоты находятся в молекулярной форме, а в растворе реальной концентрации их молекулы могут образовывать димеры. При этом расчеты были выполнены для растворов с концентрацией, не превышающей 3.4 m , т.к. предполагалось, что при более высоких концентрациях возможно образование более сложных ассоциатов.

$$\Delta_p H = \Delta_p H^0 + \alpha_{\text{дим}} \cdot m + \frac{\alpha_{\text{дим}}}{2} \Delta_{\text{дим}} H^0, \quad (3)$$

здесь $\Delta_{\text{дим}} H^0$, $K_{\text{дим}}$ и $\alpha_{\text{дим}}$ – стандартная энталпия, константа и степень димеризации кислоты, соответственно.

Связь константы димеризации со степенью димеризации выражается уравнением (4), где коэффициенты активности кислот в молекулярной и димерной формах приняты равными 1.

$$K_{\text{дим}} = \frac{[(H_3PO_3/CH_3H_2PO_3)_2]}{[H_3PO_3/CH_3H_2PO_3]^2} = \frac{\alpha_{\text{дим}}}{2 \cdot (1 - \alpha_{\text{дим}})^2 \cdot m} \quad (4)$$

В рамках многопараметрового регрессионного анализа были определены параметры уравнений (2) и (3). В результате были получены стандартные энталпии растворения кислот в воде и ДМФА при условии, что в стандартном состоянии кислота находится либо в виде ионов, либо в виде молекул. Рассчитаны относительные парциальные мольные энталпии компонентов раствора кислоты – ДМФА. На основе полученных данных сделан вывод о роли различных межчастичных взаимодействий в изменении энталпии растворения кислот в ДМФА и воде при изменении концентраций кислот. На рисунках представлены первичные данные по энталпиям растворения кислот в ДМФА во всем интервале концентраций.

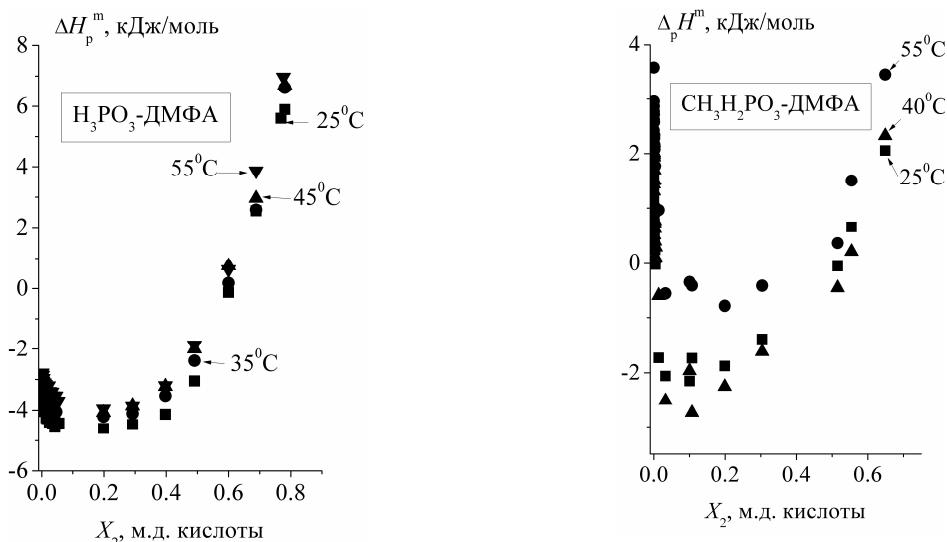


Рис. Зависимости энталпий растворения кислот в ДМФА от мольной доли кислоты при различных температурах

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 14-03-00481 и 15-43-03088 р_центр_a).

- [1] Sidahmed I. M., Wells C. F. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1988. V. 84. P. 1153.
- [2] Сафонова Л.П., Фадеева Ю.А., Пряхин А.П., // Журн. физич. химии. 2009. Т. 83. С. 1932.
- [3] Khaikin L.S., Grikina O.E., Vilkov L.V., Golubinskii A.V., Atavin E.G., Asfin R.E., G.S. Denisov G.S. // J. Mol. Struct. 2003. V. 658. P. 153.
- [4] Мищенко К.П., Полторацкий Г.М. Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия, 1976. 328 с.
- [5] Fadeeva J.A., Shmukler L.E., Safonova L.P., Kinchin A.N. // Thermochim. Acta. 2003. V. 405. P. 117.
- [6] Фаулер Р., Гугенгейм Э. Статистическая термодинамика. Пер. с англ. Под ред. В.Г. Левича.-М.: ИЛ, 1949. 612с.
- [7] Хомяков Е.И., Авдеев В.П., Никушина Н.И., Попова Е.Н. Изучение объемных свойств и диэлектрической проницаемости системы метилэтилкетон-диметилформамид. Саратов. 1984. 21 с. Деп. в ОНИИТЭхим. г. Черкассы. 10.05.84. №417ХП-84Деп.
- [8] Робинсон Р, Стокс Р. Растворы электролитов. М.: Изд-во ин. лит., 1963. с. 529, с. 273-275.
- [6] Safonova L.P., Fadeeva J.A., Shmukler L.E., Kinchin A.N. // J. Mol. Liq. 2005. V. 121. P. 53-57.

GRAZHDAN K.V. ENTHALPIES OF THE COMPLEX FORMATION OF COPPER (II)

WITH NICOTINATE ION IN WATER – DIMETHYLSULFOXIDE SOLUTIONS

Grazhdan K.V., Gushchina A.S., Dushina S.V., Kuranova N.N., Sharnin V.A.

Russia, Ivanovo, Ivanovo State University of Chemistry and Technology

Enthalpy of copper(II) nicotinate complexes formation in water – dimethylsulfoxide solutions were determined by means of calorimetric method at 298.15 K. The results were discussed using the solvation-thermodynamic approach. The assumption that the reaction

mechanism changing due to the solvent influence on zwitter-ionic equilibrium of the ligand was made.

ЭНТАЛЬПИИ КОМПЛЕКСОБРАЗОВАНИЯ МЕДИ(II) С НИКОТИНАТ-ИОНОМ В РАСТВОРИТЕЛЕ ВОДА – ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД

Граждан К.В., Гущина А.С., Душина С.В., Куранова Н.Н., Шарнин В.А.

Россия, г. Иваново, Ивановский государственный химико-технологический университет

Калориметрическим методом при 298.15 K определены энталпии реакции образования никотинатных комплексов меди(II) в водно-диметилсульфоксидных растворах. Полученные результаты обсуждены с позиций сольватационно-термодинамического подхода. Сделано предположение об изменении механизма реакции за счет влияния растворителя на цвиттер-ионное равновесие лиганда.

Никотиновая кислота (пиридин-3-карбоновая кислота) является витамином группы В (витамин PP). Участвует в ряде коферментных и некоферментных реакций в организме. Диметилсульфоксид (ДМСО) находит применение в качестве растворителя при производстве лекарственных форм.

В настоящей работе изучено влияние водно-диметилсульфоксидного растворителя на равновесие комплексообразования ионов Cu²⁺ с никотинат-ионом. Полученные данные рассмотрены с позиций сольватационно-термодинамического подхода [1], основанного на оценке вкладов сольватационных характеристик каждого участника процесса в изменение термодинамических параметров реакции при переходе от водного раствора к смешанным растворителям:

$$\Delta_t Y_r^o = \Delta_r Y_S^o - \Delta_r Y_W^o = \Delta_t Y_{ML}^o - \Delta_t Y_M^o - \Delta_t Y_L^o$$

здесь $\Delta_t Y_{ML}^o$, $\Delta_t Y_M^o$, $\Delta_t Y_L^o$ – изменение термодинамической характеристики (G, H, S) при переносе комплексного соединения, иона металла и лиганда из воды (W) в растворитель (S).

Тепловые эффекты реакции измерены с помощью микрокалориметрической системы ТАМ III. В реакционную ячейку помещали водно-диметилсульфоксидный раствор перхлората меди(II) (концентрация в интервале 0.00227 – 0.06543 моль·л⁻¹), в шприцедозаторе находился раствор никотината натрия (концентрация в интервале 0.02185 – 0.04119 моль·л⁻¹), приготовленный на основе растворителя с соответствующим содержанием диметилсульфоксида. Необходимые для расчета константы комплексообразования и кислотно-основного взаимодействия получены ранее [2].

Изменение энергии Гиббса реакции происходит немонотонно с экстремумом при 0.1 мол.д. ДМСО (табл. 1). Увеличение концентрации неводного компонента (выше 0.1 мол.д.) приводит к уменьшению экзотермичности реакции комплексообразования никотинат-иона.

Таблица 1. Термодинамические характеристики процесса комплексообразования меди(II) с никотинат-ионом в водно-диметилсульфоксидных средах, кДж·моль⁻¹. T = 298.15 K

X _{ДМСО} , м. д.	0.0	0.1	0.3	0.5
$\Delta_f G^\circ \pm 0.30$	-18.53	-27.14	-25.89	-21.95
$\Delta_f H^\circ \pm 1.30$	-9.49	-18.03	-10.99	-14.85
$T\Delta_f S^\circ \pm 0.4$	-9.04	-9.11	-14.90	-7.10

При малых концентрациях ДМСО наблюдается превалирование энталпийного вклада в энергию Гиббса реакции. При увеличении содержания в растворителе

органического компонента влияние энтропийного фактора возрастает. Энтропия комплексообразования во всем диапазоне концентрации растворителя отрицательна.

Проведен сравнительный анализ термодинамических функций переноса реакции комплексообразования меди(II) с пиридином и никотиновой кислотой (рис. 1). Снижение электронной плотности за счет введения электроноакцепторной карбоксильной группы в молекулу пиридина приводит к уменьшению как устойчивости никотинатных комплексов меди(II) состава $[\text{CuL}]^+$, так и экзотермичности реакции (табл. 1) по сравнению с пиридиновыми комплексами меди(II) [3, 4] в растворах с $X_{\text{ДМСО}} > 0.1$ м.д. Зависимости $\Delta_t H^\circ([\text{CuL}]^+) = f(X_{\text{ДМСО}})$ и $\Delta_t H^\circ([\text{CuPy}]^{2+}) = f(X_{\text{ДМСО}})$ имеют схожий характер при малых концентрациях ДМСО, дальнейшее увеличение концентрации приводит к уменьшению экзотермичности исследуемой реакции с максимумом при $X_{\text{ДМСО}} = 0.3$ м. д. (рис. 1).

Величины $\Delta_t H^\circ$ комплекса с пиридином и с никотинамидом изменяются симбатно и достаточно близки (рис. 1). Это подтверждает одинаковый вклад донорных атомов (гетероатом азота [6]) для обоих лигандов. По-видимому, уменьшение экзотермичности комплексообразования Cu^{2+} с никотинамидом с ростом концентрации диметилсульфоксида в смеси происходит вследствие усиления сольватации гетероатома, а не пересольватации всей органической молекулы в целом. Никотинат-ион также образует комплексы в основном через пиридиновый атом азота, но, вероятно, вследствие особенности строения никотиновой кислоты в растворе (цивтер-ионная природа), процесс координации происходит как по гетероциклу, так по карбоксилатной группе. Это может быть причиной S-образной зависимости $\Delta_t H^\circ([\text{CuL}]^+) = f(X_{\text{ДМСО}})$.

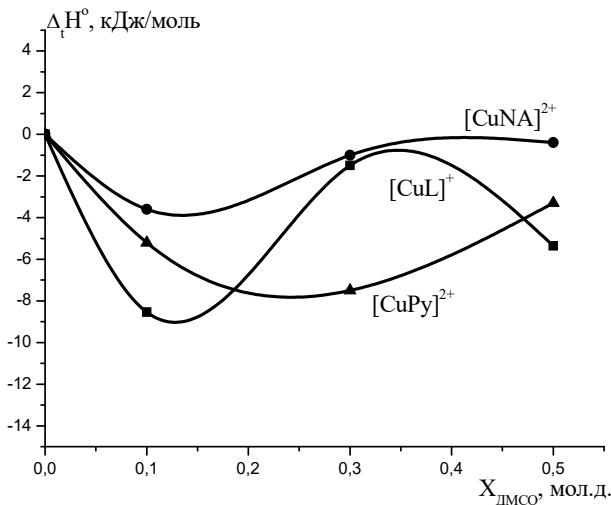


Рис. 1. Влияние водно-диметилсульфоксидного растворителя на $\Delta_t H^\circ$ комплексообразования ионов Cu^{2+} с никотинат-ионом (L^-), никотинамидом (NA) [5], пиридином (Py) [4]

При малых добавках диметилсульфоксида наблюдается увеличение экзотермичности образования всех представленных комплексов. Это объясняется упрочнением структуры водно-диметилсульфоксидных смесей и косвенно подтверждено наличием разнообразных ассоциатов вида $n\text{H}_2\text{O}\cdot m\text{ДМСО}$ [7]. На термодинамику процессов, наряду со структурными особенностями растворителя, оказывают влияние высокие электронодонорные свойства ДМСО, способного образовывать связи с функциональными группами и атомами сольватируемых соединений.

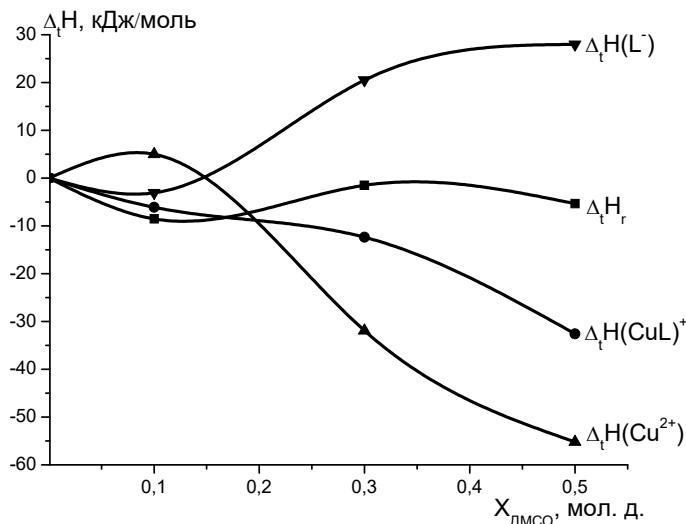


Рис. 2. Влияние концентрации водно-диметилсульфоксидного растворителя на энталпийные характеристики пересольватации иона-комплексообразователя [8], лиганда [2], комплексной частицы и переноса реакции комплексообразования

В изученных ранее системах [1] энталпийные вклады сольватации центрального и комплексного ионов компенсировали друг друга. Соответственно, определяющий вклад в энталпию переноса реакции вносит изменение сольватации лиганда. В рассматриваемом нами процессе этого не наблюдается: величины $\Delta_t H^\circ$ ионов $[\text{CuL}]^+$ и Cu^{2+} имеют схожее направление, но компенсации вкладов не происходит (рис. 2). Увеличение экзотермичности реакции при $X_{\text{ДМСО}} = 0.1$ м. д. связано, по-видимому, с усилением сольватации комплексной частицы. С ростом концентрации ДМСО в растворе стабилизация центрального иона не приводит к значительным изменениям величины $\Delta_t H_r^\circ$ по сравнению с водным раствором.

Работа выполнена в НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов Ивановского государственного химико-технологического университета в рамках госзадания Министерства образования и науки Российской Федерации.

1. В.А. Шарнин / Известия вузов. Химия и химическая технология, 2005, т. 48, с. 44-53.
2. К.В. Граждан, А.С. Гущина, С.В. Душина и др. / Известия Академии наук. Серия химическая, 2015, № 11, с. 2597-2600.
3. Фадеев Ю.Ю., Шарнин В.А., Шорманов В.А. / Журн. неорг. химии, 1995, т. 40, № 12, с. 1981-1983.
4. Михеев С.В., Шарнин В.А. / Сб. тез. докл. IX Междунар. Конференции “Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах”. Плес, Россия. 2004.
5. Sharnin V.A. et al. / Inorganica Chimica Acta, 2009, № 362, p. 437-442.
6. Веселков Д.А., Лантушенко А.О., Дэвис Д.Б., Веселков А.Н. / Журн. физ. хим., 2001, т. 75, № 12, с. 2184 - 2188.
7. Достижения и проблемы теории сольватации: структурно-термодинамические теории / (Серия проблемы химии растворов). Под общей редакцией Кутепова А.М. М.: Наука. 1998, с. 172-205.
8. Михеев С.В., Шарнин В.А., Шорманов В.А. / Журн. физ. химии, 1997, т. 71, № 1, с. 91-93.

ISAEVA V.A. WATER – DMSO SOLVENT INFLUENCE ON THE ENTHALPIES OF GLYCINE RESOLVATION AND PROTOLYTIC EQUILIBRIA

V.A. Isaeva, V.A. Sharnin

Ivanovo, Russia, Ivanovo State University of Chemistry and Technology

E-mail: kvol1969@gmail.com

The heat effects of glycinate-ion and glycine protonation in water – dimethylsulfoxide solvents with different concentration were determined by means of the calorimetric method at 298.15 K and ionic strength $\mu = 0.3 \text{ NaClO}_4$. Rise of the exothermic protonation heat effect at dimethylsulfoxide concentration increasing was established. The resolution enthalpies of glycinate-ion and glycine in aqueous dimethylsulfoxide were calculated. The enthalpic contribution to Gibbs energy change for acid-base interactions of glycine in water – DMSO solvents was evaluated.

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ ВОДА-ДМСО НА ЭНТАЛЬПИИ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ РАВНОВЕСИЙ ГЛИЦИНА И ПЕРЕСОЛЬВАТАЦИИ РЕАГЕНТОВ

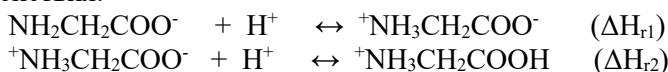
V.A. Isaeva, V.A. Sharnin

Россия, г. Иваново, Ивановский государственный химико-технологический университет

E-mail: kvol1969@gmail.com

Калориметрическим методом при 298.15 K и ионной силе $\mu = 0.3 \text{ (NaClO}_4)$ определены тепловые эффекты реакции протонирования глицинат-иона и глицина в широком диапазоне составов водно-диметилсульфоксидного растворителя. Установлено, что с ростом концентрации диметилсульфоксида происходит увеличение экзотермичности реакций протонирования. Рассчитаны значения энталпий пересольватации глицина и глициниий-иона в водно-диметилсульфоксидном растворителе. Даны оценка энталпийного вклада в изменение энергии Гиббса реакций кислотно-основных взаимодействий глицина в растворителе вода-ДМСО.

Глицин, являясь амфотерным соединением, существует в водном растворе в виде цвиллер-иона $^+ \text{NH}_3\text{CH}_2\text{COO}^-$ (HGly^\pm) и для него характерны два типа кислотно-основного взаимодействия:



Энталпии процессов протонирования глицинат-иона и глицина в воде и растворителях вода-диметилсульфоксид переменного состава получены калориметрическим методом при $T=298\text{K}$ и ионной силе $\mu = 0.3(\text{NaClO}_4)$ (рис. 1а, б).

Используя значения энталпий пересольватации протона [1] и глицинат-иона [2] в водно-диметилсульфоксидных растворителях по уравнениям:

$$\Delta_{tr}H^\circ_{r1} = \Delta_{tr}H^\circ(\text{HGly}^\pm) - \Delta_{tr}H^\circ(\text{H}^+) - \Delta_{tr}H^\circ(\text{Gly}) , \quad (1)$$

$$\Delta_{tr}H^\circ_{r2} = \Delta_{tr}H^\circ(\text{H}_2\text{Gly}^\pm) - \Delta_{tr}H^\circ(\text{H}^+) - \Delta_{tr}H^\circ(\text{HGly}^\pm) \quad (2)$$

рассчитали ΔH° переноса глицина и глициниий-иона из воды в смеси воды с ДМСО (рис. 1б). В расчетах полученные при $\mu = 0.3(\text{NaClO}_4)$ значения $\Delta_{tr}H_{r1}$ и $\Delta_{tr}H_{r2}$ принимали за стандартные величины ввиду отсутствия заметной зависимости этих параметров от ионной силы растворов [3].

Как показывает рис.1, процессы протонизации глицина и его аниона экзотермичны во всем интервале составов водно-диметилсульфоксидного растворителя. При этом реакция протонирования глицинат-иона, протекающая по аминогруппе, сопровождается большим тепловым эффектом (в водном растворе $\Delta H_{r1} = -44.2 \text{ кДж/моль}$), сопоставимым с

тепловым эффектом протонирования аминов (для аммиака $\Delta H^\circ_r = -53.8$ кДж/моль, [4]). Энタルпия процесса протонирования глицина, протекающего по карбоксилатной группе, как в водном ($\Delta H_{r2} = -4.57$ кДж/моль), так и водно-диметилсульфоксидных растворах до содержания ДМСО 0.3 мол. долей имеет невысокое значение, что характерно для реакций протонирования карбоксилат-ионов (например, ΔH реакции протонирования ацетат-иона в водном растворе -0.39 кДж/моль [5]).

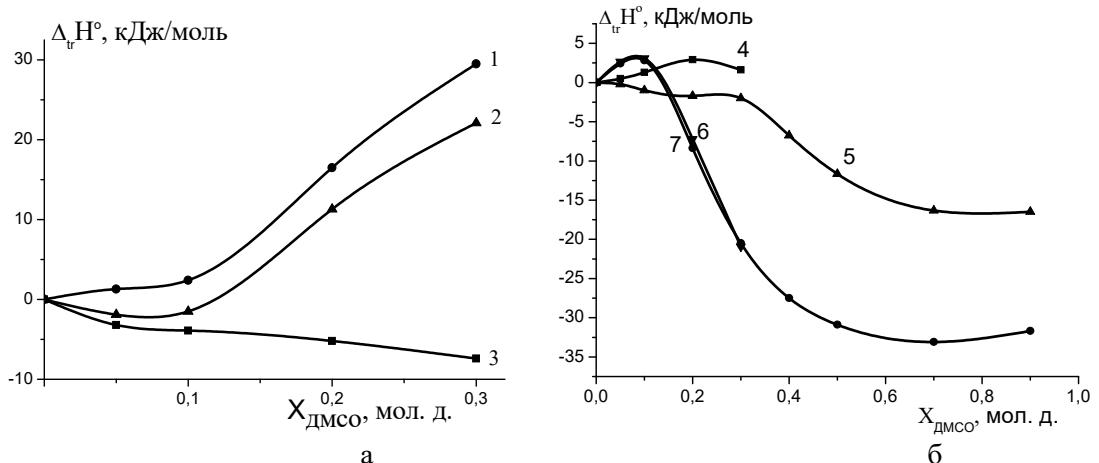
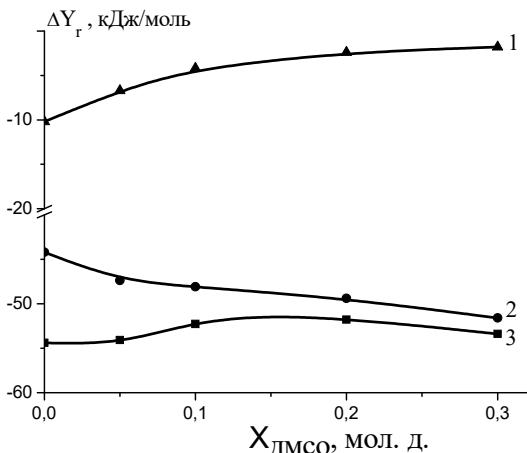


Рис. 1. Энталпийные характеристики переноса реагентов и реакции протонирования глицинат-иона (а) и глицина (б) из воды в водные растворы диметилсульфоксида: $\Delta_{tr}H^\circ(Gly^-)$ (1), $(\Delta_{tr}H^\circ(HGly) - \Delta_{tr}H^\circ(H^+))$ (2), $\Delta_{tr}H^\circ_{r1}$ (3), $\Delta_{tr}H^\circ(HGly^+)$ (4), $\Delta_{tr}H^\circ_{r2}$ (5), $\Delta_{tr}H^\circ(H_2Gly^+)$ (6), $\Delta_{tr}H^\circ(H^+)$ (7).

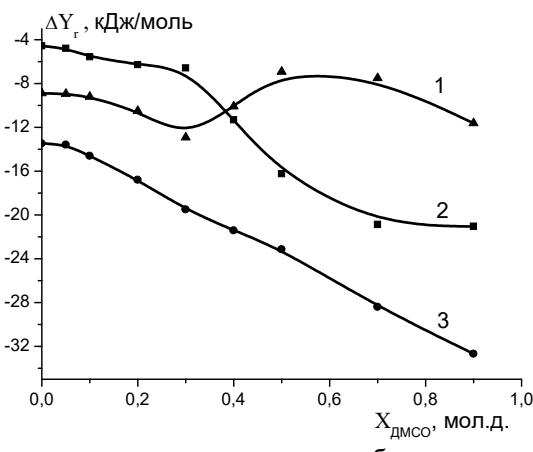
Анализ сольватационных вкладов реагентов в изменение ΔH°_{r2} показал (рис. 1б), что невысокое положительное значение энталпии пересольватации глицина обуславливает незначительный рост экзотермичности реакции до содержания ДМСО 0.3 мол. доли, поскольку изменение энталпий пересольватации протона [1] и протонированного глицина в этой области составов растворителя происходит симбатно, что приводит к взаимокомпенсации этих вкладов в изменение энталпии реакции.

Более значительное увеличение экзотермичности реакции протонирования глицинат-иона в смесях вода-ДМСО обусловлено большим положительным значением $\Delta_{tr}H^\circ$ глицинат-иона, которое превышает разницу $(\Delta_{tr}H^\circ(HGly^+) - \Delta_{tr}H^\circ(H^+))$ во всей области составов смешанного растворителя (рис. 1а). Таким образом, несмотря на значительный негативный вклад от изменения энталпии пересольватации протона в водно-диметилсульфоксидных растворах, экзотермичность реакций протонирования как Gly^- , так и $HGly^+$ возрастает, что связано со значительным изменением сольватного состояния заряженных форм глицина в смешанном растворителе: для реакции 1 положительным значением $\Delta_{tr}H^\circ$ глицинат-иона, для реакции 2 отрицательным значением $\Delta_{tr}H^\circ$ глициниий-иона.

С использованием литературных данных о константах кислотно-основных равновесий глицина в водно-диметилсульфоксидных растворителях ($\mu = 0.3(NaClO_4)$, $T=298$ K) [6,7] были рассчитаны значения энергии Гиббса данных реакций и энтропийные составляющие процессов ($-T\Delta S_r$). По абсолютной величине энталпийная составляющая энергии Гиббса реакции протонирования глицинат-иона значительно превышает энтропийную (рис. 2а), что свойственно процессам взаимодействия ионов водорода с гетероатомом азота аминогруппы.



а



б

Рис. 2. Термодинамика реакций протонирования глицинат-иона (а) и глицина (б) в растворителе вода-диметилсульфоксид: $-T\Delta S_r$ (1), ΔH_r (2), ΔG_r (3).

Для процесса протонирования глицина в области низких концентраций ДМСО энтропийная составляющая энергии Гиббса реакции превышает энтальпийную, что характерно для процессов присоединения протона к карбоксилатной группе. При содержании ДМСО в растворе более 0.4 мол. долей доминирующий вклад в ΔG_{r2} дает энтальпийная составляющая (рис.2б). Изменение соотношения структурных и энергетических вкладов в ΔG_{r2} связано с изменением формы существования аминокислот в растворе. Это косвенно подтверждается сближением численных значений констант протонирования глицина и глицинат-иона в области высоких концентраций диметилсульфоксида [6,7]. Понижение диэлектрической проницаемости растворителя с увеличением концентрации ДМСО способствует частичному переходу глицина из цвиттер-ионной формы в молекулярную, в результате чего схема протонирования глицина по карбоксилатной группе дополняется протонированием аминогруппы, что способствует при $X_{\text{DMSO}} \geq 0.4$ мол. долей резкому увеличению экзотермичности реакции и повышению роли энергетической составляющей в изменении энергии Гиббса реакции.

Работа выполнена в НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов Ивановского государственного химико-технологического университета в рамках государственного задания Министерства образования и науки РФ

1. Нищенков А.В., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Крестов Г.А. // Журн. физич. химии. 1987. Т. 61. № 4. С.927.
2. Шорманов В.А., Шарнин В.А., Леденков С.Ф. // Журн. физич. химии. 1996. Т. 70. № 8. С. 1521.
3. Васильев В.П., Кочергина Л.А. // Журн. общ. химии. 1979. Т.49. № 9. С. 2042.
4. Нищенков А.В., Шарнин В.А., Шорманов В.А., Крестов Г.А. // Журн. физич. химии. 1990. Т. 64. № 1. С.114.
5. Харнед Г., Оузн Б. Физическая химия растворов электролитов. /пер. с англ. - М.: ИЛ, 1952. - 630 с.
6. Исаева В.А., Леденков С.Ф., Шарнин В.А., Шорманов В.А. // Журн. физич. химии. 1993. Т. 67. № 11. С. 2202.
7. Исаева В.А., Леденков С.Ф., Шарнин В.А., Шорманов В.А. // Координ. химия. 1995. Т. 21. № 5. С. 396.

KASENOV B.K. CALORIMETRIC STUDY OF HEAT CAPACITY OF ZINCATE-MANGANITE $\text{LANA}_2\text{ZnMnO}_5$
Kasenov B.K.*, Kasenova Sh.B.*[,], Sagintaeva Zh.I.*[,]
Kuanyshbekov E.E.[,], Turtubaeva M.O.**[,], Isabaeva M.A.*****

* Kazakhstan, Karaganda, Zh. Abishev Chemical-metallurgy institute, kasenov1946@mail.ru

** Kazakhstan, Karaganda, E.A. Buketov Karaganda State University

*** Kazakhstan, Pavlodar, S. Toraighyrov Pavlodar State University

Zincate-manganite of the composition $\text{LaNa}_2\text{ZnMnO}_5$ was synthesized from La_2O_3 , Na_2CO_3 , ZnO and Mn_2O_3 by a ceramic technology. An X-ray powder diffraction study established that this compound is crystallized in a cubic crystal system. The temperature dependence of heat capacity was investigated in a batch calorimeter IT-S-400 in the range 298,15-673 K. The temperature dependences of functions $S^0(T)$, $H^0(T)$ - $H^0(298,15)$ and $\Phi^{xx}(T)$ were calculated.

**КАЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ
ЦИНКАТО-МАНГАНИТА $\text{LANA}_2\text{ZnMnO}_5$**

**Касенов Б.К.*[,]Касенова Ш.Б.*[,], Сагинтаева Ж.И.*[,]
Куанышбеков Е.Е.**[,], Туртубаева М.О.**[,], Исабаева М.А.*****

*Республика Казахстан, г. Караганда, Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, kasenov1946@mail.ru

**Республика Казахстан, г. Караганда, Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова

***Республика Казахстан, г. Павлодар, Павлодарский государственный университет им. С. Торайгырова

Твердофазным способом из La_2O_3 , Na_2CO_3 , ZnO и Mn_2O_3 синтезирован цинкатоманганит состава $\text{LaNa}_2\text{ZnMnO}_5$. Методом рентгенографии установлено, что данное соединение кристаллизуется в кубической сингонии. На калориметре ИТ-С-400 в интервале 298,15-673 К исследованы температурные зависимости теплоемкости цинкато-мanganита и выведены уравнения температурной зависимости его теплоемкости. Рассчитаны температурные зависимости термодинамических функций $S^0(T)$, $H^0(T)$ - $H(298,15)$ и $\Phi^{xx}(T)$.

В настоящее время интерес исследователей привлекают оптические свойства додиированного лантаноидами оксида цинка в связи с их возможностями его применения в различных оптоэлектронных устройствах и спинтронике [1].

На основании вышеизложенного в данной работе приводятся результаты исследования температурной зависимости теплоемкости цинкато-мanganита $\text{LaNa}_2\text{ZnMnO}_5$, который синтезирован нами методом керамической технологии из La_2O_3 , Na_2CO_3 , ZnO , Mn_2O_3 . Он кристаллизуется в кубической сингонии со следующими параметрами решетки: $a=14,031\pm0,007\text{\AA}$, $Z=4$, $V^0=2762,45\pm0,02\text{\AA}^3$, $V^0_{\text{эл.яч.}}=690,91\pm0,01\text{\AA}^3$, $\rho_{\text{рент.}}=3,84$, $\rho_{\text{пикн.}}=3,84\pm0,06 \text{ г}/\text{см}^3$.

Для выяснения наличия фазовых переходов I-рода, химической реакции или термического разложения в интервале 298,15-773 К проведен дериватографический анализ образца на дериватографе системы «Паулик-Паулик-Ердеи». Условия съемки: навеска образца 620 мг, $C = 10\%$ /мин, ДТА – 0,5 мВ, $v = \text{мм}/\text{мин}$. Кривая ДТА в указанном интервале температур показывает отсутствие фазовых переходов I-рода или наличия химической реакции. На кривой ТГ также отсутствуют эффекты изменения веса. При конце съемки

(500°C) незначительная убыль веса составила 10 мг, т.е. 1,6 % от начальной навески за счет медленного удаления абсорбционной влаги.

Измерение изобарной теплоемкости $\text{LaNa}_2\text{ZnMnO}_5$ проводили на калориметре ИТ-С-400 в интервале 298,15-673 К. Методика исследований подробно описана в [2, 3]. Согласно техническим характеристикам прибора теплоемкость вещества измерялась через 25 К, при каждой температуре проводились по пять параллельных опытов, результаты которых усреднялись. Для удельных теплоемкостей при различных температурах определяли среднеквадратичное отклонение ($\bar{\delta}$), а для мольных теплоемкостей - случайные составляющие погрешности (Δ^o). Предел допускаемой погрешности измерения теплоемкости на калориметре ИТ-С-400 согласно паспортным данным $\pm 10,0\%$ [3]. Ниже в таблице 1 приведены результаты калориметрических измерений.

При исследовании теплоемкости $\text{LaNa}_2\text{ZnMnO}_5$ установлено, что он при 473 К претерпевает фазовый переход II-рода. Известно, что в случае фазовых переходов II-рода изотермическая энталпия перехода отсутствует [4], что подтверждает данные проведенного нами дериватографического анализа. На наш взгляд данный фазовый переход, вероятно, можно отнести к магнитным фазовым переходам II-рода, связанный с точками Кюри, Нееля [4], с изменениями диэлектрической проницаемости, электросопротивления и др. С учетом температуры фазового перехода выведены уравнения температурной зависимости теплоемкости $\text{LaNa}_2\text{ZnMnO}_5$, которые описываются следующими уравнениями [Дж/(моль·К)]:

$$C_p^o(1)=-(295,9 \pm 17,9)+(1178,7 \pm 71,3) \cdot 10^{-3}T+(140,1 \pm 8,5) \cdot 10^5 T^{-2}, \quad (1)$$

$$C_p^o(2)=(601,1 \pm 36,4)-(585,6 \pm 35,4) \cdot 10^{-3}T, \quad (2)$$

$$C_p^o(3)=(1184,8 \pm 71,7)+(883,2 \pm 53,5) \cdot 10^{-3}T-(1352,4 \pm 82,1) \cdot 10^5 T^{-2}. \quad (3)$$

Таблица 1. Экспериментальные значения теплоемкостей цинкато-манганита $\text{LaNa}_2\text{ZnMnO}_5$
[$C_p \pm \bar{\delta}$, Дж/(г К); $C_p^o \pm \Delta^o$, Дж/(моль·К)]

T, K	$C_p \pm \bar{\delta}$	$C_p^o \pm \Delta^o$	T, K	$C_p \pm \bar{\delta}$	$C_p^o \pm \Delta^o$
298,15	0.5530 \pm 0.0182	213 \pm 19	498	0.8384 \pm 0.0186	323 \pm 20
323	0.5685 \pm 0.0156	219 \pm 17	523	0.7842 \pm 0.0156	302 \pm 17
348	0.5756 \pm 0.0177	222 \pm 19	548	0.7660 \pm 0.0131	295 \pm 14
373	0.6189 \pm 0.0119	238 \pm 13	573	0.6895 \pm 0.0189	266 \pm 20
398	0.7840 \pm 0.0081	302 \pm 9	598	0.7305 \pm 0.0136	281 \pm 14
423	0.8198 \pm 0.0249	316 \pm 26	623	0.7401 \pm 0.0117	285 \pm 12
448	0.8283 \pm 0.0118	319 \pm 13	648	0.7519 \pm 0.0138	290 \pm 15
473	0.8415 \pm 0.0272	324 \pm 29	673	0.7553 \pm 0.0084	291 \pm 9

В дальнейшем на основании опытных данных по $C_p^o(T)$ и расчетного значения $S^o(298,15)$ вычислены температурные зависимости термодинамических функций $S^o(T)$, $H^o(T)-H(298,15)$ и $\Phi^{**}(T)$ $\text{LaNa}_2\text{ZnMnO}_5$ (табл. 2). Стандартную энтропию исследуемого цинкато-манганита рассчитывали методом ионных инкрементов [5].

Таблица 2. Температурные зависимости термодинамических функций $[C_p^o(T), S^o(T), \Phi^{**}(T),$
 $\text{Дж}/(\text{моль}\cdot\text{К}), H^o(T)-H(298,15), \text{Дж}/\text{моль}]$

T, K	$C_p^o(T) \pm \Delta$	$S(T) \pm \Delta$	$H(T)-H(298,15) \pm \Delta$	$\Phi^{**}(T) \pm \Delta$
298,15	213±13	237±7	-	237±7
300	214±13	238±21	430±30	237±21
325	220±13	256±23	5830±350	238±21
350	231±14	272±25	11450±690	240±23
375	246±15	289±26	17400±1050	242±22
400	263±16	305±28	23760±1440	246±22
425	282±17	322±29	30570±1850	250±23
450	304±18	338±30	37900±2290	254±23
475	326±20	355±32	45760±2770	259±23
500	308±19	372±34	53660±3250	264±24
525	294±18	386±35	61180±3700	270±24
550	279±17	400±36	68340±4140	275±25
575	264±16	412±37	75140±4550	281±25
600	278±17	423±38	81960±4960	287±26
625	285±17	435±38	89010±5390	292±26
650	290±17	446±40	96210±5820	298±27
675	291±18	457±41	103470±6260	304±27

1. Красильников В.Н., Бакланова И.В., Переляева Л.А. и др. // Труды симпозиума «Порядок, беспорядок и свойства оксидов». Ростов на Дону: Изд-во СКНЦ ВШ ЮВУ АПСН, 2013. Вып.16. Т.1. 245 с.
2. Платунов Е.С., Буравой С.Е., Курепин В.В. и др. Термофизические измерения и приборы. Л.: Машиностроение, 1986. 256 с.
3. Техническое описание и инструкции по эксплуатации ИТ-С-400. Актюбинск. Актюбинский завод «Эталон», 1986. 48с.
4. Резницкий Л.А. Калориметрия твердого тела. М.: МГУ.: Высшая школа, 1981. 184 с.
5. Кумок В.Н. // В сб.: Прямые и обратные задачи химической термодинамики. Новосибирск.: Наука, 1987. – С.108-123.

KUZMINA E.V. STUDY OF THERMAL PROCESSES IN LITHIUM-SULPHUR BATTERIES BY ELECTROCHEMICAL CALORIMETRY

Kolosnitsyn V.S., Kuzmina E.V., Nurgaliev A.R., Mochalov S.E., Karaseva E.V.
 Russian Federation, Ufa, Ufa Institute of Chemistry of the Russian Academy of Sciences,
kuzmina@anrb.ru

Thermal processes in lithium-sulphur cells were studied in this work. Registered heat flow consists of heat flows of electrochemical, accompany physicochemical and chemical processes and Joule heat. It is found that heat flows significantly depend on conditions of charging and discharging of lithium-sulphur cells. Increasing of temperature and current density leads to increase the heat flow. Observed effect is explained by intensification of interaction of active components of positive and negative electrodes of lithium-sulphur cells. Method of electrochemical calorimetry is very informative to study the processes in lithium-sulphur cells and allows to identify unwanted negative processes in the cells at early stages and estimate its insensitivity.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОВЫХ ПРОЦЕССОВ В ЛИТИЙ-СЕРНЫХ
АККУМУЛЯТОРАХ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КАЛОРИМЕТРИИ**
Колосницын В.С., Кузьмина Е.В., Нургалиев А.Р., Мочалов С.Э., Карасева Е.В.
Россия, Уфа, Уфимский институт химии Российской академии наук, kuzmina@anrb.ru

*В работе изучены тепловые процессы в литий-серных электрохимических ячейках. При поляризации литий-серных ячеек (ЛСЯ) регистрируемый тепловой поток состоит из тепловых потоков электрохимических и сопутствующих физико-химических и химических процессов, а также Джоулем тепла. Установлено, что тепловые потоки, сопровождающие заряд и разряд ЛСЯ, значительно зависят от условий поляризации. Повышение температуры и плотности поляризующего тока увеличивают интенсивность выделения тепла. Наблюдаемый эффект объясняется интенсификацией нежелательного прямого химического взаимодействия растворенных в электролите серы и полисульфидов лития с металлическим литиевым электродом. Показано, что метод электрохимической изотермической калориметрии высокоинформативен при исследовании процессов в литий-серных ячейках и позволяет *in-situ* идентифицировать нежелательные процессы в ЛСЯ на ранних стадиях и определять их интенсивность.*

Исследования тепловых эффектов, сопровождающих зарядно-разрядное циклирование электрохимических аккумуляторов, имеют важное значение для решения фундаментальных и прикладных проблем преобразования энергии в электрохимических системах. Подобные исследования особенно значимы для развития систем хранения энергии на основе новых электрохимических систем, обладающих высокой удельной энергией.

Одной из наиболее перспективных электрохимических систем является система литий-серы, поскольку она обладает высокой теоретической удельной энергией (2600 Втч/кг), и на её основе возможно создание аккумуляторов с рекордными энергетическими характеристиками.

Целью данной работы было изучение тепловых процессов в литий-серных аккумуляторных электрохимических ячейках (ЛСЯ) в процессе зарядно-разрядного циклирования, а также факторов, оказывающих влияние на тепловые процессы.

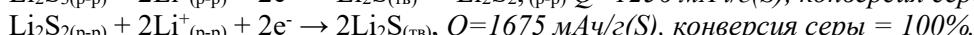
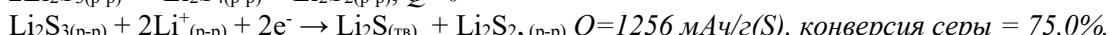
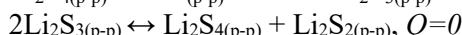
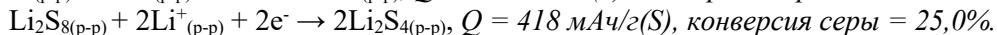
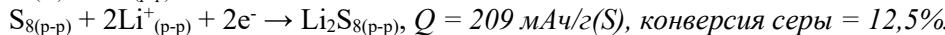
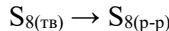
В качестве объектов исследования использовали призматические литий-серные ячейки в металло-полимерном корпусе, размером 40x60x0,5 мм и ёмкостью 100 мАч. Отрицательный электрод был изготовлен из металлической литиевой фольги (ЛЭ-1, 99,9%, ГОСТ 8774-75) толщиной 100 мкм. Положительным электродом был серный электрод, представляющий собой однородную смесь 70%S, 10%C и 20%ПЭО, нанесенную на алюминиевую фольгу с двусторонним углеродным покрытием [1]. Сепаратором служил микропористый полипропилен, толщиной 25 мкм. Перед началом эксперимента ячейки после сборки выдерживали при 30 °C в течение 24 часов для установления в них равновесия.

Тепловые эффекты, сопровождающие зарядно-разрядное циклирование, регистрировали с помощью электрохимического калориметра теплового потока (УФИХ РАН, Россия).

Заряд и разряд осуществляли в гальваниостатическом режиме в диапазоне потенциалов 1,5-2,8 В. Точность стабилизации температуры ± 0,0005 °C.

Для интерпретации измеренных тепловых эффектов, сопровождающих разряд и заряд литий-серных аккумуляторов, мы использовали ранее полученные нами данные [2, 3], описывающие химические и физико-химические процессы в литий-серных ячейках.

При разряде ЛСЯ происходит электрохимическое восстановление серы, сопровождающееся физико-химическими и химическими превращениями промежуточных продуктов электрохимического восстановления серы. При заряде литий-серных ячеек протекают обратные процессы.



Тепловой поток, регистрируемый при поляризации литий-серных ячеек, как и любого другого химического источника тока, состоит из тепловых потоков электрохимических реакций, Джоулева тепла и тепловых потоков сопутствующих процессов [4].

Величины тепловых эффектов электрохимических реакций измеряют потенциометрическим методом: по температурной зависимости равновесных потенциалов электрохимической ячейки [4].

Джоулево тепло определяется физическими процессами переноса заряда в химических источниках тока и рассчитывается как произведение перенапряжения на ячейке при её поляризации на величину поляризующего тока [4].

Под сопутствующими процессами мы понимаем все физико-химические (растворение, фазо-образование, адсорбция, десорбция и пр.) и химические процессы (реакции диспропорционирования, рекомбинации, коррозионные процессы на электродах и пр.), которые протекают в электрохимических ячейках совместно с электрохимическими реакциями.

Кривые изменения зарегистрированных тепловых потоков, Джоулева тепла, электрохимических и сопутствующих процессов от глубины разряда ячеек имеют сложную форму (рис. 1).

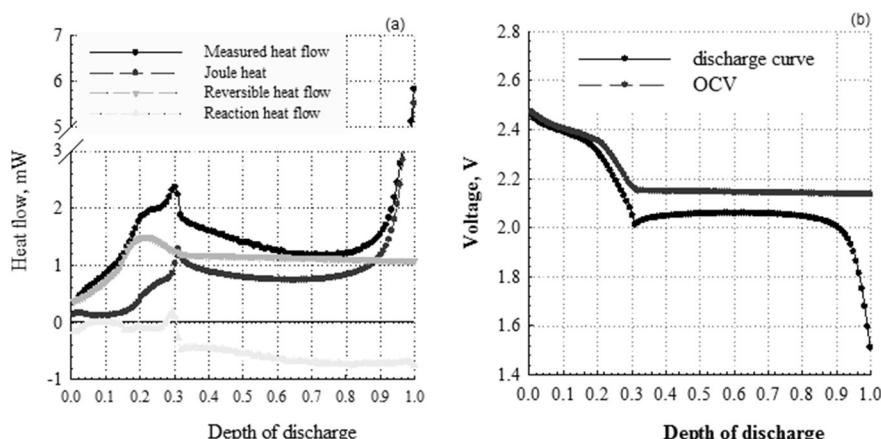


Рис. 1. Выделение составляющих из кривых тепловыделения, сопровождающих разряд литий-серных ячеек с электролитом 1M LiCF₃SO₃ в сульфолане. Плотность тока разряда - 0,2 mA/cm², t = + 30 °C.

Анализ форм кривых тепловых потоков при разряде литий-серных ячеек позволил заключить следующее:

- максимум на кривой теплового потока, положение которого соответствует полному восстановлению серы до октасульфида лития (глубина разряда литий-серных ячеек 15-25%), обусловлен максимумом теплового потока электрохимических реакций;

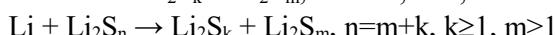
- максимум на кривой зарегистрированного теплового потока, положение которого соответствует началу электрохимического восстановления тетрасульфида лития (глубина разряда ячейки 28-35 %), является суперпозицией максимумов двух тепловых потоков: Джоулева тепла и сопутствующих процессов. Максимум Джоулева тепла вызван резким увеличением сопротивления электролита и сопротивления переноса заряда на электродах. Для объяснения максимума теплового потока сопутствующих процессов предположено, что образующийся дисольват тетрасульфида лития выделяется в новую фазу;

- резкое увеличение зарегистрированного теплового потока в конце разряда литий-серных ячеек (глубина разряда 70-100%) обусловлено резким увеличением выделения Джоулева тепла вследствие значительного увеличения сопротивления переноса заряда на положительных электродах из-за пассивации поверхности токопроводящей фазы нерастворимым сульфидом лития;

- предположено, что эндотермические эффекты, сопровождающие разряд литий-серных ячеек на низковольтной площадке (электрохимическое восстановление полисульфидов лития Li_2S_n , $n < 6$), обусловлены тепловыми эффектами десольвации ионов лития, входящих в состав сульфида лития, выделяющегося в твердую фазу.

Установлено, что условия поляризации литий-серных ячеек (плотность тока и температура) оказывают сильное влияние на тепловые процессы в литий-серных ячейках (рис. 2).

Повышение плотности тока и температуры приводит к увеличению тепловыделения на начальных этапах разряда литий-серных ячеек (конверсия серы 0-15%) (рис. 2). Это может указывать на то, что с увеличением плотности тока увеличиваются скорости прямого химического взаимодействия серы и высших полисульфидов лития с металлическим литиевым электродом.



Увеличение плотности тока и температуры оказывает слабое влияние на величины тепловых потоков, сопровождающих электрохимическое восстановление среднепепных и низших полисульфидов лития в литий-серных ячейках (рис. 2) (конверсия серы более 15%).

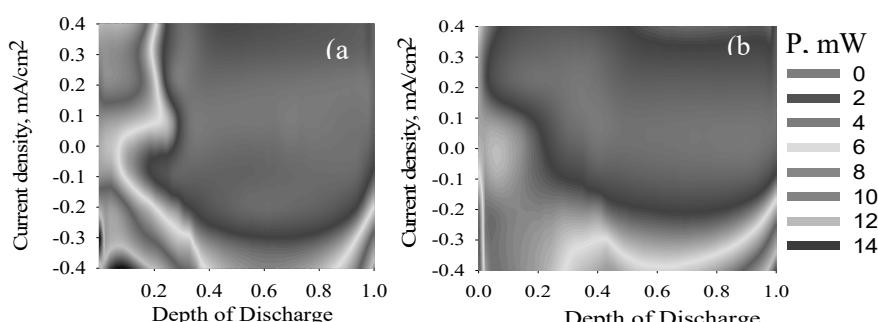


Рис. 2. Влияние плотности тока на тепловые эффекты, сопровождающие электрохимическое восстановление серы при разряде и заряде литий-серных ячеек при 40 (а) и 20 (б) °С. Электролит: 1M LiCF_3SO_3 в сульфолане. Цвет характеризует величину теплового потока, как приведено в легенде.

Таким образом, метод электрохимической изотермической калориметрии высокоД информативен при исследовании процессов в литий-серных ячейках и позволяет in-situ идентифицировать нежелательные процессы в ЛСЯ на ранних стадиях.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты № 14-03-31399, 14-29-04032 и 13-00-14056.

1. Изучение закономерностей изменения свойств литий-серных ячеек в процессе циклирования методом импедансной спектроскопии /Колосницын В.С., Кузьмина Е.В., Карасева Е.В., Мочалов С.Э. // Электрохимия, 2011, Т. 47, № 7, С. 845–850.
2. On the reasons for low sulphur utilization in the lithium–sulphur batteries / Kolosnitsyn V., Kuzmina E., Karaseva E. // J. Power Sources, 2015, V. 274, P. 203-210.
3. Почему количество электролита влияет на характеристики литий-серных ячеек /Колосницын В.С., Карасева Е.В., Кузьмина Е.В., Иванов А.Л. // Электрохимия, 2016, Т. 52, № 3, С. 315-325.
4. A General Energy Balance for Battery Systems / D. Bernardi, E. Pawlikowski and J. Newman // J. Electrochem. Soc., 1985, V.132, I. 1, P. 5-12.
5. Влияние плотности тока на объемные изменения литиевого электрода в процессе циклирования в электролите, содержащем Li₂S_n / Колосницын В.С., Иванов А.Л. // Фундаментальные проблемы преобразования энергии в литиевых электрохимических системах: материалы XIII Межд. Конф. / под ред. А.П. Курбатова. – Алматы: «Қазақ университеті», 2014. – С. 22-26.

**MANIN N. G. THERMODYNAMIC SOLUTION OF MGCL₂ IN
N-METHYLACETAMIDE**
Manin N. G., Kolker A.M.

Russian Federation, Ivanovo, G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of the Russian Academy of Sciences,
e-mail: mng@isc-ras.ru

The solution and dilution enthalpies of MgCl₂ in NMA at 308.15, 318.15 and 328.15 K and $m \leq 0.07$ mol/kg were experimentally measured. Standard solution enthalpies of MgCl₂ in NMA at 308.15, 318.15 and 328.15 K and other thermodynamic characteristics of solution and its components were calculated in terms of the Pitzer model. The variation in these characteristics as a function of concentration and temperature was analyzed.

ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРОВ MgCl₂ В Н-МЕТИЛАЦЕТАМИДЕ
Манин Н.Г., Колкер А.М.

Россия, Иваново, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук,
e-mail: mng@isc-ras.ru

Экспериментально измерены энталпии растворения и разведения MgCl₂ в NMA при 308.15, 318.15 и 328.15 K и $m \leq 0.07$ моль/кг. На основе модели Питцера рассчитаны стандартные энталпии растворения MgCl₂ в NMA при 308.15, 318.15 и 328.15K, а также ряд термодинамических характеристик раствора и компонентов раствора. Проанализировано изменение в характеристиках от концентрации и температуры.

Термодинамика сольватации ионов в неводных растворителях имеет большое значение для понимания клеточного транспорта и ионного гомеостаза, дизайна новых ионоселективных материалов и приложений в области молекулярной фармакологии.

N-метилацетамид интересен как модельная система для изучения пептидной связи, а также является наиболее полезной системой для изучения и понимания биологического транспорта ионов.

Калориметрия растворения - один из основных экспериментальных методов получения информации о взаимодействиях в растворе. Анализ литературных данных показал отсутствие данных по энталпиям растворения электролитов типа 2:1 в N-метилацетамиде (NMA).

Целью настоящей работы было калориметрическим методом получить энталпии растворения (разведения) MgCl₂ в NMA при 308.15, 318.15 и 328.15 К и рассчитать термодинамические характеристики раствора MgCl₂-NMA в рамках модели Питцера. Обнаружена низкая растворимость MgCl₂ в NMA, которая уменьшается с понижением температуры. Поэтому при калориметрических измерениях удалось достичнуть максимальной концентрации, не превышающей 0.07 моль/кг при 328.15 К. Экстраполяцию на бесконечное разведение, а также определение обобщенных температурно-независимых параметров, с помощью которых рассчитывали вироильные энталпийные коэффициенты ($(\partial\beta_{MX}^{(0)} / \partial T)_{I,P}$, $(\partial\beta_{MX}^{(1)} / \partial T)_{I,P}$, $(\partial C_{MX}^{\phi} / \partial T)_{I,P}$) для любой температуры и концентрации из области 308.15-328.15 К и $m \leq 0.07$ моль/кг (табл), проводили в рамках модели Питцера [1]. Ниже приводится соответствующее уравнение:

$$L_{\delta} = |z_M z_X| (2A_H / 3b) \ln(1 + bI^{1/2}) - 2\nu_M \nu_X RT^2 (mB'_{MX} + m^2 \cdot C'_{MX}), \quad (1)$$

где $B'_{MX} = (\partial\beta_{MX}^{(0)} / \partial T)_{I,P} + (2 / \alpha_1^2 I) \cdot (\partial\beta_{MX}^{(1)} / \partial T)_{I,P} \cdot \{1 - (1 + \alpha_1 I^{1/2}) \cdot \exp(-\alpha_1 I^{1/2})\}$ (2)

$$C'_{MX} = 0.5(\nu_M \nu_X)^{1/2} \cdot (\partial C_{MX}^{\phi} / \partial T)_{I,P}, \quad (3)$$

$$A_H = -(3/2) \cdot \nu RT^2 \cdot A_{\gamma} \cdot (1/T + \partial \ln \varepsilon / \partial T - (1/3) \cdot \partial \ln d / \partial T) \quad (4)$$

$$A_{\gamma} = \sqrt{\frac{2\pi N_A \cdot e^6 \cdot d}{(\varepsilon kT)^3 \cdot 1000}} = 3A_{\Phi}. \quad (5)$$

$$\Delta_{\delta\dot{d}\dot{c}\dot{a}} H^{m_i \rightarrow m_e} = \Delta_p H^{m_e} - \Delta_p H^{m_i} = L_{\delta}(m_e) - L_{\delta}(m_i) = \Delta L_{\delta} \quad (6)$$

При $m_k=0$ уравнение (6) переходит к виду

$$\Delta_{\delta\dot{d}\dot{c}\dot{a}} H^{m \rightarrow 0} = \Delta_p H^0 - \Delta_p H^m = -L_{\delta}(m) = -L_{\delta}$$

Здесь A_H - предельный наклон Дебая – Хюккеля для энталпийной характеристики; ν – число составляющих электролит ионов; ν_M и ν_X – число катионов и анионов в молекуле растворяемого электролита; ε – диэлектрическая проницаемость растворителя; z_M и z_N – заряды соответственно катиона и аниона; d – плотность растворителя; $I = 0.5 \sum_i m_i z_i^2$ –

ионная сила раствора; N_A – постоянная число Авогадро; k – постоянная Больцмана; R – универсальная газовая постоянная; A_{γ} и A_{Φ} – коэффициенты Дебая-Хюккеля, соответственно, для функций коэффициента активности и осмотического коэффициента. Предельный наклон Дебая – Хюккеля для энталпийной характеристики A_H при различных температурах и электролита типа 2-1 рассчитан на основе данных по физико-химическим свойствам NMA из [15]. $b=3.2$ и $\alpha_1 = 2.0$ – параметры уравнения Питцера. $\Delta_p H^m$ – энталпия растворения кристаллической соли в NMA; $\Delta_{\delta\dot{d}\dot{c}\dot{a}} H^{m_i \rightarrow m_e}$ – энталпия разведения раствора MgCl₂-NMA в NMA от m_h до m_k ($m_h > m_k$), где m_h – начальная концентрация

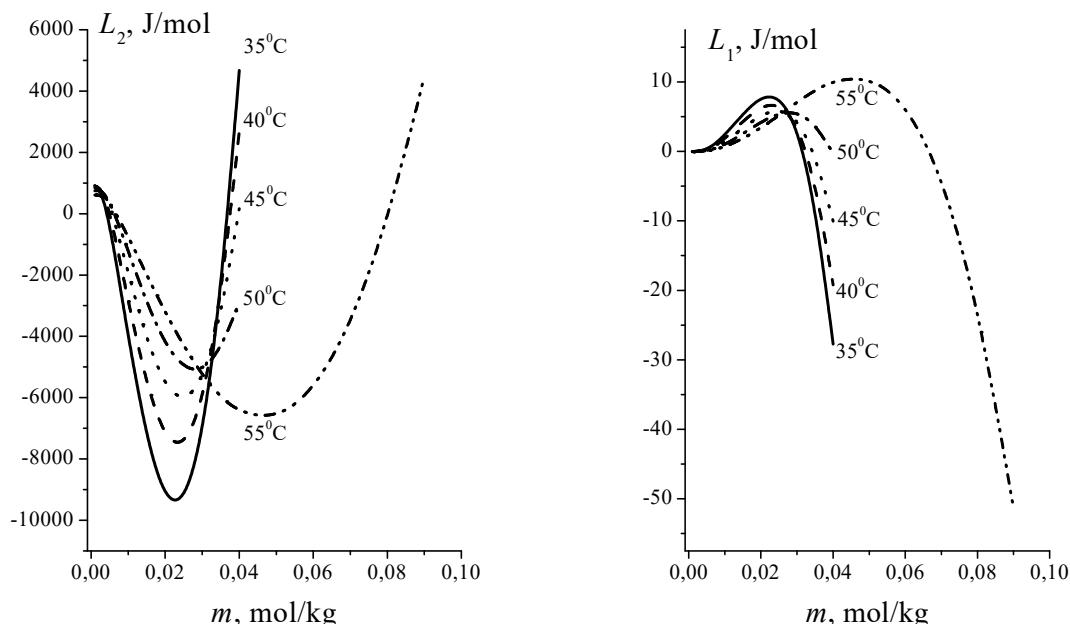
раствора $MgCl_2$ в NMA, а m_k – конечная концентрация раствора $MgCl_2$ в NMA; $L_\delta(m_e)$, $L_\delta(m_i)$, $L_\delta(m)$ и L_ϕ – кажущиеся относительные молярные энталпии растворов.

Зависимость стандартной энталпии растворения от температуры линейна:

$$\Delta H_p^0 = -(124.01 \pm 0.68) - (0.455 \pm 0.015) * t(^0C), s_f = 0.15 \text{ кДж/моль}, r = 0.9995.$$

T/K	$(\partial \beta^{(0)}_{MX}/\partial T)_{I,P}$	$-(\partial \beta^{(1)}_{MX}/\partial T)_{I,P}$	$-(\partial C^\phi_{MX}/\partial T)_{I,P}$	$s f(L\phi)^*$
308.15	1.40 ± 0.19	1.58 ± 0.22	12.1 ± 1.7	0.56
313.15	1.09 ± 0.14	1.22 ± 0.16	9.2 ± 1.2	-
318.15	0.776 ± 0.087	0.87 ± 0.10	6.40 ± 0.81	0.60
323.15	0.470 ± 0.039	0.51 ± 0.44	3.68 ± 0.38	-
328.15	0.1694 ± 0.0090	0.159 ± 0.013	1.054 ± 0.034	0.68

С учётом полученных вириальных энталпийных коэффициентов и уравнения Питцера были рассчитан ряд термодинамических характеристик как компонентов раствора (относительные парциальные молярные энталпии и теплоёмкости компонентов раствора), так и раствора в целом (избыточная теплоемкость и относительная парциальная энталпия раствора, а также относительные осмотические коэффициенты и коэффициенты активности), которые представлены и обсуждаются в докладе. В качестве примера приведены зависимости относительных парциальных молярных энталпий $MgCl_2$ (L_2) и NMA (L_1) от концентрации в растворе $MgCl_2$ -NMA.



[1] Silvester L.F., Pitzer K.S. // J. Phys. Chem. 1977. V. 81. P. 1822.

[2] Физико-химические свойства электролитных неводных растворов/ Ю.А. Карапетян, В.Н. Эйчис.-М.:Химия, 1989. 256с.

OSTROUSHKO A.A. INTEGRATED THERMAL ANALYSIS OF PYROLYTIC PROCESSES DURING SYNTHESIS OF COMPLEX OXIDE MATERIALS COMBINED WITH MEASUREMENT OF CHARGES, GENERATED IN PRECURSOR

Ostroushko A.A., Russkikh O.V., Filonova E.A.

Russian Federation, Yekaterinburg, Ural Federal University, alexander.ostroushko@urfu.ru

The results of complex oxides synthesis in the reactions of combustion of polymer-nitrate compositions are greatly influenced by the thermochemical charge generation in the precursors. Methodology was developed and comprehensive thermal analysis in the practical realization of complex oxides synthesis was exercised. Measurements included determination of the changes of the temperature of the reaction medium, the composition of released gases and the charge of the precursor in real-time were carried out.

КОМПЛЕКСНЫЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПИРОЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ СИНТЕЗЕ СЛОЖНООКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, СОВМЕЩЕННЫЙ С ИЗМЕРЕНИЕМ ЗАРЯДОВ, ГЕНЕРИРУЕМЫХ В ПРЕКУРСОРЕ

Остроушко А.А., Русских О.В., Филонова Е.А.

Россия, Екатеринбург, Уральский федеральный университет, alexander.ostroushko@urfu.ru

На результаты синтеза сложных оксидов в реакциях горения полимерно-нитратных композиций существенно влияет термохимическое генерирование заряда в прекурсоре. Разработана и практически реализована методика комплексного термического анализа в ходе синтеза сложных оксидов. Измерения включали установление изменения температуры реакционной среды, в режиме реального времени было выполнено определение состава выделяющихся газов и заряд прекурсора.

Pyrolytic synthesis or synthesis in reactions of combustion is one of methods of wide range of complex oxide materials with desired characteristics production. Compositions consisting from nitrates of the appropriate metals and organic components such as glycine, glycerin, citric, tartaric acids or polymers as polyvinyl alcohol (PVA), polyvinylpyrrolidone (PVP) are often used for this purpose. The interaction between nitrates as oxidant and organic agent can provide enough energetic nature of combustion, during which partial or complete complex oxide formation occurs. Partly amorphous product or complex oxide, containing nanoscale particles are formed as a result. The process of synthesis (rate of combustion, temperature of reaction medium) can be controlled by varying the components' ratio and changing the organic component's nature. In particular, the presence of nitrogen in oxidation state 3⁻ (glycine, PVP) intensifies the burning. The synthesis conditions determine the size of the obtained particles and their morphology. The synthesis conditions' changes also cause differences in composition and temperature of released gases during pyrolysis. These gases form oxidizing (excess of nitrogen oxides) or reducing (presence of carbon monoxide) environment. This, in turn, can affect the phase composition of the resulting products. Thermal analysis of combustion process, therefore, includes the obtaining temperature timebase of precursors, gaseous products and their composition. Combustion processes' study can be realised, in particular, by means of NETZSCH STA 409 – Balzers MID, consisting from DSC-gravimetry device combined with mass spectrometer. In real synthesis conditions scale factor can significantly influence its results. So, the parameters in real combustion processes were registered by gas analyzer Testo 350XL, thermometer Testo 835-T2 and thermocouple, junction of which can be placed directly in the reaction medium.

Another important parameter, as our researches demonstrated, during complex oxides' synthesis by pyrolysis of polymer-salt compositions is thermochemical charge generation [1, 2] in the precursor. It occurs due to entrainment of a certain number of emerging charged particles into the gaseous medium. Precursor can be charged either positively or negatively depending on the composition of the reaction mixture, due to occurrence of such particles as $(CO_3)^-$, $(NO)^+$, $(H_2O)^-$, etc. The potential difference of obtained charged precursor relative to the earth can reach tens and even hundreds of volts, this means that the surface density of charges is quite high. The presence of like-charged particles in precursor causes their mutual repulsion, which is prevented by gravitation. As a result, complex oxide materials consisting from aggregated nanoparticles are formed. Degree of contact between nanoparticles (fig. 1) depends on charges' density among the other equal conditions.

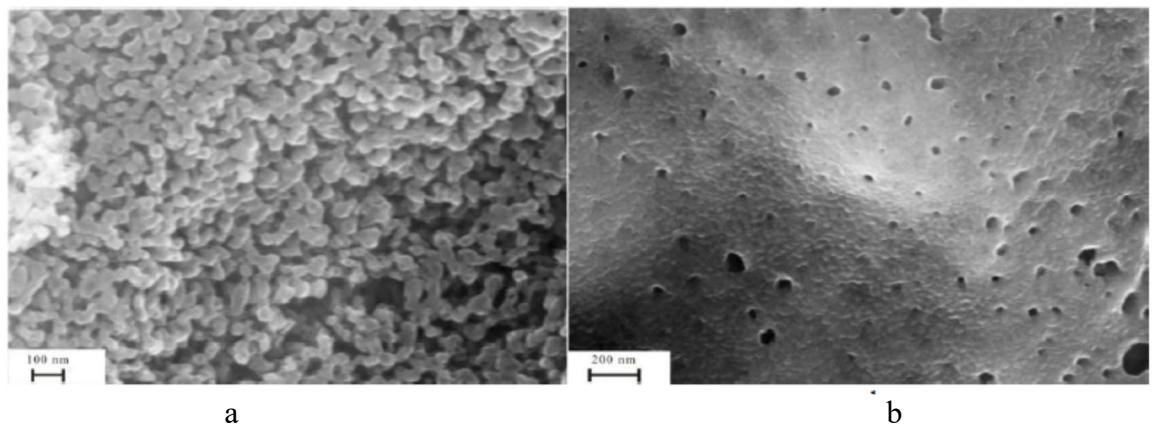


Figure 1. SEM photos of nanoparticles of complex oxide powder ($La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3\pm y}$) obtained from the precursors containing different ratio of nitrate – PVA leading to distinctions in charges' generation: **a** – particles with point contacts (potential difference relative to earth is about 200V); **b** – particles with a more dense contacts (the potential difference is 20V).

The limiting case is producing material with contact points between particles. The degree of contact between particles significantly affects such complex oxide materials' characteristics as thermal stability of particles' ensembles, sintering ability, catalytic activity, etc. For this reason, measurements of generated electrostatic field's characteristics were included in the range of registered parameters in thermal analysis during combustion processes. Specialized analyzer of electrostatic characteristics IPEP-1 was used for this purpose. Metal screen, including current lead, placed directly in the reaction medium or in the place of localization of released gases can be used for measurements. This screen, depending on its location, registers precursor's charge or, on contrary, carried out charged particles. Studies were conducted on systems $La_{1-x}M_xMnO_{3\pm y}$ ($M=Sr, Ag; x=0-0.3$) and $Sr_2Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_6$. Results of complex thermal analysis, combined with electrostatic field parametres' measurements were obtained (Fig. 2). Maximum charges on the precursor corresponded to producing materials, including nanoparticles with point contacts. Sintering of such materials occurs at significantly lower temperatures, because they possess large excess of free surface energy.

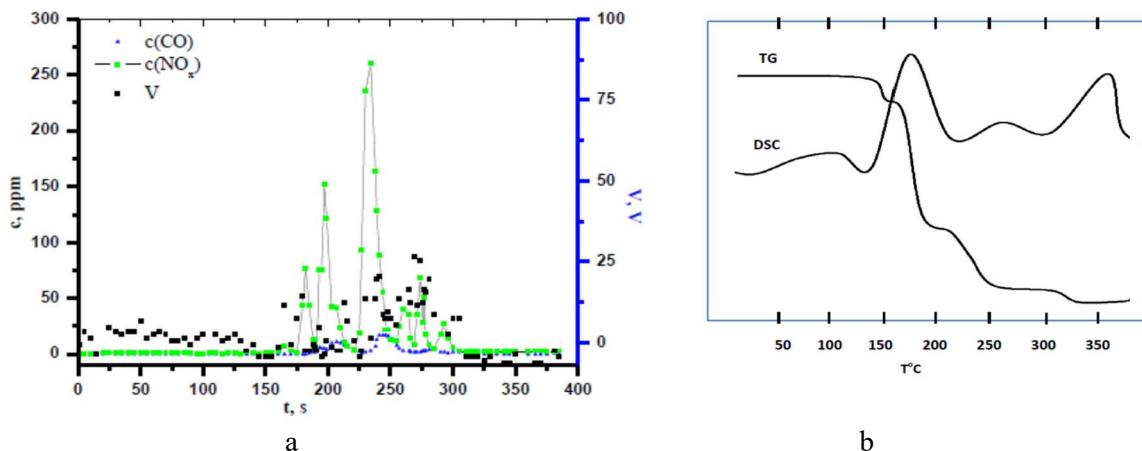


Figure 2 a, b. The results of complex thermal analysis (TG, DSC at salt-polymeric PVA-film's as precursor) combined with the measurement of the initially liquid precursor's static charge during the synthesis of complex oxide ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3\pm y}$), where: t – the process time in seconds; C(CO), C(NO_x) – the content of carbon monoxide and nitrogen oxides (besides H_2O и CO_2) in the emitted gases; V – the potential difference relative to the earth. Maximum developed temperature – 410°C. Several periods of burning, localizing in different parts of the precursor, could be distinguished on the plot. The gases during TG, DSC analysis were H_2O , then NO_x , CO_2 (CO) from the salt-PVA system and H_2O , CO_2 , N_2O with NO_x impurity from salt-PVP.

The work was done within the framework of state assignment of Ministry of education and science of the Russian Federation (Project 2343) and Programs of UrFU competitiveness enhancement.

1. Ostroushko A.A., Sennikov M.Yu. *Russian journal of inorganic chemistry*. 2005. T. 50. №. 6.C. 933.
2. Ostroushko A. A., Sennikov M. Y. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2008. T. 53. №. 8. C. 1172.

OVCHINNIKOV V.V. HEAT OF COMBUSTION AND FORMATION OF ADENINE-, THYMINE-, GUANINE- AND CYTOSINE-PHOSPHADESOXYRIBOSES

Ovchinnikov V.V., Maltzeva S.A.

Russian Federation, Kazan, Kazan national research technical university named after A.N. Tupolev (KNITU-KAI), chem_vvo@mail.ru

Enthalpies of combustion ($\Delta_c H^\circ$) of some important biochemical molecules: I: $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_5\text{P}$, 1- adenine-; II: 1-thymine-, $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_8\text{N}_2\text{P}$; III: $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_7\text{N}_5\text{P}$, 1-guanine-; u IV: $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_7\text{N}_3\text{P}$, 5-cytosine-phosphadesoxyribosides were determined on the early conducted equation on the experimental data of the heat of combustion of sugars $\Delta_c H^\circ = 15.7 - 117.2 (N - g)$, in which N is the number of valence electrons, g is the number of lone pair of electrons (LPE) of heteroatoms (for phosphorus LPE=0, g=o; for nitrogen LPE=1, g=2 and for oxygen LPE=2, g=4).

ТЕПЛОТА СГОРАНИЯ И ОБРАЗОВАНИЯ АДЕНИН-, ТИМИН-, ГУАНИН- И ЦИТОЗИН-ФОСФА-ДЕЗОКСИРИБОЗИДОВ

Овчинников В.В., Мальцева С.А.

Россия, Казань, Казанский национальный исследовательский технический университет имени А.Н. Туполева (КНИТУ-КАИ), chem_vvo@mail.ru

Энталпии сгорания ($\Delta_c H^\circ$) некоторых важных биохимических молекул: I: $C_{10}H_{14}O_6N_5P$, 1-аденин-; II: 1-тимин-, $C_{10}H_{15}O_8N_2P$; III: $C_{10}H_{14}O_7N_5P$, 1-гуанин-; и IV: $C_9H_{14}O_7N_3P$, 5-цитозин-фосфадезоксирибозидов были определены по выведенному ранее по экспериментальным данным теплоте сгорания сахаров уравнения $\Delta_c H^\circ = 15.7 - 117.2 (N - g)$, в котором N - число валентных электронов, g - число неподеленных электронных пар (НЭП) гетероатомов (для фосфора НЭП=0, g=0; для азота НЭП=1, g=2 и кислорода НЭП=2, g=4).

Молекулы различных дезоксирибонуклеиновых кислот, содержащие как нециклический, так циклический фосфорный фрагмент, представляют большой интерес для органических и физических химиков в течение многих десятилетий как важные биохимические вещества [1-5]. Однако их термохимия, имеющая значение для глубокого, детального понимания их важной биохимической функции, мало исследована. По этой причине мы предприняли теоретическое вычисление энталпий сгорания ($\Delta_c H^\circ$) и затем на этом основании расчет энталпий образования ($\Delta_f H^\circ_{\text{cond}}$) в конденсированной фазе для фосфорных нуклеотидов.

Ранее нами было установлено [2], что теплота образования органического соединения в конденсированном состоянии ($\Delta_f H^\circ_{\text{cond}}$, уравнение 1) для некоторых фосфорилированных сахаров может быть вычислена эффективно по теплоте их сгорания ($\Delta_c H^\circ$), которая зависит от числа валентных электронов N в молекуле за исключением числа (g) неподеленных электронных пар (НЭП) гетероатомов: для пятивалентного атома фосфора НЭП=0 и g=0, для атома азота НЭП=1 и g=2, для атома кислорода НЭП=2 и g=4 в уравнении (2), в котором p, q, r, s, t, u, x, y, z – стехиометрические коэффициенты, g, l, s обозначают газовое, жидкот и твердое состояния продуктов сгорания соответственно [1, 2, 6].



$$\Delta_c H^\circ = 15.7 - 117.2 (N - g) \quad (2)$$

Этот подход (уравнения 1-3) был применен к изученным биохимическим молекулам (I-IV) и найденные $\Delta_c H^\circ$ и $\Delta_f H^\circ_{\text{cond}}$ величины представлены в Таблице 1.

$$\Delta_c H^\circ = \Sigma(\Delta_f H^\circ_{\text{cond}})_{\text{products}} - \Sigma(\Delta_f H^\circ_{\text{cond}})_{\text{reagents}} \quad (3)$$

Необходимые значения $\Delta_f H^\circ$ для $CO_2(g)$ -395.5, $H_2O(l)$ -285.8 and $H_3PO_4(aq, s)$ - 1289.9, -1279.0 лДж моль⁻¹ были взяты из монографии [7].

Таблица 1. Термохимические параметры (кДж моль^{-1} , $\pm 0.5\%$) фосфорибозидов.

№	Пространственная структура и чило валентных электронов ($N\text{-}g$)	$-\Delta_c H^\circ$	$-\Delta_f H^\circ_{\text{cond}}$
I		6161.0 ± 30.8	625.2 ± 3.1
II		5457.8 ± 27.3	1471.3 ± 7.3
III		5933.9 ± 29.7	852.3 ± 4.3
IV		5223.4 ± 28.5	1169.3 ± 5.8
	(44)		

- [1] Ovchinnikov V.V. and Muzafarov N.R. (2009) *Thermochemistry of heteroatomic compounds. 26 **. *The calculation of Combustion and Fomation Enthalpies of of bicyclicophosphites of Carbohydrates*. Rus. Chem. Bulletin, **58**, 833-835.
- [2] Ovchinnikov V.V. and Muzafarov N.R. (2009) *Thermochemistry of heteroatomic compounds. Calculation of the formation enthalpy for methyl- α -D-4',6'-cycliphosphate on the basis of his enthalpy of combustion*. Rus. J. Org. Chem. **45**, 318-319.
- [3] Corbribge D.E.C. (1980) Phosphorus an Outline of its Chemistry, Biochemistry, and Technology (2nd edn). Amsterdam-Oxford-New York. 680 p.
- [4] White A., Handler Ph., Smith E., Hill R. and Leman I.R. (1978) Principles of Biochemistry. McGraw-Hill, 348-349.
- [5] Gerlt J.A., Westheimer F.H. and Sturtevant J.M. (1975) *The enthalpies of hydrolysis of acyclic, monocyclic, and glycoside cyclic phosphate diesters*, J. Biol. Chem., **250**, 5059-5067.
- [6] Ovchinnikov V.V. (2006) *Thermochemistry of Heteroatomic Compounds. Enthalpy of Combustion and Formation of organic Derivatives of P, As, Sb and Bi*. Rus. Doklady of Physical Chemistry. **411**, 328.
- [7] Cox J.D. and Pilcher G. Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds. N.Y. Acad. Press.1970, 650 p.

SMIRNOV V.I. THERMOCHEMISTRY OF L-PROLINE DISSOLUTION IN AQUEOUS SOLUTIONS OF ALCOHOLS AT $T=298.15 \text{ K}$

Smirnov V.I., Badelin V.G.

Russia, Ivanovo, Russian Academy of Sciences, G. A. Krestov Institute of Solution Chemistry,
e-mail: vis@isc-ras.ru

The dissolution enthalpies of L-proline in aqueous solution of ethanol, 1-propanol and 2-propanol with a mole-fraction of alcohol from $x_2 = (0 \text{ to } 0.25)$ have been measured at $T=298.15 \text{ K}$. The results obtained have been used to calculate the standard enthalpies ($\Delta_{\text{sol}} H^\circ$) and

transfer ($\Delta_{\text{tr}} H^\circ$) of *L*-proline from water into mixtures as well as the enthalpy coefficients of pairwise interaction (h_{xy}) of the solute with alcohols in aqueous solutions. The interdependence between enthalpy characteristics of *L*-proline dissolution (transfer) and the composition of (water + alcohol) mixtures has been established.

L-proline is the amino acid which is a constituent of the proteins of virtually all organisms. Being the main protein of connecting tissue, collagen is especially rich in *L*-proline. The latter is finding its niche in the manufacture of various pharmaceuticals, beauty products and in asymmetric organic reactions in aqueous and aqueous-organic solutions as a catalyst. In this work we report the enthalpies of solution for *L*-proline in aqueous ethanol (EtOH), 1-propanol (1-PrOH) and 2-propanol (2-PrOH), with a view to gaining information on energy-related changes in the amino acid-alcohol intermolecular interaction under the influence of the co-solvent content and its nature. The alcohol content in mixtures ranged up to 0.25 mole fractions and at $T=298.15\text{K}$. From the standard dissolution enthalpies $\Delta_{\text{sol}} H^\circ$ of *L*-proline in aqueous alcohol solutions the enthalpy coefficients of pairwise interactions h_{xy} , and the enthalpies of transfer, $\Delta_{\text{tr}} H^\circ$ were calculated and analyzed.

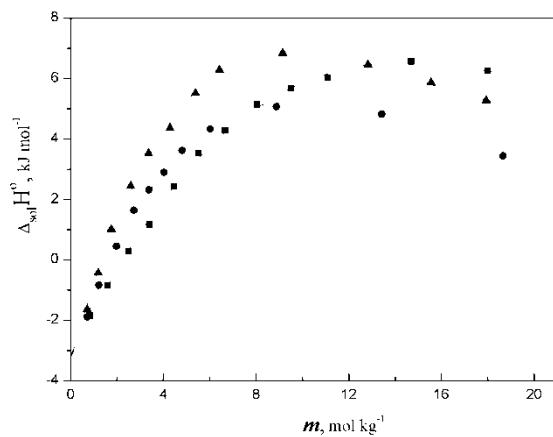


Fig.1. The dissolution enthalpies, $\Delta_{\text{sol}} H^\circ$, of *L*-proline from H_2O into the $\text{H}_2\text{O} + \text{EtOH}$ (-■-), $\text{H}_2\text{O} + 1\text{-PrOH}$ (-●-) and $\text{H}_2\text{O} + 2\text{-PrOH}$ (-▼-) mixed solvent as a function of the alcohol molality (m) at 298.15 K .

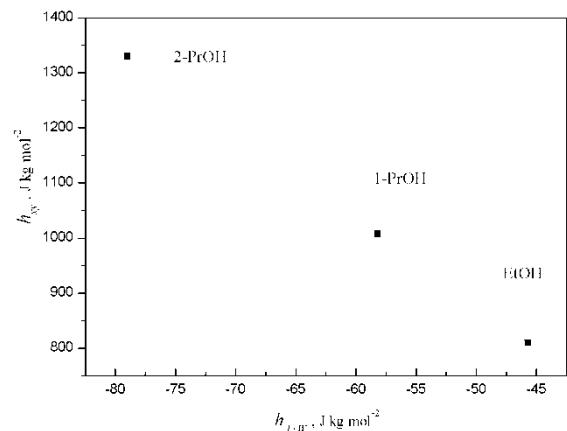


Fig.2. Correlation between the enthalpy coefficients of pairwise interactions (h_{xy}) of *L*-proline (-■-) and the enthalpy coefficients of pairwise interactions (h_{A+W}) of H_2O with alcohols: EtOH, 1-PrOH and 2-PrOH.

We have ascertained that the thermodynamic characteristics of *L*-proline dissolution (Fig.1) and transfer depend on both the composition of a mixed solvent and the structure of an alcohol molecule. Linear dependence depicted in Fig. 2 shows that there exists an obvious interrelation between enthalpic coefficients of the pairwise interaction (h_{xy}) of *L*-proline with alcohol molecules studied and the enthalpic coefficients of pairwise interaction (h_{A+W}), of the molecules of H_2O with those of alcohols. The energy of intermolecular interactions of *L*- proline with the alcohol molecules in aqueous solution will be determined: a) by energy of the formation of the mixed solvent (the strong intermolecular interactions in the mixtures of $(\text{H}_2\text{O} + \text{EtOH}) < (\text{H}_2\text{O} + 1\text{-PrOH}) < (\text{H}_2\text{O} + 2\text{-PrOH})$ weakens the solvation of *L* - proline); b) by the structure (hydrophobicity) and the concentration of an organic component.

TITOVA A.G. THE STUDY OF INTERMOLECULAR INTERACTIONS IN AQUEOUS SOLUTIONS OF ALKANOLAMINES ON THE BASIS OF CALORIMETRIC DATA

Titova A.G.¹, Zaichikov A.M.¹, Krestyaninov M.A.²

¹Russian Federation, Ivanovo, Ivanovo State University of Chemistry and Technology

²Russian Federation, Ivanovo, G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of Russian Academy of Sciences
titova@isuct.ru

The enthalpies of mixing of alkanolamines with water were measured by calorimetric method at T = 308.15 and 318.15 K over the entire composition range. The data obtained are negative in all investigated systems. The increase in the number of hydroxyl and alkyl groups in the alkanolamine structure has the opposite effect on the magnitude of the enthalpy of mixing. The enthalpy functions describing the interaction between the components are estimated and parameters of preferential solvation are calculated for all systems. These data were used to establish the features of intermolecular interactions and structural properties of aqueous alkanolamine solutions.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАЙМОДЕЙСТВИЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ АМИНОСПИРТОВ НА ОСНОВЕ КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИХ ДАННЫХ

Титова А.Г.¹, Зайчиков А.М.¹, Крестьянинов М.А.²

¹Россия, Иваново, Ивановский государственный химико-технологический университет

²Россия, Иваново, Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН

titova@isuct.ru

В полном интервале составов калориметрическим методом измерены энталпии смешения аминоспиртов с водой при 308,15 K и 318,15 K. Во всех исследованных системах они имеют отрицательный знак. Рост количества гидроксильных и алкильных групп в структуре аминоспирта оказывает противоположное влияние на величину энталпии смешения бинарных смесей. Для всех систем проведена оценка энталпийных функций взаимодействия компонентов и рассчитаны параметры предпочтительной сольватации. Эти данные были использованы для установления особенностей межмолекулярных взаимодействий и структурных свойств исследуемых водных растворов аминоспиртов.

Аминоспирты и их водные растворы находят широкое применение в промышленности в качестве сорбентов в процессах очистки природного газа от слабокислотных примесей – сероводорода, диоксидов серы и углерода [1]. Однако термохимические данные по водным растворам этаноламинов и пропаноламинов различной степени замещения в литературе практически отсутствуют. В связи с этим актуальной задачей является исследование широкого ряда аминоспиртов, позволяющее получить набор определенных термодинамических параметров, описывающих межмолекулярные взаимодействия и структурные особенности данных систем.

Цель работы заключается в установлении закономерностей изменения межмолекулярных взаимодействий в водных растворах аминоспиртов различного строения. Объектами исследования являютсяmonoэтаноламин, диэтаноламин, метилдиэтаноламин, триэтаноламин, 3-амино-1-пропанол и 2-амино-2-метил-1-пропанол.

Энталпии смешения воды с аминоспиртами, измеренные в герметичном качающемся калориметре с изотермической оболочкой при 308,15 K и 318,15 K, отрицательны во всей области составов и уменьшаются по абсолютной величине с ростом

температуры (Рисунок 1). Экспериментальные значения избыточных энталпий при указанных температурах аппроксимированы методом наименьших квадратов полиномами Редлиха-Кистера.

Введение алкильного радикала в структуру аминоспирта путем замещения атома водорода аминогруппы в паре диэтаноламин – метилдиэтаноламин приводит к возрастанию избыточной энталпии по абсолютной величине. В свою очередь в ряду моноэтаноламин – диэтаноламин – триэтаноламин с увеличением количества гидроксильных групп энталпия смешения уменьшается. Полученные результаты хорошо согласуются с данными, приведенными в литературе для систем вода – 2-амино-2-метилпропанол при 308,15 К [2] и вода – диэтаноламин при 318,15 К [3]. Данные для других систем в литературе при указанных температурах отсутствуют.

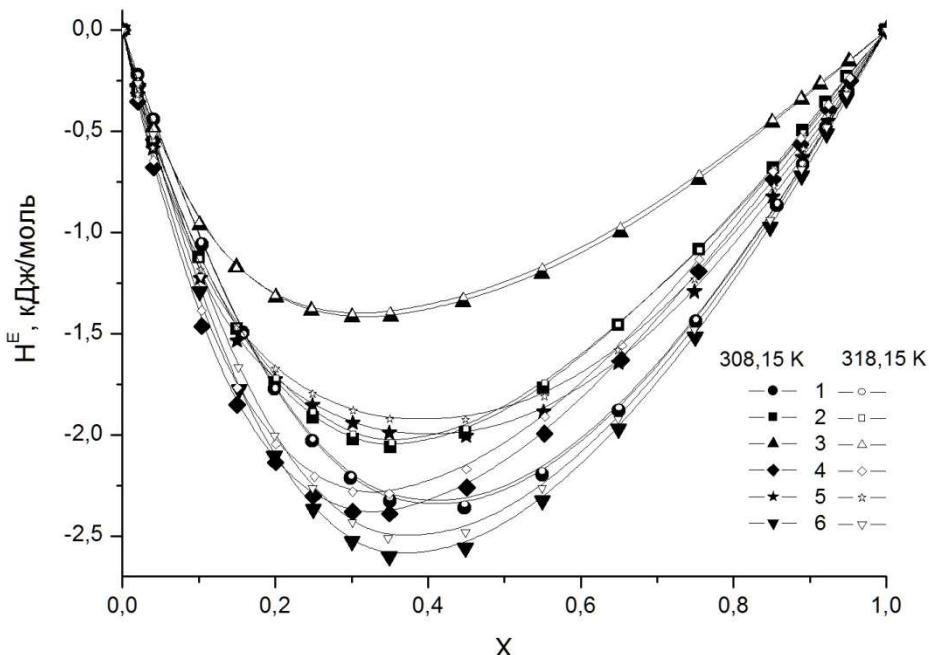


Рисунок 1. Энталпии смешения аминоспиртов с водой при 308,15 К и 318,15 К
1 – моноэтаноламин; 2 – диэтаноламин; 3 – триэтаноламин; 4 – метилдиэтаноламин; 5 – 2-амино-2-метил-1-пропанол; 6 – 3-амино-1-пропанол (X – мольная доля органического компонента)

На основе полученных экспериментальных данных рассчитаны парциальные молярные энталпии и энталпийные функции взаимодействия между молекулами воды (H_{w-w}^E) и аминоспирта (H_{A-A}^E), позволяющие оценить характер межмолекулярных взаимодействий и структурные состояния исследуемых систем согласно подходу [4]. Энталпийные функции взаимодействия показывают, как влияет бесконечно малое увеличение концентрации данного компонента на величину его парциальной молярной энталпии. Отрицательные значения этих функций означают, что взаимодействие между молекулами данного компонента является притягивающим в энталпийных терминах, и, наоборот, отталкивающим в случае положительного значения.

Установлено, что в водных растворах исследуемых аминоспиртов имеются три концентрационные области с доминирующей структурной организацией, а также переходный участок, границы которого обозначены буквами Z – Y, расположенный между первой и второй областями, где структура воды претерпевает наиболее существенные

изменения. Границы структурных областей определены как точки перегиба соответствующих функций взаимодействия и представлены в Таблице 1. В первой и третьей областях доминируют структуры чистых компонентов (воды или аминоспирта). Для второй области характерно наличие кластеров обоих компонентов и гетероассоциатов.

Таблица 1. Концентрационные границы структурных областей в водных растворах аминоспиртов

Система	T, K	Z	Y	II - III
вода – моноэтаноламин	308,15	0,08	0,42	0,88
	318,15	0,06	0,40	0,88
вода – диэтаноламин	308,15	0,06	0,25	0,62
	318,15	0,04	0,25	0,62
вода – метилдиэтаноламин	308,15	0,04	0,18	0,57
	318,15	0,04	0,18	0,57
вода – триэтаноламин	308,15	0,03	0,14	0,48
	318,15	0,02	0,14	0,48
вода – 3-амино-1-пропанол	308,15	0,06	0,28	0,74
	318,15	0,05	0,28	0,74
вода – 2-амино-2-метил-1- пропанол	308,15	0,05	0,30	0,65
	318,15	0,04	0,28	0,65

С увеличением молярного объема аминоспирта происходит последовательное расширение третьей области. При этом первая и переходная области сужаются, сдвигаясь в сторону чистой воды. Первая концентрационная область сужается также с ростом температуры.

В первой концентрационной области ($0 < X_2 < Z$) доминирует структура чистой воды ($H_{w-w}^E < 0$), она занимает существенно меньший концентрационный интервал. Для достаточно компактной из всех изученных аминоспиртов молекулы моноэтаноламина первая область сохраняется вплоть до концентрации $X_2 = 0,08$. Увеличение размеров органического компонента приводит к сужению первой области, так, например, для триэтаноламина сетка водородных связей воды сохраняет свою целостность только до концентрации $X_2 = 0,03$ при 308,15 К. В переходной области ($Y < X_2 < Z$) упорядоченная структурная организация воды начинает разрушаться под действием органического компонента, на что указывают положительные значения соответствующей энタルпийной функции взаимодействия ($H_{w-w}^E > 0$). Во второй области разрушение сетки водородных связей воды продолжается ($H_{w-w}^E > 0$). Для данной области характерно наличие гетерокомпонентных ассоциатов.

Третья область характеризуется преобладанием взаимодействий между молекулами аминоспирта ($H_{A-A}^E < 0$). В ряду моноэтаноламин – диэтаноламин – триэтаноламин границы третьей структурной области последовательно расширяются, поскольку триэтаноламин обладает наиболее совершенной сеткой водородных связей из всех аминоспиртов.

Сделанные выводы о преобладании определенных типов взаимодействий между компонентами в растворах аминоспиртов подтверждаются результатами расчета уточненных параметров предпочтительной сольватации [5] на основе интегралов Кирквуда - Баффа с привлечением литературных данных [6, 7]. Данные параметры показывают, например, отличие локальной концентрации воды вокруг каждого компонента бинарной системы от мольной концентрации воды в объеме раствора. Установлено, что в широкой области составов изученных систем наблюдается разрушение сеточной структуры воды по

мере роста концентрации органического компонента. При этом вода преимущественно сольватирует аминоспирты. Таким образом, сопоставление энталпийных функций взаимодействия компонентов и параметров предпочтительной сольватации свидетельствует об их корреляции (высокой степени антибатности) в исследуемых водных растворах аминоспиртов.

1. A.B. Rao, E.S. Rubin. *Environ. Sci. Technol.*, 2002, **36**, 4467-4475.
2. C. Mathonat, Y. Maham, A. E. Mather et al. *J. Chem. Eng. Data.*, 1997, **42**, 993-995.
3. Y. Maham, A. E. Mather, C. Mathonat. *J. Chem. Thermodyn.*, 2000, **32**, 229-236.
4. Y. Koga. *J. Phys. Chem. B.*, 1996, **100**, 5172-5181.
5. Y. Marcus. *Monatsh. Chemie*, 2001, **132**, 1387-1411.
6. H. Touhara, S. Okazaki, F. Okino et al. *J. Chem. Thermodyn.*, 1982, **14**, 145-156.
7. A. Belabbaci, N. C.-B. Ahmed, I. Mokbel et al. *J. Chem. Thermodyn.*, 2010, **42**, 1158-1162.

SECTION 4:
**APPLYING OF THERMAL ANALYSIS METHODS
FOR RESEARCH THE KINETIC OF PHYSICAL
AND CHEMICAL REACTIONS**

ORAL PRESENTATIONS

BARANOVSKIY N. V. MATHEMATIC MODELLING FOR PHYSICAL AND CHEMICAL PROCESSES DURING IGNITION OF A CONIFEROUS TREE BY A CLOUD-TO-GROUND LIGHTNING DISCHARGE

Nikolay V. Baranovskiy, Geniy V. Kuznetsov

Russia, Tomsk, National Research Tomsk Polytechnic University,
firedanger@tpu.ru

This study represents the generalized setting of the task regarding the ignition of a coniferous tree by the cloud-to-ground lightning discharge. Within the physical model, we consider the heat release in the inner bark zone according to Joule Lenz law. Mathematically, the coniferous tree ignition process is described by the system of nonlinear unsteady-state equations of thermal conductivity and diffusion taking into account pyrolysis and chemical reactions in gas-phase. Conditions of igniting the coniferous tree influenced by cloud-to-ground lightning discharge were established.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ВОСПЛАМЕНЕНИИ ХВОЙНОГО ДЕРЕВА НАЗЕМНЫМ ГРОЗОВЫМ РАЗРЯДОМ

Барановский Н.В., Кузнецов Г.В.

Россия, Томск, Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
firedanger@tpu.ru

Представлена обобщенная постановка задачи о зажигании хвойного дерева наземным грозовым разрядом. В рамках физической модели учитывается выделение тепла в подкорковой зоне согласно закону Джоуля-Ленца. Математически процесс воспламенения хвойного дерева описывается системой нелинейных нестационарных уравнений теплопроводности и диффузии с учетом реакций термического разложения и взаимодействия компонентов в газовой фазе. Установлены условия воспламенения хвойного дерева при воздействии наземного грозового разряда.

Природное явление грозовой активности [1] является одной из причин возникновения многих лесных пожаров [2]. Математические модели, адекватные реальному физическому механизму зажигания дерева в результате действия наземного грозового разряда, до сих пор не созданы. Полярность, пиковый ток удара и напряжение, а также продолжительность действия являются основными характеристиками наземных грозовых разрядов [3].

Одним из важных факторов, который, в числе многих других, нужно учитывать при анализе условий зажигания реальной древесины, является ее существенная структурная неоднородность. Неравномерное распределение ветвей по длине ствола дерева и неоднородность коркового слоя должны влиять на условия прохождения разряда и, соответственно, на интенсивность разогрева и достижение условий воспламенения. В реальных условиях зажигания древесина разогревается и термически разлагается с выделением газообразных продуктов, воспламенение которых и происходит при определенных условиях [4]. Необходимо определить время задержки зажигания хвойного

дерева при прохождении по его стволу электрического тока наземного грозового разряда и выявить пространственные эффекты рассматриваемого процесса. По этой причине целесообразным является моделирование зажигания древесины ствола хвойного дерева под действием грозового разряда в трехмерной постановке.

Цель исследования – математическое моделирование зажигания хвойного дерева электрическим током наземного грозового разряда в пространственной постановке с учетом основных факторов, и определение условий его зажигания. Для описания моделируемого процесса принята следующая физическая модель. В фиксированный момент времени в ствол дерева ударяет грозовой разряд определенной полярности и продолжительности действия. Считается, что вольт-амперные характеристики разряда одинаковы для различных сечений ствола дерева. В результате протекания электрического тока в подкорковой зоне древесина разогревается за счет выделения Джоулем тепла [5, 6]. При дальнейшем нагреве происходит термическое разложение древесины с образованием газообразных продуктов пиролиза. Продукты пиролиза мгновенно поступают в область газовой фазы и смешиваются с окислителем. При определенных температуре и концентрациях реагентов происходит химическая реакция окисления. Критерии зажигания: 1) тепловой поток из зоны химической реакции превосходит тепловой поток из подкорковой зоны дерева; 2) температура газовой смеси достигает критического значения.

Процесс зажигания хвойного дерева наземным грозовым разрядом описывается системой трехмерных нестационарных нелинейных уравнений теплопроводности и диффузии с соответствующими начальными и граничными условиями. Для численной реализации использован конечно-разностный метод. Многомерные дифференциальные уравнения в частных производных решены локально-одномерным методом. Разностные аналоги одномерных уравнений теплопроводности и диффузии решены методом прогонки в сочетании с методом простой итерации [7].

Анализ результатов численного моделирования позволяет сделать вывод, что условия зажигания не всегда выполняются для реактивной древесины при одновременном их выполнении для обычной древесины. При параметрическом исследовании влияния напряжения грозового разряда установлено, что только при напряжении 110 кВ и выше наблюдается выполнение условий зажигания. Аналогичное варьирование силы тока наземного грозового разряда показало, что только при силе тока 30 кА и выше достигаются условия зажигания.

В результате действия рассматриваемого наземного грозового разряда ствол дерева в подкорковой зоне разогревается до повышенных температур и происходит пиролиз древесины. В области трещины при достижении определенной температуры газовой смеси и концентраций реагирующих компонент происходит их взаимодействие с выделением теплоты. Область реагирования находится на небольшом удалении от дна трещины и характеризуется пиком на кривой изменения температуры по радиусу ствола дерева.

Основные результаты:

- 1) В зоне реактивной древесины формируется поле пониженной температуры. Кроме того, поступление продуктов пиролиза из этой зоны осуществляется в меньшем количестве. Таким образом, наличие реактивной древесины должно снижать вероятность возникновения лесного пожара.
- 2) Разогрев древесины происходит в узкой подкорковой зоне. Это объясняет меньшее повреждение сосен по сравнению с лиственными деревьями, которые иногда разрывают изнутри.
- 3) Воспламенение хвойного дерева происходит в газовой фазе в области трещины. Именно здесь создаются условия для зажигания. Температура достигает критического значения, при котором при определенных концентрациях компоненты начинают реагировать.

- 4) Наличие коркового барьера в трещине толщиной даже в 1.5 мм снижает температуру в газовой фазе и воспламенения может не произойти.
- 5) Сколько-нибудь заметное разложение древесины и переход горючих компонент в газовую фазу происходит при временах воздействия рассматриваемого наземного грозового разряда более 0.3 с. Поэтому кратковременный разряд с указанными вольт-амперными характеристиками не приведет к зажиганию древесины ствола дерева, по крайней мере, по двум причинам. Во-первых, не достигается достаточная концентрация горючих компонент в газовой смеси. Во-вторых, прогрев самой смеси газов недостаточен.
- 6) Различия в толщине трещины в реальных условиях не оказывают существенного влияния на время задержки зажигания хвойного дерева.
- 7) Значения времени задержки зажигания, определенные по трехмерной модели, незначительно превосходят значение, получаемые при реализации двумерной постановки в приближении “идеальной” трещины. Это объясняется близостью трещины к ветви (именно такой вариант рассматривался в расчетах). Значения времени задержки зажигания в зависимости от вольт-амперных характеристик представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1 Времена задержки зажигания дерева в зависимости от напряжения разряда при силе тока $J=23.5$ кА

Напряжение, U, кВ	Время задержки зажигания, $t^*,$ с
1 – 85	Зажигания не происходит
90	0.516
95	0.486
100	0.463
105	0.441
110	0.423

Таблица 2 Время задержки зажигания ствола дерева в зависимости от силы тока при напряжении $U=100$ кВ.

Сила тока, J, кА	Время задержки зажигания, $t^*,$ с
1 – 20	Зажигания не происходит
23.5	0.463
30	0.366
35	0.317

Проведена верификация математической модели по известным экспериментальным данным по зажиганию древесины интенсивным тепловым потоком [8]. Компьютерная программа была адаптирована под геометрию физического эксперимента. На границе древесного массива ставились граничные условия второго рода с заданным значением лучистого теплового потока [8]. В ходе решения задачи тепломассопереноса в верхнем слое древесины и слое воздуха над древесиной были установлены теоретические значения времени задержки воспламенения. Сравнительный анализ полученных результатов показал хорошее согласование теоретических и экспериментальных данных.

Представлена обобщенная постановка задачи о зажигании хвойного дерева наземным грозовым разрядом. В результате вычислительных экспериментов установлено, что повышение размерности задачи не позволяет выявить новых физических эффектов по сравнению с серией двумерных и одномерных постановок. Однако эта постановка обобщает разработанные ранее подходы и позволяет рассматривать в совокупности весь спектр факторов пожарной опасности. Полученные результаты позволяют говорить о перспективах разработки модуля прогноза пожаров от гроз для системы мониторинга

лесопожарных ситуаций [9]. Разработка таких систем позволит снизить негативные последствия лесных пожаров [10]. На практике следует ориентироваться на применение многопроцессорных вычислительных систем и распараллеливание вычислительных операций. Известно, что время получения прогноза должно быть меньше, чем период индукции катастрофы. Именно использование параллельных вычислительных систем позволит получать прогнозную информацию в режиме, опережающем реальное время развития катастрофы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований. Грант № 16-41-700831.

Литература

1. Galanaki E., Kotroni V., Lagouvardos K., Argiriou A. A ten-year analysis of cloud-to-ground lightning activity over the Eastern Mediterranean region // Atmospheric Research. 2015. Vol. 166. P. 213 – 222.
2. Hu T., Zhou G. Drivers of lightning- and human-caused fire regimes in the Great Xing'an Mountains // Forest Ecology and Management. 2014. Vol. 329. P. 49 -58.
3. Soriano L.R., De Pablo F., Tomas C. Ten-year study of cloud-to-ground lightning activity in the Iberian Peninsula // Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics. 2005. Vol. 67. N 16. P. 1632 – 1639.
4. Babrauskas V. Ignition of wood: a review of the state of the art // Journal of Fire Protection Engineering. 2002. Vol. 12. P. 163-189.
5. Esau K. Anatomy Of Seed Plants. 2nd Ed. John Wiley & Sons Inc. 1977.
6. Haslach H.W. Jr Electromagnetism and Joule Heating // Maximum Dissipation Non-Equilibrium Thermodynamics and its Geometric Structure. Springer. 2010. P. 257 – 268.
7. Finite Difference Methods, Theory and Applications // 6th International Conference, FDM 2014, Lozenetz, Bulgaria, June 18-23, 2014, Revised Selected Papers. Lecture Notes in Computer Science / Eds. Dimov I., Farago I., Vulkov L. 2015. Vol. 9045. 434 P.
8. Kuznetsov V.T., Filkov A.I. Ignition of Various Wood Species by Radiant Energy // Combustion, Explosion, and Shock Waves. 2011. Vol. 47. P. 65 – 69.
9. Baranovskiy N.V., Yankovich E.P. Geoinformation Monitoring of Forest Fire Danger on the Basis of Remote Sensing Data of Surface by the Artificial Earth Satellite // Journal of Automation and Information Sciences. 2015. Vol. 47. N 8. P. 11 – 23.
10. Taylor S. W., Alexander M. E. Science, technology and human factors in fire danger rating: the Canadian experience // Int. J. Wildland Fire. 2006. V. 15, N 1. P. 121—135.

BARBOV A.V. THERMAL ANALYSIS OF PALLADIUM ADSORBENTS AS CATALYSTS FOR LIQUID-PHASE HYDROGENATION

Barbov A.V., Efremov E.V., Filippov D.V., Shepelev M.V.

Russia, Ivanovo, Ivanovo state university of chemistry and technology

E-mail: physchem@isuct.ru

The structure and physicochemical properties of palladium catalysts used in the processes of liquid phase hydrogenation have been studied by a group of methods - adsorption, calorimetry, thermogravimetry and temperature-programmed reduction. Samples of catalyst - palladium on supports with content the catalytically active metal between 2.5 and 10% (mass) were used in the work.

Specific surface area, average pore size and volume, heat of adsorption of hydrogen in aqueous solution of sodium hydroxide were determined. It is found that complex porous structure is typical for catalysts «Pd/C», whereas catalysts "Pd/C/Al₂O₃" are adsorbents with non-porous structure.

The results of the thermal analysis indicate that under linear heating of catalysts from 303 to 673 K mass change and thermal effects for all samples proceeded in stages in the temperature range 323 ÷ 523 K. It was found that there are three typical temperature regions for all catalysts, corresponding to observable mass loss of catalysts and thermal effects from thermal measurements. Hydrogen desorption was observed at temperatures from 423 to 453 K.

Characteristics of palladium adsorption capacity relative to hydrogen were determined by adsorption-calorimetric method. In this work, the inhomogeneity of the catalyst surface was characterized by the existence of three adsorbate forms on the palladium catalyst, distinguished primarily by the binding energy with the active centers of the catalytical metal surface. The thermodynamic characteristics of the hydrogen form, adsorbed on the catalyst Pd/C were calculated.

Supported metal concentration, nature of the carrier and acid-base characteristics of the catalytic systems have a significant influence on the physico-chemical properties of palladium catalysts.

Kinetic parameters of catalytic liquid-phase hydrogenation reactions depend on the physicochemical properties of the catalytically active metal and a support as well as the total amount of hydrogen in an adsorbed state. The catalyst can modify its structure and influence the state of adsorbed hydrogen in the processes of activation and the liquid phase hydrogenation.

Therefore, our task is a comprehensive study of catalytic systems based on palladium, deposited on various supports.

Supported palladium catalysts with metal content from 2.5% to 10% were used. The catalysts were prepared by precipitation of the transition metal from of palladium chloride solutions on the surface of supports and chemical reduction of metal ions by sodium formate. Activated carbon and pyrocarbon (2% weight) supported on γ-Al₂O₃ were used as catalyst supports.

Porous structure of adsorbents was studied by low-temperature nitrogen adsorption of the classical volumetric method on Beckman Coulter SA 3100 surface area and pore analyzer. The results allowed us to construct isotherms of adsorption and desorption, as well as the histogram of distribution of pore size. The structure parameters of the catalysts were calculated according to the isotherms of adsorption along the Langmuir theory, BET, TVFM and t-plot methods.

The results of the adsorbents porous structure studies are shown in Table 1. In table 1: V_{pores} – Total pore volume, S and S_{BET} – total surface area, calculated by Langmuir theory and BET theory respectively, S_{Pd} – area of palladium surface, S_{meso}, S_{micro}, and V_{micro} – surface area of mesopores, micropores and volume of micropores respectively.

Processes that occur during heating of supported palladium catalysts were studied using thermal analysis methods, specifically by thermogravimetry, differential scanning calorimetry and temperature-programmed reduction.

Thermal gravimetric (TGA) measurements were conducted using a NETZSCH TG 209F1 Iris at a heating rate 10 deg/min up to 673K. The accuracy of sample mass measurement was ± 0.0001 mg. The DSC curves were recorded using a NETZSCH DSC 204F1 Phoenix at a heating rate 10 K/min, in the temperature range of 303–623°C. The accuracy of measurement was ± 0.01 mW. Thermal programmed reduction (TPR) measurements were conducted using an AutoChem 2950 HP system at a heating rate 10 deg/min from 223 to 473 K. Individual experiments have ranged masses of catalyst samples and regimes of temperature stops. Studies were carried out in a

stream of argon-hydrogen mixture with a hydrogen content of 10% (weight) for eliminating possible samples oxidation. Flow of the gas mixture was 100 cm³/min.

Table 1. The porous structure of palladium adsorbents

Catalysts	V _{pores} , cm ³ /g	S, m ² /g	S _{BET} , m ² /g	d _{hop} , nm	S _{Pd} , m ² /g	t-plot		
						S _{meso} , m ² /g	S _{micro} , m ² /g	V _{micro} , cm ³ /g
10%Pd/C	0.326	656.7	606.7	1.29	3.119	279.1	327.5	0.143
7.5%Pd/C	0.404	734.4	710.0	1.36	2.506	407.1	302.1	0.130
5%Pd/C	0.437	757.6	757.6	1.36	1.96	425.1	315.5	0.134
2.5%Pd/C	0.428	818.8	752.2	1.36	-	335.6	416.6	0.183
0%Pd/C	0.416	822.8	754.8	-	-	334.3	416.9	0.184
7.5%Pd/2%C/Al ₂ O ₃	0.032	15.3	15.7	-	0.869	17.5	-	-
5%Pd/2%C/Al ₂ O ₃	0.031	14.6	14.5	-	0.802	21.5	-	-
0%Pd/2%C/Al ₂ O ₃	0.030	5.0	6.6	-	-	24.8	-	-

Figures 1-3 show exemplary results obtained during the thermal analysis of samples containing palladium supported on carbon, or the carbon/γ-Al₂O₃ supports.

The results of the thermal analysis indicate that at the linear heating of catalysts from 303 to 623 K mass changes and thermal effects for all the samples proceeded in stages in the temperature range of 323 ÷ 523 K.

It is found that there are three typical temperature regions for all catalysts that correspond to the catalysts mass loss and thermal effects observed in thermal measurements.

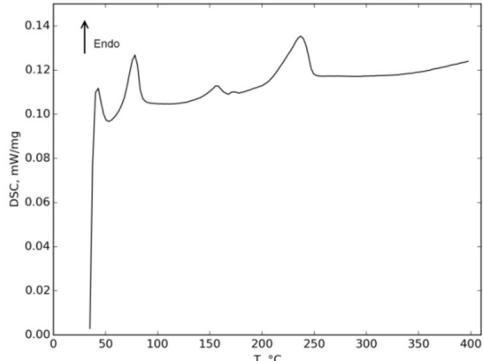


Fig. 1. DSC curve of 7.5% Pd/2% C/γ-Al₂O₃

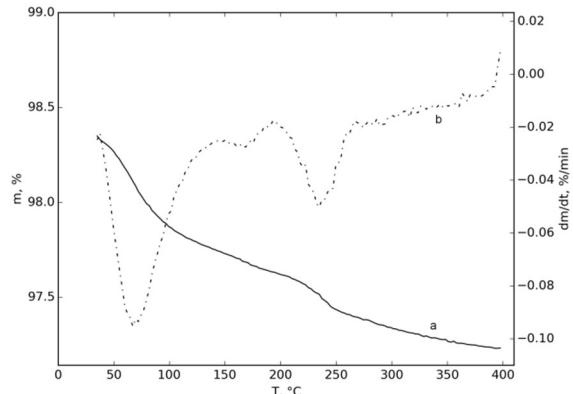


Fig. 2 Results of 7.5% Pd/2% C/γ-Al₂O₃ thermal gravimetric analysis: a – TG curve, b – DTG curve

The largest mass loss and strong endothermic effects up to 15 J/g observed in the region I with Tmax = 75 ÷ 100 C. First of all, these effects are associated with the processes taking place in the supports. These processes are occurred especially intensively on the catalysts supported on carbon.

Weak and diffuse peaks with sequential interleaved endo- and exo-effects are observed in the thermograms obtained by DSC in the region II in the temperature range 150 - 180 C. These effects indicate the changes taking place in the complex samples of catalyst. In our opinion, in this case there are processes of palladium recrystallization with hydrogen release and desorption. It is

found that the amount of thermodesorbed hydrogen increased with increasing concentration of palladium in the catalyst.

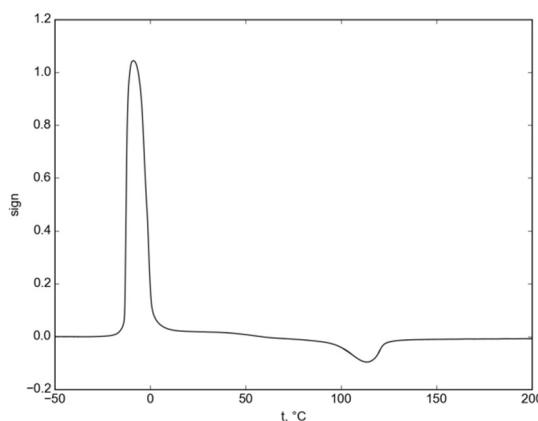


Fig. 3. TPR curve of 7.5% Pd/2% C/ γ -Al₂O₃

Temperature range 200 - 250 °C with T Max = 225 \div 235 °C corresponds to the region III. Changes of the mass and thermal effects in this region are due to the properties of the catalyst metal and carrier properties. According to the literature – this is region of desorption of adsorbed atomic hydrogen, which leads to endothermic effects. The processes of integration metal crystallites and crystallization of X-ray amorphous samples, changing of bounds between palladium and carriers, reducing the number of micro-defects in the crystalline structure are possible at the same time.

Characteristics of palladium adsorption capacity relative to hydrogen were determined by our adsorption-calorimetric method. This method allows determining the adsorption and, at certain partial pressure of adsorbate - the enthalpy of hydrogen adsorption $\Delta_{\text{ads}}H$ (H₂) at various degrees of filling metal surface Θ .

Data on dependences of hydrogen adsorption enthalpy on the degree of filling allowed calculating the characteristics of the individual forms of hydrogen – heat of adsorption $-\Delta_aH_i$, adsorption a_i , adsorption coefficients b_i and Gibbs free energy Δ_aG_i , according to the model of an ideal surface with discrete inhomogeneity. The results of other researches indicate 2-4 forms of hydrogen adsorbed on palladium catalysts. In this work, the inhomogeneity of the catalyst surface was characterized by the existence of three adsorbate forms on the palladium catalyst, distinguished primarily by the binding energy with the active centers of the catalytically metal surface. The adsorbed hydrogen could be located in molecular and atomic form.

It was found, that catalysts supported on activated carbon have complex porous structure, whereas catalysts supported on alumina with pyrolytic carbon represent adsorbents with nonporous structure. The samples are thermally stable; hydrogen desorption processes are possible under heating. Physico-chemical properties of palladium catalysts are influenced by the concentration of the metal, the nature of the carrier and acid-base characteristics of the catalytic system.

Table 2. Hydrogen adsorption of on 10% Pd/C in 0.01 mol/l aqueous solution of NaOH

Heat of hydrogen adsorption -Δ _{ads} H(H ₂), кДж/моль				Thermodynamic characteristics of hydrogen forms			
calorimetric		Θ	a cm ³ /g		1	2	3
experimental	calculated			-Δ _a H _i , kJ/mol	15	80	148
145,8	138	0.15	0,75	a _i , % cm ³ /g	76	8	16
65,3	63,52	0.35	1,75	a _i , cm ³ /g	3,8	0,3	0,9
46,1	43,61	0.58	2,90	b _i	800	20000	300000
16,9	18,49	0.78	3,90	-Δ _a G _i , kJ/mol	16,8	24,9	31,8

*-results obtained by Provorov D.A.

BELOKHVOSTOV V. STUDY OF CURING KINETICS OF CURING OF SINGLE-COMPONENT EPOXY RESIN WITH HIGH PHYSICAL-CHEMICAL PARAMETERS

V. Belokhvostov^{a)}, A. Kossov^{b)}, A. Suvorov^{a)}, A. Dalin^{c)}

a) - Russia, St. Petersburg, RSC "Applied chemistry", vbelohvostov@cis.pspb.ru

b) - Russia, St. Petersburg, ChemInform (CISO) Ltd, c) – Russia, St. Petersburg, Chimex Limited

Curing kinetics of single-component epoxy resin XT-725 with high physical-chemical parameters has been studied by DSC. Calorimetric data were the basis for creation of the mathematical (kinetic) model of the curing reaction. Then the kinetic model evaluated was applied for numerical simulation of thermal modes of curing focused on determination of time required to achieve 100% conversion.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОТВЕРЖДЕНИЯ ОДНОКОМПОНЕНТНОЙ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ С ВЫСОКИМИ ХИМИКО-ФИЗИЧЕСКИМИ ПОКАЗАТЕЛЯМИ

Белохвостов В.М. ,^{a)} Коссой А.А.,^{b)} Суворов А.В.,^{a)} Далин А.Р.^{c)}

a) - Россия, Санкт-Петербург, ФГУП «РНЦ «Прикладная химия», vbelohvostov@cis.pspb.ru

b) - Россия, СПб, ЗАО "Химинформ", c) – Россия, СПб, ЗАО "Химэкс Лимитед"

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследована кинетика отверждения (полимеризации) однокомпонентной эпоксидной смолы с высокими химико-физическими показателями марки XT-725. На основе полученных экспериментальных данных методом математического моделирования создана кинетическая модель реакции полимеризации эпоксидной смолы. Построенная кинетическая модель использована для расчётов времён достижения 100 % конверсии для различных температурных режимов проведения отверждения.

Исследование проводили с использованием автоматизированного калориметрического комплекса TG-DSC111 Setaram. Программное обеспечение – программы Эксперимент и TDPro. Исследование проводили в температурном диапазоне 40÷300°C в режиме линейного нагрева со скоростями 1, 2 и 3 °C/мин. Навески образца во всех опытах были близки и составляли (100 ± 10) мг. В ходе исследования было установлено, что полимеризация протекает в температурном диапазоне (90÷250)°C, имеет двухстадийный характер, сопровождается выделением тепла. На Рис. 1 представлена термограмма полимеризации, полученная на скорости нагрева 2°C/мин. Средние значение суммарного теплового эффекта полимеризации составляет Q = 330 Дж/г. Погрешность

измерения не превышает 5 %.

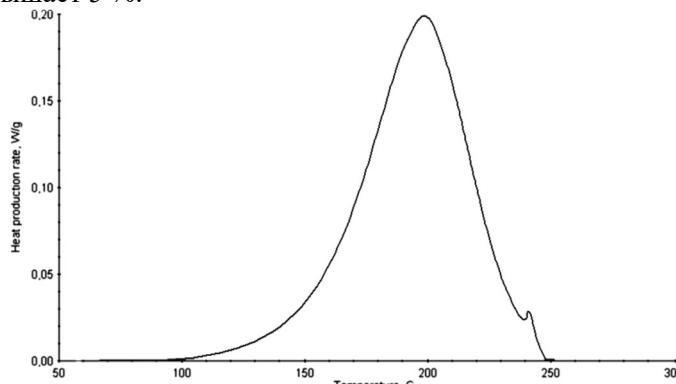


Рис.1 Скорость тепловыделения при полимеризации XT-725

Следует отметить, что второй пик, наблюдаемый при окончании полимеризации в районе температур (235÷245)°C, имеет очень небольшой тепловой эффект, поэтому для построения кинетического описания полимеризации он в расчет не принимался. Полученные экспериментальные кривые после процедуры первичной обработки экспортировали в программу кинетического анализа ForK.

Для построения кинетической модели использовался набор экспериментальных данных, полученных в условиях линейного нагрева со скоростями 1, 2 и 3°C/мин. Характер кривых скоростей тепловыделения, а также проведённый линейно-изотермический опыт позволяют утверждать, что полимеризация протекает с самоускорением, поэтому для описания полимеризации был выбран класс автокатализитических моделей. Отметим, что автокатализитический механизм характерен для отверждения эпоксидных смол под действием отвердителей. Очевидно, что процесс отверждения смолы происходит в результате взаимодействия аминной части одной молекулы с эпоксидной частью другой.

В ходе кинетического анализа установлено, что моделью, хорошо описывающей полимеризацию, является модель обобщённого автокатализа:

$$\begin{aligned} \left(d\alpha / dt \right) &= K_0 * e^{-E/RT} (1 - \alpha)^{n/1} (z + \alpha^{n/2}) \\ z &= z_0 * e^{-Ez/RT} \\ dQ / dt &= Q_\infty * (d\alpha / dt) \end{aligned} \quad (1)$$

где: K_0 – предэкспоненциальный множитель [с^{-1}],

E – энергия активации [кДж/моль];

R – универсальная газовая постоянная [$\text{Дж}^*\text{К}^{-1}\text{моль}^{-1}$];

T - температура [К]; t – время [мин];

dQ/dt – скорость тепловыделения [кДж*кг⁻¹*с⁻¹];

Q_∞ - теплота разложения (тепловой эффект стадии) [кДж*кг⁻¹];

α - глубина превращения;

n – порядок реакции;

z – параметр автокатализа;

z_0 - предэкспоненциальный множитель;

Ez – эффективная энергия активации, описывающая зависимость параметра z от температуры [кДж*моль⁻¹].

Выражение (1) – уравнение теплового отклика.

Значения найденных кинетических параметров представлены в табл. 1.

Таблица 1.

Параметр	Размерность	Значение
K_0	с-1	$1.5 * 10^4$
E	кДж/моль	62.3
n11	-	1.3
n12	-	0.9
Z_0		1.8
Ez	кДж/моль	6.3
Q	кДж/кг	330

Степень соответствия расчетных и экспериментальных кривых иллюстрируется Рис. 2 и 3. На рисунках расчетные кривые отображены непрерывной линией, а экспериментальные – отдельными точками.

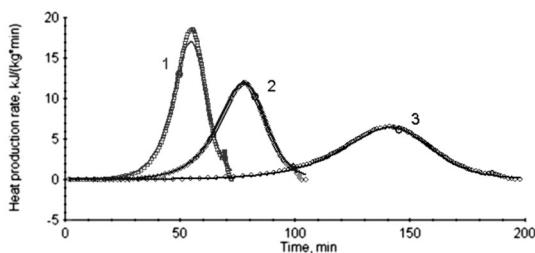


Рис. 2. Кривые скорости тепловыделения
1 - 3 °C/мин, 2 - 2 °C/мин, 3 - 0.5 °C/мин

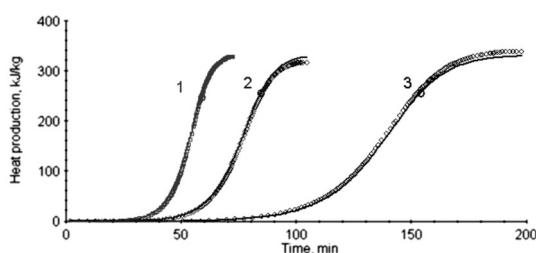


Рис. 3. Кривые тепловыделения,
1 - 3°C/мин, 2 - 2°C/мин, 3 - 0.5°C/мин

На основании построенной кинетики рассчитаны времена достижения 100% конверсии полимеризации для различных режимов проведения полимеризации. В табл. 2 представлены значения времени достижения 100%-ной конверсии после выхода на последнюю ступень полимеризации. Расчет произведен в приближении реактора идеального смешения (отсутствие профилей температуры и конверсии в объеме вещества).

Таблица 2. Значения времён достижения 100 %-ной конверсии

Режим	1	2	3	4
Время, мин	710	515	155	135

Режимы отверждения XT-725, для которых выполнялся расчет:

- №1 – Нагрев от 50°C со скоростью 2°C/мин до 120°C, выдержка 2 ч, нагрев со скоростью 2°C/мин до 140°C, выдержка 3 ч, нагрев со скоростью 2°C/мин до 160°C, выдержка до конверсии 100%.
- №2 – Нагрев от 50°C со скоростью 2°C/мин до 130°C, выдержка 1 ч, затем нагрев со скоростью 1°C /мин до 170°C, выдержка до конверсии 100 %.
- №3 – Нагрев от 50°C со скоростью 1°C /мин до 200°C, выдержка до конверсии 100 %.
- №4 – Нагрев от 50°C со скоростью 2°C/мин до 120°C, выдержка 2 ч, нагрев со скоростью 2°C/мин до 160°C, выдержка 2 ч, нагрев со скоростью 2°C/мин до 200°C, выдержка до конверсии 100 %.

Следует подчеркнуть, что использованная упрощенная модель может давать неадекватные результаты, так как система является очень вязкой и низкотеплопроводной, поэтому можно ожидать возникновения существенной температурной неоднородности. Для проверки этой гипотезы выполнено моделирование режимов полимеризации с учетом

неравномерности температур. Моделировались круглая пластина диаметром 10 см и толщиной 3 мм и цилиндр того же диаметра длиной 30 см. Теплообмен с термостатом описывался коэффициентом теплопередачи 10 Вт/м, теплофизические свойства смолы: $C_p=1.1$ Дж/г/К; плотность 1.2 г/см, коэффициент теплопроводности – 0.18 Вт/м/К.

Как следует из Рис. 4, в начале 2-го участка даже для тонкой пластины возникает перегрев на ~15 С. Моделирование показывает, что зоны с максимальной температурой локализованы вблизи боковой поверхности пластины.

При отверждении цилиндрического изделия вблизи торцов цилиндра возникают горячие очаги, в которых температура достигает ~380 С (Рис. 5). При такой температуре происходит интенсивное разложение смолы, поэтому такой режим неприемлем.

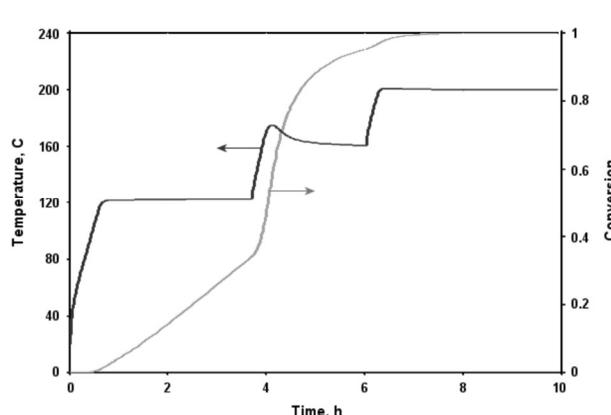


Рис. 4 Изменение максимальной температуры в пластине для режима №1

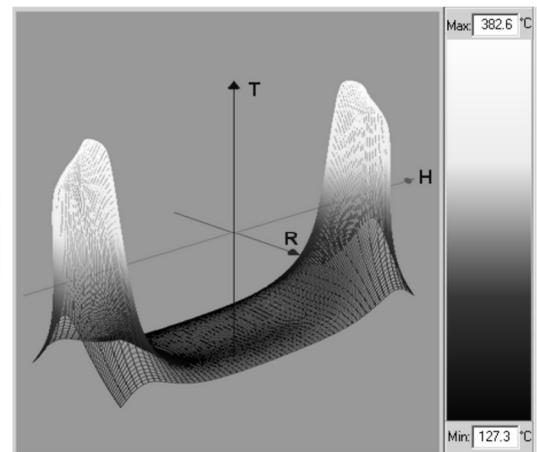


Рис. 5. Распределение температур в осевом сечении цилиндра для режима №1 на 2 участке

Приведенные данные убедительно показывают, что необходим детальный анализ поведения полимеризуемых изделий для обеспечения как требуемого качества готовых изделий, так и для обеспечения безопасности стадии полимеризации.

При выполнении работы использовалось программное обеспечение TSS (CISP Ltd.) в составе TDPro – для обработки экспериментальных данных, ForK – для создания кинетической модели и моделирования полимеризации в приближении реактора идеального перемешивания, и ThermEx – для моделирования режимов полимеризации с учетом неравномерности температур.

BORODINA K.A. THERMAL ANALYSIS OF REACTION PRODUCING KX TiO₂

K.A. Borodina, S.A. Sorokina, N.N. Blinova, M.P. Boronenko, P.Yu. Gulyaev

Russian Federation, Khanty-Mansiysk, Ugra State University, m_boronenko@ugrasu.ru

Properties of biofunctional nanoparticles define thermophysical parameters of self-propagating high-temperature synthesis. An optoelectronic measuring system was used for controlling thermal and structural parameters of the synthesis. The method of thermal analysis allowed to establish the possibility two scenarios of reaction proceeding. In reactions with a fast onset (5 cm/s) and temperature gradients of the order of 2×10^6 K/s, phase formation occurs in thin films.

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕАКЦИИ ПОЛУЧЕНИЯ КХ ТІО₂

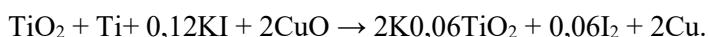
К.А. Бородина, С.А. Сорокина, Н.Н. Блинова, М.П. Бороненко, П.Ю. Гуляев

Россия, г. Ханты-Мансийск, Югорский государственный университет,
m_boronenko@ugrasu.ru

Свойства биофункциональных наночастиц определяют теплофизические параметры этапа самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Для контроля тепловых и структурных параметров СВ-синтеза использовалась оптоэлектронная измерительная система на базе высокоскоростной видеокамеры. Метод термического анализа позволил установить возможность двух сценариев протекания реакции. В реакции с быстрым началом (5 см/с) и градиентами температур порядка 2×10⁶ К/с фазообразование протекает в тонких пленках.

Уникальное сочетание оптических, магнитных свойств и низкой токсичности делают биофункциональные наночастицы весьма перспективными для применения в лазерной медицине. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) - один из этапов получения оксидных бронз, обладающих аномально высоким фототермальным эффектом [1]. Известно, что скорость и температура твердопламенного горения определяют свойства конечного продукта. Однако закон, устанавливающий четкую зависимость конечного результата от теплофизических параметров реакции, и не установлен. Т.о. актуально изучение изменений свойств материалов в зависимости от температурных условий реакции. В работе представлены первые результаты по исследованию взаимосвязи процессов фазообразования в реакции KХТІО₂ и динамики температурных полей.

Этап получения оксидных бронз с заданными аномально высокими фототермальными свойствами проходит методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). На рисунке 1 (б) представлена последовательность кадров процесса горения СВС. Получение бронз протекает в соответствии с уравнением реакции:



Реакция проходила в режиме горения в присутствии металлического титана, оксида меди (II) и иодида калия. Металлический титан окисляется до оксида, выделяя энергию, которая провоцирует протекание реакции внедрения калия в структуру оксида титана и частичного восстановления титана в структуре сложного оксида.

Для выяснения условий синтеза, при которых свойства продуктов реакции соответствуют заданным, необходим контроль теплофизических параметров СВС. Ввиду скоротечности и высокой температуры исследуемых процессов в настоящей работе использовалась система оптического контроля, представленная на рисунке 1 (а) [2, 3].

Высокоскоростной микропирометрический комплекс наносекундного разрешения включает модуль сбора данных – высокоскоростную камеру «ВидеоСпринт», модуль обработки данных – свободно распространяемую программу ImageJ. Для термического анализа процессов фазообразования использовался метод высокоскоростной яркостной микропирометрии.

Как известно, гетерогенные реакции идут на поверхности раздела фаз. Приняв толщину границы постоянной, о скорости химической реакции можно судить по быстроте увеличения ее протяженности. В течение реакции самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) распад и образование фаз протекает при определенных температурах. Поэтому скорость реакции СВС оценивалась по динамике линейного размера активной области в изображениях видеоряда.

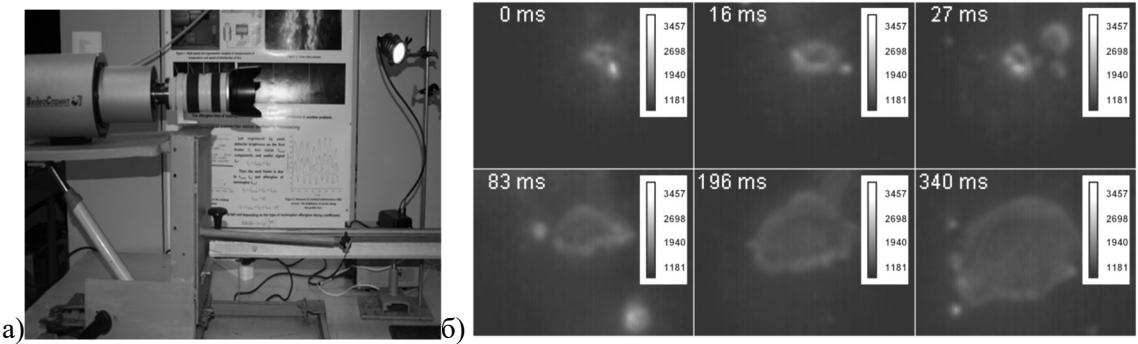


Рисунок 1. а) Микропиromетрический комплекс наносекундного разрешения для исследования скорости и температуры СВС; б) СВ-синтез K_xTiO_2 : рост области фазообразования.

Несмотря на одинаковое стехиометрическое соотношение компонентов шихты, реакция протекала по-разному. В первом случае, наблюдался относительно медленный рост активной области округлой формы, ее деление на 2 части. Далее происходил рост одной из частей, выброс капель продуктов реакции из второй части, появление новых очагов горения. Исследование поля температур при таком развитии событий позволило выделить кольцевой слой, отделяющий непрореагированную область от реакционной зоны. Причем кольцевая область сохраняет более высокую среднюю яркостную температуру (около 2000°C), чем внутренняя часть очага в течение продолжительного времени. Температурный анализ кольцевой области показал наличие циркуляции теплового потока по кольцевому слою. Результаты измерений температуры вдоль кольцевой линии и динамика ее линейного размера представлены на рисунке 2 (а); На 27 мс происходит выделение из реакционной зоны готового побочного продукта реакции, что сопровождается выбросом жидкой фазы восстановленной меди и небольшим колебанием температуры. Оставшаяся часть очага подобна исходной, быстро восстанавливает размеры и температуру.

Во втором случае на первом этапе наблюдался быстрое распространение фронта горения по верхней части шихты (около 5мс). Хронографический анализ первого этапа представлен на рисунке 2 (б). На втором этапе наблюдается активный процесс химических превращений, похожий на кипение. При этом можно выделить тонкий слой, отделяющий внутреннюю часть образца от внешней среды. Фазообразование в тонком слое длится порядка 0,7с и заканчивается его сдуванием с поверхности образца и формирования из него капли продуктов реакции. В проведенных экспериментах зафиксированы случаи образования прозрачной для излучения оптического диапазона фазы восстановленной меди. На кадрах видно, что через верхний слой поверхности, из которого впоследствии формируется капля, видны нижние слои. Известно, что металлы прозрачны в тонких пленках, поэтому наблюдаемое формирование данной фазы происходит в тонкой пленке. На рисунке 3(а) представлена серия кадров, на которых запечатлен конечный этап формирования капли прозрачной фазы вещества, момент отрыва от поверхности и полет над областью реакции. В процессе полета через каплю можно наблюдать ослабленное излучение объектов поверхности шихты.

Необходимо отметить, что после срыва тонкой пленки поверхность реакции представляет собой картину, описываемую в первом случае. Зафиксированы также упругие деформации в момент падения капли. Среди остывших капель прозрачная фаза отсутствовала, из чего следует исчезновение этого свойства с течением времени. Остывшая

капля представляет собой полую медную частицу с пористой поверхностью. Полость (диаметром порядка 1 мм) содержит игольчатые включения из калий-титановой оксидной бронзы. Изображение застывшей капли и изображение полости с игольчатыми включениями калий-титановой оксидной бронзы, полученное на микроскопе CoolingTech, представлены на рисунке 3 (б).

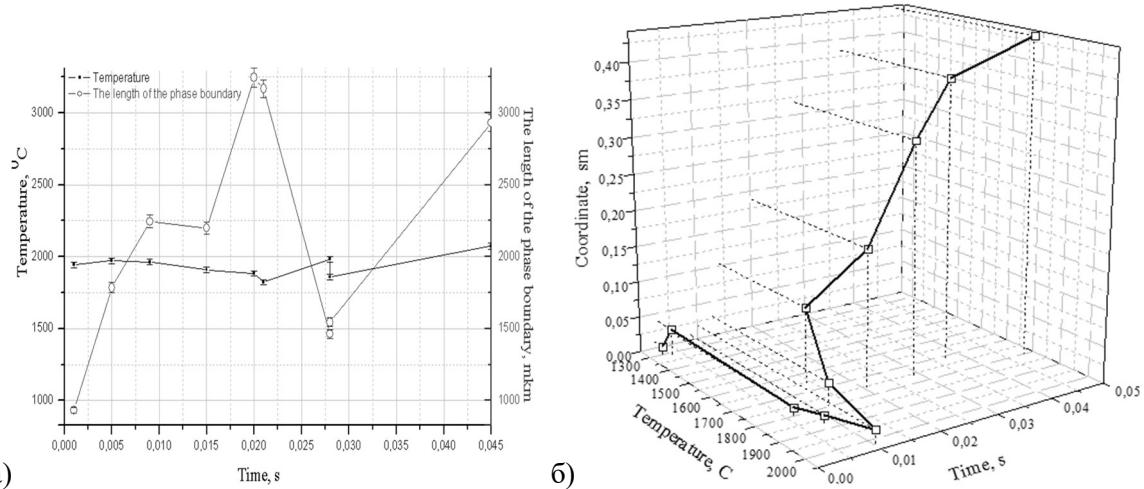


Рисунок 2. а) Динамика размеров граничной области и ее яркостной температуры; б)
Формирование жидкой прозрачной фазы восстановленной меди

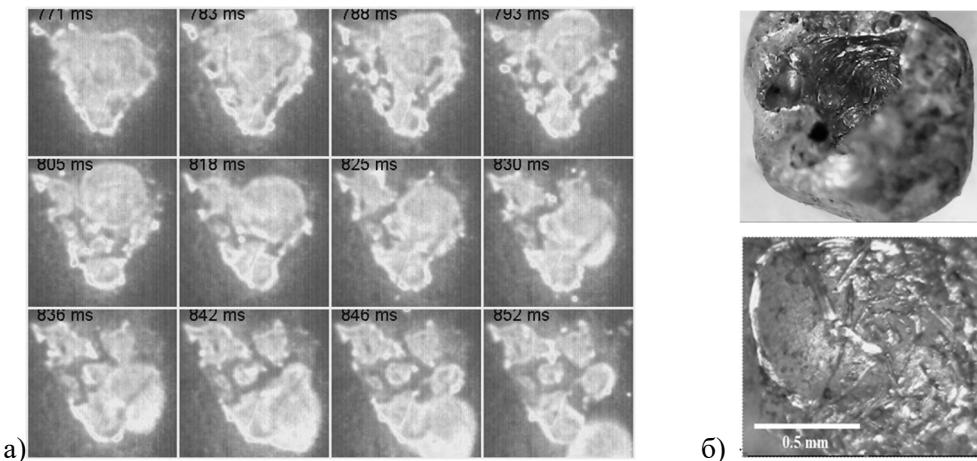


Рисунок 3. а) Формирование жидкой прозрачной фазы восстановленной меди; б)
Застывшая капля восстановленной меди и изображение полученное на микроскопе
CoolingTech полости с игольчатыми включениями калий-титановой оксидной бронзы.

Исследования кинетики реакции горения СВС КХТІО₂ методом термического анализа позволили установить возможность протекания реакции по двум сценариям. Медленная реакция, с периодическим выделением продуктов реакции, и реакции с быстрым началом (5 см/с) и градиентами температур порядка 2×10^6 К/с. В реакциях второго типа:

- Имеет место формирование фаз калий-титановой оксидной бронзы в тонких пленках;
- Встречается короткоживущая прозрачная для излучений оптического диапазона фаза восстановленной меди с включениями калий-титановой оксидной бронзы.
- Время жизни прозрачности фазы ограничено процессом остывания.

Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 15-42-00106.

- Gulyaev P., Kotvanova M., Sobol E., Omelchenko A. SHT-synthesis and application of biofunctional nanoparticals used high photo-thermal effect for laser heating of biotissues. 23th International Conference on Advanced Laser Applications ALT'15 Poster: Book of abstracts.- Faro, Portugal. September 7-11, 2015.- p. 46.
- Boronenko M P, Gulyaev P Yu, Seregin A E, Poluhina K G 2015 Journal of Physics Conference Series 643 012028
- Boronenko M P, Gulyaev P Yu, Seregin A E, Bebiya A G 2015 IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 93 012021

EVGRAFOV O.V. DISCRETE DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS OF THE HEATING KINETICS LIMESTONE MIXED

Evgrafov O.V., Doroshko G.P.

Russia, Samara, SGASU, evgrafov-av@yandex.ru

The solution of practical task of formation of the mixed composition for firing in a restricted mode involved the determination of mixing parameters from data on thermal processes in the grains of the mixture for subsequent changes in the composition and size. The general character of the temperature curve of the mixture is defined calorimetrically; the internal temperature distribution obtained by the method of discrete scanning, DTA shows the transitions of heat in a single stream. Corrections on the inertia in a mixture with varying composition and grain size determined by specially designed by the breakdown of the kinetic curves.

ДИСКРЕТНЫЙ И ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КИНЕТИКИ НАГРЕВА ИЗВЕСТНИКОВ СМЕШАННОГО СОСТАВА

Евграфов А.В., Дорошко Г.П.

Россия, г. Самара, СГАСУ, evgrafov-av@yandex.ru

Решение прикладной задачи образования смешанных составов для обжига при ограниченном режиме связано с определением параметров смешивания по данным о тепловых процессах в зернах смеси для последующего изменения состава и размера. Общий характер кривых нагрева смеси определен калориметрически, распределения внутренней температуры получены методом дискретного сканирования, ДТА показывает переходы тепла в едином потоке. Поправки на инерцию в смеси с изменяющимся составом и размером зёрен определены специально выполненной разбивкой кинетических кривых.

Метод регулярного теплового режима применяют для анализа тепловых процессов в многокомпонентных и неоднородных массах. С помощью калориметров получают кинетические кривые нагрева-охлаждения. Однако инерция вещества делает их гладкими и поэтому по ним сложно исследовать влияние каждого из компонентов. Если задавать

внешнее воздействие по методу изо температурного дискретного сканирования (ИДС), когда температура и время в печи строго фиксированы, то появляются дополнительные данные, позволяющие выполнить разбивку непрерывных линий нагрева-охлаждения и точно определить параметры характерных точек [1, 2, 3, 4].

Полученные ИДС-кривые распределения температуры в массах показывают влияние состава и размера зёрен. Серия измерений для компонентов, содержащих отдельно SiO_2 CaO , MgO , Fe_2O_3 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, проведена при постоянных температуре и времени. Последующее ДТА для них позволяет определять процессы в неохваченных температурных промежутках, а также оценивать соответствие внешней постоянной температуры среды и достигнутого в веществе равновесного изо температурного состояния. На рисунке 1 показана серия кривых для одного вещества. Вертикальная ось представлена с периодической разбивкой и по позиции совпадает с приращением температуры по ДТА, дополнительное обстоятельство при обработке данных термографа.

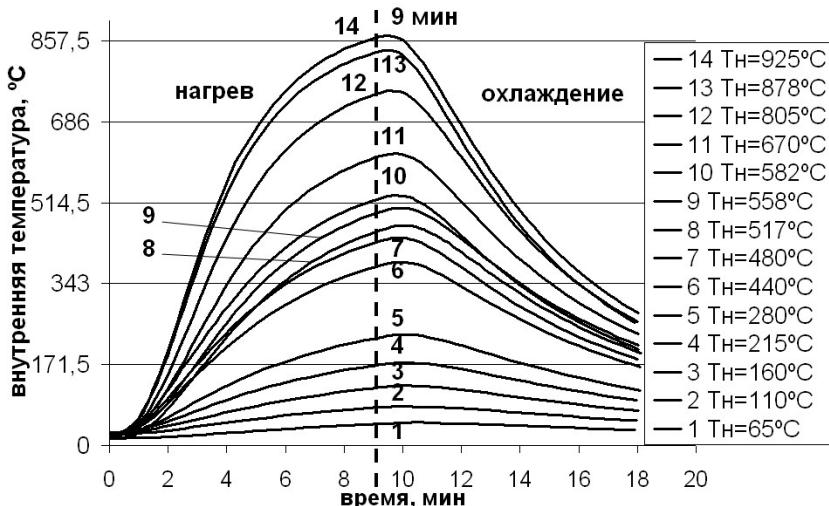


Рисунок 1 – Кинетические кривые SiO_2 фракции 0÷0,14 мм

Обработка экспериментальных данных выполнена построением зависимостей по разностям максимальных значений внешней и внутренней температур. На следующем этапе обработки кинетическая кривая была разбита на шесть участков полученными дополнительно пятью точками (рисунок 2). Участок 0-1 – прогрев, характеризуется термическим сопротивлением. Участок 1-2 характеризуется ростом скорости до максимальной; 2-3 – установившийся нагрев, внутренняя температура в материале приближается к внешней, снижается скорость нагрева; 3-4 – участок охлаждения, характеризуется продолжением роста внутренней температуры за счет инерции материала; 4-5 – участок сопротивления охлаждению; 5 – установившийся режим охлаждения и снижение скорости охлаждения материала.

Условия выбора точек были следующими.

1-я точка принята как значение, полученное на пересечении касательных: горизонтальной – к началу отсчета и наклонной к точке 2 по координате времени (фрагмент к рисунку 2).

Точки 2 и 5 соответствуют экстремумам на графике первой производной с измененным шагом [3,4]. Если в области экстремума находятся несколько равных значений, то использовано следующее условие: за точку экстремума взята та из них, после которой первым изменяется знак второй производной. В случае, когда в экстремуме одна

точка, знак второй производной зависит от параметров участков до и после этой точки, что задается экспериментом (интервал снятия замеров). Смену знака второй производной в данном случае нельзя использовать в качестве условия, хотя в этой области знак меняется, но не обязательно в данной точке.

3-я точка – задаётся условием эксперимента. Время выдержки, ближайшее значение к моменту окончания нагрева материала, $\tau \leq 9$ мин. Материал выведен из-под контрольного действия (нагрева). Заканчивается несобственная стадия процесса.

4-я точка соответствует экстремуму на графике внутренней температуры. Тепловая инерция зафиксирована как продолжение подъема температуры после снятия тепловой нагрузки. Точно определяется экспериментально. Параметры инерции (температура, время) приняты для исследования влияния размера зерен и состава вещества.

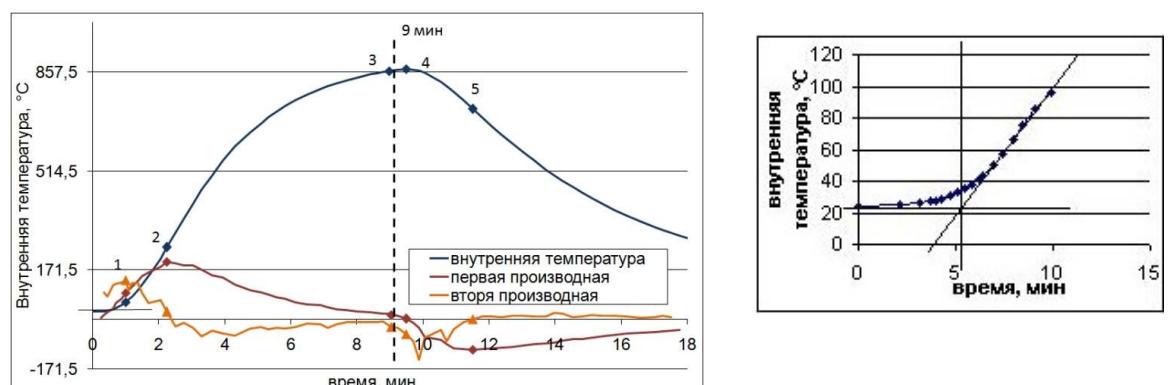


Рисунок 2 – Разбивка кинетической кривой характеристическими точками

Разработанный метод позволяет получать кривые, по которым вполне определимы траектории обжига каждого зерна. Совмещение полученных данных для зерен разного состава и размера, отражает развертку общего процесса прогрева поликомпонентных масс.

Практическая значимость заключается в определении критериев смещивания и оптимизации по размеру и составу зёрен при образовании потока смешанного состава для ограниченного режима, установленного на действующем производственном оборудовании.

1. Введение в температурный анализ свойств материалов / Г. П. Дорошко; СамГАСУ. Самара, 2007. – 396 с.
2. Принцип совмещения обжига зернистых смесей: Монография / Г. П. Дорошко; СамГАСУ. Самара, 2004. – 104 с.
3. Евграфов А. В. Определение характеристических точек “кинетических кривых” для расчета тепловых свойств материалов // Строительный вестник Российской инженерной академии: Труды секции “Строительство” Российской инженерной академии. Выпуск 6. Изд-во Российской инженерной академии. – М., 2005. С. 163-164.
4. Евграфов А. В., Дорошко Г. П. Совершенствование технологии обжига известняков смешанного состава по методу цифровых ИДС // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. 2006. №2. С. 66-68.

**FEDOROV V.E. THERMAL DECOMPOSITION OF $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$; THE EVIDENT
DEPENDENCE OF THE CHEMICAL TRANSFORMATION ON THE HEATING RATE**

Fedorov V.E.^{1,2}, Logvinenko V.A.^{1,2}, Ledneva A.Yu.¹

¹Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,
Russia. ²Novosibirsk State University, Russia

fed@niic.nsc.ru

Thermal decomposition of the complex compound $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ was studied under linear heating in the helium flow. It is shown that the steps of the thermal decomposition reaction depend on the selected heating rate. The first intermediate phases are MoS_3 (3 K min^{-1}), MoS_2 (20 K min^{-1}), Mo_6S_8 (40 K min^{-1}). These data can be explained by the realization of the Ostwald's step rule. The kinetics of the thermal decomposition reaction $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4 \rightarrow \text{MoS}_3 + 2 \text{ NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{S}\uparrow$ were studied.

**ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$; ЯВНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ
ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ОТ СКОРОСТИ НАГРЕВА**

Федоров В.Е., Логвиненко В.А., Леднева А.Ю.

¹Россия, Новосибирск, Институт неорганической химии имени А.В. Николаева СО РАН

²Россия, Новосибирск, Новосибирский Государственный Университет

fed@niic.nsc.ru

Изучено термическое разложение комплексного соединения $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ при линейном нагреве в атмосфере гелия. Показано, что ступени разложения зависят от выбранной скорости нагрева образцов. Первыми промежуточными фазами являются MoS_3 (3 К мин^{-1}), MoS_2 (20 К мин^{-1}), Mo_6S_8 (40 К мин^{-1}). Такой характер разложения может быть объяснен реализацией закона Оствальда. Изучена кинетика процесса разложения $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4 \rightarrow \text{MoS}_3 + 2 \text{ NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{S}\uparrow$

One of the typical representatives of layered compounds is a molybdenum disulfide; currently it is intensively studied as an alternative 2D matrix. It is known that the properties of given compound may depend significantly on the method of preparation and the nature of the precursor selected.

Molybdenum disulphide MoS_2 can be synthesized by various methods, among which the processes permitting to obtain nanosized powder samples are of special interest. One of such approaches is the method of low-temperature decomposition of ammonium thiomolybdate. This work is undertaken in order to obtain detailed information on the decomposition of ammonium tetrathiomolybdate, the chemical compound with the formula $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$.

According to literature data, the thermal decomposition of $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ (in the temperature interval 420–550 K) leads to molybdenum trisulfide, ammonia and hydrogen sulphide:



MoS_3 then decomposes again to molybdenum disulphide in a broad temperature range from 300 °C to 820°C:



Dark red crystals of ammonium tetrathiomolybdate $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ were obtained by treating of $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{34} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ with ammonia solution under H_2S flow. EDS: Mo : S = 1 : 3.55. X-ray powder diffraction (XRD) patterns were collected with a Philips PW 1830/1710 automated diffractometer (Cu K α radiation, graphite monochromator, silicon plate as an external standard) in a range of 2θ 5 – 80° with step 0.05° and acquisition time 1 sec. XRD powder pattern is in good

correlation with calculated one for $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ and does not contain peaks corresponding to $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_2\text{O}_2$ phase.

TG measurements were carried out on a Netzsch thermal analyser TG 209 F1. The experiments were performed under a helium flow ($60 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) at heating rates of 3, 5, 10, 20 and 40 K min^{-1} ; the corundum sample holder was used; the sample mass was kept $\approx 5.0 \text{ mg}$.

Thermogravimetric data were processed with the computer program Netzsch Thermokinetics 2 (Version 2004.05). A special program module, "Model-free" (the Friedman method), allows one to process multiple thermogravimetric curves obtained with different heating rates and calculate the activation energy without preliminary information about the kinetic topochemical equation.

The same set of experimental data was used to search for the corresponding topochemical equation (the selection was made from 16 equations: chemical reaction at the interface, nucleation and diffusion). This calculation was made by the improved differential procedure of Borchardt–Daniels within the multiple linear regression approach. The Fisher-test was used to search for the best kinetic description and for statistical control of the obtained equation. The special program of nonlinear regression is useful in searching for a full set of kinetic parameters for multi-stage processes.

Ammonium tetrathiomolybdate transforms in concordance with the simple decomposition reaction to the molybdenum trisulfide at 400–480 K:



only under low (3 K min^{-1}) heating rate (Fig. 1, curve 1); the increase of the heating rate (to 20 and 40 K min^{-1}) results in the change of the chemical steps in the thermal decomposition reactions:

At the heating rate 3 K min^{-1} (Fig. 1, curve 1):

$(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4 \rightarrow \text{MoS}_3 + 2\text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{S}\uparrow$, the calculated mass loss is 26.2%, found mass loss is 26.3%.

$\text{MoS}_3 \rightarrow \text{MoS}_2 + \text{S}\uparrow$, the full calculated mass loss (from $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ to MoS_2) is 38.5%, found mass loss is 39.1%.

At the heating rate 20 K min^{-1} (Fig. 1, curve 2):

$(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4 \rightarrow \text{MoS}_2 + 2\text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{S}\uparrow + \text{S}\uparrow$, the calculated mass loss is 38.5%, found mass loss is 39.2%

$\text{MoS}_2 \rightarrow 1/6\text{Mo}_6\text{S}_8 + 2/3\text{S}\uparrow$, the full calculated mass loss is 46.7%, found mass loss is 48.3% (Mo_2S_3 may be the real formed phase).

At a heating rate of 40 K min^{-1} (Fig. 1, curve 3):

$(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4 \rightarrow 1/6 \text{Mo}_6\text{S}_8 + 2\text{NH}_3\uparrow + \text{H}_2\text{S}\uparrow + 5/3 \text{S}\uparrow$, the calculated mass loss is 46.7%, found mass loss is 47.2%; (Mo_2S_3 may be the real formed phase).

Although the decomposition steps at the high heating rates (for the transformation to molybdenum disulphide, molybdenum sesquisulphide) do not conform exactly to calculated mass loss, the tendency of the chemical reaction change is absolutely clear.

It turned out that the different phases are stabilized at the same temperature interval (Fig. 1):

500–610 K: MoS_3 (3 K min^{-1}), or MoS_2 (20 K min^{-1}), or Mo_6S_8 (40 K min^{-1});

700–780 K: MoS_2 (3 K min^{-1}), or Mo_6S_8 (20 K min^{-1}).

When obtained at the different heating rates that both MoS_3 , and MoS_2 , and Mo_6S_8 (Mo_2S_3) decompose absolutely at the same temperature interval (640–780 K) but form different compounds: MoS_2 , Mo_6S_8 (Mo_2S_3). The increase of the heating rate from 3 K min^{-1} to 20 and 40 K min^{-1} shifts the decomposition temperature interval on 20–25 centigrade (Fig. 1). The thermal decomposition reaction occurs under the nonequilibrium conditions; this results in the change of the intermediate phases.

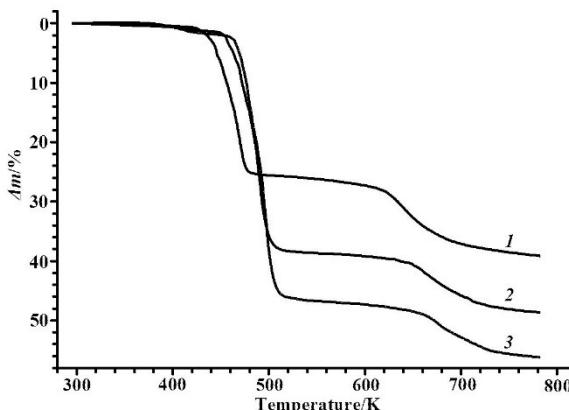


Fig. 1. Thermal decomposition of $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$. The heating rates were 3 (1), 20 (2) and 40 (3) K min^{-1} .

The dependence “mass loss – temperature” is presented

The dependency of the decomposition reaction on the heating rate (Fig.1) exhibits for used heating rates (Fig. 2); it complicates the kinetic calculations. The activation energy is variable in compliance with the Friedman method, therefore the decomposition process is the multi-stage reaction. The used computer program enables estimation of the contribution of each stage (as Δm portion) after the nonlinear regression calculation. We calculated the kinetic parameters for different two-stage equation combinations ($\text{An}-\text{An}$, $\text{An}-\text{Fn}$, $\text{Fn}-\text{An}$, $\text{F1}-\text{An}$): the thermal decomposition includes the first greater mass loss part (87.9–97.8%) and the second small one (2.2–12.1%). The two-stage kinetic description and single-stage equations are indistinguishable (by the comparison of $F_{\text{exp(n)}}$).

Therefore in compliance with the well-known recommendations we consider the decomposition process as the single-stage reaction. Two best descriptions (order reaction Fn or Avramy–Erofeev equations, Fig. 2):

$$\text{A} \rightarrow \text{B. Fn. } f(\alpha) = (1-\alpha)^{1.3}. E = 171 \pm 3 \text{ kJ mol}^{-1}, \lg A = 17.0 \pm 0.4. \text{ Corr. coeff.} = 0.998919.$$

$$\text{A} \rightarrow \text{B. An. } f(\alpha) = (1-\alpha) / [-\ln(1-\alpha)]^{0.19}. E = 178 \pm 1 \text{ kJ mol}^{-1}, \lg A = 17.7 \pm 0.1. \text{ Corr. coeff.} = 0.998918.$$

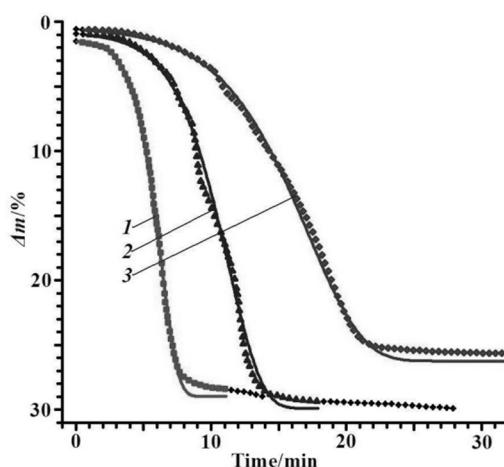


Fig. 2. Data processing for $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ thermal decomposition. TG curve fitting of non-linear regression, simulated with the single-stage reaction (equation An). The points are the experimental data; the lines are the calculated data. The heating rates were 3 (1), 5 (2) and 10 (3) K min^{-1} . The dependence “mass loss – time” is presented.

These topochemical equations are close to the first order reaction. The calculated E and A values are similar.

Molybdenum trisulphide, molybdenum disulphide and molybdenum sesquisulphide are the known stable equilibrium phases in the Mo–S system. The depending of the decomposition chemical reactions of the $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ on the heating rates (Fig.1) is connected with the thermodynamic and kinetic stabilities of the intermediate sulphides in the system Mo–S under different T and P .

The increase of the heating rate from 3 K min⁻¹ to 20 and 40 K min⁻¹ shifts the decomposition temperature interval on 20 centigrade; this is quite enough for this change: both of the decomposition reactions rates, and of the sulphides phases' stability. The absence of the intermediate MoS_3 phase at 20 K min⁻¹ and the absence of intermediate MoS_2 phase at 20 K min⁻¹ can be explained by the Ostwald's step rule, so as the Ostwald's step rule assumes the formation of the less stable phases under non-equilibrium conditions.

The findings obtained clarify the experimental conditions of thermal decomposition of ammonium thiomolybdate for preparation of molybdenum disulfide in the form of nanoparticles. Such finely divided material is a good precursor for the preparation of colloidal dispersions of molybdenum disulfide which can be used for obtaining thin films of MoS_2 .

This study was partially supported by Russian Scientific Foundation, Project 14-13-00674.

FERNANDEZ-LOPEZ M. KINETIC STUDY OF THE GASIFICATION PROCESS WITH CO₂ OF TWO MANURE SAMPLES THROUGH THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS

Fernandez-Lopez M., López-González D., Sanchez-Silva L., Valverde J.L.

Department of Chemical Engineering, University of Castilla-La Mancha, Spain,

maria.fernandez@uclm.es

The kinetics of the gasification process of two different manure samples were investigated by means of thermogravimetric analysis. Biomass samples were pyrolyzed from 30 to 1000 °C, obtaining a solid fuel (char) that was later gasified using CO₂ (15 vol.%) as reacting agent. The influence of the gasification temperature was studied, using three different temperatures: 800, 850 and 900 °C. Seven kinetic models were tested to reproduce the gasification process.

In this work, the gasification kinetic analysis of two different manure samples was performed. Biomass samples were two animal waste: one dairy and one swine samples. Both biomass samples were firstly pyrolyzed in a tubular oven to obtain the char samples (char Pre and char SW) that were then gasified in the thermogravimetric analyser (TGA) using different gasification temperatures (800, 850 and 900 °C). The gasifying agent used in this work was CO₂. The objective was to evaluate the influence of the gasification temperature on the thermal process. As expected, the process for both samples took less time at 900 °C due to the endothermic character of the gasification reaction. To corroborate this effect, the gasification rate and reactivity parameters were also calculated, being the definition of this reactivity based on the definition of the overall rate (R_i) as follows (Equation 1) [1]:

$$R_i = -1/w_i \cdot dw_i/dt = 1/(1-x_i) \cdot dx_i/dt \quad (\text{Eq. 1})$$

where x_i and w_i are the conversion and weight of char at any time, respectively.

Figure 1 shows the reactivity versus conversion for both samples. It can be seen that the higher the gasification temperature, the higher the reactivity. Furthermore, a rapid increase in the reactivity of sample char SW was observed at high conversion values. This fact can be attributed to the indigenous inorganic matter present in the biomass composition which had an important

role during the gasification process due to their catalytic nature. As the gasification process proceeded, the carbon material was consumed and the metal to carbon ratio increased, which strengthened the catalytic effect. In this sense, the alkali index (A.I.) [2] was calculated for both samples to study the efficiency of the catalytic active species of the ash. In this case, the A.I. value for sample char SW was higher than that observed for sample char Pre, which corroborated the higher reactivity values at conversion values higher than 0.85 (as shown in Figure 1) when the catalytic matter presented in the ash was more available.

Moreover, once the effect of temperature was evaluated, the kinetic analysis of the two biomass manure samples gasification process was performed. This analysis is of great importance since it supposes the first step for the industrial process modelling. Furthermore, the knowledge of kinetics is important for a correct design and product yield control. Therefore, the experimental data were used for the kinetic study and different kinetic models based on phenomenological aspects were implemented and tested to analyse the results and to reproduce accurately the gasification process.

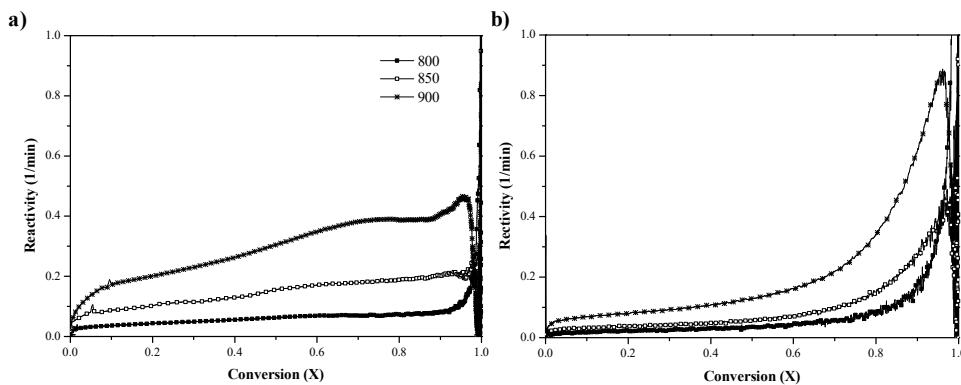


Figure 1. Reactivity versus conversion for samples char Pre (a) and char SW (b).

The most common models reported in literature and considered in this research were the next ones: volumetric (VM), shrinking core (SCM) and random pore (RPM) models. In addition, some semi-empirical models based on them were also evaluated (SCM-Emp, RPM1, RPM2 and RPM3) [3, 4] to have an accurate reproduction of the ash effect on the process. Table 1 summarizes the mathematical expressions of the seven models proposed to fit the gasification experimental data. For the kinetic parameter estimation, a home-made VBA-Excel application based on the nonlinear regression procedure was used. The estimated parameters were statistically evaluated by considering the F- and t-tests.

At 800 °C, model SCM-Emp fitted the experimental data of char Pre slightly better than model SCM. Meanwhile, at 850 °C and 900 °C the best fit was reached with model SCM which supposes that the porous solid is composed by uniform nonporous grains and the reaction takes place on their surface (assuming spherical shape of the pores). As an example, Figure 2 shows the fitting for the experimental data of gasification process at 850 for sample char Pre. Concerning the sample char SW, model SCM-Emp was the best model that fitted the experimental data at all the temperatures evaluated, pointing out that the catalytic activity of the inorganic matter during the gasification of this sample was more pronounced and significant.

Table 1. Gasification models and their mathematical expressions.

MODEL	MATHEMATICAL EXPRESSION
VM	$f(x) = (1 - x)$
SCM	$f(x) = (1 - x)^{2/3}$
SCM-Emp	$f(x) = (1 - x)^{2/3} + K_a \cdot x^{n_a}$
RPM	$f(x) = (1 - x) \cdot \sqrt{1 - \Psi \cdot \ln(1 - x)}$
RPM1	$f(x) = (1 - x) \cdot \sqrt{1 - \Psi \cdot \ln(1 - x)} + K_a$
RPM2	$f(x) = (1 - x) \cdot \sqrt{1 - \Psi \cdot \ln(1 - x)} + K_a \cdot x$
RPM3	$f(x) = (1 - x) \cdot \sqrt{1 - \Psi \cdot \ln(1 - x)} + K_a \cdot x^{n_a}$

x = degree of conversion; Ψ = parameter related with the initial pore structure of the sample (at $x = 0$); K_a = is the catalytic activation constant and n_a = the catalytic activation order.

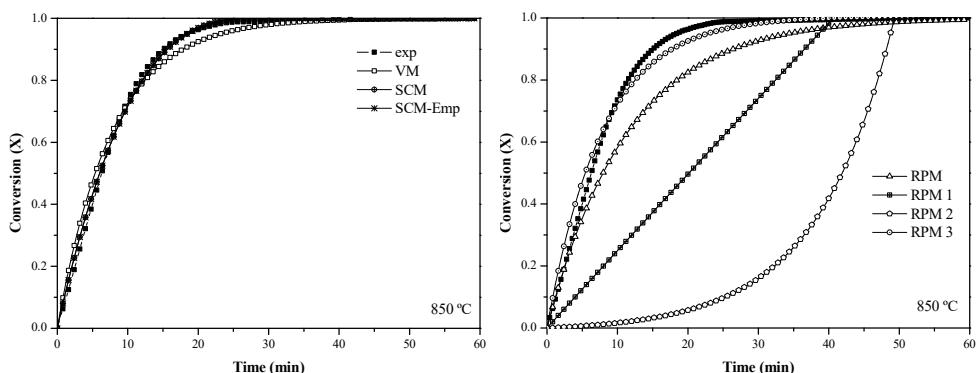


Figure 2. Prediction of the proposed models for the gasification of sample char Pre at 850 °C.

Finally, it was observed that the process was chemically controlled in the selected temperature range for both samples by means of the Arrhenius plot of $\ln(k)$ vs $1/T$. In the case of sample char Pre, the activation energy obtained by this plot was 39.7 kcal/mol. The gasification temperatures evaluated in this study were below 1000 °C, which is generally considered a low temperature for gasification process [3].

- [1] R.N. Mandapati, S. Daggupati, S.M. Mahajani, P. Aghalayam, R.K. Sapru, R.K. Sharma, and A. Ganesh, "Experiments and kinetic modeling for CO₂ gasification of Indian coal chars in the context of underground coal gasification", Ind. Eng. Chem. Res., 51 (2012) 15041-15052.
- [2] B.B. Hattingh, R.C. Everson, H.W.J.P. Neomagus, and J.R. Bunt, "Assessing the catalytic effect of coal ash constituents on the CO₂ gasification rate of high ash, South African coal", Fuel Process. Technol., 92 (2011) 2048-2054.
- [3] P. Lahijani, Z.A. Zainal, A.R. Mohamed, and M. Mohammadi, "CO₂ gasification reactivity of biomass char: Catalytic influence of alkali, alkaline earth and transition metal salts", Bioresour. Technol., 144 (2013) 288-295.
- [4] D. López-González, M. Fernandez-Lopez, J.L. Valverde, and L. Sanchez-Silva, "Gasification of lignocellulosic biomass char obtained from pyrolysis: Kinetic and evolved gas analyses", Energy, 71 (2014) 456-467.

**KHASKOV M.A. THE EXPANSION OF TIME-TEMPERATURE-TRANSFORMATION
DIAGRAMS WITH REGARDING OF THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF
COMPONENTS FOR OPTIMIZATION OF POLYMER MATRIX COMPOSITES
CURING**

Khaskov M.A.

Russian Federation, Moscow, All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials,
khaskovma@viam.ru

Time-Temperature-Transformation diagrams (TTT-diagrams) are quite conventional representations of rheokinetic data of thermoset curing. However, during the curing of thick samples, due to exothermic reaction, relatively low thermal conductivity and heat capacity, the sufficient deviations from the rheokinetic data of thermoset films and thin samples may be observed. The three-dimensional TTT-diagram, which regards thermophysical properties of thermoset resins, is created. Such TTT-diagrams forecast the changing of curing dynamics and temperature gradients appearance with the increasing of curing sample thickness. The application of three-dimensional TTT-diagram obtained for optimization of polymer matrix composites curing is proposed and discussed.

**РАСШИРЕНИЕ ДИАГРАММЫ «ТЕМПЕРАТУРА-ВРЕМЯ-ПРЕВРАЩЕНИЕ» С
УЧЁТОМ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОНЕНТОВ ДЛЯ
ОПТИМИЗАЦИИ РЕЖИМОВ ОТВЕРЖДЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Хасков М.А.

Россия, Москва, Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных
материалов, khaskovma@viam.ru

Диаграммы «Температура-Время-Превращения» (ТВП-диаграммы) достаточно часто используются для представления реокинетических данных отверждения термореактивных связующих. Однако экзотермическая реакция отверждения при относительно низких значениях теплоёмкости и теплопроводности большинства термореактивных связующих при отверждении массивных образцов может приводить к существенному отклонению от реокинетики, полученной на тонких пленках и малых количествах образца. Учитывая теплофизические свойства связующего, в работе рассматривается построение трёхмерной ТВП-диаграммы, учитывающей изменение динамики отверждения и возникновения температурных градиентов внутри образца с увеличением толщины отверждаемого слоя связующего. Предлагается и рассматривается использование полученной ТВП-диаграммы для оптимизации режимов отверждения полимерных композиционных материалов.

Развитие современной технологии сложно представить без использования полимерных композиционных материалов (ПКМ). Одним из классов используемых ПКМ является композиционные материалы на основе термореактивных полимеров [1]. В процессе полимеризации термореактивных матриц в зависимости от температурно-временных режимов отверждения в полимерной матрице могут протекать различные процессы, такие как витрификация, гелеобразование, фазовое расслоение и т.д., которые являются важнейшими технологическими параметрами, и которые в существенной степени определяют конечные свойства изделия из ПКМ. Для описания реокинетического поведения отверждения термореактивных матриц с областями витрификации, гелеобразования и др., иногда используют достаточно удобную форму представления

процессов, протекающих при полимеризации - диаграмму «Температура-Время-Превращение» (ТВП-диаграмму) [2]. Стоит отметить, что «обычные» двумерные ТВП-диаграммы не полностью отражают возможный ход реакции отверждения в изделиях, где теплофизические свойства исходных прекурсоров ПКМ (связующее, наполнитель и т.д.) могут приводить к возникновению температурных градиентов внутри образца. Целью данной работы являлось построение модифицированной ТВП-диаграммы, учитывающей теплофизическкие свойства термореактивного связующего, и прогнозирующей реокинетические свойства системы при увеличении толщины отверждающего слоя.

На основании экспериментальных данных и кинетических расчётов в кинетически контролируемой и диффузионно-контролируемой областях была построена «классическая» диаграмма «Температура-Время-Превращения», описывающая реокинетические данные отверждения тонких плёнок и небольших количеств образца термореактивного связующего (рисунок 1).

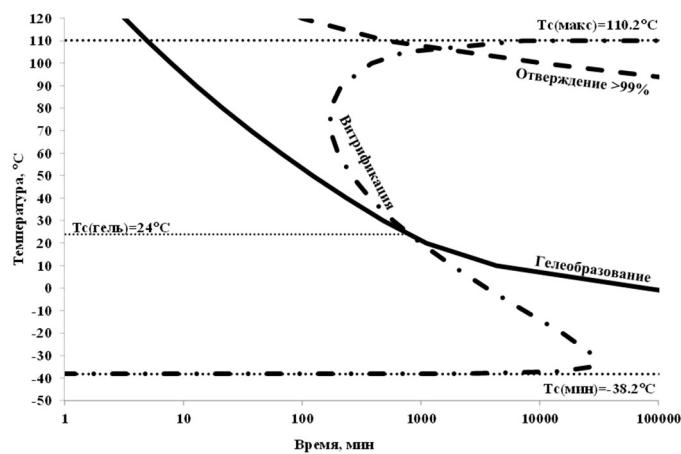


Рисунок 1. «Классическая» ТВП-диаграмма отверждения термореактивного связующего №1.

Показано, что с увеличением температуры отверждения и толщины отверждающего слоя в образце могут возникать существенные температурные градиенты.

Используя одномерную модель Томаса для бесконечной пластины заданной толщины, учитывающую теплопроводность матрицы и коэффициент теплоотдачи, описываемый законом Ньютона-Рихмана, была построена трёхмерная ТВП-диаграмма с осями время, температура и толщина отверждающего слоя. Для расчётов использовали программное обеспечение Netczsh Thermal Simulation. Проекции диаграммы на различные значения толщины образца представлены на рисунке 3. На ТВП-диаграммах указаны температуры T_1 , T_2 и T_3 , при которых значения температуры внутри образца в процессе отверждения повышаются на 5°C, 50°C и достигают 200°C, соответственно.

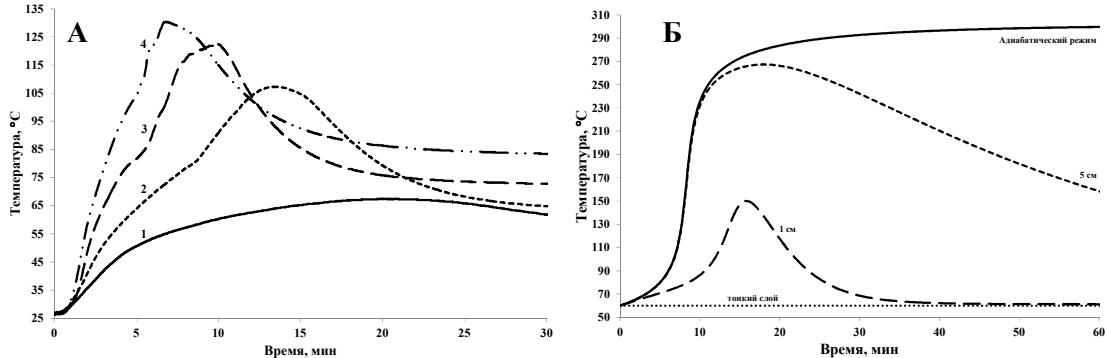


Рисунок 2. А - Изменение температуры внутри тестовой пробирки с экспериментальным связующим №1 при различных температурах изотермической выдержки: 1) 50°C, 2) 60°C, 3) 70°C, 4) 80°C; Б - Расчётное изменение температуры внутри слоя отверждаемого связующего №1 при температуре 60°C.

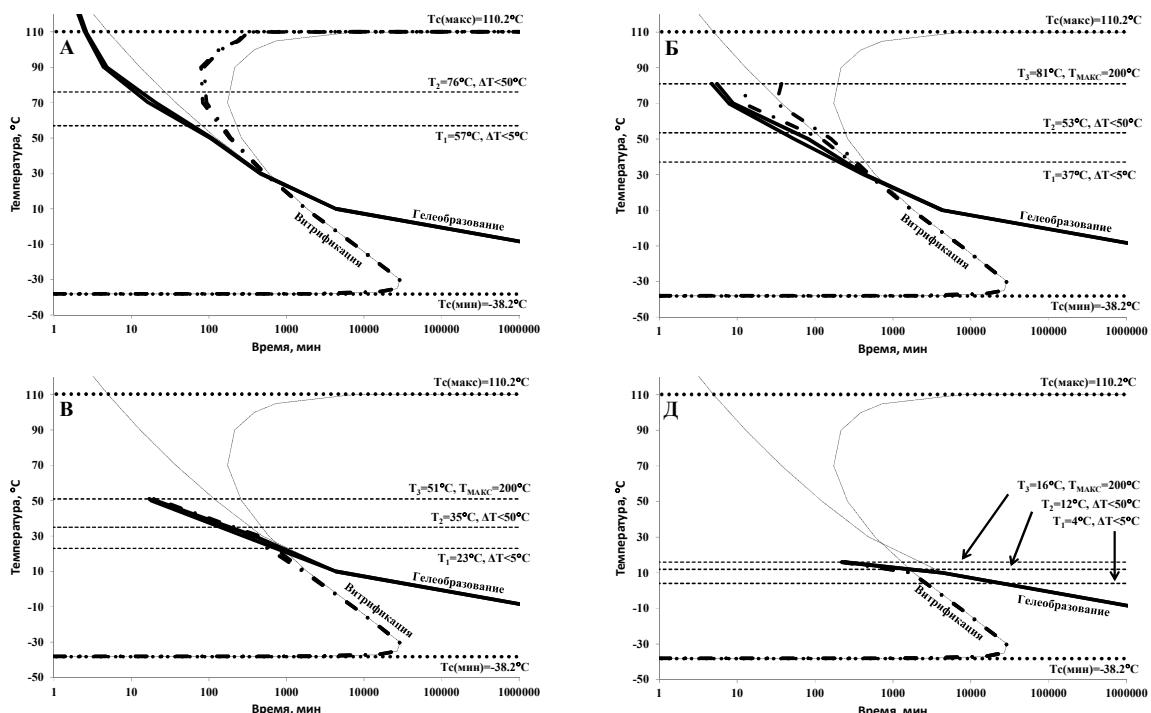


Рисунок 3. ТВП-диаграммы для слоя экспериментального связующего толщиной 0.5 см
(А), 1 см (Б), 2 см (В) и 5 см (Д).

В работе рассматривается использование получаемых проекций для оптимизации температурно-временных режимов отверждения ПКМ.

- [1] Chawla K.K. Composite Materials: Science and Engineering. Springer. 2012. 565 p.;
- [2] Enns J.B., Gillham J.K. Time-temperature-transformation (TTT) cure diagram: Modeling the cure behavior of thermosets //Journal of Applied Polymer Science. 1983. V.28. №8. P.2567 - 2591.

KHUDYAKOVA G.I. THE KINETICS OF THE COKE ANTHRACITE CONVERSION IN ISOTHERMAL AND NON-ISOTHERMAL CONDITIONS

Khudyakova G.I., Ryzhkov A.F., Davletbaev R.S.

Russia, Ekaterinburg, Federal State Autonomous Educational Institution of Higher Professional Education «Ural Federal University named after the first President of Russia B.N.Yeltsin»,
uge87@mail.ru

Results of the experimental study of the coke anthracite coal conversion in air blast at non-isothermal heating at the rates 0.5-30 K/min and isothermal holding at temperature in the range 400-1000 °C are presented. The dynamics of the samples reaction process are analyzed, the conversion phases are distinguished. The kinetic characteristics of the coke anthracite conversion in the studied conditions are calculated.

КИНЕТИКА КОНВЕРСИИ КОКСА АНТРАЦИТА В ИЗОТЕРМИЧЕСКОМ И НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОМ РЕЖИМАХ

Худякова Г.И., Рыжков А.Ф., Давлетбаев Р.С.

Россия, г. Екатеринбург ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», uge87@mail.ru

В работе приведены результаты экспериментальных исследований конверсии коксового остатка антрацита в воздушной среде при неизотермическом разогреве со скоростью 0,5-30 К/мин и изотермической выдержке при постоянной температуре в диапазоне 400-1000 °C. Проанализирована динамика процесса реагирования образцов, выделены фазы конверсии. Определены кинетические характеристики конверсии коксового остатка антрацита в исследованных режимах.

Экспериментальные исследования конверсии коксового остатка антрацита проводились методом термогравиметрического анализа (ТГА) в неизотермическом и изотермическом режиме. Одним из основных лабораторных методов для определения скорости реагирования твердого топлива в процессе конверсии, а также расчета кинетических констант является термогравиметрический анализ. Основными элементами прибора ТГА являются печь нагрева и блок весов. Эксперименты проводились на приборе NETZSCH STA 449F3 со стандартным вертикальным ТГ-ДСК держателем.

Термоподготовка образцов с получением коксового остатка из исходного угля производилась при обдуве навески инертным газом (аргоном), на этом этапе образцы нагревали в печи до температуры 900 °C, подвергали выдержке при постоянной температуре и затем охлаждали до стартовой температуры окислительного процесса. После этого происходила конверсия коксового остатка в воздушно-кислородной среде по заданной температурной программе с постоянным расходом воздуха – 130 мл/мин.

Серия экспериментов состояла из измерений при разогреве печи со скоростями 0,5–30 К/мин для неизотермического режима и в диапазоне температур 400–1000 °C при поддержании постоянной температуры. Для исключения диффузационного сопротивления по высоте слоя использовалась навеска тонкодисперсной пыли массой 10 мг с диаметром частиц 90-200 мкм, при этом отношение высоты навески к начальному размеру частиц составляло пять калибров. В экспериментах использовался малозольный антрацит с пониженным выходом летучих и низкой влажностью ($W^a = 3\%$, $A^d = 12\%$, $V^{daf} = 6\%$).

Данный метод позволяет регистрировать изменение массы навески угля, подвергающегося нагреву в печи. По полученным данным убыли массы во времени рассчитываются параметры конверсии и эффективные значения кинетических

характеристик. На рисунке 1 приведены кривые относительной убыли массы коксового остатка антрацита в воздушной среде в течение процесса.

Скорости выгорания кокса антрацита по текущей массе образца (рисунок 2) растут с увеличением температуры, как в изотермических условиях, так и при нагреве образца. В зависимости от степени выгорания рост скорости конверсии для изотермических кривых заметно меньше, чем для неизотермических, поскольку помимо изменения структуры топлива по ходу выгорания на возрастающую скорость влияет и рост температуры образца. При этом во всех случаях наблюдается значительный рост скорости выгорания при максимальной степени конверсии.

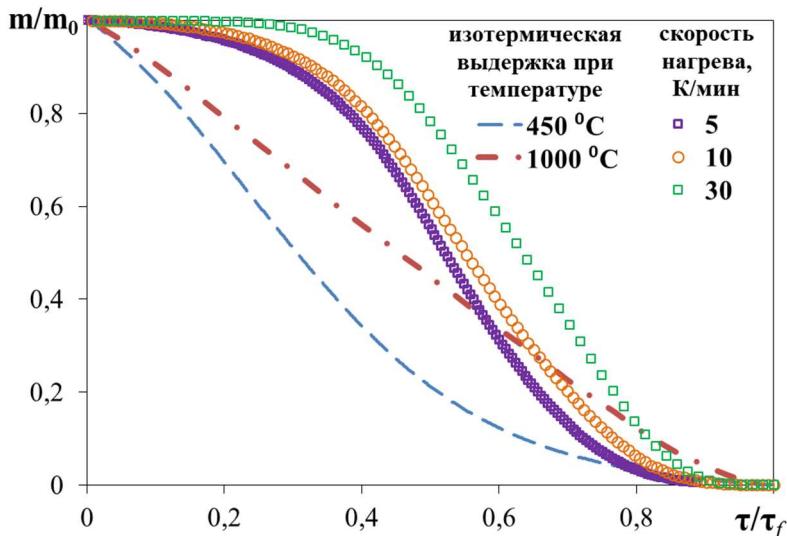


Рисунок 1 – Убыль массы коксового остатка в зависимости от относительного времени процесса конверсии (точки – неизотермический эксперимент, линии – изотермическая выдержка)

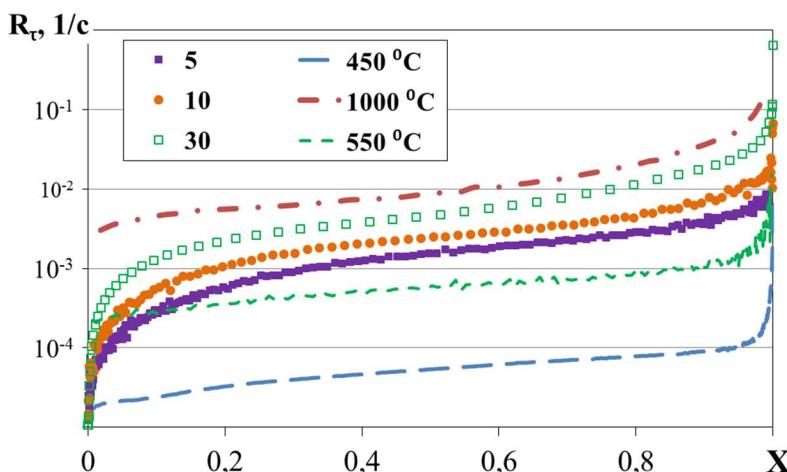


Рисунок 2 – Скорость реагирования образца в зависимости от степени конверсии кокса (точки – неизотермический эксперимент, линии – изотермическая выдержка)

По ходу процесса можно выделить три характерных фазы конверсии: *A* – начальная фаза, *B* – основная фаза выгорания, *C* – фаза догорания. В фазе *A*, где происходит подготовка частиц кокса к дальнейшему выгоранию, реагирует незначительная масса навески. В интервале скоростей конверсии *B* происходит выгорание основной массы кокса (значение степени конверсии меняется от $X = 0,1\text{-}0,2$ до $X = 0,8\text{-}0,9$). Диапазон скоростей конверсии в фазе *B* зависит от скорости нагрева - чем разогрев медленнее, тем больший диапазон охватывает фаза основного выгорания. Догорание оставшейся части коксового остатка от $X = 0,8\text{-}0,9$ до $X \rightarrow 1$ проходит в широкой области *C* со значительным изменением скорости (примерно на порядок).

Неизотермический процесс для темпа нагрева 0,5 К/мин имеет значения скоростей конверсии на уровне $R_t = 10^{-3}\text{-}10^{-2}$ 1/c, при этом $X = 0,85\text{-}0,95$, что аналогично скоростям для температур 650-700 °C при более высоких темпах разогрева, где X имеет значения менее 0,6. Одинаковый уровень значений может быть объяснен значительным изменением степени конверсии навески кокса; даже при меньшей температуре процесса скорость конверсии возрастает при переходе в завершающую фазу конверсии $X > 0,8$.

В неизотермическом режиме для каждого измерения с различным темпом нагрева при изменении степени конверсии X в диапазоне от 0,1 до 0,5 происходит изменение параметров, определяемых из зависимости по закону Аррениуса. Разогрев 0,5 К/мин дает результат при определении значений кажущейся энергии активации $E_a = 210$ кДж/моль и предэкспоненциального множителя $k_0 = 3 \cdot 10^{10}$ 1/c в диапазоне температур 460-510 °C, при темпе нагрева 10 К/мин – $E_a = 135$ кДж/моль и $k_0 = 1,5 \cdot 10^5$ 1/c в диапазоне температур 560-640 °C, при темпе нагрева 30 К/мин – $E_a = 81$ кДж/моль и $k_0 = 1 \cdot 10^2$ 1/c в диапазоне температур 600-720 °C.

Однако, получаемые параметры конверсии по данным, отобранным из массива точек по неизотермическому эксперименту, оказываются функцией не только температуры, но и степени конверсии, поэтому их некорректно считать кинетическими. Так, для различных темпов нагрева расхождение в значении энергии активации составляет до 60 %, при этом существует разрыв в температурных диапазонах на 100 °C. С другой стороны, если производить оценку кинетических параметров изоконверсионным методом для соответствующих X_i , то получаем другие характерные значения - энергия активации $E_a = 123$ кДж/моль и предэкспоненциальный множитель $k_0 = 2,7 \cdot 10^4$ 1/c при $X = 0,2$ и температурах 480-640 °C.

В изотермических условиях при $X = 0,2$ и температурах 450-600 °C значения энергии активации $E_a = 119$ кДж/моль и предэкспоненциальный множитель $k_0 = 3 \cdot 10^4$ 1/c.

Таким образом, среди существующих методов определения кинетических констант по единичному неизотермическому опыту и по нескольким (как правило трем) экспериментам при разной скорости нагрева и разных степенях конверсии предпочтение следует отдавать последнему. Однако стоит также рассматривать изотермические измерения, для которых получаемые кинетические параметры имеют аналогичные диапазоны значений, но при данных процессах исключено влияние возрастающей по ходу конверсии температуры навески. Подобные экспериментальные измерения при соответствующей обработке позволяют рассчитать энергию активации и предэкспоненциальный множитель, которые применяются для математического моделирования процессов конверсии твердого топлива при расчете и проектировании нового энергетического оборудования.

Исследование выполнено в Уральском федеральном университете за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-19-00524).

KOZLOV A.N. THE KINETICS OF THERMAL DECOMPOSITION OF WOOD AND CHARCOAL IN DYNAMIC CONDITIONS

Kozlov A.N., Sviщев D.A., Shamansky V.A., Donskoy I.G.

Russian Federation, Irkutsk, Melentiev Energy Systems Institute SB RAS

kozlov@isem.irk.ru

In the work the kinetic parameters of thermo-chemical conversion of wood and charcoal in various conditions were determined by means of thermal analysis. Dependence of the kinetic coefficients on the degree of thermal conversion of solid fuels has been revealed. Temperature dependency of heat capacity has been measured and approximated by the polynomial. Thermodynamic modeling of wood gasification in fix-bed gasifier has been performed.

КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ДРЕВЕСИНЫ И ДРЕВЕСНОГО УГЛЯ В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ¹

Козлов А.Н., Свищев Д.А., Шаманский В.А., Донской И.Г.

Россия, г. Иркутск, ФГБУН Институт систем энергетики им. Л.А. Мелентьева СО РАН

kozlov@isem.irk.ru

В работе с помощью термического анализа были определены кинетические параметры термохимической конверсии древесины и древесного угля в различных условиях. Была установлена зависимость кинетических коэффициентов от степени термического превращения твердого топлива. Определены уравнения полиномов теплоемкости в зависимости от температуры. Проведено термодинамическое моделирование процессов газификации древесины в слоевом газогенераторе.

В области численного моделирования процессов горения и газификации твердых топлив преобладают детерминированные диффузионно-кинетические модели, совершенствование которых применительно к газификации топлив сдерживается недостатком и значительной вариабельностью констант гетерофазных взаимодействий, а также недостатком теоретических представлений о механизме таких взаимодействий. Их применение часто затруднено непостоянством свойств топлива, как в исходном состоянии, так и по ходу его конверсии. Ввод большого числа допущений, неизбежный при диффузионно-кинетическом моделировании, снижает универсальность моделей и обуславливает их сильную зависимость от конкретных условий процесса.

Альтернативным и более эффективным методом исследования могут являться термодинамические модели экстремальных промежуточных состояний (МЭПС), имеющие простую структуру. Применение МЭПС дает возможность наряду с состоянием конечного равновесия исследовать множество всех состояний, доступных из заданного начального, которые могут возникать в ходе исследуемого процесса, в том числе и вдали от состояния конечного равновесия. При равновесном термодинамическом описании учет явлений, обусловленных кинетикой химических реакций, диффузией и теплообменом, должен осуществляться в терминах макроскопического описания, в котором переменная времени выражена через другие переменные системы. Для реалистического описания процессов вдали от конечного равновесия МЭПС включает тот или иной набор макрокинетических ограничений, вид которых зависит от постановки задачи и доступной информации о процессе.

Формулировка кинетических ограничений при описании пространственно неоднородных систем, каким является процесс газификации, затруднена отсутствием как достоверных кинетических констант, так и точных представлений о механизме многокомпонентных гетерофазных превращений. В связи с этим была поставлена задача исследовать кинетику газификации и пиролиза древесной биомассы методом термического анализа, который является общепринятым при исследовании кинетики и может охарактеризовать реакционную способность и теплофизические свойства топлив различной природы.

В работе с использованием термического анализа были исследованы процессы термохимической конверсии древесины (осины) и древесного угля в различных газовых средах (инертная, углекислотная, воздушная и паровая).

Образцы древесного угля различной степени термического превращения были получены на лабораторном стенде газификации мощностью 12 кВт по топливу. Лабораторный стенд включает слоевой обращенный реактор, систему охлаждения, очистки и анализа газов, узлы подачи топлива и удаления золы, контрольно-измерительные приборы.

В качестве исходного материала была взята древесная биомасса (щепа осиновая – 1×1 см). Древесная биомасса выбрана в качестве материала для исследования, т.к. в процессе газификации выделяется большое количество летучих соединений, поэтому быстро и значительно меняются состав и теплофизические свойства. Соответственно, наиболее выражены эффекты, связанные с неоднородностью этих характеристик по ходу горения. Огарки были отсортированы по цвету и форме. Эти характеристики позволяют визуально определить степень термического превращения. Численные значения степеней конверсии образцов рассчитывались с учетом содержания золы после полного сжигания исследуемого материала.

С использованием программного пакета NETZSCH Thermokinetics были определены кинетические параметры брутто-превращения древесины и древесного угля при конверсии в потоке инертного, углекислотного и паровоздушного окислителя. При этом кинетику конверсии топлива аппроксимировали реакцией первого порядка при одностадийном протекании процесса, без учета индивидуальной кинетики смелообразования, выхода летучих, конверсии кокса. В таблице 1 приведены значения кинетических коэффициентов для исходной древесины (осина).

Таблица 1. Кинетические коэффициенты гетерогенных реакций осины с соответствующими газифицирующими агентами

Газифицирующий агент	Предэкспоненциальный множитель	Энергия активации, кДж/моль
O ₂	1,27e10 м/с	142
CO ₂	7,00e10 м/с	259
H ₂ O	4,93e5 м/с	175
Пиролиз	5,4e5 с ⁻¹	96

Определены массовые скорости и температура выхода летучих веществ в различных условиях деструкции топлива. Рассчитан состав летучих веществ, т.к. они определяют условия воспламенения коксового остатка. Установлены зависимости теплоемкости от степени термического превращения древесины (рис.1) и изменения элементного состава древесного угля от степени термического превращения.

В таблице 2 приведены уравнения полиномов изменения теплоемкости от температуры и величина достоверности аппроксимации (R^2) для исходной древесины (осины) и образцов разной степени конверсии. Теплоемкость выражена коэффициентом полинома a ($C_p^\xi = a_\xi T + b_\xi$), зависящего от температуры.

Таблица 2. Уравнения полиномов изменения теплоемкости осины и ее огарков разной степени конверсии от температуры

Степень конверсии, %	Уравнения полинома	R^2
0	0,0027T+0,9215	0,9896
25	0,0028T+0,9335	0,9506
34	0,0028T+0,7567	0,9684
51	0,0033T+1,2179	0,9694
73	0,0043T+0,8429	0,9857
87	0,0035T+0,8667	0,9597
92	0,0023T+0,7959	0,8695
100	0,0014T+0,6583	0,9971

На основании полученных результатов были сформулированы макрокинетические ограничения на скорость срабатывания твердого топлива и кинетику основных лимитирующих стадий. Изменение теплофизических свойств исходной древесины и древесного угля различной степени термического превращения были заданы уравнениями полиномов зависимости теплоемкости от температуры. Макрокинетические ограничения и полиномы теплоемкостей использовались при кинетико-термодинамическом моделировании обращенного слоевого газогенератора.

Используемая кинетико-термодинамическая модель подробно описана в работе [1].

На рис. 1 приведены характерные расчетные профили температур и концентраций в слое топлива. Наблюдается типичное развитие процесса для обращенного процесса: сушка и пиролиз протекают в относительно тонком слое; гетерогенные реакции древесного угля с газообразными окислителями занимают остальное пространство слоя. Температура на поверхности топлива в ядре горения оказывается выше температуры газа на величину до 200 К, что связано с интенсивным тепловыделением в окислительной зоне (в модели предполагается, что большая часть теплоты – 70% – остается в твердой фазе).

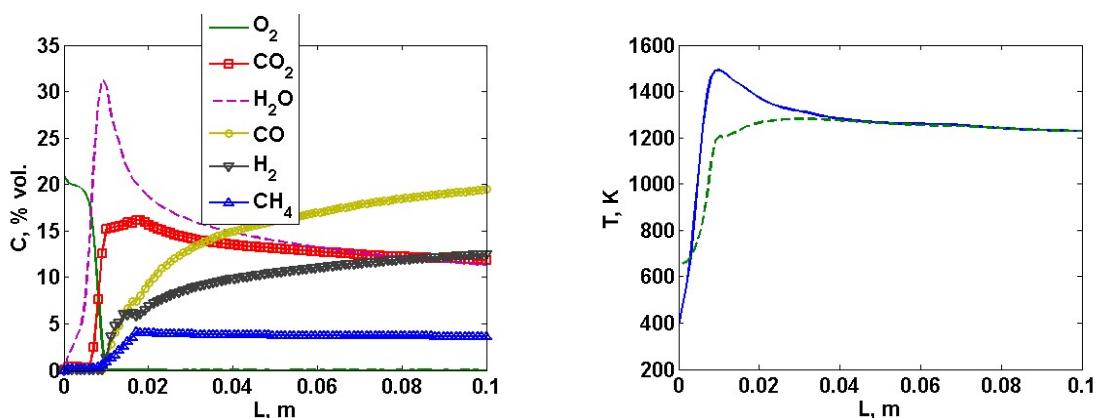


Рисунок 1. Расчетные профили концентраций и температур в слое древесного топлива

В результате выполнения работы показано, что использование экспериментально измеренных кинетических коэффициентов газификации древесного топлива, а также зависимостей теплоемкости исходного топлива и его огарков позволяет более точно предсказывать такие параметры реакционной зоны, как активная высота слоя и время подготовки топлив.

1. Донской И.Г., Кейко А.В., Козлов А.Н., Свищев Д.А., Шаманский В.А. Расчет режимов слоевой газификации угля с помощью термодинамической модели с макрокинетическими ограничениями / Теплоэнергетика, 2013. № 12, С. 56-61.

¹ Определение кинетики термохимической конверсии древесины и древесного угля выполнено в Институте систем энергетики им. Л.А. Мелентьева СО РАН за счет гранта Российского научного фонда (проект № 16-19-10227). Термодинамическое моделирование газификации древесины в слоевом обращенном газогенераторе выполнено Донским И.Г. за счет гранта Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-08-00694)

KRUGLYAKOVA L.A. THERMAL DECOMPOSITION OF SUBSTITUTED 3-NITRO-1,2,4-TRIAZOLE1-YL-DINITROMETHANE UNDER NON-ISOTHERMAL CONDITIONS

Kruglyakova L.A., Stepanov R.S.

Russian Federarion, Krasnoyarsk, Siberian state technological university, lakrugl@sibgtu.ru

Thermal decomposition of substituted 3-nitro-1,2,4-triazole-1-yl-dinitromethanes is investigated by the method of derivatography using IR-spectroscopy. The temperatures of beginning and intensive decomposition are established. The activation parameters of some compounds are determined. It is shown that steric effect of α -substituent at gem-dinitromethyl group influences on the decomposition rate and the characteristic temperatures. The correlation dependences of reactivity of investigated compounds are found which have a prognostic force.

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ 3-НИТРО-1,2,4-ТРИАЗОЛ-1-ИЛ-ДИНИТРОМЕТАНА В НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Круглякова Л.А., Степанов Р.С.

Россия, Красноярск, Сибирский государственный технологический университет,
lakrugl@sibgtu.ru

Термическое разложение производных 3-нитро-1,2,4-триазол-1-ил-динитрометана изучено методом дериватографии в сочетании с ИК-спектроскопией. Найдены температуры начала и интенсивного разложения, для ряда соединений определены активационные параметры. Установлено влияние стерического эффекта заместителя в гем-динитрометильной группе на скорость распада и характеристические температуры. Предложены корреляционные зависимости реакционной способности изученных соединений, имеющие прогнозирующую силу.

Одной из фундаментальных проблем современной химической физики является выявление взаимосвязи между строением и реакционной способностью в реакции термораспада энергоёмких соединений. Исследование соединений в условиях динамического нагрева позволяет, кроме кинетических данных, получить важные эксплуатационные характеристики энергоёмких веществ – температуры начала, интенсивного разложения, безопасный интервал переработки. В настоящей работе изучен

термораспад в неизотермических условиях производных 3-нитро-1,2,4-триазол-1-ил-динитрометана общей формулы



где R – F (I), CH₃ (II), CH₂CH₂CN (III), CH₂CH₂COCH₃ (IV), NO₂ (V), Cl (VI), Br (VII), I (VIII), CH₂OH (IX), H (X), с целью установления влияния заместителя R на механизм, скорость и характеристические температуры (T_b и T_{max}).

Термическое разложение и дифференциально-термический анализ проводили на дериватографе Q-1500 D в температурном интервале 20-500 °С со скоростью нагревания образца 2,5 град·мин⁻¹. Навеска вещества во всех случаях была постоянная и составляла 0,05 г.

Взятые для исследования соединения (I-X) синтезированы известными методами [1], были хроматографически чистыми и содержали не менее 99 % основного вещества.

Для нахождения активационных параметров обработку термогравиметрических кривых (ТГ) проводили с использованием сплайн-функций [2]. Найденные по кривым ТГ значения убыли массы Δm_i пересчитывались на значения текущей массы вещества $m_i = m_0(1 - \Delta m_i/m_{max})$ [3], зависимость которой от времени (температуры) аппроксимировалась сглаживающими кубическими сплайнами. Возможность нахождения производной в любой точке функции $m=f(t)$ позволяет использовать для расчета активационных параметров термораспада в нашем случае уравнение первого порядка.

Типичные дериватограммы исследованных соединений (I-X) представлены на рис. 1. Анализ термогравиметрических кривых показал, что убыль массы образцов вне зависимости от природы заместителя R происходит в две стадии. На первой стадии, где скорость потери массы вещества зависит от природы заместителя R, наблюдается существенно более быстрое превращение вещества, чем на второй стадии.

В продуктах распада соединения III наряду с перечисленными выше газами были зафиксированы акрилонитрил (CH₂=CHCN) и акриловая кислота (CH₂=CHCOOH). В отношении соединения X ($T_m=115^\circ\text{C}$) отметим, что его термораспад начинается значительно ниже точки его плавления ~ при 78°C и протекает с большим экзотермическим эффектом, что приводит к вырождению эндотермического пика на кривой ДТА (рис. 1в).

Вторая стадия характеризуется меньшей скоростью убыли массы для всех соединений и монотонным подъемом теплового эффекта реакции (рис. 1, а, б, в) который наблюдается в области температур 215-230°C, и может быть отнесена к разрушению фрагментов триазольного кольца.

Разложение соединений VI-IX (рис. 1а) начинается вблизи их температур плавления, сопровождается экзотермическим эффектом и наибольшей потерей массы вещества. Здесь происходит разложение динитрометильной группы и интенсивное окислительно-восстановительное взаимодействие фрагментов алкильной группы и NO₂ с образованием простейших газов. На это указывают результаты ИК-спектроскопического анализа продуктов распада соединений V-VII, IX вблизи T_{max} на кривой дифференциально-термического анализа (ДТА). Так, в случае соединений V, VII основными газообразными продуктами являются NO, N₂O, N₂, CO₂, HCN (следы), а при распаде соединения IX, кроме перечисленных газов, был обнаружен CH₂O.

Для другой группы веществ I-V (рис. 1б) на кривой ДТА также наблюдается эндотермический пик, соответствующий плавлению, однако разложение этих соединений происходит через 13-40 минут.

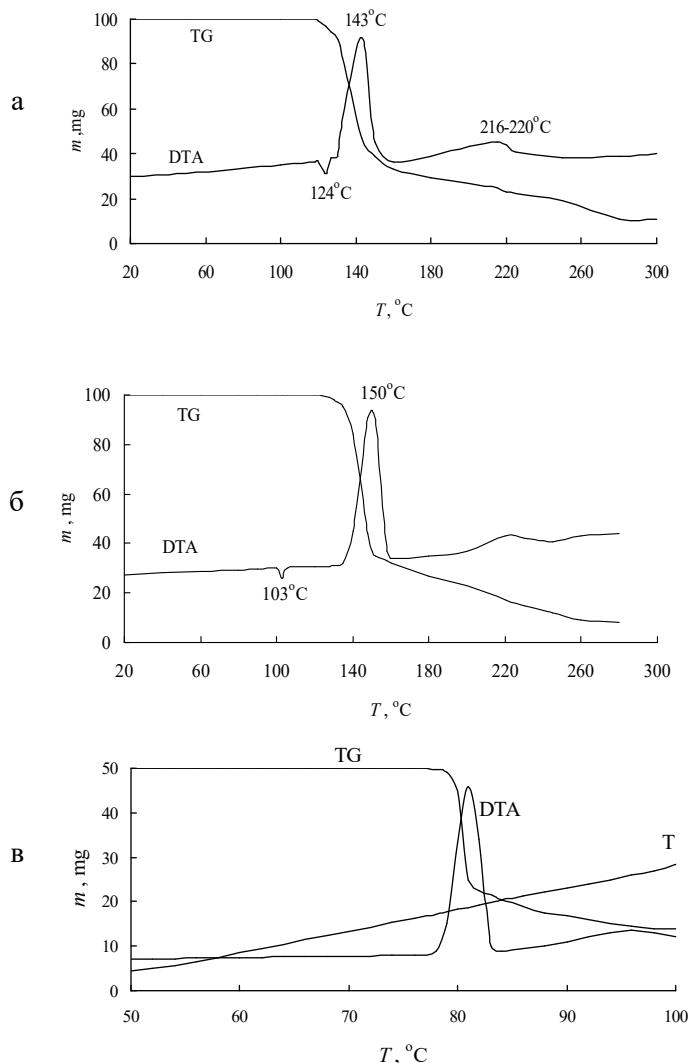


Рисунок 1. Термограммы изученных веществ:
а – соединения VI; б – соединения V; в - соединения X

Кинетические параметры, найденные на начальных участках термогравиметрических кривых (степень превращения 7-10 %), а также температуры начала (T_b) и интенсивного разложения (T_{max}) представлены в таблице. Из таблицы видно, что термораспад большинства соединений протекает в расплаве. Исключение составляют соединения VIII и X, разложение которых начинается в твердой фазе.

При переходе от соединения I к соединению VII наблюдается уменьшение величин характеристических температур T_b и T_{max} , энергии активации, предэкспоненциального множителя и увеличение константы скорости. Для соединений I-VII установлена корреляционная зависимость между константой скорости и стерической константой заместителя R (рис. 2), которая описывается уравнением

$$\lg k_{100^\circ\text{C}} = -(0.493 \pm 0.023)E_s - (5.014 \pm 0.045). \quad (2)$$

$$r = 0.994; S_y = 0.245; n = 7$$

Таблица 1. Характеристические температуры и активационные параметры термораспада.

N	Заместитель R в соединении	T_m [°C]	T_b [°C]	T_{max} [°C]	E [kJ·mole ⁻¹]	$\lg A$	$k_{100} \cdot 10^5$ [s ⁻¹]	E_s^*	t_b [мин]	t_{max} [мин]
I	F	71	175	193	161.7	16.83	0.15	1.56	62.0	69.2
II	CH ₃	132	158	175	147.7	15.67	0.97	0	55.2	62.0
III	CH ₂ CH ₂ CN	84	158	173	145.3	15.66	2.07	-0.36	55.2	61.2
IV	CH ₂ CH ₂ COCH ₃	80	153	170	143.2	15.10	1.1	-0.36	53.2	60.0
V	NO ₂	103	135	150	125.2	13.61	12.1	-2.14	47.2	52.0
VI	Cl	124	130	143	119.6	13.19	28.1	-2.81	44.0	49.2
VII	Br	125	127	138	120.9	13.20	37.3	-3.44	42.8	47.2
VIII	I	-	124	135	-	-	-	-3.62	41.6	46
IX	CH ₂ OH	127	132	143	-	-	-	-0.36	44.8	49.2
X	H	-	78	82	-	-	-	1.24	28.0	29.6

* - Стерические константы E_s взяты из [4]; T_m - температура плавления, T_b – температура начала, T_{max} – интенсивного разложения; t_b , t_{max} – время нагрева от 20°C до T_b и T_{max} , соответственно.

Отрицательное значение δ -константы (равное -0,493) в уравнении (2) свидетельствует о содействии стерического эффекта заместителя течению реакции термораспада. Отметим меньшую абсолютную величину δ -константы уравнения (2) в динамических условиях распада для реакционной серии (1) по сравнению с термораспадом этих же соединений в статических условиях, где δ -константа, соответственно, равна -0.806 [5]. Найденное уравнение (2) можно использовать в целенаправленном синтезе на основе разных базовых структур гем-динитросоединений с заданными параметрами по химической стойкости.

Ранее нами отмечалось, что для формалей гем-динитроспиртов наблюдается корреляция между T_b (T_{max}) и стерической константой E_s [6]. Аналогичная зависимость (рис. 3) найдена и для реакционной серии (I):

$$T_b = (9.82 \pm 0.40)E_s + (158.71 \pm 0.80). \quad (3)$$

$$r = 0.994; S_y = 5.26; n = 8$$

$$T_{max} = (11.19 \pm 0.23)E_s + (175.25 \pm 0.51). \quad (4)$$

$$r = 0.998; S_y = 2.96; n = 8$$

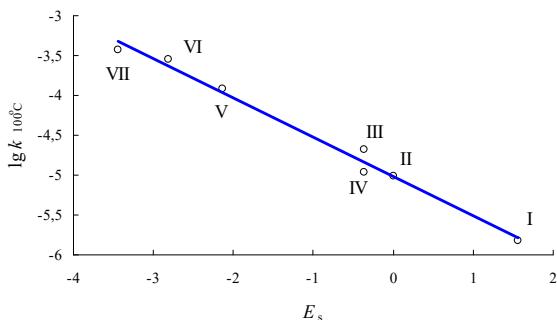


Рисунок 2. Зависимость $lg k = f(E_s)$. Номера точек соответствуют номеру соединений в таблице

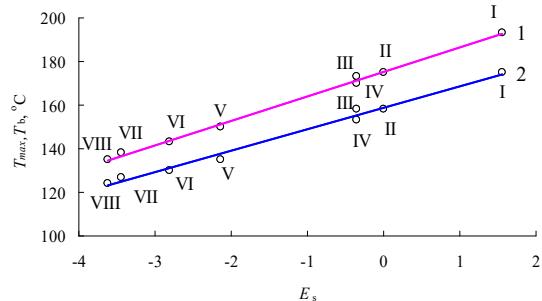


Рисунок 3. Зависимости 1 - $T_b = f(E_s)$; 2 - $T_{max} = f(E_s)$

Уравнения (3, 4) являются весьма привлекательными для практического прогнозирования термостабильности неизученных соединений реакционной серии (1), поскольку в данном случае не требуется проводить трудоемких кинетических исследований и расчета активационных параметров, а достаточным является из уравнений (3, 4) по известным E_s с хорошей точностью найти T_{\max} и T_b . На основе термограмм можно определить безопасный температурный интервал технологической переработки соединений в твердой фазе (T_m-T_o) и в расплаве (T_b-T_m). Чем больше эти интервалы, тем больше безопасность в переработке.

1. Кофман Т.П., Карцева Г.Ю., Глазкова Е.Ю., Краснов К.Н. // ЖОрХ. 2005. Т. 41. Вып. 5. С. 767-771.
2. Астахов А.М., Нефедов А.А., Круглякова Л.А., Степанов Р.С. // Тез. докл. конференции «Методы сплайн-функций». Новосибирск: Изд-во Института математики СО РАН. 2001. С. 9-11.
3. Уэдланд У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978.
4. Шанько В.Н., Степанов Р.С., Гидаспов Б.В. // Материалы конференции по итогам научно-исслед. работ. Секция органической химии. – Красноярск : Изд. СТИ, 1971. - С. 41-45.
5. Степанов Р.С., Круглякова Л.А., Астахов А.М. // ЖОрХ. 2007. Т. 43. Вып. 3. С. 473.
6. Stepanov R.S., Kruglyakova L.A., Astachov A.M. // Proc. VII International seminar «New Trends in Research of Energetic Materials», Czech. Republic, Pardubice, April 20-22, 2004. P. 659-666.

KUZINA A.F.CALORIMETRY CEMENT PASTES WITH DIFFERENT ORP OF MIXING WATER

Pustovgar A.P., Adamtsevich A.O., Kuzina A.F.
Russia, Moscow, MGSU, kuzinaAF@mgsu.ru

This paper examines the influence of oxidation-reduction potential (ORP) and other physical and chemical properties of water on the hydration kinetics of cement systems with various modifying admixtures. All tests were carried out using the method of isothermal calorimetry.

КАЛОРИМЕТРИЯ ЦЕМЕНТНЫХ ПАСТ С РАЗЛИЧНЫМ ОВП ВОДЫ ЗАТВОРЕНИЯ

Пустовгар А.П., Адамцевич А.О., Кузина А.Ф.
Россия, Москва, НИУ МГСУ, kuzinaAF@mgsu.ru

В работе с использованием метода изотермической калориметрии анализируется степень влияния окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) и других физико-химических свойств воды затворения на кинетику процесса гидратации цементных систем в присутствии различных модифицирующих добавок.

На сегодняшний день основное внимание в вопросах совершенствования технологии производства сухих строительных смесей различного назначения, равно как и изделий на их основе, уделяется преимущественно изучению компонентов твердой фазы: анализу влияния качества цемента и заполнителей на свойства конечного материала, изучению эффективности и селективности действия добавок и т.д. В тоже время, изучению

влияния исходных свойств жидкой фазы на качество конечного продукта посвящены немногочисленные работы. В качестве одного из наиболее активно развивающихся направлений исследований в данной области можно выделить лишь работы, направленные на изучение воздействия физико-химических параметров воды затворения на свойства цементных систем при электрохимической или электромагнитной активации жидкой фазы, а также воздействию данного фактора на характеристики готовых изделий.

В то же время, процесс гидратации цемента представляет собой сложную химическую реакцию, на протекание которой может оказывать влияние целый спектр исходных свойств воды затворения: величина pH, окислительно-восстановительный потенциал (ОВП), диэлектрическая проницаемость и т.д. Помимо этого, в настоящий момент в сфере производства сухих строительных смесей до 100% рецептур содержат различные модификаторы. Неуклонно растет и степень «химизации» в производстве товарного бетона для монолитного строительства, а также заводского изготовления бетонных и железобетонных изделий.

В связи с вышеуказанным, важной научной задачей на сегодняшний день становится расширение знаний по влиянию физико-химических свойств воды затворения на процессы гидратации цементных систем – в том числе, при использовании различных типов модифицирующих добавок.

Для проведения экспериментальных исследований в работе использовался цемент ПЦ 500 Д0 производства ООО "СЕРЕБРЯНСКИЙ ЦЕМЕНТНЫЙ ЗАВОД" с известным химическим, фазовым и гранулометрическим составом. Для моделирования условий протекания процесса гидратации в многокомпонентной системе использованы следующие модифицирующие добавки: суперпластификатор С-3, гиперпластификатор Melflux 5581, а также ускоритель формиат кальция $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$. Все добавки использовались в дозировках, рекомендуемых производителями.

В качестве пластификаторов использованы добавки с разным принципом действия: с электростатическим эффектом действия (С-3) и на основе поликарбоксилатов со стерическим эффектом действия (Melflux 5581). Для создания гомогенной дисперсной системы добавок в жидкой фазе использовался ультразвуковой гомогенизатор Vibra-Cell VCX 750 (режим: мощность 750 Вт, частота 20 кГц, время смещивания 60 сек.).

В качестве жидкой фазы использованы образцы воды из различных источников. Для всех исходных и полученных после гомогенизации образцов жидкой фазы определены следующие характеристики: уровень pH и окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) (Таблица 1). Измерения свойств воды проводились в лабораторном помещении с постоянным температурно-влажностным режимом при 20°C и 50% влажности.

Изучение влияния различных факторов на кинетику гидратации в рамках исследования осуществлялось методом изотермической калориметрии на микрокалориметре TAM AIR с воздушным термостатом. Все измерения проводились при температуре 20°C по стандартной методике.

На первом этапе производилась оценка влияния свойств воды затворения на кинетику протекания процесса гидратации. По результатам данного эксперимента были отобраны 2 образца воды затворения с различным уровнем ОВП, для которых проведены дальнейшие исследования с использованием модификаторов. Полученные графики теплового потока при измерении тепловыделения гидратации образцов с добавками интегрировались с целью получения графиков полной тепловой энергии. Числовые значения полной тепловой энергии в контрольных точках на 8, 16, 24, 32, 40, 54 часах с момента затворения заносились в таблицу для дальнейшего анализа.

Таблица 1. Образцы воды

№	Обозначения	Вода	Добавка	pH	ОВП, мВ
1	Дист	Дистиллированная	-	7,8	259
2	Дист+С3	Дистиллированная	С-3	10,0	104
3	Дист+MF	Дистиллированная	MF 5581	8,7	130
4	Дист+ФК	Дистиллированная	Формиат кальция $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$	7,5	-61
5	Π	Проточная источник 1	-	8,0	128
6	Π+С3	Проточная источник 1	С-3	9,3	61
7	Π+MF	Проточная источник 1	MF 5581	8,1	100
8	Π+ФК	Проточная источник 1	Формиат кальция $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$	7,1	-33
9	Проточная источник 2	Проточная источник 2	-	7,0	230
10	Проточная источник 3	Проточная источник 3	-	7,3	395
11	Биореактор	Очищенная сточная вода из биореактора	-	7,5	224
12	Бутилированная	Бутилированная питьевая вода	-	9,5	247

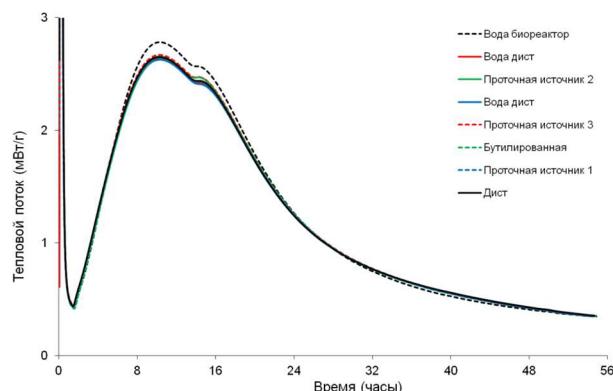


Рисунок 2. Тепловыделение образцов с различной водой затворения

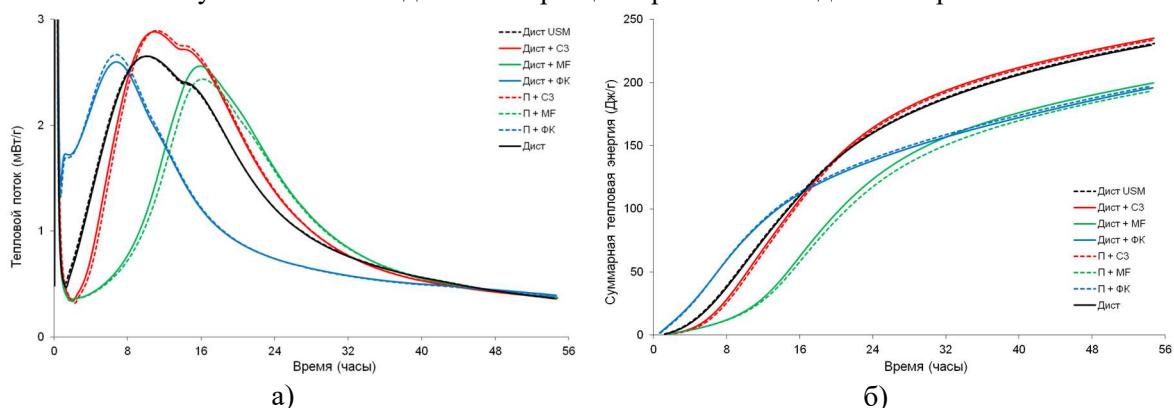


Рисунок 3. Тепловыделение образцов с различной водой затворения в присутствии добавок
а) – графики теплового потока; б) – интегральные графики суммарного тепловыделения

Таблица 2. Численные значения тепловой энергии к различным моментам времени

Добавка	Значения полного тепловыделения, Дж/г						
	8 часов	16 часов	24 часа	32 часа	40 часов	54 часа	
Дистиллированная вода							
-	39,09	111,31	160,73	188,25	207,06	229,99	
C-3	28,2	0,72	107,3	0,96	164,3	1,02	193,7
MF 5581	12,2	0,31	62,2	0,56	123,5	0,77	156,8
Формиат кальция	59,2	1,51	111,7	1,00	138,2	0,86	156,9
Проточная вода (Источник 1)							
-	37,99	110,52	160,00	187,38	206,09	228,97	
C-3	25,7	0,68	105,0	0,95	162,6	1,02	192,2
MF 5581	11,7	0,31	57,8	0,52	117,3	0,73	150,3
Формиат кальция	59,8	1,57	113,2	1,02	140,0	0,87	158,7

В таблице 2 значения полного тепловыделения к различным моментам времени при использовании одной воды затворения сравниваются с аналогичными значениями при использовании другой воды. Точки, в которых наблюдаются более высокие значения выделены зеленым, а в которых значения ниже – красным.

Результаты проведенного исследования показали следующее:

- изменение ОВП воды затворения оказывает незначительное влияние на кинетику процесса гидратации и объем тепловыделения образцов в процессе твердения.
- Диспергирование в воде затворения всех рассмотренных в рамках исследования добавок приводит к снижению значения ОВП жидкой фазы. Наиболее существенное уменьшение значения ОВП зафиксировано при использовании ускоряющей добавки на основе формиата кальция.
- При использовании в составе цементной пасты суперпластификатора С-3 с электростатическим эффектом, исходный уровень ОВП воды затворения не оказывает существенного влияния на изменение кинетики гидратации исследуемых образцов. В то же время при использовании гиперпластификатора Melflux 5581 на основе поликарбоксилатов, обладающего стерическим эффектом действия, наблюдается замедление процесса гидратации исследуемых образцов при использовании воды затворения с более низким исходным значением ОВП.
- При использовании ускоряющей добавки формиата кальция наблюдается ускорение процесса гидратации исследуемых образцов при использовании воды затворения с более низким ОВП.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что различные добавки обладают различной степенью чувствительности к физико-химическим свойствам жидкой фазы, что может оказывать влияние на основные эффекты действия добавок.

**MURAVYEV N.V. DETERMINATION OF THE KINETIC PARAMETERS FOR
SUPERIMPOSED EXO- AND ENDOOTHERMAL REACTIONS**

N.V. Muravyev, A.A. Bragin, K.A. Monogarov, A.N. Pivkina

Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, 4, Kosygin Str.. 119991
Moscow, Russia, n.v.muravyev@ya.ru

Characteristic feature of real-life complex processes is simultaneous occurrence of concurrent stages. Often these reactions have exothermal and endothermal heat effects. In present study such processes have been modeled and analyzed by modern thermokinetic techniques, i.e. Kissinger method, isoconversional methods (Ozawa-Flynn-Wall, Friedman, Vyazovkin), kinetic deconvolution, combined kinetic analysis, formal kinetic approach. Critical assessment of the thermokinetic techniques output and comparison with correct kinetic parameters used for signal modeling allow some recommendations for complex reactions treatment to be proposed. These guidelines used to investigate the experimental data for prospective energetic material – ammonium dinitramide.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ С
НАЛОЖЕНИЕМ ЭКЗО- И ЭНДОТЕРМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ**

Н.В. Муравьев, А.А. Брагин, К.А. Моногаров, А.Н. Пивкина

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н.Семенова Российской академии наук, г. Москва, ул. Косыгина, 4, 119991,
n.v.muravyev@ya.ru

Характерной особенностью большинства реальных процессов, затрудняющей их термокинетический анализ, является одновременное протекание нескольких реакций. Нередко эти реакции сопровождаются разнонаправленными (экзо и эндотермические) тепловыми эффектами. В работе смоделированы процессы с последовательными реакциями 1-го порядка и заранее заданными кинетическими параметрами и затем описаны современными кинетическими методами (Киссинджера, Озава-Флинн-Уолла, Вязовкина, кинетической деконволюции, комбинированного кинетического анализа, формальной кинетики). Сравнением рассчитанных величин энергии активации, предэкспонента и модели реакции с «исходными» параметрами определена корректность применения методов различных расчета. Сформулированы рекомендации по проведению термокинетического анализа подобных сложных процессов. На примере разложения перспективного энергетического материала – динитрамида аммония – продемонстрирована достоверность предлагаемого подхода и необходимость рассмотрения всего комплекса физико-химических процессов, происходящих при разложении для получения корректных кинетических параметров.

The characteristic feature of the most of physico-chemical processes is the simultaneous occurrence of several chemical reactions [1]–[3]. Among the complex reactions, the processes with the differently directed heat effects, *i.e.*, exo- and endothermic ones, have not been extensively studied in literature, notwithstanding these processes are quite common for practice.

The aim of the present study is to provide the guidelines to treat the kinetics in case of the exo- and endo- reactions. To this end, we are focused on systematical analysis of the applicability of modern thermokinetic methods to describe the mathematically simulated data from successive reactions with endo- and exothermal heat effects. At first, we simulate the thermoanalytical data for the process involving two successive first-order reactions with positive and negative thermal effects. To calculate kinetic parameters on the basis of these synthetic TGA/DSC we have applied

data different thermokinetic methods, i.e., model-free Kissinger method (ASTM E698), differential isoconversional Friedman Ozawa-Flynn-Wall, advanced integral Vyazovkin [4] method, peak deconvolution with combined kinetic analysis [5], kinetic deconvolution [6] and formal kinetic approach [7]. The calculated kinetic parameters using TGA- and DSC-curves were compared with the “original” ones. The analysis allows us to discuss the applicability of different thermokinetic methods for the correct description of the complex processes where the exo- and endothermal reactions takes place simultaneously.

Using decomposition of ammonium dinitramide (ADN) as a practical example of such process we have demonstrated the kinetic evaluation using proposed recommendations. After melting at 93°C, the first gross reaction is ADN conversion to ammonium nitrate with formation of significant amount of gases (NO_2 , N_2O , H_2O , etc). The second endothermic stage is evaporation of thus formed condensed ammonium nitrate. Comparison of the experimental data on ADN thermolysis with the above mentioned simulated signals allows selecting the best approach to calculate the contributions of different stages into mass loss and heat effect. Knowing the steps contributions, the conversion rates for the exo- and the endo- reactions have been calculated from the experimental DSC and DTG data. Combined kinetic analysis reveals the first stage is second-order reaction (F2), whereas the second reaction is zero-order one. Resulted kinetic parameters for different stages of ADN decomposition have been compared with ones reported in literature. For the first stage (exothermic) the calculated activation energy agrees well with the value 175 ± 20 kJ/mol [8], in turn, calculated kinetic parameters for the second endothermic stage, are close to reported in literature 90 [9] and 94 kJ/mol[10]. Kinetic parameters for ammonium nitrate thermolysis, obtained by different authors, reveal the kinetic compensation effect as it was shown by Vyazovkin [9], results of present study lie on the overall linear dependency $\lg A(E_a)$. The reaction model for this stage proposed to be a zero-order in agreement with results of several studies cited in review[9].

The pressure increase and subsequent suppression of ammonium nitrate evaporation (i.e. second endothermic stage) results in the total heat effect (Q_1) increase, as it has been proved experimentally and the Q_1 value has been found to correspond to exothermicity level of the first stage of ADN decomposition.

The main outcome of the study is that it is hardly possible to extract the real kinetics for the complex process considering the conversion-time-temperature data only, even using the most sophisticated thermokinetic technique. But the thermokinetic analysis complemented by knowledge about the mechanism of the reaction (phase changes, composition of evolved gases, etc.) allows selecting an appropriate way to perform the kinetic analysis and obtain correct results.

- [1] E. Kaisersberger and J. Opfermann, “Kinetic evaluation of exothermal reactions measured by DSC,” *Thermochim. Acta*, vol. 187, pp. 151–158, Sep. 1991.
- [2] N. Eisenreich and W. Engel, “Kinetic study of the solid phase reaction of ammonium nitrate and copper oxide by the use of fast x-ray diffraction,” *J. Therm. Anal.*, vol. 35, no. 2, pp. 577–584, Mar. 1989.
- [3] H. Schmid, N. Eisenreich, C. Krause, and A. Pfeil, “Analysis of complex thermoanalytical curves: The thermodynamic and kinetic parameters of isopropylammonium nitrate,” *J. Therm. Anal.*, vol. 35, no. 2, pp. 569–576, Mar. 1989.
- [4] S. Vyazovkin, “Modification of the integral isoconversional method to account for variation in the activation energy,” *J. Comput. Chem.*, vol. 22, no. 2, pp. 178–183, 2001.
- [5] A. Perejón, P. E. Sánchez-Jiménez, J. M. Criado, and L. A. Pérez-Maqueda, “Kinetic Analysis of Complex Solid-State Reactions. A New Deconvolution Procedure,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 115, no. 8, pp. 1780–1791, Mar. 2011.

- [6] M. Nakano, T. Wada, and N. Koga, "Exothermic Behavior of Thermal Decomposition of Sodium Percarbonate: Kinetic Deconvolution of Successive Endothermic and Exothermic Processes," *J. Phys. Chem. A*, vol. 119, no. 38, pp. 9761–9769, Sep. 2015.
- [7] NETZSCH Thermokinetics Software 3.1. Selb, Germany: NETZSCH Corporation, 2014.
- [8] S. Vyazovkin and C. A. Wight, "Ammonium Dinitramide: Kinetics and Mechanism of Thermal Decomposition," *J. Phys. Chem. A*, vol. 101, no. 31, pp. 5653–5658, Jul. 1997.
- [9] S. Vyazovkin, J. S. Clawson, and C. A. Wight, "Thermal Dissociation Kinetics of Solid and Liquid Ammonium Nitrate," *Chem. Mater.*, vol. 13, no. 3, pp. 960–966, Mar. 2001.
- [10] N. Koga and H. Tanaka, "Effect of sample mass on the kinetics of thermal decomposition of a solid. Part 3. Non-isothermal mass-loss process of molten NH₄NO₃," *Thermochim. Acta*, vol. 240, pp. 141–151, Jul. 1994.

POVAROV V.G. INFLUENCE OF THE COMPOSITION OF THE REACTION MIXTURE ON THE INITIAL RATE OF SOLID STATE REACTION

Povarov V.G.¹⁾, Sokolova O.B.²⁾, Kopylova T.N.¹⁾

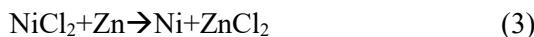
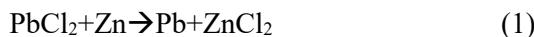
Russia 1) S.-Petersburg Mining University, Department of Analytical Research, Common Use Center, povarovvg@rambler.ru, 2) S.-Petersburg University , MASS Center.

Initial rates of solid state reactions in systems Zn-PbCl₂, Zn-NiCl₂, Zn-AgCl and Na₂CO₃-Fe₂O₃. were studied. As a result, the same regularity was established for all systems. A common model for this phenomenon has been proposed.

The rate of solid-phase reaction is affected by a large series of the factors of different nature, like degree of dispersion of reagents, temperature, pressure, method of the reagents preparation, and way of preparation of reaction mixture. These factors were investigated in a large number of works [1]. Dependence of the rate of solid state reactions on the composition of reaction mixture is given much less attention.

In our previous work we studied the initial rate of solid state reactions of sodium carbonate with V₂O₅, Fe₂O₃ and AgCl [2]. It was of interest to make sure that these regularities are valid for other reactions that have been studied by other methods.

This work includes a study of the influence of the initial composition of mixture on the initial rate for four solid-phase reactions:



The initial masses of samples were 0.1-0.2 g. The rates for (1-3) systems were measured for five mixtures with the initial molar ratio of reagents 3:1, 2:1, 1:1, 1:2, 1:3. In the case of reactions (1) and (2) the amount of generated ZnCl₂ was determined by titration with EDTA.

Measurements of kinetic curves at 600°C for system (4) was made by DTA method with SDT Q-600 equipment (TA instruments, USA). Initial reaction mixtures were prepared with 8.35, 16.8, 30.5, 46.2, 60.2, 75.9 and 85.9 mol% Na₂CO₃, respectively. The initial rate was measured at degree of conversion after 2 min.

It was established, that in all the cases the smallest degree of transformation was reached at the stoichiometric mixture of reagents: In the case of systems Zn-PbCl₂, Na₂CO₃-Fe₂O₃ and Zn-

NiCl₂ minimum is observed at the molar ratio of reagents 1:1, and in the case of the system Zn-AgCl at the ratio Zn:AgCl =1:2. Analogous data were obtained in [2] for the reactions
 $\text{CaCO}_3 + \text{MoO}_3 \rightarrow \text{CaMoO}_4 + \text{CO}_2$, $2\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{LiFe}_5\text{O}_8 \rightarrow 5\text{LiFeO}_2 + 2\text{CO}_2$,
 $\text{V}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{NaVO}_3 + \text{CO}_2$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{NaFeO}_2 + \text{CO}_2$,
 $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{AgCl} \rightarrow 2\text{NaCl} + 2\text{Ag} + \text{CO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$. For the reactions of zinc with PbCl₂ and NiCl₂, when mole fraction of zinc exceeds stoichiometric, the degree of transformation grows sharper than when content PbCl₂ or ZnCl₂ increases. In the case of the system AgCl-Zn the influence of the excess of one or another reagent on the degree of transformation depends on temperature.

Thus, for 8 different reactions the similar dependences of the degree of transformation from initial composition of mixture were obtained.

In [2] a new approach was proposed, which describes dependency of initial rate of solid-phase reaction on composition of reaction mixture. One of the main features of the solid-state reactions is that they occur only at points of contact of the particles of the reactants. Let us assume that an average particle (grain) of the reagent A has spherical form and contains m_A moles of substance, and average particle of reagent B contains m_B moles. If we know mole fractions of reagents X_A and X_B it is possible to find a number of grains of each reagent in one mole of our mixture:

$$N_A = \frac{X_A}{m_A} \text{ and } N_B = \frac{X_B}{m_B} \quad (1)$$

Knowing the numbers N_A and N_B, it is possible to find the fractions, analogous to the mole fraction (g_i):

$$g_A = \frac{N_A}{N_A + N_B} \text{ and } g_B = \frac{N_B}{N_A + N_B} \quad (2)$$

We assumed that the total number of contacts (K) of such spheres with each other is proportional to the product of the ratios of their portions to the volume of the reaction mixture:

$$K = p \frac{g_A}{U} \cdot \frac{g_B}{U}$$

Here U – is the molar volume of reaction mixture, p – is the proportionality coefficient. The number of contacts must be proportional to the reaction rate. Finally we obtain:

$$\frac{d\alpha}{dt} \approx \frac{\alpha}{t} = p' \frac{1}{\Delta M^\infty} \cdot \frac{g_A}{U} \cdot \frac{g_B}{U} \quad (3)$$

Here p' is new proportionality coefficient, ΔM[∞] is a number of moles of metal produced from one mole of our mixture. Numerically this value is equal to the mole fraction of the reagent present in shortage. The only exception is for system Zn+2AgCl with a deficiency in silver chloride. In this case ΔM[∞]=X_{AgCl}/2. This equation is possible to bring to the form which allows the calculation of the unknown parameters. Let us write Eq.(3) in the form:

$$\frac{t}{\alpha \Delta M^\infty} = p' \frac{(X_A/m_A + X_B/m_B)^2 U^2}{(X_A/m_A)(X_B/m_B)} \quad (4)$$

After simple transformation, we obtain the dependence:

$$\sqrt{\frac{t X_A X_B}{\alpha \Delta M^\infty}} = \sqrt{p' m_A m_B} U (X_A/m_A + X_B/m_B) \quad (5)$$

If we take into account an evident equation X_A+X_B=1, we will get finally:

$$Z(X_A) = \sqrt{\frac{t X_A (1 - X_A)}{\alpha \Delta M^\infty}} = p' [X_A (1/m_A - 1/m_B) + 1/m_B] \quad (6)$$

We were focused on the kinetic description in this investigation. It is important to reveal the correspondence between the theoretical curve and the experimentally measured degrees of transformation. Respective data are presented in Figure and in table for all the systems.

The proposed model correctly describes the dependence of degree of transformation on composition of reaction mixtures. However, the accuracy of calculations along this model for different systems varies substantially. Model perfectly describes the system Zn + PbCl₂ and Zn + AgCl. However, in the case of the reaction Zn + NiCl₂ shape of the curves only qualitatively describes the experimental data.

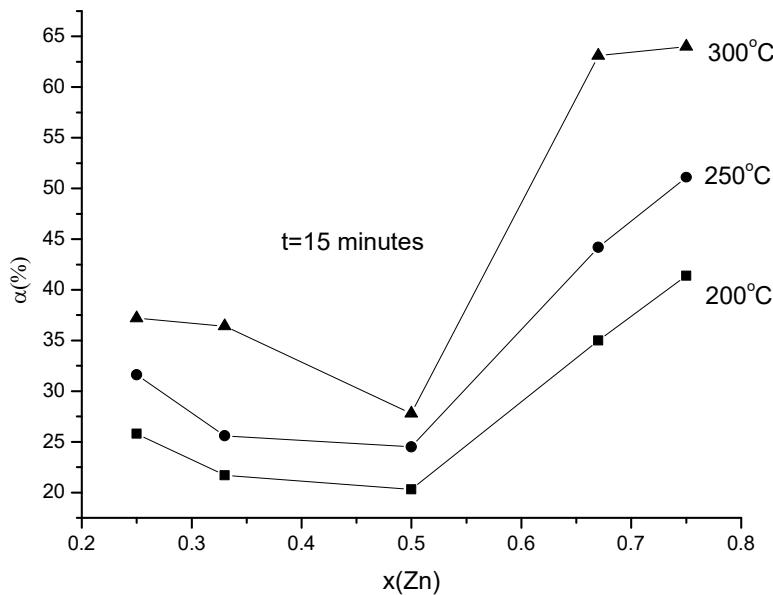


Figure. Initial degree of transformation (%) for reaction Zn+PbCl₂ versus initial composition of mixture.

According to the data in table 1 it is possible to calculate the ratio of the number of moles contained in one grain of reagent at all temperatures. According to Eq.(6), $m(\text{Zn})/m(\text{X})=A_0/(A_0+A_1)$. Here X – is the second reagent. The results are presented in table 2. Note that for all the studied reactions is observed a nearly constant value of $m(\text{Zn})/m(\text{X})$ at all temperatures. This fact distinguishes these reactions from reactions involving sodium carbonate, which have been studied previously [2]. For reactions Na₂CO₃ with V₂O₅, Fe₂O₃ and AgCl the calculated values of $m(\text{Na}_2\text{CO}_3)/m(\text{X})$ essentially changed with an increase in temperature for all systems. Reaction involving sodium carbonate were carried out at sufficiently high temperatures (400 – 800°C).

Therefore, we suggested that this disconnection between the model and the experiment can be explained by sintering of the particles of one of the reagents. New results of this study confirm this assumption. Reactions involving zinc were studied at temperatures significantly lower than the melting temperature of the reactants (Zn – 420°C, PbCl₂ – 501°C, NiCl₂ – 993°C, AgCl – 455°C). Thus, the absence of sintering reactants leads to an almost constant value of the effective values of the reacting grains.

Table1. Coefficient of equation $Z(X_A) = \sqrt{\frac{tX_A(1-X_A)}{\alpha\Delta M^\infty}} = A_0 + A_1 X_A$ and correlation coefficient for all studied systems and temperatures.

System	t,°C	A ₀	A ₁	Correlation, R
Zn+PbCl ₂	200	2.54·10 ⁻²	6.46·10 ⁻²	0.991
	250	2.39·10 ⁻²	5.65·10 ⁻²	0.987
	300	2.20·10 ⁻²	4.81·10 ⁻²	0.97
Zn+NiCl ₂	200	1.67·10 ⁻²	1.92·10 ⁻²	0.52
	250	1.55·10 ⁻²	1.92·10 ⁻²	0.59
	300	1.35·10 ⁻²	2.03·10 ⁻²	0.68
Zn+AgCl	100	1.64·10 ⁻²	2.20·10 ⁻²	0.98
	150	1.29·10 ⁻¹	2.38·10 ⁻¹	0.987
	200	1.25·10 ⁻¹	1.59·10 ⁻¹	0.96

Table 2. Ratio of numbers of moles in one grain of a reagent from the data of kinetic measurements (X-is second reagent).

System	t,°C	m(Zn)/m(X)
Zn+PbCl ₂	200	0.3
	250	0.3
	300	0.3
Zn+NiCl ₂	200	0.5
	250	0.5
	300	0.4
Zn+AgCl	100	0.4
	150	0.4
	200	0.4

1. Tret'yakov Yu. D., Tverdofaznye reaktsii (Solid Phase Reaction), Moscow, Khimiya, 1978
2. V.G.Povarov, O.B.Sokolova The Initial Rate of Solid-Phase Reaction and Composition of the Reaction Product, Russian Journal of General Chemistry, 2009, Vol. 79, № 10, p. 2081-2086.

RODIN A.V. OXIDATION PROCESSES OF ORGANIC SORBENT IN NITRIC ACID SOLUTIONS

Kalistratova V.V.^{1),2)}, Rodin A.V.¹⁾, Milyutin V.V.²⁾

- 1) Russian Federation, Moscow, SEC NRS, rodin@secnrs.ru;
- 2) Russian Federation, Moscow, IPSE RAS.

There is estimated the kinetics of oxidation processes occurring in the nitrate form of dry anion exchanger AV-17×8. Based on the obtained kinetics were calculated the critical conditions of the thermal explosion for the sorption column. Critical temperature is less than 140 °C. It is shown that the violation of temperature conditions can lead to a thermal explosion.

ПРОЦЕССЫ ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ В АЗОТНОКИСЛЫХ СРЕДАХ

Калистратова В.В.^{1),2)}, Родин А.В.¹⁾, Милютин В.В.²⁾

- 1) Россия, Москва, ФБУ «НТЦ ЯРБ», rodin@secnrs.ru;

2) Россия, Москва, ИФХЭ РАН.

Оценена кинетика окислительных процессов протекающих в воздухе сухом анионите АВ-17×8 в нитратной форме. На основании полученной кинетики рассчитаны критические условия возникновения теплового взрыва для сорбционной колонны. Критическая температура менее 140 °С. Показано, что нарушение температурного режима может привести к тепловому взрыву.

В технологических процессах на радиохимических предприятиях, занимающихся переработкой отработавшего ядерного топлива, нашли широкое применение сорбционные методы выделения и разделения радиоактивных элементов с использованием, как анионообменных, так и катионообменных сорбционных материалов. В случае использования анионообменников в азотокислых средах происходит их насыщение нитрат-ионами, что обуславливает потенциальную опасность в отношении возникновения неуправляемых реакций разложения, приводящих к разрушению оборудования и выходу его содержимого в окружающую среду. Для радиохимических предприятий опасность сорбционных процессов усугубляется наличием источников ионизирующего излучения, которые увеличивают вероятность возникновения взрыва и его последствия, что наблюдалось при ряде аварий на отечественных и зарубежных предприятиях. С целью оценки безопасности сорбционных систем представляют актуальность работы, направленные на изучение окислительных процессов, происходящих в ионообменных материалах, насыщенных нитрогруппами, и прогнозирование влияния отклонений параметров процесса на возможность возникновения взрыва.

Для анионообменной смолы АВ-17×8 в нитратной форме были оценены кинетические характеристики окислительных процессов, на основании которых были определены критические условия возникновения теплового взрыва и время индукции теплового взрыва.

Для оценки кинетических характеристик окислительных процессов была проведена серия экспериментов на STA Netzsch 449 F1 Jupiter со скоростями нагрева 2 и 4 К в минуту в воздушной атмосфере образцов воздухом сухого сорбента в нитратной форме массой 12-14 мг в корундовых тиглях. С применением специализированного программного обеспечения (Thermal Safety Software) были проведены операции корректировки полученных данных по температуре и форме сигнала [1] и оценены параметры формальных кинетических уравнений. Суммарный измеренный тепловой эффект окисления составляет порядка 10 МДж/кг, большая часть которого обусловлена окислением матрицы кислородом воздуха. В работе основное внимание уделялось экзотермическим процессам, протекающим в температурном диапазоне до 300-350 °С и считалось, что именно они определяют возможность возникновения теплового взрыва. Консервативно допускалось, что в случае заметного протекания относительно низкотемпературных процессов инициируются остальные процессы, приводящие к общему тепловыделению.

По характеру кривых ДСК сделано предположение, что первые экзотермические эффекты определяются не автокаталитическими реакциями и не связаны с взаимодействием матрицы сорбента с кислородом воздуха. Тепловой эффект первых двух реакций был оценен на уровне 1500 кДж/кг. Исходя из этих предположений были оценены кинетические параметры этих реакций, позволяющие удовлетворительно описать доступный набор экспериментальных данных (рисунок 1).

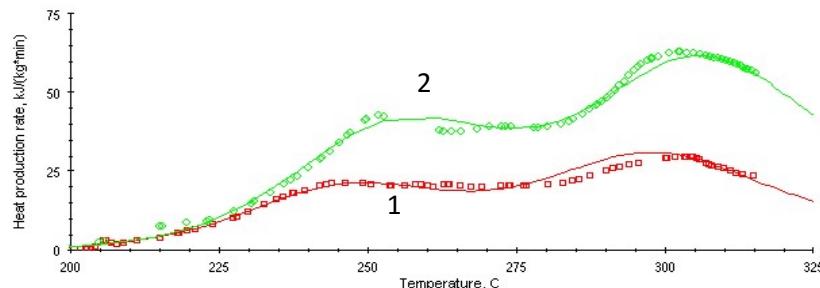


Рисунок 1. Зависимость скорости тепловыделения от температуры для воздушно сухого сорбента AB-17×8 в нитратной форме для скорости нагрева 2 (кривая 1) и 4 (кривая 2) К/мин

Исходя из полученных кинетических зависимостей были оценены критические условия возникновения взрыва для воздушно сухого анионита AB-17×8 в нитратной форме. Для этого была составлена математическая модель бесконечной цилиндрической сорбционной колонны, отражающая тепловыделение за счет протекающих химических реакций, теплоперенос внутри слоя сорбента и теплоотдачу в стенку колонны постоянной температуры. Численными методами проводился расчет изменения температуры внутри колонны и последовательным изменением начальных условий (температуры сорбента и стенки колонны) проводился поиск значений температуры разделяющий взрывной и невзрывной режимы протекания химических реакций. Значение коэффициента теплопроводности для AB-17×8 было принято равным 0,33 Вт/(м×К), как для близкого по теплофизическим свойствам анионита ВП-1АП [2], а коэффициента теплоотдачи 500 Вт/(м² ×К). По результатам расчета, критическая температура теплового взрыва для воздушно сухого сорбента AB-17×8 для колонны диаметром 1,4 м составляет менее 140 °С, что приближается к значению температуры греющего пара использующегося на производстве. При этом индукционный период теплового взрыва может составлять менее 15 суток (рисунок 2).

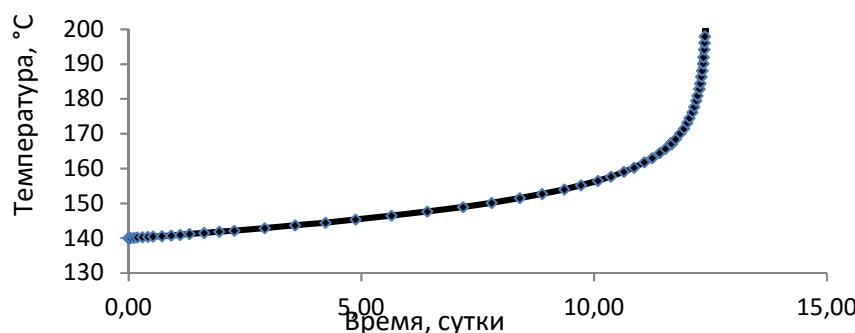


Рисунок 2. Изменение максимальной температуры внутри сорбционной колонны

Окислительные процессы, протекающие в сорбционной системе способны приводить к неуправляемым экзотермическим реакциям-тепловому взрыву. На примере воздушно сухого сорбента AB-17×8 показано, что нарушение температурного режима, а именно подача греющего пара в рубашку колонны, в течение длительного времени может привести к взрыву сорбционной колонны и выходу ее содержимого в окружающую среду. Для обеспечения безопасности процесса необходимо контролировать температуру и исключать осушение сорбента [3].

- [1] Бенин А.И., Белохвостов В.М., Коссой А.А. Восстановление данных при изучении кинетики химических реакций методом ДСК. // Журнал физ. химии, 1987, т. LXI, вып. 5, С. 1205-1210
- [2] Глаголенко Ю.В. «Анализ причин разгерметизации сорбционной колонны на установке по получению плутония-238 радиоизотопного завода ПО «МАЯК», Радиевый институт им. В.Г. Хлопина, ЦНИИатоминформ, 1996г.
- [3] РБ-060-10. Положение об оценке пожаровзрывобезопасности технологических процессов радиохимических производств

RYZHOU I.S. THE STUDY OF THERMAL DECOMPOSITION KINETICS OF POLYETHYLENE MODIFIED BY NANOPARTICLES OF ALUMINIUM, COPPER AND IRON

Morozova T.A.¹, Potemkin G.A.¹, Ryzhov I.S.^{1,2}

¹ Russia, Sarov, Nizhniy Novgorod Region, Russian Federal Nuclear Centre – VNIIEF,

² Russia, Sarov, Nizhniy Novgorod Region, Sarov Physics and Technology Institute NRNU MEPhI, potemkin@astravniief.ru

Kinetics of the process of the thermal decomposition of polyethylene samples modified by nanoparticles of aluminum, copper and iron was investigated by methods of thermal analysis. The mass contents of additives were 1% and 3%, correspondingly. Also the experiments were carried out for non-modified polyethylene. The experimental results were treated with the aid of “AKTS-Thermokinetics” software package. As a result the kinetic constants of the process of thermal decomposition were obtained. It was stated that magnitude of activation energy has increased due to addition of nanoparticles.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССОВ ТЕРМОРАЗЛОЖЕНИЯ ПОЛИЭТИЛЕНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ АЛЮМИНИЯ, МЕДИ И ЖЕЛЕЗА

Морозова Т.А.¹, Потемкин Г.А.¹, Рыжов И.С.^{1,2}

¹ Россия, г. Саров, Нижегородская обл., Российский Федеральный Ядерный Центр - ВНИИЭФ,

² Россия, г. Саров, Нижегородская обл., Саровский Физико-Технический Институт НИЯУ МИФИ, potemkin@astravniief.ru

Методами термического анализа исследована кинетика процесса терморазложения образцов полиэтилена, модифицированного наночастицами алюминия, меди и железа. Суммарное содержание добавок по массе составляло величину 1% и 3%, соответственно. Для сравнения были проведены также опыты с немодифицированным полиэтиленом. По полученным экспериментальным результатам при помощи пакета “AKTS-Thermokinetics” были рассчитаны кинетические константы процесса терморазложения данных материалов. Показано, что энергия активации процесса терморазложения увеличивается вследствие введения наночастиц.

Эффективным приемом улучшения механических, электрических, магнитных, теплофизических и барьерных свойств полимерных систем является создание нанокомпозитов путем введения в полимеры наночастиц различной природы.

В настоящей работе методами термического анализа были исследована кинетика терморазложения образцов полиэтилена СВМПЭ марки RUR (произв. Ticona GmbH, ФРГ), модифицированного наночастицами алюминия, меди и железа. Суммарное массовое содержание добавок составляет 1% и 3%. Соотношение добавок для алюминия, меди и железа составляет 65:23:12 соответственно. Для сравнения были проведены опыты и с немодифицированным полиэтиленом (без добавок). На рисунке 1 представлен внешний вид образцов. Как видно из рисунка, несмотря на незначительное содержание добавок, внешний вид материала изменяется весьма значительно.

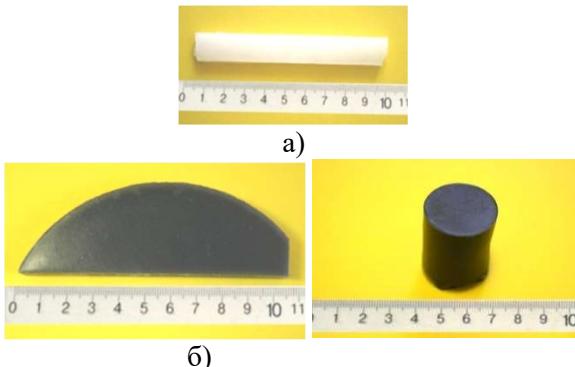


Рис. 1. Внешний вид образцов: а) немодифицированный; б) 1% масс. добавок; в) 3% масс. добавок

Пробы массой $\sim 30 - 40$ мг, которые были взяты от данных образцов, исследовались на термоанализаторе SETARAM при скоростях нагрева $5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ и $15^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ в диапазоне температур от 25°C до 600°C . Эксперименты проводились в атмосфере воздуха. На рисунке 2 приведены примеры типичных ТГ- и ДТА-кривых при темпе нагрева $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$.

Из представленных термограмм видно, что процессы терморазложения для модифицированного полиэтилена начинаются при температуре на $\sim 15^{\circ}\text{C}$ более высокой по сравнению с немодифицированным (исходным) полиэтиленом.

Полученные данные были обработаны при помощи пакета “AKTS-Thermokinetics” с применением методов Friedman и Ozawa-Flynn-Wall. Оба метода базируются на уравнении Аррениуса:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT(t)}\right) f(\alpha), \quad (1)$$

где α – степень превращения, $f(\alpha)$ – модель реакции, A – предэкспоненциальный множитель, E – энергия активации, T – абсолютная температура (К) и t – время.

В методе Friedman (дифференциальный изоконверсионный метод) величину $\ln(d\alpha/dt)$ рассматривают как функцию $1/T$ при любой α , т.е. берут логарифм от уравнения (1):

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln(A(\alpha)) - \frac{E(\alpha)}{RT(t)} + \ln(f(\alpha)) \quad (2)$$

В уравнении (2) величина $f(\alpha)$ постоянна при любом фиксированном α , и зависимость $\ln(d\alpha/dt)$ от $1/T$ является прямой линией с углом наклона $m = -E/R$ с точкой пересечения, равной $\ln(A(\alpha)f(\alpha))$.

Метод Ozawa-Flynn-Wall (интегральный изоконверсионный метод) основывается на интегральной функции превращения:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A(\alpha)}{\beta} \int_{T_{\alpha=0}}^T \exp\left(-\frac{E(\alpha)}{RT}\right) dT, \quad (3)$$

где β – скорость нагрева.

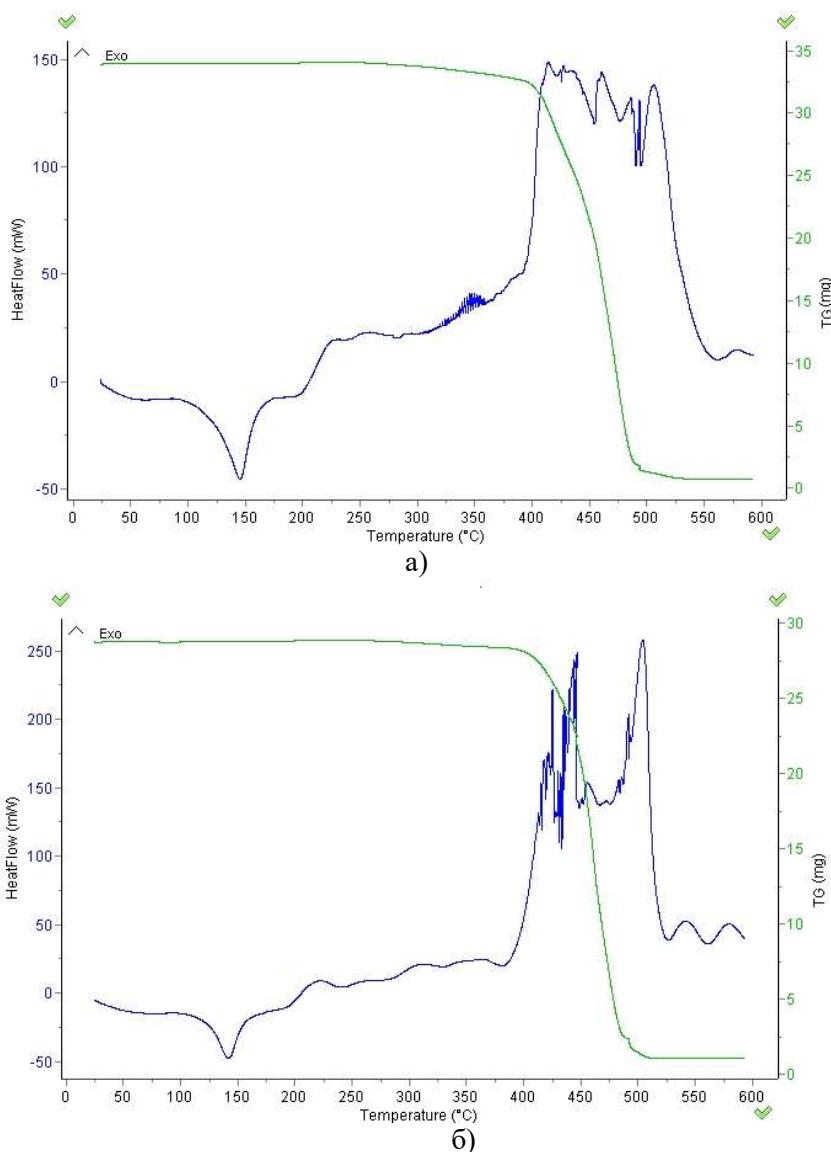


Рис. 2. Типичные ТГ- и ДТА-кривые при темпе нагрева $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ для двух образцов:
а) немодифицированный; б) 3% масс. добавок

В результате обработки были получены кинетические константы для исследуемых образцов. Из полученных результатов можно сделать вывод о том, что модифицированный полиэтилен является более термоустойчивым по сравнению с немодифицированным, в частности, вследствие того, что энергия активации терморазложения монотонно и весьма существенно возрастает по мере роста содержания добавок с ~ 73 кДж/моль (для немодифицированного материала) до ~ 254 кДж/моль.

SAZANOV YU. N. USE OF FORMAL KINETICS IN THERMAL ANALYSIS OF MACROMOLECULAR COMPOUNDS

Sazanov Yu. N.

Russia, Saint-Petersburg, IMC RAS, e-mail: sazanov@hq.macro.ru

The use of various procedures of formal kinetics for describing mechanisms of thermochemical reactions of macromolecular compounds is a difficult and, in the majority of cases, unpractical problem. In the paper, we give the main specific features of thermal transformations in polymers which prevent objective estimation of physical and chemical properties of polymers during thermal treatment. We also used critical assessments of experts in thermal analysis; these assessments demonstrate necessity in scientific and methodological basis for graphical-analytical techniques of formal kinetics employed in estimating polymer properties. It should be noted that there is no practical realization of kinetic parameters for estimating materials science characteristics of polymers and their behavior at elevated temperatures.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИЁМОВ ФОРМАЛЬНОЙ КИНЕТИКИ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Сазанов Ю.Н.

Россия, Санкт-Петербург, ИВС РАН, e-mail: sazanov@hq.macro.ru

Использование различных приёмов формальной кинетики для описания механизмов термохимических реакций высокомолекулярных соединений является трудной и в большинстве случаев нерациональной задачей. Перечислены основные специфические черты, характеризующие процессы термических превращений полимеров, которые препятствуют объективной оценке физических и химических свойств полимеров при их термообработке. Использованы критические оценки ряда специалистов термического анализа, показывающие необходимость научного и методического обоснования графоаналитических приёмов формальной кинетики для оценки свойств высокомолекулярных соединений. Указано отсутствие практической реализации кинетических параметров для оценки материаловедческой характеристики полимерных соединений и их поведения при воздействии повышенных температур

В практике использования методов термического анализа (ТА) для характеристики высокомолекулярных соединений существуют два подхода: «материаловедческий» и «кинетический». По первому свойства исследуемого вещества определяются по ряду физико-химических показателей при постоянной или изменяющейся температуре. По второму – термохимические или термофизические характеристики образца характеризуются набором параметров, получаемых в результате графоаналитической математической обработки результатов ТА. Корректное использование методов формальной кинетики представляет собой трудную и сложную задачу, связанную со специфическими свойствами высокомолекулярных соединений (ВМС). На каждую реакцию оказывают влияние кинетические и диффузионные факторы, изменяющие ход реакций даже при незначительном изменении любых условий реакции. Такие изменения, как правило, отражающиеся на форме кривых ТА, в результате математических преобразований сглаживаются, теряя первоначальный смысл. Авторы таких работ оперируют опосредованными терминами «Энергия активации», «порядок реакции», «экспоненциальный множитель», «частотный фактор» и др., не разъясняя физический или химический смысл этой терминологии. Для сложных органических соединений, в особенности ВМС, величины энергий разрыва химических связей и образование новых в

ходе налагающихся и конкурентных реакций не могут быть определены из данных ТА. Для сложных соединений термохимия может дать величины лишь «средних энергий» связи. Для подхода к решению таких задач при современных возможностях ТА следует опираться на ряд условий сформулированных Флинном 30 лет назад [1].

Увлечение расчётами формальных кинетических параметров по данным неизотермических методов ТА не даёт возможность определить механизм термодеструкции ВМС из-за математических недостатков, применяемых для этой цели методов или их модификацией дифференциальным, интегральным или аппроксимативным способом. Эти недостатки и неоправданные упрощения в методах Фримена-Кэрролла, Горовица-Метцгера, Коутса и Редфериа, Дойля, Озавы и др. особенно заметны при анализе ВМС. Без учета критического подхода к этим приёмам, сформулированного Лео Райхом и Дж. Флинном [2] для случая ВМС, и соблюдения необходимых правил при термическом анализе, кинетические параметры лишены определенной сущности. Интерпретация некоторыми авторами энергии активации деструкции полимеров как некого критерия термостабильности вызывает недоумение и критику со стороны ряда исследователей [3-5]. В некоторых обзорных статьях [6,7] наблюдается призыв к более продуманному и тщательному подходу к основам кинетики термодеструкции полимеров. В ряде работ не учитываются некоторые факторы, определяющие механизм термодеструкции полимеров. К ним относятся:

1. Продукты деструкции.
2. Молекулярная масса испытуемого полимера до и после деструкции как функция времени и конверсии.
3. Скорость испарения летучих продуктов во времени и в зависимости от конверсии.
4. Тип ММР до и во время деструкции.
5. Предыстория образования полимера и другие факторы, специфичные для ВМС.

В работе [8] автор опирается на концепцию о неприменимости уравнения Аррениуса для деструкции полимеров. Он показывает, что функция Аррениуса является худшим вариантом использования температурной зависимости для комплексных процессов. Термодеструкция многочисленных органических соединений и в особенности полимеров является сложным химическим процессом. Оптимальным способом выяснения особенностей этих реакций является сочетание изучения их кинетики и механизма. Для этого следует использовать физические и химические методы изучения состава реакционной смеси и изменения концентрации реагентов по ходу реакции в зависимости от температуры и времени. Однако, как правило, механизм разложения изучают в отрыве от исследования кинетики элементарных процессов. Этот путь приводит к неоправданному упрощению на уровне моделирования отдельных стадий и маловероятных допущений при математической обработке экспериментальных параметров. Существующие методы фиксации определенных изменений структуры и свойств вещества при его термодеструкции имеют ряд ограничений, влияние которых на величины кинетических параметров неоднозначно. Так, термодеструкция с газовыделением приводит к инициированию новых физических и химических реакций, закономерность которых не коррелирует с заданными модельными параметрами. Обычные допущения о равенстве экспериментальной константы скорости константе скорости первой стадии последовательного процесса, если она не лимитирующая, носит условный характер. Для количественной оценки необходимы данные о механизме и кинетике последующих реакций. В ряде случаев эти сведения могут быть получены лишь с применением других аналитических методик, отличных, от использованных на начальных стадиях термодеструкции. Поскольку связь между экспериментальной константой скорости

установлена лишь для сравнительно простых реакций, то параметры сложных реакций не являются простой суммой элементарных стадий. В связи с этим нет уверенности, что константа разложения сложного соединения является истинной константой скорости начальной экспериментальной стадии, тогда корреляция между структурой исходного соединения и его реакционной способностью, основанная на данных формальной кинетики, является сомнительной. Подразумеваемые или предполагаемые элементарные реакции не учитывают изменение гетерогенности системы, приводящее к изменению механизма реакции деструкции. Говоря о гетерофазности продуктов термодеструкции и её влиянии на превращения в ходе термодеструкции, нельзя забывать о роли межмолекулярных взаимодействий, характер которых меняется по мере конверсии испытуемого объекта. Так, при появлении жидкой фазы в продуктах реакции значительно меняется энергетика межмолекулярных взаимодействий (водородные, диполь-дипольные связи и др.), разброс величин которых находится в пределах $10\text{--}60 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. При этом происходит изменение механизмов химических реакций, включающих обратимые, параллельные и последовательные стадии, катализ газообразными и конденсированными промежуточными продуктами, т.е. всеми актами, приводящими к возникновению пространственных и временных диссипативных структур. Предпринимаемые за последний период времени попытки каким-либо образом модифицировать методику расчета и использование различных форм уравнения Аррениуса приводят только к неоправданной детализации математических операций, в лучшем случае повышающих точность определения величин E_a , A , при условно задаваемом порядке реакции. Говоря об использовании различных математических приёмов исследования кинетики термодеструкции, следует упомянуть работу [9], в которой высказано критическое отношение к развитию работ в этом направлении. Указано, что в огромном объёме статей, относящихся к анализу термодеструкции разнообразных соединений, более 20000 раз повторяется термин «кинетика» и «термодеструкция». Как правило, обсуждение относится к результатам термогравиметрического анализа и его математической интерпретации. Попытки улучшить «математический фасад» кинетических уравнений не дают прикладных практических ориентиров для материаловедческих характеристик исследуемых веществ, материалов или изделий в реальных специфических условиях эксплуатации. Несмотря на достаточно обоснованную критику, международная конфедерация по термическому анализу и калориметрии (ИКТАК) через кинетический комитет упорно и целенаправленно продолжает проводить различные мероприятия, направленные на модификацию и математизацию термоаналитических методик без учёта практической значимости основных параметров термоанализа. Свидетельством этому являются рекомендации ИКТАК [10], в которых обозначены усилия этой организации по внедрению кинетических методов обработки данных термического анализа и придания им определенной научной ценности. В этом сообщении представлен проект рекомендаций, который был обсужден на 10-ой конференции ИКТАК в 2010г и вызвал неоднозначную дискуссию. С учетом ряда замечаний и допущений выработан ряд терминологических определений и понятий, подробно зафиксированных в виде отдельных параграфов.

С точки зрения термостойкости потребителей интересуют достаточно ощутимые показатели, по которым судят о работоспособности изделий, деталей, узлов, обшивок, изоляции и т.п. в определенных температурных границах. Как правило, в этих документах фиксируются некоторые параметры, определяемые непосредственно в ходе экспериментальных проверок. Поэтому практическое значение имеют величины потери массы при определенных температурах, скорость выделения летучих продуктов, количество твердых остатков при определенном температурном воздействии, экологическая характеристика продуктов термодеструкции, изменение ряда

эксплуатационных характеристик при длительном или кратковременном термическом воздействии и другие специфические изменения, напрямую не связанные с кинетическими параметрами отдельных изолированных и часто гипотетических термических реакциях. Ни в одном нормативном документе нет обязательных сведений о величинах Е, А и п. Вопрос о практической ценности этих величин до сих пор является уделом исследователей, опирающихся на идеализированные и схематические представления о кинетике термодеструкции простейших соединений, для которых кинетические параметры представляют собой некоторые условные тесты, используемые для сравнения элементарных актов термодеструкции в идеальных условиях надуманного эксперимента.

1. Flynn J.H. // J. Therm. Anal. 1988. V.34. P.367-381.
2. Reich L., Stivala S.S. Elements of polymer degradation. Mc.Grawhill C.N.Y. 1971. 361p.
3. Wunderlich B. Thermal Analysis of Polymeric Materials. 2005. Springer. 894p.
4. Карпухин О.Н., Быстрицкая У.В., Неповинных В.И. и др. // Пласт. Массы. 2008. №7. с.21-24.
5. Коптелов И.Ф., Карязов С.В. // Пласт. Массы. 2008. № 7. С.24-28.
6. Galwey A. // Thermochim Acta. 2004. V. 413. P.139-183.
7. Pijolat V., Favergton L., Soustelle M. // Thermochim. Acta. 2011. V.525. P.93-102.
8. Šimon P. // J. Therm. Anal. Cal. 2009. V. 97. P.391-396.
9. Caballero J.A., Conesa J.A. // J. Anal. Appl. Pyr. 2005. V.73. P.85-100.
10. Vyazovkin S., Burnham A.K., Gùado J.M. et al // Thermochim. Acta. 2011. V.520. P.1-19.

SLYUSARSKIY K.V. PARTICLE SIZE DISTRIBUTION DATA APPLICATION TO COAL GASIFICATION KINETICS IN CO₂

S.A.Yankovsky, K.V. Slyusarskiy, A.G. Korotkikh,

Russia, Tomsk, National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk Polytechnic University, tpu@tpu.ru

Gasification of three coal char samples at constant temperature in carbon dioxide were studied by thermogravimetry analyzer Netzsch STA 449. Samples of Kuznetskiy deposit anthracite and bituminous coal and Kansko-Achinskiy deposit lignite with different carbon content were used. Experimental results were analyzed by applying three kinetic models: volumetric, shrinking core and random pore. The particle size distribution function was used as well. The activation energy values obtained are in good agreement with previously published data. The particle size distribution function implementation in reaction rate analysis allowed to increase correlation coefficient value up to 0,9 for all models.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ ДЛЯ АНАЛИЗА КИНЕТИКИ ГАЗИФИКАЦИИ УГЛЯ В СО₂

Янковский С.А., Слюсарский К.В., Коротких А.Г.

Россия, Томск, Томский политехнический университет, tpu@tpu.ru

Исследовался процесс газификации трех образцов угольного кокса при постоянной температуре в среде диоксида углерода с использованием совмещенного термогравиметра Netzsch STA 449. Использовались образцы антрацита и каменного угля Кузнецкого месторождения и бурого угля Канско-Ачинского месторождения с различным содержанием углерода. Результаты эксперимента анализировались с применением трех кинетических моделей – объемного реагирования, сжимающегося ядра и внутриворового

реагирования – а также с использованием функции распределения частиц. Сравнение данных моделирования показало, что использование данных гранулометрии позволяет повысить точность всех моделей и увеличить значение коэффициента детерминации до 0,9 для всех моделей.

Потребление энергии в мире растет: за период с 1980 по 2010 оно выросло в два раза, треть вырабатывается с помощью угля. Однако его использование сопряжено с множеством трудностей, снижающих привлекательность угольной генерации. Для решения таких проблем разработано множество различных технологий [1]: кислородное сжигание, применение мембран, газификация. Для их успешного применения необходимо знание кинетических характеристик процессов.

Кинетические данные могут быть получены с использованием термогравиметрии. В литературе есть ряд подобных работ: в [2] произведена идентификация стадий газификации, в [3] представлены кинетические модели процессов, в [4] предложена экспериментальная процедура по устраниению влияния диффузии и определению порядка реакции. Все представленные работы проведены с использованием порошков исследуемых веществ. Кинетические модели предполагают размер исследуемых частиц одинаковым, оперируя среднемассовым или среднесчетным диаметром. Тем не менее, фракционный состав топлива также оказывает существенное влияние на кинетику реакций.

В данной работе произведена оценка влияния фракционного состава порошка на кинетику процессов газификации на примере окисления углерода угольного коса диоксидом углерода.

Для исследования использовался антрацит и каменный уголь Кузнецкого месторождения, а также бурый уголь Канско-Ачинского месторождения. Образцы исходного угля мололись и просеивались до фракции 80 мкм. Перед проведением термического анализа полученные порошки подвергались коксованию в высокотемпературной электропечи SNOL 30/1100 путем последовательного нагрева в инертной среде аргона со скоростью 50 °С/мин до 1000 °С, выдержки в течение 60 минут, и охлаждении до температуры 400 °С.

Содержание углерода в коксе определялось по максимальной убыли массы. Гранулометрические свойства образцов определялись методом лазерной дифрактометрии для получения функции распределения частиц по размерам с помощью дифрактометра HELOS (Sympatec, Germany). Были определены средние размеры частиц в порошках, результаты расчетов представлены в таблице 2. Кривая интегрального распределения частиц по размерам аппроксимировалась уравнением вида:

$$f(d) = A \cdot \exp(-B / (\exp(C \cdot d) + D))$$

где $f(d)$ – функция распределения частиц по размерам; d – диаметр частиц, м; A, B, C, D – константы аппроксимации. Сравнение измеренной и аппроксимированной функций распределения представлены на рис.1, а значения констант аппроксимации представлены в таблице 2.

По результатам анализа, в порошке присутствуют частицы размером более 80 мкм, но это не сказывается на скорости процесса. Такие частицы имеют продолговатую форму, т.е. их характерный размер не превышает 80 мкм, т.к. максимальный размер был принят равным размеру ячейки сита.

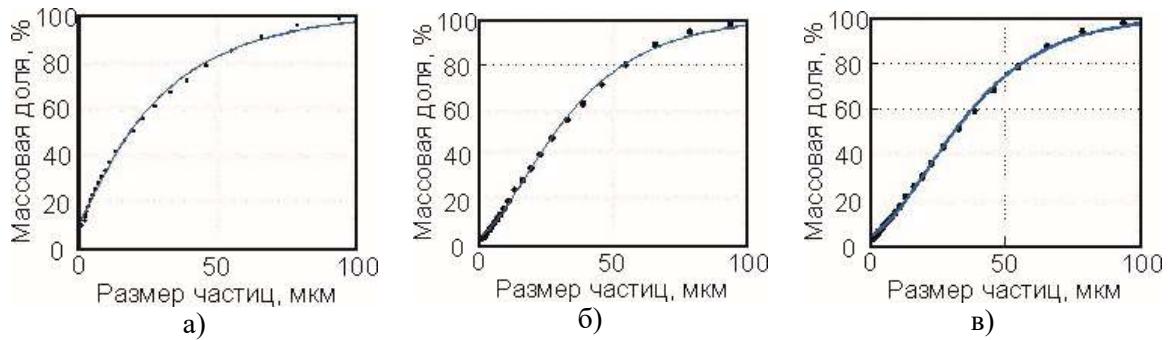


Рис.1 – Интегральная функция распределения частиц образцов: а – антрацита, б – каменного угля, в – бурого угля (точки – эксперимент, линия – аппроксимация).

Таблица 2 – Гранулометрические свойства порошков.

Образец твердого топлива	Средний размер, мкм					Константы аппроксимации				Характерные размеры, мкм			Содержание углерода, масс. %
	d_{10}	d_{20}	d_{30}	d_{32}	d_{43}	A	B	C	D	x_{10}	x_{50}	x_{90}	
Антрацит	29.5	40.4	48.6	82.2	82.2	2.28	$1.7 \cdot 10^{-8}$	0.24	3.85	1.89	20.9	71.1	89
Каменный	36.9	45.4	52.1	69.2	79.2	0.04	$1.3 \cdot 10^{-4}$	1.00	0.99	6.45	31.6	75.3	74
Бурый уголь	38.9	47.3	53.6	69.7	79.1	0.03	$2.3 \cdot 10^{-5}$	1.08	0.99	6.80	34.9	77.5	66

Для проведения термогравиметрического анализа с использованием совмещенного ТГ-ДСК анализатора Netzsch STA 449 F3 Jupiter (Netzsch, Germany) использовались образцы угольного кокса навеской 20 мг. Образцы нагревались в камере анализатора в среде аргона с объемным расходом 10 мл/мин со скоростью 50 °C/мин до температур 1000, 1100 и 1200 °C. После достижения заданной температуры в камеру ТГ начиналась подача смеси диоксида углерода с аргоном с объемным отношением 24:1 и объемным расходом 250 мл/мин. Время изотермической выдержки менялось от 60 до 120 минут, в зависимости от температуры.

Зависимость скорости реакции от температуры и конверсии описывается уравнением [4]:

$$dm/dt = A_0 \cdot \exp(-E_a/RT) \cdot f(X)$$

где dm/dt – скорость изменения массы образца, масс.%/с; A_0 – предэкспонент, масс.%/с; E_a – энергия активации, кДж/моль; R – газовая постоянная, кДж/(моль К); T – температура, К; $f(X)$ – функция зависимости скорости от степени конверсии, которая определялась по формуле:

$$X = (m_0 - m_t) / (m_0 - m_a)$$

m_0, m_t, m_a – масса образца в начале, в произвольный момент времени t и в конце эксперимента, г.

Для моделирования процесса газификации использовались три наиболее распространенные модели для функции зависимости скорости реакции от степени конверсии: модель объемного реагирования (Volumetric model – VM), сжимающегося ядра (Shrinking Pore model – SCM) и произвольного расположения пор (Random Pore model – RPM), соответственно:

$$f(X) = (1-X); f(X) = (1-X)^{2/3}; f(X) = (1-X)\sqrt{1-\psi(1-X)}$$

где ψ – параметр, характеризующий пористую структуру угля.

Предэкспонент A_0 , энергия активации E_a и функция $f(X)$ – кинетический триплет, необходимый для определения скорости реакции при различных температурах и конверсии. Аппроксимационная процедура реализовывалась в пакете MATLAB методом наименьших квадратов.

ДТГ-кривые для всех экспериментов имеют мономодальный вид с ярко выраженным пиком. Это свидетельствует о наличии единственной реакции – взаимодействия углерода с диоксидом углерода. Содержание углерода влияет на скорость убыли массы: чем выше содержание углерода, тем больше максимальная скорость. Скорость снижения скорости убыли массы также зависит от содержания углерода, а также от удельной поверхности и структуры пор кокса.

Для анализа данных ТГ использовались три рассмотренные ранее кинетические модели с использованием функции распределения частиц (ФРЧ) по размерам и без. Максимальная скорость убыли массы и значения R^2 для всех экспериментов приведены в таблице 3. Сравнение значений R^2 для моделей с использованием ФРЧ (путем умножения ФРЧ на функцию распределения) и без, показывает, что применение ФРЧ позволяет повысить точность аппроксимации до 0,9 для всех моделей (кроме VM при 1200 °C).

Таблица 3 – Скорость убыли массы/ R^2 для различных моделей.

T, °C	Model	С ФРЧ			Без ФРЧ		
		VM	SCM	RPM	VM	SCM	RPM
Антрацит	1000	4,486/0,993	4,245/0,911	4,486/0,994	6,355/0,609	5,734/0,881	4,625/0,994
	1100	8,629/0,915	7,376/0,834	7,992/0,946	11,05/0,326	10,23/0,676	5,902/0,868
	1200	19,14/0,977	17,46/0,922	18,83/0,978	23,41/0,628	21,35/0,878	14,72/0,978
Каменный	1000	1,765/0,999	1,678/0,999	1,710/0,999	1,829/0,992	1,726/0,998	1,503/0,999
	1100	5,818/0,979	5,187/0,999	4,851/0,998	6,420/0,940	5,694/0,989	4,620/0,999
	1200	8,545/0,795	7,711/0,926	6,222/0,947	9,310/0,636	8,422/0,873	6,081/0,935
Бурый	1000	1,519/0,999	1,453/0,999	1,499/0,999	1,536/0,997	1,464/0,999	1,385/0,999
	1100	4,163/0,999	3,791/0,997	4,132/0,999	4,497/0,989	4,045/0,999	3,870/0,999
	1200	6,364/0,976	5,516/0,988	5,689/0,997	6,867/0,925	5,934/0,985	5,518/0,997

Значения энергии активации и предэкспонента, полученные для образцов кокса углей различных марок с применением различных моделей, приведены в таблице 4. Значения энергии активации, полученные с применением ФРЧ для различных моделей, ближе друг к другу.

Таблица 4 – Кинетические константы для различных моделей.

Параметр	Модель	С ФРЧ			Без ФРЧ		
		VM	SCM	RPM	VM	SCM	RPM
Антрацит	E_a , кДж/моль	113	110	111	104	108	96
	A_0 , 1/c	3010	2058	2549	1862	2291	632
Каменный	E_a , кДж/моль	124	120	102	156	155	140
	A_0 , 1/c	4108	2596	487	71230	55418	12452
Бурый	E_a , кДж/моль	113	105	105	126	124	105
	A_0 , 1/c	1135	527	562	4446	3174	597

Был исследован процесс газификации коксов углей Кузнецкого и Канско-Ачинского месторождений в среде диоксида углерода при температурах 1000, 1100 и 1200 °C с

помощью ТГ-ДСК Netzsch Jupiter F3. Были определены кинетические константы с помощью модели Аррениуса 1-го порядка с применением ФРЧ и без нее. Полученные данные находятся в хорошем соответствии с представленными в литературе данными. Применение ФРЧ позволяет существенно повысить точность аппроксимации экспериментальных данных для всех моделей до 0,9. Это подтверждает важность применения ФРЧ при кинетическом анализе.

1. S. Li, L. Gao and H. Jin “Life cycle energy use and GHG emission assessment of coal-based SNG and power cogeneration technology in China,” Enerh. Conv. Manag. 2016. V.112. P.91-100.
2. M. F. Irfan, M. R. Usman and K. Kusakabe “Coal gasification in CO₂ atmosphere and its kinetics since 1948: A brief review,” Energy. 2011. V.36. P.12-40.
3. D. López-González, M. Fernandez-Lopez, J.L. Valverde and L. Sanchez-Silva “Comparison of the steam gasification performance of three species of microalgae by thermogravimetric–mass spectrometric analysis,” Fuel. 2014. V.134. P.1-10.
4. N. A. Abaimov and A. F. Ryzhkov “Development of a model of entrained flow coal gasification and study of aerodynamic mechanisms of action on gasifier operation,” Therm. Eng. 2015. V.11. P.767-772.

STOPOREV A.S. CONSTRUCTION OF THE SPECTRUM OF IMPURITY PARTICLES NUCLEATION ACTIVITY ACCORDING TO THERMAL ANALYSIS OF EMULSIONS

Shestakov V.A., Kosyakov V.I., Manakov A.Yu., Stoporev A.S., Grachev E.V.

Russian Federation, Novosibirsk, Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS,

stopor89@niic.nsc.ru

The intensity of heterogeneous nucleation in metastable systems with a dispersed phase is determined by the concentration and activity of the impurity particles presented in the system. An approach was proposed for using the distribution functions obtained by TA for calculating the spectrum of the particles' activity which characterizes features of nucleation in the sample. The method was used to study the nucleation in water-in-decane emulsions pressurized with methane (12-13 MPa). Spectra of nucleation activity of impurity particles for formation of methane hydrate and ice in the samples were constructed.

ПОСТРОЕНИЕ СПЕКТРА НУКЛЕАЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ ЧАСТИЦ ПО ДАННЫМ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ЭМУЛЬСИЙ

Шестаков В.А., Косяков В.И., Манаков А.Ю., Стопорев А.С., Грачев Е.В.

Россия, Новосибирск, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, stopor89@niic.nsc.ru

Интенсивность нуклеации в гетерогенных системах с метастабильной дисперсной фазой определяется активностью и концентрацией примесных частиц, присутствующих в системе. Эти характеристики можно получить из функции распределения температуры затвердевания ансамбля идентичных образцов эмульсий. В работе предложен подход, позволяющий по функциям распределения, полученным методом ТА, рассчитать спектр активности частиц, характеризующий особенности нуклеации в образце. Метод использован для исследования нуклеации эмульсии воды в декане под давлением метана (12-13 МПа). Построены спектры нуклеационной активности частиц для образования гидрата метана и льда в образцах.

Образцы приготовлены из дистиллированной воды (50 мас. %) и декана (х.ч.) с добавкой 1 мас. % стабилизатора Span 80. Проведены две серии опытов, средний размер дисперсной фазы в этих сериях составлял 38 ± 16 мкм и 72 ± 23 мкм. Масса образца составляла 0.9017 ± 0.0018 г. Образцы охлаждали со скоростью 0.14 К/мин, термические эффекты регистрировали хромель-алюмелевой термопарой. Пример термограммы показан на рис. 1. На большинстве термограмм проявляются два эффекта: высокотемпературный соответствует кристаллизации гидрата метана, низкотемпературный – кристаллизации льда. Начало термического эффекта соответствует возникновению первого зародыша гидрата или льда в одной из капель эмульсии. После этого происходит быстрое зарождение в остальных каплях путем вторичной нуклеации [1]. Поэтому данные по температурам возникновения термических эффектов можно использовать для получения информации о кинетике процессов нуклеации гидрата и льда в эмульсии.

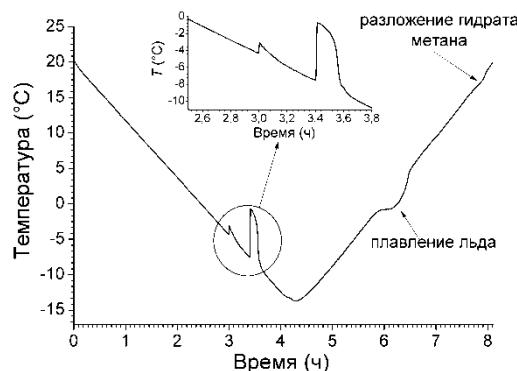


Рисунок 1. Типичная термограмма охлаждения и последующего нагрева образца эмульсии

Процесс нуклеации является стохастическим и описывается интегральной функцией распределения F вероятности возникновения зародыша в образце к моменту времени t или достижения переохлаждения ΔT . Для определения функции F была построена зависимость эмпирической вероятности n/n_0 от переохлаждения ΔT . Для гидрата $\Delta T = (288.15 - T)$ К, для льда $\Delta T = (272.3 - T)$ К, что соответствует равновесным фазовым диаграммам в условиях эксперимента. Экспериментальные точки аппроксимировали кубическим сплайном. Дифференцируя полученную функцию, получали зависимость плотности вероятности $f(\Delta T)$ от переохлаждения. Данные по нуклеации гидрата метана приведены на рис. 2.

Полученные интегральную $F(\Delta T)$ и дифференциальную $f(\Delta T)$ функции использовали для моделирования кинетики нуклеации в образцах эмульсии. При моделировании использовали следующие допущения: 1) образование зародышей стабильной фазы в метастабильной дисперсной фазе образцов стимулируется примесными частицами, находящимися в каплях эмульсии или на их поверхности; 2) в рассматриваемом образце присутствует небольшое количество примесных частиц с разной нуклеационной активностью; 3) присутствие частиц определенного вида приводит к появлению наблюдаемого или виртуального пика на дифференциальной функции распределения; 4) форма пика описывается распределением Вейбулла $W(k, \lambda)$, где $\lambda > 0$ – коэффициент масштаба, $k > 0$ – коэффициент формы; 5) функция распределения температуры затвердевания ансамбля идентичных образцов эмульсий представляет собой сумму взвешенных функций распределения, отвечающих каждому виду частиц, с учетом их количества в образцах.

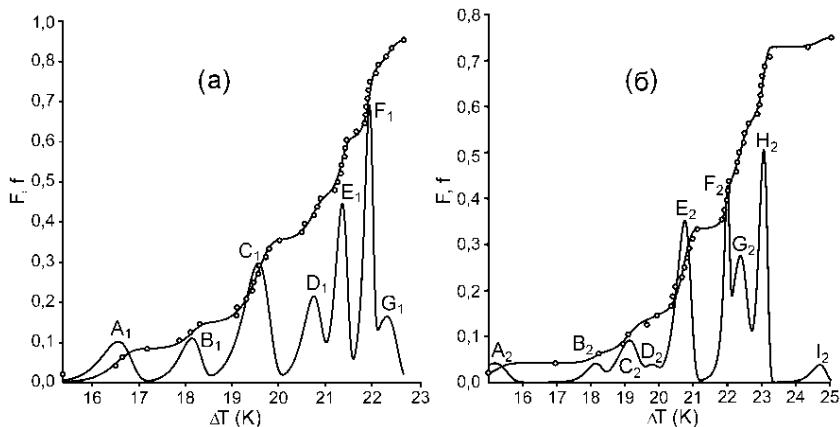


Рисунок 2. Экспериментальные данные по нуклеации гидрата метана (кружки), а также интегральная и дифференциальная функции, полученные по описанному выше алгоритму при обработке первой (а) и второй (б) серий опытов

Алгоритм обработки экспериментальных данных по зависимости доли закристаллизовавшихся капель в эмульсии, охлаждаемой с постоянной скоростью, от величины переохлаждения предполагает последовательное решение следующих задач: (а) построение по этим данным сглаживающего сплайна, представляющего собой интегральную функцию распределения; (б) определение дифференциальной функции распределения; (в) Представление дифференциальной функции распределения в виде спектра, каждая полоса которого является взвешенной функцией распределения Вейбулла. Она характеризует количество и величину активности частиц данного типа.

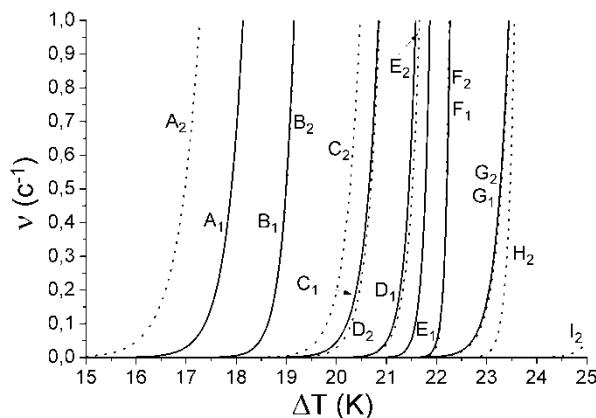


Рисунок 3. Зависимость частоты нуклеации гидрата метана на частицах от переохлаждения для двух серий экспериментов

Содержащаяся в спектре информация позволяет ответить на следующие вопросы:
 1) Сколько видов активных частиц содержится в образце? 2) Какое пороговое переохлаждение отвечает каждому виду таких частиц? 3) Какова доля образцов, содержащих частицы данного типа? Кроме того, информация о функции распределения, отвечающей данному типу частиц, позволяет рассчитать зависимость частоты нуклеации v на частице данного типа от переохлаждения при охлаждении образцов со скоростью w по формуле $v = fw/(1 - F)$. Такие зависимости для нуклеации гидрата метана, рассчитанные по данным рис. 2, показаны на рис. 3. Зависимости C_1 и D_2 , D_1 и E_2 , F_1 и G_1 и G_2 совпадают, что свидетельствует об идентичности этих пар примесных частиц в образцах первой и

второй сериях. Несовпадающие кривые относятся к частицам, которые присутствуют в образцах одной из серий и отсутствуют в образцах второй серии. Такие частицы могли попасть в образцы из аппаратуры, либо были «замаскированы» более активными частицами.

Процесс нуклеации льда в образцах эмульсии описывается подобными графиками (рис. 4, 5). Анализ полученных результатов показывает, что в первой серии образцов содержалось 5, а во второй – 6 типов частиц с различной нуклеационной активностью. Можно также сделать вывод, что частицами одного типа в этих сериях являются только E_1 и A_2 . Как видно из рис 5, проявление активности частиц: B_2 , C_2 , D_2 , E_2 , F_2 в первой серии оказалось невозможным вследствие их «маскировки» более активными частицами. Частицы A_1 , B_1 , C_1 , D_1 во второй серии образцов по-видимому отсутствовали. Причина их появления в первой серии образцов вероятно та же самая что и частиц A_1 и E_1 при нуклеации гидрата метана.

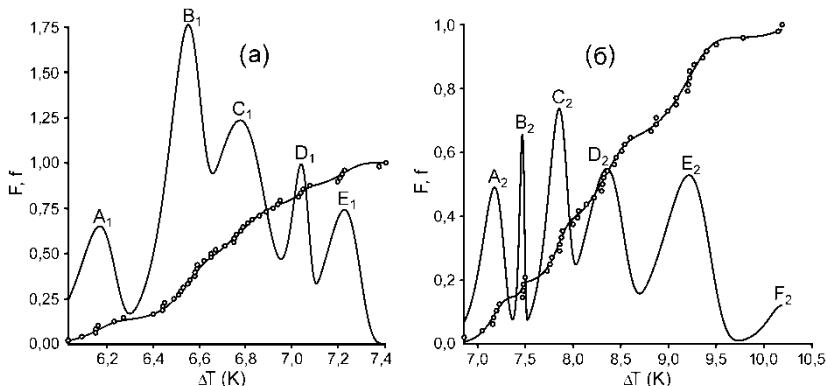


Рисунок 4. Экспериментальные данные по нуклеации льда (кружки), а также интегральная и дифференциальная функции распределения для образцов первой (а) и второй (б) серий опытов

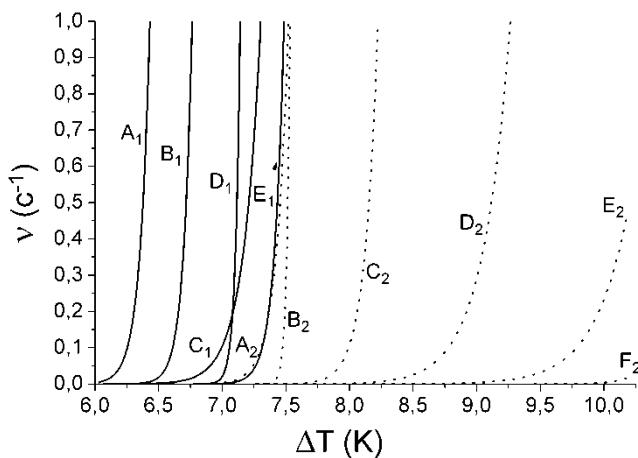


Рисунок 5. Зависимость частоты нуклеации льда на частицах от переохлаждения для двух серий экспериментов

Важно отметить, что предлагаемый выше подход может использоваться не только для описания нуклеации в эмульсиях с метастабильной дисперсной фазой, но и для исследования этого процесса в ансамблях капель, в которых не наблюдается вторичной

нуклеации, если для них построена зависимость доли закристаллизовавшихся капель от величины переохлаждения.

1. Stoporev, A.S.; Manakov, A.Yu.; Altunina, L.K.; etc. Nucleation rates of methane hydrate from water in oil emulsions. Can. J. Chem. 2015, 93 (8), 882-887.

WANG M.C. CRYSTALLIZATION KINETIC OF $x\text{ZrO}_2-(1-x)\text{SiO}_2$ ($0.6 \leq x \leq 0.8$) PRECURSOR POWDER

Chu H.L.¹, Hwang W.S.^{1,2}, Wang M.C.^{3,*}

¹ Department of Materials Science and Engineering, National Cheng Kung University, 1 Ta-Hsueh Road, Tainan 70101, Taiwan, E-mail: N58021028@mail.ncku.edu.tw

² Institute of Nanotechnology and Microsystems Engineering, National Cheng Kung University, 1 Ta-Hsueh Road, Tainan 70101, Taiwan, E-mail: wshwang@mail.ncku.edu.tw

³ Department of Fragrance and Cosmetic Science, Kaohsiung Medical University, 100 Shih-Chuan 1st Road, Kaohsiung 80708, Taiwan, E-mail: mewang@kmu.edu.tw

Crystallization kinetic of $x\text{ZrO}_2-(1-x)\text{SiO}_2$ ($0.6 \leq x \leq 0.8$) precursor powder has been investigated by a coprecipitation process. The DTA results reveal the SiO_2 has an retarding effect on the crystallization temperature of $x\text{ZrO}_2-(1-x)\text{SiO}_2$ precursor powders. For samples with addition of 0.6, 0.7 and 0.8 mol% SiO_2 , the activation energies for tetragonal ZrO_2 crystallization by DTA were 719.06, 685.05, and 531.48 kJ/mol, respectively. XRD results show that the phase only contained single phase of tetragonal ZrO_2 when the calcination temperature of $x\text{ZrO}_2-(1-x)\text{SiO}_2$ precursor powders less than 1373 K.

Crystallization kinetic of $x\text{ZrO}_2-(1-x)\text{SiO}_2$ ($0.6 \leq x \leq 0.8$) precursor powder has been investigated by a coprecipitation process. Characteristics of $x\text{ZrO}_2-(1-x)\text{SiO}_2$ precursor powders were studied using different thermal analysis (DTA), X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), selected area electron diffraction (SAED), nano beam electron diffraction (NBED), and high-resolution TEM (HRTEM). The DTA results show the exothermic peaks of 0.6Zr-0.4SiO₂, 0.7Zr-0.3SiO₂ and 0.8Zr-0.2SiO₂ were 1171, 1127 and 1064 K, respectively, at a heating rate of 20 K/min, as shown in Figure 1. The exothermic peaks of the $x\text{ZrO}_2-(1-x)\text{SiO}_2$ precursor powders at various heating rates are also listed in Table 1. The results of DTA show that the exothermic peaks shift to higher temperature with increasing the SiO₂ addition, indicating that the SiO₂ has a retarding effect on the crystallization temperature of $x\text{ZrO}_2-(1-x)\text{SiO}_2$ precursor powders. The activation energies of tetragonal ZrO₂ crystallization obtained with a non-isothermal method were 719.06, 685.05, and 531.48 kJ/mol with x value for 0.6, 0.7 and 0.8, respectively, which are shown in Figure 2. XRD results show that the phase only contained single phase of tetragonal ZrO₂ when the calcination temperature of $x\text{ZrO}_2-(1-x)\text{SiO}_2$ precursor powders less than 1373 K.

Table 1. The exothermic temperatures of $x\text{ZrO}_2-(1-x)\text{SiO}_2$ precursor powders treated at various heating rates.

Temperature (K)	Heating rate (K/min)			
	5	10	15	20
0.6ZrO ₂ -0.4SiO ₂	1149	1160	1165	1171
0.7ZrO ₂ -0.3SiO ₂	1105	1117	1122	1127
0.7ZrO ₂ -0.2SiO ₂	1040	1054	1059	1064

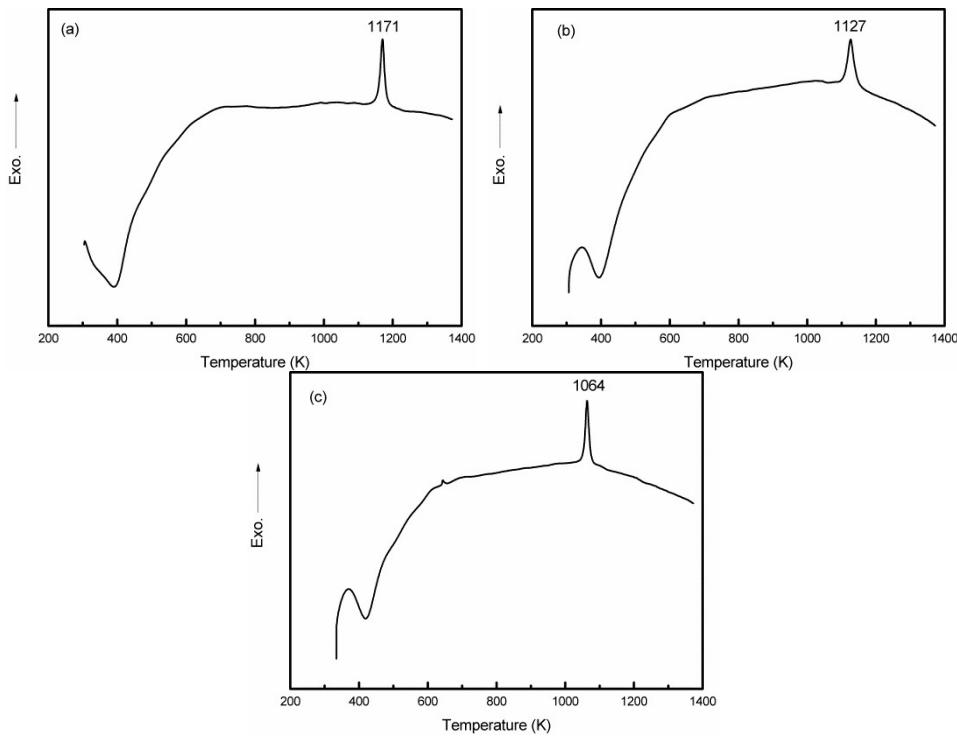


Figure 1. DTA curves of $x\text{ZrO}_2-(1-x)\text{SiO}_2$ precursor powders at a heating rate of 20 K/min: (a) 0.6Zr-0.4SiO₂, (b) 0.7Zr-0.3SiO₂ and (c) 0.8Zr-0.2SiO₂

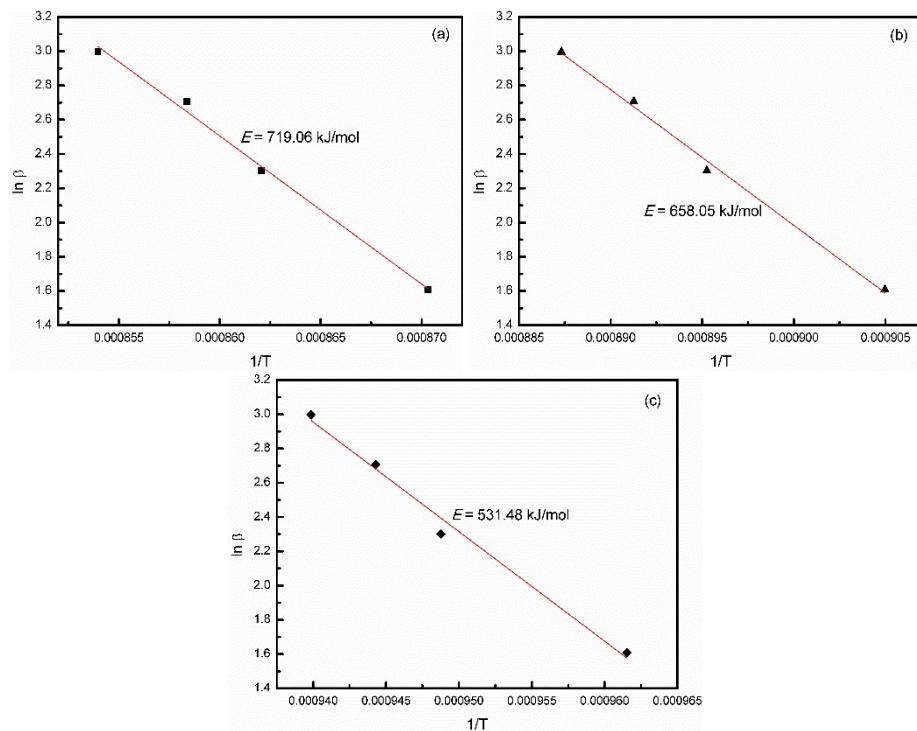


Figure 2. $\ln \beta$ v.s. $1/T_c$: (a) 0.6Zr-0.4SiO₂, (b) 0.7Zr-0.3SiO₂ and (c) 0.8Zr-0.2SiO₂

POSTER PRESENTATIONS

KOLESNIKOVA N.N. INVESTIGATION OF POLYISOPRENE RUBBER VULCANIZATION BY DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY

Kolesnikova N.N.¹, Yulovskaya V.D.², Popov A.A.³

¹ – Russia, Moscow, N.M. Emanuel Institute of Biochemical Physics RAS

² – Russia, Moscow, Moscow technological University

³ – Russia, Moscow, Plekhanov Russian University of Economics

The vulcanization of 1,4-cis-polyisoprene was studied by differential scanning calorimetry (DSC) under isothermal and non-isothermal conditions. On the basis of thermal characteristics obtained, the kinetic parameters of cross-linking (the induction period, maximum rate, and effective energy of activation) were determined. It has been shown concurrence running kinetic curves obtained using two methods: DSC and equilibrium swell.

ИЗУЧЕНИЕ ВУЛКАНИЗАЦИИ ПОЛИИЗОПРЕНОВОГО КАУЧУКА МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ

Колесникова Н.Н.¹, Юловская В.Д.², Попов А.А.³

¹ – Россия, Москва, ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН

² – Россия, Москва, ФГБОУ ВО «Московский технологический университет»

³ – Россия, Москва, ФГБОУ ВО «Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова»

Kolesnikova@sky.chph.ras.ru

С помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в изотермическом и неизотермическом режиме изучена вулканизация 1,4-цис-полиизопрена. На основании полученных термических характеристик определены кинетические параметры сшивания: период индукции, максимальная скорость, эффективная энергия активации. Показано совпадение хода кинетических кривых сшивания СКИ, определенных методом ДСК и методом равновесного набухания.

Формирование полимерных сеток в ходе вулканизации эластомеров сопровождается выделением теплоты, что позволяет контролировать процесс посредством термического анализа. Стадия образования поперечных связей начинается после завершения периода индукции и проявляется в виде экзотермического пика на кривой ДСК.

Измерение тепловых характеристик процесса вулканизации и их зависимостей от температуры, времени и скорости нагревания позволяет определять кинетические параметры (энергии активации, предэкспоненциальные множители, константы скорости реакции), описывающие вулканизацию каучуков и позволяющие контролировать и оптимизировать процесс.

Применение ДСК для количественных измерений основано на том, что теплота, выделяемая при нагревании образца в калориметре, при условии неизменности его массы в ходе опыта, является прямым отражением хода реакции [1]. Основное предположение, которое делается при применении метода ДСК – скорость химической реакции в любой момент времени прямо пропорциональна скорости выделения теплоты:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{dH}{dt} \cdot \frac{1}{\Delta H_0},$$

где $d\alpha/dt$ – скорость реакции; dH/dt – теплота, выделяемая в единицу времени, или тепловой поток; ΔH_0 – теплота реакции, определяемая по площади пика между кривой ДСК и базовой линией.

Степень превращения (степень сшивания) в момент времени t определяется как отношение теплоты, выделенной к этому моменту, к полной теплоте реакции:

$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_0}.$$

Настоящая работа посвящена исследованию возможности применения метода ДСК для изучения процесса серно-ускоренной вулканизации каучуков на примере 1,4-*цис*-полизопрена (СКИ-3).

В работе использовали синтетический изопреновый каучук СКИ-3 с содержанием 1,4-*цис* – звеньев 92–99% и $M_f \approx 1 \cdot 10^6$. В качестве вулканизующей группы на 100 масс. ч. каучука использовали 2 масс. ч. серы, 1 масс. ч. сульфенамида Ц, 5 масс. ч. оксида цинка и 1 масс. ч. стеариновой кислоты. Смещение каучука с ингредиентами вулканизующей группы осуществляли на лабораторных вальцах при комнатной температуре. Изучение процесса вулканизации проводили с использованием дифференциального сканирующего микрокалориметра ДСМ-10м. Для калибровки температуры и теплового потока использовали стандартные образцы индия ($T_{пл.}=156,6^{\circ}\text{C}$; $\Delta H_{уд}=28,4419 \text{ Дж/г}$). Масса исследуемого образца составляла около 25 мг. В изотермических экспериментах нагрев образца до выбранной температуры осуществляли при скорости 64 град/мин. После этого проводилась запись изотермы. Время достижения термической стабильности – около 90 секунд. Изотермы ДСК получены при температурах от 140 до 170°C . В неизотермических условиях образцы нагревали со скоростью 2, 4, 8 или 16 град/мин. Температурные зависимости получены в интервале 40 – 250°C . Базовая линия устанавливалась до каждого сканирования с использованием двух пустых контейнеров и с той же скоростью нагревания. Реакция считалась завершенной, когда кривая ДСК выходила на базовую линию. Потери массы образцов после экспериментов были незначительны – не более 0,5 % от исходной массы образца. Количество выделенной теплоты определяли по площади пика между кривой ДСК и базисной линией. Точность определения температур сшивания составляла $\pm 1^{\circ}\text{C}$, теплоты сшивания $\pm 5\%$.

Степень сшивания прогретых в калориметре образцов определяли также методом равновесного набухания в толуоле.

Предварительное исследование показало, что при нагревании смеси СКИ с вулканизующей группой с заданной скоростью или при постоянной температуре фиксируется экзотермический пик сшивания, тогда как при прогреве в калориметре СКИ без вулканизующей группы наблюдается монотонная кривая. Стадия вулканизации начинается после достижения температуры (T_n), соответствующей завершению периода индукции, и сопровождается выделением теплоты, что согласуется с имеющимися представлениями о механизме вулканизации [2].

На основании термограмм, полученных в неизотермическом режиме при разных скоростях нагрева (β), определены температуры начала (T_n) и температуры максимальной скорости ($T_{макс.}$) сшивания, а также тепловой эффект реакции ($\Delta H_{сп.уд.}$) для разных скоростей сканирования (Табл. 1).

Как видно, значение наблюдаемой теплоты реакции несколько увеличивается с ростом скорости сканирования. При высокой скорости нагревания (16 град/мин) удельная теплота сшивания снижается, что может быть обусловлено термическим распадом образовавшихся связей или другими вторичными реакциями, вносящими вклад в величину суммарного теплового эффекта процесса.

Таблица 1. Параметры сшивания СКИ-3 в неизотермическом режиме при разных скоростях нагрева

$\beta, ^\circ/\text{мин}$	$T_\pi, ^\circ\text{C}$	$T_{\max}, ^\circ\text{C}$	$\Delta H_{\text{спл}}, \text{Дж/г}$
2	149	156	35
4	160	170	39
8	173	183	42
16	177	192	36

Сдвиг T_{\max} пика сшивания каучука в область более высоких температур с ростом скорости нагревания может быть связан с влиянием молекулярной подвижности на химический процесс. При нагревании с малой скоростью успевают реализоваться выгодные для осуществления сшивания состояния цепей, тогда как при нагревании с большой скоростью то же состояние осуществляется позже, когда температура достигает более высоких значений.

На основании результатов, полученных в неизотермическом режиме, были выбраны условия проведения эксперимента в изотермическом режиме.

Результаты прогрева СКИ с вулканизующей группой в изотермическом режиме при разных температурах показали, что чем выше температура изотермического процесса, тем быстрее начинается сшивание (Табл. 2).

Таблица 2. Характеристики сшивания СКИ-3 в изотермическом режиме при разных температурах

$T_{\text{изо}}, ^\circ\text{C}$	$\tau^*, \text{мин.}$	$\Delta H_{\text{спл}}, \text{Дж/г}$	$V_{\max}^* \cdot 10^3, \text{с}^{-1}$
140	15,5	14,0	1,0
145	7,5	12,0	1,5
150	7,0	13,0	2,0
155	5,0	13,0	3,0
160	4,0	13,0	3,5

* τ - период индукции, V_{\max} – максимальная скорость реакции сшивания

Тепловой эффект сеткообразования в изотермических условиях мало меняется с ростом температуры, однако остается ниже максимальной теплоты неизотермического сшивания, что указывает на неполное сшивание каучука в изотермических условиях.

Кинетический анализ образования поперечных связей при формировании полимерной сетки проводился по квазилинейному участку кривой изменения степени сшивания во времени с использованием общих теоретических подходов к изучению кинетики процессов методами термического анализа [1,3].

Для построения кинетических кривых вулканизации СКИ в изотермическом режиме определяли степень сшивания, достигаемую к моменту времени t , как $\alpha = \Delta H / \Delta H_0$. При расчетах использовали в качестве ΔH_0 теплоту сшивания каучука в неизотермических условиях при скорости нагревания $4^\circ/\text{мин}$. Кинетические кривые имеют S-образный вид, характерный для ускоренной серной вулканизации. Период индукции (отсутствие регистрации теплового эффекта) соответствует плавлению и взаимодействию компонентов вулканизующей группы, протекающих с незначительным суммарным тепловым эффектом. Квазистационарный участок кинетической кривой соответствует периоду образования сшивок между макромолекулами.

На основании полученных зависимостей определены максимальные скорости реакции сшивания (V_{\max}), рассчитанные по прямолинейному участку кинетических

кривых, значения которых при разных температурах приведены в Таблице 2. С ростом температуры скорость сшивания увеличивается; температурный коэффициент реакции равен 2.

Для характеристики температурных зависимостей скоростей вулканизации каучука была определена эффективная энергия активации процесса. Расчет энергии активации проведен на основании полученных результатов в изотермических и неизотермических экспериментах.

В квазистационарном периоде сшивание описывается уравнением первого порядка:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha),$$

где k – константа скорости реакции. С учетом зависимости k от температуры получаем выражение для скорости реакции в изотермическом режиме:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \exp[-E_a/RT](1-\alpha),$$

где A и E_a – предэкспоненциальный множитель и энергия активации вулканизации, соответственно, R – газовая постоянная, равная 8,314 Дж / моль·К, T – температура (К).

Эффективную энергию активации процесса сшивания определяли из Аррениусовой зависимости

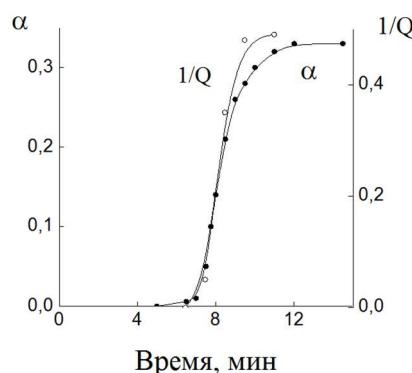
$$\ln(\frac{d\alpha}{dt}) = \ln(\frac{dH/dt}{\Delta H_0}) = \ln A - E_a/RT + \ln(1-\alpha)$$

В неизотермических условиях процесс вулканизации каучука проводили при разных скоростях нагревания. В этом случае энергию активации определяли по смещению температуры максимума пика экзотермы сшивания в зависимости от скорости нагревания β , используя упрощенное выражение:

$$\ln \beta = \text{const} - 1.052 E_a/RT_{\max}$$

Величина $E_{a,\text{эфф}}$, определенная по максимальным скоростям сшивания СКИ при разных температурах (в изотермических условиях) (91 кДж/моль) близка к значению, вычисленному по сдвигу температуры максимума пика сшивания при разных скоростях нагревания (в неизотермических условиях) (88 кДж/моль). Следует отметить, что определенная энергия активации и температурный коэффициент реакции равны двум соответствуют известным в литературе данным для ускоренной серной вулканизации [2]..

Подтверждением тому, что теплота, выделяемая при прогреве образцов, определяется формированием сетки поперечных связей, служат данные, полученные при изучении равновесного набухания образцов, прогретых в ячейке калориметра в течение разного времени при одной и той же температуре. Ход кривых сшивания для СКИ (155°C), определенных методом ДСК и методом равновесного набухания совпадает. Во втором случае определяется величина, $1/Q$, пропорциональная степени сшивания, где Q – равновесная степень набухания.



Таким образом, метод ДСК представляет собой быстрый и удобный метод исследования всего процесса серно-ускоренной вулканизации в одном эксперименте,

включая как индукционный, так и главный его период. Полученные в работе кинетические параметры (величины индукционного периода, скорости вулканизации в главном периоде, эффективная энергия активации) согласуются с имеющимися в литературе данными.

1. Берштейн В. А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров. Ленинград: Химия, 1990. С. 221.
2. Догадкин Б.А., Донцов А.А., Шершнев В.А. Химия эластомеров. Москва: Химия, 1981. С. 272-300.
3. Boey F.Y.C., Qiang W. // Polymer 41, 2000. P.2081-2094.

KOSSOV A. METHODICAL ASPECTS OF APPLYING DSC EXPERIMENT FOR THE STUDY OF REACTION KINETICS.

A. Kossov, V. Belokhvostov, A. Suvorov

Russia, Saint-Petersburg, RSC "Applied Chemistry", kossov@cisp.spb.ru

Free DOI: 10.13140/2.1.1434.7206

Influence of thermal inertia of a measuring cell of DSC on correctness of calorimetric experimental data is considered. The effect of thermal inertia reveals itself in two significant facts – deviation of calorimetric signal from true enthalpy variation in a sample and deviation of sample temperature from linear temperature ramp or constant thermostat temperature.

These facts must be taken into account even for preliminary qualitative analysis of data not to mention those cases when data are to be used for creation of reaction kinetics.

Real experimental data on decomposition of liquid energetic material were the basis for demonstration of deformation of the heat generation curve due to thermal inertia of the cell, the methods for sample temperature reconstruction and deconvolution are proposed. Then the effect of every factor and the combined effect of both these factors on the resultant kinetics is considered. Discussion is based on the use of both the model-free and model-based kinetics.

The last section reveals the impact of incorrect kinetics on the simulation-based prediction of the behavior of the material studied under various conditions of practical interest.

МЕТОДИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРИМЕНЕНИЯ ДСК ДЛЯ КИНЕТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

А.А. Коссов, В.М. Белохвостов, А.В. Суворов

Россия, Санкт-Петербург, ФГУП «РНЦ «Прикладная химия», kossov@cisp.spb.ru

Рассмотрено влияние тепловой инерционности измерительной ячейки на корректность данных, получаемых в калориметрических экспериментах. Это влияние выражается в отклонении сигнала ДСК от истинной скорости тепловыделения в образце и в отклонении температуры образца от линейно меняющейся или постоянной температуры термостата.

Учет указанных факторов обязателен даже для качественного анализа полученных данных и, тем более, при использовании данных для создания кинетической модели.

На основе реальных данных показано, как деформируется кривая тепловыделения из-за тепловой инерционности ячейки, приводится метод коррекции искажений, и показано, как пренебрежение реконструкцией температуры образца и деконволюцией влияет на результирующую кинетику. Рассмотрено влияние указанных факторов на изоконверсионную и модельную кинетику.

В заключительной части рассмотрено влияние некорректности кинетики на прогноз

поведения исследованного вещества в различных условиях.

ДСК широко применяется для исследования кинетики химических реакций благодаря гибкости, широкому спектру веществ и смесей, которые можно исследовать, и относительной простоте. Тем не менее, правильная интерпретация данных невозможна без должного учета всех деталей исследования. Это особенно важно, когда конечной целью является создание математической (кинетической) модели реакции. Несмотря на то, что существует обширная литература по применению ДСК [1-5], только недавно этому обстоятельству начали уделять должное внимание. Так, в [6] проанализировано влияние различных методов деконволюции данных на достоверность создаваемой кинетической модели. В [7] представлен анализ влияния разных методов реконструкции базовой линии под кинетической кривой на результирующую модель. На конференции RTAC-2013 авторы настоящей работы представили анализ влияния деконволюции и учета перегрева образца на результирующую кинетику, используя метод численного эксперимента [8]. Данная работа по существу продолжает тему [8], но для более детального анализа проблемы используются реальные экспериментальные данные по разложению жидкофазного энергетического вещества.

Влияние тепловой инерционности на результаты динамического эксперимента анализируется на основе простой однозвенной динамической модели ДСК [3, 4], которая, однако, в большинстве случаев адекватна целям кинетического исследования. Показана трансформация кривой ДСК в результате обработки данных. Основное внимание удалено двум факторам, обусловленным тепловыми процессами в образце. Отклонение температуры образца от линейной, пропорциональное сигналу ДСК, смещает кривую вправо по оси температур, в то время как поправка на аккумуляцию тепла в образце (деконволюция), пропорциональная скорости изменения сигнала, смещает кривую влево. Положение результирующей кривой W (оценки истинной скорости тепловыделения) зависит от относительного вклада реконструкции температуры и деконволюции и сильно зависит от особенностей реакции (Рис.1).

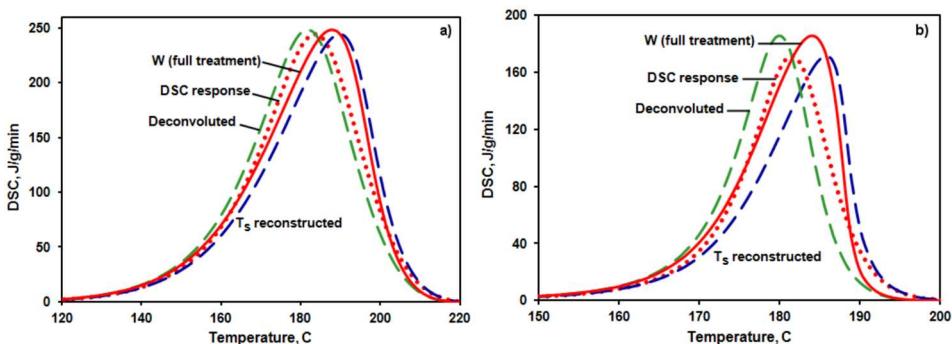


Рис. 1 Деформация истинной скорости тепловыделения из-за тепловой инерционности.

Скорость нагревания - 4 К/мин.

- а) реакция 1-го порядка, тепловой эффект - 2000 Дж/г, максимальный перегрев $6,1^{\circ}\text{C}$;
б) автокаталитическая реакция, тепловой эффект - 600 Дж/г, максимальный перегрев $4,2^{\circ}\text{C}$.

Эксперименты по разложению жидкого нитросоединения проводились на ДСК теплового потока Sensys Evo Setaram в стеклянных запаянных ампулах при скоростях нагрева 0,5, 1, 2 и 4 К/мин на образцах массой ~ 10 мг. Постоянная времени ячейки и термическое сопротивление, необходимые для деконволюции данных и коррекции температуры, были определены в ходе динамической калибровки и составили 35,8 с и 39

К/Вт соответственно. Кривые ДСК однозначно свидетельствуют об автокаталитической природе разложения (Рис. 2)

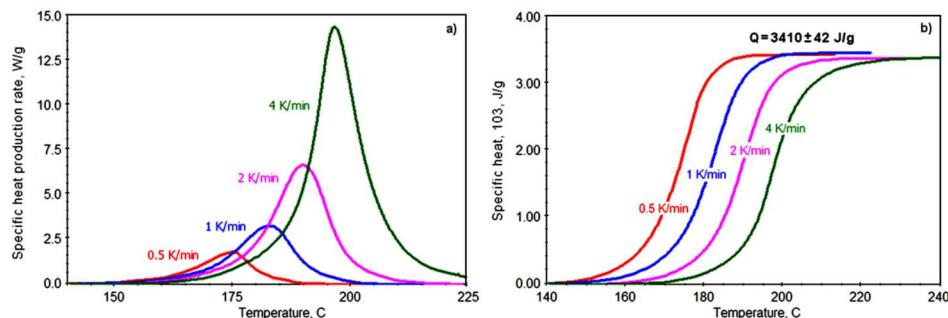


Рис. 2 "Экспериментальные данные.

a) кривые ДСК; b) интегральные кривые тепловыделения

Максимальные перегревы возрастают с ростом скорости нагрева: 0,65, 1,2, 2,6 и 6,1 °С. Перегрев для 4 К/мин весьма значителен и можно ожидать неравномерности распределения температур, поэтому для кинетического анализа использовались только данные для 0,5, 1 и 2 К/мин.

Для анализа влияния процедур обработки данных на кинетику использовались 4 набора данных - исходные кривые без обработки (серия 0), данные с реконструированной температурой образца (серия T), данные после деконволюции (серия D), и полностью обработанные данные (серия TD).

Для кинетического анализа использовались изоконверсионная и модельная кинетики. В последнем случае применялась двухстадийная модель полного автокатализа $A \rightarrow B$ и $A+B \rightarrow 2B$.

Рис. 3 показывает, что разброс в значениях эффективной энергии активации для разных серий весьма значителен (~30 кДж/моль или ~20% от среднего значения), при этом кинетика, полученная для каждой серии, обеспечивает хорошее описание данных серий.

Аналогичная ситуация наблюдается и при использовании модельной кинетики. Энергия активации автокаталитической стадии меняется от серии к серии примерно в тех же пределах. Набор параметров, полученных для каждой серии, также обеспечивает хорошее описание данных серий.

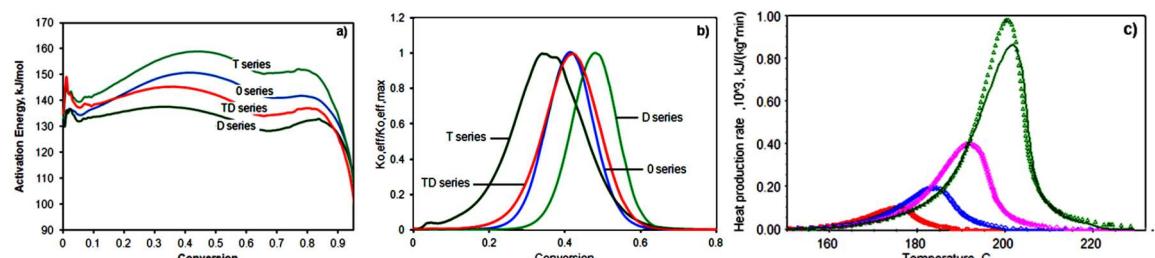


Рис. 3 Изоконверсионная кинетика по данным серий 0, Т, D и TD.

а) энергия активации; б) относительная предэкспонента; в) описание данных серии TD

Для оценки влияния некорректности кинетики на ошибки при прогнозе поведения реагирующей системы были рассчитаны значения температуры самоускоряющегося разложения (SADT) [9] для 50-литрового бака с продуктом, времена достижения 10% степени превращения при постоянной температуре (стабильность), и периоды индукции адиабатического теплового взрыва [10].

Расчет SADT показал, что и изоконверсионная и модельная кинетика приводят к близким результатам и разброс значений в зависимости от серии, по которой создавалась кинетика, не превышает 3 °C при среднем значении SADT 95 °C для изоконверсионной кинетики и 97 °C – для модельной.

Разброс в значениях временных характеристик значительно больше как для каждого типа кинетики так и между прогнозами, полученными по разным типам. Так, прогноз стабильности при 60 °C по изоконверсионной кинетике дает разброс от ~1000 дней для серий 0 и Т и 2000 дней для серии TD. При использовании модельной кинетики оценки существенно более консервативны - ~1500 дней для серий 0 и Т и ~3000 дней для серии TD.

Использование численного эксперимента позволило заключить, что модельная кинетика дает более корректные оценки временных характеристик и применение этого типа кинетики для оценки реакционных опасностей предпочтительно, особенно в тех случаях, когда определению подлежат такие показатели как стабильность продукта или периоды индукции теплового взрыва.

Учет искажений, вносимых тепловой инерцией калориметрической ячейки имеет принципиальное значение для получения достоверной кинетики реакции независимо от типа применяемой кинетики. Установлено, что оценки температурных характеристик опасности, полученные и по изоконверсионной и по модельной кинетике для условий, не сильно далеких от экспериментальных, близки и довольно слабо зависят от качества кинетики. Некорректность кинетики из-за неадекватной обработки данных ДСК оказывает существенное влияние на правильность оценки временных характеристик (стабильность, период индукции и т.п.). Показано, что при оценке реакционных опасностей модельная кинетика предпочтительна.

Все представленные результаты получены с использованием программного обеспечения TSS (CISP Ltd.) в составе TDPro - обработка данных, IsoKin и ForK - создание изоконверсионной и модельной кинетики соответственно, и ReRank для оценки реакционной опасности.

1. Шестак Я. Теория термического анализа. М. Мир, 1987, 455 С.
2. W. Wendlandt, Thermal methods of analysis, Interscience Publishers, 1964, 424 p.
3. A.P. Gray, In: Analytical Calorimetry. N.Y.: Plenum Press (1968) 209
4. А.И. Бенин, В.М. Белохвостов, А.А. Коссой, Ж. физ. химии LXI, № 5 (1987): 1205-121
5. E. Calvet, H. Prat, Recent Progress in Microcalorimetry. Pergamon Press (1963)
6. S. Barale, L. Vincent, G. Sauder, N. Sbirrazzuoli, Thermochimica Acta, V 615, 2015, Pages 30–37
7. R. Svoboda, J. Malek. Part 1, J Therm Anal Calorim, DOI 10.1007/s10973-016-5297-x
8. А.А. Коссой, Влияние особенностей ДСК эксперимента на корректность создаваемой кинетической модели, СПб, 2103, стр. 379-381, Материалы XIV RTAC, 23-28 сентября 2013,
9. Recommendations on the Transport of Dangerous Goods, Manual of Tests and Criteria, , UN, 2009
10. A. Kossoy, A. Benin, Yu. Akhmetshin, J Hazard Mater, Vol 118, issues 1-3, 2005, pp 9-17
11. Официальный сайт ЗАО «Химинформ». Web <http://www.cisp.spb.ru> Дата обращения 29.07.2013

MELKOMUKOVA O. G. TERMAL ANALYSIS OF THE PROCESS OF SOLID-PHASE

RECJVERY OF ILMENITE CONCENTRATE

Melkomukova O. G., Lanovetskiy S. V.

Russia, Perm, Perm National Research Polytechnic University,

melkomukowa.olga@yandex.ru

Currently, the Titan is one of the most promising metals used as structural materials in many industries. The work deals with the study of the process occurring at one of the most energy consuming stages of titanium dioxide production carbon-based chemical recovery of ilmenite concentrate. To determine the optimal temperature recovery of ilmenite concentrate was carried out differential thermal analysis of the ore-coal pellets, consisting of ilmenite concentrate and anthracite. Results of the study by methods of thermal analysis allowed determination of temperature intervals of the recovery processes of concentrates of different brands.

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ТВЕРДОФАЗНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ИЛЬМЕНИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

Мелкомукова О. Г., Лановецкий С. В.

Россия, г.Пермь, Пермский национальный исследовательский политехнический университет, melkomukowa.olga@yandex.ru

В настоящее время титан является одним из наиболее перспективных металлов, используемых в качестве конструкционных материалов во многих отраслях промышленности. Представленная работа посвящена исследованию процесса, протекающего на одной из наиболее энергозатратных стадий титанового производства - углеродному восстановлению ильменитового концентрата. С целью определения оптимального температурного режима восстановления ильменитового концентрата был проведен дифференциальный термический анализ рудно-угольных окатышей, состоящих из ильменитового концентрата и антрацита. По результатам термического анализа установлены температурные интервалы процессов восстановления титановых концентратов различных марок.

Термические процессы, будь то химические реакции, изменение состояния или превращение фазы, сопровождаются всегда более или менее значительным изменением внутреннего теплосодержания системы. Превращение влечет за собой либо поглощение тепла – эндотермическое превращение, либо выделение тепла – экзотермическое превращение. Эти тепловые эффекты могут быть обнаружены методами термического анализа или дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК). Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГ) позволяют с высокой точностью соотнести наблюдаемые тепловые эффекты с химическими и фазовыми превращениями. При нагревании большинства веществ наблюдается несколько превращений, которые регистрируются на кривой ДСК при соответствующих температурах термическими эффектами, характерными для данного вещества. В связи с этим по термограмме можно дать качественную характеристику исследуемому веществу, определить температуры фазовых превращений или химических процессов, измерить тепловой эффект процесса. На рисунке 1 показаны кривые ДСК, полученные при восстановлении Вольногорского, Туганского и Бирзуловского ильменитовых концентратов в интервале температур 30–1450°C.

Представленные результаты показывают, что процесс восстановления железа в условиях динамического нагрева со скоростью 10°C/мин зависит от вида используемого

концентрата. Так, восстановление железа в Вольногорском ильменитовом концентрате начинается при температуре $\approx 1140^{\circ}\text{C}$ и заканчивается при температуре $\approx 1360^{\circ}\text{C}$. При этом пик эндоэффекта процесса восстановления Fe приходится на температуру 1272°C .

У Туганского концентрата процесс восстановления железа начинается, примерно, при той же температуре (1140°C), однако заканчивается чуть раньше, при температуре 1334°C . Пик эндоэффекта процесса восстановления Fe в Туганском концентрате приходится на температуру 1258°C , что также ниже температурного пика для Вольногорского концентрата.

Температурный интервал процесса восстановления Бирзуловского ильменитового концентрата значительно отличается от двух предыдущих. Начало процесса приходится на температуру $\approx 1300^{\circ}\text{C}$, а окончание при температуре $\approx 1410^{\circ}\text{C}$. Пик эндоэффекта процесса восстановления Fe приходится на температуру 1375°C , что, практически, на 100°C превышает температурные значения пиков Вольногорского и Туганского концентратов.

Такое смещение эндоэффекта процесса восстановления железа в первую очередь связано с гранулометрическими характеристиками (средний диаметр частиц – $d_{\text{ср}}$ и удельная поверхность – $s_{\text{уд}}$) Бирзуловского концентрата.

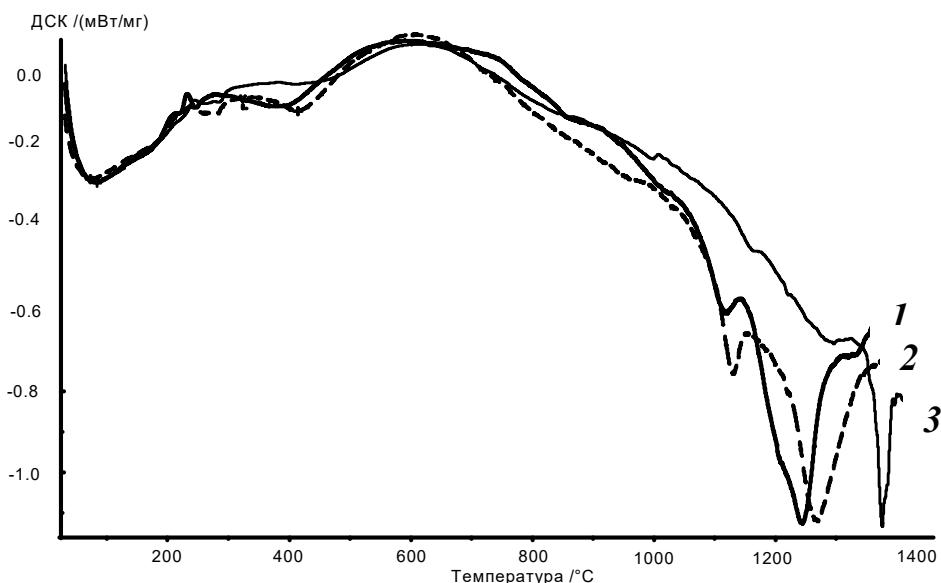


Рисунок 1 – Термограммы процесса твердофазного восстановления ильменитовых концентратов:
1 – Туганский, 2 – Вольногорский, 3 - Бирзуловский

В достаточно крупных частицах Бирзуловского концентрата ($d_{\text{ср}}=599$ мкм, $s_{\text{уд}}=13,2 \cdot 10^{-3}$ м²/гр) процесс восстановления протекает значительно медленнее по сравнению с Вольногорским ($d_{\text{ср}}=170$ мкм, $s_{\text{уд}}=38,7 \cdot 10^{-3}$ м²/гр) и Туганским ($d_{\text{ср}}=97$ мкм, $s_{\text{уд}}=68,9 \cdot 10^{-3}$ м²/гр). Наименее энергозатратным, согласно данным термического анализа, является восстановление Туганского концентрата, обладающего минимальным размером исходных частиц.

Исходя из представленного исследования можно предположить, что дополнительное измельчение, титановой руды будет способствовать снижению энергетических затрат на процесс восстановления железа в ильменитовом концентрате.

По результатам термического анализа установлены температурные интервалы процессов восстановления концентратов различных марок. Показано, что на температурные интервалы процесса восстановления оказывает влияние гранулометрические характеристики концентрата (средний диаметр частиц и удельная поверхность). С уменьшением среднего размера и увеличением удельной поверхности исходных частиц концентрата температурный интервал процесса восстановления смещается в область более низких температур.

MIRSAIDOV U.M. THERMAL STABILITY AND THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF COMPLEX HYDRIDES RARE-EARTH METALS

Mirsaidov U.M¹ .. Gafurov B.A., Badalov A.², Akramov M.U*

V.I.Nikitin Research Institute of Chemistry of Academy of Science of the Republic of Tajikistan,
e-mail:ulmas2005@mail.ru

The process of thermal decomposition of borohydrides of rare earth metals (lanthanides), determined scheme, temperature interval and thermodynamic characteristics process and individual borohydrides. By the semiempirical methods established thermodynamic characteristics change laws borohydrides all of the lanthanide series, identifying "tetrad- effect".

ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСНЫХ ГИДРИДОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ

Мирсаидов У.М., Гафуров Б.А., Бадалов А., Акрамов М.Ю.

Институт химии им. В.И. Никитина Академии наук Республики Таджикистан,
e-mail: ulmas2005@mail.ru

Изучен процесс термического распада борогидридов редкоземельных металлов (лантаноидов), определены схема, температурный интервал и термодинамические характеристики процесса и индивидуальных борогидридов. Полуэмпирическими методами установлены закономерности изменения термодинамических характеристик борогидридов всего ряда лантаноидов с выявлением «тетрад- эффект»-а.

Исследование процесса термического разложения борогидридов лантаноидов – *La*, *Nd*, *Sm* и *Gd* проведено методом тензиметрии с мембранным нуль- манометром в равновесных условиях. Для достижения равновесия в системе каждая изотермическая точка на кривой зависимости давления пара от температуры (барограмма) выдерживалась в течение более 50 часов до постоянного значения давления. Экспериментальные данные барограмм изученных процессов, приведённые в виде *LgP* от обратной температуры, обработаны по МНК при доверительном уровне свыше 95%, что позволило составить уравнения и по ним рассчитать термодинамические характеристики процессов, которые приведены в таблице 1.

Для определения схемы процесса термического разложения борогидридов лантаноидов проведены количественные опыты и РФА конденсированных продуктов их термического разложения. Установлена следующая схема процесса борогидридов лантаноидов (*Ln*)

$$Ln(BH_4)_{3(T)} = \frac{1}{2} LnB_6 + \frac{1}{2} LnH_2 + 5,5H_{2(\Gamma)}$$

Таблица 1. Условия, уравнения и термодинамика процесса разложения борогидридов

$Ln(BH_4)_3$	$\Delta T, K$	$\lg P_{H_2, \text{атм.}} = B - A/T \cdot 10^3$		$\Delta H_T^0, \text{кДж/Моль}$	$\Delta S_T^0, \text{Дж/моль}\cdot\text{К}$
		A	B		
$La(BH_4)_3$	430-450	4,32±0,1	8,34±0,5	414,0±20	787,0±30
$Nd(BH_4)_3$	420-500	4,36±0,1	9,1±0,5	492,0±30	811,0±40
$Sm(BH_4)_3$	450-530	4,53±0,1	8,25±0,4	518,0±30	774,0±40
$Gd(BH_4)_3$	440-550	3,23±0,1	5,83±0,5	430,0±30	753,0±40

Продуктами пиролиза борогидридов в конденсированной фазе являются гексабориды и бинарные гидриды лантаноидов. Методами сравнительного расчёта М.Х. Карапетьяна и полуэмпирического Н.С. Полуэктова нами уточнены и/или оценены термодинамические характеристики гексаборидов и бинарных гидридов всего ряда лантаноидов. Расчёт по методу Полуэктова Н.С. произведён по следующему корреляционному уравнению

$$A_{(Ln)} = A_{(La)} + \alpha N_f + \beta S + \gamma' L_{(Ce-Eu)} \gamma'' L_{(Tb-Yb)} \quad (1)$$

где коэффициенты: α - учитывает долевое влияние 4f – электронов, β – спиновых (S) – и γ – орбитальных (L) моментов движения атомов лантаноидов на значения искомой характеристики (A) указанных соединений лантаноидов.

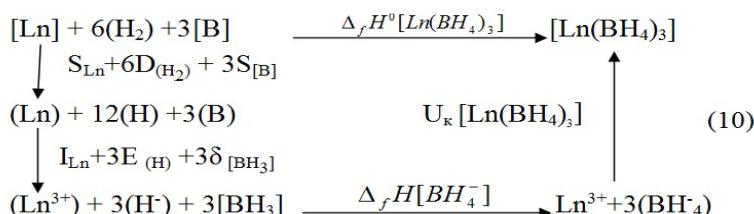
На их основе и с учётом изменения теплоёмкости компонентов систем определены стандартные термодинамические характеристики процесса термического разложения исследованных борогидридов лантаноидов. Полученные сведения позволили с помощью указанных выше методов расчёта определить стандартные величины энталпии образования всего ряда борогидридов лантаноидов.

Системный анализ литературных данных по энталпии образования газообразных ионов лантаноидов показывает о явном отклонении данной характеристики для ионов Ce и Pr от общей закономерности. С помощью полуэмпирического метода Полуэктова уточнены величины энталпии образования газообразных ионов лантаноидов, которые приведены в таблице 2.

Таблица 2. Энталпия образования ($\Delta_f H^0$) газообразных ионов лантаноидов

$\Delta_f H_{298}^0, \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	Лантаноиды														
	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
расчет	3881	3881	3928	3971	4018	4025	4056	4071	4084	4071	4102	4193	4160	4076	4076
литература	3881	3881	4571	4018	4025	4056	4071	4084	4071	4157	4188	4202	4221	4244	4247

Составлен нами цикл Борна-Габера для борогидридов лантаноидов, который имеет вид



Полученные сведения позволили определить величины энергии кристаллической решетки (U_k) борогидридов лантаноидов по циклу Борна-Габера(U_k^*) и для сравнения по методу Полуэктова (U_k^{***}), также по уравнению Капустинского (U_k^{**}) (таблице 3). Расхождение (Δ) между значениями U_k составляет менее 4-х %.

Таблица 3. Энталпия образования ($\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль) и (кДж/моль) борогидридов лантаноидов

Лантаноиды	r, Å	$-\Delta_f H_{298}^0$	U_k			
			*	**	$\Delta, \%$	***
La	1,16	506	3664,1	3811,09	4,0	3664,1
Ce	1,14	567	3747,5	3788,56	1,1	3751,6
Pr	1,13	604	3794,4	3840,22	1,2	3814,3
Nd	1,12	615	3843,9	3850,02	0,2	3845,2
Pm	1,09	632	3840,0	3879,75	1,1	3866,5
Sm	1,08	632	3849,6	3889,76	1,0	3871,5
Eu	1,07	548	3905,1	3899,82	0,1	3901,5
Gd	1,05	553	3811,1	3920,10	2,9	3811,1
Tb	1,04	571	3875,0	3930,32	1,4	3883,0
Dy	1,03	578	3913,3	3940,59	0,7	3923,9
Ho	1,02	585	3947,5	3950,92	0,1	3957,7
Er	1,00	598	3971,4	3971,73	-	3984,5
Tm	0,99	606	3996,2	3982,22	0,4	4004,3
Yb	0,99	533	4047,8	3982,22	1,6	4057,0
Lu	0,97	622	3998,8	4003,37	0,1	3998,8

NEPOMILUEV A.M. GLASS TRANSITION AND CRYSTALLIZATION KINETICS OF NAF-ZNSO₄ GLASSES

Nepomiluev A.M.¹, Reznitskikh O.G.², Nechaev O.V.², Zemlyanoi K.G.³

¹Russia, Ekaternburg, FGUP “UNIIM”, nepoan@mail.ru

²Russia, Ekaternburg, IHTE UB RAS

³Russia, Ekaternburg, UrFU named after the first President of Russia B.N.Yeltsin

Glass transition and crystallization kinetics of (100-x)NaF-xZnSO₄ (x=40,50,60 mol.%) fluoride-sulfate glasses have been studied by non-isothermal DSC method with heating rates 5,10,20,40 K/min. The values of the glass transition activation energy (E_g) and the crystallization activation energy (E_c) were calculated with different empirical methods. The value of Avrami's exponent, which characterizes crystallization mechanism, was estimated.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ СТЕКЛОВАНИЯ И КРИСТАЛЛИЗАЦИИ СТЁКОЛ NAF-ZNSO₄

Непомилуев А.М.¹, Резницких О.Г.², Нечаев О.В.², Земляной К.Г.³

¹Россия, Екатеринбург, ФГУП «УНИИМ», nepoan@mail.ru

²Россия, Екатеринбург, ИВТЭХ УрО РАН,

³Россия, Екатеринбург, УрФУ им. первого Президента России Б.Н.Ельцина

Кинетика стеклования и кристаллизации фторсульфатных стёкол (100-x)NaF-xZnSO₄ (x=40, 50, 60 мол.%) изучена методом ДСК в неизотермических условиях при скоростях нагрева 5,10,20,40 К/мин. Определены значения энергий активации стеклования (E_g) и кристаллизации (E_c) с использованием различных эмпирических методов. Определены значения степенного параметра Аврами (n), характеризующего механизм кристаллизации.

Стёкла и стеклокристаллические материалы с высокой ионной проводимостью в области низких и средних температур могут быть использованы в качестве твердых электролитов в различных электрохимических устройствах. Возможность использования сульфатных стёкол в качестве твердых электролитов, была показана в [1]. Эти стекла не имеют в своем составе классических стеклообразователей и входят в особую группу стёкол, получаемых из солевых расплавов. Одним из недостатков сульфатных стёкол является их недостаточная термическая стабильность. Расширить область стеклообразования и повысить стабильность стекол можно за счёт увеличения ассортимента анионов, присутствующих в структуре стекла. При этом в стёклах со смешанным анионным составом значительно больше проводимость и температура стеклования [2]. Структура и свойства стёкол в смешанных сульфатоборатных и сульфатофосфатных системах хорошо изучены. Значительно меньше известно о стеклообразовании и свойствах стёкол в смешанных сульфатогалогенидных системах. Возможность получения стёкол в системе NaF-ZnSO₄ изучена нами ранее в [3].

Целью работы является изучение кинетики стеклования и кристаллизации стёкол (100-x)NaF-xZnSO₄ (x=40, 50, 60 мол.%). Стёкла синтезировали по методике, подробно описанной в [Ошибка! Закладка не определена.]. Термическое поведение стёкол исследовали с помощью калориметра DSC204 F1 (Netzsch, Германия). Измерения проводили в атмосфере Ar. Чтобы избежать влияния гранулометрического состава образца на результаты измерения, вместо порошка использовали кусочки стекла массой 15-20 мг, которые нагревали в алюминиевых тиглях со скоростями 5,10,20,40 К/мин в интервале температур 300-700 К. Значения температуры стеклования T_g , температуры начала пика T_x , температуры пика T_c , изменения теплоёмкости при стекловании $\Delta_{tr}C_p$, а также теплоты фазовых превращений $\Delta_{tr}H$ определяли непосредственно из кривых ДСК используя программное обеспечение Proteus Analysis и Peak Separation.

На кривых ДСК всех исследованных образцов наблюдаются тепловые эффекты, соответствующие переходу стекла в состояние переохлаждённого расплава и его последующей кристаллизации, которая происходит в несколько стадий (рис.1). С увеличением в стекле (100-x)NaF-xZnSO₄ содержания NaF количество экзотермических пиков возрастает от двух при $x = 60$ до пяти при $x = 40$. Пример разделения пиков для стекла 60NaF-40ZnSO₄ показан на рисунке 2. Значения T_g , T_x , T_c , $\Delta_{tr}C_p$ и $\Delta_{tr}H$ исследованных стёкол при скорости нагрева 10 К/мин приведены в таблице1. Согласно [4] зависимость между T_g и скоростью нагрева образца β в ДСК эксперименте можно описать выражением:

$$T_g = A + B \cdot \ln(\beta), \quad (1)$$

где А и В – константы для данного стекла. Из уравнения (1) следует, что график T_g от $\ln(\beta)$ является прямой, из наклона и точки пересечения которой с осью абсцисс можно найти значения В и А.

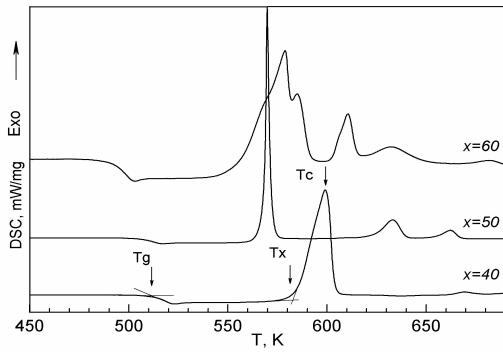


Рис.1. Кривые ДСК стекол $(100-x)\text{NaF}-x\text{ZnSO}_4$ при скорости нагрева 10 К/мин.

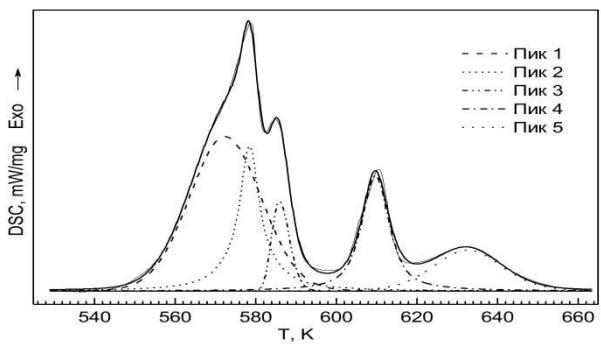


Рис.2. Разделение пиков кристаллизации для стекла $60\text{NaF}-40\text{ZnSO}_4$.

Таблица 1. Значения T_g , T_x , T_{cr} , $\Delta_{tr}C_p$, $\Delta_{tr}H$ для стёкол $(100-x)\text{NaF}-x\text{ZnSO}_4$ при скорости нагрева 10 К/мин.

$x, \text{mol.}\%$	T_g, K	$-\Delta_{tr}C_p, \text{J}/(\text{g}\cdot\text{K})$	T_x, K	T_{cr}, K	$\Delta_{tr}H, \text{J/g}$
40	491.3	0.73	554.6, 573.1, 582.1, 602.7, 615.3	572.5, 578.5, 585.0, 609.7, 632.6	63.23, 28.04, 8.92, 24.20, 17.30
50	505.2	0.72	568.5, 623.9, 654.5	569.9, 633.4, 662.4	92.75, 29.10, 10.83
60	510.1	0.68	584.2, 661.5	599.0, 669.2	106.5, 2.2

В рамках кинетической теории стеклования Moynihan показал [5], что связь между T_g и энергией активации структурной релаксации в интервале стеклования E_g можно описать уравнением:

$$\ln(\beta) = -E_g/(R \cdot T_g) + \text{const}, \quad (2)$$

где R-газовая постоянная. График зависимости $\ln(\beta)$ от $1/T_g$ представляет собой прямую, из наклона которой можно найти значение E_g . Для определения E_g используют также уравнение Kissinger'a [6]:

$$\ln(\beta/T_g^2) = -E_g/(R \cdot T_g) + \text{const}. \quad (3)$$

Изначально уравнение (3) было предложено для определения энергии активации кристаллизации E_c . Позднее было показано, что его можно использовать для анализа процессов стеклования [7]. Значение E_g вычисляют также из наклона зависимости $\ln(\beta/T_g^2)$ от $1/T_g$. Анализ полученных данных показал, что для исследованных фторсульфатных стёкол зависимости T_g от $\ln(\beta)$, $\ln(\beta)$ от $1/T_g$ и $\ln(\beta/T_g^2)$ от $1/T_g$ являются линейными. Величины E_g , A и B, найденные с использованием уравнений (1)–(3), приведены в таблице 2. Следует отметить, что значения E_g для исследованных нами фторсульфатных стёкол отличаются от значений E_g для халькогенидных стёкол (173–265 КДж/моль, [8]), фторидных стёкол (1400 КДж/моль, [9] и сопоставимы со значениями для стекла NBS10 (615 КДж/моль, [Ошибка! Закладка не определена.]). Зависимость E_g и параметра B от состава стекла свидетельствуют о существенных изменениях в его структуре. Эти изменения связаны как с изменением соотношения анионов F^- и SO_4^{2-} , присутствующих в составе стекла, так и с изменением соотношения катионов Na^+ и Zn^{2+} , значения силы поля катионов Z/r^2 (Z – заряд, r – радиус катиона) которых существенно отличаются ($1,11 \text{ \AA}^{-2}$ и $3,65 \text{ \AA}^{-2}$, соответственно). В результате этого изменяется степень ионности связей, степень симметрии SO_4^{2-} групп, и, как следствие, плотность упаковки катионов и анионов в стекле.

Согласно [10] увеличение содержания сульфата щелочного металла в сульфатных стёклах приводит к увеличению симметрии SO_4^{2-} групп и, как следствие, к уменьшению T_g . Увеличение содержания NaF в составе стекла NaF-ZnSO₄ также, по-видимому, приводит к увеличению симметрии анионов SO_4^{2-} , и уменьшению температуры стеклования.

Таблица 2. Значения энергии активации стеклования E_g и констант А и В стёкол NaF-ZnSO₄.

Состав	A, К	B, К	E_g , кДж/моль	
			по методу [6]	по методу [5]
60NaF-40ZnSO ₄	482,7	3,8	683,52	692,02
50NaF-50ZnSO ₄	494,3	4,8	431,21	439,65
40NaF-60ZnSO ₄	503,0	3,1	514,23	522,47

Для определения энергии кристаллизации исследованных стекол, предэкспоненциального множителя K_0 и степенного параметра Аврами n использовали метод предложенный в [11], согласно которому:

$$\ln(\beta/(T_c - T_0)) = -E_c/(R \cdot T_c) + \ln(K_0), \quad (4)$$

где $T_0 \approx 300$ К начальная температура ДСК эксперимента, K_0 - предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса для константы скорости реакции. Значения E_c и $\ln(K_0)$ находят из наклона зависимости $\ln(\beta/(T_c - T_0))$ от $1/T_c$ и точки её пересечения с осью ординат. Значение n можно найти из формулы:

$$n = (2,5/\Delta T_{\text{FWHM}}) \cdot (E_c/(E/R)), \quad (5)$$

где ΔT_{FWHM} – ширина пика кристаллизации на полувысоте. Теоретически параметр n принимает целочисленные значения от 1 до 4 и зависит как от типа нуклеации (поверхностный, объемный), так и от механизма роста кристаллической фазы (одно/дву/трёхмерный). Вычисленные с использованием уравнений (4)-(5) значения E_c , K_0 , n приведены в таблице 3, из которой видно, что механизм кристаллизации зависит от состава стекла. Для стекла 40NaF-60ZnSO₄ кристаллизация проходит в две стадии, для которых значение степенного параметра Аврами равно 3,0 и 3,6, что свидетельствует о наличии объёмной нуклеации с трёхмерным ростом кристаллов. Для стекла 60NaF-40ZnSO₄ на первой стадии $n=1,5$, что свидетельствует о поверхностном типе кристаллизации. Дальнейшие превращения происходят в объёме образца. Значения $n > 4$ наблюдались ранее в халькогенидных [12] и металлических [13] стёклах и свидетельствуют об аномально большой скорости нуклеации и трёхмерном механизме роста кристаллической фазы. Такой тип кристаллизации наблюдается в стекле 50NaF-50ZnSO₄, кристаллизационный пик которого очень узкий ($\Delta T = T_c - T_x = 1,4$ К, табл.1) по сравнению со стёклами 60NaF-40ZnSO₄ ($\Delta T = 17,9$ К) и 40NaF-60ZnSO₄ ($\Delta T = 14,8$ К).

Таблица 3. Значения энергии активации кристаллизации E_c , предэкспоненциального множителя K_0 и степенного параметра Аврами n для стёкол (100- x)NaF- x ZnSO₄.

x , mol.%	E_c , кДж/моль					K_0 , сек ⁻¹					n_1	n_2	n_3	n_4	n_5
	E_1	E_2	E_3	E_4	E_5	$(K_0)_1$	$(K_0)_2$	$(K_0)_3$	$(K_0)_4$	$(K_0)_5$					
40	198,8	230,9	180,2	227,8	148,8	$4,6 \cdot 10^{16}$	$2,8 \cdot 10^{19}$	$4 \cdot 10^{14}$	$9,7 \cdot 10^{17}$	$6 \cdot 10^{10}$	1,5	3,9	6,6	3,9	3,2
50	258,6	172,5	415,2			$1,8 \cdot 10^{22}$	$5,0 \cdot 10^{12}$	$1,5 \cdot 10^{31}$			8,8	4,3	2,4		
60	243,4	245,7				$4,5 \cdot 10^{11}$	$3,6 \cdot 10^{14}$				3,0	3,6			

1. Nassau K, Glass AM, Grasso M, Olson DH. Quenched Li-containing multiple sulfate glasses. *J Non-Cryst Solids*. 1981; 46: 45-58.
2. Carette B, Ribes M, Souquet JL. The effects of mixed anions in ionic conductive glasses. *Solid State Ionics*. 1983; 9&10:735-737.
3. Nepomiluev AM, Ryzhakov SA, Bamburov VG. Synthesis and properties of glasses in the NaF-ZnSO₄ system. *Glass Physics and Chemistry*. 2003;29:122-126.
4. Lasocka M. The effect of scanning rate on glass transition temperature of splat-cooled Te85Ge15. *Materials Science and Engineering*. 1976;23:173–177.
5. Moynihan CT, Easteal AJ, Wilder J, Tucker J. Dependence of the glass transition temperature on heating and cooling rate. *J. Phys. Chem.* 1974;78:2673–2677.
6. Kissinger HE. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis. *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 1956;57:217-221.
7. Shelby JE. Thermal expansion of amorphous metals. *J. Non-Cryst. Solids*. 1979;34:111–119.
8. Patial BS, Thakur N, Tripathi SK. On the crystallization kinetics of In additive Se-Te chalcogenide glasses. *Thermochim. Acta*. 2011;513:1-8
9. Moynihan CT, Lee SK, Tatsumisago M, Minami T. Estimation of activation energies for structural relaxation and viscous flow from DTA and DSC experiments. *Thermochim. Acta* 1996;280/281:153-162.
10. Nassau K, Glass AM, Grasso M, Olson DH. Quenched Li-containing multiple sulfate glasses. *J Non-Cryst Solids*. 1981;46:45-58.
11. Augus JA, Bennet JD. Calculation of the Avrami parameters for heterogeneous solid state reaction using a modification of the Kissinger method. *J. Thermal Anal.* 1978;13:283-292.
12. Tripathi SK, Partial BS, Thakur N. Glass transition and crystallization study of chalcogenide Se₇₀Te₁₅In₁₅ glass. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2012;107:31-38.
13. Pratar A, Raval KG, Gupta A, Kulkarni SK. Nucleation and growth of multicomponent metallic glass. *Bull Mater Sci.* 2000;23:185-188.

OLIVEIRA A.P.N. SURFACE CRYSTALLIZATION IN A LZS GLASS
A.P.N. Oliveira^{1a}, A.H.B. Teixeira^{1b}, H.H. Venturelli^{1c}, O.R.K. Montedo^{2d}

¹Graduate Program in Materials Science and Engineering (PGMAT)

Laboratory of Glass-Ceramic Materials (VITROCER)

Federal University of Santa Catarina (UFSC)

²Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM)

Laboratório de Cerâmica Técnica (CerTec)

Universidade do Extremo Sul Catarinense (UNESC)

[antonio.pedro@ufsc.br^a](mailto:antonio.pedro@ufsc.br); [bortolotto_teixeira@yahoo.com.br^b](mailto:bortolotto_teixeira@yahoo.com.br);
[venturellihugo@gmail.com^c](mailto:venturellihugo@gmail.com); [oscar.rkm@gmail.com^d](mailto:oscar.rkm@gmail.com)

The growth kinetics of crystallized surface layers in a LZS glass composition has been studied. The results showed that it is possible to obtain LZS glasses with crystallized layers with thicknesses between 50 and 3,480 µm which grow at speeds between 0.54 and 25 µm/min in the studied temperature range. The formation of crystalline layers resulted in an effective increase of bending strength, i.e., it increased from 72 MPa for the unheat-treated glass to 119 MPa for glasses having crystallized layers.

Theoretically, glasses are mechanically very strong. In fact, the theoretical strength of glasses, excluding defects and thus considering only the mechanical strength of the chemical bonds is approximately 7,000 MPa [1]. However, commercial glasses, that have some defects,

particularly surface one, have mechanical strength depending upon the chemical composition, between 35 and 70 MPa [2-4]. The environment and temperature also influence the mechanical strength of glasses [2,5,6]. Because failures in glass are mainly due to surface defects, surface compressive stresses can be used to increase the mechanical strength of glass components [7]. Actually, it is possible to increase the mechanical strength of glasses by different ways. It is possible to increase the mechanical strength of glasses removing surface flaws by means of hot polishing. However, this procedure results in a temporary increase in strength from the time when the material is placed in service. Another way to improve the mechanical strength of glasses is the deposition of a protective coating that has its limitations. However, the most efficient way to obtain a considerable increase in the mechanical strength of glasses is to induce compressive stresses on the surface of the glass components. In this case, the depth of the compression layer must be greater than the superficial failure present, i.e. greater than or equal to 50 μm [1,8,9]. Since most flaws in the glasses reach dimensions between 1 and 10 μm , Varshneya [10] suggests that the depth or thickness of the compression layer should be approximately 30 μm to promote effective protection against fracture due to the presence of surface defects [11,12]. Currently, the main methods known and available to increase the mechanical strength of glasses by inducing compressive stresses in the glass component surface include thermal tempering, chemical tempering or ion exchange, glazing and surface crystallization [10]. Among these methods, the surface crystallization, from a kinetic point of view, was the least studied given the complexity of their understanding when the objective is the study of mechanisms that result in the crystallization process. However, the measurement of the growth rate of the crystal layers from the free surface of a glass subject to surface crystallization (the majority) is a well-established experimental technique which allows obtaining reliable and reproducible results and that in a step end also allows the definition of thermal cycles that result in products with crystallized glass layers with controlled thickness and thus with optimized properties for a specific application. In the international literature there are few comprehensive studies relating to some compositions of glass, on the kinetics of surface crystallization and growth of crystalline layers. Although, some glass-ceramic compositions of the $\text{Li}_2\text{O}-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$ (LZS) system have been widely explored [13-14] by our research group involving sintering and glass powder crystallization (ceramic precursor), no study was conducted on this glass system from the point of view of kinetics of crystallization, in particular with regard to determination of the growth rate of the crystal layers and formation of crystals on the surfaces of the glass produced.

Thus, the growth kinetics of crystallized surface layers in a LZS glass composition, 9.56 Li_2O .22.36 ZrO_2 .68.08 SiO_2 (wt%) was studied. For the production of the LZS glass, it was used high purity raw materials (Li_2CO_3 , ZrSiO_4 , SiO_2) which were mixed and melted at 1550 °C for 2 h and then poured in a steel mold. Samples of the obtained glass were cut and subjected to heat-treatments at different temperatures (775 – 950 °C) and times (30 - 780 min) for formation and growth of the crystalline layers. The heat-treated samples were then ground and polished (cross-section) such that images of the formed crystallized layers could be visualized (OM/SEM) and measured. The results showed that it is possible to obtain LZS glasses with crystallized layers (containing lithium and zirconium silicates, according to DRX/DSC analysis) with thicknesses between 50 and 3,480 μm which grow at speeds between 0.54 and 25 $\mu\text{m}/\text{min}$ in the studied temperature range. The formation of crystalline layers resulted in an effective increase of flexural strength (Figure 1), that is, it increased from 72 MPa for the unheat-treated glass (without crystallized layer) to 119 MPa for glasses having crystallized layers.

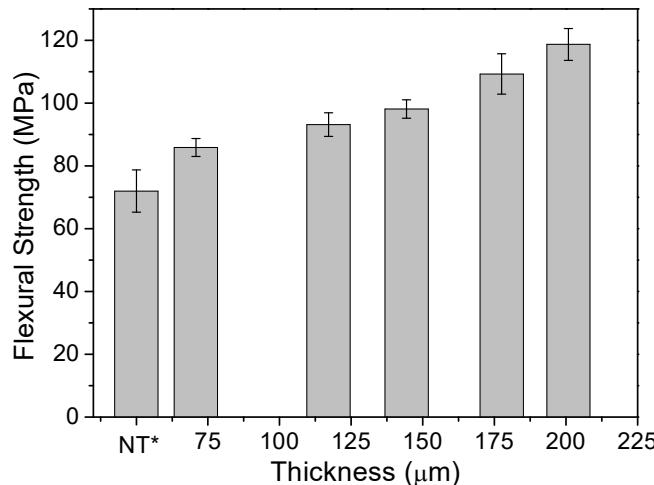


Figure 1. Flexural strength versus thickness of the crystallized glass layers. NT*: Unheat-treated glass.

The authors are grateful to FAPESC/CNPq (PRONEX T.O. N° 17431/2011-9) for funding this work.

- [1] Donald, I.W. Review Methods for improving the mechanical properties of oxide glasses. *J. Mater. Sci.*, 1989, 24, 4177–208.
- [2] Ernsberger, F.M. Strength and strengthening of glass. Part one. Strength of glass. *Glass Ind.*, 1966, 422–7.
- [3] Garfinkel, H.M. Strengthening glass by ion exchange. *Glass Ind.*, 1969, 28–30.
- [4] Shoemaker, A. Strengthening Glass and Glass-Ceramics. 1969, 91 (9), 26–31.
- [5] Macrelli, G. Strength issues in chemically strengthened glass. *Riv. Stn. Sper. Vetro*, 2001. 31 (4), 69–76.
- [6] Ernsberger, F.M. Strength and Strengthening of Glass: Part One concluded. *Glass Ind.*, 1966, 481–7.
- [7] Abrams, M.B., Green, D.J. & Green, S.J. Fracture behaviour of engineered stress profile soda lime silicate glass. *J. Non-Cryst. Solids*, 2003. 321 (1–2), 10–19.
- [8] Brungs, M.P. & McCartney, E.P. Chemical strengthening of some borosilicate glasses. *Phys. Chem. Glasses*, 1975, 16 (2), 44–7.
- [9] McCartney, E.R. Chemical strengthening of glass. *Proc. R. Aust. Chem. Inst.*, 1972, 39, 175–9.
- [10] Varshneya, A.K. Ion exchange: physical properties of ion-exchanged and melt-processed glasses differ. *Glass Res.*, 2001, 10, 11 (2, 1), 21–6, 51.
- [11] Lacourse, W.C. How surface flaws affect glass strength. *Glass Ind.*, 1987, 68 (7), 14–23.
- [12] Bogart, B.S. & Dilliard, P.D. US Patent 3,615,322. 1971, Anchor Hock-ing Glass Corporation Lancaster, Ohio.
- [13] Montedo, O.R.K.; Reitz, G.M.; Bertan, F.M.; Oliveira, A.P.N.; Hotza, D.; Siligardi, C; “Extruded LZS Glass-Ceramics”, American Ceramic Society Bulletin, 83 [8] 9201-9206 (2004).
- [14] Arcaro, S.; Nieto, M.I.; Moreno, R.; Oliveira, A.P.N. The influence of nano alumina additions on the coefficient of thermal expansion of a LZS glass-ceramic composition. *Ceramics International*, v. 42, p. 8620-8626, 2016.

SHILYAEVA YU.I. INVESTIGATION OF THE KINETICS OF THE SOLID-STATE INTERACTION IN MULTILAYER NI/AL SYSTEM

Lebedev E.A., Shilyaeva Yu.I., Babich A.V., Gromov D.G., Gavrilov S.A.

Russian Federation, Moscow, National Research University of Electronic Technology,

shyliaeva@gmail.com

Ni/Al multilayer films were deposited by means of magnetron sputtering. According to scanning electron microscopy data the thickness of the individual layers amounted to approximately 60 nm for Al and 15 nm for Ni. The total thickness of Ni/Al multilayer film amounted to 6 μm . The solid-state reactions in Ni/Al samples were investigated by means of differential scanning calorimetry. The possibility of applying non-isothermal kinetic methods for solving the inverse kinetic problem for such materials is shown by the example of analysis of reactions in Ni/Al multilayer film.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ТВЕРДОФАЗНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В МНОГОСЛОЙНОЙ СИСТЕМЕ NI/AL

Лебедев Е.А., Шиляева Ю.И., Бабич А.В., Громов Д.Г., Гаврилов С.А.

Россия, Москва, Национальный исследовательский университет «МИЭТ»,

shyliaeva@gmail.com

Методом магнетронного напыления получены многослойные биметаллические тонкие пленки Ni/Al. Толщины отдельных слоев по данным растровой электронной микроскопии составили порядка 60 нм и 15 нм для Al и Ni соответственно, а общая толщина структуры составила 6 мкм. Представлены результаты исследования процессов твердофазного взаимодействия в многослойных тонких пленках Ni/Al методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Показана возможность применения методов неизотермической кинетики для решения обратной кинетической задачи при анализе химических реакций, протекающих в указанных системах.

Интерметаллические соединения, такие как алюминиды, в частности Ni_xAl_y , могут быть получены путем экзотермической реакции в процессе термического отжига чередующихся слоев металлов наноразмерной толщины. В адиабатических условиях такая реакция может иметь самораспространяющийся характер, что является потенциально полезным, например при использовании в качестве локальных источников тепла для высокотемпературной пайки [1, 2]. В последние годы исследования в этой области особенно актуальны, поскольку традиционные источники тепла, активно использующиеся для различных целей во всех производственных сферах, могут оказаться неприменимы в случае наноразмерных систем. Интенсификация процессов, сопровождающихся одновременно значительным тепловыделением и образованием термостойких интерметаллидов, является ключевой задачей в этом направлении, для решения которой необходимо понимание термодинамических и кинетических закономерностей твердофазного взаимодействия.

В данной работе проведен кинетический анализ твердофазного взаимодействия в многослойной биметаллической системе Ni/Al на основе данных, полученных методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Образцы многослойных структур получали методом поочередного магнетронного распыления мишеней никеля и алюминия в вакууме. Толщина бислоя структуры по данным растровой электронной микроскопии составила порядка 65 нм.

Исследования процессов твердофазного взаимодействия в образцах проводили на предварительно откалиброванном дифференциальном сканирующем калориметре теплового потока DSC 204 F1 Phoenix (Netzsch-Geratebau GmbH). Нагрев образцов массой 1-3 мг осуществляли в интервале температур от 25 °C до 500 °C в атмосфере аргона в запрессованных алюминиевых тиглях с различными скоростями нагрева. Температуру начала твердофазного взаимодействия определяли по началу выделения тепла, которое выражалось на ДСК-зависимостях отклонением от линейного закона. На рис. 1 представлены результаты анализа образцов методом ДСК, которые демонстрируют схожий характер наблюдаемых экзотермических эффектов при различных скоростях нагрева. По мере увеличения скорости нагрева положение экзо эффектов ожидаемо смещается в область более высоких температур, что объясняется тепловой и химической инерционностью системы.

ДСК-сигнал в области температур 170 – 360 °C имеет сложную форму, обусловленную наложением пиков, соответствующих определенным химическим реакциям. Согласно литературным данным, в зависимости от условий подготовки образца и режимов нагрева, первой формирующейся фазой может быть Al_3Ni [3], AlNi [4] или Al_9Ni_2 [5, 6]. После чего может протекать последовательность фазовых превращений со стехиометрией конечного соединения, соответствующей соотношению компонентов в исходной структуре.

Учитывая, что в данной работе были использованы относительно небольшие скорости нагрева образцов, первой образующейся фазой будет являться Al_9Ni_2 [5, 6].

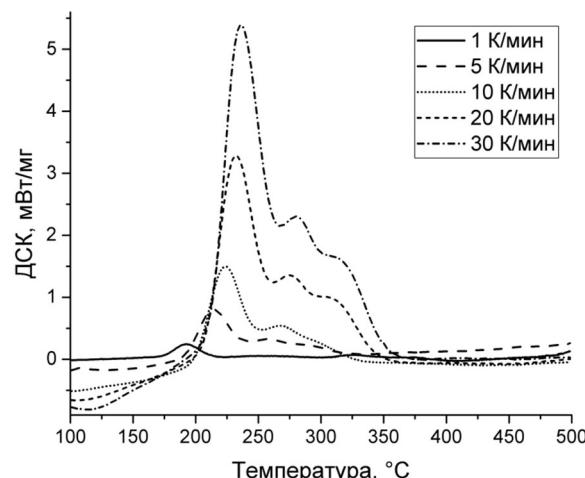


Рисунок 1. Температурные зависимости ДСК для многослойной биметаллической системы Ni/Al при различных скоростях нагрева

Кинетический анализ первого из наблюдавшихся процессов образования интерметаллидов выполняли с использованием изоконверсионного метода Озавы-Флинна-Уолла по экспериментальным данным ДСК, полученным в динамическом режиме нагрева со скоростями 1, 5, 10, 20, 30 °C/мин. Для этого полученные ДСК-кривые подвергались предварительной обработке с целью коррекции базовой линии и разложения сложных накладывающихся пиков с помощью Гауссовых распределений.

По экспериментальным данным ДСК были рассчитаны зависимости степени преобразования от температуры для различных скоростей нагрева, результаты представлены на рис. 2а. Затем для каждого значения степени преобразования определено значение энергии активации, соответствующая зависимость представлена на рис. 2б.

Модели реакций находили по методу Коатса-Редферна. На основании проведенного анализа установлено, что первый и наиболее интенсивный из наблюдаемых процессов твердофазного взаимодействия в многослойной структуре Al-Ni, соответствующий образованию фазы Al_9Ni_2 , вероятнее всего может быть описан с помощью модели реакции второго порядка. Предэкспоненциальный множитель определяли с использованием зависимости энергии активации от степени преобразования [7].

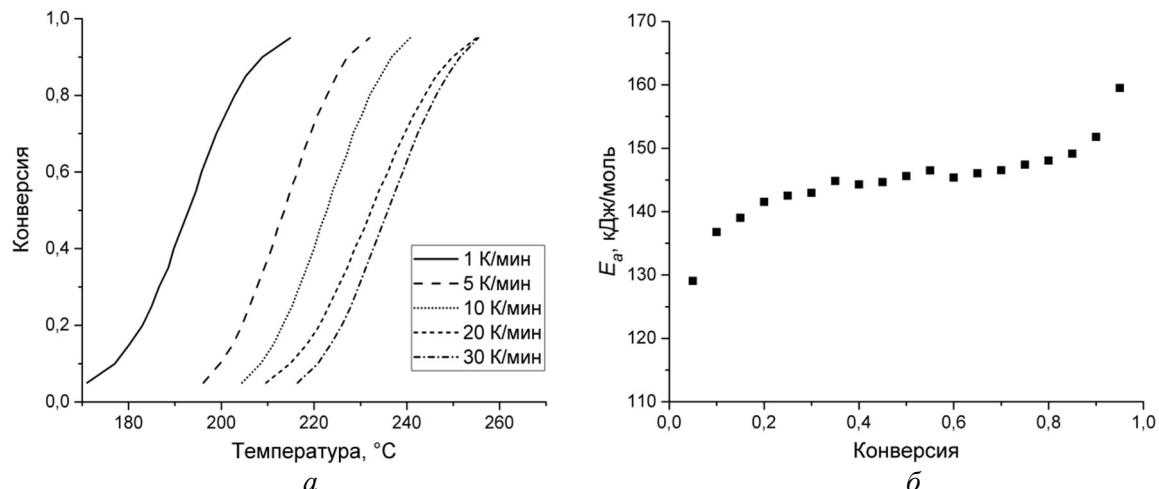


Рисунок 2. Зависимость степени преобразования от температуры для различных скоростей нагрева (а) и зависимость энергии активации от степени преобразования (б)

Таким образом, проведенные исследования процессов твердофазного взаимодействия в многослойных тонких пленках Ni/Al показали возможность использования методов неизотермической кинетики для решения обратной кинетической задачи при анализе химических реакций, в результате которых образуются интерметаллиды.

Предложенный в работе подход к анализу кинетики твердофазных взаимодействий является вполне универсальным и может быть использован для характеризации других многослойных биметаллических систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 16-19-10625).

1. J. Wang, E. Besnoin, A. Duckham, S.J. Spey et al. *J. Appl. Phys.* 95, 248 (2004).
2. A.J. Swiston, E. Besnoin, A. Duckham, O.M. Knio et al. *Acta Mater.* 53, 13, 3713 (2005).
3. K. Barmak, C. Michaelsen, G.J. Lucadamo. *Mater. Res.* 12, 133 (1997).
4. C. Michaelsen, G. Lucadamo, K.J. Barmak. *Appl. Phys.* 80, 6689 (1996).
5. M.H. da Silva Bassani, J.H. Perepezko, A.S. Edelstein, R.K. Everett. *Scripta Mat.* 37, 227 (1997).
6. J.C. Trenkle, L.J. Koerner, M.W. Tate, S.M. Gruner et al. *Appl. Phys. Lett.* 93, 081903 (2008).
7. A. Sherchenkov, S. Kozyukhin, A. Babich. *J. Therm. Anal. Calorim.* 117, 3, 1509 (2014).

**SIMONOV M.N. INVESTIGATION OF ETHANOL DRY REFORMING INTO SYNGAS
OVER PEROVSKITE-BASED CATALYSTS**

Simonov M.N., Rogov V.A., Sadykov V.A., Arapova M.V., Pavlova S.N.

Russian Federation, Boreskov Institute of Catalysis, smike@catalysis.ru

Russian Federation, Novosibirsk State University

Perovskite-based catalysts of composition 5%Ni+1%Ru/CaTiO₃ prepared by different methods were investigated in ethanol dry reforming at 600 and 400°C by means of pulse microcalorimetry coupled with quantitative reaction mixture analysis. In the steady-state of catalysts, activation of ethanol and CO₂ seems to be independent, and perovskite was able to adsorb CO₂ forming surface calcium carbonate. Difference in the catalytic activity of catalysts could be connected with diverse phase composition of samples and incorporation of Ni and Ru into the matrix of perovskite.

**ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ПЕРОВСКИТА В РЕАКЦИИ
УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ ЭТАНОЛА В СИНТЕЗ-ГАЗ**

Симонов М.Н., Рогов В.А., Садыков В.А., Арапова М.В., Павлова С.Н.

Россия, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, smike@catalysis.ru

Россия, Новосибирский государственный университет

Катализаторы на основе перовскита состава 5%Ni+1%Ru/CaTiO₃, приготовленные различными методами, исследованы в реакции углекислотной конверсии этанола при температурах 600 и 400°C методом импульсной калориметрии с количественным анализом реакционной смеси. В стационарном состоянии катализатора активация этанола и CO₂ проходит независимо, а перовскит способен адсорбировать CO₂ с образованием поверхностных карбонатов. Различие в активности катализаторов может быть связано с различием в их фазовом составе и внедрением никеля и рутения в кристаллическую решётку перовскита.

Biofuel derived from renewable feedstocks can be used as a source of hydrogen for fuel cells as well as syngas for chemical industry. Ethanol is the most widespread biofuel with the annual production rate of 84.5 billion L in 2011 [1]. Syngas production by ethanol dry reforming is promising process since CO₂ is utilized as oxidizing agent. Catalysts used in such reactions are required to have at least two types of active centers for ethanol and CO₂ activation. The aim of this work is to give an insight into the reaction mechanism using pulse microcalorimetry.

Catalysts employed in the current work representing similar compositions were prepared by two methods, namely one-pot Pechini and citrate methods followed by impregnation. Catalysts were characterized by nitrogen adsorption and XRD. Reaction mixture pulses of different compositions were passed through reactor using helium flow at temperatures of 400 and 600°C. Concentrations in pulses of ethanol and CO₂ were equal to 0.7% and 1.2 %, respectively. The volume of each pulse was equal to 4.25 mL. Reactor was purged by helium flow during 20 min between all pulses. Rates of reagents transformation and heats evolved in pulses of reaction mixture, ethanol or CO₂ in He for catalysts in the steady state were estimated using a Setaram Sensys DSC TG calorimeter and a pulse kinetic installation equipped with GC and gas sensors. Heat effects were defined as heat flows related to the quantity of products /converted ethanol.

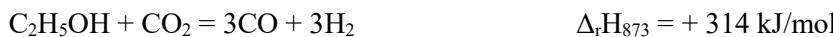
Chemical and phase compositions of the samples are presented in Table 1. T8 catalyst prepared by one-pot Pechini method is comprised of several phases of oxides and calcium carbonate. T9 catalyst prepared by citrate method consisted of perovskite phase and NiO phase

which appeared after impregnation by nickel nitrate and subsequent calcination. Ruthenium was not observed due to a small particles size.

Table 1. Catalysts characterization.

Code	Chemical composition	Preparation method	S, m ² /g	Phase composition
T8	5%Ni+1%Ru/CaTiO ₃	One-pot Pechini	18	CaTiO ₃ , TiO ₂ (anatase), NiO, TiO ₂ (rutile), CaCO ₃
T9	5%Ni+1%Ru/CaTiO ₃	Citrate followed by impregnation of perovskite	15	CaTiO ₃ , NiO

Concentrations of products for the experiments carried out at 600°C are presented in Figure 1. Conversion of ethanol was complete during all experiments. Hydrogen concentration is quite close to that of CO during pulses of reaction mixture (RM) and heat effect (see Figure 2a) is close to that of ethanol dry reforming reaction equation:



When ethanol-containing pulses were introduced into the reactor the concentration of CO was drastically decreased, the concentration of H₂ remained the same as in the case of RM pulses. This result clearly demonstrates step-wise red-ox mechanism with independent activation of ethanol and CO₂. At the same time the heat effect becomes closer to ethanol decomposition reaction:



especially in the presence of T8 catalyst.

Pulses of CO₂ were consumed by catalyst samples with the heat effect corresponding to formation of surface calcium carbonate with theoretical reaction enthalpy about -160 kJ/mol. This conclusion is clearly supported by experiment at 400°C (Figure 2b), where the heat effect of CO₂ adsorption was of the same value during ten pulses irrespective of CO₂ conversion. So, perovskite carrier plays a role of CO₂ receiver capable to transfer this oxidizing agent to oxygen vacancies to replenish oxygen which was removed by ethanol.

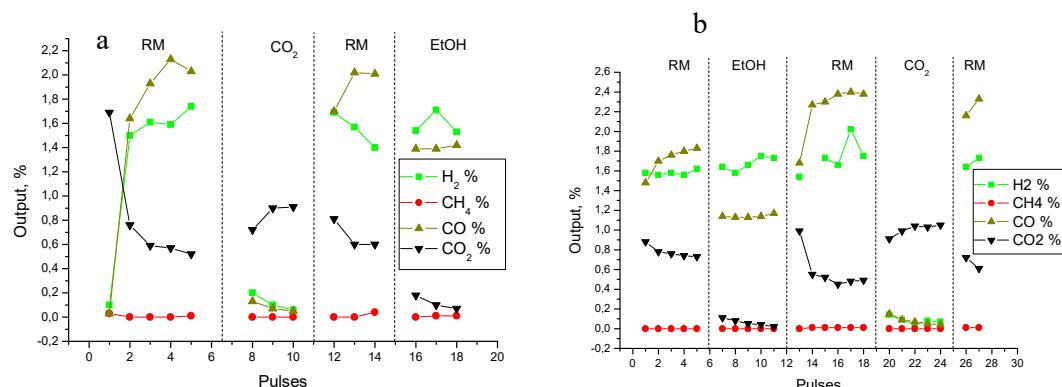


Figure 1. Products concentrations in pulses after passing the reactor at 600°C. Initial reaction mixture compositions are given at the top of Figure (RM-reaction mixture). Catalyst T8 (a) and T9 (b).

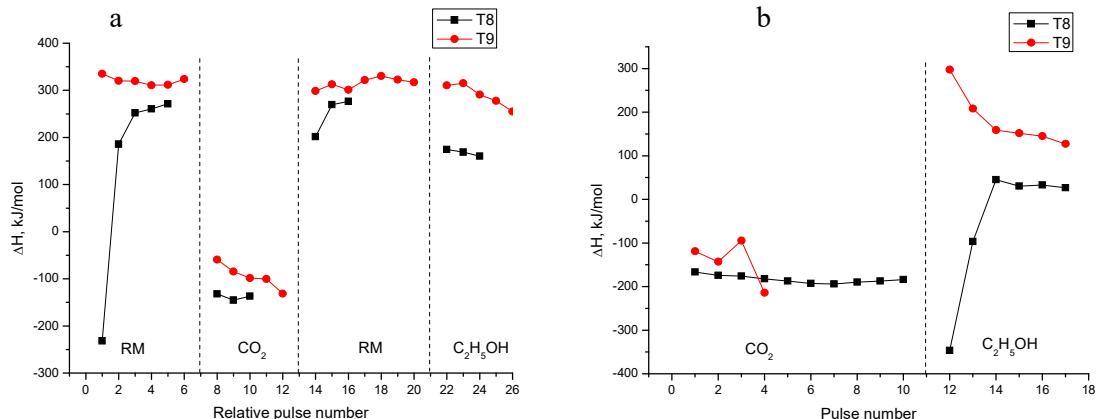


Figure 2. Heat effects calculated after pulses passing through the catalyst bed. Pulse compositions are given at the bottom of figure. Reaction temperature 600°C (a) and 400°C (b).

The authors wish to appreciate the support by FP7 Project BIOGO grant 604296.

J. Sun, Y. Wang. *ACS Catal.* 4 (2014) 1078-1090.

VASINA Y.A. KINETICS OF SOLID PHASE OF THERMAL CONVERSION OF L-A-AMINO ACID IN EVACUATED SISTEM

Vasina Y.A., Yablokov V.A.

Russian Federarion, *Nizhniy Novgorod, State University of Architecture and Civil Engineering,*
vasinayanina@yandex.ru

The work is devoted to the research of the kinetics of solid-phase thermal transformations of amino acid $\text{NH}_2\text{CH}(\text{R})\text{COOH}$ radical with R, which consists of carboxyl, sulfur - and nitrogen-containing groups, in vacuum.

КИНЕТИКА ТЕРМИЧЕСКОГО ТВЕРДОФАЗНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ L-А-АМИНОКИСЛОТ В ВАКУУМЕ

Васина Я.А., Яблоков В.А.

Россия, Нижний Новгород, ННГАСУ, vasinayanina@yandex.ru

Работа посвящена исследованию кинетики твердофазного термического превращения аминокислот $\text{NH}_2\text{CH}(\text{R})\text{COOH}$ с радикалом R, в состав которого входят карбоксильные, сера- и азотсодержащие группы, в вакууме.

Для осуществления синтеза олигомеров и сополимеров на основе природных аминокислот актуальным является исследование кинетических характеристик превращения аминокислот, сведения о которых практически отсутствуют, особенно в тех случаях, когда осуществляется твёрдофазное превращение аминокислот при высокой температуре. Цель работы состояла в исследовании скорости термического превращенияmonoаминодикарбоновых кислот и их амидов, тиоамино- и гетероциклических аминокислот, диаминокарбоновых кислот; а также в качественной оценке влияние радикалов R, входящих в состав $\text{NH}_2\text{CH}(\text{R})\text{COOH}$ на реакционную способность аминокислот.

Кинетические измерения проводились компенсационным методом в вакуумированной системе в статических условиях. Установка описана в работе [1]. Плавление кристаллических аминокислот сопровождается их разложением. Мы обратили внимание, что температура начала газовыделения летучих продуктов ($T_{газ.}$) при нагревании аминокислот существенно ниже температуры, которая фиксируется как температура плавления ($T_{пл.}$) вещества [2].

Таблица 1. Температура плавления ($T_{пл.}$) и температура газовыделения ($T_{газ.}$) при нагревании аминокислот

Аминокислота	$T_{пл.}(с\ разл.)\ ^\circ C$ [3]	$T_{газ.}\ ^\circ C$
Asp	270	190
Glu	247 – 249	170
Asn	220	190
Gln	184	160
Met	281	210
Cys	240	190
Cys ₂	260	200
Trp	293 – 295	240
His	287 – 288	230
Pro	220 – 222	200
Arg	244	200
Lys	224	200

Принимая во внимание характер роста давления (p) летучих веществ при различных температурах (T), мы изучили скорость термического превращения аминокислот. Для количественного измерения скорости реакции фиксировали изменение давления летучих компонентов от времени реакции (t) при постоянной температуре в вакууме. На рисунке 1 представлены кривые для аспарагиновой кислоты [4].

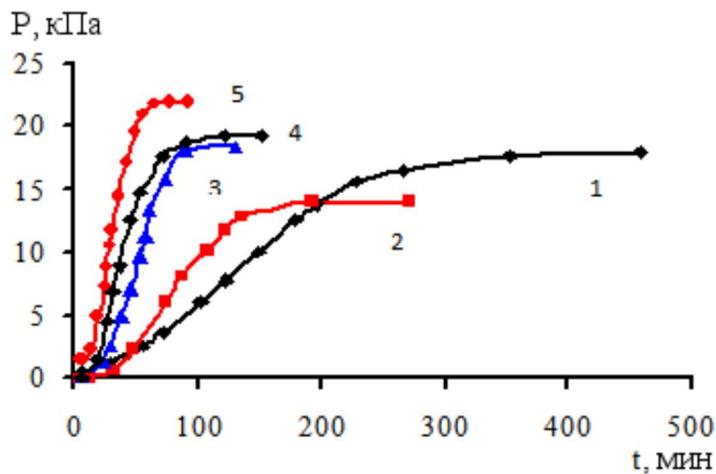


Рисунок 1. Зависимость давления газообразных продуктов термического превращения Asp от времени реакции: 1 – 190, 2 – 195, 3 – 200; 4 – 205; 5 – 207 $^\circ C$

Характер изменения давления образующихся летучих продуктов превращения аминокислот, представленный в координатах давление (p) – время (t), позволяет выделить

область интенсивного газовыделения (средний участок на кривых). Для расчета константы скорости реакции первого порядка использовали уравнение:

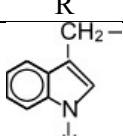
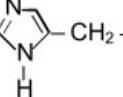
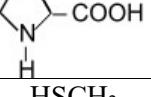
$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{p_\infty - p_0}{p_\infty - p_t}$$

где p_0 и p_∞ начальное и конечное давление газообразных продуктов в области интенсивного выделения летучих продуктов реакции; p_t давление в момент времени t .

Фактически изучалась скорость брутто-процесса, то есть совокупность параллельно и последовательно протекающих элементарных реакций во всем объеме кристалла аминокислот, сопровождающаяся выделением летучих продуктов реакции при температуре опыта.

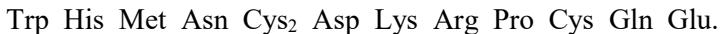
Известно, что для всех аминокислот характерны реакции поликонденсации. Нами установлено, что в лимитирующей стадии брутто-процесса идет образование олигомеров с выделением воды, по росту давления которого мы определяли эффективные константы скорости реакции.

Таблица 2. Реакционная способность аминокислот $\text{H}_2\text{NC}(\text{R})\text{HCOOH}$

R	$k_{230} \cdot 10^3, \text{мин}^{-1}$	E, кДж/моль	$\ln k_0$
	4,2	179	37,3
	8,7	190	40,7
H_3CSCH_2-	15,1	195	42,7
$\text{H}_2\text{NC(O)CH}_2-$	135	124	27,3
$\text{S}-\text{CH}_2-$ $\text{S}-\text{CH}_2-$	223	184	42,5
HOOCCH_2-	349	187	43,9
$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4-$	376	209	49
$\text{H}_2\text{NC(NH)NH(CH}_2)_3-$	458	112	26
	770	212	50,3
HSCH_2-	1567	193	46,6
$\text{H}_2\text{NC(O)CH}_2\text{CH}_2-$	1880	104	25,5
$\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2-$	6109	148	37,2

Сравнение реакционной способности аминокислот $\text{H}_2\text{NC}(\text{R})\text{COOH}$ показывает, что объемные гетероциклы создают, вероятно, значительные стерические препятствия взаимодействию цвиллер-ионов, расположенных в узлах кристаллической решетки. В силу этого обстоятельства триптофан и гистидин проявляют высокую термическую стабильность по сравнению с другими аминокислотами изученного ряда. Наименьшую термическую стабильность (высокую скорость реакции) в приведенном ряду проявляет глутаминовая кислота. Амиды Asn и Gln проявляют более высокую термическую стабильность по сравнению с соответствующими аспарагиновой (Asp) и глутаминовой (Glu) кислотами, что свидетельствует о высоком электродонорном эффекте $\text{H}_2\text{NC(O)CH}_2-$ и $\text{H}_2\text{NC(O)CH}_2\text{CH}_2-$ групп по сравнению с HOOCCH_2- и $\text{H}_2\text{NC(O)CH}_2\text{CH}_2-$ группами.

Впервые оценена скорость твёрдофазного термического превращения L- α -аминокислот NH₂CH(R)COOH с радикалом R, в состав которого входят карбоксильные, серу- и азотсодержащие группы, в вакууме. Доказано, что в твердофазном термическом превращении исследованные аминокислоты располагаются в ряд по увеличению своей реакционной способности:



1. Яблоков В.А., **Васина Я.А.**, Зеляев И.А., Митрофанова С.В. Кинетика термического разложения серусодержащих аминокислот // Журнал общей химии, – 2009 – Т. 79 – №.6. – С. 969 – 973.
2. **Васина Я. А.**, Смельцова И.Л., Фаерман В.И., Яблоков В.А. Продукты твердофазного термического превращения L- α -аминокислот в вакуумированной системе //Известия Академии Наук. Серия химическая, - 2016 – в печати, регистрационный номер 4542.
3. David R. Handbook of Chemistry and Physics. Edition 2003-2004. P. 2475c.
4. Яблоков В.А. , **Васина Я.А.** Гришин И.Д. Кинетика твердофазной термической поликонденсации аспарагиновой кислоты в вакуумированной системе // Журнал общей химии, – 2013 – Т. 83 – №11. – С. 1850-1854. – №11. – С. 1850 – 1854.

EXTRAMURAL PRESENTATIONS

BLOKHINA I.A. THERMAL ANALYSIS IN THE INVESTIGATION OF THE KINETICS OF TiB₂ POWDERS CARBOTERMAL SYNTHESIS

Blokhina I.A.

Russia, Krasnoyarsk, Siberian federal university, E-mail: iblokhina13@gmail.com

The sequence of the carbothermal synthesis (CTS) stages of TiB₂ powders is revealed by thermal analysis methods (TG and DSC). The number of experiments on the CTS of TiB₂ powders of micronsize was carried out in dynamic and isothermal heating mode up to T=1673K. Morphology, yield and dispersity are of the considerable extent from time and temperature. The analysis of the synthesis kinetics is carried out by Ozawa-Flynn-Wall and Coats-Redfern methods. Activation energy is calculated for separate stages.

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ В ИССЛЕДОВАНИИ КИНЕТИКИ КАРБОТЕРМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ПОРОШКОВ TiB₂

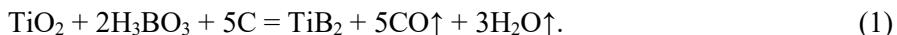
Блохина И.А.

Россия, г. Красноярск, Сибирский федеральный университет, E-mail: iblokhina13@gmail.com

Методами термического анализа (ТГ и ДСК) выявлены набор и последовательность стадий карботермического синтеза (КТС) порошков TiB₂. Проведена серия КТС микроразмерных порошков TiB₂ в динамических и изотермических условиях до 1673К. Выявлено влияние временного и температурного факторов на выход, морфологию и дисперсность порошкового продукта. Проведен анализ кинетики методами Озавы-Флинна-Уолла и Коатса-Редферна. Определены значения энергии активации отдельных стадий синтеза.

Диборид титана (TiB₂) – твердое, тугоплавкое соединение, имеющее технические применения как высокотемпературный и жаростойкий материал [1-3]. К промышленным методам синтеза TiB₂ можно отнести самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) и карботермический синтез (КТС). Последний более предпочтителен, т.к. позволяет варьировать тип и форму исходных реагентов, а также проводить синтез в более мягких температурных условиях (1470-1670К). Однако на сегодняшний день сложный гетерогенный механизм КТС слабо исследован. Кинетические параметры в литературе представлены для отдельных стадий синтеза и зачастую противоречат друг другу. Анализ кинетических закономерностей КТС порошков TiB₂ позволит сформулировать требования к сырьевым компонентам, методике его реализации, оптимальным технологическим параметрам, и выявить условия максимального выхода продукта.

КТС проводили из реакционной смеси TiO₂- H₃BO₃-C в соответствии со стехиometрией реакции



Характеристики реагентов: TiO₂ (пигмент рутильной модификации марки Р-1, ГОСТ 9808-84, ≥98% основного вещества, размер частиц 0,2-0,3 мкм), H₃BO₃ марки «химически чистый» (99,5% основного вещества) и С (технический углерод марки К-354, ГОСТ 7885-86, средний размер частиц 31 нм). Термический анализ (ТГ, ДСК) проводили на приборе

Netzsch STA 449C в потоке аргона (25 мл/мин) на образцах массой около 30 мг в динамических условиях со скоростями нагрева 5, 10, 20 и 40 К/мин до 1673К.

Скорость нагрева q (время синтеза) влияет на выход диборида, т.е. на кинетику процесса. На кривых термогравиметрии рис. 1 изменение массы Δm увеличивается с уменьшением скорости нагрева. В табл. 1 приведены фазовые составы и глубина протекания реакции (1), выраженная через степень превращения вещества α .

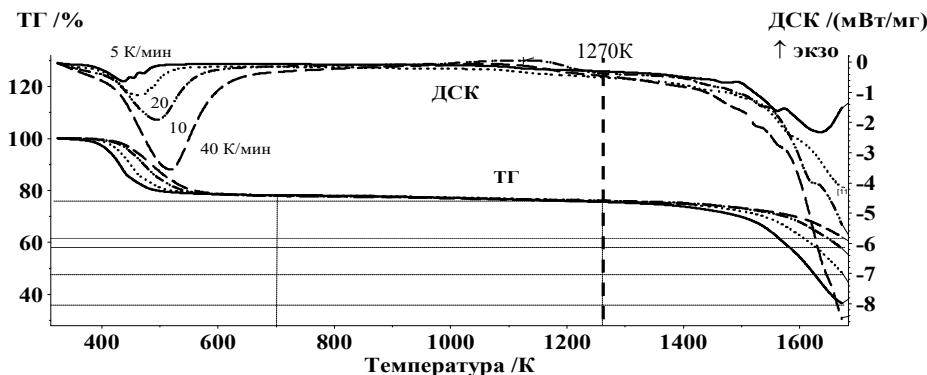


Рис.1. Термограммы синтеза порошков TiB_2

Синтез TiB_2 начинается при $T \approx 1270K$ и сопровождается интенсивным снижением массы и соответствующими эффектами на кривой ДСК вплоть до 1670К. Поэтому для анализа кинетики карботермического синтеза диборида выбран диапазон данных 1270-1670К.

Таблица 1. Фазовые составы и глубина протекания реакции синтеза TiB_2

q , К/мин	α , %	Фазовый состав, %
5	76	86 TiB_2 -14 TiC
10	50	57 TiB_2 -34 TiC -9 H_3BO_3
20	35	20 TiB_2 -59 TiC -21 H_3BO_3
40	26	6 TiB_2 -77 TiC -17 TiO_2

Кинетический анализ изучаемого процесса проведен изоконверсионным методом Озавы-Флинна-Уолла в ПО Netzsch Thermokinetics [4], а также модель-обусловленным методом Коатса-Редферна [5,6]. Полученные результаты анализа полезны для развития представлений о механизме сложного гетерогенного процесса синтеза, а также для оценки энергии активации E_A отдельных его стадий.

Расчеты с помощью эксперта моделей ПО Netzsch Thermokinetics по экспериментальным данным ТГ и ДСК, позволили оценить, что реакция синтеза в интервале 1270-1673К имеет формальный порядок, близкий к первому ($n=1$). На рис. 2 приведены экспериментальные данные (точки) и базовые линии, рассчитанные по модели реакции первого порядка.

Достоверность модели реакции первого порядка подтверждена соответствием (коэффициент корреляции 0,99) экспериментальных данных и модельных линий при выполнении условия соотношения критериев Фишера $F_{exp} \leq F_{crit}$ (0,95) [4] (рис. 2).

Основываясь на результатах анализа данных методом нелинейной регрессии, анализ методом Коатса-Редферна проводили, полагая, что реакция синтеза (1) имеет первый формальный порядок. Исходя из этого, анализируемые ТГ-данные (рис. 1) представлены на рис. 3 в характеристических координатах $\ln \frac{f(\alpha)}{T^2}, \frac{1}{T}$, где $f(\alpha) = -\ln(1-\alpha)$ для $n=1$.

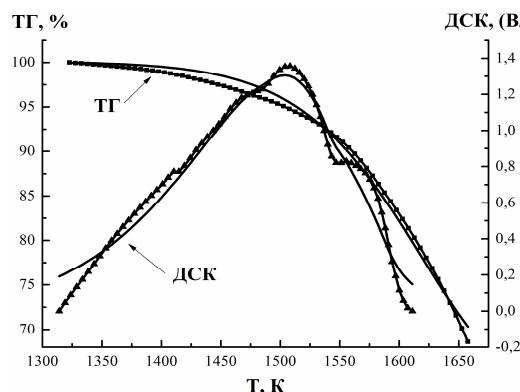


Рис. 2 Экспериментальные зависимости $\Delta m, T$ (точки) и расчет по модели реакции первого порядка (сплошные линии) для ДСК и ТГ-данных термолиза исходной смеси при $q=5$ К/мин

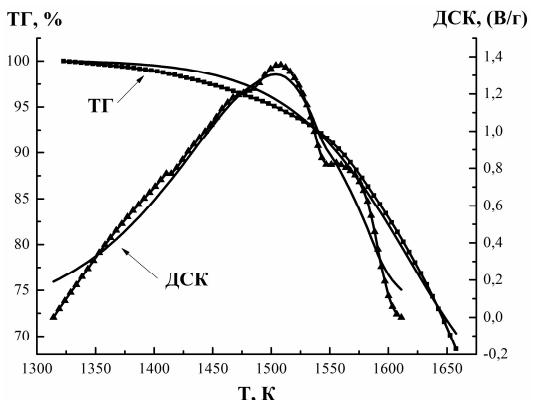


Рис. 3 ТГ-кривые в координатах Коатса-Редферна для температурного интервала 1270-1673К

На рис. 3 можно выделить три диапазона данных, соответствующих температурным интервалам: 1320-1450К, 1450-1560К и 1560-1673К. Линейная аппроксимация выделенных диапазонов позволяет вычислить соответствующие величины эффективной E_A для всех четырех скоростей нагрева, а также среднюю ее величину для температурного интервала 1320-1673К (табл. 2).

Таблица 2. Значения E_A синтеза TiB_2 по Коатсу-Редферну

	E_A , кДж/моль			E_A , кДж/моль (эфф.)
	I	II	III	
Интервал Т	1320-1450К	1450-1560К	1560-1670К	1320-1670К
5 К/мин	235±1	194±2	296±1	241
10 К/мин	211±1	186±1	268±1	221
20 К/мин	194±1	176±1	257±1	209
40 К/мин	161±2	172±2	231±4	188
E_A , кДж/моль (ср.)	224±1	182±1	263±1	223

Проведенный анализ позволил определить основные этапы карботермического синтеза TiB_2 в виде последовательности реакций, протекающих в определенных температурных интервалах (табл. 3).

В системе Ti-B-O-C процесс начинается с восстановления TiO_2 , инициация которого происходит на поверхности углерода ниже 1170-1270К и продолжается вплоть до 1670К. По данным авторов [7], его энергия активации E_A этого процесса ≈ 250 кДж/моль при $T>1370$ К.

Табл. 3 Последовательность превращений соединений титана в процессе КТС TiB_2 и соответствующие энергии активации E_A в сравнении с литературными данными

Интервал T	Реакция	E_A , кДж/моль (расчетная)	E_A , кДж/моль (теоретическая)
< 1270К	$nTiO_{2-x} + (1-nx) C \rightarrow Ti_nO_{2n-1} + (1-nx) CO \uparrow$ (4≤n≤10)	1048 ± 134	≈380...970 [7]
~ 1320К	$4TiO_2 + C \rightarrow Ti_4O_7 + CO \uparrow$	250 ± 50	≈250 [7,8]
~1420К	$3Ti_4O_7 + C \rightarrow 4Ti_3O_5 + CO \uparrow$	224 ± 45	≈250 [8]
~1450К	$(1+m/3)Ti_3O_5 + 7mC \rightarrow Ti_{3+m}C_mO_5 + (1+m/3)CO \uparrow$ $(1+m/2)Ti_2O_3 + 5mC \rightarrow 2TiC + 3CO \uparrow$ $Ti_2O_3 + 5C \rightarrow Ti_{2+m}C_mO_3 + (1+m/2)CO \uparrow$	182 ± 36	≈177...250 [9]
≥1470К	$Ti_{n+m}C_mO_{2n-1} + nB_2O_{2(r)} + (2n-1)C + CO_{(r)} \rightarrow$ $nTiB_2 + mTiC + 2n CO_2 \uparrow$ (3) $TiC + B_2O_{2(r)} + C \rightarrow TiB_2 + 2CO \uparrow$ (4)	263 ± 53	--

Рассчитанные нами значения методом Коатса-Редферна для $T=1320\text{-}1450\text{K}$ составляют ≈224 кДж/моль (табл. 2), что позволяет отождествить протекающий здесь процесс с восстановлением TiO_2 . При 1450-1560К происходит снижение значений E_A до ≈182 кДж/моль (табл. 2). Это дает основание предположить, что восстановление TiO_2 углеродом до устойчивых форм его оксидов – Ti_3O_5 (1420-1450К) и затем до Ti_2O_3 (1450-1470К) лимитирует процесс, как и дальнейшее формирование промежуточных из Ti_2O_3 и Ti_3O_5 . Выше 1470К происходит формирование оксокарбидов $Ti_{n+m}C_mO_{2n-1}$ и карбида TiC . Синтез TiB_2 непосредственно имеет место выше 1560К и сопровождается повышением активационного барьера. По результатам микроскопии (рис. 4) кристаллы TiB_2 имеют форму плоских правильных шестигранников с террасами роста, что позволяет предположить эпитаксиальный механизм их роста, посредством транспорта компонентов, содержащих В и Ti, через газовую фазу. Газообразные B_2O_2 и ВО продуцируются при повышенных температурах в системе $B_2O_3\text{-}C$. Это позволяет предположить, что TiB_2 образуется за счет реакций (3) и (4) табл. 3. При рассмотрении предполагаемого эпитаксиального механизма роста кристаллов TiB_2 , на данный момент не представляется возможным однозначно определить вещества-переносчики Ti. По-видимому, установленным соединением-переносчиком титана через газовую фазу можно считать на настоящий момент только борат титана – $TiBO_3$.

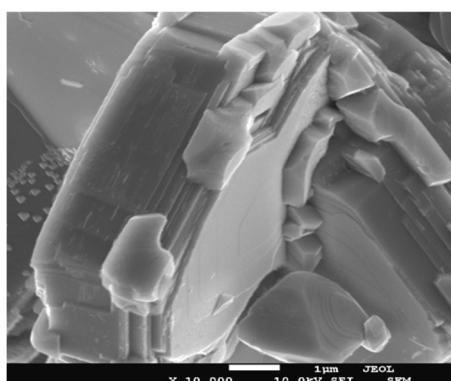


Рис. 4 СЭМ-снимок частицы TiB_2

механизма роста кристаллов TiB_2 , на данный момент не представляется возможным однозначно определить вещества-переносчики Ti. По-видимому, установленным соединением-переносчиком титана через газовую фазу можно считать на настоящий момент только борат титана – $TiBO_3$.

1. Серебрякова Т.И., Неронов В.А., Пешев П.Д. Высокотемпературные бориды. М.: Металлургия, 1991. 368 с.
2. Shahbahrami B., Golestani Fard F., Sedghi A. The effect of processing parameters in the carbothermal synthesis of titanium diboride powder //Advanced powder technology, 2012, v.23, pp. 234-238.
3. Li J., Lu X.-j., Lai Y.-q., Li Q.-y., Liu Y.-x. Research Progress in TiB_2 Wettable Cathode for Aluminum Reduction //JOM, 2008, No. 8, pp. 32-37.

4. Емелина А.Л. Дифференциальная сканирующая калориметрия //Метод. указания. Химический факультет МГУ, 2009, с. 42.
5. Coats A.W., Redfern J.P. Kinetic parameters from thermogravimetric data //Nature, 1964, v. 201, January, 4, pp. 68-69.
6. Sevim F., Demir F., Bilen M., Okur H. Kinetic analysis of thermal decomposition of boric acid from thermogravimetric data //Korean J. Chem, 2006, v.23 (5), pp. 736-740.
7. Weimer A.W., Moore W.G., Roach R.P., Hitt J.E., Dixit R.S. Kinetics of Carbothermal Reduction Synthesis of Boron Carbide // J. Am. Ceram. Soc, 1992, v. 75, No 9, pp. 2509-2514.
8. Welham N.J. Mechanical Enhancement of the Carbothermic Formation of TiB₂ // Metallurgical and materials transactions, 2000, v. 31, № 1. – pp. 283-289.
9. Koc R. Kinetics and phase evolution during carbothermal synthesis of titanium carbide from ultrafine titania/carbon mixture // J. material science, 1998, V. 33. – pp. 1049-1055.

NASRULLOEV KH. KINETICS PRICES OF THERMAL DECOMPOSITION FOR COMPLEX POTASSIUM ALUMINUM AND BINARY HYDRIDES

Khakerov I.Z., Mirsaidov U.M., Mirsaidov I.U., Nasrulloev Kh., Badalov A.*

V.I.Nikitin Research Institute of Chemistry under the Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan, Dushanbe, Republic of Tajikistan

*- M.S.Osimi academician Tajik Technical University

By tensimetric and RPA methods, it is determined that KAlH₄ potassium tetrahydroaluminate thermally decomposes along the following scheme KAlH₄→K₃AlH₆→KH. Interval of process behavior is determined. Kinetic specifics for potassium hydrides decomposition curve are determined based on gas pressure changes.

КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ АЛЮМО - И БИНАРНОГО ГИДРИДОВ КАЛИЯ

Хакёров И.З., Мирсаидов У.М., Мирсаидов И.У., Насруллоев Х., Бадалов А.*

Республика Таджикистан, г. Душанбе, Институт химии им. В.И. Никитина

Академии наук РТ,

*- Таджикский технический университет им. академика М.С. Осими

Методами тензиметрии и РФА определено, что тетрагидридоалюминат калия термически разлагается по схеме KAlH₄→K₃AlH₆→KH. Установлен интервал протекания процессов. По изменение давления газа установлены кинетические особенности кривых разложения гидридов калия.

Исследован процесс термического разложения комплексного тетрагидридоалюмината калия (KAlH₄) методом тензиметрии с мембранным нульманометром в равновесных условиях. По характеру кривых зависимости давления газообразных продуктов реакции от температуры (барограммы) установлено, что процесс в изученном интервале температурном интервале 470-770 К состоит из трёх ступеней (рис.1).

Исследованные процессы протекают крайне замедленно во времени. При протекании процессов (1) и (2) время достижения равновесного значения давления водорода составляет более 200-250 часов, а для (3) –50 часов. Зависимость давления пара от температуры (барограмма) состоит из трёх ступеней, соответствующих процессам (1) - (3) (рис.1). Барограммы процессов отдельных ступеней также состоят из трёх участков,

соответствующих начальному (А), главному (Б) и конечному (В) периодам. Расчёт термодинамических характеристик процессов произведен по данным главного периода.

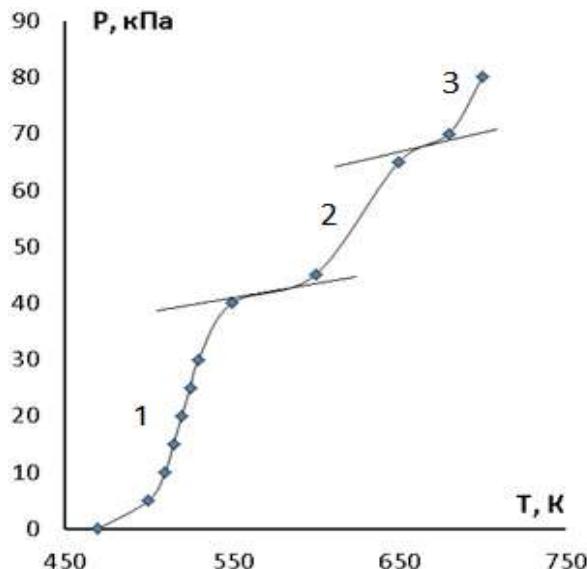
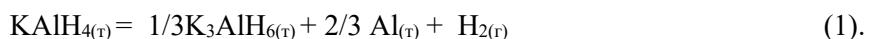


Рисунок 1. Барограмма процесса термического разложения алюмо- и бинарного гидридов калия

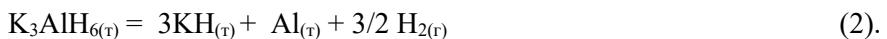
Прямые линии на барограмме указывают об окончании процесса и переходу к линии газового расширения.

Методами РФА, газоволюметрии и количественных тензиметрических опытов установлено, что первая ступень, соответствует процессу разложения $KAlH_4$, который протекает по схеме



в интервале температур $\Delta T = 470 - 560$ К.

Вторая ступень соответствует процессу разложению гексагидridoалюмината калия, который протекает по схеме



при $\Delta T = 570 - 640$ К.

Третья ступень – разложению бинарного гидрида калия, который протекает по схеме



при $\Delta T = 670 - 770$ К.

Для исследования кинетики каждой ступени процесса термического разложения гидридных соединений калия проведено измерение изменения давления водорода в мембранный камере. Через определённый отрезок времени (10-15 минут) при заданной температуре в изотермических условиях измерено изменение давления газа с погрешностью менее 150 Па до приближения к постоянному значению (рис. 2).

Кинетические кривые процесса термического разложения комплексных алюмогидридов (рис.2 (а) и (б)) и бинарного гидрида калия (рис.2 (в)) состоят также из трёх периодов – начальных (1), - главных (2) и конечных (3). По изменению давления газа во времени можно утверждать, что основная часть исходных веществ разлагается интенсивно на главном периоде (участок (Б)). Для процесса разложения $KAlH_4$ (схема 1) начало главного периода наступает через 1,5-2 часа и продлится около 10 часов. Для термического разложения $K_3AlH_{6(t)}$ главный период наступает через 1,7-2,5 часов с продолжительностью 9-10 часа, а для бинарного гидрида калия – это время составляет ;-5

часов с продолжительностью 14-15 часов. Кинетические кривые каждого периода также состоят из трёх участков. Продолжительность времени этих участков зависит от степени разложения исследуемого вещества. Степень разложения соединения (а) определено по мере приближения значения измеряемого давления газа к равновесному давлению при данной температуре.

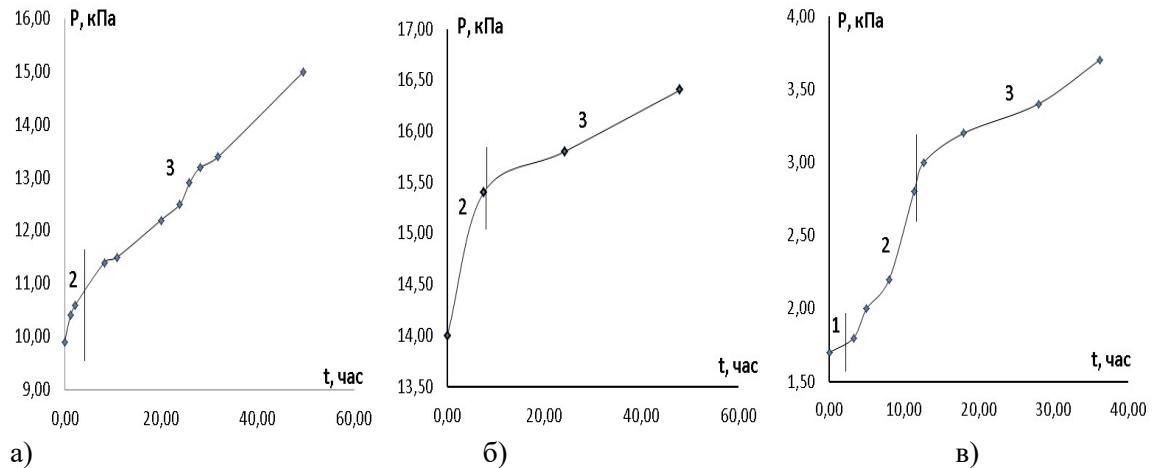


Рисунок 2. Кинетические кривые процесса термического разложения

а) – тетрагидридо-, б) – гексагидридоалюминатов, в) – бинарного гидрида калия

Для определения кинетических характеристик процесса термического разложения гидридов калия – порядок и энергии активации, экспериментальные данные каждого периода обрабатываются отдельно. При расчётах для каждой изотермической фигутивной точки кинетических кривых за начальным давлением (P_0) принимается равновесное давление ($P_{\text{макс.}}$) предыдущей точки с более низкой температурой.

SECTION 5:
**RESEARCH OF HETEROGENEOUS
MULTICOMPONENT EQUILIBRIA WITH THE USE
OF EXPERIMENTAL AND CALCULATION
METHODS**

ORAL PRESENTATIONS

BURCHAKOV A.V. PHASE COMPLEX OF THE QUATERNARY RECIPROCAL SYSTEM Li,K||F,I,CrO₄

Burchakov A.V., Kondratyuk I.M., Dvoryanova E.M.

Russia, Samara, Samara State Technical University, turnik27@yandex.ru

Phase complex of the quaternary reciprocal system $Li,K||F,I,CrO_4$ presents an assembly of stable simplex: stable tetrahedrons and stable triangles – as consistent with tree of phases structure. In previous works we studied phase equilibria in the stable tetrahedron $LiF-KI-K_2CrO_4-Li_2CrO_4$ and cut triangles $LiF-KI-K_2CrO_4$ and $LiF-KI-Li_2CrO_4$ [1-3]. In this work we present results of experimental research of eutectic and peritectic nonvariant transitions in the stable tetrahedron $LiF-KF-KI-K_2CrO_4$ by differential thermal analysis.

ФАЗОВЫЙ КОМПЛЕКС ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ Li,K||F,I,CrO₄

Бурчаков А.В., Кондратюк И.М., Дворянова Е.М.

Россия, Самара, Самарский государственный технический университет, turnik27@yandex.ru

Фазовый комплекс четырехкомпонентной взаимной системы $Li,K||F,I,CrO_4$ представляет собой набор стабильных симплексов: стабильных тетраэдров и стабильных треугольников – в соответствие со строением древа фаз. В предыдущих работах изучены фазовые равновесия в объединенном стабильном тетраэdre $LiF-KI-K_2CrO_4-Li_2CrO_4$ и в секущих треугольниках $LiF-KI-K_2CrO_4$ и $LiF-KI-Li_2CrO_4$ [1-3]. В данной работе представлены результаты экспериментального изучения эвтектического и перитектического нонвариантных превращений в стабильном тетраэdre $LiF-KF-KI-K_2CrO_4$ методом дифференциального термического анализа.

Ионные расплавы обладают рядом ценнейших свойств: высокой электрической проводимостью, способностью к электролитическому разложению, возможностью электролитического выделения из них наиболее активных металлов, а также неметаллов, сравнительно низкой плотностью, низкой упругостью пара, возможностью работать в очень широком температурном диапазоне и создавать очень высокие концентрации и т.д. [4]. Поэтому эвтектические смеси на основе солей находят широкое применение в различных отраслях промышленности [5-8] и возникает необходимость в изучении фазовых равновесий в многокомпонентных солевых системах с целью определения состава и свойств нонвариантных смесей.

Впервые экспериментально изучен фазовый комплекс объединенного стабильного тетраэдра $LiF-KF-KI-K_2CrO_4$ четырехкомпонентной взаимной системы $Li,K||F,I,CrO_4$. Разворотка граневых элементов концентрационного тетраэдра представлена на рис. 1. Проекционно-термографическим методом [9]: при помощи изучения двумерных полиграфических разрезов $a-b-c$ и $d-e-f$ в полях кристаллизации лития и калия фторидов, а также одномерных полиграфических разрезов, выходящих из вершин LiF и KF (см. рис. 2 и 3) – определены состав и температура плавления четырехкомпонентной эвтектики и перитектики. Этим нонвариантным точкам системы соответствуют следующие фазовые реакции:

E[□] 488: $\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{KF} + \text{KI} + \alpha\text{-K}_2\text{CrO}_4$
 P[□] 510: $\text{ж} + \text{K}_3\text{FCrO}_4 \rightleftharpoons \text{KI} + \alpha\text{-K}_2\text{CrO}_4 + \text{KF}$.

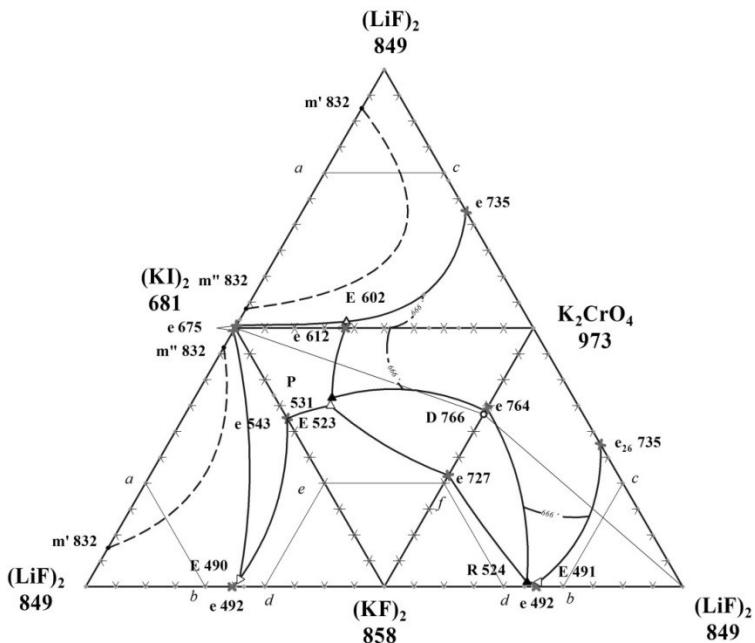


Рис. 1. Развертка элементов огранения системы LiF-KF-KI-K₂CrO₄

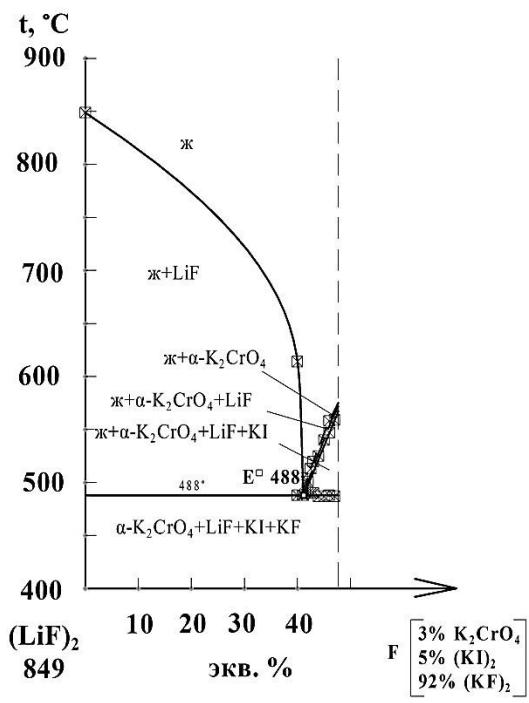


Рис. 2. Т-х диаграмма фрагмента политермического разреза LiF-F системы LiF-KF-KI-K₂CrO₄

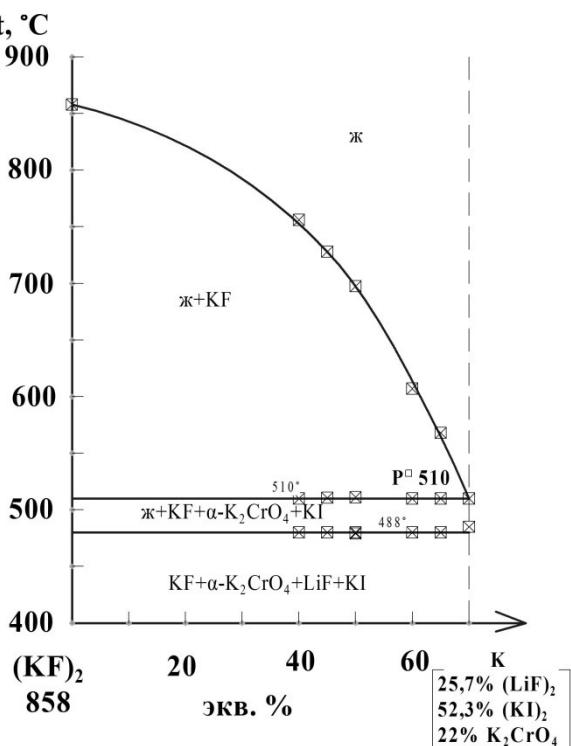


Рис. 3. Т-х диаграмма фрагмента политермического разреза KF-K системы LiF-KF-KI-K₂CrO₄

Полученный эвтектический состав рекомендуется использовать в качестве рабочего тела для тепловых аккумуляторов или как расплавляемый электролит химических источников тока.

1. Бурчаков А.В., Дворянова Е.М., Кондратюк И.М. Экспериментальное исследование и компьютерное моделирование стабильного треугольника LiF–K₁–K₂CrO₄ четырехкомпонентной взаимной системы Li₁K₁||F₁,CrO₄. Бутлеровские сообщения. 2015. Т. 42, №6, С. 59-67.
2. Burchakov A.V., Dvoryanova E.M., Kondratyuk I.M. Computer 3D-modelling of phase complex for ternary system. XX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2015) (June 22-26, 2015, Nizhni Novgorod): Abstracts. – Nizhni Novgorod: Nizhni Novgorod University Press, 2015. – 407 pp.
3. Бурчаков А.В. Моделирование фазового комплекса многокомпонентных систем с участием хроматов и галогенидов щелочных металлов: диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук: 02.00.04 / А.В. Бурчаков; Самарский государственный технический университет. – Самара, 2016 г. 185 с.
4. Делимарский Ю.К. Химия ионных расплавов. – Киев: Наук. думка, 1980. – 328 с.
5. Делимарский Ю.К., Барчук Л.П. Прикладная химия ионных расплавов. – Киев: Наук. думка, 1988. – 192 с.
6. Гуревич, С.М. Флюсы для электросварки титана / С.М. Гуревич. // Автомат. сварка. – 1958. – № 10. – С. 3-13
7. Багоцкий, В.С. Химические источники тока / В.С. Багоцкий, А.М. Скундин - М.: Энергоиздат, 1981. – 360 с.
8. Варыпаев, Н.Н. Химические источники тока: учебное пособие для химико-технологических специальностей вузов / Н.Н. Варыпаев. - М.: Высшая школа, 1990. – 240 с.
9. Трунин А.С., Космынин А.С. Проекционно – термографический метод исследования гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентных системах // Куйбышев, 1977. 68 с. – Деп. в ВИНИТИ 12.04.77, № 1372 – 77.

FABRICHNAYA O.B. PHASE EQUILIBRIA INVESTIGATIONS IN THE ZRO₂-MGO-TIO₂ SYSTEM

Fabrichnaya O.B.¹, Pavlyuchkov D.V.¹, Tsukrenko V.V.^{1,2}

¹Institute for Materials Science, Technical University Bergakademie Freiberg, Gustav-Zeuner-Str. 5, Freiberg, D09599, Germany

e-mail: fabric@ww.tu-freiberg.de

e-mail: Dmytro.Pavlyuchkov@iww.tu-freiberg.de

²Institute of Problems of Materials Science, NANU, Kryzhazhanovsky str. Kiev, Ukraine
e-mail: tsukrenko.vika@gmail.com

The phase diagrams of the ZrO₂-MgO-TiO₂ system were constructed based on experimental phase equilibria data. Samples prepared by co-precipitation were characterized using XRD and SEM/EDX after heat treatment. Based on the obtained results the isothermal sections at 1624, 1430 and 1280°C were constructed. The melting in the system was found to occur at temperature 1624°C. Liquidus surface was derived using the DTA followed by SEM/EDX investigation. Based on the results obtained thermodynamic description of the system was derived.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ ZRO₂-MGO-TIO₂

Фабрична О.Б.¹, Павлючков Д.В.¹, Цукренко В.В.^{1,2}

¹Институт Материаловедения, Технический Университет Горная Академия Фрайберг

²Институт Проблем Материаловедения, НАНУ, Киев, Украина

Фазовые диаграммы системы $ZrO_2\text{-}MgO\text{-}TiO_2$ были построены на основе экспериментальных данных по фазовым равновесиям. Образцы, полученные соосаждением после длительного отжига, были изучены методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии. Изотермические сечения построены при 1624, 1430 и 1624°C. Плавление в системе наблюдалось при температуре 1624°C. Проекции ликвидуса были построены на основе результатов дифференциального термического анализа. Полученные результаты были использованы для определения термодинамических функций системы.

The system $ZrO_2\text{-}MgO\text{-}TiO_2$ presents interest for the TRIP-matrix composite design. Combination of Mg partially stabilized ZrO_2 particles TRIP steel were suggested for improvement of mechanical properties. TiO_2 was suggested for better bonding between metal and ceramics [1].

Experimental information about phase relations in the $ZrO_2\text{-}MgO\text{-}TiO_2$ system was very scarce [2], while phase diagrams of binary oxide systems were well established both experimentally and thermodynamically [3, 4, 5]. Calculated phase diagrams for binary systems are presented in Fig. 1 a-c. Thermodynamic descriptions of liquids [4, 5] were re-optimized in this work to be compatible with partially ionic liquid description used in [3].

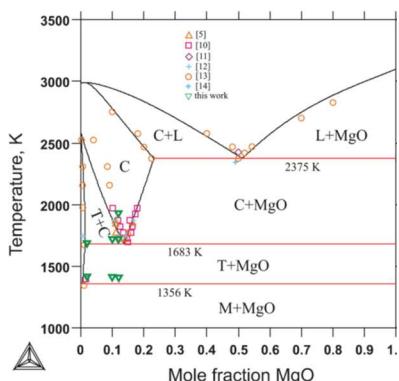


Fig. 1a. Calculated phase diagram for the $ZrO_2\text{-}MgO$ system [3].

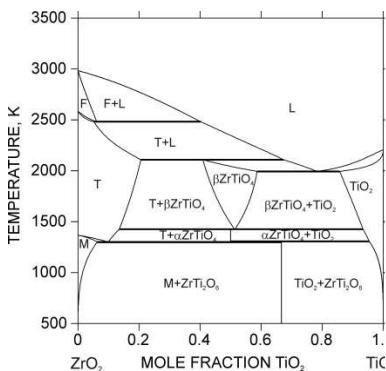


Fig. 1b. Calculated phase diagram of the $ZrO_2\text{-}TiO_2$ system [4] with modified description of liquid

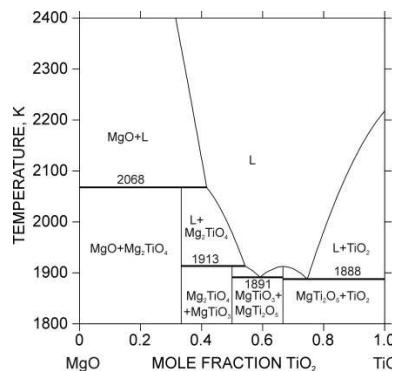


Fig. 1c. Calculated phase diagram of the $TiO_2\text{-}MgO$ system [5] with modified description of liquid

Samples in the $ZrO_2\text{-}MgO\text{-}TiO_2$ system were prepared from aqueous solutions of $Mg(NO_3)_2$, $Ti_2(SO_4)_3$ and $Zr(CH_3COO)_4$ or $ZrOCl_2$ by co-precipitation technique at pH above 9. The samples were dehydrated at ~100°C and then pyrolysis was performed at 900°C. Samples were heat treated at several temperatures in the range 1280-1630°C. Phases present in the samples were identified by X-ray diffraction (XRD) and phase compositions were determined using electron microscopy (SEM/EDX). It was found the cubic phase ($c\text{-}ZrO_2$) has significant extension into ternary system and is stable in ternary system at temperatures below its stability in the $ZrO_2\text{-}MgO$ system. Tetragonal phase ($t\text{-}ZrO_2$) dissolves up to 18 mol.% ZrO_2 and small amount ~1 mol.% MgO . Cubic phase is quenchable while tetragonal phase transforms into monoclinic phase during cooling. Therefore the EDX indicates composition correspondent to tetragonal phase, but

XRD identifies monoclinic structure. The ZrTiO_4 and TiO_2 solid solutions have also very small solubility of $\text{MgO} \sim 1$ mol.%. The phases in the $\text{MgO}-\text{TiO}_2$ system: MgTi_2O_5 , MgTiO_3 and Mg_2TiO_4 dissolve 10, 5 and 3 mol.% of ZrO_2 , respectively. Several microstructures obtained at 1624 and 1430°C are shown in Fig.2a-h. Microstructures of samples heat treated at 1624°C indicate that most of the samples were partially melted except for the $\text{c-ZrO}_2+\text{MgTi}_2\text{O}_5$ and $\text{MgO}+\text{Mg}_2\text{TiO}_4+\text{c-ZrO}_2$ phase assemblages (see Fig. 2a and 2d). At temperature 1430°C melting was not observed.

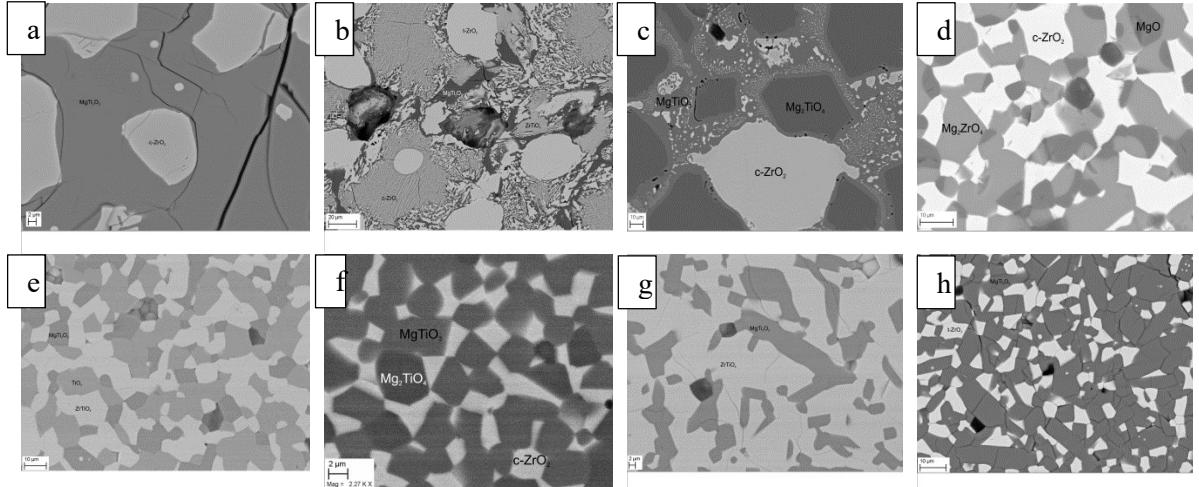


Fig.2 a-d. Microstructures of samples heat treated at 1624°C (composition 3-2, 6-2, 4, 5; see Fig 3a)
 Fig.2 e-h. Microstructures of samples heat treated at 1430°C (composition 3-3, 4, 2, 7; see Fig 3b)

The phase diagrams constructed based on experimental data (XRD and SEM/EDX) are presented in Fig. 3 a-b.

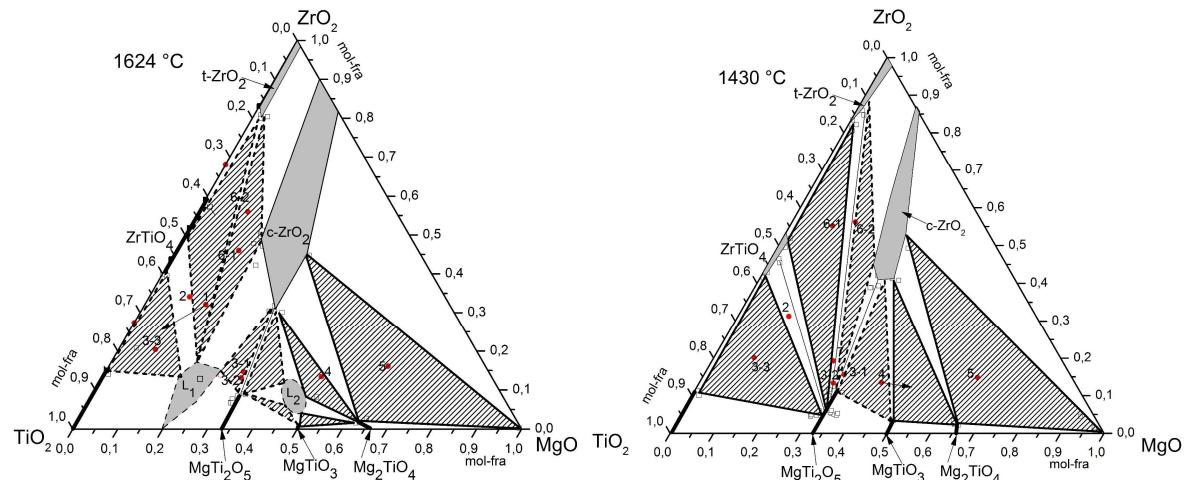


Fig.3a. Isothermal section of the $\text{ZrO}_2-\text{MgO}-\text{TiO}_2$ system at 1624°C

Fig.3b. Isothermal section of the $\text{ZrO}_2-\text{MgO}-\text{TiO}_2$ system at 1430°C

Selected compositions were investigated using DTA followed by microstructure investigation to determine the temperatures and compositions of eutectic reactions. The

thermodynamic database combined from binary systems reproduced formation of liquid at 1624°C, while the wide extension of c-ZrO₂ into ternary system was not predicted. The obtained results were used to improve thermodynamic description of the system.

- [1] C. Weigelt, H. Berek, C.G. Aneziris, S. Wolf, R. Eckner, L. Krüger, Effect of minor titanium additions on the phase composition of TRIP steel/magnesia partially stabilised zirconia composite materials, Ceram Int, 2015, 41: 2328-35.
- [2] L.W. Coughanour, R.S. Roth, S. Marzullo, F.E. Sennett, Solid-state reactions and dielectric properties in the systems Magnesia-Zirconia-Titania and Lime-Zirconia-Titania, J Res. Natl. Stand, 1955, 54: 191-9.
- [3] D. Pavlyuchkov, G. Savinykh, O. Fabrichnaya, Experimental investigation and thermodynamic modeling of the ZrO₂-MgO system, Adv. Eng. Mat., 2013, 15, 618-26.
- [4] M. Cancarevic, M. Zinkevich, F. Aldinger, Thermodynamic assessment of the PZT system, J Ceram Soc Japan, 2006, 114, 937-49.
- [5] G. Eriksson, A.D. Pelton, Critical evaluation and optimization of the thermodynamic properties and phase diagrams of the MnO-TiO₂, MgO-TiO₂, FeO-TiO₂, Ti₂O₃-TiO₂, Na₂O-TiO₂ and K₂O-TiO₂ systems, Metall. Mater. Trans. B, 1993, 24B, 795-805.

ILATOVSKAIA M.O. EXPERIMENTAL INVESTIGATION AND THERMODYNAMIC DESCRIPTION OF THE Ti-AL-O AND ZRO₂-TIO₂-AL₂O₃ SYSTEMS

Ilatovskaia M.O.^{a,b}, Fabrichnaya O.B.^a, Savinykh G.B.^a

^a Germany, Freiberg, TU Bergakademie Freiberg, aessone64@mail.ru

^b Russia, St. Petersburg, Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

Thermodynamic modeling and experimental study of the Ti-Al-O and ZrO₂-TiO₂-Al₂O₃ systems are presented in this paper. The phase relations in the binary TiO₂-Al₂O₃ and ternary ZrO₂-TiO₂-Al₂O₃ systems are investigated experimentally by equilibration at high temperatures followed by characterization of samples using XRD, SEM/EDX and DTA methods. Thermodynamic properties of the quasi-binary compounds were measured using DSC.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ СИСТЕМ Ti-AL-O И ZRO₂-TIO₂-AL₂O₃

Илатовская М.О.^{a,b}, Фабричная О.Б.^a, Савиных Г.Б.^a

^a Германия, Фрайберг, Технический университет Фрайбергская горная академия,
aessone64@mail.ru

^б Россия, Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

В работе представлены результаты термодинамического моделирования и экспериментального изучения систем Ti-Al-O и ZrO₂-TiO₂-Al₂O₃. Фазовые соотношения в системах Ti-Al-O и ZrO₂-TiO₂-Al₂O₃ исследованы экспериментально путем высокотемпературного отжига с последующим изучением образцов методами XRD, SEM/EDX и DTA. Термодинамические свойства квазибинарных соединений исследованы методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

Properties such as the low thermal expansion coefficient, additional to its low thermal conductivity and good chemical resistance make the aluminum titanate (Al₂TiO₅, tialite) suitable

material for various technological applications. Comparison of previous experimental investigations of the $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ system [1-2] reveals the several contradictions. Bunting [1] reported a congruent transformation of Al_2TiO_5 compound at about 1860°C and two eutectic reactions at 1715 and 1850°C (Fig. 1a). According to Lang et al. [2] Al_2TiO_5 melted by peritectic reaction and two allotropic forms were detected for this compound: $\alpha\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ stable between 1820°C and the melting point and $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$ stable in the temperature range from 1260-1270°C up to inversion temperature 1820°C (Fig. 1b). Furthermore, the reports of both [1] and [2] in this system indicates two eutectic transformations. Later, a new phase of the system was detected, $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$ [3]. Berger at al. [4] suggested that the high temperature phase was not an allotropic form of Al_2TiO_5 but $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$; and this compound participated in eutectic reaction with Al_2TiO_5 instead of Al_2O_3 reported by [1].

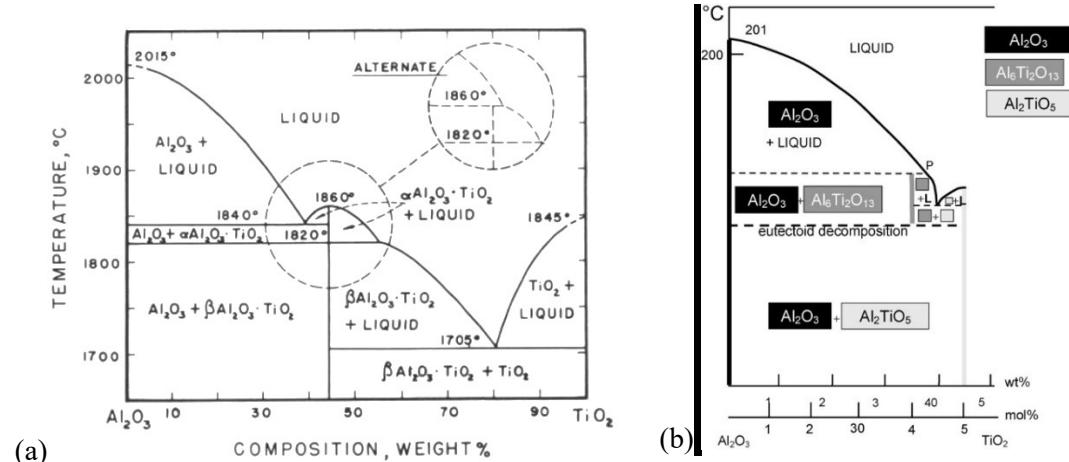


Figure 1. (a) The $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ diagram by Lang [2] and (b) suggested Al_2O_3 -rich side of the phase diagram by Berger [4]

Thus, considering the contradictions among previously reported information, the present study was devoted to the experimental determination of the phase equilibria in the $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ system, including the determination of thermal stability limits of Al_2TiO_5 and $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$ compounds.

Experimental compositions of the $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ system were prepared by co-precipitation using titanium (III) sulfate and aluminum nitrate as precursors, then dried and pyrolyzed at 700°C for 3 hours. To investigate phase equilibria the pressed samples were annealed at temperature of 1060-1820°C and air-quenched. Test samples with 15, 20, 50, 55, 56.5 and 60 mol. % of Al_2O_3 were examined by X-ray diffraction. The microstructure characterization was carried out using SEM/EDX. Solid phase transformations and melting behavior of the samples were studied by DTA. The Thermo-Calc software [5] was used to assess the thermodynamic parameters in the Ti-Al-O system by means of the CALPHAD method [6].

The XRD results after high-temperature equilibration are summarized in Table 1. The 50Ti-50Al sample did not show any signs of appearing of the Al_2TiO_5 -phase after 216 hours at 1150°C. Two-phase equilibrium, $\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{TiO}_5$, for 85Ti-15Al and 80Ti-20Al samples was detected after 168 hours at 1284°C. Therefore these observations are consistent with the proposed lower temperature limit of stability of Al_2TiO_5 compound at ~1260°C in the literature [2].

Table 1. XRD results for the binary $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ samples after isothermal treatment

Heat treatment		85Ti-15Al	80Ti-20Al	50Ti-50Al	45Ti-55Al	43.5Ti-56.5Al	40Ti-60Al
Temperature (°C)	Time (h)						
1060	240	—	—	C + R	—	—	—
1150	216	—	—	C + R	—	—	—
1284	168	R + T (+ C)	T + R (+ C)	—	—	—	—
1624	96	R + T	R + T	T (+ C)	T + C	T + C	T + C
1750	5	—	—	—	T + C	T + C	T + C
1820	2	—	—	—	—	—	T + C

Key: R = rutile; T = tialite; C = corundum. The phase listed first is the most significant in the XRD pattern followed by the second-most significant. Hardly detectable phases are in brackets. (—) means heat treatment not performed.

The microstructure of the 80Ti-20Al sample annealed at 1624°C is shown in the Figure 2a. The existence of two-phase area, $\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{TiO}_5$, was confirmed. Moreover, the microstructure investigation was carried out for the sample melted during the DTA. Figure 2b shows the microstructure of the 80Ti-20Al sample formed during solidification. As it was supposed, the melting and solidification of this sample occurred through the invariant eutectic reaction, $\text{L} \leftrightarrow \text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{TiO}_5$. The composition of the eutectic field according to EDX data is 83.7 and 16.3 mol. % of TiO_2 and Al_2O_3 , respectively. The DTA investigation of the 80Ti-20Al sample showed the eutectic temperature equal to 1715°C.

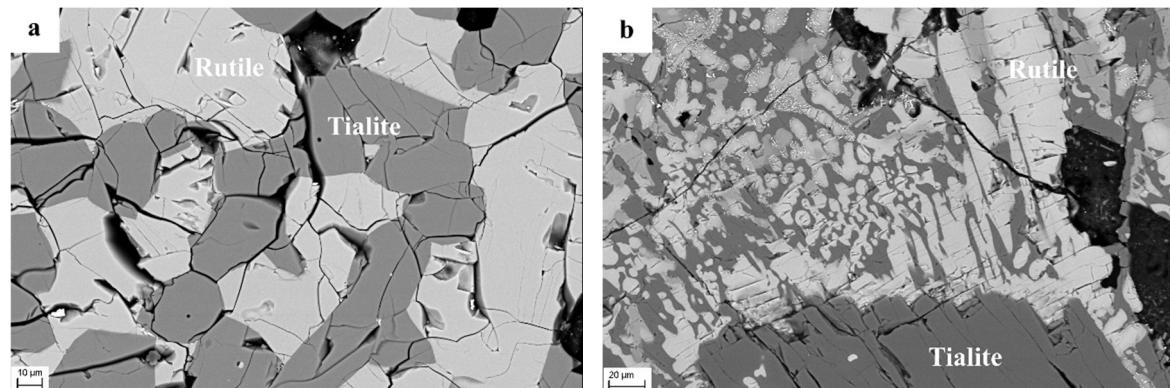


Figure 2. Microstructure of the 80Ti-20Al sample (a) annealed at 1624°C and (b) formed from liquid state

In the Al_2O_3 -rich side of the phase diagram, the microstructure of the 40Ti-60Al annealed at 1820°C consists of the Al_2TiO_5 and Al_2O_3 phases, and no signs of the high temperature phase $\text{Al}_6\text{Ti}_2\text{O}_{13}$ were detected by both SEM/EDX and XRD methods. Furthermore, it was found that tialite melted by peritectic reaction at 1854°C using DTA followed by SEM investigation of the 40Ti-60Al sample. Thus, this fact confirms the alternative $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ diagram proposed by Lang et al. [2].

The obtained results of the melting temperatures and invariant points along with literature information [1, 2, 7-9] and calorimetric data for tialite Al_2TiO_5 were used for optimization of thermodynamic parameters in the $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ system by means of the Thermo-Calc software. Calculated phase diagram is presented in Fig. 3. Obtained thermodynamic description of the binary system well reproduces the experimental results obtained in the present work.

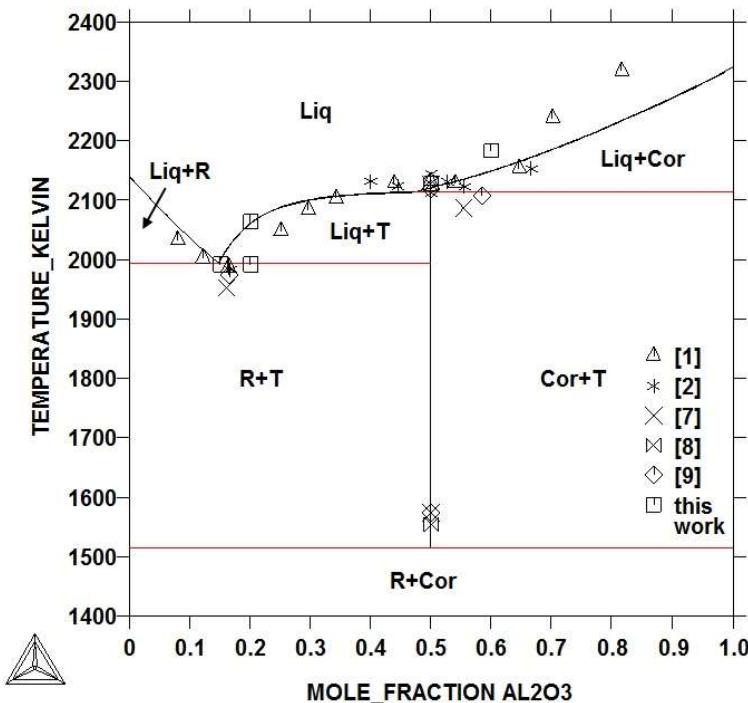


Figure 3. Calculated phase diagram of the binary $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ system

The pseudo-ternary $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ system also needs additional experimental investigation due to a lack of reliable literature data. There are only two published papers: Bereznói et al. [10] presented a liquidus projection of the system and Pena et al. [11] reported an isothermal section at 1620°C. Finally, in the frame of this work the thermodynamic database of the ternary systems was derived based on binary extrapolation. The received thermodynamics description was used to calculate different kind of the phase diagrams which were used in the present work for planning of a new experimental study.

- [1] E.N. Bunting, Bur. Stand. J. Res. 11 (1933) 719-725.
- [2] S. Lang, C. Fillmore, L. Maxwell, J. Res. Natl. Bur. Stand. 48 (1952) 301-321.
- [3] S.T. Norberg, S. Hoffman, M. Yoshimura, N. Ishizawa, Acta Cryst. C 61 (2005) i35-i38.
- [4] M.H. Berger, A. Sayir, J. Eur. Ceram. Soc. 28 (2008) 2411-2419.
- [5] J.-O. Andresson, T. Helander, L. Höglund, P. Shi, B. Sundman, CALPHAD 26 (2002) 273–312.
- [6] N. Saunders, P. Miodovnik, CALPHAD (Calculation of Phase Diagram: a Comprehensive Guide). Pergamon, Oxford, 1998.
- [7] H.J. Seifert, A. Kussmaul, F. Aldinger, J. Alloy Compd 317-318 (2001) 19-25.
- [8] E. Kato, K. Daimon, J. Takahashi, J. Am. Ceram. Soc. 62 (1980) 355-356.
- [9] I.-H. Jung, G. Eriksson, P. Wu, A. Pelton, ISIJ Int. 49 (2009) 1290-1297.
- [10] A.S. Bereznói, N.V. Gul'ko, Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR. 1 (1955) 77-80.
- [11] P. Pena, S. DeAza, Ceramica (Florence) 33 (1980) 23-30.

KHVAN A.V. EXPERIMENTAL STUDY AND THERMODYNAMIC MODELING OF THE MN-AL-C SYSTEM

Khvan A.V., Fartushna I.V., Bazhenova I.A., Hallstedt B., Tang F.

Russian Federation, Moscow, SRC Thermochemistry of materials, NUST MISiS,

avkhvan@gmail.com

Phase equilibria in the Mn-Al-C system at crystallization and at constant temperatures of 1200 and 1100°C were studied using DTA, X-ray diffraction, SEM and electron probe microanalysis. The liquidus and solidus projections, as well as the melting diagram (liquidus + solidus) and the isothermal sections at 1200 and 1100°C for this system over the whole concentration range were constructed. The ternary compounds Mn₃AlC (κ) melts congruently at 1320°C and coexists with most of the phases based on the binary compounds. Carbide Mn₅C₂, which in the binary Mn-C system coexists with the solid phases, participates in equilibrium with the liquid phase in the ternary Mn-Al-C system.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СИСТЕМЫ MN-AL-C

Хван А.В., Фартушная Ю.В., Баженова И.А., Хальштедт Б., Танг Ф.

Россия, Москва, НИЦ Термохимия материалов, НИТУ МИСиС, avkhvan@gmail.com

Изучены фазовые равновесия в системе Mn-Al-C при кристаллизации и при постоянных температурах 1200 и 1100°C методами ДТА, РФА, МСА и МРСА. Впервые построены проекции поверхностей ликвидуса, солидуса, диаграммы плавкости (ликвидус + солидус) системы, а также изотермические сечения при 1200 и 1100°C во всем диапазоне концентраций. Показано, что тройное соединение Mn₃AlC (κ) плавится конгруэнтно при 1320°C и существует с большинством фаз ограничивающих бинарных систем. Карбид Mn₅C₂, который в двойной системе Mn-C существует в равновесии с твердыми фазами, в тройной системе Mn-Al-C принимает участие в равновесиях с жидкой фазой.

Введение. В последние годы внимание современных производителей автомобилей было привлечено к новому классу современных высокопрочных сталей, легированных марганцем и алюминием. Использование легких сталей в транспортных системах, таких как автомобили, может значительно повысить их эффективность с одновременным снижением расхода топлива и выброса выхлопных газов. Сплавы системы Fe-Mn-Al-C демонстрируют отличное сочетание прочности и пластичности, поэтому в последнее время они получили особое внимание как класс передовых высокопрочных автомобильных сталей. Однако, развитие этих новых материалов требует хорошего термодинамического описания базовой системы Fe-Mn-Al-C. Согласно современным литературным данным, ограничивающая тройная система Mn-Al-C практически не изучена, построено частично лишь два изотермических сечения при 1000 и 700°C [1]. Поэтому цель данной работы изучить фазовые равновесия в системе Mn-Al-C во всем диапазоне концентраций при кристаллизации и при температурах 1200 и 1100°C.

Результаты исследования и их обсуждение. Для приготовления образцов использовали (99.9 %), Al (99.995 %), C (99.8 %). Сплавы выплавляли в электродуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом на медном водоохлаждаемом поду в среде аргона, очищенного расплавленным титаном и исследовали комплексом методов физико-химического анализа МСА и МРСА (TESCAN VEGA LMH), ДТА (DSC LABSYS evo Setaram) и РФА (Bruker-AXS D8 Discover). Комплексом методов физико-химического анализа (МСА, МРСА, ДТА и РФА) изучены фазовые равновесия в системе Mn-Al-C во

всем диапазоне концентрации при кристаллизации и при температурах 1200 и 1100°C. Впервые построены проекции поверхностей ликвидуса, солидуса и диаграммы плавкости (рис. 1), а также изотермические сечения при температурах 1200 и 1100°C (рис. 2). Наиболее примечательной особенностью системы Mn-Al-C является наличие тройного соединения Mn_3AlC (κ-карбид) (структура антиперовскита $CaTiO_3$, $cP5-Pm-3m$), которое плавится конгруэнтно при температуре 1320°C и принимает участие в равновесиях с большинством фаз ограничивающих двойных систем. Поверхность ликвидуса системы Mn-Al-C (рис. 1) характеризуется наличием 16 полей первичной кристаллизации фаз κ, (C), (Al), (δ Mn), (γ Mn), (ϵ AlMn), (γ AlMn), (Al_8Mn_5) ($\beta Al_{11}Mn_4$), (λAl_4Mn), (μAl_4Mn), (Al_6Mn), (Mn_7C_3), (Mn_5C_2), (ϵMn_4C_{1-x}) и (Al_4C_3), разделенных соответствующими кривыми совместной кристаллизации. Наибольшую площадь на поверхности ликвидуса занимает область первичной кристаллизации графита (C). Довольно широкими являются также области κ и (Al_4C_3). Интересно, что карбид Mn_5C_2 , который в двойной системе Mn-C образуется в твердом состоянии по перитектоидной реакции $(\epsilon Mn_4C_{1-x}) + (Mn_7C_3) \rightleftharpoons (Mn_5C_2)$ при 1167°C [2], в тройной системе Mn-Al-C принимает участие в равновесиях с жидкой фазой, и на поверхности ликвидуса, следовательно, присутствует узкая область его первичной кристаллизации.

Поверхность солидуса системы Mn-Al-C (рис. 1) в области до 50 % (ат.) Al определяется сосуществованием κ-карбида почти со всеми фазами ограничивающих двойных систем: (C) (γ Mn), (ϵ AlMn), (Al_4C_3), (Mn_7C_3) и (Mn_5C_2), образуя шесть трехфазных областей κ + (Al_4C_3) + (ϵ AlMn), κ + (γ Mn) + (ϵ AlMn), κ + (γ Mn) + (Mn_5C_2), κ + (Mn_5C_2) + (Mn_7C_3), κ + (C) + (Mn_7C_3), κ + (C) + (Al_4C_3) и соответствующие двухфазные области. Еще три трехфазные области без участия κ-карбида имеют место в системе Mn-Al-C в области до 50 % (ат.) Al: (δ Mn) + (γ Mn) + (ϵ AlMn), (Mn_5C_2) + (ϵMn_4C_{1-x}) + (Mn_7C_3) и (γ Mn) + (Mn_5C_2) + (ϵMn_4C_{1-x}). Поверхность солидуса системы в области >50 % (ат.) Al определяется сосуществованием карбида (Al_4C_3) со всеми алюминидами марганца и (Al), образуя еще семь трехфазных полей (Al_4C_3) + (ϵ AlMn) + (γ AlMn), (Al_4C_3) + (γ AlMn) + (Al_8Mn_5), (Al_4C_3) + (Al_8Mn_5) + ($\beta Al_{11}Mn_4$), (Al_4C_3) + (μAl_4Mn) + ($\beta Al_{11}Mn_4$), (Al_4C_3) + (μAl_4Mn) + (λAl_4Mn), (Al_4C_3) + (λAl_4Mn) + (Al_6Mn) и (Al_4C_3) + (Al) + (Al_6Mn).

Трехфазная область поверхности солидуса (Mn_5C_2) + (ϵMn_4C_{1-x}) + (Mn_7C_3) образуется в результате протекания четырехфазной нонвариантной реакции перитектического типа $L + (\epsilon Mn_4C_{1-x}) + (Mn_7C_3) \rightleftharpoons (Mn_5C_2)$. Трехфазные области (Mn_5C_2) + (ϵMn_4C_{1-x}) + (Mn_7C_3) и (Al_4C_3) + (Al) + (Al_6Mn) образуются вследствие протекания нонвариантных процессов эвтектического типа $L \rightleftharpoons (Mn_5C_2) + (\epsilon Mn_4C_{1-x}) + (Mn_7C_3)$ и $L \rightleftharpoons (Al_4C_3) + (Al) + (Al_6Mn)$ при температурах 1200 и ~660°C, соответственно. Остальные трехфазные области поверхности солидуса являются результатом протекания четырехфазных нонвариантных реакций переходного типа.

Сплав 51Mn-44Al-5C, который находится в области первичной кристаллизации фазы (ϵ AlMn), по данным РФА, кроме этой фазы, содержит также фазы (Al_4C_3) и (Al_8Mn_5). Следует отметить, что в этом сплаве в равновесном состоянии должны были наблюдать фазу (γ AlMn), а не (Al_8Mn_5). Однако, фазу (γ AlMn) не наблюдали, т.к. согласно [3], переход (γ AlMn) в (Al_8Mn_5) очень быстрый и фаза (γ AlMn) не может быть получена даже путем закалки. Интересно, что в этом сплаве после ДТА, согласно данным РФА, кроме фаз (Al_4C_3) и (Al_8Mn_5) четко видна упорядоченная метастабильная фаза τ (AuCu, $tP2-P4/mmm$, $a = 2.760$, $c = 3.600 \text{ \AA}$), которая образуется в сплавах, содержащих малые количества углерода, по механизму: $\epsilon \rightarrow \epsilon'(\text{B19}) \rightarrow \tau$. Термические кривые нагрева всех сплавов, находящихся при температуре солидуса в области существования ε-фазы (ϵ AlMn), демонстрируют экзотермический эффект при температуре ~540-580°C, который, вероятно, отвечает образованию метастабильной τ-фазы.

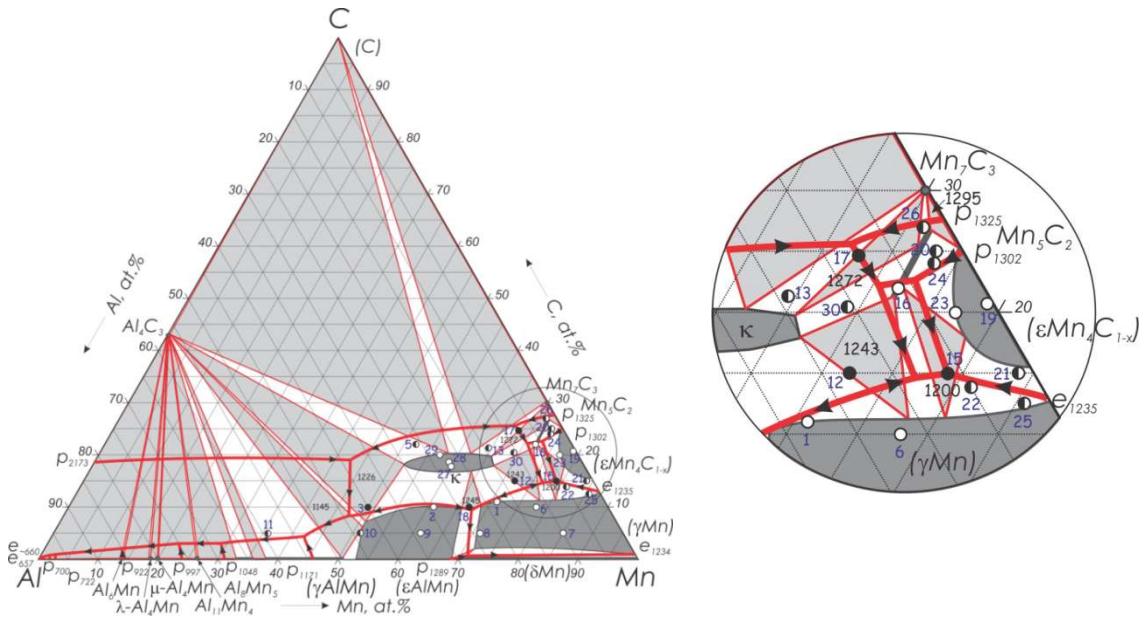


Рис. 1. Диаграмма плавкости системы Mn-Al-C

Изотермическое сечение системы Mn-Al-C при 1200°C (рис. 2 а) в области до 50 % (ат.) Al по характеру подобно поверхности солидуса. Как и при температуре солидуса, тройное соединение Mn_3AlC (κ -карбид) определяет характер фазовых равновесий при 1200°C и существует с большинством фаз образуя шесть трехфазных областей: $\kappa + (Al_4C_3)$ + ($\varepsilon AlMn$), $\kappa + (\gamma Mn)$ + ($\varepsilon AlMn$), $\kappa + (\gamma Mn)$ + (Mn_5C_2), $\kappa + (Mn_5C_2)$ + (Mn_7C_3), $\kappa + (C)$ + (Mn_7C_3), $\kappa + (C)$ + (Al_4C_3) и соответствующие двухфазные области. Среди карбидов марганца, которые принимают участие в равновесиях при 1200°C, только фаза (εMn_4C_{1-x}) не находится в равновесии с κ -карбидом. Вместо этого имеет место равновесие (γMn) + (Mn_5C_2) + (εMn_4C_{1-x}). В алюминиевом углу изотермическое сечение при 1200°C характеризуется наличием области жидкой фазы, которая принимает участие в равновесиях с фазами (Al_4C_3) и ($\varepsilon AlMn$), образуя трехфазную область $L + (Al_4C_3) + (\varepsilon AlMn)$.

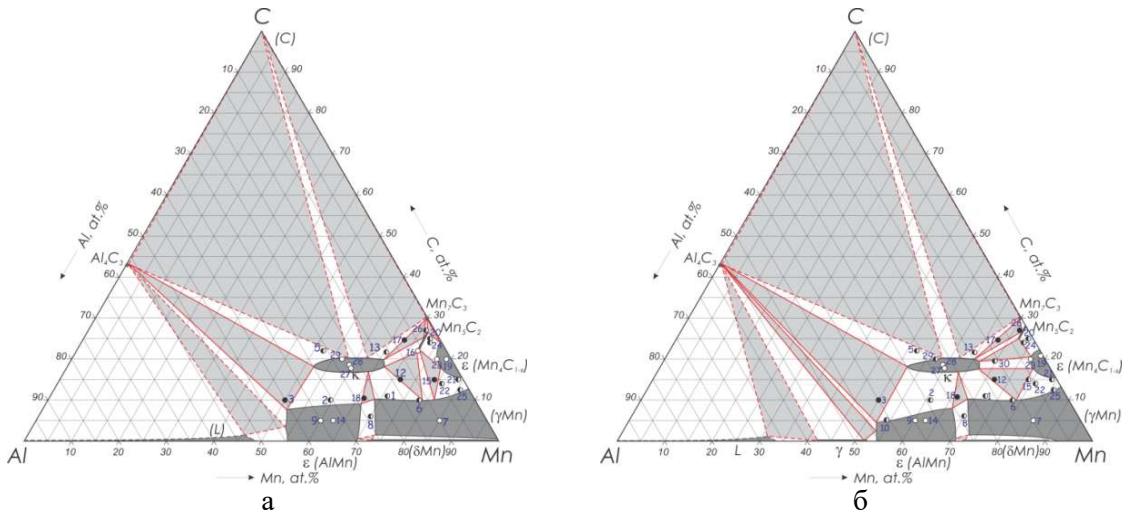


Рис. 2. Изотермические сечения системы Mn-Al-C при 1200 (а) и 1100°C (б).

Характер фазовых равновесий при 1100°C (рис. 2 б) практически аналогичен сечению при 1200°C. Основное отличие заключается в том, что равновесие $(\gamma\text{Mn}) + (\text{Mn}_5\text{C}_2)$, которое наблюдается в системе Mn-Al-C при температуре 1200°C, при 1100°C отсутствует. Вместо него наблюдается альтернативное равновесие $\kappa + (\varepsilon\text{Mn}_4\text{C}_{1-x})$. Следовательно между 1200 и 1100°C имеет место нонвариантное четырехфазное равновесие $(\gamma\text{Mn}) + (\text{Mn}_5\text{C}_2) \rightleftharpoons \kappa + (\varepsilon\text{Mn}_4\text{C}_{1-x})$. В алюминиевом углу изотермическое сечение при 1100°C также характеризуется наличием области жидкой фазы. Однако при этой температуре область жидкой фазы сужается и появляется фаза (γAlMn) , которая принимает участие в равновесиях с фазами (εAlMn) , (Al_4C_3) и жидкостью, образуя трехфазные области $L + (\text{Al}_4\text{C}_3) + (\gamma\text{AlMn})$ и $(\text{Al}_4\text{C}_3) + (\gamma\text{AlMn}) + (\varepsilon\text{AlMn})$. Итак, изотермическое сечение при 1100°C (рис. 2 б) характеризуются существованием тройного соединения Mn_3AlC (κ -карбида) с практически всеми фазами ограничивающих двойных систем образуя семь трехфазных областей $\kappa + (\text{Al}_4\text{C}_3) + (\varepsilon\text{AlMn})$, $\kappa + (\gamma\text{Mn}) + (\varepsilon\text{AlMn})$, $\kappa + (\gamma\text{Mn}) + (\varepsilon\text{Mn}_4\text{C}_{1-x})$, $\kappa + (\text{Mn}_5\text{C}_2) + (\varepsilon\text{Mn}_4\text{C}_{1-x})$, $\kappa + (\text{Mn}_5\text{C}_2) + (\text{Mn}_7\text{C}_3)$ и $\kappa + (\text{C}) + (\text{Mn}_7\text{C}_3)$, $\kappa + (\text{C}) + (\text{Al}_4\text{C}_3)$. Еще три трехфазные области без участия κ -карбида имеют место в системе Mn-Al-C при 1100°C: $(\delta\text{Mn}) + (\gamma\text{Mn}) + (\varepsilon\text{AlMn})$, $(\varepsilon\text{AlMn}) + (\text{Al}_4\text{C}_3) + (\gamma\text{AlMn})$ и $L + (\text{Al}_4\text{C}_3) + (\gamma\text{AlMn})$.

При температуре солидуса в фазе $\gamma\text{-Mn}$ растворяется порядка 30 % (ат.) Al и 11 % (ат.) C, образуя узкую вытянутую область $\gamma\text{-Mn}$, что подтверждается однофазной (γMn) микроструктурой литых сплавов 71Mn-18Al-11C и 78Mn-12Al-10C. При температурах 1200 и 1100°C $\gamma\text{-Mn}$ фаза растворяет порядка 25 % (ат.) Al и 10 % (ат.) C, также образуя узкую вытянутую область. Фаза (εAlMn) при температуре солидуса растворяет порядка 10 % (ат.) C, на что указывает однофазная (εAlMn) микроструктура литого сплава состава 61Mn-29Al-10C. Растворимость C в этой фазе при 1200 и 1100°C составляет порядка 9 % (ат.) и 8 % (ат.), соответственно. Тройное соединение Mn_3AlC (κ -карбид) демонстрирует значительные изменения параметров решетки $a = 3.828\text{-}3.866 \text{ \AA}$ в зависимости от состава, что указывает на наличие области гомогенности этой фазы (~15 % по алюминию и ~3 % по углероду). Алюминиды марганца, за исключением (εAlMn) , не имеют заметных областей гомогенности. Карбид марганца Mn_5C_2 при температуре солидуса и 1200°C растворяет порядка 6 % (ат.) Al, о чем свидетельствует однофазная микроструктура сплава 72Mn-6Al-22C, отожженного при 1200°C в течение 80 часов. При температуре 1100°C растворимость Al в (Mn_5C_2) меньше и составляет порядка 3 % (ат.). Растворимость Al в фазе $(\varepsilon\text{Mn}_4\text{C}_{1-x})$ оценена как 3 % (ат.), а в (Mn_7C_3) не превышает 0.5 % (ат.) как при температуре солидуса так и при 1200 и 1100°C. Карбид алюминия Al_4C_3 не имеет заметной области гомогенности, а сплавы, содержащие Al_4C_3 имеют тенденцию к разрушению в течение нескольких дней.

- [1] J.C. Schuster, H. Nowwtny, Z. Metallkd. 72 (1981) 63–66.
- [2] D. Djurovic, B. Hallstedt, J. von Appen, and R. Dronskowski, CALPHAD 34 (2010) 279-285.
- [3] M. Ellner, Metall. Mater. Trans. A 21A (1990) 1669-1672.

KIRSANOV A.S. STUDY OF PHASE EQUILIBRIA IN THE FOUR MUTUAL SYSTEM

NA, K, CS || F, BR

Kirсанов А.С., Бурчаков А.В.

Russia, Samara, Samara State Technical University, andryxa07-92@mail.ru

The four-component mutual system Na, K, Cs || F, Br consists of three stable tetrahedrons divided by two stable triangles. The analysis of Na, K, Cs || by F, Br bounding systems is carried out. The quaternary system NaF-KF-CsF-CsBr is experimentally studied by method of the differential thermal analysis. Temperature and liquid composition of an invariant eutectic reaction are determined.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЕ NA,K,CS||F,BR

Кирсанов А.С., Бурчаков А.В.

Россия, Самара, Самарский государственный технический университет, andryxa07-92@mail.ru

Основ составов четырехкомпонентной взаимной системы Na,K,Cs||F,Br состоит из трех стабильных тетраэдров, разделенных двумя стабильными треугольниками. Проведен анализ ограждающих систем Na,K,Cs||F,Br. Методом дифференциального термического анализа экспериментально изучена четверная система NaF-KF-CsF-CsBr. Определены температура и состав жидкости для нонвариантной эвтектической реакции.

Эвтектические составы из галогенидов щелочных металлов применяется в качестве материалов различного функционального назначения. Изучение многокомпонентных систем с применением различных теоретических и экспериментальных методов позволяет выявить закономерности в строении диаграмм состояния, систематизировать данные по системам.

Четырехкомпонентная взаимная система Na,K,Cs||F,Br имеет следующие ограждающие системы: девять двухкомпонентных, две трехкомпонентные и три трехкомпонентные взаимные системы. Эти системы изучены ранее. Первым этапом исследования фазовых равновесий четырехкомпонентных взаимных систем, характеризующаяся шестью индивидуальными веществами, но число независимых компонентов равно четырем, является разбиение на стабильный симплексы: стабильные тетраэдры и стабильные секущие треугольники. Каждый стабильный элемент древа фаз можно изучать в отдельности как независимую систему (рис.1).

Впервые экспериментально изучен фазовый комплекс стабильного тетраэдра NaF-KF-CsF-CsBr четырехкомпонентной взаимной системы выполнено с помощью дифференциального термического анализа. Разворотка граневых элементов системы изображена на рис. 2. Проведено экспериментальное изучение полигорячих разрезов и определены состав и температура плавления эвтектической смеси: 2% NaF+2% KF+48% CsF+50% CsBr, $t_{пл}=441$ °C.

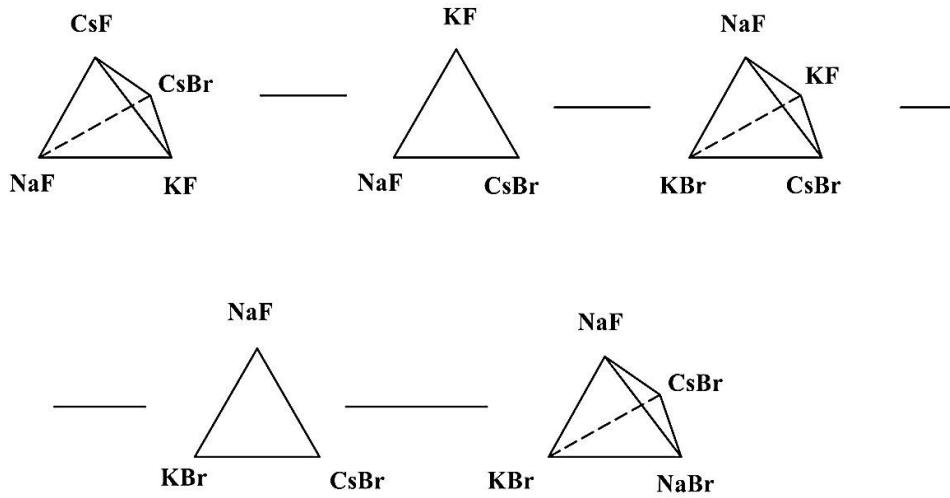


Рис. 1. Древо фаз системы $\text{Na},\text{K},\text{Cs}|\text{F},\text{Br}$

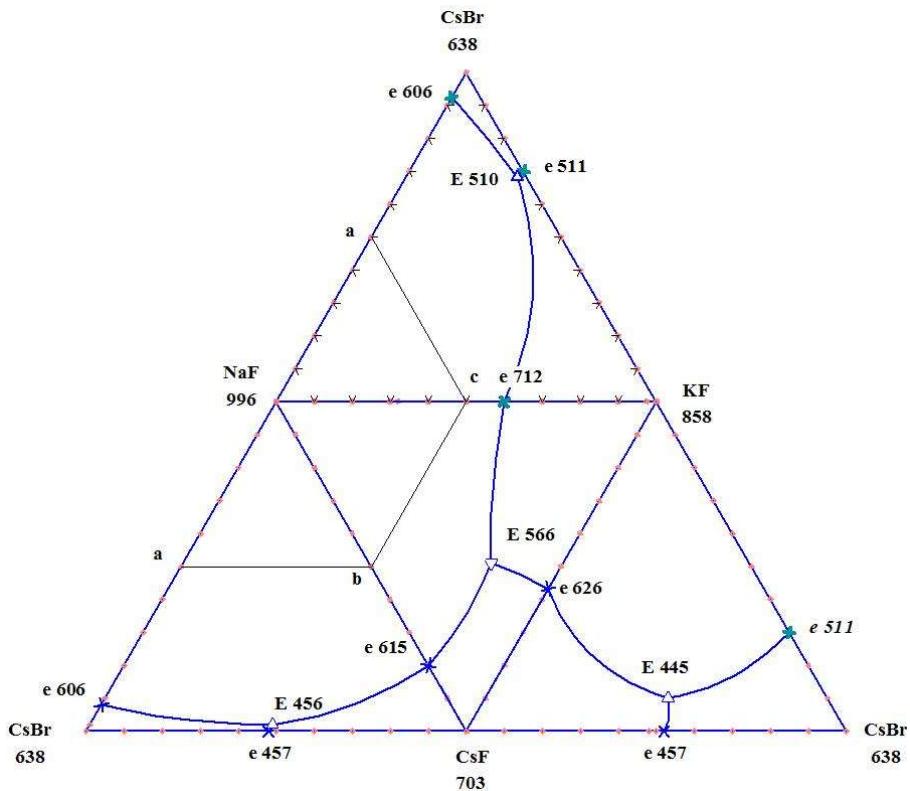


Рис.2. Развёртка элементов огранения системы $\text{NaF}-\text{KF}-\text{CsF}-\text{CsBr}$

Полученный эвтектический состав рекомендуется использовать в качестве теплоаккумулирующего материала либо электролита высокотемпературного химического источника тока.

**KULIKOV V.D. SPECIFIC BEHAVIOR OF A MIXTURE DEW-BUBBLE CURVE
CURVATURE IN THE VICINITY OF LIQUID-VAPOR CRITICAL POINT**

Belyakov M.Yu., Voronov V.P., Kulikov V.D.

Russian Federation, Moscow, Oil&Gas Research Institute of the RAS, kulikov@ogri.ru

The system of parametric equations which defines dew-bubble curve (DBC) in fluid mixtures has been derived within the scope of scaling theory. The approximate solution of this system yields the temperature-density and pressure density dew-bubble curves in explicit form. It has been shown that in the critical point vicinity the second derivatives with respect to density taken along these curves demonstrate cusp-like anomalies. As a consequence, a simple method for the determination of mixture critical parameters from fitting a polynomial to dew-bubble-curve experimental data has been proposed. The validity of the suggested approach has been verified in several mixtures with the known values of critical parameters.

**ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ КРИВИЗНЫ ПОГРАНИЧНОЙ КРИВОЙ СМЕСИ В
ОКРЕСТНОСТИ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ ЖИДКОСТЬ-ПАР**

Беляков М.Ю., Воронов В.П., Куликов В.Д.

Россия, Москва, ИПНГ РАН, kulikov@ogri.ru

В рамках масштабной теории нами была найдена система уравнений в параметрическом виде, определяющая пограничные кривые (DBC) жидкой смеси. Приближенное решение системы дает уравнения пограничных кривых в переменных температура-плотность или давление-плотность в явном виде. Было показано, что в окрестности критической точки смеси вторые производные по плотности вдоль этих кривых обладают особенностью типа «cusp». Вследствие этого, предложен простой метод определения критических параметров смеси из обработки данных по пограничным кривым на полиномиальные зависимости. Адекватность метода была проверена на нескольких смесях с известными значениями критических параметров.

Традиционно считается, что положение критической точки «жидкость-пар» на пограничной кривой (dew-bubble curve) в бинарной или многокомпонентной жидкой смеси в переменных давление-температура или температура-плотность не выделено. Это означает, что критическая точка смеси, в принципе, может находиться в любой точке пограничной кривой в отличие от критической точки чистой жидкости, где она находится на вершине кривой существования. В рамках масштабной теории (теории скейлинга) и гипотезы перемешивания физических полей [1] было показано, что в окрестности критической точки все термодинамические величины многокомпонентной смеси могут быть универсальным образом выражены через две переменные h_1 и h_2 . Первая переменная аналогична «упорядочивающему полю» модели Изинга, а вторая – аналогична температурному полю в этой модели. При этом обе величины являются суммой отклонений химических потенциалов компонент от их критических значений и отклонению температуры от ее критического значения T_c .

В работе [2] нами было показано, что в рамках данного подхода уравнение пограничной линии в переменных температура-плотность может быть записано в виде:

$$\tau = a_1 \varphi_1 + a_2 \varphi_1^2 + a_3 \varphi_2 + a_4 h_2 , \quad (1)$$

$$\Delta\rho = b_1 \varphi_1 + b_2 \varphi_1^2 + b_3 \varphi_2 + b_4 h_2 . \quad (2)$$

Здесь $\tau = T/T_c - 1$, $\Delta\rho = \rho/\rho_c - 1$, где ρ_c – критическая плотность смеси, φ_1 и φ_2 – так называемые масштабные плотности, величины, термодинамически сопряженные полям h_1 и

h_2 . В двухфазной области они зависят только от одной переменной h_2 и могут быть записаны в виде $\varphi_1 = \pm B_0 |h_2|^\beta$ и $\varphi_2 = -A_0 |h_2|^{1-\alpha}/(1-\alpha)$, где $\alpha = 0.11$ и $\beta = 0.324$ – универсальные критические индексы, B_0 и A_0 – неуниверсальные амплитуды. Для давления P на пограничной кривой получается уравнение аналогичное (1). Приближенное решение системы (1) – (2) дает в явном виде зависимости T и P от средней плотности смеси ρ на пограничной кривой. Поскольку в главном приближении $h_2(\Delta\rho) \propto |\Delta\rho|^{1/\beta}$, то, исключая с помощью этого соотношения h_2 из уравнений для температуры и давления, получим:

$$T/T_c = 1 + A_1 \Delta\rho + A_2 \Delta\rho^2 + A_3 |\Delta\rho|^{(1-\alpha)/\beta} + A_4 |\Delta\rho|^{1/\beta} + \dots, \quad (3)$$

$$P/P_c = 1 + C_1 \Delta\rho + C_2 \Delta\rho^2 + C_3 |\Delta\rho|^{(1-\alpha)/\beta} + C_4 |\Delta\rho|^{1/\beta} + \dots, \quad (4)$$

где P_c – критическое давление. Коэффициенты A_i и C_i в уравнениях (3), (4) сложным образом зависят от концентраций компонент, однако, их явный вид в данном случае несущественен, т.к. в уравнениях пограничных кривых эти коэффициенты вместе с критическими параметрами смеси являются подгоночными параметрами. Значения этих параметров определяются из обработки экспериментальных данных по пограничным кривым конкретной смеси на уравнения (3), (4). Заметим, что структура уравнений (1)–(2) не изменяется при изменении числа компонент смеси, т.е. такая форма записи уравнений пограничных кривых является универсальной.

Вторые производные $(\partial^2 P / \partial \rho^2)_{DBC}$ и $(\partial^2 T / \partial \rho^2)_{DBC}$ вычисляются прямым дифференцированием уравнений (3) и (4):

$$\begin{aligned} (\partial^2 T / \partial \rho^2)_{DBC} &= 2A_2 + \beta^{-2}(1-\alpha)(1-\alpha-\beta)A_3 |\Delta\rho|^{(1-\alpha)/\beta-2} + \beta^{-2}(1-\beta)A_4 |\Delta\rho|^{1/\beta-2}, \\ (\partial^2 P / \partial \rho^2)_{DBC} &= 2C_2 + \beta^{-2}(1-\alpha)(1-\alpha-\beta)C_3 |\Delta\rho|^{(1-\alpha)/\beta-2} + \beta^{-2}(1-\beta)C_4 |\Delta\rho|^{1/\beta-2}. \end{aligned} \quad (6)$$

Производная $(\partial^2 P / \partial T^2)_{DBC}$ вычисляется более сложно, но в итоге оказывается, что вблизи критической точки она имеет такую же особенность, что и первые две, т.е. $(\partial^2 P / \partial T^2)_{DBC} \propto |\Delta\rho|^{(1-\alpha)/\beta-2}$ (третий производный будет уже сингулярным в критической точке, т.к. $(1-\alpha)/\beta - 3 \approx -0.26$).

Характерный вид $(T-\rho)$ пограничной кривой смеси и производной $(\partial^2 T / \partial \rho^2)_{DBC}$ показан на Рисунке 1. Видно, что в типичной ситуации DBC имеет две точки перегиба, критическая точка находится между ними и соответствует максимуму второй производной (точнее ее пику). Пограничная кривая в переменных $(P-\rho)$ ведет себя аналогичным образом. Заметим, что кривизна пограничной кривой в данном случае будет определяться главным образом именно второй производной, и положение критической точки оказывается выделенным благодаря специальному поведению.

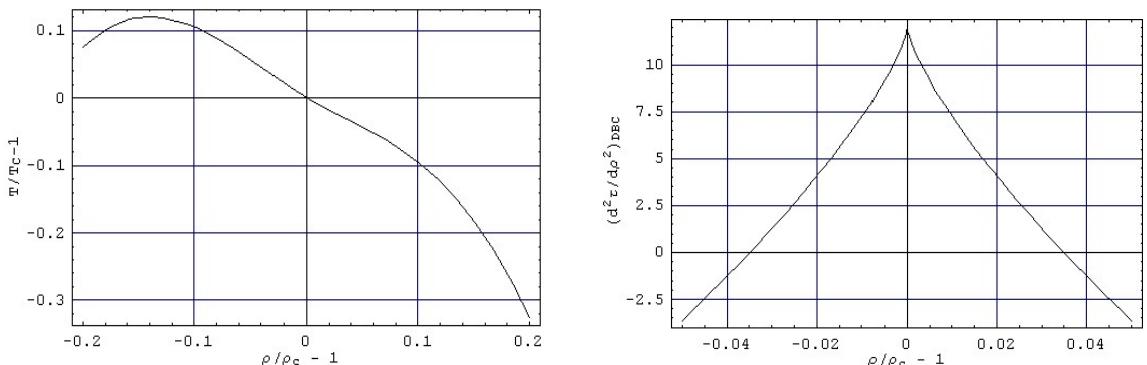


Рисунок 1. Типичная $(T-\rho)$ пограничная кривая и ее вторая производная $(\partial^2 T / \partial \rho^2)_{DBC}$.

Принимая во внимание это обстоятельство, мы предложили простой метод достаточно точного определения критических параметров смеси. Допустим, что у нас есть экспериментальные точки (T - ρ) или (P - ρ) пограничных кривых. Если мы добьемся хорошего описания этих данных какими-нибудь гладкими функциями, например, полиномиальной зависимостью, степень которой должна быть не ниже четвертой, а затем возьмем вторую производную от этого полинома, то значение плотности, соответствующее максимуму этой величины, будет весьма близко к ее критическому значению.

Для проверки адекватности данного способа, мы применили его к некоторым исследованным нами ранее системам, а именно, к бинарной смеси $0.9655 C_1 + 0.0345 C_5$ [3], к тройной смеси $0.5C_1 + 0.35 C_3 + 0.15 C_5$ [4] и к сложной 14-ти компонентной смеси [2] (концентрации компонентов указаны в мольных долях). Значения критических параметров в них было установлено калориметрическими методами и независимой обработкой на модель (1)-(2). Ниже приведены результаты обработки этих смесей разными методами.

а) Смесь метан - пентан.

Обработка точек пограничных кривых в (T - ρ) и (P - ρ) переменных на уравнения (1), (2) дает: $\rho_c^{(T)} = (0.252 \pm 0.001)$ г/см³, $T_c = (203.7 \pm 0.5)$ К и $\rho_c^{(P)} = (0.256 \pm 0.001)$ г/см³, $P_c = (5.82 \pm 0.08)$ МПа. Обработка этих же данных на полиномы четвертого порядка дает следующие значения критических плотностей, соответствующих максимумам $(\partial^2 T / \partial \rho^2)_{DBC}$ и $(\partial^2 P / \partial \rho^2)_{DBC}$: $\rho_c^{(T)} = 0.2518$ г/см³ и $\rho_c^{(P)} = 0.2570$ г/см³.

б) Смесь метан-пропан-пентан.

Смесь $0.5C_1 + 0.35C_3 + 0.15C_5$ экспериментально изучалась в работе [4] методом адиабатической калориметрии. В результате этих исследований критические параметры смеси были установлены достаточно точно: $\rho_c^{(exp)} = 0.252$ г/см³, $T_c^{(exp)} = 351.46$ К. Обработка этих же данных на полиномы четвертого порядка дает следующие значения критических плотностей, соответствующих максимумам $(\partial^2 T / \partial \rho^2)_{DBC}$ и $(\partial^2 P / \partial \rho^2)_{DBC}$: $\rho_c^{(T)} = 0.258$ г/см³ и $\rho_c^{(P)} = 0.257$ г/см³.

б) Четырнадцатикомпонентная смесь.

Состав смеси указан в Таблице. Обработка (T - ρ) и (P - ρ) пограничных кривых на уравнения (1), (2) дает: $\rho_c^{(T)} = \rho_c^{(P)} = (0.421 \pm 0.005)$ г/см³, $T_c = (314.8 \pm 5.3)$ К и $P_c = (26.6 \pm 0.3)$ МПа. Обработка этих же данных на полиномы четвертого порядка дает практически совпадающие значения критических плотностей, соответствующих максимумам $(\partial^2 T / \partial \rho^2)_{DBC}$ и $(\partial^2 P / \partial \rho^2)_{DBC}$: $\rho_c^{(T)} = \rho_c^{(P)} = 0.416$ г/см³.

Таблица. Состав модельной смеси

Компонент	содержание, мольн. %	Компонент	содержание, мольн. %
Азот	1.2338	Изопентан	0.1375
Двуокись углерода	0.5604	н-пентан	0.1347
Метан	65.5	н-гексан	0.292
Этан	16.67	н-октан	0.4636
Пропан	3.01	н-декан	0.655
Изобутан	0.2731	н-додекан	1.414
н-бутан	6.58	н-гексадекан	3.015

Таким образом, для всех изученных смесей значения критических плотностей, полученные различными методами, оказываются близкими.

В заключение в качестве иллюстрации приведем результаты полиномиальной обработки и обработки смеси метан-пентан на теоретическую модель (1), (2).

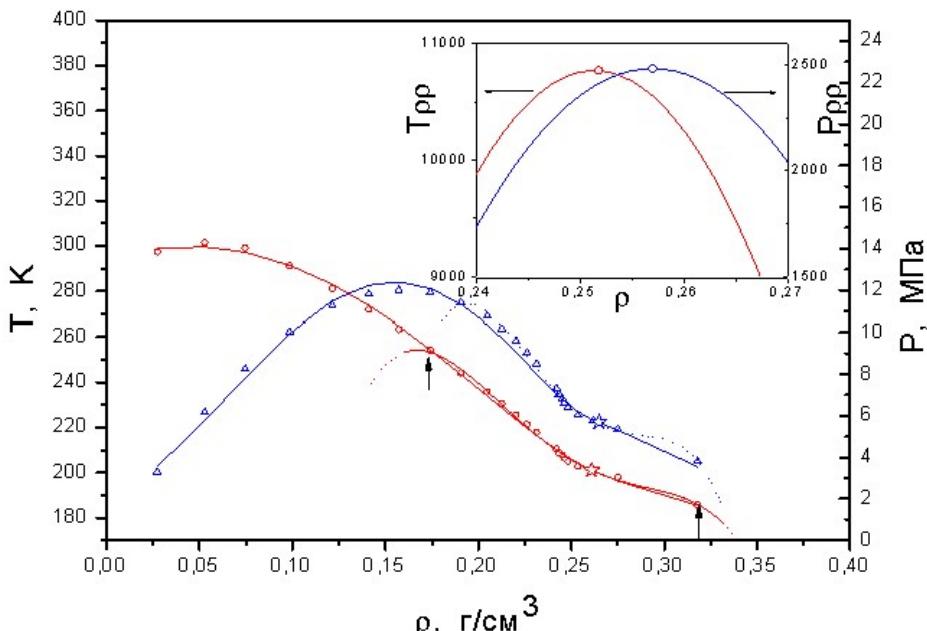


Рисунок 2. (T, ρ) - (кружки) и (P, ρ) - (треугольники) пограничные кривые смеси метан-пентан. Сплошные линии представляют обработку на модель (1),(2). Звездочками отмечено положение критических точек, полученных из этой обработки. Пунктирные линии соответствуют полиномиальной обработке в области, отмеченной стрелками. Врезка представляет зависимости от плотности вторых производных $(\partial^2 T / \partial \rho^2)_{DBC} = T_{pp}$ и $(\partial^2 P / \partial \rho^2)_{DBC} = P_{pp}$.

- Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. М.: Наука, 1982, 381 с.
- Belyakov M.Yu., Gorodetskii E.E., Kulikov V.D., Voronov V.P., Grigoriev B.A., Chem. Phys. **445**, 53 (2014).
- Voronov V.P., Belyakov M.Yu., Gorodetskii E.E., Kulikov V.D., Muratov A.R. and Nagaev V.B., Transport in Porous Media **52** (2003) 123.
- Belyakov M.Yu., Voronov V.P., Gorodetskii E.E., Kulikov V.D., Chem. Phys. **362**, 85 (2009).

KUZNETSOV V.N. SOME POLYTHGERMAL SECTIONS OF THE Au-PD-SN AND CU-PD-SN TERNARIES – EXPERIMENTAL STADIES AND CALPHAD MODELING

Kareva M.A., Kabanova E.G., Kuznetsov V.N.

Russia, Moscow, Chemistry Department of Moscow State University, vnk@general.chem.msu.ru

Polythermal sections of the Au-Pd-Sn ternary at 50 at.% Sn and of Cu-Pd-Sn at 25 at. % Sn are plotted using DTA, metallography, EPMA and X-ray diffraction. The CALPHAD modeling of the sections is performed. Some questions related both to calculation and to comparing calculated results against experimental data are discussed.

ПОЛИТЕРМИЧЕСКИЕ СЕЧЕНИЯ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ Au-Pd-Sn И Cu-Pd-Sn -- ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Карева М.А., Кабанова Е.Г., Кузнецов В.Н.

Методами ДТА, металлографии, ЭДМА и рентгенофазового анализа построены полигермические сечения системы Au-Pd-Sn при 50 ат.% Sn и системы Cu-Pd-Sn при 25 ат.% Sn. Выполнено термодинамическое моделирование указанных сечений. Проанализированы некоторые вопросы, возникшие при выполнении моделирования и при сопоставлении его результатов с экспериментальными данными.

Системы Au-Pd-Sn и Cu-Pd-Sn представляют интерес с точки зрения разработки сплавов для стоматологии.

Полигермическое сечение системы Au-Pd-Sn (Рис. 1) построено методами ДТА, металлографии, энергодисперсионного микроанализа (ЭДМА) и рентгенофазового анализа.

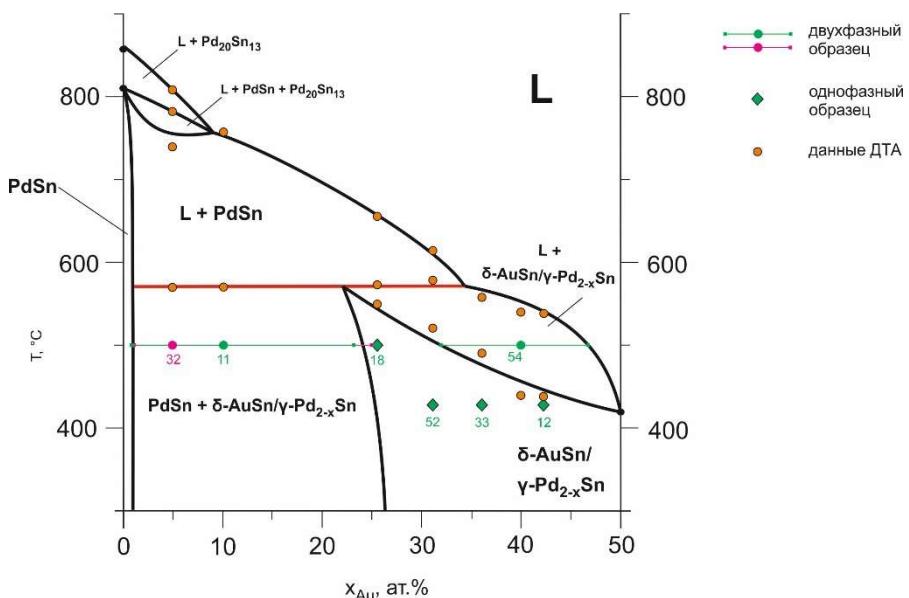


Рис. 1. Полигермическое сечение системы Au-Pd-Sn при 50 ат.% Sn

Сечение в целом не является квазибинарным, хотя ниже нонвариантной горизонтали все коноды лежат в его плоскости. Область гомогенности фазы, обозначенной на рис. 1 как $\delta\text{AuSn}/\gamma\text{Pd}_{2-x}\text{Sn}$, при содержании Au ниже 50 ат. % образует непрерывную область с фазой $\gamma\text{Pd}_{2-x}\text{Sn}$ системы Pd-Sn. Структура этой фазы в пределах области гомогенности непрерывно переходит от типа NiAs к типу Ni₂In.

Полигермическое сечение системы Cu-Pd-Sn при 25 ат. % Sn, построено с помощью тех же экспериментальных методик, приведено на рис. 2. При его построении, помимо собственных данных, использованы результаты ДТА, выполненного в работе [1]. Температуры превращений, найденные авторами [1], хорошо согласуются с полученными в настоящей работе, однако их интерпретация существенно отличается от оригинальной (в частности, в [1] утверждается о наличии широкой области растворов Cu в Pd₃Sn, которая примерно охватывает области Pd₃Sn и t_2 настоящей работы).

Как и предыдущее, данное сечение не является квазибинарным. По мере возрастания содержания меди устойчивыми являются: фаза Pd₃Sn с ограниченной растворимостью меди, существующее в узком интервале концентраций олова соединение t_2 со структурой ранее неизвестного типа Pd₂CuSn, установленного в настоящей работе и

твердые растворы Pd в фазах системы Cu-Sn: γ -Cu₃Sn со структурой D0₃/L2₁ и ε -Cu₃Sn со структурой собственного типа.

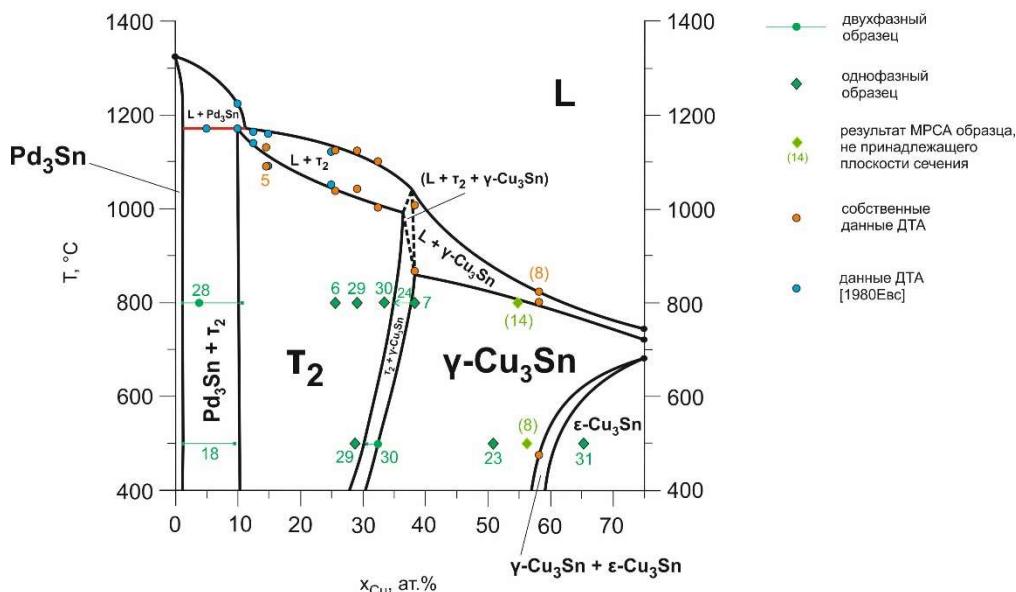


Рис. 2. Политегмическое сечение системы Cu-Pd-Sn при 25 ат.% Sn.

Выполнено CALPHAD-моделирование построенных сечений. В докладе анализируется ряд связанных с ним вопросов: выбор моделей расплава и твердых фаз, в частности, моделей сложных сверхструктур на основе ОЦК-решетки, проблема поиска исходных данных для нахождения параметров таких моделей, а также вопросы, связанные с методикой сопоставления рассчитанных вертикальных сечений, имеющих «бесконечно малую» толщину, с экспериментальными, имеющими эффективную ширину в 2-3 ат. % в «поперечном» направлении (по содержанию олова).

[1] Евстигнеева, Т. Л., Некрасов, И. Я. Условия синтеза фаз и фазовые соотношения в системах Pd₃Sn-Cu₃Sn и Pd-Sn-Cu-HCl // Очерки физико-химической петрологии. — 1980. — Т.9. — С. 20-35.

NESMELOV D.D. EUTECTICS IN HETEROGENEOUS SYSTEMS OF HIGH-MELTING CARBIDES AND BORIDES

Nesmeyov D.D., Ordanyan S.S.

Russia, Saint-Petersburg, Saint-Petersburg State Institute of Technology, dnesmelov@yandex.ru

Short review summarizes the main methods for experimental determining of melting point in the eutectic systems on the base of high-melting compounds. The “drop” method described. Typical crystallized two-phase eutectic structures listed. The correlations between eutectic concentration and melting point or enthalpy of formation of transient metals borides presented.

Эвтектики в гетерогенных системах тугоплавких боридов и карбидов

Несмолов Д.Д., Орданьян С.С.

Россия, Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), dnesmelov@yandex.ru

В работе кратко обобщены сведения об экспериментальном определении температуры плавления в эвтектических системах на основе тугоплавких бескислородных соединений. Описан метод «капли», приведены снимки типично эвтектических структур закристаллизованных двухфазных сплавов. Представлены корреляционные взаимосвязи эвтектической концентрации с температурой плавления и энталпиией образования боридов переходных металлов.

Фазовые равновесия в большой группе квазибинарных и квазитройных систем с участием тугоплавких боридов и карбидов описываются эвтектическими диаграммами состояния. Практическая значимость эвтектических систем с участием ZrB_2 , HfB_2 , TiB_2 , LaB_6 , W_2B_5 , SiC , B_4C , ZrC , HfC , TiC и других тугоплавких компонентов при создании материалов для экстремальных условий эксплуатации (высокие температуры, агрессивные среды, статические и динамические нагрузки) обусловлена специфическими особенностями эвтектических композиций.

Существенное снижение температуры появления жидкой фазы (рисунок 1) в эвтектической системе по сравнению с температурами плавления соединений, образующих систему, позволяет использовать доступные методы порошковой металлургии (свободное спекание, горячее прессование) для получения композиционных материалов с высоким уровнем относительной плотности $\rho/\rho_{teor} = (0,98-1)$. Наибольшее снижение температуры эвтектики T_{eut} по сравнению с температурой плавления индивидуальных соединений T_m в абсолютном выражении ($\Delta T = T_m - T_{eut}$) наблюдается для систем с наиболее тугоплавкими компонентами (ZrB_2 , HfB_2 , TiB_2). Так, для системы $SiC-B_4C-TiB_2$ величина ΔT составляет 1280 К [1].

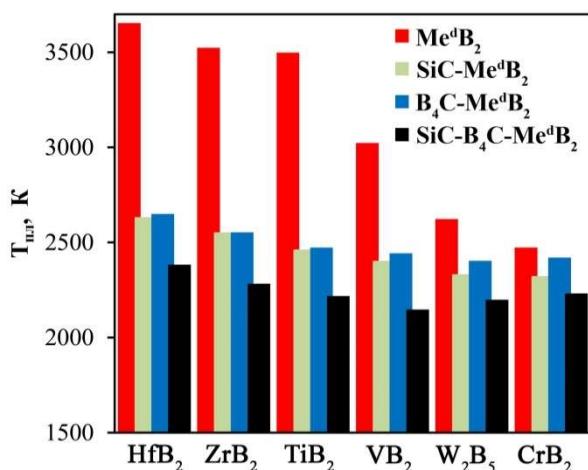


Рисунок 1 – Снижение температуры появления жидкой фазы в квазибинарных и квазитройных эвтектических системах по сравнению с температурой плавления диборида переходного металла

Высокие физико-механические характеристики эвтектических композиций обусловлены формированием структуры с высокодисперсными составляющими как в процессе получения эвтектических композиций путём кристаллизации расплавов, так и при консолидации высокодисперсных порошков. Взаимная блокировка роста зёрен каждой из фаз способствует также сохранению их высокодисперсного состояния в процессе эксплуатации при высоких температурах.

При условии простого эвтектического взаимодействия без образования промежуточных соединений или заметных областей существования твёрдых растворов, а также полиморфных превращений, сопровождающихся перестройкой кристаллической структуры и изменением объёма, материалы на основе эвтектических систем характеризуются высокой стабильностью при $T < T_{eut}$.

Экспериментальное исследование фазовых равновесий традиционными динамическими способами (DTA, DSC) в системах с участием тугоплавких компонентов представляет технически сложную задачу. Главной проблемой является увеличение химической активности тугоплавких соединений с ростом температуры по отношению к наиболее распространённым материалам тигля - W, Mo, Pt, графит, Al_2O_3 , ZrO_2 . В связи с этим большинство работ по исследованию фазовых равновесий с участием тугоплавких компонентов основано на расчётных методах.

Тем не менее в ряде случаев, как, например, в работе [2], удается избежать контактного взаимодействия материала тигля с исследуемым образцом посредством подбора промежуточного слоя из вещества, химически инертного как по отношению к исследуемому образцу, так и к материалу тигля, однако это, скорее, является исключением.

Ряд специальных методов позволяет исключить проблему тигля. В частности, разработаны методы, использующие левитацию образца в электромагнитном поле или аэродинамическую левитацию в потоке инертного газа [3, 4]. В указанных методах замер температуры образца осуществляется с помощью пирометрирования непосредственно по поверхности образца. При использовании высокоскоростного пирометра фиксация фазового перехода осуществляется с помощью регистрации термоэффектов на термограмме, аналогично классическому дифференциальному термическому анализу.

Среди различных разновидностей метода «холодного тигля» для систем тугоплавких соединений наибольший интерес представляет методика, предложенная Manara и Шейндлиным с сотрудниками [5-7]. Метод сочетает точечный быстрый нагрев лазером и замер температуры высокоскоростным пирометром спектрального отношения. Появление жидкой фазы в нагреваемой точке надёжно фиксируют по изменению отражающей способности поверхности с помощью дополнительного лазерного луча малой мощности. Метод успешно применён для измерения температуры инконгруэнтного плавления тугоплавких соединений [6, 7].

Более простой по аппаратурному оформлению альтернативой импульсным бестигельным методам остаются классический метод «отжига и закалки» и метод « капли». Последний реализован нами в установке, позволяющей проводить экспрессную оценку температуры появления жидкой фазы до уровня 3500 ± 30 К в вакууме или в среде инертного газа (рисунок 2).

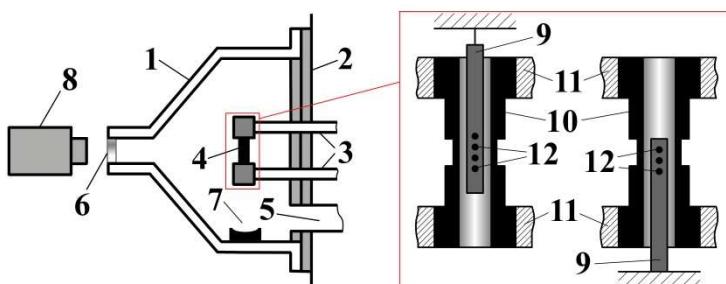


Рисунок 2 – Схема установки для оценки температуры плавления тугоплавких соединений

В вакуумной камере с водоохлаждаемыми стенками 1, 2 образец 9 закреплён без контакта с трубчатым графитовым нагревателем 10, зафиксированным в водоохлаждаемых токоподводах 3, 11. Центральная часть нагревателя выполнена с минимальным сечением для создания зоны с наиболее высоким сопротивлением, и как следствие, температурой. Косвенный нагрев образца осуществляется излучением и конвекцией (при работе в среде инертного газа). Температура образца измеряется пирометром 8 через смотровое окно 6 в углублении 12, имитирующем абсолютно чёрное тело. При анализе эвтектических систем температуру появления капли расплава принимают за температуру солидуса T_{sol} , а температуру отрыва капли – за температуру ликвидуса T_{liq} . Для всех составов, за исключением эвтектического, выполняется условие $T_{liq} > T_{sol}$. В случае эвтектики справедливо равенство $T_{liq} = T_{sol}$. После отрыва капля расплава падает в водоохлаждаемую медную чашу 7. Высокая скорость охлаждения капли обеспечивает фиксацию структурного и фазового состояний для последующего анализа закристаллизованных объектов.

На рисунках 3, а и 3, б приведены типичные эвтектические структуры, полученные с помощью описываемого метода: область направленно закристаллизованной двойной эвтектики в системе $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$, где направление «стержней» TiB_2 в монокристаллической матрице LaB_6 перпендикулярно плоскости шлифа (рисунок 3, а) и область двойной эвтектики в системе $\text{LaB}_6\text{-W}_2\text{B}_5$, морфологически представленная стержневыми, ламеллярными и пластинчатыми кристаллами (рисунок 3, б).

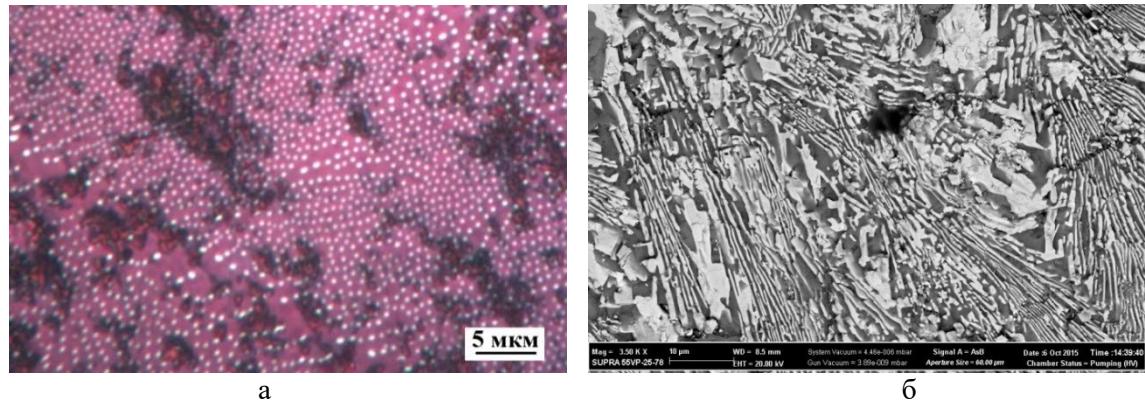


Рисунок 3 – Структура закристаллизованных сплавов в системе $\text{LaB}_6\text{-TiB}_2$ (а) и $\text{LaB}_6\text{-W}_2\text{B}_5$ (б)

Уточнение состава эвтектики осуществляется с помощью микрорентгеноспектрального анализа по области с типично эвтектической структурой, а также с помощью анализа площади поверхности каждой из фаз с применением программного комплекса анализа изображений Thixomet. Для всех исследованных систем наблюдается закономерное снижение эвтектической концентрации с ростом температуры плавления (рисунок 4, а) и энталпии образования (рисунок 4, б) наиболее тугоплавкого компонента.

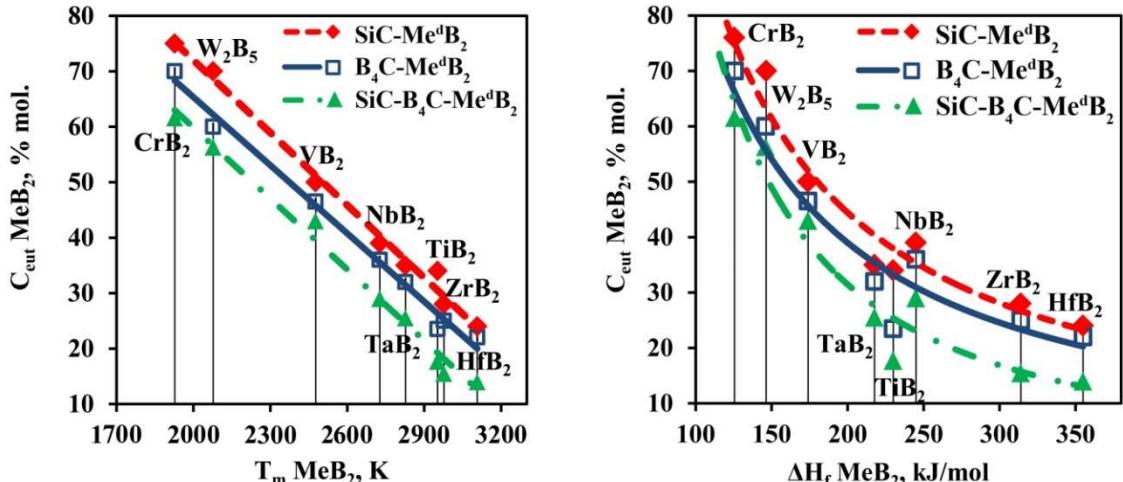


Рисунок 4 – Корреляционная взаимосвязь концентрации диборида переходного металла в эвтектике с его температурой плавления (а) и энталпийей образования (б)

1. Ordanyan S. S. et al. Nonoxide High-melting Point Compounds as Materials for Extreme Conditions //Advances in Science & Technology. – 2014. – Т. 89. – С. 47-56.
2. Tang Z., Kramer M. J., Akinc M. Evaluation of phase equilibria in the Nb-rich portion of Nb–B system //Intermetallics. – 2008. – Т. 16. – №. 2. – С. 255-261.
3. Wille G., Millot F., Rifflet J. C. Thermophysical properties of containerless liquid iron up to 2500 K //International Journal of Thermophysics. – 2002. – Т. 23. – №. 5. – С. 1197-1206.
4. Paradis P. F. et al. Hybrid electrostatic–aerodynamic levitation furnace for the high-temperature processing of oxide materials on the ground //Review of Scientific Instruments. – 2001. – Т. 72. – №. 6. – С. 2811-2815.
5. Manara D. et al. New techniques for high-temperature melting measurements in volatile refractory materials via laser surface heating //Review of Scientific Instruments. – 2008. – Т. 79. – №. 11. – С. 113901.
6. Manara D. et al. Melting of stoichiometric and hyperstoichiometric uranium dioxide //Journal of nuclear materials. – 2005. – Т. 342. – №. 1. – С. 148-163.
7. Ronchi C., Sheindlin M. Melting point of MgO //Journal of Applied Physics. – 2001. – Т. 90. – №. 7. – С. 3325-3331.

ORLOV N.K. THERMAL ANALYSIS STUDY OF PHASE TRANSFORMATION IN THE CANAPO₄-CAKPO₄ SYSTEM

Orlov N.K.*, **Milkin P.A.***, **Evdikomov P.V.***, **Putlyaev V.I.*,****

*Russia, Moscow, Department of material science, Lomonosov Moscow State University,
119992, e-mail: nicolasorlov174@gmail.com

**Russia, Moscow, Department of chemistry, Lomonosov Moscow State University, 119992

Phase equilibria in system of CaNaPO₄ - CaKPO₄ demonstrate high-temperature isomorphism of glaserite like phases. Solid solution CaNa_{1-x}K_xPO₄ with glaserite type structure is stable at room temperature with wide field of existence ($x=0.45-0.75$). First-order phase transition of this intermediate solid solution bears ferroelastic character with negative volume effect during heating. Alkaline nitrates can be used as mineralizers for phase equilibria study in the CaNaPO₄ – CaKPO₄ system.

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В СИСТЕМЕ CaNaPO_4 - CaKPO_4

Орлов Н.К.*, Милькин П.А.* , Евдокимов П.В.* , Путляев В.И.*,**

*Россия, Москва, Факультет наук о материалах, Московский государственный университет имени, М.В. Ломоносова, 119992, e-mail: nicolasorlov174@gmail.com

**Россия, Москва, Факультет наук о материалах, Московский государственный университет имени, М.В. Ломоносова, 119992

Фазовые равновесия в системе CaNaPO_4 - CaKPO_4 демонстрируют высокотемпературный изоморфизм глазеритоподобных фаз. Твердый раствор $\text{CaNa}_{1-x}\text{K}_x\text{PO}_4$ со структурой глазерита стабилен при комнатной температуре и имеет широкую область гомогенности ($x=0.45-0.75$). Фазовый переход первого рода соединений из этой области обладает ферроэластичным характером с отрицательным объемным эффектом в ходе нагрева. Нитраты щелочных металлов могут быть использованы в качестве минерализаторов для изучения фазовых равновесий в системе CaNaPO_4 - CaKPO_4 .

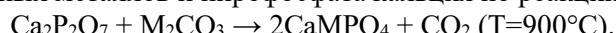
На сегодняшний день разработка новых биоматериалов – одно из заметных направлений неорганического материаловедения. Среди них особое место занимают материалы на основе фосфатов кальция, которые используются при лечении поврежденной костной ткани. Главным требованием, предъявляемым к таким материалам, является относительно высокая скорость резорбции и способность растворяясь выделять полезные для роста нативной кости вещества. В настоящее время костные имплантаты изготавливают, в основном, из гидроксиапатита (ГАП), главного неорганического компонента костной ткани. Его применение имеет свои недостатки, один из которых – низкая скорость резорбции, вследствие которой имплантат не успевает раствориться и новая костная ткань нарастает на его поверхность, что повышает вероятность повторного перелома.

Более биорезорбируемыми являются двойные фосфаты кальция и щелочного металла (например, натрия и калия) со структурой ренанита. Однако большой объемный эффект при фазовых переходах в натриевом ренаните негативно влияет на механические характеристики керамических материалов, а высокое содержание калия в калиевом ренаните может вызвать цитотоксический эффект при использовании материалов на основе таких соединений. В этой связи перспективным представляется использование твердых растворов на основе Na/K-ренанитов типа $\text{Ca}_{3-x}\text{Na}_{2x(1-y)}\text{K}_{2xy}(\text{PO}_4)_2$. Это предполагает исследование тройной системы $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – CaNaPO_4 – CaKPO_4 , первым шагом которого является подробное изучение системы CaNaPO_4 – CaKPO_4 .

Таким образом, целью нашей работы является разработка новых керамических материалов на основе тройных фосфатов натрия-калия для остеопластики, обладающих большей резорбируемостью, по сравнению с ГАП и β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

В работе поставлены и решены следующие задачи: 1) исследование процессов фазообразования и установление фазовых отношений в субсолидной области системы CaNaPO_4 - CaKPO_4 ; 2) определение условий синтеза тройных фосфатов кальция, натрия и калия общей формулой $\text{CaK}_x\text{Na}_{1-x}\text{PO}_4$ ($x=0 \div 1$); 3) получение керамических материалов на основе $\text{CaK}_x\text{Na}_{1-x}\text{PO}_4$ ($x=0 \div 1$); 4) построение фазовой диаграммы системы CaNaPO_4 - CaKPO_4 ; 5) оценка резорбируемости керамики на основе $\text{CaK}_x\text{Na}_{1-x}\text{PO}_4$ ($x=0 \div 1$).

Тройные фосфаты были получены обжигом смесей двойных фосфатов в соответствующих мольных пропорциях. В свою очередь двойные фосфаты были получены из карбонатов щелочных металлов и пирофосфата кальция по реакции:



Полученные порошковые и компактные материалы были изучены с помощью следующих методов исследования: рентгенофазовый анализ, дифференциальный термический анализ, термогравиметрия, дилатометрия, растровая электронная микроскопия, рентгеноспектральный микроанализ, ионометрия растворов.

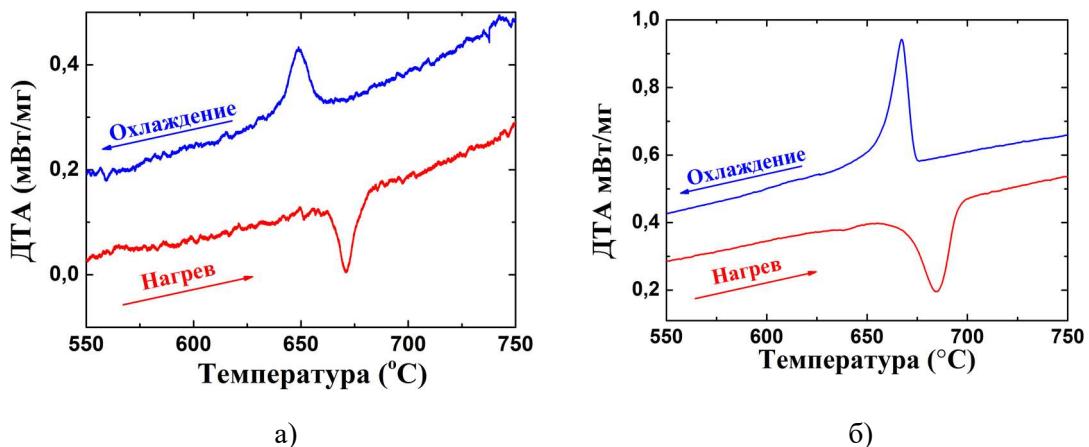


Рис. 1. Данные ДТА, полученные при нагреве и охлаждении а) CaKPO_4 и б) CaNaPO_4 со скоростью $5^\circ/\text{мин}$

В результате данной работы были оценены границы фазовых полей субсолидусной области фазовой диаграммы $\text{CaNaPO}_4 - \text{CaKPO}_4$ (рис. 2); определены параметры низкотемпературной фазы соединения $\text{CaK}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{PO}_4$; получены керамические материалы состава $\text{CaK}_x\text{Na}_{1-x}\text{PO}_4$ и исследована кинетика их растворения в растворе лимонной кислоты с постоянным $\text{pH}=5$; был определен состав минерализатора для более быстрого достижения термодинамического равновесия в системе.

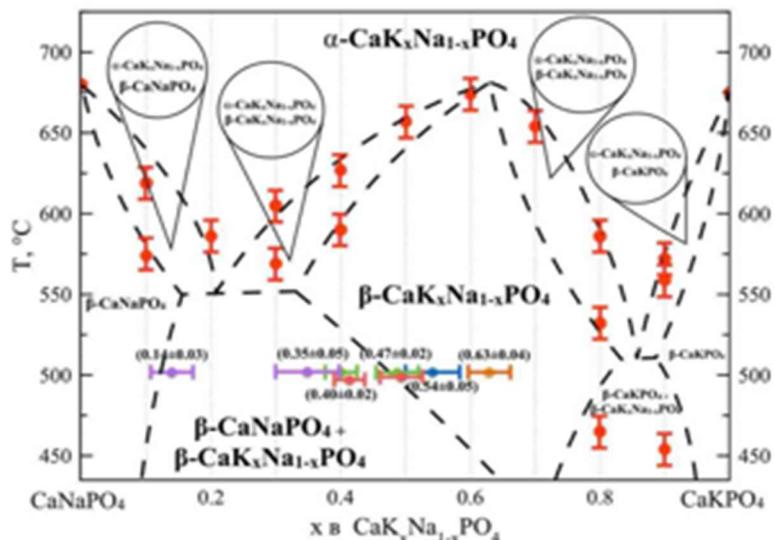


Рис. 2. Данные ДТА, полученные при нагреве и охлаждении а) CaKPO_4 и б) CaNaPO_4 со скоростью $5^\circ/\text{мин}$

**SAMSONOV V.M. THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY IN ATOMISTIC
SIMULATION OF PHASE TRANSITIONS IN NANOPARTICLES**

V.M. Samsonov, A.G. Bembel, I.V. Talyzin, S.A. Vasilyev

Russian Federation, Tver, Tver State University

Using results of molecular dynamic experiments on metal nanoparticles (Ni and Au) as patterns, methods of evaluation of melting and crystallization temperatures, heats (enthalpies) of these phase transitions, heats of evaporation and sublimation as well as of the heat capacity are to be analyzed and justified. It is noted that up to the present time the heating and cooling rates of order of 1MK/s can be achieved in both direct (fast scanning calorimetry) and computer (molecular dynamics) experiments.

**МЕТОДЫ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА И КАЛОРИМЕТРИИ В
АТОМИСТИЧЕСКОМ МОДЕЛИРОВАНИИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В
НАНОЧАСТИЦАХ**

В.М. Самсонов, А.Г. Бембель, И.В. Талызин, С.А. Васильев

Россия, Тверь, Тверской государственный университет samsonoff@inbox.ru

На примере металлических нанокластеров (Ni и Au) с использованием результатов компьютерных молекулярно-динамических экспериментов найдены температуры плавления и кристаллизации, теплоты указанных фазовых переходов, теплоты испарения и сублимаций, а также теплоемкости. Отмечено, что к настоящему времени скорости изменения температуры порядка 1МК/с могут быть достигнуты как в прямых, так и в компьютерных экспериментах.

С использованием результатов молекулярно-динамического (МД) моделирования металлических наночастиц (Ni и Au) мы исследовали размерные зависимости теплот фазовых переходов и других термодинамических характеристик, а также влияние скоростей нагрева и охлаждения на гистерезис плавления и кристаллизации. Заданная термодинамическая температура T , а также скорость ее изменения \dot{T} поддерживались с использованием модифицированного варианта термостата Берендсена. Непосредственным результатом атомистического моделирования как методом МД, так и методом Монте-Карло является набор конфигураций исследуемой системы, т.е. координат всех входящих в нее атомов. Однако эти данные позволяют найти основные термодинамические характеристики моделируемой системы, причем применяемые с этой целью подходы аналогичны, в ряде случаев, методам термического анализа и калориметрии, использующимся в прямых (лабораторных) экспериментах. По заданному потенциалу межатомного взаимодействия можно найти когезионную (потенциальную) часть внутренней энергии системы U , которая тесно связана с температурой плавления T_m и теплотой (энталпией) плавления ΔH_m , а также с теплоемкостью C , теплотами испарения ΔH_{ev} и сублимации ΔH_{sub} . В компьютерных экспериментах термический анализ и калориметрия основываются, прежде всего, на наблюдении скачков или изломов на температурной зависимости удельной (в расчете на одну молекулу/атом) когезионной энергии u . В частности, скачок Δu при температуре T , равной температуре плавления T_m , определяет величину удельной энталпии плавления Δh_m . Производная du/dT определяет, в свою очередь, величину потенциального (когезионного) вклада в теплоемкость частицы C .

В недавней работе [2] мы впервые исследовали влияние скорости изменения температуры \dot{T} на гистерезис плавления и кристаллизации металлических наночастиц. В результате этих исследований было установлено, что, как и следовало ожидать, заметный

гистерезис плавления-кристаллизации, т.е. отличие T_m от температуры кристаллизации T_c на несколько сотен К вызвано, прежде всего, высокими скоростями изменения температуры в компьютерных экспериментах. В частности, для наночастиц Au уменьшение скорости изменения температуры \dot{T} до 0,1 ГК/с уменьшило величину гистерезиса, т.е. разность $\Delta T = T_m - T_c$ до 10К, что соответствует обычно наблюдаемым перегревам или переохлаждениям при фазовых переходах в объемных материалах.

При осуществлении МД моделирования мезоскопических наночастиц, т.е. наночастиц, состоящих из нескольких тысяч атомов, на современных серийных компьютерах мы уже можем достичь скоростей изменения температуры порядка 1МК/с. Такие скорости изменения температуры представляются огромными, но они уже реализованы в прямых (лабораторных) экспериментах. Имеется в виду быстрая сканирующая калориметрия [3].

Нами использовалась компьютерная программа, основывающаяся на применении изотермической МД и потенциала сильной связи [4]. Учитывая, что гистерезис плавления и кристаллизации существенно зависит от скорости изменения температуры \dot{T} , нами также использовался альтернативный способ нахождения температуры плавления и теплот фазовых переходов, при котором исходная конфигурация наночастицы выдерживается (релаксирует) при заданной температуре до достижения квазиравновесного состояния. Найденные таким образом значения температуры плавления $T_m^{(eq)}$ мы будем в дальнейшем называть равновесными.

На рис.1 представлена типичная петля гистерезиса плавления-кристаллизации, т.е. зависимость $u(T)$, отвечающая одному циклу нагрева и охлаждения соответствующей наночастицы, на рис. 2 – размерные зависимости температур плавления T_m и кристаллизации T_c , а также равновесной температуры плавления $T_m^{(eq)}$, а на рис. 3 – размерные зависимости теплот плавления и кристаллизации. Выбор в качестве аргумента величины $N^{-1/3}$, пропорциональной обратному радиусу частицы R^{-1} , обусловлен тем, что линейная зависимость T_m от R^{-1} предсказывается известной формулой Томсона. Согласно [6], линейная зависимость от R^{-1} характерна и для теплоты плавления.

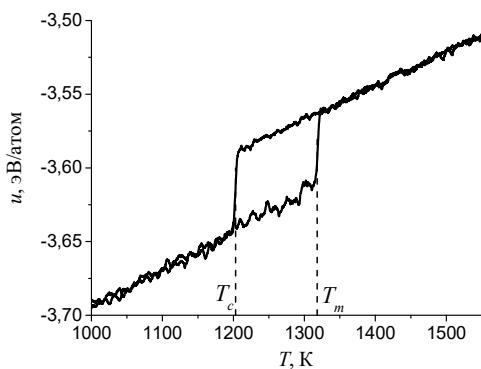


Рис. 1. Петля гистерезиса для кластера Ni, состоящего из 500 атомов.

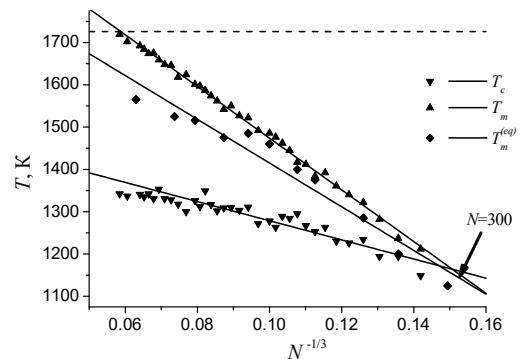


Рис. 2. Зависимости температур плавления T_m и кристаллизации T_c , а также равновесной $T_m^{(eq)}$ от числа атомов N в нанокластере Ni. Штриховая линия соответствует макроскопической температуре плавления $T_m^{(\infty)} = 1726\text{K}$ [5].

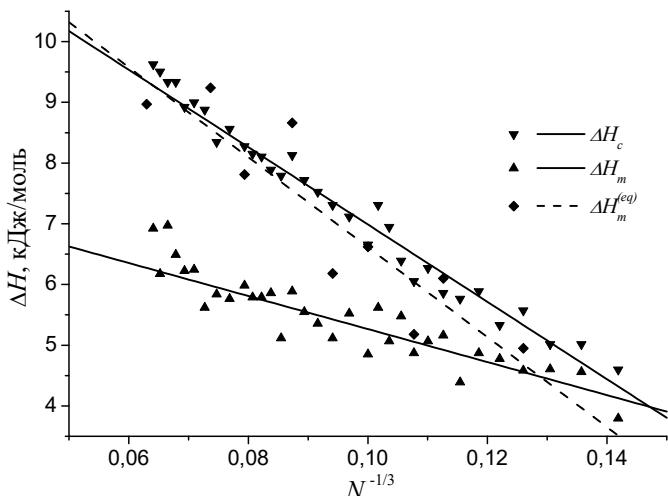


Рис.3. Размерные зависимости энталпий плавления и кристаллизации для наночастиц Ni.

Поведение кривых гистерезиса плавления-кристаллизации для наночастиц Au является более сложным, особенно при $N > 3000$. В частности, все менее выраженным становится скачок u , отвечающий $T = T_m$. Мы полагаем, что основной причиной такого поведения является заметный эффект поверхностного плавления, т.е. постепенный рост жидкой оболочки в процессе плавления. На рис 4. наши молекулярно-динамические результаты сравниваются с имеющимися экспериментальными данными.

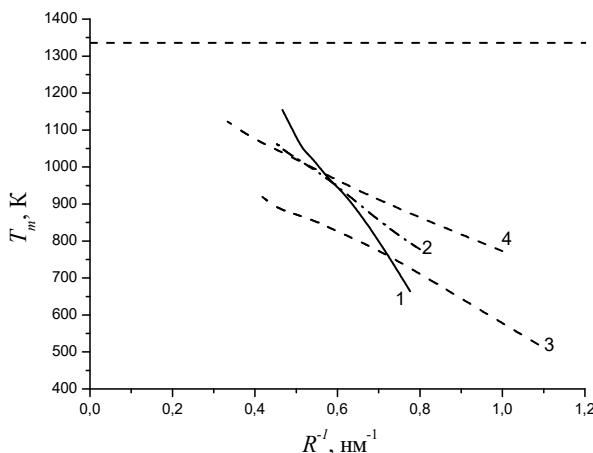


Рис. 4. Размерная зависимость T_m для нанокластеров Au. 1 – наши результаты, 2 – [7], 3 – [8], 4 – [9]. Горизонтальная штриховая линия – $T_m^{(\infty)} = 1336\text{K}$ [5]

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 3.2448.2014/К) и РФФИ (грант № 16-33-60171).

1. Berendsen H.J.C., Postma J.P.M., van Gunsteren W.F., DiNola A., Haak J.R. // *J. Chem. Phys.*, 1984. V.81. P.3684-3690.
2. Самсонов В.М., Васильев С.А., Талызин И.В., Рыжков Ю.А. // Письма в ЖЭТФ, 2016. Том 103. Вып. 2. С. 100-105.
3. Zhuravlev E., Schick C. // *Thermochimica Acta*, 2010. V. 505. P. 1–21.

4. Cleri F., Rosato V. // Phys. Rev. B, 1993. V. 40. P. 22-33.
5. Физические величины. Справочник. Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.:Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
6. Самсонов В.М., Васильев С.А., Бембель А.Г., Самсонов Т.Е., Скопич В.Л. // ФТТ, 2014. Т. 56. Вып. 12. С. 2289-2292.
7. Buffat Ph., Borel J.-P. // Phys. Rev. A, 1976. Vol. 13. P. 2287-2298.
8. Castro T., Reifenberger R., Choi E., Andres R. P. // Phys. Rev. B, 1990. Vol. 42 P. 8548-8557.
9. Dick K., Dhanasekaran T., Xhang Z., Meisel D. // J. Am. Chem. Soc. 2002. Vol. 124. P. 2312-2317.

SINYOVA S.I. CONSTRUCTION OF LIQUIDUS SURFACE PROJECTION OF FE-SN-S SYSTEM WITH THE USE OF EXPERIMENTAL METHODS

Sinyova S.I., Starykh R.V., Ilatovskaia M.O., Falin K.M., Kharlanova O.D.
Russia, St. Petersburg, Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

The research is devoted to investigation of high-temperature transitions and construction of liquidus surface projection of Fe-Sn-S system with the use of experimental methods. Synthesized samples are examined with the DSC, TGA, SEM/EPMA and XRD methods. The technique of thermoanalytical experiments providing with samples, contained volatile and aggressive components, is proposed. Special attention is paid to research of miscibility gap in discussed system. Received results are quasibinary Fe-SnS section and liquidus surface projection of quasiterinary Fe-FeS-SnS-Sn system.

**ПОСТРОЕНИЕ ПРОЕКЦИИ ПОВЕРХНОСТИ ЛИКВИДУСА
ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ FE-SN-S С ПРИМЕНЕНИЕМ
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДОВ**

Синёва С.И., Старых Р.В., Илатовская М.О., Фалин К.М., Харланова О.Д.
svetlana.sinyova@gmail.com

Россия, Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра
Великого

Работа посвящена изучению высокотемпературных превращений и построению проекции поверхности ликвидуса трехкомпонентной системы Fe-Sn-S с использованием комплекса экспериментальных методов. Синтезированные образцы системы исследовались с применением методов термического анализа, растровой электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа и рентгенофазового анализа. Предложена методика проведения термоаналитических экспериментов при исследовании систем с летучими и агрессивными компонентами. Отдельное внимание посвящено детальному изучению области жидкокристаллического расслаивания в обсуждаемой системе. Полученные результаты представляют диаграмму квазидвойного сечения FeS-SnS и проекцию поверхности ликвидуса квазитрехкомпонентной системы Fe-FeS-SnS-Sn.

Система Fe-Sn-S чрезвычайно важна для специалистов в области пирометаллургии олова. Составы значительной области системы моделируют составы железо-оловянных штейнов, получаемых при сульфидировании окисленной оловянной руды. Кроме того, составы системы отвечают составам восстановительной плавки олова. Таким образом, информация о высокотемпературной области диаграммы фазовых равновесий системы Fe-

Sn-S необходима для детального понимания и управления ходом пирометаллургических процессов.

Обсуждаемая система достаточно сложна для исследования с применением комплекса экспериментальных методов. Методические сложности обусловлены повышенной летучестью компонентов системы и их соединений при температурах выше 200-300°C, а также образованием областей жидкофазного расслаивания, занимающих значительную область составов системы. Возможно, указанные особенности обусловили серьезный недостаток экспериментальных данных о строении высокотемпературной области диаграммы Fe-Sn-S. Так, в работе [1] проведено детальное исследование четырех разрезов и псевдодвойных сечений Fe – SnS, FeS-SnS и Sn-FeS с применением методов термического анализа (запись кривых охлаждения на пирометре Курнакова) и изучения микроструктуры сплавов. На основании полученных данных построена проекция поверхности ликвидуса системы Fe-Sn-S, имеющая ряд недоработок. В частности, не определены составы и температуры точек ионвариантных реакций как в области расслаивания системы, так и за ее пределами, не учтено протекание эвтектической реакции в системе FeS – SnS и кататектической реакции в системе Fe-FeS, не указаны состав и температура критической точки области расслаивания. Однако, более поздние исследования системы посвящены лишь построению квазидвойного сечения FeS-SnS [2, 3], либо низкотемпературным изотермическим сечениям при 450 и 600°C [4, 5]. Raghavan [6], проведя критический обзор работ, посвященных информации о системе Fe-Sn-S, ссылается на работу [1], как на единственную, в которой рассматривается проекция поверхности ликвидуса обсуждаемой системы. Указанный недостаток информации о протекании превращений при высоких температурах и фазовых равновесиях в системе Fe-Sn-S обуславливает необходимость проведения детального исследования.

Кроме того, система Fe-Sn-S интересна для апробации методики проведения термоаналитических исследований систем с летучими и агрессивными для элементов конструкции оборудования соединениями. Ранее авторы исследовали фазовые превращения в сульфидно-металлических системах с одним летучим компонентом (серой элементарной) [7, 8]. Так как сульфидно-металлические расплавы систем Fe-S, Ni-S, Co-S и Cu-S характеризуются достаточно низким равновесным давлением паров серы и металлов при околовликвидусных температурах, термоаналитические исследования выполнялись в открытом корундовом тигле. При этом изменение состава образцов, диагностируемое лишь при работе с высокосернистыми составами, удавалось контролировать, наблюдая изменение массы образца. Состав газовой фазы над образцом системы Fe-Sn-S может носить очень сложный и трудно моделируемый характер, поэтому нельзя допустить отгонку паров олова, серы и их соединений. Отработанная методика экспериментов включала исследование закрытых систем, не допускающих испарение вещества в ходе термического анализа: при реализации термического анализа исследуемое вещество находится в запаянной ампуле.

Следует отметить, что область исследуемых составов системы в настоящей работе ограничена по содержанию серы псевдодвойным сечением FeS-SnS, образованным конгруэнтно плавящимися сульфидами. В области Fe-FeS-SnS-Sn с использованием схемы лучевых сечений концентрационного треугольника выбрано более 80 экспериментальных составов. Дополнительно для уточнения топологии выбрано 9 составов, относящихся к квазидвойному сечению FeS-SnS. Фазовые диаграммы двойных граничных систем Fe-Sn и Fe-S взяты на основании данных критических обзоров, выполненных сообществом MSI [9, 10]. Фазовые равновесия в системе Sn-S приняты с учетом работы [11].

Синтез экспериментальных составов проводился с использованием стандартной методики «высокотемпературный отжиг-закалка» [7, 8]. Соответствие составов заданных и полученных образцов контролировалось с применением методов химического анализа.

Как указано ранее, синтезированные образцы исследовались с применением методов термического анализа, РЭМ-PCMA и РФА. Для проведения термоаналитических экспериментов использовалась модульная установка Setsys evo 1750 производства компании SETARAM (Франция), позволяющая проводить эксперименты в режимах ДСК, ДТА/ТГА, ДСК/ТГА. Строение и фазовый состав образцов анализировались с использованием растрового электронного микроскопа Tescan TS 5130MM (Чехия) с системой микроанализа INCA (Oxford Instruments, UK).

При проведении термоаналитических экспериментов с образцами, содержащими летучие и агрессивные компоненты, применялась методика, совмещающая использование открытого корундового тигля, используемого в серийно выпускаемых установках, и ампульной ячейки, необходимой для недопущения возгонки вещества и взаимодействия оборудования с агрессивными парами, выделяемой веществом при нагреве.

На рисунке 1 представлена диаграмма фазовых равновесий квазидвойной системы FeS-Sn-S. Показано достаточно высокое согласование результатов настоящей работы и данных других исследователей [1, 3]. Наличие твердофазных переходов, указанных в работе [1], не подтвердилось. Таким образом, показана корректность используемой методики синтеза и проведения экспериментов при построении диаграмм фазовых равновесий систем, вещества которых склонно к возгонке.

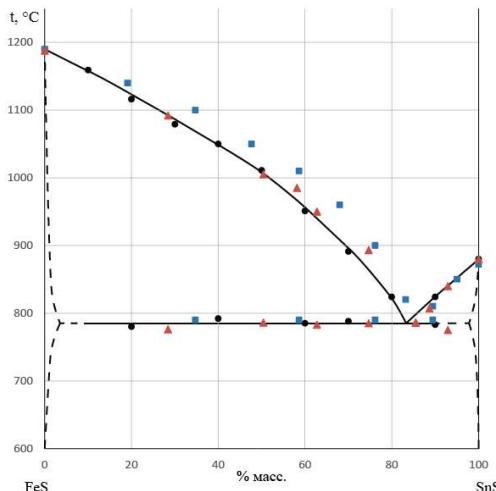
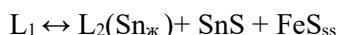


Рисунок 1. Диаграмма фазовых равновесий псевдодвойного сечения FeS-SnS

На рисунке 2 приведена проекция поверхности ликвидуса трехкомпонентной системы Fe-Sn-S. Обширную область составов системы занимает область жидкофазного расслаивания с температурным минимумом при 760°C, свидетельствующем о протекании монотектической нонвариантной реакции:



Направление конод и положение границ областей расслаивания определено с применением методов РЭМ-PCMA. Положение линии моновариантной эвтектической реакции, разделяющей поля первичной кристаллизации железа и сульфида железа, определено по данным термического анализа.

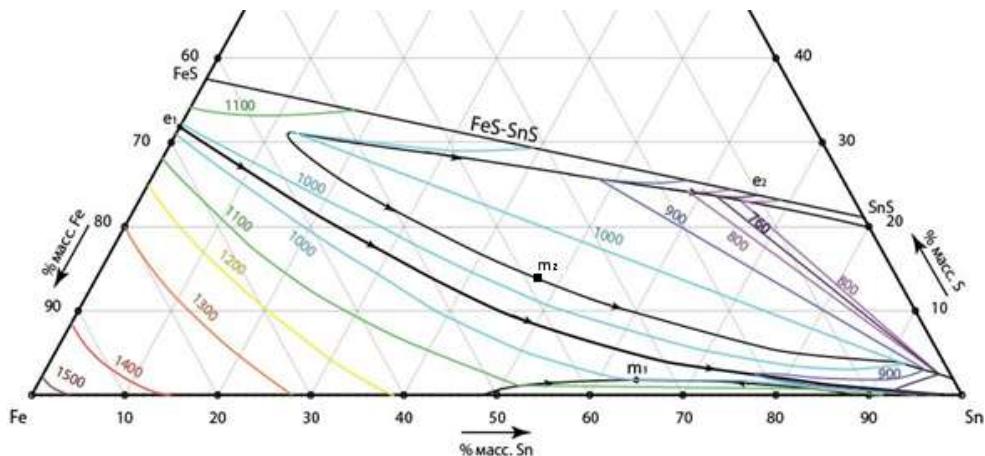


Рисунок 2. Проекция поверхности ликвидуса системы Fe - Sn - S

Планируется продолжение исследования, направленное на установление протекания превращений в оловянном и железном углах системы, а также построение проекции поверхности солидуса.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 16-38-00305/16).

- Соколова М.А. Исследование реакции $\text{SnS} + \text{Fe} = \text{Sn} + \text{FeS}$ при высоких температурах // Известия сектора физико-химического анализа. 1949. Т. 18. С. 186-200
- Пушкирева Л. Н. Исследование сплавов системы $\text{SnS}-\text{FeS}$ // Изв. вузов. Цв. металлургия. 1966. №1. С. 100-115
- Менщикова Т.К., Губская Г.Ф., Жуков Э.Г., Федоров В.А. Исследование разреза $\text{FeS}-\text{SnS}$ системы $\text{Fe}-\text{Sn}-\text{S}$ // Неорганические материалы. 1992. Т. 28(8). С. 1609-1612
- Moh, G. H. Sulphide systems containing Sn. The $\text{Fe}-\text{Sn}-\text{S}$ system // Carnegie Inst. Washington, Yearbook, 62, 198-200 (1962)
- Moh G. H. Tin-Containing Mineral Systems. Part I: The $\text{Sn}-\text{Fe}-\text{S}-\text{O}$ System and Mineral Assemblages in Ores // Chem. Erde. 1974. Vol. 33(3). C. 243-275
- Raghavan V. Phase Diagrams of Ternary Iron Alloys Part II: Ternary Systems Containing Iron and Sulphur // Indian Institute of Technology Delhi, 1988
- Ilatovskaya M.O., Starykh R.V., Sinyova S.I. Liquidus and Solidus Surfaces in Quaternary $\text{Fe}-\text{Cu}-\text{Co}-\text{S}$ System. Part I: Ternary Cu-Co-S System. Metallurgical and Materials Transaction B. 2014. Vol. 45B. C. 1757 - 1658
- Sineva S.I., Starykh R.V., Zakhryapin S.B. Study of the liquidus and solidus surfaces in the quaternary $\text{Fe}-\text{Ni}-\text{Cu}-\text{S}$ system: III. Construction of a meltability diagram and determination of miscibility gap boundaries for the ternary Cu-Ni-S sulfide system // Russian metallurgy (Metally). 2010. Т. 2010. № 5. С. 448-455
- Watson, A., Wagner, S., Lysova, E., Rokhlin, L. Fe-Sn Binary Phase Diagram Evaluation // MSI, Materials Science International Services GmbH, Stuttgart, 2002
- Ferro, R.; Bochvar, N.; Sheftel, E.; Ding, J. FeS Binary Phase Diagram Evaluation // MSI, Materials Science International Services GmbH, Stuttgart, 2003
- Sharma R. C., Chang Y. A. The S- Sn (Sulfur-Tin) system // Journal of Phase Equilibria. 1986. Vol. 7(3). P. 269-273.

STARYKH R.V.PHASE DIAGRAMS CONSTRUCTION OF FE-NI-CO, NI-CO-CU, CU-NI-FE И CU-CO-FE SYSTEMS

Starykh R.V., Sinyova S.I., Ilatovskaia M.O., Falin K.M., Tolochko O.V.

Russia, St. Petersburg, Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University

The research is devoted to construction of liquidus and solidus surface projections of Fe-Ni-Co, Ni-Co-Cu, Cu-Ni-Fe и Cu-Co-Fe ternary systems, which are boundary systems for Fe-Ni-Cu-Co quaternary system. Synthesized samples are examined with the thermal analysis (DSC and DTA), SEM/EPMA methods. Received experimental results are consistent with the thermodynamic calculations performed using the FactSage databases and software. Based on the received liquidus and solidus surface projections crystallization path are determined, recommendation for the choice of compositions, which are characterized by unique magnetic properties, are given.

ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ FE-NI-CO, NI-CO-CU, CU-NI-FE И CU-CO-FE

Старых Р.В., Синёва С.И., Илатовская М.О., Фалин К.М., Толочко О.В.

kafedra-cm@yandex.ru

Россия, Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

Работа посвящена построению проекций ликвидуса и солидуса трехкомпонентных систем Fe-Ni-Co, Ni-Co-Cu, Cu-Ni-Fe и Cu-Co-Fe, являющихся граничными для четырехкомпонентной системы Fe-Ni-Cu-Co. Синтезированные образцы исследовались с применением методов термического анализа (ДТА и ДСК), растровой электронной микроскопии и рентгеноспектрального микроанализа. Экспериментально полученные данные подтверждены результатами термодинамических расчетов с использованием программного комплекса и базы данных FactSage. На основании полученных проекций ликвидуса и солидуса проанализированы пути кристаллизации и могут быть даны рекомендации по выбору составов, обладающих предпосылками для проявления особых магнитных свойств.

Составы четырехкомпонентной системы Fe-Ni-Cu-Co являются перспективными при разработке функциональных материалов. Благодаря особенностям фазового и структурного состояния сплавы обсуждаемой системы могут обладать экстремально высокой прочностью, пластичностью, уникальными упругими свойствами, а также комплексом особых магнитных характеристик. В частности, совмещение магнитной матрицы Fe-Ni-Co и немагнитного компонента Cu может привести к существенному изменению магнитных свойств сплавов. Сплавы на основе составов системы Fe-Ni-Cu-Co могут найти применение в качестве высокочувствительных сенсоров поля, оригинальных датчиков напряжений и перемещений, новых типов сверхупругих композитов. Благодаря таким материалам ожидается существенное повышение уровня безопасности и надежности работы сложных изделий новой техники в процессе эксплуатации.

В рамках настоящего исследования построены проекции поверхности ликвидуса и солидуса трехкомпонентных систем Fe-Ni-Co, Ni-Co-Cu, Cu-Ni-Fe и Cu-Co-Fe, являющихся граничными для обсуждаемой четырехкомпонентной системы, а также представляющих самостоятельный интерес для материаловедов.

Анализ диаграмм фазовых равновесий двухкомпонентных систем [1-4] и обзор литературных источников [5-12] показал, что топологическое строение обсуждаемых диаграмм достаточно простое, большую часть составов системы занимает область

кристаллизации твердого раствора Fe-Ni-Co. Однако протекание перитектической реакции в системах Cu-Co и Cu-Fe обуславливает наличие области твердофазного расслаивания в системах Ni-Co-Cu, Cu-Ni-Fe и Cu-Co-Fe, влияющей на строение и свойства сплавов. Несмотря на значительный объем расчетных и экспериментальных исследований, посвященных изучению топологии обсуждаемых трехкомпонентных фазовых диаграмм, данные о границах и фазовых равновесиях в пределах области расслаивания носят ограниченный, и часто противоречивый характер. Так, для систем Fe-Ni-Cu и Ni-Co-Cu в нескольких работах построены проекции поверхности ликвидуса [5-7], однако проекции поверхности солидуса, являющиеся верхней границей обсуждаемой области, не исследованы. Для проекции поверхности ликвидуса системы Cu-Co-Fe показаны несколько противоречивые данные. Авторы обзора [8] указывают на наличие температурного минимума при 1096°C, ссылаясь на данные первоисточника [9]. Однако, в ряде других работ [10-12] этот температурный минимум не обнаружен. Таким образом, в результате проведения литературного обзора показана целесообразность детального построения проекций поверхностей ликвидуса и солидуса трехкомпонентных систем Fe-Ni-Co, Ni-Co-Cu, Cu-Ni-Fe и Cu-Co-Fe. При изучении высокотемпературной области обсуждаемых фазовых диаграмм отдельное внимание уделялось построению областей твердофазного расслаивания, установлению их температурных границ, положению конод и критической точки расслаивания.

Для синтеза экспериментальных образцов выбраны составы, лежащие в узлах сетки на концентрационном треугольнике с шагом изменения по каждому компоненту 10% масс. Таким образом, для каждой системы синтезировано в среднем 36 составов. Для ряда систем более детально исследовались области составов, лежащие вблизи границ области расслаивания.

В качестве исходных реагентов для проведения экспериментов использовались металлы высокой чистоты: железо карбонильное (99,93% масс), катодная медь (99,95% масс), электролитические никель и кобальт (99,97% масс). Синтез образцов заданных составов осуществлялся путем стандартной методики, включающей нагрев до температуры, превышающей ориентировочную температуру ликвидуса на 50 - 100°C, изотермическую выдержку при конечной температуре в течение 30 минут и последующую закалку в воду.

Характеристические температуры синтезированных образцов определялись с применением методов ДТА и ДСК. Для проведения термоаналитических экспериментов использовалась модульная установка Setsys evo 1750 производства компании SETARAM (Франция). Строение и фазовый состав образцов анализировались с использованием растрового электронного микроскопа Tescan TS 5130MM (Чехия) с системой микроанализа INCA (Oxford Instruments, UK).

Математическая обработка результатов с применением метода наименьших квадратов позволила построить проекции ликвидуса и солидуса обсуждаемых систем во всей области составов.

На рисунке 1 приведены проекции поверхности ликвидуса (а) и солидуса (б) трехкомпонентной системы Fe-Ni-Cu. Практически всю область составов обсуждаемой системы занимает область первичной кристаллизации твердого раствора (Fe-Ni-Cu)_{ss}. В богатой железом части системы диагностировано протекание моновариантной реакции α -Fe + L \leftrightarrow (Fe-Ni-Cu)_{ss} в диапазоне температур 1512-1480°C. Температуры ликвидуса изменяются в широком диапазоне и плавно снижаются к медному углу. На рис. 1б показана проекция поверхности солидуса системы Fe-Ni-Cu с обозначенными границами области твердофазного расслаивания. Составы равновесных фаз, определенные методом РСМА, соединены конодами. Состав критической точки несмешиваемости, K (% масс): Fe 40; Ni

20; Cu 40; ее температура 1123°C. Температуры моновариантных перитектических реакций в области обсуждаемого равновесия составляют 1094-1123°C. Существование указанной области в системе обуславливает специальные магнитные свойства сплавов Cu-Ni-Fe, а также необходимость использования направленной кристаллизации при получении заготовок для изготовления постоянных магнитов.

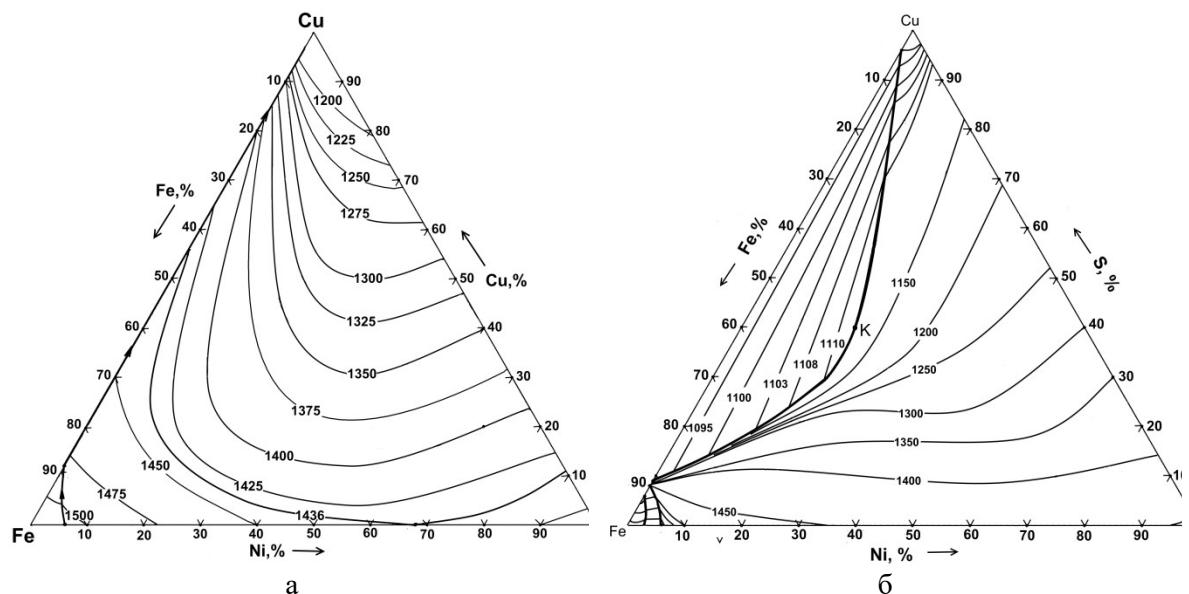


Рисунок 1 Проекции поверхности ликвидуса (а) и солидуса (б)
трехкомпонентной системы Fe-Ni-Cu

На рисунке 2 приведены проекции поверхности ликвидуса (а) и солидуса (б) трехкомпонентной системы Cu-Co-Fe. На поверхности ликвидуса доминирует область первичной кристаллизации $\gamma(\text{Fe},\text{Co})$ -фазы. Обогащенная железом область отвечает первичной кристаллизации $\alpha(\text{Fe})$ -фазы и ограничена линией моновариантного превращения, характеризующего структурный переход железа из одной модификации в другую: 1501-1499°C: $\text{L} + \delta(\text{Fe}) \leftrightarrow \gamma(\text{Fe})$.

При достижении температуры солидуса значительная область составов кристаллизуется по перитектической реакции: 1112 - 1094°C: $\text{L} + \gamma(\text{Fe},\text{Co}) \leftrightarrow (\text{Cu})$. Для установления границы области твердофазного расслаивания составы, обозначенные латинскими буквами а, б, с, д, анализировались с использованием РЭМ-PCMA.

Таким образом, при проведении настоящего исследования построены проекции ликвидуса и солидуса трехкомпонентных систем Fe-Ni-Co, Ni-Co-Cu, Cu-Ni-Fe и Cu-Co-Fe, определены границы областей твердофазного расслаивания, положение конод и критической точки несмешиваемости. Полученные результаты являются исходными данными для исследования топологии фазовой диаграммы четырехкомпонентной системы Fe-Ni-Co-Cu.

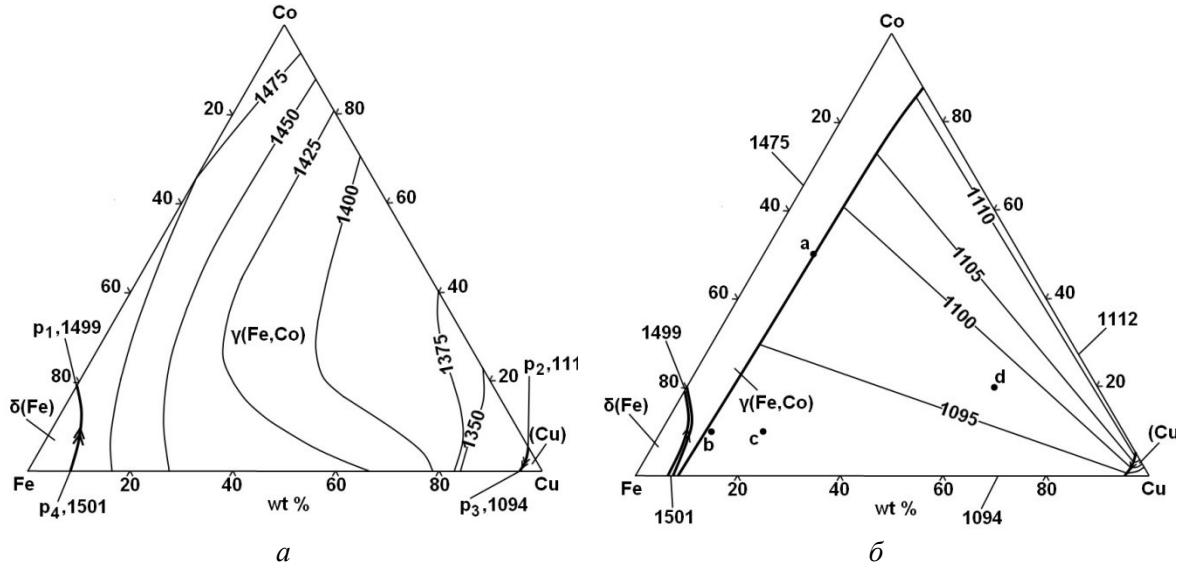


Рисунок 2 Проекции поверхности ликвидуса (а) и солидуса (б)
трехкомпонентной системы Fe-Cu-Co

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 16-03-00987).

1. Кубашевски О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа: Пер. с англ./ Под ред. Л.А. Петровой. М.: Металлургия, 1985. 184 с.
2. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. / О.А. Банных, П.Б. Будберг, С.П. Алисова и др. М.: Металлургия, 1986. 440 с.
3. Эллиот Р.П. Структуры двойных сплавов. Первое дополнение, Т. 1 // Москва.: Металлургия. 1970 г.
4. Massalski T.B. Binary Alloy Phase Diagrams, American Society for Metals. Ohio: Metals Park, 1986, 1987. V. 1, 2. 2224 p.
5. Moser Z., W.Zakulski. Thermodynamic investigations of solid Cu-Ni and Fe-Ni alloys and calculation of the solid state miscibility gap in the Cu-Fe-Ni system // Calphad. 1985. vol.9. № 3. P.257-269.
6. Hack K., Spencer P. Calculation of the fcc/liquid phase equilibria in the Fe-Cu-Ni system // Calphad. 1985. vol.9. № 2. P.191-19.
7. Комков А.А., Ладыго Е.А., Быстров В.П. Термодинамический анализ процесса восстановительного обеднения шлаков, богатых по меди и никелю // Известия Вузов. Цветная металлургия. 2002. № 4. С. 7-14.
8. Turchanin M., Velikanova T. (Ed.) Landolt-Börnstein. Numerical data and functional relationships in science and technology, Group IV: New Series, Physical chemistry, vol. 11, Ternary alloy systems. Phase diagrams, crystallographic and thermodynamic data, Berlin: Springer-Verlag, 2008.
9. Palumbo, M., Curiotto, S., Battezzati, L., "Thermodynamic Analysis of the Stable and Metastable Co-Cu and Co-Cu-Fe Phase Diagrams", Calphad, 30(2), 171–178 (2006)
10. Bein S., Colinet C., Durand-Charre M. CVM calculated of the ternary system Co-Cu-Fe // J. of Alloys and Compounds, 313, 2000, pp. 133-143
11. Bamberger M., Munitz A., Kaufman L., Abbaschian R. Evaluation the stable and metastable Cu-Co-Fe phase diagrams // Calphad, Vol. 26, No. 3, 2002, pp. 375-384
12. Kim D.I., Abbaschian R. The metastable liquid miscibility gap in Cu-Co-Fe alloys // J. Phase Equilib., Vol. 21, No. 1, 2000, pp. 25-31.

**TROFIMOV E.A. THE STUDY OF PHASE EQUILIBRIA IN THE FERRITE
CONTAINING OXIDE SYSTEMS**

Vinnik D.A., Trofimov E.A., Chernuha A.S., Zhrebtssov D.A., Zhivulin V.E.
Russia, Chelyabinsk, South Ural State University, tea7510@gmail.com

As part of our ongoing work the experimental and theoretical study of phase equilibria in oxide systems containing ferrite was executed. Differential thermal analysis, EDX and X-ray studies of samples obtained from melts of different compositions at different temperatures provided new experimental data on the equilibrium phase composition of a number of binary and ternary oxide systems for those areas of their compositions and temperatures, which are not well clear. Using the results there were calculated coordinates of the phase equilibrium lines on diagrams: BaO–Fe₂O₃, BaO–FeO, Fe₂O₃–Na₂O, BaO–PbO, Fe₂O₃–PbO, BaO–Fe₂O₃–Na₂O, BaO–Fe₂O₃–PbO and others.

**ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ, РЕАЛИЗУЮЩИХСЯ В ОКСИДНЫХ
СИСТЕМАХ, ВКЛЮЧАЮЩИХ ФЕРРИТЫ**

Винник Д.А., Трофимов Е.А., Чернуха А.С., Жеребцов Д.А., Живулин В.Е.

Российская Федерация, Челябинск, Южно-Уральский государственный университет,

tea7510@gmail.com

В рамках проводимых работ по экспериментальному и теоретическому исследованию фазовых равновесий в оксидных системах, включающих ферриты, методами дифференциального термического анализа, рентгеноспектрального и рентгенофазового исследования закалённых образцов, отобранных из расплавов различных составов при различных температурах, получены новые экспериментальные данные о равновесных фазовых составах в двойных и тройных оксидных системах для тех их областей составов и температур, которые изучены недостаточно. Используя полученные результаты, рассчитаны координаты линий фазовых равновесий для фазовых диаграмм систем BaO–Fe₂O₃, BaO–FeO, Fe₂O₃–Na₂O, BaO–PbO, Fe₂O₃–PbO, BaO–Fe₂O₃–Na₂O, BaO–Fe₂O₃–PbO и др.

Интерес к оксидным системам, включающим ферриты различных металлов (в частности, гексаферриты бария, стронция, свинца), связан, помимо прочего, с тем, что они являются основой технологии получения из оксидных расплавов магнитных материалов, перспективных с точки зрения науки и промышленных приложений. В настоящее время такие ферриты востребованы в следующих отраслях: информационно-телекоммуникационные системы (связь наземная и космическая, радиолокация, радионавигация); разработка новой электронной компонентной базы для миллиметрового и тера герцового диапазонов; разработка устройств радиофотоники; элементы приборов общего и специального назначения для СВЧ, миллиметрового и тера герцового диапазонов (фильтры, фазовращатели, вентили, генераторы, шумоподавители и др.); устройства магнитной записи и хранения информации и др.

Применение оксидов-растворителей при выращивании кристаллов гексаферритов из оксидного расплава дает возможность снизить температуру процесса выращивания до 1300-1400°C, что упрощает условия проведения процесса, а также позволяет получать инконгруэнтно распадающиеся соединения.

При этом многокомпонентные оксидные системы вида MeO–Fe₂O₃–R_nO–..., которые лежат в основе этой технологии, слабо изучены и включают в себя малоисследованные

фазовые равновесия, изучение которых представляет и самостоятельный научный интерес, и практическую ценность.

Недостаток имеющейся к настоящему времени информации по интересующим нас системам, диктует необходимость определения и уточнения значений ряда модельных параметров, необходимых для расчёта фазовых диаграмм, что вызвало необходимость проведения экспериментальных работ по изучению фазовых равновесий в исследуемых системах.

Экспериментальное изучение проводили методами дифференциального термического анализа, методами рентгеноспектрального и рентгенофазового исследования закалённых образцов, отобранных из расплавов различных составов при различных температурах.

Часть экспериментов проводили на высокотемпературном оборудовании для роста кристаллов (на воздухе и/или в инертной атмосфере), которое позволяет вести процесс при температурах до 1300°C (фехральевый нагреватель), до 1500°C (нагреватель из SiC), до 2200°C (вольфрамовый нагреватель). Данное оборудование хорошо зарекомендовало себя при выращивании монокристаллов модифицированным методом Чохральского, а также методом спонтанной кристаллизации. Эксперименты включали в себя подготовку расплава заданного состава, его плавление в печи, отбор пробы с последующей ее закалкой. Для реализации последнего этапа задействовано устройство вращения/вытягивания кристалла, что позволило отбирать пробы в одинаковых условиях (времени обмакивания платинового стержня и скорости его перемещения).

После закалки образцы исследовали на растровом электронном микроскопе Jeol JSM7001F с энергодисперсионным рентгенофлуоресцентным спектрометром Oxford INCA X-max (для исследования однородности образца и его химического состава); для высокоточного исследования элементного состава применяли атомно-эмиссионной спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Perkin-Elmer Optima 2100 DV.

Помимо таких экспериментов, температуру плавления оксидных образцов определяли двумя методами. Для исследования малолетучих систем применяли дериватограф MOM Q-1500 Paulik-Paulik-Erdey. Методом дифференциального термического анализа исследовали тепловые эффекты в диапазоне температур от 20 до 1500°C. Исследование температуры плавления образцов систем, содержащих оксид свинца, проводили в диапазоне температур до 1400°C с помощью печи сопротивления с прецизионной градуированной термопарой и карбидокремниевыми нагревателями. В процессе исследования фиксировалась температура, при которой происходило расплавление образца, помещённого в рабочий объем печи.

Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ образцов проводили на порошковом дифрактометре Rigaku Ultima IV.

Анализ собственных и литературных экспериментальных данных позволил сформировать базу согласованных термодинамических данных, позволяющую адекватно описывать фазовые равновесия в изученных системах. Используя полученные результаты, рассчитаны координаты линий фазовых равновесий для фазовых диаграмм систем BaO–Fe₂O₃, BaO–FeO, Fe₂O₃–Na₂O, BaO–PbO, Fe₂O₃–PbO, BaO–Fe₂O₃–Na₂O, BaO–Fe₂O₃–PbO и др. В процессе расчёта использованы возможности программного пакета «FactSage» производства «Thermafct» (Канада) и «GTT Technologies» (Германия). Рассчитанные в процессе работы фазовые диаграммы представлены как в виде Т–х диаграмм, так и в форме поверхностей ликвидуса, связывающих состав оксидного расплава с составом равновесных твёрдых оксидных фаз.

Для отражения качества получаемых в процессе работы результатов на рисунках представлены примеры рассчитанных диаграмм. Результаты расчёта сопоставлены с литературными и собственными экспериментальными данными.

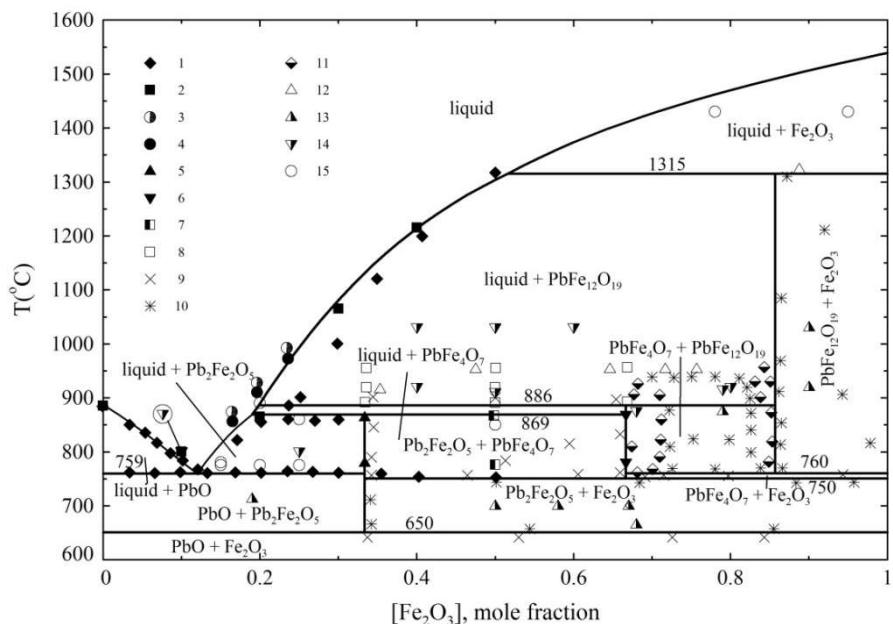


Рисунок 1. Фазовая диаграмма системы Fe_2O_3 - PbO с нанесёнными результатами некоторых экспериментов, описанных в литературе, а также собственными экспериментальными данными

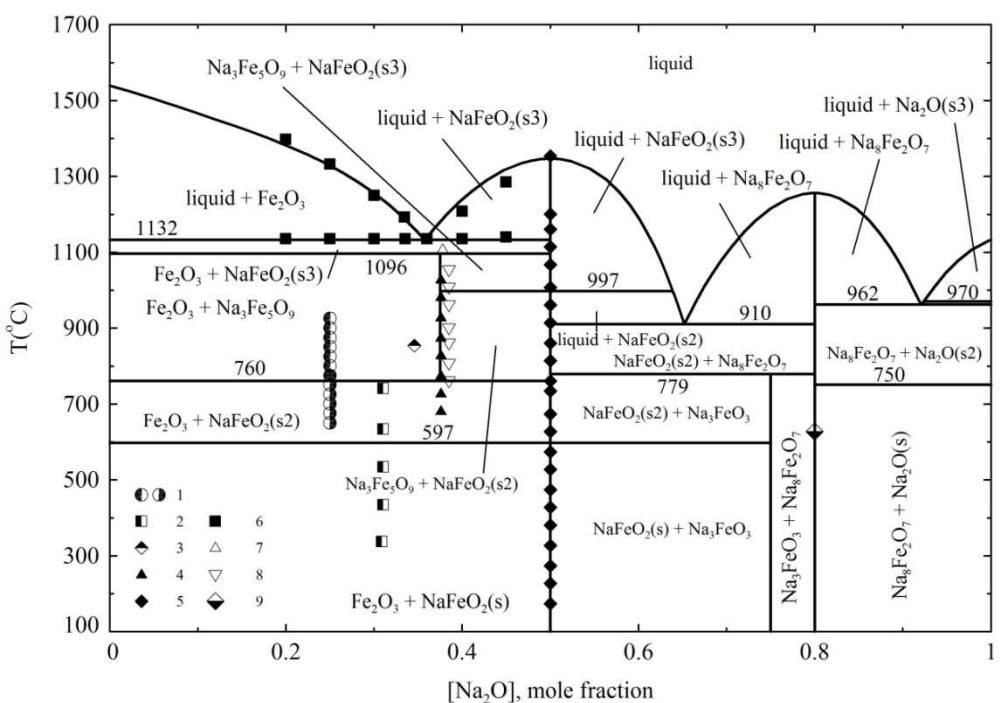


Рисунок 2. Фазовая диаграмма системы Fe_2O_3 - Na_2O с нанесёнными результатами некоторых экспериментов, описанных в литературе

Результаты работы будут использованы для последующего анализа более сложных систем и выработки рекомендаций по совершенствованию процесса выращивания кристаллов гексаферритов из оксидного расплава.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-08-01043_a.

TSVETOV N.S. APPLICATION OF THE THERMOCHEMICAL DATA FOR THE VAPOR-LIQUID EQUILIBRIUM CALCULATIONS FOR THE SYSTEMS CONTAINING N-PROPANOL, ACETIC ACID, N-PROPYL ACETATE AND WATER

Tsvetov N.S., Letyanina I.A., Pervukhin O.K., Toikka A.M.

Russian Federation, St. Petersburg, St. Petersburg State University, nikita.tsvetov@spbu.ru

The paper presents the results of vapor-liquid equilibrium calculations for the systems containing n-propanol, acetic acid, n-propyl acetate and water, applying an excess enthalpies data obtained using Calvet Calorimeter C80 (Setaram). The partial molar heat of vaporization of the components in the mixtures are obtained. The problems of fundamental approaches to the calculations associated with the use of the first Vrevskiy law, and methods based on NRTL and UNIFAC models are considered.

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ДАННЫХ ДЛЯ РАСЧЕТОВ РАВНОВЕСИЙ ЖИДКОСТЬ-ПАР В СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ Н-ПРОПАНОЛ, УКСУСНУЮ КИСЛОТЫ, Н-ПРОПИЛАЦЕТАТ И ВОДУ

Цветов Н.С., Летянина И.А., Первухин О.К., Тойкка А.М.

Россия, Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский государственный университет,
nikita.tsvetov@spbu.ru

В работе приведены результаты расчетов равновесия жидкость-пар в системах, содержащих н-пропанол, уксусную кислоту, н-пропилацетат и воду с применением данных об избыточных энталпиях, полученных с использованием калориметра кальве C80 (Setaram). Рассчитаны парциальные молярные теплоты испарения компонентов в смесях. Рассмотрены вопросы применения фундаментальных подходов к расчетам, связанные с использованием первого закона Вревского, и методов, основанных на моделях NRTL и UNIFAC.

Исследование гетерогенных систем с химическим взаимодействием компонентов включает широкий круг актуальных проблем развития общей физико-химической теории, связанных как с экспериментальным изучением фазовых и химических процессов, фазовых и химических равновесий, кинетики неравновесных химических реакций, так и с различными аспектами термодинамико-кинетического анализа совмещенных реакционно-массообменных процессов. Широко известна актуальность этих результатов для организации технологических процессов реакционной ректификации и экстракции. Термохимические данные, как известно, дают возможность распространить результаты, полученные для конкретной температуры, на широкий температурный диапазон: это не только позволяет получить более полную термодинамическую информацию, но и представляется необходимым для организации технологических процессов.

Избыточные энталпии могут быть использованы непосредственно для оценки влияния температуры на взаимную растворимость жидкостей в расслаивающихся бинарных смесях, на составы пара и азеотропов, относительную летучесть жидкостей. Для

описания равновесий жидкость-пар используют парциальные молярные теплоты испарения компонентов раствора (или их разности)

$$L_i = L_i^\circ - H_i \quad (1)$$

$$L_1 - L_2 = (L_1^\circ - L_2^\circ) - (H_1 - H_2). \quad (2)$$

Из-за недостатка данных о парциальных молярных теплотах испарения во многих работах (если не в большинстве) исследователи в своих расчетах заменяют парциальные молярные энталпии компонентов на теплоты испарения чистых компонентов. В ряде случаев подобное допущение не приводит к значительным ошибкам, но в целом точность и корректность подобной замены зависит от свойств конкретной системы, формы зависимости и рассматриваемой области концентраций. В большинстве же случаев именно сведения о теплотах смешения в растворе позволяют распространить данные, полученные для одной температуры на достаточно широкий температурный диапазон. Подобного рода расчеты, в первую очередь, связаны с уравнениями законов Бревского, в формах, выведенных А.В. Сторонкиным, и позволяющих определять температурное смещение параметров равновесия жидкость-пар.

Экспериментальные данные об избыточных энталпиях бинарных систем были получены с использованием калориметра Кальве C80 (Setaram) при температуре 313.15 К. Использованные в работе реагенты были предварительно очищены на ректификационной колонне. Чистота реагентов проверялась хроматографически (Газовый хроматомасс-спектрометр GCMS-QP2010Ultra, Shimadzu), а также рефрактометрически (рефрактометр PTR 46X, Index Instruments).

На основании полученных экспериментальных и литературных данных об избыточных энталпиях бинарных систем, рассчитаны парциальные молярные теплоты испарения бинарных смесей н-пропанол + уксусная кислота, н-пропанол + н-пропилацетат, н-пропанол + вода, уксусная кислота + н-пропилацетат и уксусная кислота + вода при 313.15 К.

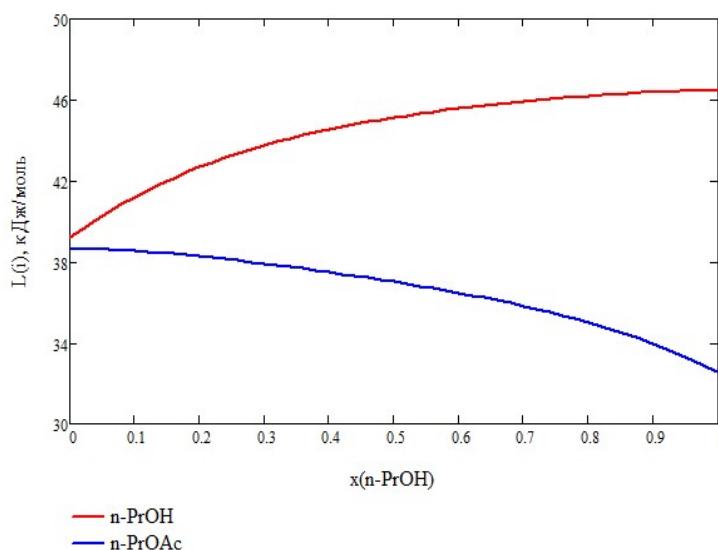


Рисунок 1. Парциальные молярные теплоты испарения компонентов смеси *n*-пропанол + *n*-пропилацетат

Исходя из известных наборов данных о составе жидкости и пара при 313.15 К в указанных системах, было рассчитано смещение равновесия жидкость-пар при изменении температуры.

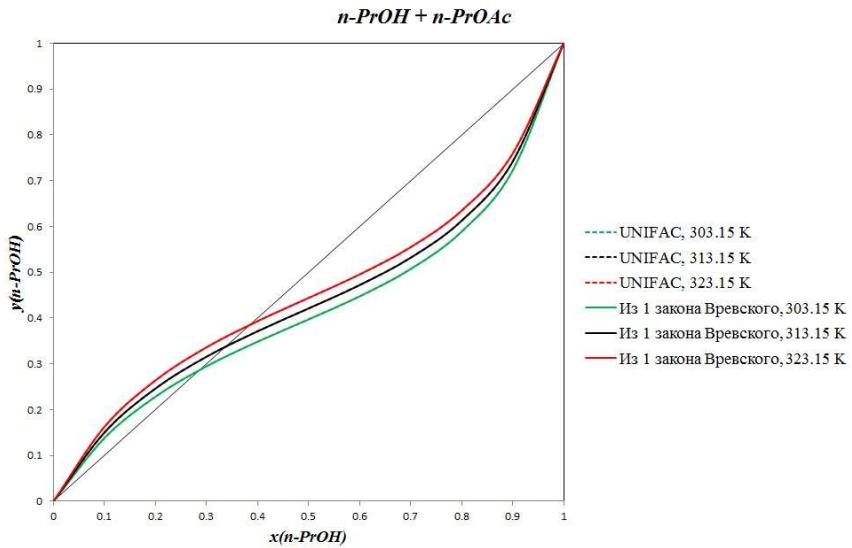


Рисунок 2. Расчет равновесия жидкость-пар в системе *n*-пропанол + *n*-пропилацетат

Кроме того, проведено сравнение экспериментальных данных и результатов расчетов равновесия жидкость-пар с использованием моделей NRTL и UNIFAC. Показано, что в целом расчеты в соответствии с первым законом Бревского лучше описывают равновесия жидкость-пар.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (15-03-02131).

Использовано оборудование Ресурсных Центров «Термогравиметрические и калориметрические методы исследований» и «Методы анализа вещества» Научного Парка СПбГУ.

YAZHENSKIHK E. EXPERIMENTAL STUDIES AND THERMODYNAMIC MODELLING OF THE SYSTEMS ALK₂O-P₂O₅ (ALK=NA, K)

Yazhenskikh E.¹, Kobertz D.¹, Armatys K.¹, Dönecke K.¹, Hack K.², Jantzen T.², Müller M.¹

¹ Germany, D-52425 Jülich, Forschungszentrum Jülich GmbH, IEK-2,
e.yazhenskikh@fz-juelich.de

² Germany, D-52134 Herzogenrath, GTT-Technologies

Differential Thermal Analysis (DTA) with simultaneous Thermal Gravimetry (TG) and X-ray diffraction has been used to determine phase diagram relevant equilibria in alkali phosphate systems. The heat capacity of the pure substances has been determined using Differential Scanning Calorimetry (DSC). These data along with the experimental information from the literature have been used for critical assessment and optimization of thermodynamic parameters for the compounds and liquid phase to obtain a Gibbs energy dataset, which can be used for the calculation and prediction of the phase diagram and the thermodynamic properties.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ ALK₂O-P₂O₅ (ALK=NA, K)

Дифференциально-термический анализ (DTA) с термогравиметрией (TG) и рентгеноструктурный анализ (РФА) для определения фазового состава были применены для построения фазовых диаграмм систем $Alk_2O-P_2O_5$ ($Alk=Na, K$). Теплоемкость стехиометрических щелочных фосфатов была определена с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC). Полученные данные одновременно с литературными были использованы для критического анализа и термодинамического моделирования, в рамках которого были определены соответствующие термодинамические функции для твердых соединений и расплава. Данная термодинамическая база данных может быть использована для расчета и предсказания фазовых равновесий и других термодинамических свойств.

Alkali release and the behaviour of molten fuel ashes (slags) are among the main problems in combustion and gasification of solid fuels such as coal and biomass. The potential of ashes and slags for binding the alkalis is subject to the composition and behaviour of the complex ash system. Thermodynamic properties of complex oxide systems containing high amounts of silica and alumina, alkali-earth and alkali oxides for which the measurements are experimentally difficult can be calculated and predicted by thermodynamic modelling on the basis of reliable experimental data and appropriate Gibbs energy models for various phases.

The slag relevant oxide system $SiO_2-Al_2O_3-Na_2O-K_2O-CaO-MgO-SO_3-FeO_x-MnO_x-MeS_x-CrO_x$ has already been thermodynamically assessed using all available experimental information on phase equilibria and thermodynamic data. Self-consistent thermodynamic datasets have already been deduced covering experimental information on all binary, ternary, and where available quaternary subsystems. Phosphorous oxide is considered to be added into the database as the next important slag component, because phosphates are essential components in biomass ashes and metallurgical slags. The aim of the present work is the development of a database for the binary oxide systems containing phosphorous oxide as well as alkali oxides (Na_2O, K_2O) with the final aim of modelling a complete coal ash (slag) and gas system.

Experimental studies on the alkali-phosphate sub-systems $AlkPO_3-Alk_4P_2O_7$ and $Alk_4P_2O_7-Alk_3PO_4$ ($Alk=Na, K$) have been carried out by using the thermal analysis (DTA/TG, DSC) and X-Ray diffraction. The transition temperatures and phase composition have been determined in the concentration range 50-75 mole percent of Alk_2O . The heat capacity data (c_p) of the pure alkali phosphates have been generated by the DSC method in the solid state from 25°C and below the melting point.

The experimental data on the quasi binary systems and the c_p polynomials of the binary compounds have been used along with the available literature information for the thermodynamic assessments (e.g. phase equilibria, mixing enthalpy, spectroscopic data on the distribution of the associate species, Na_2O activity in the liquid phase).

The Gibbs energy of the liquid phase has been modelled using a non-ideal associate solution approach [1]. Binary phosphate species corresponding to the solid compounds were introduced as components in the liquid phase along with the basic oxides in order to represent the strong short-range ordering in the slag. The corresponding interaction parameters have been added for the accurate description of the mixing properties of the liquid phase.

The molar Gibbs energy of the solution is a three-term expression with contributions of the reference part, the ideal and the excess part as:

$$G_m = \sum_i x_i G_i^\circ + RT \sum_i x_i \ln x_i + \sum_{i < j} \sum_{v=0} L_{ij}^{(v)} (x_i - x_j)^v$$

where x_i is the mole fraction of phase constituent i (including the associate species), G_i° is the molar Gibbs energy of the pure phase constituent and $L_{ij}^{(v)}$ is an interaction coefficient between components i and j , according to the Redlich-Kister polynomial. $L_{ij}^{(v)}$ is temperature dependent according to:

$$L_{ij}^{(v)} = A + B \cdot T$$

The Gibbs energy of the stoichiometric compounds are presented in form of simple $G(T)$ functions taking into account the measured c_p data.

Gibbs energy data of the liquid phase (slag) and binary compounds have been generated to obtain adequate representations of the available experimental data. All calculations and optimizations done in this work were carried out using the FactSage thermochemical software package. The calculated phase diagrams of the systems $K_2O-P_2O_5$ and $Na_2O-P_2O_5$ are presented in Figures 1 and 2, correspondingly, along with the experimental points. The melting behaviour and transition temperatures are calculated with good agreement with our measurements and literature data [2-11].

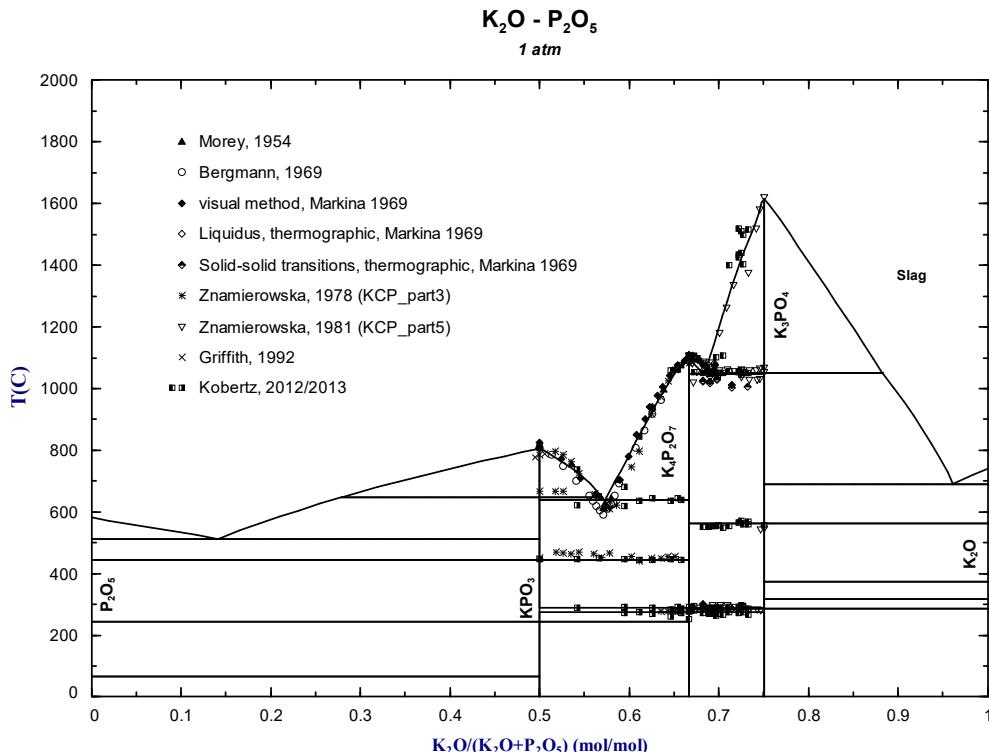


Figure 1. Calculated phase diagram of the system $K_2O-P_2O_5$ compared to experimental data

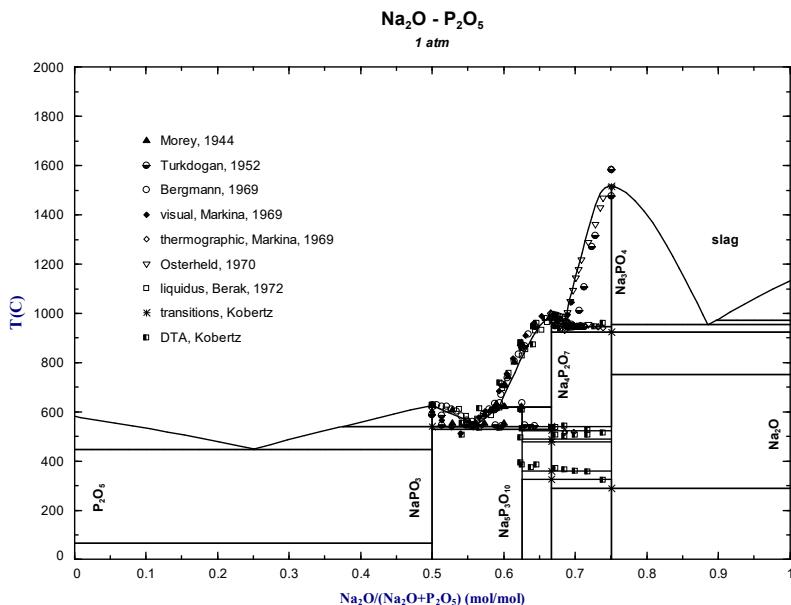


Figure 2. Calculated phase diagram of the system $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ compared to experimental data

- [1] T.M. Besmann, K.E. Spear, Thermodynamic modelling of oxide glasses, *J Am Ceram Soc*, 2002; 85: 2887-94.
- [2] A.G. Bergman, Z.I. Sanzharova, The K II PO_3 , P_2O_7 , SO_4 ternary system, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 1969; 14: 155-6.
- [3] A.G. Bergman, Z.I. Sanzharova, The K II PO_3 , P_2O_7 , SO_4 ternary system, *Russ J Inorg Chem*, 1969; 14: 155-6.
- [4] I.V. Markina, N.K. Voskresenskaya, Fusion in the K , Na II PO_3 , PO_4 reciprocal system, *Russ J Inorg Chem*, 1969; 14: 1188-92.
- [5] T. Znamierowska, Phase equilibria in the system $\text{CaO-K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$. part III: the partial system $\text{CaK}_2\text{P}_2\text{O}_7-\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7-\text{KPO}_3$, *Pol J Chem*, 1978; 52: 1889-95.
- [6] T. Znamierowska, Phase equilibria in the system $\text{CaO-K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$. Part V Partial system $\text{CaO-K}_3\text{PO}_4 - \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, *Roczniki Chemii*, 1979; 55.
- [7] E.J. Griffith, Factors Influencing the chain lengths of inorganic polyphosphates, 1992.
- [8] A.G. Bergman, V.A. Matrosova, The Na II PO_3 , P_2O_7 , SO_4 ternary system, *Russ J Inorg Chem*, 1969; 14: 875-6.
- [9] E.T. Turkdogan, M. Met, W.R. Maddocks, Phase Equilibrium investigation of the $\text{Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ ternary system, *Journal of the Iron and Steel Institute*, 1952.
- [10] R.K. Osterheld, E.W. Bahr, Liquidus diagram for the sodium orthophosphate-sodium pyrophosphate system, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 1970; 1970: 2539-41.
- [11] J. Berak, T. Znamierowska, Phase equilibria in the system $\text{CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$. Part II. The partial system $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2-\text{Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$, *Roczniki Chemii*, 1972; 46: 1697-708.

ZELENINA L.N. THERMODYNAMIC INVESTIGATION OF PHASE EQUILIBRIA IN THE SYSTEMS $LnSe_{2-\delta}$ – $LnSe_{1.5}$ ($Ln = La$ – Nd , Sm , Gd , Dy , Ho)

Zelenina L.N.^{1,2}, Chusova T.P.¹, Isakov A.V.¹, Nazarova A.A.¹,

¹Russia, Novosibirsk, Institute of inorganic chemistry SB RAS

²Russia, Novosibirsk, Novosibirsk State University

zelenina@niic.nsc.ru

Selenium vapor pressure in the process of dissociation of La – Nd , Sm , Gd , Dy , Ho high polyselenides up to one-and-a-half composition has been measured by a static method with quartz membrane-gauge manometers in a wide interval of temperatures. Phase regions in the studied composition intervals consist of discrete compounds whose composition can be described by general formula Ln_nSe_{2n-1} ($n = 3, 4, 5, 7, 8, 10, 20$). The thermodynamic characteristics (Δ_rH_{298} , $\Delta_rS^{\circ}_{298}$) of stepwise dissociation processes were calculated from experimental p_{Se} - T - x dependences. A set of standard thermodynamic functions (Δ_fH_{298} , S°_{298}) was determined for each polyselenide on the base of experiments performed. The information obtained was used for thermodynamic simulation of optimal conditions for $LnSe_x$ single crystal growth processes by transport reaction with iodine.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМАХ $LnSe_{2-\delta}$ – $LnSe_{1.5}$ ($Ln = La$ – Nd , Sm , Gd , Dy , Ho)

Зеленина Л.Н.^{1,2}, Чусова Т.П.¹, Исаков А.В.¹, Назарова А.А.¹

¹Россия, Новосибирск, Институт неорганической химии СО РАН

²Россия, Новосибирск, Новосибирский государственный университет

zelenina@niic.nsc.ru

Статическим методом с мембранными нуль-манометрами в широком интервале температур измерено давление пара селена в процессе диссоциации высших полиселенидов La – Nd , Sm , Gd , Dy , Ho до полуторного состава. Фазовые области в изученных интервалах составов состоят из дискретных соединений, состав которых можно описать общей формулой Ln_nSe_{2n-1} ($n = 3, 4, 5, 7, 8, 10, 20$). Из экспериментальных p_{Se} - T - x зависимостей рассчитаны термодинамические характеристики (Δ_rH_{298} , $\Delta_rS^{\circ}_{298}$) процессов ступенчатой диссоциации. На основе проведенных экспериментов был определен набор стандартных термодинамических функций (Δ_fH_{298} , S°_{298}) изученных полиселенидов. Полученная информация использовалась для проведения термодинамического моделирования оптимальных условий выращивания монокристаллов $LnSe_x$ транспортными реакциями на йоде.

Изучение низкоразмерных соединений с протяженными металл-металл взаимодействиями уже внесло вклад в объяснение таких явлений как сверхпроводимость, электронно-структурные переходы, волны зарядовой плотности, магнитные фазовые переходы и позволило получить материалы с уникальными свойствами. Соединения с низкоразмерными анионными образованиями исследовались не столь интенсивно. К таким соединениям принадлежат полиселениды редкоземельных металлов ($LnSe_{2-\delta}$, $0 < \delta < 0.5$), содержащие слои из атомов селена, который, благодаря своим геометрическим и электронным особенностям, способен реализовать протяженные Se–Se анионные связи в слоях, формируя сверхструктуры. Благодаря квазидвумерной структуре эти соединения проявляют анизотропию физических свойств, и в них также могут возникать интересные физические явления, как это наблюдается в соединениях с катионными кластерами. Экспериментальное изучение этих явлений возможно только на качественных

моноокристаллах, получить которые крайне проблематично без знания термодинамических параметров (p_{Se} , T), определяющих условия их роста.

Цель работы состояла в получении надежных данных по термодинамике процессов фазообразования в системах $LnSe_{2-\delta}-LnSe_{1.5}$ ($Ln = La-Nd, Sm, Gd, Dy, Ho$) и моделировании процессов роста кристаллов промежуточных полиселенидов из этих систем.

Работа выполнена на кристаллах высших полиселенидов $La-Nd, Sm, Gd, Dy, Ho$ с эмпирическим составом $LnSe_2$ ($Ln = La-Nd$), $SmSe_{1.9}$ и $LnSe_{1.875}$ ($Ln = Gd, Dy, Ho$). Давление пара селена измерено методом статической тензиметрии, который незаменим в случае медленно устанавливающихся равновесий, что имело место в настоящем исследовании. Предельные ошибки измерений составляли 1 торр для давления, 0,5 К для температуры и 0,01 формульных единиц для состава твердой фазы. Измерения проведены в широком интервале температур ($600 \leq T, K \leq 1395$), давлений ($1 \leq p, \text{ торр} \leq 760$) и составов твердой фазы ($1,5 \leq x, \text{ ф. е.} \leq 2,0$).

В качестве примера на рисунке 1 приведены экспериментальные данные для системы $DySe_{1.875}-DySe_{1.5}$. Проведено 4 эксперимента с различным отношением массы кристаллов к объему манометра для того, чтобы охватить интервал составов от 1,875 до 1,5. Ступенчатая форма этих данных является доказательством изменения числа фаз в системе, следовательно, точки, лежащие на линиях (рис. 1 а), отмеченных римскими цифрами, относятся к моновариантному трехфазному равновесию между двумя промежуточными полиселенидами и газообразным селеном:

- I. $80DySe_{1.875}(s) = 80DySe_{1.85}(s) + Se_2(g)$
- II. $40DySe_{1.85}(s) = 40DySe_{1.80}(s) + Se_2(g)$
- III. $40DySe_{1.80}(s) = 40DySe_{1.75}(s) + Se_2(g)$
- IV. $25DySe_{1.75}(s) = 25DySe_{1.67}(s) + Se_2(g)$
- V. $11.76DySe_{1.67}(s) = 11.76DySe_{1.50}(s) + Se_2(g)$.

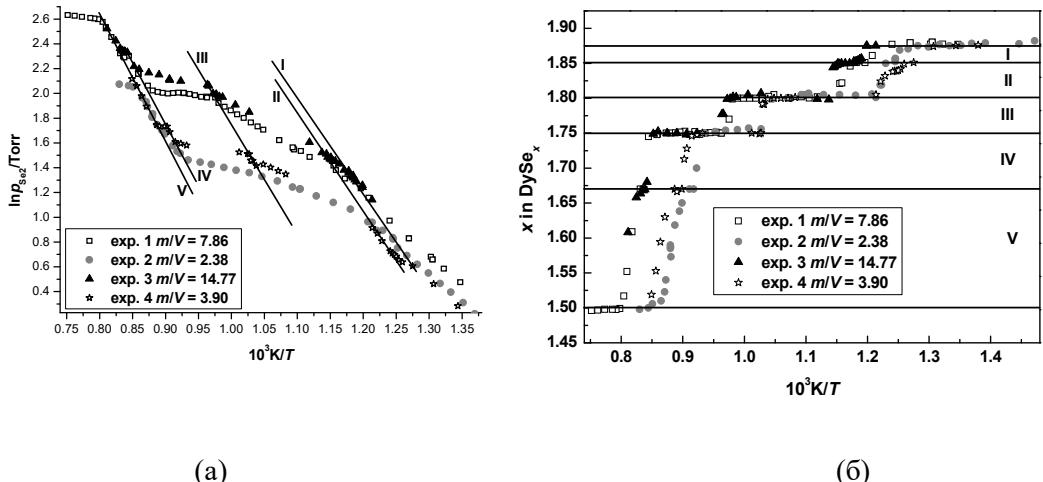


Рис. 1. Температурная зависимость давления пара Se_2 (а) и состава твердой фазы (б) для процесса диссоциации $DySe_x$ в координатах $\lg p = f(1/T)$ и $x = f(1/T)$.

В результате проделанной работы определены области гомогенности промежуточных фаз и их составы, получены термодинамические характеристики процессов диссоциации полиселенидов и рассчитаны их стандартные термодинамические функции ($\Delta_f H_{298}, S^{\circ}_{298}, \Delta_f G^{\circ}_{298}$). Состав промежуточных фаз в системах описывается общей

формулой Ln_nSe_{2n-1} ($n = 3, 4, 5, 7, 8, 10, 20$), большинство из этих составов были обнаружены впервые в наших исследованиях [1-4].

На основе полученных данных проведено термодинамическое моделирование условий выращивания монокристаллов $LnSe_x$ транспортными реакциями на йоде. Расчет равновесия основан на минимизации общей энергии Гиббса исследуемой системы. В результате расчета получены температурные интервалы существования промежуточных фаз без примеси других конденсированных фаз в зависимости от атомных концентраций йода, селена и редкоземельного металла.

Рассчитанные условия синтеза были воспроизведены в закрытых кварцевых реакторах и получены кристаллы промежуточных полиселенидов празеодима, гадолиния и диспрозия.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 14-03-00619-а).

1. Chusova T.P., Zelenina L.N., Vasilyeva I.G., Graf C., Doert Th. // J. Alloys Comp. 452 (2008) 94-98.
2. Zelenina L.N., Chusova T.P., Vasilyeva I.G. // J. Therm. Anal. and Calor. 101 (2010) 59-62.
3. Zelenina L.N., Chusova T.P., Vasilyeva I.G.// J. Chem. Therm. 57 (2013) 101-107.
4. Zelenina L.N., Chusova T.P., Vasilyeva I.G.// J. Chem. Therm. 90 (2015) 122-128.

POSTER PRESENTATIONS

ASADOV S.M. PHASE EQUILIBRIA AND PHYSICAL-TECHNICAL PROPERTIES OF GALLIUM SULPHIDE-BASED CRYSTALS

Asadov S. M.¹, Mustafaeva S.N.², Mammadov A.N.¹

¹Institute of Catalysis and Inorganic, ANAS, pr. H. Javid 113, Baku, AZ1143, Azerbaijan
e-mail: salim7777@gmail.com

²Institute of Physics, ANAS, pr. H. Javid 113, Baku, AZ1143, Azerbaijan 131.
e-mail: solmust@gmail.com

Phase diagram calculation for GaS-GaSe system was made and physical-technical properties of galliumsulphide-based crystals (dielectric parameters and electrical conductivity) were studied. Effect of electron irradiation on physical properties of GaS single crystals has been investigated

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДА ГАЛЛИЯ

Асадов С.М.¹, Мустафаева С.Н.², Мамедов А.Н.¹

¹Институт катализа и неорганической химии НАНА,
AZ1143. Азербайджан, Баку, пр. Г. Джавида 113
e-mail: salim7777@gmail.com

²Институт физики НАНА, AZ1143. Азербайджан, Баку, пр. Г. Джавида 131
e-mail: solmust@gmail.com

Проведен расчет фазовой диаграммы GaS-GaSe и изучены физические свойства (диэлектрические параметры и электропроводность) кристаллов на основе моносульфида галлия. Изучено влияние электронного облучения на физические свойства монокристаллов GaS.

Interest in layered chalcogenide semiconductor materials and solid solutions is not fading in recent years [1]. The aim of this work is calculation of GaS-GaSe phase diagram and study of applied physical properties (dielectric properties and electrical conductivity) of GaS-based single crystals.

Phase equilibrium diagram for GaS-GaSe system was studied by various authors using methods of physicochemical analysis. Calculated and refined by us corresponding phase diagram for GaS-GaSe is shown in Figure.

Phase equilibrium diagram for GaS-GaSe is a type characterized by minimum and presence of unlimited mutual solubility (α) in the system, which is associated with affinity of source components.

Calculation of temperature dependence of the Gibbs free energy for mixing of $(\text{GaS})_{1-x}(\text{GaSe})_x$ $f(T,x)$ solid solutions was made in the range of 300-1200 K within the framework of modified model for non-molecular solutions [1]. The resulting equation for this system is:

$$\Delta G_T^0(\text{mixing}) = (4000 - 3000x^2)x(1 - x) + 19.15T[xlg(x) + (1 - x)lg(1 - x)]$$

The investigated $(\text{GaS})_{1-x}(\text{GaSe})_x$ solid solutions were single phase. This is consistent with thermodynamic calculations of the free energy for mixing of $(\text{GaS})_{1-x}(\text{GaSe})_x$ solid solutions. The

curves have no inflection points and are convex with respect to compositions' axis in the direction of negative values over the entire concentration range.

Physical properties of GaS single crystals have been studied in this work. It was established that the variable-range-hopping mechanism of dc-conductivity takes place in GaS single crystals at low temperatures (140–238 K). The parameters of localized states in the forbidden gap of studied crystals have been evaluated at various doses of electron irradiation ($2 \cdot 10^{12}$ – 10^{13} e/cm²) with energy 4 MeV.

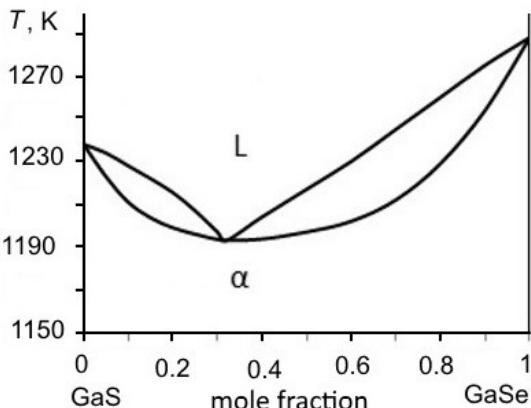


Figure. Phase diagram for GaS-GaSe system.

The parameters of localized states obtained from dc-electrical measurements on GaS single crystals before and after electron irradiation are listed in the table.

electron irradiation dose, e/cm ²	T_0 , K	N_F , eV ⁻¹ ·cm ⁻³	R_a , Å	ΔW , eV	$\Delta \varepsilon$, eV
0	$1.1 \cdot 10^6$	$6.2 \cdot 10^{19}$	46	0.08	0.07
$2 \cdot 10^{12}$	$1.8 \cdot 10^6$	$3.8 \cdot 10^{19}$	52	0.09	0.08
10^{13}	$2.1 \cdot 10^6$	$3.3 \cdot 10^{19}$	53	0.10	0.09

1. M.M. Asadov, S.N. Mustafaeva, A.N. Mammadov, et al. *Inorganic Materials*. 2015. V. 51. № 8. P. 772-778.

BELOVA E.V. PHASE DIAGRAM OF THE WATER - ZINC METHANESULFONATE SYSTEM

Belova E.V., Dzuban A.V., Uspenskaya I.A.

Russian Federation, Moscow, Lomonosov Moscow State University, catrine2@mail.ru

Stability parameters of pure zinc methanesulfonate (288.9 ± 0.2 °C and 34.1 ± 0.3 kJ/mole), ice freezing point depression and eutectic temperature (-9.6 ± 0.2 °C) in H_2O – $Zn(CH_3SO_3)_2$ system were determined by DSC method. Formation of previously unknown crystallohydrate $Zn(CH_3SO_3)_2 \cdot 8H_2O$ ($T_m = 25.5 \pm 0.3$ °C) was revealed. Salt solubility was measured in the temperature range -5 to 60 °C. The phase diagram was assessed using Pitzer-Simonson-Clegg model for liquid phase.

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ ВОДА - МЕТАНСУЛЬФОНАТ ЦИНКА

Белова Е.В., Дзубан А.В., Успенская И.А.

Россия, Москва, Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
catrine2@mail.ru

Методом ДСК измерены параметры плавления чистого метансульфоната цинка (288.9 ± 0.2 °C, 34.1 ± 0.3 кДж/моль) и понижение температуры кристаллизации льда в системе $H_2O - Zn(CH_3SO_3)_2$. Определена температура эвтектики: $-9.6^\circ C \pm 0.2$ °C. В диапазоне температур $-5 - 60$ °C измерена растворимость соли. Обнаружено существование кристаллоидрата состава $Zn(CH_3SO_3)_2 \cdot 8H_2O$ ($T_{nl} = 25.5 \pm 0.3$ °C), ранее не описанного в литературе. Проведён расчет фазовый равновесий в системе с использованием модели Питцера-Симонсона-Клэгга для жидкой фазы.

Zinc methanesulfonate acts as catalyst in some organic reactions [1] and its solutions with cerium methanesulfonate in diluted acids can be applied as an electrolyte in hybrid flow batteries [2, 3].

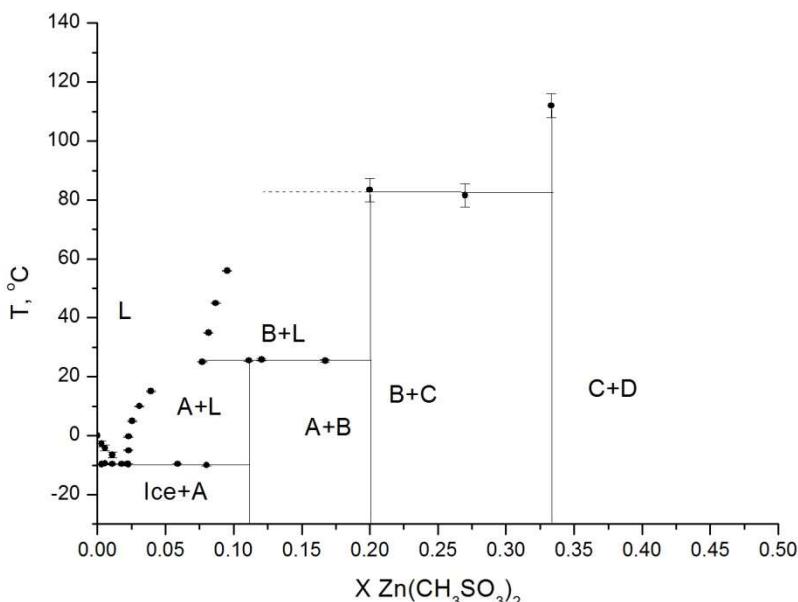


Fig. 1. Experimental phase diagram of the water - zinc methanesulfonate system (A - $Zn(CH_3SO_3)_2 \cdot 8H_2O$, B - $Zn(CH_3SO_3)_2 \cdot 4H_2O$, C - $Zn(CH_3SO_3)_2 \cdot 2H_2O$, D - $Zn(CH_3SO_3)_2$)

Thermal analysis of pure salt and its crystallohydrates was performed on TG 209 F1 Iris (NETZSCH) in the temperature range 30-1000 °C (heating rate 10 K·min⁻¹) on air (flow 20 ml·min⁻¹). Melting parameters of dehydrated zinc methanesulfonate, dehydration temperatures and enthalpies of zinc methanesulfonate hydrates, solidus and some of liquidus temperatures were determined by DSC method on DSC 204 F1 Phoenix (NETZSCH). In the temperature range - 5 to 60 °C isothermal solubility of $Zn(CH_3SO_3)_2$ was measured. Samples were held in water thermostat for 24 hours at each temperature (± 0.2 °C). The concentration of Zn^{2+} ion in liquid phase was determined by the complexometric titration method with 0.0500M EDTA and eriochrome black.

$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ thermal decomposition was studied by several authors [4, 5]. Obtained dehydration temperatures of $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ are in a good agreement with literature data. Charbonnier reported simultaneous melting and decomposition of $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ [4]; authors of [5] provided DSC curve with two peaks in 270-300 °C range before decomposition of the dehydrated salt. We observed similar situation at heating rate 10 K/min, but after thermo cycling a single peak with reproducible parameters ($T_{\text{onset}} = 288.9 \pm 0.2^\circ\text{C}$ and $\Delta H = 34.1 \pm 0.3 \text{ kJ/mole}$) was registered. The same result was when decomposing $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ at heating rate 2 K/min and previously dehydrated at 250°C for 10 hours $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$, so we suggest the second peak appears due to transition of dehydrated $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$ to equilibrium structure.

In the binary system, eutectic temperature is $-9.6 \pm 0.2^\circ\text{C}$, estimated eutectic composition ~ 23.2 wt.% ($x = 0.021$). Existence of $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ precipitating under 25.5°C was revealed. Experimental phase diagram of the water - zinc methanesulfonate system is presented on fig. 1.

The assessment of the water - zinc methanesulfonate phase diagram using Pitzer-Simonson-Clegg model was made. Stability parameters of pure $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_2$, temperatures and heats of dehydration, vapor pressures over aqueous solution of various concentration, solubility data and results of DSC experiments for binary system were used.

This work was financially supported by RFBR (grant № 16-33-0095).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 16-33-0095.

1. M.Wang, Z.-C.Wang, Z.-L. Sun, H.Jiang, Transition Metal Chemistry, 30 (2005), 792-796
2. P.K. Leung, C. Ponce-de-León, , C.T.J. Low, A.A. Shah, F.C. Walsh, J. Power Sources, 196 (2011), 5174-5185
3. G.Nikiforidis, W. A. Daoud, Electrochim. Acta, 141 (2014), 255-262
4. F.Charbonnier, Thermochim. Acta, 33 (1979) 31-39
5. A.Ramirez, M.L. Gomez, A.Guerrero, Thermochim. Acta, 124 (1988) 9-16

BEZGOMONOVA E.I. ISOCHORIC HEAT CAPACITY AND PHASE DIAGRAM OF WATER-HYDROCARBON MIXTURE OF N-HEXANE+WATER

Bezgomonova E.I., Saidov S.M.

Russian Federation, Mahachkala, H.I. Amirkhanov Institute of Physics, Dagestan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences, bezgomonova_lena@mail.ru

On the adiabatic calorimeter design H.I. Amirkhanov studied the behavior of the isochoric heat capacity of the system n-hexane + water for concentrations: 0.121, 0.166, 0.200, 0.234, 0.256, 0.301 (mole fraction) H_2O . For each composition experiment was made by 3-10 isochors in the temperature range 450-515 K.

ИЗОХОРНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА ВОДНО-УГЛЕВОДОРОДНОЙ СМЕСИ Н-ГЕКСАН+ВОДА

Безгомонова Е.И., Сайдов С.М.

Россия, Махачкала, ФГБУН Институт физики им. Амирханова ДНЦ РАН,
bezgomonova_lena@mail.ru

На адиабатном калориметре конструкции Х.И. Амирханова исследовано поведение изохорной теплоемкости системы н-гексан+вода для концентраций: 0.121, 0.166, 0.200, 0.234, 0.256, 0.301 (мольных долей) H₂O. Для каждого состава эксперимент осуществлен по 3-10 изохорам в интервале температур 450-515 K.

Изохорная теплоемкость C_v является одной из ключевых термодинамических характеристик вещества и может быть использована для точного определения положения границы раздела фаз сложных смесей, таких как н-гексан + вода. Исследования изохорной теплоемкости необходимы при разработке ряда технологических процессов в нефтехимическом производстве, а также с точки зрения теории – для изучения поведения фазовых диаграмм, составления уравнений состояния.

Измерения изохорной теплоемкости бинарной системы н-гексан+вода проводились на высокотемпературном адиабатном калориметре конструкции Х.И. Амирханова. Калориметр представляет собой сферический сосуд, окруженный сферической оболочкой с зазором между ними в 1.5 мм. Зазор заполняется порошкообразным полупроводником (закисью меди), имеющим большую термоэдс. Это позволяет с высокой точностью ($5 \cdot 10^{-4}$ K) поддерживать изотермичность в адиабатной оболочке (слой закиси меди). Методика измерения изохорной теплоемкости подробно изложена в работе [1].

Для исследований использовался калориметр объемом 432.611 ± 0.05 см³ при атмосферном давлении и температуре 298.15 K. Объем калориметра определен из известных Р, V, Т данных воды с погрешностью 0.13%.

Для исследования использовалась дистиллированная вода двойной перегонки и н-гексан марки «хх». Состав определялся взвешиванием на электронных весах Acculab ATL-620d3 с точностью 0.001 г. Погрешность определения плотности не превышала 0.15 %. Температура определялась малогабаритным образцовыми платиновыми термометром сопротивления ПТС-10 ($R_0 = 10.1146$ Ом; $\alpha = 0.003995$; $\delta = 16493$; $\beta = 0.11$ производства ВНИИФТРИ (свидетельство №148-Г)) с точностью до 0.01 °C. ПТС-10 периодически (раз в год) калибровался в реперных точках.

Смесь тщательно перемешивалась (калориметр постоянно совершил возвратно – вращательные колебания вокруг своей оси с частотой 1Гц).

Погрешность измерения теплоемкости с учетом ошибок отнесения и поправок на нестрогую изохоричность составила 0.5 - 2%.

Измерения начинали из области трехфазного равновесия жидкость-жидкость-пар и продолжали в направлении повышения температуры по изохорам. Как следует из результатов экспериментальных исследований, на температурной зависимости изохорной теплоемкости при всех составах смеси наблюдаются два скачка теплоемкости.

По скачкам теплоемкости были построены фазовые диаграммы в $T-v$ координатах для чистого н-гексана и смесей н-гексана и воды (рис.1). Кривые жидкость-жидкость и жидкость-газ для каждой концентрации пересекаются в одной точке – точке азеотропа [2]. При плотностях, больших плотности азеотропа ($\rho > \rho_a$) вначале происходит фазовый переход жидкость-газ, а затем жидкость-жидкость; при ($\rho < \rho_a$) сначала переход жидкость-жидкость, а затем жидкость-газ. С повышением концентрации воды в системе кривые фазового равновесия жидкость – жидкость реализуются при более высоких температурах и давлениях.

В работе мы рассчитали параметр Кричевского из начальных наклонов (при $x = 0$), (dT_c/dx), (dP_c/dx) критических линий $T_c(x)$ и $P_c(x)$ смеси и значения наклона кривой давления насыщенного пара $(dP_s/dT)_{cxc}^c$ чистого н-гексана в критической точке:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right)_{V_c T_c}^{\infty} = \left(\frac{dP_c}{dx}\right)_{CRL}^c - \left(\frac{dP_s}{dT}\right)_{CXC}^c \left(\frac{dT_c}{dx}\right)_{CRL}^c$$

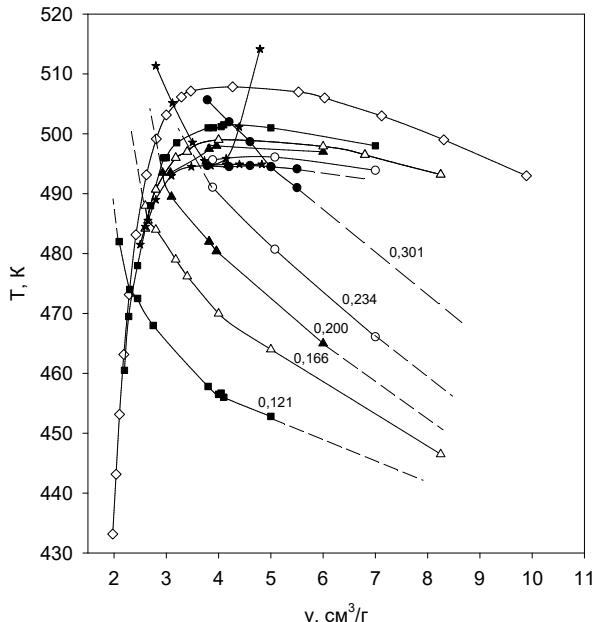


Рисунок 1. Кривые фазового равновесия жидкость – жидкость и жидкость - газ системы вода + н-гексан: \diamond - чистый гексан [3]; ■ – 0.121 мол. доли H_2O ; Δ – 0.166 мол. доли H_2O ; \blacktriangle – 0.200 мол. доли H_2O ; ○ – 0.234 мол. доли H_2O ; * – 0.256 мол. доли H_2O ; ● – 0.301 мол. доли H_2O ; (—) – кривые, построенные по экспериментальным данным; (---) – кривые, полученные экстраполяцией.

Значение параметра Кричевского по нашим $T_c(x)$ данным $(\partial P / \partial x)_{T_c V_c}^{\infty}$ составило (11.715 ± 0.1) МПа. Также были рассчитаны термодинамические свойства (парциальные молярные объем и энталпия при бесконечном разбавлении, коэффициент распределения жидкость-пар, второй перекрестный вириальный коэффициент) и структурные характеристики изучаемой системы (избыточное число молекул растворителя (н-гексана) N_{exc}^{∞} (размер кластера) вокруг молекул растворяемого вещества (воды) в бесконечно разбавленном растворе, прямой и полный корреляционные интегралы [4]).

Полученные в настоящей работе данные изохорной теплоемкости вблизи критических точек для смеси были проанализированы и интерпретированы согласно теории изоморфизма критических явлений в бинарных смесях. Изохорная теплоемкость смеси н-гексан + вода вдоль критической изохоры ведет себя подобно изохорной теплоемкости чистой жидкости (чистого н-гексана) при концентрациях от 0 до $x = 0.256$ воды.

1. Степанов Г.В., Полихрониди Н.Г., Мирская В.А. Методика экспериментального исследования изохорной теплоемкости жидкостей и газов. Методика ГСССД, зарегистрирована ВНИЦ СМВ, № ГСССД МЭ 115-03, 87 (2003).
2. Безгомонова Е.И., Оракова С.М., Степанов Г.В., Шахбанов К.А. Определение линии азеотропа из калорических данных // ЖФХ. 2007. № 12. С. 2150.

3. Амирханов Х.И., Алибеков Б.Г., Вихров Д.И., Мирская В.А. Изохорная теплоемкость и другие калорические свойства углеводородов метанового ряда. Махачкала: Дагнигоиздат, 1981. 254 с.
4. Bezugomonova E.I., Abdulagatov I.M., Stepanov G.V. Experimental Study of the One-, Two-, and Three-Phase Isochoric Heat Capacities of n-Hexane + Water Mixtures near the Lower Critical Line. Part II. Krichevskii Parameter and Thermodynamic and Structural Properties // Journal of Molecular Liquids, 2012. V. 175. P. 12–23.

**GLUKHAN E.N. COMPARATIVE THERMODYNAMIC ANALYSIS OF THE
INFLUENCE OF BIODIESEL AND TRADITIONAL DIESEL FUEL ON
THERMOTROPIC PROPERTIES OF 1,2-DIPALMITOYL -L-
PHOSPHATIDYLCHOLINE**

**Glukhan E.N., Belikov V.A., Kondrat'ev V.B., Eleev J.A., Apanovich A.S.,
Zadorozhnykh A.M.**

Russia, Moscow, State Research Institute of Organic Chemistry and Technology,
dir@gosniiokht.ru

The influence of biodiesel received from rapeseed oil and traditional diesel fuel on thermotropic properties of water dispersion of 1,2-dipalmitoyl-L-phosphatidylcholine had been investigated by the method of differential scanning calorimetry. It has been established that biodiesel decreases the enthalpy of pretransition (deformation of lipid bilayer) at 36°C for 38–57 % and the enthalpy of basic phase transition (turn of hydrocarbonic chains round of C-C bonds) at 4 °C for 9–10 %; but traditional diesel fuel depresses the pretransition and also decreases the temperature of basic phase transition for 4–6°C and it's enthalphy for 16–32 %. Revealed results permit to suppose more gentle character of influence of biodiesel on phospholipid structures of membrane cells in comparison with traditional diesel fuel. That is a supplementary argument for more widespread application of biodiesel especially in regions with unfavorable ecological situation and in especially protected natural territories.

**СРАВНИТЕЛЬНЫЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ БИОДИЗЕЛЯ
И МИНЕРАЛЬНОГО ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА НА ТЕРМОТРОПНЫЕ
СВОЙСТВА 1,2-ДИПАЛЬМИТОИЛ-Л-ФОСФАТИДИЛХОЛИНА**

**Глухан Е.Н., Беликов В.А., Кондратьев В.Б., Елеев Ю.А., Апанович А.С.,
Задорожных А.М.**

Россия, Москва, ФГУП «Государственный научно-исследовательский институт
органической химии и технологии», dir@gosniiokht.ru

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии изучено влияние биодизеля, полученного из рапсового масла, и традиционного дизельного топлива на термотропные свойства водной дисперсии 1,2-дипальмитоил-Л-фосфатидилхолина. В результате проведенного исследования было установлено, что биодизель снижает энталпии предперехода при 36°C (деформация липидного бислоя) и основного перехода при 42°C (поворот углеводородных цепей вокруг С–С связей) на 38–57 % и 9–10 %, соответственно, а традиционное дизельное топливо подавляет предпереход, а также снижает температуру основного фазового перехода на 4–6°C и его энталпию на 16–32 %. Выявленные закономерности позволяют предположить более мягкий характер воздействия биодизеля на фосфолипидные структуры клеточных мембран по сравнению с традиционным дизельным топливом, что является дополнительным аргументом в пользу

более широкого использования биодизеля, особенно в регионах с неблагоприятной экологической обстановкой и на особо охраняемых природных территориях.

Смеси метиловых эфиров жирных кислот в настоящее время все более широко применяются в качестве топлива для дизельных двигателей, получившего название биодизель. Экологические преимущества замены традиционного дизельного топлива биодизелем хорошо известны [1], однако остается открытым вопрос о характере воздействия входящих в состав биодизеля метиловых эфиров жирных кислот на клеточные мембранны животных и человека.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в режиме линейного нагревания изучено влияние биодизеля, полученного из рапсового масла, и дизельного топлива на термотропные свойства водной дисперсии 1,2-дипальмитоил-L-фосфатидилхолина (ДПФХ), входящего в состав клеточных мембран животных и человека. Исследования проводили с помощью сканирующего микрокалориметра DSC III фирмы Setaram для времени контакта фосфолипида с веществом от 4-х часов до 2-х суток. Калориметрические измерения проводили с погрешностями, не превышающими 0,01 градуса для температурных показателей наблюдаемых термопереходов в фосфолипиде и 0,001 Дж для тепловых эффектов (энталпий).

Для приготовления водной дисперсии ДПФХ концентрацией 3–4 мг/мл использовали методику [2], позволяющую формировать в водной среде мультиламеллярные липосомы – бислойные замкнутые структуры фосфолипида.

В отсутствии добавок фазовый переход для водной дисперсии ДПФХ на калориметрической кривой представлен двумя обратимыми термопереходами разной интенсивности [3].

Первый по шкале температур, так называемый предпереход (энталпия $\Delta H_1 \approx 6.8$ Дж/г) с максимумом пика при температуре $T_1 \approx 36^\circ\text{C}$, обусловлен деформацией бимолекулярного слоя липосомы вследствие специфического взаимодействия холинового остатка с окружающим структурированным водным матриксом [3]. За ним следует основной фазовый переход («плавление» липида) с максимумом пика при температуре $T_C = 42.2^\circ\text{C}$ и имеющий энталпию $\Delta H_C \approx 52.4$ Дж/г [3]). Влияние добавок – биодизеля (БД) и минерального дизельного топлива (ДТ) – на характеристики этих переходов представлены в таблице.

В сопоставимых с ДПФХ концентрациях биодизель даже при длительном (до двух суток) их контакте не оказывает заметного влияния на термодинамические характеристики основного фазового перехода, что свидетельствует о неспособности субстрата глубоко проникать в бимолекулярный слой фосфолипида и вызывать там структурные изменения. Его воздействие ограничивается ослаблением связей холинового остатка с водным окружением, которое выразилось в снижении температуры предперехода (T_1) на 1–2 градуса и энталпии (ΔH_1) на 38–40%. С возрастанием концентрации биодизеля вдвое температурный показатель предперехода существенно не изменился, но при этом наблюдалось дальнейшее снижение ΔH_1 , которое достигало 57%. И в этом случае температура основного фазового перехода не изменилась и отмечалось лишь незначительное (не более 9–10%) снижение его энталпии (ΔH_C).

Традиционное дизельное топливо в сопоставимых с биодизелем концентрациях оказывает гораздо более сильное воздействие на ДПФХ, полностью подавляя предпереход и снижая температуру фазового перехода (T_C) на 4–6°C и его энталпию (ΔH_C) на 16–32 %, что указывает на высокую степень гидратации фосфолипида, приводящую к глубокой реструктуризации бимолекулярного слоя. В цитоплазматических и субклеточных мембранных эритроцитов животных и человека доля фосфатидилхолина может достигать

более 50% [3]. Исходя из этого, можно предположить, что в клеточной мембране при ее контакте с дизельным топливом могут происходить глубокие изменения структурно-функционального характера, которые, в конечном итоге, способны вызывать нарушения регуляторных процессов в организме в целом.

Термодинамические характеристики фазового перехода для водной дисперсии ДПФХ в присутствии биодизеля (БД) и дизельного топлива (ДТ)

Концентрации компонентов смеси, мг/мл			Время контакта, час	Предпереход (деформация липидного бислоя)		Основной фазовый переход	
ДПФХ	БД	ДТ		T_1 , °C	ΔH_1 , Дж/г	T_c , °C	ΔH_c , Дж/г
3.20	3.24	0	4	34.4	4.1	42.1	51.8
			24	34.0	4.1	42.0	51.1
			48	34.0	4.2	42.0	51.0
3.96	6.58	0	4	34.9	3.5	42.0	47.8
			24	34.2	2.9	42.0	47.6
			48	35.4	3.4	42.0	47.4
3.32	0	3.29	4	Предпереход отсутствует		37.9	43.8
			24			37.6	41.3
			48			37.5	41.5
3.19	0	6.54	4	Предпереход отсутствует		36.2	39.5
			24			36.0	36.4
			48			36.2	35.4

Для обоих видов топлива был проведен поиск нижних пределов концентраций, способных вызывать по данным ДСК структурные изменения в ДПФХ. Для биодизеля он составил $2,64 \pm 0,05$ мг/мл, тогда как для дизельного топлива пороговая концентрация оказалась в 3–4 раза ниже.

Полученные данные позволяют сделать вывод, что воздействие биодизеля на клеточные мембранны в местах локализации ДПФХ является более щадящим по сравнению с воздействием дизельного топлива. Данный факт является дополнительным убедительным аргументом в пользу более широкого использования биодизеля, особенно в регионах с неблагоприятной экологической обстановкой, на охраняемых природных территориях и водоемах.

[1] Torubarov A.I., Kholstov V.I., Kondrat'ev V.B. et al. Development of Modular Plant for Biodiesel Production from Crude Rapeseed Oil// Proceedings of the 58th Canadian Chemical Engineering Conference, 2008, P. 233.

[2] Джоунс М. Биохимическая термодинамика. М.: Мир, 1982.

[3] Jost P.C., Griffith O.H. Lipid-protein interactions. Vol.1. New York: John Wiley & Sons, 1982.

IBAVOV N.V. EFFECT OF POLAR COMPONENT IN THE N-HEPTANE-WATER SYSTEM ON THE CONFIGURATION OF PHASE DIAGRAM

Mirskaya V.A., Ibavov N.V. Nazarevich D.A.

Russian Federarion, Institute of Physic, Daghestan Science Centre of Russian Academy of Sciences, nabi79@mail.ru

Phase behavior in the hydrocarbon water system was investigated on the base of n-heptane water. The measurements of the isochoric heat capacity and PVT - properties were carried out for several mixtures at constant composition ($x = \text{const}$). Measurements for given composition ($x = \text{const}$) mixture were carried out on 7-12 isochors ($\rho = \text{const}$). Research was carried out using the method of high-temperature adiabatic calorimeter-piezometer on the installation of an automated measurement of the isochoric heat capacity and PVT- properties of liquids.

ВЛИЯНИЕ ПОЛЯРНОГО КОМПОНЕНТА В СИСТЕМЕ Н-ГЕПТАН-ВОДА НА КОНФИГУРАЦИЮ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ

Мирская В.А., Ибавов Н.В., Назаревич Д.А.

Россия, г. Махачкала, Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского научного центра Российской академии наук, nabi79@mail.ru

Фазовое поведение в системе углеводород-вода было исследовано на примере системы $[xH_2O + (1-x)C_7H_{16}]$ (н-гептан вода). Измерения изохорной теплоемкости и PVT - свойств проводили для нескольких смесей постоянного состава ($x=\text{const}$). Для смеси состава ($x=\text{const}$) измерения проводили по 7-12 изохорам ($\rho=\text{const}$). Исследования проводили методикой высокотемпературного адиабатного калориметра пьезометра, на автоматизированной установке по измерению изохорной теплоемкости и PVT- свойств жидкостей.

Н-гептан-вода, сложная система, состоящая из полярного (вода) и неполярного (углеводород) компонентов. В нормальных условиях оба компонента - жидкости, отличающиеся по молекулярным массам, критическим параметрам и почти с одинаковой нормальной температурой кипения.

Такие системы интересны с позиции фундаментальных исследований: развитие теории растворов, влияния примесей полярного компонента на конфигурацию фазовых диаграмм углеводородов. Результаты исследований могут иметь практическое применение при решении задач, связанных с повышением нефтеотдачи и с технологиями углубленной переработки углеводородного сырья, т.к. в природных условиях углеводородные скопления постоянно контактируют с водой.

В настоящее время известно достаточно большое число работ отечественных и зарубежных исследователей, посвященных изучению систем алкан-вода. Большинство исследований были проведены, с использованием методики оптической ячейки высокого давления и пьезометров постоянного объема [1,2]. Данных по изохорной теплоемкости других авторов в литературе не найдено, кроме работ, проводимых в нашей лаборатории. Это говорит о том, что такое важное термодинамическое свойство, как изохорная теплоемкость не изучено. В то же время хорошо известно, что данные об изохорной теплоемкости, как свойство, непосредственно связанное с внутренней энергией, несет информацию не только о термодинамических свойствах изучаемого вещества, но и о конфигурации фазовой поверхности и фазовых диаграмм.

Исследования проведены методикой высокотемпературного адиабатного

калориметра пьезометра [3], на автоматизированной установке по измерению изохорной теплоемкости и *PVT*- свойств жидкостей. Уникальность данной методики заключается в том, что она позволяет проводить исследования термических и калорических свойств в рамках одной измерительной ячейки.

Основным узлом экспериментальной установки является высокотемпературный адиабатный калориметр - пьезометр оригинальной конструкции, обеспечивающей возможность проводить измерения теплоемкости в широком диапазоне параметров – температур, давлений и плотностей. Особенности конструкции калориметра и анализ методики измерения изохорной теплоемкости описаны в наших предыдущих публикациях [4,5], поэтому мы здесь ограничимся описанием погрешностей измеряемых величин. В наших исследованиях был использован калориметр, изготовленный из нержавеющей стали марки 1Х18Н9Т. Начальный объем измерительной ячейки, определенный при комнатной температуре и атмосферном давлении составил $V_0 = 423.57 \text{ см}^3$. Общая погрешность определения объема калориметра с учетом погрешностей определения барической и термической поправок находится в пределах от 0.05% до 0.09% в интервале температур 300 К – 650 К и давлений до 25 МПа. Собственную теплоемкость калориметра (тепловой эквивалент - Q_k) определяли экспериментально, заполняя его веществом, для которого с высокой точностью известны значения теплоемкости. Погрешность определения Q_k в зависимости от области исследования составила 0.5 – 1.0 %. Температуру измеряли специально изготовленным и отградуированным платиновым термометром сопротивления, помещенным внутрь калориметра. Исследуемые образцы смеси приготавливали из н-гептана марки “эталонный” без дополнительной очистки и деаэрированного бидистиллята воды. Необходимое количество компонента взвешивали в пикнометре с погрешностью, не превышающей 0.05 мг, и транспортировали через заправочный капилляр в предварительно вакуумированную измерительную ячейку. Погрешность определения плотности ρ оценивается в 0.1%. После заполнения калориметра исследуемым образцом смеси, его герметизировали с помощью игольчатого вентиля. Погрешность определения теплоемкости находится в пределах 1 – 3 % в зависимости от области исследования.

Измерения изохорной теплоемкости и *PVT* - свойств проведены для нескольких смесей постоянного состава ($x = 0.147, 0.296, 0.420$ м.д.). Для каждой смеси с $x = \text{const}$ измерения проводили по 7-12 изохорам ($\rho = \text{const}$).

В нормальных условиях исследуемая смесь является трехфазной (ж1 - ж2 - г) гетерогенной системой. Измерения температурной зависимости изохорной теплоемкости и давления смеси начинали из области трехфазного состояния в направлении увеличения температуры.

На температурной зависимости изохорной теплоемкости обнаружены два скачка теплоемкости, которые соответствуют фазовым переходам жидкость-жидкость (ж1 – ж2) и жидкость - газ (ж - г) Рис.(1).

Методика эксперимента дает возможность фиксировать температуры фазовых переходов: по скачкам на температурной зависимости изохорной теплоемкости, по изменению наклона кривой температурной зависимости давления в момент фазового перехода, по излулу на термограмме и отклонении системы от адиабатичности.

По определенным, с помощью описанной выше методики, параметрам фазовых переходов были построены фазовые диаграммы $\rho(T)$ Рис.(2), определены параметры фазовых равновесий, и границы расслаивания системы.

Показано, что наличие в н-алкане примеси полярного компонента-воды существенно изменяет параметры фазовой диаграммы углеводорода.

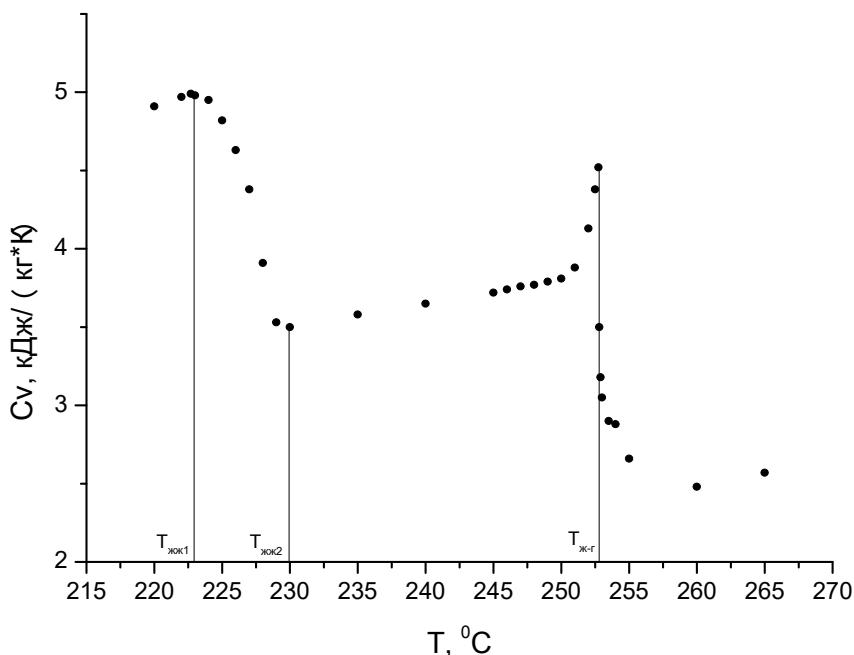


Рисунок 1. Температурная зависимость изохорной теплоемкости для смеси $[x\text{H}_2\text{O} + (1-x)\text{C}_7\text{H}_{16}]$, $x = 0,296$ м.д. по изохоре $\rho = 252,3 \text{ кг}/\text{м}^3$.

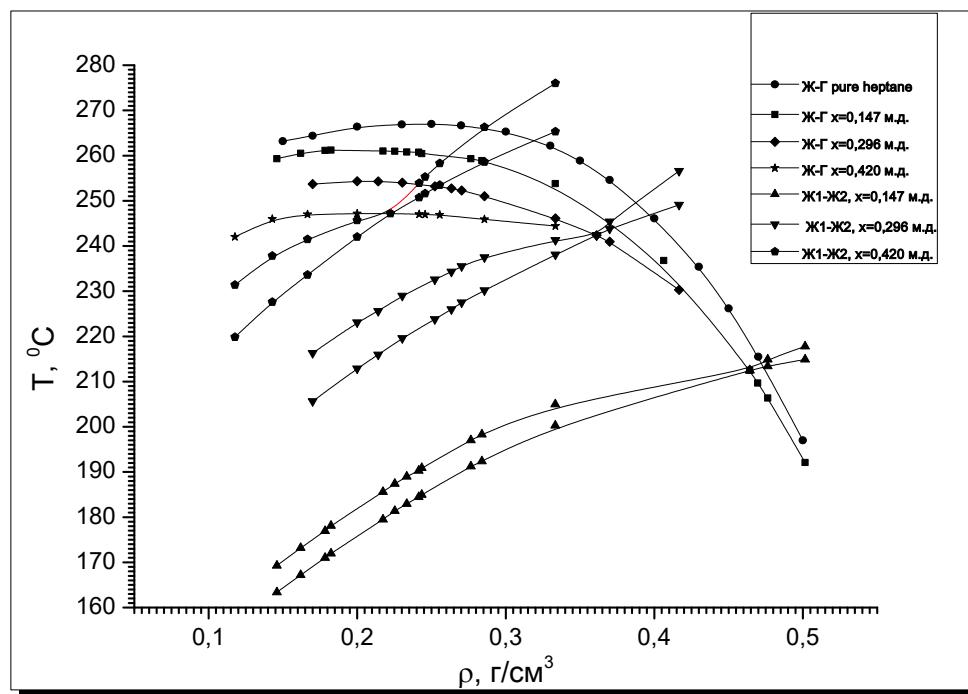


Рисунок 2. $\rho(T)$ диаграмма системы $[x\text{H}_2\text{O} + (1-x)\text{C}_7\text{H}_{16}]$, для составов $x = 0,147, 0,296, 0,420$

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 14-08-00230).

- [1] E. Brunner. Fluid mixtures at high pressures IX. Phase separation and critical phenomena in 23 (n-alkane + water) mixtures. I. Chem. Thermodynamics 1990, 22, 335-353
- [2] С. М. Расулов, С. М. Оракова, И. А. Исаев. Термические свойства и фазовые диаграммы водно-углеводородных систем. ТВТ, 2016, том 54, № 2, с. 223–227
- [3] Г.В. Степанов, Н.Г. Полихрониди, В.А. Мирская. Методика экспериментального исследования изохорной теплоемкости жидкостей и газов// Методика ГСССД, зарегистрирована ВНИЦ СМВ, № ГСССД МЭ 115-03, 2003 г.
- [4] V. A. Mirskaya, N. V. Ibavov, and D. A. Nazarevich. High Temperature, 2015, Vol. 53, No. 5, pp. 658–667. © Pleiades Publishing, Ltd., 2015
- [5] V.A. Mirskaya, D.A. Nazarevich, N.V. Ibavov. High Temperature, 2016, Vol. 54, No. 2, pp. 223–228. © Pleiades Publishing, Ltd., 2016.

ILATOVSKAIA M.O. MEASUREMENTS ACCURACY AT EXPERIMENTAL PHASE DIAGRAM CONSTRUCTION

Ilatovskaia M.O.¹, Lukashova M.V.², Sinyova S.I.¹, Starykh R.V.¹

¹Russia, St. Petersburg, Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University,
aessone64@mail.ru

²Russia, St. Petersburg, TESCAN, LukashovaMV@tescan.ru

The present work shows the evaluation of measurement accuracy for experimental construction of phase diagrams. Measurement accuracy of alloy temperature depended not only on the error of the equipment but also on measurement conditions was shown using experimental research. Mathematical statistics was carried out to estimate the error.

Илатовская М.О. ПОГРЕШНОСТЬ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОМ ПОСТРОЕНИИ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ

Илатовская М.О.¹, Лукашова М.В.², Синёва С.И.¹, Старых Р.В.¹

¹Россия, Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, aessone64@mail.ru; ²Россия, Санкт-Петербург, ООО «Тескан», LukashovaMV@tescan.ru

В настоящей работе показана оценка погрешности измерений при экспериментальном построении фазовых диаграмм. Проведенные эксперименты показали, что точность измерения температуры и состава точки на фазовой диаграмме зависит не только от погрешности используемого оборудования, но в равной мере и от условий измерения. Для оценки погрешности были применены методы математической статистики с проверкой выборки экспериментальных данных на выбросы.

Фазовая диаграмма может быть построена на основании опытных данных для любого вещества и позволяет судить об устойчивости какой-либо одной фазы системы и об устойчивости равновесия между двумя или тремя фазами при заданных условиях. Несмотря на то, что в настороящее время интенсивно развиваются модельные термодинамические подходы для описания многокомпонентных фазовых диаграмм, эксперимент остается методом, который предоставляет первичную информацию. Известно, что различные экспериментальные данные лежат в основе создания компьютерных термодинамических моделей. Поэтому при экспериментальном изучении различных систем необходимо получать сведения, максимально точно описывающие параметры

реальных процессов плавления/кристаллизации вещества, чтобы построенные затем термодинамические модели были как можно точнее.

Обычно данные ДТА в сочетании с результатами ТГА, РЭМ/РСМА, РФА используют для построения диаграмм фазовых равновесий. Само по себе термоаналитическое исследование – сложный многофакторный эксперимент, причем о влиянии некоторых факторов экспериментатор может не и подозревать, а о влиянии других факторов только догадываться. Это приводит к тому, что измеряемые параметры по определению являются случайными величинами с неким распределением вероятностей.

Таким образом, настоящая работа посвящена применению методов математической статистики, что позволяет количественно оценить элемент сомнения, сопутствующий каждому эксперименту, особенно при малом числе опытов. При проведении экспериментального исследования предполагается, что точность измерения температуры зависит не только от основной погрешности термоаналитического оборудования, но в равной степени и от условий измерения. Указанное утверждение справедливо также для экспериментального определения составов проб.

Для проведения серий опытов с целью получения однотипных данных предложены составы трехкомпонентной системы Cu-Co-S (Рис. 1): % масс., 10.9Cu, 61.6Co, 27.5S (10 повторений) и 86.0Cu, 12.0Co, 2.0S (7 повторений). Выбор указанной системы в рамках настоящей работы обусловлен практическим интересом исследования трех- и четырехкомпонентных систем на основе элементов Fe, Ni, Cu, Co и S, что объясняется, в первую очередь, широким спектром их применения в пиromеталлургии тяжелых цветных металлов. Экспериментальные сплавы получены прямым сплавлением исходных компонентов – металлов высокой чистоты и их сульфидов – в индукционной печи. Для определения составов и температур плавления/кристаллизации полученных проб использованы метод химического анализа вещества и дифференциальный термический анализ, соответственно. Полученные экспериментальные данные сведены в Таблицу 1.

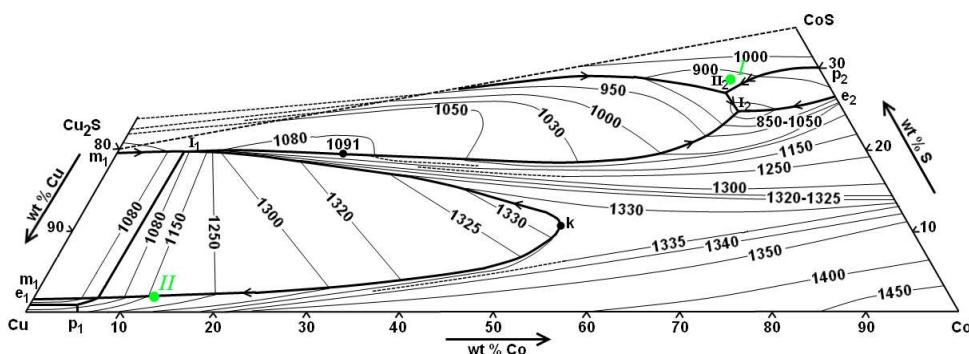


Рисунок 1. Поверхность ликвидуса трехкомпонентной системы Cu-Co-S [1]

Согласно [2], в теории ошибок точность измерений принято характеризовать посредством среднего квадратического отклонения σ случайных ошибок измерений. Для оценки σ при ограниченном количестве экспериментов используют несмещенное выборочное среднее квадратическое отклонение s :

$$s^2 = (\sum n_i (x_i - \bar{x})^2) / (n - 1),$$

где n_i – частота встречаемости признака x_i ; \bar{x} – выборочное среднее; n – количество экспериментов. Например, рассматривая серию измерений содержания меди для Состава I, имеем 10 (n) значений концентраций меди, для которых выборочное среднее \bar{x} равно 10.85,

несмешенное выборочное среднее квадратическое отклонение s равно 0.127 (см. Таблицу 1). Тогда погрешность определения концентрации меди составляет 0.127 масс.%.

Таблица 1. Набор экспериментальных данных

Состав <i>I</i>	Состав, масс.%			Temperatura, °C		Состав <i>II</i>	Состав, масс.%			Temperatura, °C	
	Cu	Co	S	T _{kp}	T _{пл}		Cu	Co	S	T _{kp}	T _{пл}
1	10.9	61.4	27.7	878.7	906.9	1	86.7	11.0	2.3	1063.9	1099.9
2	10.9	61.1	28.0	879.8	909.2	2	85.4	12.5	2.1	1066.0	1101.8
3	11.0	61.7	27.3	880.0	908.5	3	85.0	12.5	2.5	1063.2	1102.0
4	10.8	62.2	27.0	880.6	908.1	4	85.5	12.2	2.3	1063.9	1100.8
5	11.0	61.9	27.1	880.2	907.7	5	85.3	12.8	1.9	1065.4	1103.2
6	10.6	62.3	27.1	880.0	909.6	6	87.4	10.6	2.0	1066.3	1103.5
7	10.8	60.6	28.6	879.7	908.6	7	87.9	10.3	1.8	1063.3	1107.0
8	10.9	63.0	26.1	881.5	910.6	—	—	—	—	—	—
9	10.7	59.7	29.6	876.5	906.0	—	—	—	—	—	—
10	10.9	62.9	26.2	881.7	909.9	—	—	—	—	—	—
Среднее	10.9	61.7	27.5	879.9	908.5	Среднее	86.2	11.7	2.1	1064.6	1102.6
s	0.127	1.024	1.062	1.469	1.402	s	1.151	1.028	0.254	1.298	2.312
r_{max}	1.246	1.359	2.113	1.312	1.571	r_{max}	1.622	1.152	1.590	1.438	2.056
r_{min}	2.076	2.038	1.359	2.417	1.887	r_{min}	1.099	1.453	1.469	1.141	1.262

* Т_{kp} – температура кристаллизации; Т_{пл} – температура плавления

Кроме того, необходимо проверить выборки экспериментальных данных на наличие резко выделяющихся измерений (выбросов), поскольку даже одна грубая ошибка может значительно исказить результаты небольшого ряда измерений. Используем метод [3], подходящий для выборок с небольшим числом измерений ($n \leq 25$). Согласно этому методу, при наличии n значений результатов измерений x_1, x_2, \dots, x_n , может возникнуть подозрение, что некоторое значение – максимальное x_{max} или минимальное x_{min} – несовместимо с остальными измерениями (другими словами, является выбросом). Соответствующие критерии для оценки степени пригодности максимального и минимального значений – x_{max} и x_{min} – вычисляются по формулам:

$$r_{max} = \frac{x_{max} - \bar{x}}{s \sqrt{\frac{n-1}{n}}} \quad \text{и} \quad r_{min} = \frac{\bar{x} - x_{min}}{s \sqrt{\frac{n-1}{n}}}.$$

Распределения критериев r_{max} и r_{min} подробно изучались в [4,5]; в Таблице 2 табулированы критические значения r_{max} и r_{min} для степеней свободы $f = n - 2$ от 1 до 10. В случае, если найденное значение r_{max} (или r_{min}) больше соответствующего критического значения из таблицы 2, делается вывод о несовместности данного значения x_{max} (или x_{min}) с остальными значениями выборки. В [3] предлагается работать на уровне значимости 0.01 как более «мягким» по отношению к требованию удаления выбросов. Например, используя имеющиеся данные, для серии измерений содержания меди для Состава I $r_{max} = 1.246$ и $r_{min} = 2.076$. Из Таблицы 2 для степени свободы $f = n - 2 = 8$ критическое распределение r_{krit} равно 2.540 на уровне значимости 0.01. Найденные значения r_{max} и r_{min} меньше r_{krit} , следовательно, в рассмотренной серии измерений содержаний меди выбросов нет. Аналогичные вычисления для других серий измерений свидетельствуют об отсутствии выбросов на уровне значимости 0.01 (в этом можно убедиться, если сравнить все r_{max} и r_{min} из таблицы 1 Состава I со значением r_{krit} = 2.540 и сравнить все r_{max} и r_{min} из таблицы 1 Состава II со значением r_{krit} = 2.265).

Таблица 2. Значения r_{krim} при различных уровнях значимости согласно [3]

f	Уровень значимости				f	Уровень значимости			
	0.10	0.05	0.025	0.01		0.10	0.05	0.025	0.01
1	1.406	1.412	1.414	1.414	6	2.041	2.172	2.273	2.374
2	1.645	1.689	1.710	1.723	7	2.097	2.237	2.349	2.464
3	1.791	1.869	1.917	1.955	8	2.146	2.294	2.414	2.540
4	1.894	1.996	2.067	2.130	9	2.190	2.343	2.470	2.606
5	1.974	2.093	2.182	2.265	10	2.229	2.387	2.519	2.663

Таким образом, на основании ряда экспериментальных данных, полученных независимо для двух сплавов трехкомпонентной системы Cu-Co-S, оценена погрешность определения составов и температур, вызванная влиянием всех факторов (в т.ч. неидеальных и неучтенных) на последовательность эксперимента: от замешивания отдельной пробы до проведения термоанализического эксперимента.

Стоит отметить, что полученные результаты носят ограниченный характер, что обусловлено проведением индивидуального анализа отдельной диаграммы. Несмотря на это приведенный алгоритм определения погрешности является универсальным при изучении различных видов фазовых диаграмм.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 16-38-00987, № 16-38-00305 и № 14-08-00453).

- [1] M.O. Ilatovskaya, R.V. Starykh, S.I. Sinyova, Metall. Mat. Trans. B, 45B-5 (2014) 1757-1768.
- [2] В.Е. Гмурман, Теория вероятностей и математическая статистика. – М.: «Высшая школа», 2003.
- [3] В.В. Налимов, Применение математической статистики при анализе вещества. – М.: Гос. изд. физ.-мат. литературы, 1960.
- [4] F.E. Grubbe, Ann. math. statistics 21-1 (1950) 25-58.
- [5] Н.В. Смирнов, ДАН СССР 33-5 (1941) 346-349.

KLUEVA A. A. PHASE EQUILIBRIA IN THE WATER – AMMONIUM METHANESULFONATE SYSTEM

Kosova D.A., Klueva A. A., Uspenskaya I.A.

Russian Federarion, Moscow, Lomonosov Moscow State University, dakosova@gmail.com

In the present study thermal stability of ammonium methanesulfonate $CH_3SO_3NH_4$ was investigated by thermogravimetry (TGA). Parameters of $CH_3SO_3NH_4$ phase transitions, coordinates of liquidus in the system $H_2O - CH_3SO_3NH_4$ were determined by differential scanning calorimetry (DSC) method. Solidus temperature was obtained in the whole range of concentrations. Solubility of $CH_3SO_3NH_4$ was investigated at -22 – 50°C with isothermal saturation method.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ ВОДА – МЕТАНСУЛЬФОНАТ АММОНИЯ

Косова Д.А., Клюева А.А., Успенская И.А.

Россия, Москва, Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,
dakosova@gmail.com

В настоящей работе методом термогравиметрии (ТГА) изучена термическая стабильность метансульфоната аммония $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{NH}_4$. С помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) получены параметры фазовых превращений $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{NH}_4$, координаты ликвидуса системы $\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{SO}_3\text{NH}_4$ в области разбавленных растворов. Температура солидуса определена для всего диапазона составов. Растворимость $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{NH}_4$ изучена в диапазоне температур $-22 - 50^\circ\text{C}$ с помощью метода изотермического насыщения.

Метансульфоновая кислота (HSO_3CH_3) обладает такими цennыми свойствами, как термическая стабильность, низкая токсичность, способность разлагаться под действием микроорганизмов [1]. Это вещество является естественным звеном серного цикла в окружающей среде. Однако в литературе информация о физико-химических свойствах солей метансульфоновой кислоты представлена весьма фрагментарно; имеются лишь отрывочные сведения о высокой растворимости образуемых ею соединений [1]. Основываясь на вышеперечисленных свойствах кислоты и ее солей, нами высказано предположение о возможности использования солей HSO_3CH_3 в качестве источника серы в комплексных удобрениях, а также как антифриз в смесях различного действия.

Объектом исследования настоящей работы выбран метансульфонат аммония $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$. Целью работы явилось термоаналитическое исследование индивидуального $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$ и изучение фазовых равновесий в системе $\text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$.

Первым этапом работы был синтез $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$; исходными реагентами являлись метансульфоновая кислота (ч.д.а.) и карбонат аммония (о.с.ч.). Продукт охарактеризован с помощью методов элементного и рентгенофазового анализа. С помощью метода термогравиметрического анализа (ТГА) исследована термическая стабильность $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$ в потоке сухого воздуха. Показано, что $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$ начинает разлагаться с заметной скоростью при температуре около 250°C . С помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) охарактеризованы параметры фазовых переходов $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$. На рисунке 1 представлен фрагмент фазовой диаграммы $\text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$. Координаты ликвидуса в области разбавленных растворов получены с помощью метода ДСК. Погрешность определения температуры ликвидуса не превышала $0,3^\circ\text{C}$. Температура солидуса определена для всего диапазона составов и составила $-26,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$. В связи с экспериментальными трудностями определения растворимости $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$ с помощью метода ДСК, вторая ветвь фазовой диаграммы была получена с помощью метода изотермического насыщения. Гетерогенную смесь соли и воды выдерживали в термостате (точность поддержания температуры $0,1^\circ\text{C}$) в течение суток при постоянном перемешивании, далее перемешивание отключали на 2 часа, отбирали аликвоту насыщенного раствора и разбавляли ее фиксированным количеством дистиллированной воды. Далее измеряли плотность растворов при $25,00 \pm 0,02^\circ\text{C}$ с помощью вибрационного плотномера «ВИП-2МР». Концентрацию исследуемых растворов определяли по калибровочной зависимости плотностей стандартных растворов $\text{NH}_4\text{SO}_3\text{CH}_3$, полученных для широкого диапазона концентраций при $25,00 \pm 0,02^\circ\text{C}$. Состав в эвтектической точке оценили по пересечению прямых (рисунок 2), определяющих зависимость полуплощади пика ДСК, соответствующего эвтектическому процессу (рисунок 3), от состава системы.

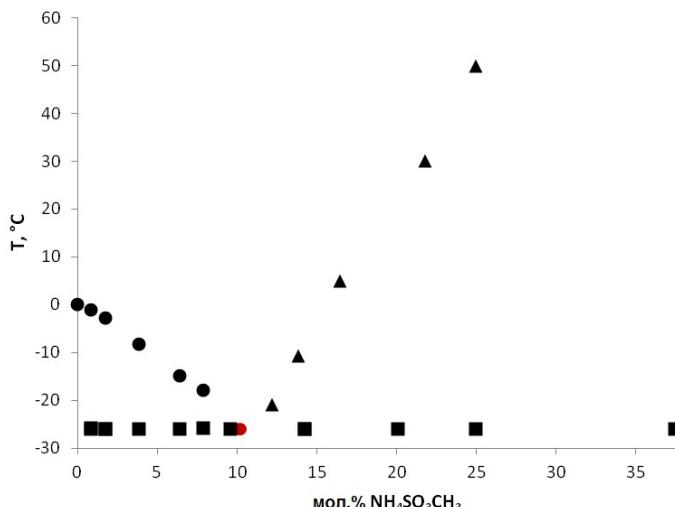


Рисунок 1. Фрагмент фазовой диаграммы системы $\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{SO}_3\text{NH}_4$.

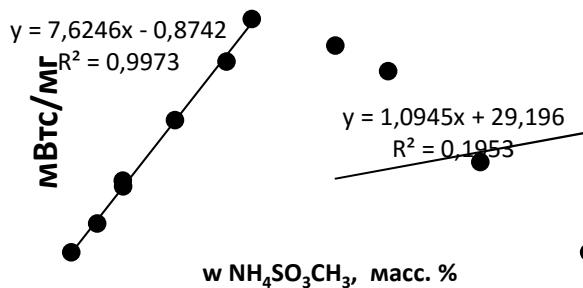


Рисунок 2. Зависимость полуплощади пика ДСК, соответствующего эвтектическому процессу от состава системы $\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{SO}_3\text{NH}_4$.

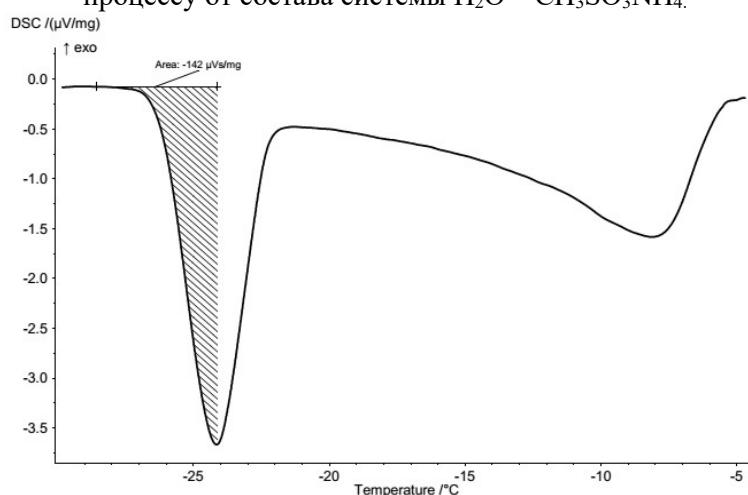


Рисунок 3. Экспериментальная кривая ДСК для образца $\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{SO}_3\text{NH}_4$. Скорость нагревания 2 °/мин

[1] Gernon M. D., Wu M. Buzsta, T. Janney. Environmental Benefits of Methanesulfonic Acid. Comparative Properties and Advantages // Green Chemistry, 1999, 1, 127–140.

**KORZUN I.V. THERMAL ANALYSIS OF CARBONATE MELTS THICKENED WITH
ALUMINUM OXIDE**

Korzun I.V., Zakiryanova I.D., Dokutovich V.N.

Russia, Ekaterinburg, Institute of High-Temperature Electrochemistry, Ural Branch, Academy
of Science
minch@ihte.uran.ru

Method of the simultaneous thermal analysis (STA/TG – DSC)) has been used for determination of temperatures, the thermal effects of the melting processes and heat capacity of the molten mixtures Li_2CO_3 - Na_2CO_3 - K_2CO_3 and Li_2CO_3 - Na_2CO_3 - K_2CO_3 - $NaCl$ thickened with aluminum oxide. Data on reactivity of α and γ modifications of Al_2O_3 in the molten carbonate eutectic of Li_2CO_3 - Na_2CO_3 - K_2CO_3 needed for the description of physicochemical properties of the carbonate melts used in fuel cells have been received.

**ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КАРБОНАТНЫХ РАСПЛАВОВ,
ЗАГУЩЕННЫХ ОКСИДОМ АЛЮМИНИЯ**

Корзун И.В., Закирьянова И.Д., Докутович В.Н.

Россия, Екатеринбург, Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
minch@ihte.uran.ru

Методом синхронного термического анализа (СТА/ТГ–ДСК) определены температуры и тепловые эффекты процессов плавления, а также теплоемкость расплавленных смесей Li_2CO_3 - Na_2CO_3 - K_2CO_3 и Li_2CO_3 - Na_2CO_3 - K_2CO_3 - $NaCl$, загущенных оксидом алюминия. Получены сведения о реакционной способности α и γ модификаций Al_2O_3 в расплавленной карбонатной эвтектике Li_2CO_3 - Na_2CO_3 - K_2CO_3 , необходимые для описания физико-химических свойств карбонатных расплавов, используемых в топливных элементах.

Определены температуры и тепловые эффекты процессов плавления, а также теплоемкость расплавленных смесей Li_2CO_3 - Na_2CO_3 - K_2CO_3 и Li_2CO_3 - Na_2CO_3 - K_2CO_3 - $NaCl$, загущенных оксидом алюминия, необходимые для описания физико-химических свойств карбонатных расплавов, используемых в топливных элементах.

Исследования проводили на синхронном термоанализаторе STA 449C Jupiter® фирмы NETZSCH (Германия). Контейнеры – тигли из сплава Pt-Rh, атмосфера – чистый аргон (99,998%), скорость нагрева 10 град./мин. Для определения изобарной теплоёмкости в качестве эталона использовали синтетический лейкосапфир (NETZSCH). Погрешность определения теплоёмкости ~ 5%. Температуру солидуса определяли как точку начала пика плавления (T_{onset}) с точностью 1 К.

С использованием метода синхронного термического анализа установлено:

- добавка 40 мол. % мелкодисперсного (средний размер гранул 0,5 мкм) α - Al_2O_3 к карбонатной смеси состава 0,435 Li_2CO_3 – 0,315 Na_2CO_3 – 0,250 K_2CO_3 не приводит к изменению её температуры плавления (397 °C) и энталпии плавления, 182 Дж/г (18,25 кДж/моль), а теплоёмкость загущённой оксидом алюминия смеси 164,8 Дж/(моль·К) при температуре плавления близка к аддитивной теплоёмкости 161,7 Дж/(моль·К), рассчитанной из величин теплоёмкости расплавленной карбонатной смеси и α - Al_2O_3 ;

- добавка 40 мол. % мелкодисперсного (средний размер гранул 0,7 мкм) γ - Al_2O_3 к тройной смеси карбонатов эвтектического состава приводит к понижению её температуры и энталпии плавления, появлению дополнительных сигналов на кривой ДСК и постепенному снижению массы образца (рис.1).

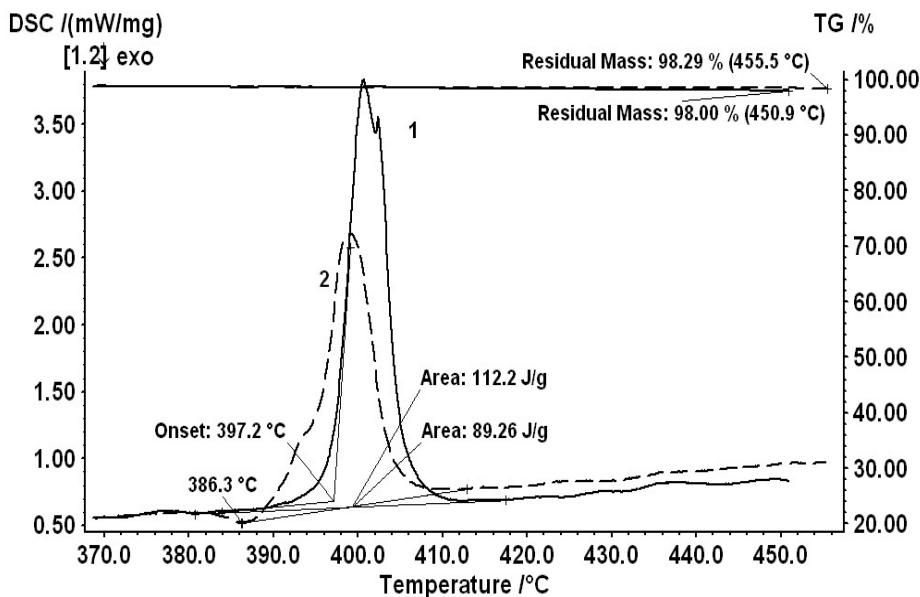


Рис.1 Результаты СТА последовательных измерений для состава $0.435\text{Li}_2\text{CO}_3 - 0.315\text{Na}_2\text{CO}_3 - 0.250\text{K}_2\text{CO}_3$ с добавкой 40 мол.% γ - Al_2O_3 .
1 – первое измерение, 2- шестое измерение

Проведенные исследования показали инертность α - Al_2O_3 к расплаву карбонатной эвтектики $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ и химическое взаимодействие γ - Al_2O_3 с карбонатным расплавом.

Результаты анализа ДСК карбонатно-хлоридной смеси состава $0.313\text{Li}_2\text{CO}_3 - 0.227\text{Na}_2\text{CO}_3 - 0.180\text{K}_2\text{CO}_3 - 0.280\text{NaCl}$ и этой смеси, загущенной α - Al_2O_3 приведены на рис. 2.

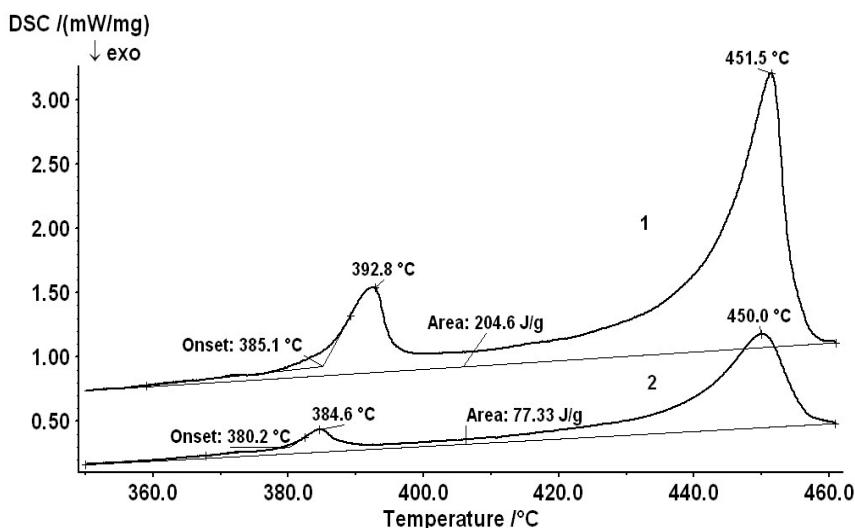


Рис. 2. ДСК карбонатно-хлоридной смеси $0.313\text{Li}_2\text{CO}_3 - 0.227\text{Na}_2\text{CO}_3 - 0.180\text{K}_2\text{CO}_3 - 0.280\text{NaCl}$ – 1; та же смесь, содержащая 40,9 масс.% α - Al_2O_3 – 2

Видно, что добавка оксида алюминия не привела к изменению формы кривых ДСК, однако отмечено уменьшение температуры солидуса на 5°. Относительное количество тепла, затраченное на нагрев загущенной смеси при нагревании от 350 до 461°C уменьшилось на 21% по сравнению с чистой карбонатно-хлоридной смесью.

На рис. 3 сопоставляются температурные зависимости изобарной теплоёмкости карбонатно-хлоридной смеси, синтетического лейкосапфира (α - Al_2O_3) и карбонатно-хлоридной смеси, содержащей 40,9 масс.% α - Al_2O_3 .

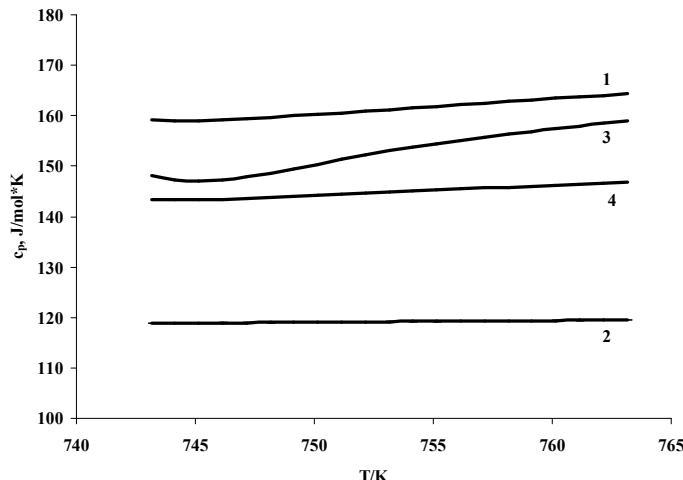


Рис.3 Температурные зависимости изобарной теплоемкости:

1- карбонатно-хлоридной смеси 0.313Li₂CO₃ – 0.227Na₂CO₃ – 0.180K₂CO₃ – 0,280NaCl;
2 – синтетического лейкосапфира; 3 – расплавленной смеси, загущенной порошком α - Al_2O_3 ; 4 – аддитивная теплоемкость, рассчитанная из теплоёмкости лейкосапфира и расплавленной карбонатно-хлоридной смеси.

Из рисунка видно, что величина теплоемкости c_p загущенного расплава вблизи температуры ликвидуса карбонатно-хлоридной смеси (450 °C) в пределах погрешности совпадает с аддитивной величиной, с повышением температуры она возрастает, приближаясь к значению для карбонатно-хлоридной смеси.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 15-03-00368

KOSOVA D.A. PHASE EQUILIBRIA IN THE WATER – SODIUM METHANESULFONATE AND WATER – POTASSIUM METHANESULFONATE SYSTEMS

Kosova D.A., Kliueva A. A., Navalayeu T.I., Uspenskaya I.A.
Russian Federation, Moscow, Lomonosov Moscow State University, dakosova@gmail.com

Thermal stability of sodium methanesulfonate CH₃SO₃Na and potassium methanesulfonate CH₃SO₃K were investigated by thermogravimetry (TGA). Melting points and enthalpy of fusions of CH₃SO₃Na and of CH₃SO₃K were determined by differential scanning calorimetry (DSC). It was shown that CH₃SO₃Na and CH₃SO₃K melt congruently. Liquidus coordinates of the H₂O - CH₃SO₃Me (Me = Na, K) systems were studied by DSC in the range of dilute solutions. Solidus temperatures were obtained in the whole range of concentrations. Solubility of CH₃SO₃Na and of CH₃SO₃K were investigated at the -22 – 50°C and at the -15 –

50°C respectively. It was shown that sodium methanesulfonate forms hydrate, its melting temperature was determined. In the present study the opportunity of estimation the eutectic point composition and the composition of hydrates by means of DSC was discussed.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ ВОДА – МЕТАНСУЛЬФОНАТ НАТРИЯ И ВОДА – МЕТАНСУЛЬФОНАТ КАЛИЯ

Косова Д.А., Клюева А.А., Новолаев Т.И., Успенская И.А.

Россия, Москва, Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,

dakosova@gmail.com

Методом термогравиметрии (ТГА) изучена термическая стабильность метансульфонатов натрия $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$ и калия $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{K}$. С помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) определены энталпии и температуры плавления солей. Показано, что $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$ и $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{K}$ плавятся конгруэнтно. Координаты ликвидуса систем $\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{SO}_3\text{Me}$ ($\text{Me} = \text{Na}, \text{K}$) изучены методом ДСК в области разбавленных растворов. Температуры солидуса определены для всего диапазона составов. Растворимость $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$ и $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{K}$ изучена в диапазоне температур $-22 - 50^\circ\text{C}$ и $-15 - 50^\circ\text{C}$, соответственно. Показано, что метансульфонат натрия образует кристаллогидрат, определена его температура плавления. В настоящей работе обсуждена возможность оценки состава в эвтектической точке и состава кристаллогидратов с помощью метода ДСК.

Метансульфоновая кислота ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$) является простейшим представителем ряда сульфокислот. Благодаря слабо выраженной окислительной способности, сильной кислотности, высокой растворимости солей, низкой токсичности, термической стабильности и способности к биологическому разложению, $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ часто используется в качестве растворителя и реагента [1]. Это вещество играет важную роль в биосистемах: метансульфоновая кислота является основным продуктом фотохимического окисления диметилсульфида в атмосфере и, как следствие, одним из звеньев биогеохимического цикла серы в окружающей среде [2, 3].

Метансульфоновая кислота обладает рядом ценных физико-химических и экологических свойств, поэтому неорганические производные этой кислоты могут представлять интерес как для аграрного сектора (в качестве серосодержащих удобрений), так и для других отраслей химического производства с повышенными требованиями к экологичности продукции. Для оптимизации процессов, в которых участвуют соли метансульфоновой кислоты, необходимо располагать информацией о свойствах этих соединений. В частности, такими свойствами являются температуры и энталпии фазовых превращений, верхние пределы термической устойчивости, растворимость. Объектом настоящей работы являлись метансульфонаты натрия $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$ и калия $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{K}$. Цель работы – изучение термической устойчивости, определение параметров плавления соединений; изучение фазовых равновесий в системах $\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$, $\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{SO}_3\text{K}$.

$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$ и $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{K}$ получили нейтрализацией метансульфоновой кислоты растворами гидроксидов натрия и калия, соответственно, с последующей перекристаллизацией солей из дистиллированной воды. Чистоту полученных веществ оценили по понижению температуры плавления с помощью метода ДСК, используя стандартную методику (ASTM E928).

В работе использовали дифференциальный сканирующий калориметр *NETZSCH DSC 204 F* и термовесы *NETZSCH TG 209 F1*. Особенности калибровки приборов подробно описаны в работе [4]. При определении плотностей растворов солей использовали

вибрационный плотномер *ВИП-2МР* со встроенным термостатом: точность определения плотности 0,0001 г/мл, точность поддержания температуры $\pm 0,02$ °С. Перед работой плотномер калибровали по воде, воздуху и стандартным веществам с известной плотностью ($\pm 0,00001$ г/мл).

Термический анализ солей в атмосфере сухого воздуха показал, что метансульфонаты натрия и калия начинают разлагаться с заметной скоростью выше температуры плавления соединений; это позволило корректно определить температуру и энタルпию плавления соединений с помощью метода ДСК (таблица 1). Вывод о конгруэнтном характере плавления метансульфонатов натрия и калия сделан на основании результатов термоциклирования образцов: на кривых ДСК охлаждения и нагревания наблюдался один воспроизводимый пик, значения тепловых эффектов и температур совпали в пределах погрешности метода (0,1 °С по температуре и 5% по теплоте, определено по параметрам плавления стандартного образца In).

Таблица 1. Параметры плавления $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$ и $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{K}$.

Вещество	T_m , °C	$\Delta_m H(T_m)$, кДж/моль
$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$	$352,8 \pm 0,1$	$24,04 \pm 0,1$
$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{K}$	$395,6 \pm 0,3$	$22,9 \pm 0,9$

Координаты ликвидуса для систем $\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$, $\text{H}_2\text{O} - \text{CH}_3\text{SO}_3\text{K}$ в области разбавленных растворов (вплоть до эвтектического состава) были определены с помощью метода ДСК. Вторую ветвь ликвидуса, соответствующую растворимости солей, изучить с помощью метода ДСК затруднительно, так как в этой области составов соотношение сигнал/шум слишком мало для корректного определения экстремума пика, соответствующего ликвидусу. В этой связи в настоящей работе была использована следующая методика определения растворимости $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$ и $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{K}$. Гетерогенные смеси выдерживали сутки при постоянном перемешивании в термостате (точность поддержания температуры 0,1 °С). Далее давали осадку некоторое время отстояться (порядка 2-х часов), отбирали определенное количество насыщенного раствора соли и растворяли его в известном количестве воды. Измеряли плотность растворов и определяли их концентрации по калибровочной зависимости, полученной для стандартных растворов солей с известной концентрацией. Все измерения проводили при $25,00 \pm 0,02$ °С. Температуры солидуса определили для всего диапазона концентраций методом ДСК.

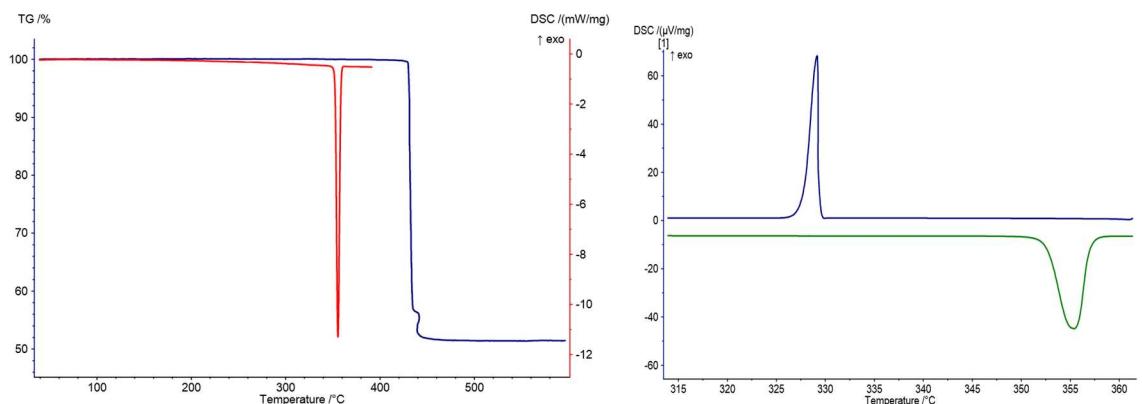


Рисунок 1. Кривая ДСК (красная линия) и ТГА (синяя линия) для $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$ (рисунок слева). Кривые ДСК для $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Na}$ нагревание (зеленая линия), охлаждение (синяя линия) (рисунок справа). Скорость сканирования 10 °/мин.

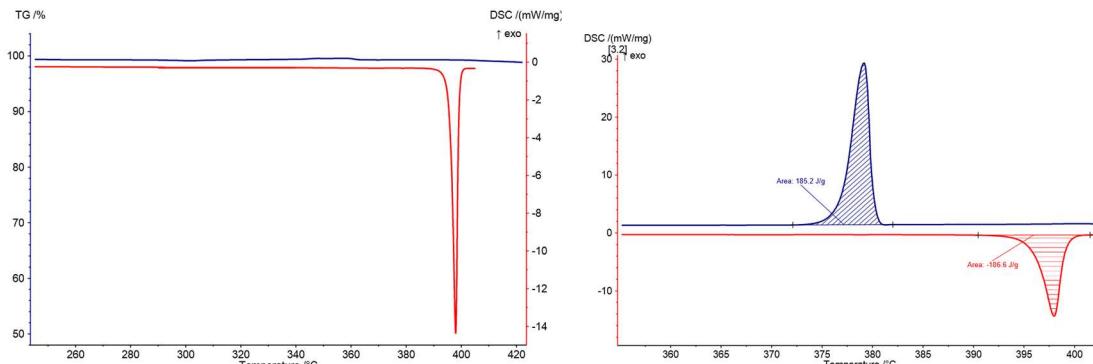


Рисунок 2. Кривая ДСК (красная линия) и ТГА (синяя линия) для $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{K}$ (рисунок слева). Кривые ДСК для $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{K}$: нагревание (красная линия), охлаждение (синяя линия) (рисунок справа). Скорость сканирования 10 °/мин.

По методу, аналогичному методу треугольников Таммана, оценили составы эвтектических точек изучаемых систем и содержание воды в кристаллогидрате метансульфоната натрия. Использованная методика основана на зависимости энталпии плавления смеси от состава системы. Площадь пика на кривой ДСК, который соответствует пересечению линии солидуса, пропорциональна энталпии процесса, которая, в свою очередь, равна сумме энталпий плавления компонентов и энталпии их смешения. В случае, если энталпия смешения не вносит значительный вклад в суммарный тепловой эффект, можно оценить состав эвтектической точки по пересечению прямых, полученных линейной аппроксимацией экспериментальных данных. Таким же способом можно оценить и состав кристаллогидратов, образующихся в исследуемой бинарной системе.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, № 16-33-00958.

- [1] Gernon M. D., Wu M. Buzsta, T. Janney. Environmental Benefits of Methanesulfonic Acid. Comparative Properties and Advantages // Green Chemistry, 1999, 1, 127–140.
- [2] Baker S. C., Kelly D. P., Murrell J. C. Microbial Degradation of Methanesulphonic Acid: A Missing Link in the Biogeochemical Sulphur Cycle // Nature, 1991, 350, 627–628.
- [3] Hatakeyama S., Okuda M., Akimoto H. Formation of Sulfur Dioxide and Methanesulfonic Acid in the Photooxidation of Dimethyl Sulfide in the Air // Geophysical Research Letters, 1982, 9, 583–586.
- [4]. Kosova D.A, Emelina A.L., Bykov M.A. Phase transitions of some sulfur-containing ammonium salts// Thermochim. Acta. 2014, 595, 51–60.

RAGINA M. S.PHASE EQUILIBRIUM OF THE NAF-KF-CSF-CSCL STABLE TETRAHEDRON OF THE $\text{Na}, \text{K}, \text{Cs} \parallel \text{F}, \text{Cl}$ FOUR-COMPONENT RECIPROCAL SYSTEM

Ragina M. S., Garkushin K. I., Sukharensko M. A., Redushev A. K.

Russia, Samara, Samara State Technical University, maruska-r@yandex.ru

Based on graph theory the partition of the $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-$ quaternary reciprocal system into simplexes was conducted, and the phase tree was built. The $\text{NaF}-\text{KF}-\text{CsF}-\text{CsCl}$ tetrahedron reciprocal quaternary system $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-$ was investigated by differential thermal analysis (DTA). The melting point and quaternary eutectic composition were defined. The

composition of crystallizing phases was described. The phase equilibrium of the NaF-KF-CsF-CsCl stable tetrahedron was described.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СТАБИЛЬНОМ ТЕТРАЭДРЕ NAF-KF-CSF-CSCL ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ NA,K,Cs||F,CL

Рагрина М.С., Гаркушин И.К., Сухаренко М.А., Редюшев А.К.

Россия, г. Самара, Самарский государственный технический университет, maruska-r@yandex.ru

На основе теории графов проведено разбиение на симплексы четырехкомпонентной взаимной системы $Na, K, Cs || F, Cl$ и построено ее древо фаз. Методом дифференциального термического анализа (ДТА) исследован стабильный тетраэдр $NaF-KF-CsF-CsCl$ четырехкомпонентной взаимной системы $Na, K, Cs || F, Cl$. Определены температура плавления и состав четверной эвтектики. Описан состав кристаллизующихся фаз. В стабильном тетраэдре описаны фазовые равновесия.

Методы физико-химического анализа широко используются при исследовании и разработке составов для материалов различного функционального назначения. Бурное развитие науки и техники сегодня требует разработки новых, более эффективных, экономичных, энергоемких материалов. Для этого широко используются смеси галогенидов на основе щелочных и щелочноземельных металлов. Эти солевые композиции обладают рядом ценных свойств: высокой электрической проводимостью и способностью работы в широком температурном диапазоне. Кроме того солевые смеси термически устойчивы, нетоксичны, благодаря чему вызывают огромный интерес исследователей [1]. Поэтому, в качестве объекта для экспериментально изучения исследования была четырехкомпонентная система на основе фторидов и хлоридов натрия, калия и цезия.

Проведено разбиение на симплексы четырехкомпонентной взаимной системы $Na, K, Cs || F, Cl$ на основе теории графов [2] путем составления матрицы смежности и решения логического выражения. На основе проведенного разбиения построено древо фаз системы, имеющее линейное строение и состоящее из трех стабильных тетраэдров $NaF-NaCl-KCl-CsCl$, $NaF-KF-KCl-CsCl$, $NaF-KF-CsF-CsCl$, соединяющихся двумя стабильными секущими треугольниками $NaF-KCl-CsCl$ и $NaF-KF-CsCl$. В данной работе приведено экспериментальное исследование фазовых равновесий в стабильном тетраэдре $NaF-KF-CsF-CsCl$ четырехкомпонентной взаимной системы на основе фторидов и хлоридов натрия, калия и цезия.

Элементами ограничения стабильного тетраэдра являются: секущий треугольник $NaF-KF-CsCl$ четырехкомпонентной взаимной системы $Na, K, Cs || F, Cl$, секущий треугольник $NaF-CsF-CsCl$ трехкомпонентной взаимной системы $Na, Cs || F, Cl$ [3], секущий треугольник $KF-CsF-CsCl$ трехкомпонентной взаимной системы $K, Cs || F, Cl$ [3] и трехкомпонентная система с общим анионом $NaF-KF-CsF$. Все элементы ограничения стабильного тетраэдра являются системами эвтектического типа, поэтому, в стабильном тетраэдре прогнозируется четырехкомпонентная эвтектика. Системы $NaF-KF$, $KF-CsF$ имеют область ограниченных твердых рядов на основе компонентов $KF(\alpha)$ и $CsF(\beta)$ соответственно. В стабильном тетраэдре прогнозируется образование четверной эвтектики с фазами $NaF + \alpha + \beta + \alpha CsCl + \beta CsCl$.

Фазовые равновесия в стабильном тетраэдре $NaF-KF-CsF-CsCl$ изучали с помощью метода дифференциального термического анализа (ДТА) на установке в стандартном исполнении [4] в платиновых микротиглях (ГОСТ 13498-68). Холодные спаи термопар терmostатировали при $0^{\circ}C$ в сосуде Дьюара с тающим льдом. Скорость нагрева (охлаждения) образцов составляла $10 - 15^{\circ}\text{мин}$. Индифферентным веществом служил

свежепрокаленный оксид алюминия квалификации "ч.д.а.". Градуировку термопар проводили по температурам плавления и полиморфным превращениям безводных неорганических солей. Точность измерения температур составляла $\pm 2,5$ °С при точности взвешивания на аналитических весах VIBRAHT образцов ± 0.0001 г. Составы всех смесей – мол. д., выраженные в процентах, температуры – °С. Масса исходных смесей составляла 0,3 г. Реактивы, использованные в работе, имели квалификации: «х.ч.» (KF) и «ч.» (CsF). Их температуры плавления соответствовали данным [5,6].

Для нахождения температур плавления и составов, отвечающих точкам нонвариантных равновесий внутри стабильного тетраэдра, в объеме кристаллизации фторида натрия изучено политермическое сечение *abc* (*a* [44%NaF + 56%KF], *b* [44%NaF + 56%CsCl], *c* [44%NaF + 56%CsF]) (рис. 1). В двумерном политермическом сечении *abc* для экспериментального изучения был выбран одномерный политермический разрез АВ (A [35%*a* + 65%*b*], B [35%*c* + 65%*b*]).

Пересечением ветвей третичной кристаллизации определило положение проекции \bar{E}^\square четверной эвтектической точки на разрезе АВ и ее температура плавления. Изучением политермического разреза, проведенного из вершины политермического сечения *a* через точку \bar{E}^\square , выявлена точка \bar{E}^\square , являющаяся проекцией четверной эвтектики на двумерное политермическое сечение *abc*. Таким образом, найдено соотношение фторида цезия, фторида калия и хлорида цезия в четверной эвтектике E^\square . Определение состава четырехкомпонентной эвтектики сводилось к постепенному уменьшению концентрации фторида натрия без изменения известных соотношений трех остальных компонентов по разрезу, выходящему из вершины фторида натрия через точку \bar{E}^\square . В результате исследования выявлены состав, отвечающий четверной эвтектике E^\square . Температура плавления в эвтектике составила 407 °С.

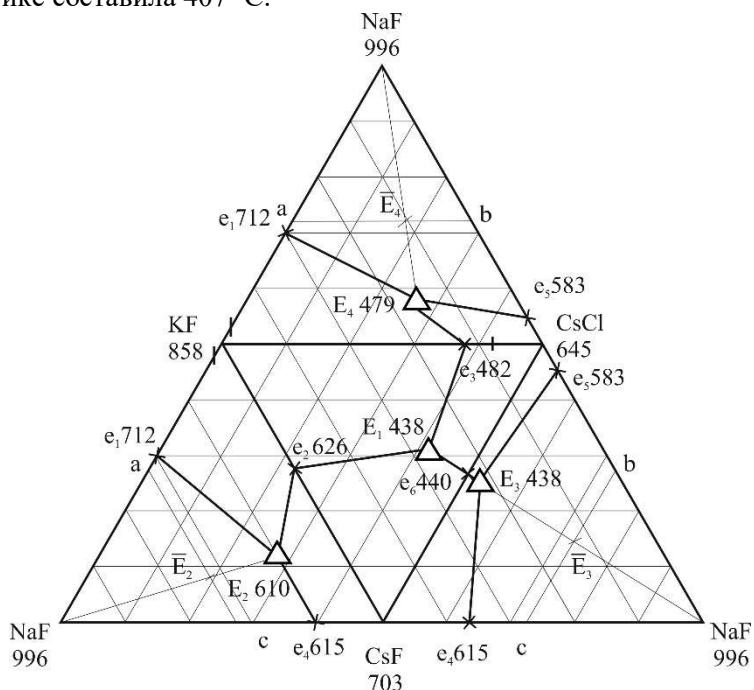


Рис. 1. Политермическое сечение *abc*

В тетраэдре кристаллизуются следующие фазы: фторид натрия NaF, ограниченный твердый раствор на основе фторида натрия во фториде калия (α) ограниченный твердый

фторида калия во фториде цезия (β) и хлорид цезия в двух полиморфных модификациях: α -CsCl и β -CsCl. Фазовые равновесия в изученном стабильном тетраэдре приведены в табл. 1. В твердой фазе при 470 °C наблюдается полиморфное превращение у хлорида цезия ($k_I \rightleftharpoons k_{II}$). Эскиз объемов кристаллизации стабильного тетраэдра представлен на рис. 2.

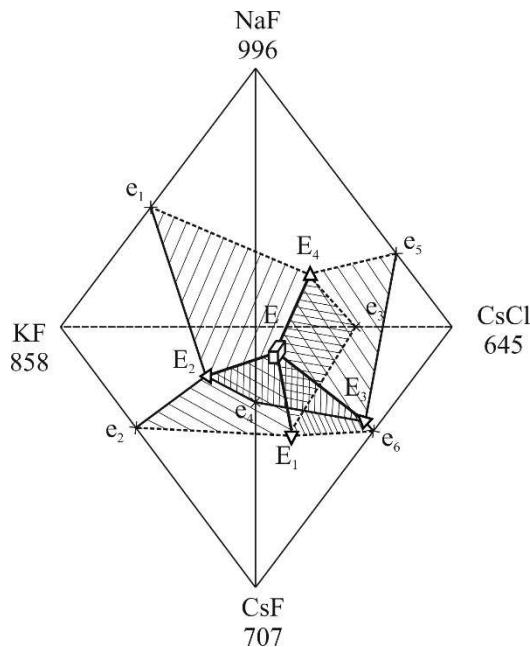


Рис. 2. Эскиз объемов кристаллизации стабильного тетраэдра NaF-KF-CsF-CsCl

Таблица 1. Фазовые равновесия в стабильном тетраэдре NaF-KF-CsF-CsCl

Элементы диаграммы	Фазовые равновесия
Поверхности:	Дивариантные:
$e_1E_2E^\square E_4e_1$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{NaF} + \alpha$
$e_2E_1E^\square E_2e_2$	$\text{ж} \rightleftharpoons \alpha + \beta$
$e_3E_1E^\square E_4e_3$	$\text{ж} \rightleftharpoons \alpha + \text{CsCl}$
$e_4E_2E^\square E_3e_4$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{NaF} + \beta$
$e_5E_3E^\square E_4e_5$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{NaF} + \text{CsCl}$
$e_6E_1E^\square E_3e_6$	$\text{ж} \rightleftharpoons \beta + \text{CsCl}$
Линии:	Моновариантные:
E_1E^\square	$\text{ж} \rightleftharpoons \alpha + \beta + \text{CsCl}$
E_2E^\square	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{NaF} + \alpha + \beta$
E_3E^\square	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{NaF} + \beta + \text{CsCl}$
E_4E^\square	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{NaF} + \alpha + \text{CsCl}$
Точки:	Нонвариантные:
E^\square	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{NaF} + \alpha + \beta + \text{CsCl}$

[1] Garkushin I.K., Gubanova T.V., Frolov E.I., et. al. Functional materials based on multinary salt systems // [Russian Journal of Inorganic Chemistry](#). 2015. V. 60. № 3. P. 374-391.

[2] Ope O. Теория графов. М.: Наука, 1980. 336 с

- [3] Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные взаимные системы. Под ред. В.И. Посыпайко и Е.А. Алексеевой. М., «Химия», 1977. 390 с.
- [4] Егунов В.П. Введение в термический анализ. Самара: СамВен, 1997. 215 с.
- [5] Термические константы веществ. Вып.Х, ч.1. Таблица принятых значений: Li,Na/ Под ред. В.П. Глушко. М., 1981.297 с.
- [6] Термические константы веществ. Вып.Х, ч.1. Таблица принятых значений: K,Rb,Cs,Fr/ Под ред. В.П. Глушко. М., 1981.439 с.

SOLIEV L. SOLUBILITY ISOTHERMS AND PHASE EQUILIRIA IN THE SYSTEM Na, Ca//SO₄, CO₃-H₂O AT 0 AND 25°С

L. Soliev, Jumaev M. T., Usmanov B. M., I. M. Nizomov

Tajikistan, Dushanbe, Tajik state pedagogical University S. Aini

E-mail: soliev.lutfullo@yandex.com

The results of solubility and phase equilibria investigation in the reciprocal system Na, Ca//SO₄, CO₃-H₂O are presented at 0 and 25 °C. It is shown that the temperature increasing and new solid phases formation in equilibrium increases the amount of geometric images (fields, curves, dots), accompanied by a by the complication of diagram structure of the studied system. Experimental solubility diagrams of the system at 0 and 25 °C were constructed for the first time.

ИЗОТЕРМЫ РАСТВОРИМОСТИ И ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ СИСТЕМЫ Na, Ca//SO₄, CO₃-H₂O ПРИ 0 И 25 °С

Солиев Л., Джумаев М.Т., Усмонов М.Б., Низомов И.М.

Таджикистан, г. Душанбе, Таджикский государственный педагогический университет им.

С.Айни

E-mail: soliev.lutfullo@yandex.com

Рассмотрены результаты исследования растворимости и фазовых равновесий системы Na, Ca//SO₄, CO₃-H₂O при 0 и 25 °C. Показано что с повышением температуры и образованием новых равновесных твёрдых фаз увеличивается количество геометрических образов (поля, кривые, точки), что сопровождается усложнением строения диаграммы исследуемой системы. Впервые экспериментально построены диаграммы растворимости исследуемой системы при 0 и 25 °C.

Четырёхкомпонентная система Na,Ca//SO₄,CO₃-H₂O является составной частью более сложной шестикомпонентной системы Na,Ca//SO₄,CO₃,HCO₃,F-H₂O растворения и кристаллизация солей в которой определяют условия галургической переработки минерального сырья, содержащего сульфаты, карбонаты, гидрокарбонаты, фториды натрия и кальция, а также жидких отходов промышленного производства алюминия [1-3].

В настоящей работе обсуждены результаты изучения растворимости и фазовых равновесий системы Na,Ca//SO₄,CO₃-H₂O при 0 и 25 °C. Ранее [4-5] строение фазовых диаграммы данной системы нами было исследовано методом трансляции [6].

Для изотермы 0 и 25 °C равновесными твердыми фазами системы Na,Ca//SO₄,CO₃-H₂O являются: мирабилит (Мб) Na₂SO₄·10H₂O; Гипс (Гп) CaSO₄·2H₂O; декагидрат (С·10) Na₂CO₃·10H₂O; кальцит (Сц) CaCO₃; гейлюссит (Гл) Na₂CO₃·CaCO₃·5H₂O и глауберит (Гб) Na₂SO₄·CaSO₄ только для изотермы 25 °C.

Опыты по экспериментальному определению растворимости и фазовых равновесий в исследованной системе проводили по методу донасыщения [7]. Исходя из данных

растворимости и фазовых равновесий трехкомпонентных систем Na_2SO_4 - CaSO_4 - H_2O , Na_2CO_3 - CaCO_3 - H_2O , Na_2SO_4 - Na_2CO_3 - H_2O и CaSO_4 - CaCO_3 - H_2O при 0 и 25 °C [8], которые составляет четырёхкомпонентную систему $\text{Na}_2\text{Ca}/\text{SO}_4,\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$. Нами были приготовлены смеси насыщенных растворов с соответствующими равновесными твердыми фазами, отвечающим трёхкомпонентным системам. Затем, исходя из схемы трансляции нонвариантных точек уровня четырёхкомпонентного состава [4-5], приготовленные смеси насыщенных растворов с соответствующими равновесными твёрдыми фазами перемешивая термостатировали при 0 и 25 °C. Термостатирование проводили в ультратермостате U-8, перемешивание осуществляли с помощью магнитной мешалки РД-09 в течении 50-100 ч. Температуру поддерживали с точностью ± 0,1°С с помощью контактного термометра. За кристаллизацией твёрдых фаз наблюдали с помощью микроскопа «ПОЛАМ-Р 311». Достижения равновесия устанавливали по неизменности фазового состава осадков. Отделение жидкой и твёрдой фаз осуществляли с помощью вакуумного насоса через обеззоленную (синяя лента) фильтровальную бумагу на воронке Бюхнера. Химический анализ насыщенного раствора проводили по известным методом [9-10], результаты которого представлены в таблице.

В таблице 1 и далее Е обозначает нонвариантную точку с верхним индексом, указывающим на компонентность системы и нижним индексом, указывающим на порядковый номер точки.

Таблица Растворимость в узловых (нонвариантных) точках системы $\text{Na}_2\text{Ca}/\text{SO}_4,\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 0 и 25 °C

№ точек	Состав жидкой фазы, мас.%					Фазовый состав осадков
	Na_2SO_4	CaSO_4	Na_2CO_3	CaCO_3	H_2O	
Изотерма 0 °C						
E ³ ₁	4.34	0.196	-	-	95.46	Mб+Гп
E ³ ₂	-	-	12.0	0.0048	87.99	C·10+Гл
E ³ ₃	-	-	4.3	0.0048	95.69	Гл+Сц
E ³ ₄	2.8	-	6.01	-	91.19	Mб+C·10
E ³ ₅	-	0.2	-	0.0045	99.795	Гп+Сц
E ⁴ ₁	1.967	0.244	1.551	-	96.238	Mб+C·10+Гп
E ⁴ ₂	-	0.272	11.3	0.00465	88.42	C·10+Гп+Гл
E ⁴ ₃	-	0.34	18.3	0.0125	81.347	Гп+Гл+Сц
Изотерма 25 °C						
E ³ ₁	21.75	0.197	-	-	78.05	Mб+Гб
E ³ ₂	25.78	0.188	-	-	74.032	Гп+Гб
E ³ ₃	16.40	-	18.40	-	65.30	Mб+C·10
E ³ ₄	-	-	5.649	0.00349	94.347	C·10+Гл
E ³ ₅	-	-	4.5	0.0024	95.497	Гл+Сц
E ³ ₆	-	0.213	-	0.0048	99.782	Гп+Сц
E ⁴ ₁	14.2	0.273	19.6	-	65.927	Mб+C·10+Гб
E ⁴ ₂	-	0.408	18.55	0.00547	80.987	Гп+Гб+Сц
E ⁴ ₃	12.52	-	19.45	0.00521	64.977	C·10+Гл+Гб
E ⁴ ₄	-	0.328	20.7	0.00431	78.928	Сц+Гб+Гл

На основании данных таблицы построены диаграммы растворимости системы Na,Ca//SO₄,CO₃-H₂O при 0 и 25 °C массцентрическим методом [11]. Солевая часть построенных диаграмм представлено на рисунке.

Как видно из табл. 1 и рисунка с повышением температуры с 0 до 25 °C в системе Na,Ca//SO₄,CO₃-H₂O образуется новая равновесная твердая фаза глауберит (Гб) Na₂SO₄·CaSO₄, что сопровождается появлением новых геометрических образов, способствующих усложнению строения её диаграммы. Это вполне согласуется с основными принципами физико-химического анализа [12].

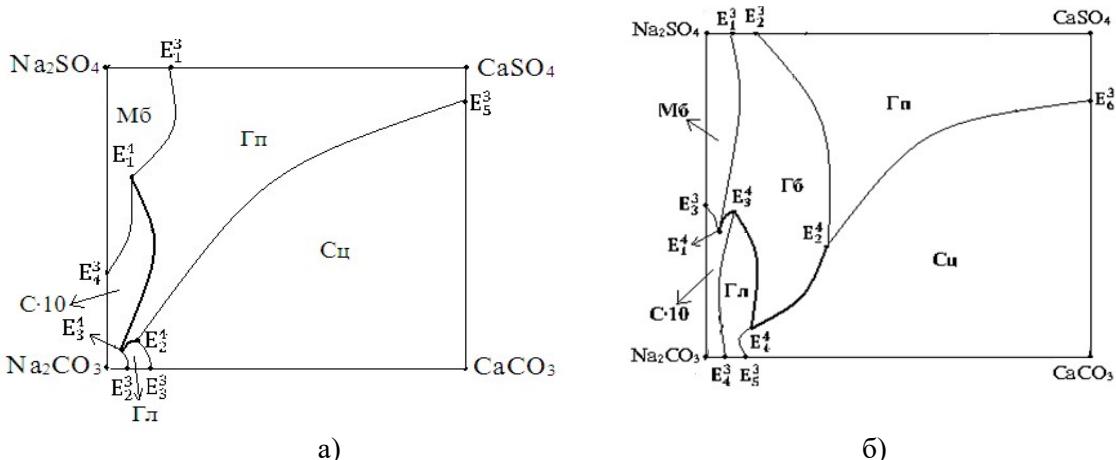


Рисунок. Солевая часть диаграммы растворимости системы Na,Ca//SO₄,CO₃-H₂O:
а – изотерма 0 °C; б – изотерма 25 °C.

1. Морозова В.А., Ржечицкий Э.П. //Журн. прикл. химии, Т. 49. № 5. 1976. с. 1152.
2. Морозова В.А., Ржечицкий Э.П. //Журн. неорг. химии, 1977. Т. 22, №3, с.873.
3. Эрматов А. Г., Мирсаидов У. М., Сафиев Х. С., Азизов Б. Утилизация отходов производства алюминия. Душанбе, 2006. 62с.
4. Солиев Л., Усмонов М.//Вестн. Пед. ун-та (научн. журн. сер. естеств. наук). 2010. № 2 (36). с. 64.
5. Солиев Л. Усмонов М. // Изв. ТО МАН ВШ. 201. № 1. с. 77.
6. Солиев Л. Прогнозирование строения диаграмм фазовых равновесий многокомпонентных водно-солевых систем методом трансляции. - М.,1987, 28 с. Деп. в ВИНИТИ АН СССР 20.12.87г. №8990 - В87.
7. Горощенко Я.Г., Солиев Л., Горников Ю.И./Укр. Хим. Журн. 1987. Т. 53. № 6. с.568.
8. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно – солевых систем. т. 1., кн. 1 -2. СПб.: Химиздат, 2003г, 1151с.
9. Анализ минерального сырья (под общей ред. Книпович Ю. Н., Морачевского Ю. В.). / Изд. «Госхимиздат». Л. 1959. 947 с.
10. Крещков А. П. «Основы аналитической химии». Л: Изд. «Химия». 1970. -Т.2. 456с.
11. Горощенко Я. Г. Массцентрический метод изображения многокомпонентных систем. /- Киев. «Наукова думка». 1982, 264 с.
12. Аносов В. Я., Озерова М. И., Фиалков Ю. Я. Основы физико-химического анализа./ М. «Наука». 1976.-С. 504.

**STOPOREV A.S. NEW DATA ON THE PHASE DIAGRAM OF THE CU-FE-S SYSTEM,
OBTAINED BY MEANS OF DIRECTIONAL SOLIDIFICATION OF THE MELT AND
DTA**

Kosyakov V.I., Sinyakova E.F., Stoporev A.S.

Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Russian Federation, stopor89@niic.nsc.ru

V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Russian Federation,
efsin@igm.nsc.ru

To receive new data on the phase relations in the Cu-Fe-S system the method of directional solidification was used, which allows continuously scan the surface along the crystallization path and determine the composition of the solid phases in equilibrium with the melt. The paper shows the results of directional solidification of four samples. It is shown that the liquidus surface contains primary crystallization field of stoichiometric CuFe₂S₃ and non-stoichiometric Cu_{1.1}Fe_{1.9}S_{2.9} isocubanite. The polythermal sections of the phase diagram along the crystallization path of these compounds are built using DTA.

**НОВЫЕ ДАННЫЕ О ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЕ СИСТЕМЫ CU-FE-S,
ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДАМИ НАПРАВЛЕННОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РАСПЛАВА
И ДТА**

Косяков В.И., Синякова Е.Ф., Стопорев А.С.

Россия, Новосибирск, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, stopor89@niic.nsc.ru

Россия, Новосибирск, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, efsin@igm.nsc.ru

Для получения новых данных о фазовых соотношениях в системе Cu-Fe-S был использован метод направленной кристаллизации расплава, позволяющий непрерывно сканировать поверхность ликвидуса вдоль пути кристаллизации и определять составы твердых фаз, находящихся в равновесии с расплавом. В работе приведены результаты направленной кристаллизации четырех образцов. Показано, что на поверхности ликвидуса этой системы присутствуют поля первичной кристаллизации стехиометрического CuFe₂S₃ и нестехиометрического Cu_{1.1}Fe_{1.9}S_{2.9} изокубанита. С помощью ДТА построены полигермические разрезы фазовой диаграммы вдоль путей кристаллизации этих соединений.

Фазовая диаграмма системы Cu-Fe-S изучается с 1924 года, однако до сих пор имеются неясности в ее строении, а некоторые количественные данные не согласуются между собой. В частности, плохо изучена поверхность ликвидуса в области концентрационного треугольника вблизи 0.5 мол.% S. Общепринято, что в этой области присутствуют поля первичной кристаллизации пирротинового (Fe,Cu)S_{1±δ} (*Poss*), промежуточного (Cu,Fe)S_{1-x} (*Iss*) и борнитового Cu_{5±x}Fe_{1±x}S_{4±y} (*Bnss*) твердых растворов [1-5]. Однако опубликованные данные противоречивы, их невозможно описать единой схемой фазовых реакций. Кроме того, минералогические данные о строении рудных тел медно-никелевых месторождений свидетельствуют о возможности кристаллизации кубанита CuFe₂S₃ из расплава [6], что позволяет предположить существование на поверхности ликвидуса поля первичной кристаллизации этого соединения. Очевидна необходимость дополнительного экспериментального изучения диаграммы плавкости среднего по сере участка фазовой диаграммы.

Поверхность ликвидуса изучена методом ДТА в работах [1, 2], в [4, 5] приведены изотермические сечения при 1100, 1000, 900 и 800 °С. Построены фрагменты политермических разрезов в этой области (например, в [7]). Однако на приведенных фрагментах фазовой диаграммы отсутствуют области сосуществования расплава с кубанитом.

В настоящей работе приведены результаты исследования фазовых соотношений с участием расплава в этой системе методом направленной кристаллизации расплава, позволяющим непрерывно сканировать поверхность ликвидуса вдоль пути кристаллизации и определять составы твердых фаз, находящихся в равновесии с расплавом [8]. Направленно закристаллизованный образец состоит из зон с разным химическим и фазовым составом. Граница между зонами указывает на протекание в системе моновариантной или инвариантной фазовой реакции. Использование ДТА позволяет построить политермические разрезы фазовой диаграммы вдоль пути кристаллизации.

Проведена направленная кристаллизация расплавов состава (в мол. %): Fe = 32.5, Cu = 18.5, S = 49.0 (образец I), Fe = 33.3, Cu = 16.7, S = 50 (образец II), Fe = 35.6, Cu = 14.4, S = 50.0 (образец III), Fe = 25.0, Cu = 25.0, S = 50.0 (образец IV). Направленную кристаллизацию осуществляли методом Бриджмена, опуская ампулу с гомогенным расплавом из горячей зоны в холодную со скоростью $2.3 \cdot 10^{-8}$ м/с. Эти условия обеспечивали протекание процесса в квазиравновесном режиме. После окончания кристаллизации ампулу закаливали на воздухе со средней скоростью ~ 100 град/мин.

Полученные слитки длиной 70 - 90 мм и диаметром ~ 7 мм разрезали на ~ 20 частей сечениями, перпендикулярными продольной оси. Эти фрагменты взвешивали для определения g – доли закристаллизовавшегося расплава. Часть образцов использовали для приготовления аншлифов, которые исследовали методами микроскопического, микрорентгеноспектрального и порошкового рентгенофазового анализа. По данным об изменении химического состава слитка по его длине с использованием уравнений материального баланса рассчитывали состав расплава и значения коэффициентов распределения компонентов между кристаллической и жидкой фазами.

Специально синтезированные образцы вдоль пути кристаллизации изучали методами ДТА и ПТА (производного термического анализа). Во втором методе записывали скорость изменения разности температур эталона и образца от времени. Большая чувствительность метода ПТА позволяла более отчетливо по сравнению с ДТА фиксировать начало кристаллизации расплава и давала возможность разделять близкие термические эффекты. Навеску вещества заданного состава в виде порошка помещали в кварцевую ампулу диаметром 3-4 мм с вогнутым дном, ампулу откачивали до $1.5 \cdot 10^{-2}$ Па и запаивали. В качестве эталона использовали такую же ампулу с порошком Al₂O₃. Ампулы с образцом и эталоном устанавливали вогнутым дном на спай дифференциальной термопары. Термопару тестировали по температуре плавления золота. Погрешность регистрации температуры ± 5 °С. Скорость изменения температуры печи равнялась 15 °С в мин.

Закристаллизованный образец I состоял из однофазных зон *Poss* / *Icb** (нестехиометрический изокубанит Cu_{1.1}Fe_{1.9}S_{2.9}) / *Iss*, границы между которыми наблюдаются при $g = 0.16$ и 0.83. Начальный участок состоял из обогащенного серой пирротинового твердого раствора *Poss*, легированного медью (до 4.0 мол. %). При кристаллизации *Poss* коэффициенты распределения макрокомпонентов (*k*) между *Poss* и *L* изменялись в пределах: 1.36 \div 1.48 для Fe, 0.16 \div 0.22 для Cu, S \sim 1.07, т.е. расплав обеднялся железом и значительно обогащался медью. Второй однофазный участок имел, в пределах ошибки анализа, постоянный состав, близкий к изокубаниту CuFe₂S₃. (в мол. %): Fe = 32.17 \pm 0.09, Cu = 18.76 \pm 0.13, S = 49.07 \pm 0.09. При кристаллизации *Icb** расплав

обедняется железом ($k_{\text{Fe}} = 1.08 \div 1.44$) и серой ($k_{\text{S}} = 1.01 \div 1.07$), но обогащается медью ($k_{\text{Cu}} = 0.59 \div 0.86$). Процесс кристаллизации Icb^* начинается при составе расплава Fe 30.18, Cu 21.40, S 48.42 мол.-% и заканчивается, когда состав расплава равен Fe 22.34, Cu 31.75, S 45.91 мол.-%. Состав и строение конечного участка слитка ($0.83 \leq g < 1$) мы не изучали. Для построения разреза диаграммы Cu–Fe–S вдоль пути кристаллизации дополнительно синтезировали 6 образцов, состав которых отвечал составам расплава вдоль пути кристаллизации Icb^* . На термограммах образцов зафиксированы высокотемпературные эффекты, соответствующие линии ликвидуса, эффект при ~ 930 °C, отвечающий линии солидуса и серия эффектов в области 890 – 906 °C. По полученным данным построен политермический разрез фазовой диаграммы (рис. 1). Так как Icb^* имеет постоянный состав, в области его кристаллизации разрез фазовой диаграммы является квазибинарным. На рисунок нанесены результаты, снятые с карты поверхности ликвидуса, построенной в [2], которые хорошо согласуются с нашими результатами. Высокотемпературный отрезок ликвидуса АВ относится к полю первичной кристаллизации $Poss$, низкотемпературный ВС отвечает кристаллизации Icb^* . Отрезки пересекаются в точке перитектической реакции $L + Poss = Icb^*$ при 970 °C и 22.3 мол.% Fe, 31.75 мол. % Cu и 46.0 мол.% S. Характер реакции в точке С не выяснен, т.е. она может относиться к эвтектическому или перитектическому типу. Природа эффектов в субсолидусной области диаграммы также пока не установлена.

Направленная кристаллизация образца II описана в [9]. Слиток состоял из $Poss$ (до $g = 0.06$) и стехиометрического изокубанита CuFe_2S_3 (до $g \sim 0.83$). Процесс кристаллизации изокубанита заканчивается, когда состав расплава равен Fe 29.20, Cu 21.88, S 48.92 мол.-%. Конечный участок слитка ($0.83 \leq g < 1$) состоял из многофазной смеси, состав и строение которой мы детально не изучали.

На разрезе фазовой диаграммы системы Cu–Fe–S вдоль пути кристаллизации, построенном с помощью ДТА имеются области первичной кристаллизации $Poss$ и Icb , который образуется при 1012 °C по перитектической реакции $L + Poss = Icb$.

Образец III до $g = 0.5$ состоял из $Poss$ и до $g = 0.96$ – из Iss . Образец IV до $g = 0.8$ состоял из Iss . По данным направленной кристаллизации и ДТА построен нетривиальный политермический разрез, который оказался не квазибинарным. Сравнение результатов показало, что в первом случае кристаллизуется стабильный Iss , а во втором – обогащенный серой метастабильный Iss [10]

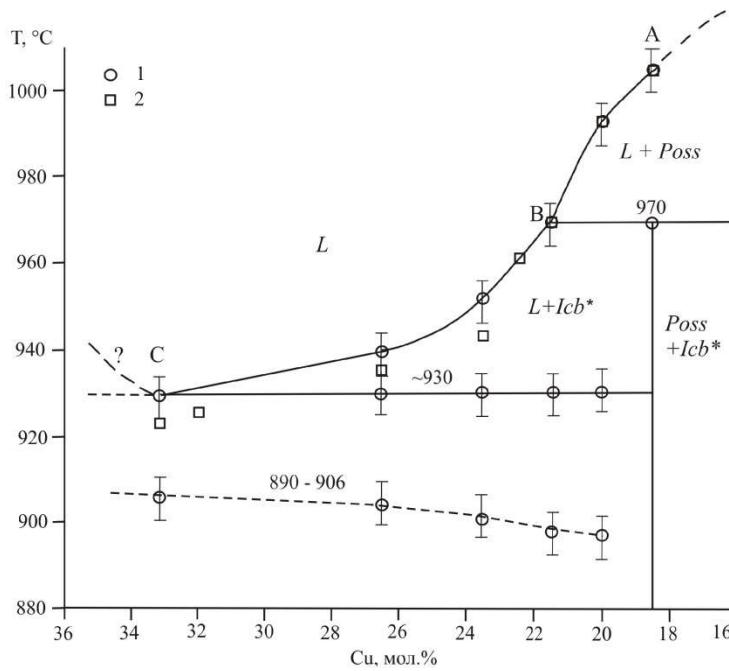
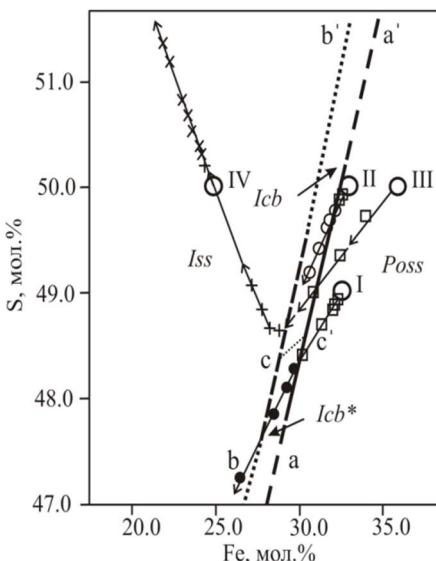


Рис. 1. Политермический разрез фазовой диаграммы вдоль пути кристаллизации образца I.



На рис. 2 приведены траектории кристаллизации образцов I – IV, показывающие изменение состава расплава при направленной кристаллизации. Крупными кружками показаны составы исходного расплава. Квадратами показаны участки траекторий, на которых кристаллизовался *Poss*. Участки кристаллизации стабильного и нестабильного *Iss* отмечены значками (+) и (x), соответственно. Мелкими белыми и черными кружками показаны участки кристаллизации *Icb* и *Icb**.

По этим данным оценено положение границ фазовых полей на поверхности ликвидуса. Линия aa' разделяет поля первичной кристаллизации *Poss* и изокубанита, линия bb' расположена между полями изокубанита и *Iss*. Поле кристаллизации изокубанита разделено линией cc' на области кристаллизации *Icb* и *Icb**.

Рис. 2. Пути кристаллизации для образцов I-IV и фрагмент поверхности ликвидуса системы Cu-Fe-S с полями *Poss*, *Icb*, *Icb** и *Iss*.

В соответствии с традиционными представлениями на поверхности ликвидуса средней части фазовой диаграммы системы Cu-Fe-S поле кристаллизации *Poss* соседствует с полем первичной кристаллизации *Iss*. Полученные результаты свидетельствуют о более сложном строении этого фрагмента поверхности ликвидуса. Показано, что между этими полями существует узкая полоса области первичной кристаллизации стехиометрического и нестехиометрического изокубанита.

1. Schlegel, H. & Sehüller, A. Z. // *Metallkunde*, **1952**, 43(12), 421–428.
2. Greig, J.W., Jensen, E. & Merwin, H.E. // *Carnegie Inst. Wash. Year Book*, **1955**, 54, 129–134.
3. Cabri, L. // *Can. Mineral.*, **1973**, 56(3), 871–880.
4. Kullerud, G., Yund, R.A. & Moh, G.H. // *Econ. Geol. Monograph*, **1969**, 4, 323–343.
5. Tsujimura, T. & Kitakaze, A. N. // *Jahrb. Mineral. Monatsh.*, **2004**, 10, 433–444.
6. Дильтер В.В., Гроховская Т.Л., Евстигнеева Т.Л. и др. *Петрология сульфидного магматического рудообразования*. М.: Наука, **1988**, 231 с.
7. Dutrizac, J.E. // *Can. Mineral.*, **1976**, 14, 172–181.
8. Косяков, В.И., Синякова, Е.Ф. // *Геохимия*, **2005**, 4, 415–428.
9. Kosyakov, V. I. & Sinyakova, E.F. // *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2014**, 115 (1), 511–516.
10. Синякова, Е.Ф., Косяков, В.И. // *ДАН*, **2009**, 426 (5), 668–673.

YAZHENSKIKH E. SULFIDE DATABASE: THE ASSESSMENT OF THE SYSTEM CA-CR-CU-FE-MG-MN-S

Klaus Hack¹, Tatjana Jantzen¹, Elena Yazhenskikh², Michael Müller²

¹ Germany, D-52134 Herzogenrath, GTT-Technologies, Klaus Hack kh@gtt-technologies.de

² Germany, D-52425 Jülich, Forschungszentrum Jülich GmbH, IEK-2, e.yazhenskikh@fz-juelich.de

The Ca-Cr-Cu-Fe-Mg-Mn-S system has been thermodynamically assessed using all available experimental data. The thermodynamic description of the high-temperature phase Chromium and Iron Pyrrhotite is described using a multi-sublattice model which allows the description of the stability range of this phase in the binary Fe-S and Cr-S systems and also the solubility of such elements as Cu, Mg and Mn in the binary systems. Particular attention was given also to the phases Oldhamite and Digenite, which exhibit very wide solubility with respect to the metal elements.

Non-metallic inclusions such as the sulfides are essential phases during steel making and processing. Iron containing sulfide systems are important for understanding of desulfurization of molten steel and formation of sulfides during the solidification process. On the other hand, the Cu-Fe-S subsystem is essential for copper metallurgy since Cu_2S as well as CuFeS_2 important constituents in copper bearing ores. Binary, pseudo-binary and ternary phase diagrams including complete higher order liquidus surfaces with relevance to practical applications will be demonstrated. Moreover, the sulfides can also occur in slags and ashes from coal combustion and gasification. The Ca-Cr-Cu-Fe-Mg-Mn-S system has been thermodynamically assessed using all available experimental data on phase equilibria and thermodynamic properties. The Gibbs energy of the liquid phase has been modelled using a non-ideal associate solution model according to the successful method of Spear and Besmann [1]. The compositions of the associate species correspond to those of strong short-range ordering in the liquid and correlate with neutral metal sulfides.

The Iron sulfide phase commonly called Pyrrhotite and Chromium sulfide at high temperature exhibit the same crystal structure and Pearson symbol [2] and form a continuous solid solution. This solid solution phase can be described using two-sublattice formula (Cr , Fe , Cu , Mg , Mn , Va) S, which allows both modelling the wide existence field of this phase in the binary Fe-S and Cr-S subsystems and the solubility of such elements as Cu, Mg and Mn in the higher order systems.

According to [2,3] calcium, magnesium and manganese monosulfides have identical Pearson Symbol $cF8$, Space group $Fm\bar{3}m$ and Prototype NaCl, although all three end-member sulfides have different mineral names: CaS = Oldhamite, MgS = Niningerite and MnS = Alabandite. This fact permits to describe this phase MeS as one phase called Oldhamite in the present database. The solubility of Fe in Oldhamite is strongly temperature dependent and varies considerably depending on the solvent system. The Gibbs energy of the phase Oldhamite was described as follows using a two-sublattice model with the formula (Fe , Mg , Ca , Mn) S assuming that Fe atoms dissolve on the metal lattice.

Three different copper sulfides with the approximate formula Cu_2S exist in different temperature and composition ranges. Particular attention was given to the high-temperature phase Cu_2S -Digenite which is characterized by a wide solubility range. Taking into account that iron, manganese and magnesium atoms can be dissolved in Digenite the following three-sublattice model was proposed in the present work:



All calculations and optimizations done in this work are established using the FactSage thermochemical software package. The Sulfide database contains the gas phase, a multi-component liquid phase, solid solutions Pyrrhotite, Oldhamite, Digenite, Cu_2S -MT, Cu_2S -HT, CuFeS_2 -HT and several solid stoichiometric compounds including the elements. The Gibbs energies of pure elements and some known sulfides are taken from the SGPS database, the missing compounds are modelled using compound energy formalism.

1. T.M. Besmann, K.E. Spear, Thermodynamic modelling of oxide glasses, *J. Am. Ceram. Soc.* 85(12) (2002) 2887-2894.
2. W.B. Pearson, *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, Vol. 2, Pergamon Press, Oxford, 1967.
3. T.B. Massalski (ed), *Binary Alloy Phase Diagrams*, Second Edition, ASM International, Metals Park, OH 1990.

EXTRAMURAL PRESENTATIONS

GRIGORIEV M.V. SOLIDUS-LIQUID PART OF THE SYSTEM CU₂S-EUGDCUS₃

Ruseikina A.V., Demchuk Zh.A., Grigoriev M.V., Galenko E.O.

Russia, Tyumen, Tyumen state University, adeschina@mail.ru

The system Cu₂S-EuGdCuS₃ has the phase diagram of eutectic type possessing a field solution based on Cu₂S. Eutectic Coordinates: 18 mol. % EuGdCuS₃, 1177 ± 5 K. At the eutectic temperature 8.5 mol. % EuGdCuS₃ is dissolved in Cu₂S. Anomalous behavior of the liquidus curve in areas that are rich in Cu₂S is present.

СОЛИДУСНО-ЛИКВИДУСНАЯ ЧАСТЬ СИСТЕМЫ CU₂S-EUGDCUS₃

Русейкина А.В., Демчук Ж.А., Григорьев М.В., Галенко Е.О.

Россия, Тюмень, Тюменский государственный университет, adeschina@mail.ru

Фазовая диаграмма системы Cu₂S-EuGdCuS₃ относится к диаграммам эвтектического типа с образованием области твердого раствора на основе Cu₂S. Координаты эвтектики: 18 мол. % EuGdCuS₃, 1177±5 К. При эвтектической температуре в Cu₂S растворяется 8.5 мол. % EuGdCuS₃. Наблюдается аномальное поведение кривых ликвидуса в областях богатых Cu₂S.

Система Cu₂S-EuGdCuS₃ является частично квазибинарным сечением тройной системы Cu₂S-Gd₂S₃-EuS. В системе Cu₂S-EuGdCuS₃ синтезировано 20 образцов различного химического состава из исходных сульфидов Cu₂S, EuS, Gd₂S₃ по ранее описанным методикам [1].

Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) проводили на установке Setsys Evolution 1750 (TGA – DSC 1600), термопары PtRh 6%-PtRh 30%. Проба образца массой 100-110 мг помещалась в алундовый тигель объемом 100 мкл. Программируемый нагрев осуществлялся со скоростью 5 К/мин в инертной атмосфере. Скорость потока продувочного газа в ходе эксперимента составляла 25 мл/мин. Температуру начала теплопоглощения определяли с помощью программного комплекса Setsoft Software 2000 при проведении “линейной базовой линии от первой до последней точки” и фиксировали как точку пересечения касательной с базовой линией. Погрешность определения температур и энталпий фазовых превращений составляет 0.5 % и 12% соответственно. Согласно термогравиметрическому анализу потери массы в ходе эксперимента не наблюдалось. Рентгенографические исследования проведены на дифрактометре ДРОН 7 (CuK_α-излучение, Ni фильтр) при 298 К. Порошковые образцы приготовлены путем растирания с добавлением октана в агатовой ступке. Микроструктурный анализ (МСА) полированных образцов проводили на микроскопе МЕТАМ ЛВ 31. Графические построения выполняли с использованием программы Edstate 2d.

Фазовая диаграмма системы Cu₂S-EuGdCuS₃ эвтектического типа с образованием области твердого раствора на основе Cu₂S приведена на рис. 1. Ниже температуры инконгруэнтного плавления сложного сульфида EuGdCuS₃ (1720 К) в равновесии находятся граничный состав твердого раствора (TP) на основе полиморфных модификаций Cu₂S и соединение EuGdCuS₃.

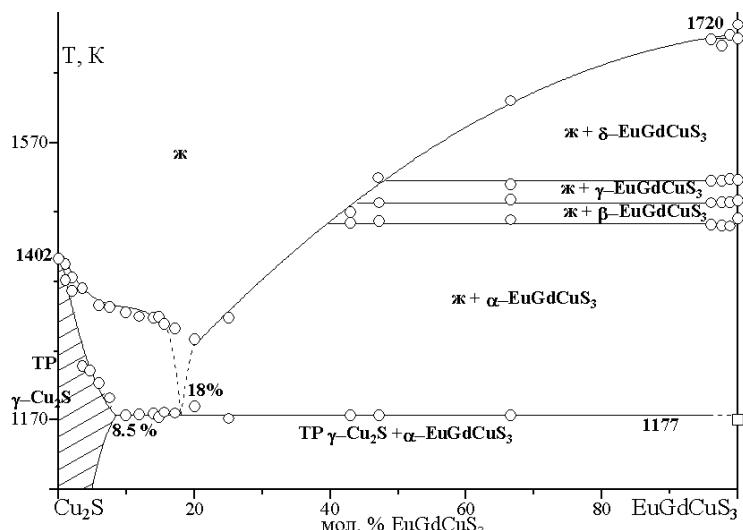


Рис. 1. Ориентировочная фазовая диаграмма системы $\text{Cu}_2\text{S} - \text{EuGdCuS}_3$.

Согласно МСА и РФА пробы образцов, содержащих 1, 2 мол. % EuGdCuS_3 , являются однофазными. Присутствует поле ТР на основе Cu_2S . На термограммах присутствует пик растянутой формы, характерной для моновариантных процессов плавления образцов из области ТР на основе $\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$ (рис. 2).

На термограммах составов 3.5-7.5 мол. % EuGdCuS_3 температуры начала теплопоглощения закономерно уменьшаются 1249 К → 1243 К → 1224 К → 1202 К и соответствуют температурам линии солидус на фазовой диаграмме. На шлифах образцов данных составов зерна фазы Cu_2S по всему объему пронизаны тонкими игольчатыми кристаллами фазы EuGdCuS_3 размером $2 \times 10\text{-}150$ мкм (рис. 3). Характер распределения зерен EuGdCuS_3 позволяет сделать заключение, что они образовались в результате распада ТР на основе Cu_2S .

Согласно МСА в образцах состава 9.9-98.8 мол. % EuGdCuS_3 между фазами Cu_2S и EuGdCuS_3 образуется эвтектика. Образец 17.1 мол. % является близким к эвтектическому. Образцы 25-98.8 мол. % EuGdCuS_3 – заэвтектические, содержат первичные кристаллы фазы EuGdCuS_3 в виде овальных образований, соединенных в цепочки, размером $20\text{-}40 \times 40\text{-}70$ мкм (для образца 25 мол. %), сливающиеся в единые блоки, по мере увеличения содержания EuGdCuS_3 , между которыми располагается эвтектика. На термограммах образцов, содержащих 9.9-66.6 мол. % EuGdCuS_3 присутствует пик, усредненная температура проявления которого по 11 образцам составляет 1177 ± 5 К. Сначала наблюдается увеличение площади пика 0.5 кДж/моль (9.9%) → 1.1 кДж/моль (11.9%) → 2.1 кДж/моль (13.9%) → 2.3 кДж/моль (14.7%) → 2.9 кДж/моль (15.5%) → 3.2 кДж/моль (17.1%), а затем уменьшение: 7.0 кДж/моль (25%) → 4.2 кДж/моль (47.1%) → 1.3 (66.6%) кДж/моль. На основании анализа данных ДСК и МСА, построения треугольника Таммана сделано заключение, что зафиксированный пик фазового превращения вызван плавлением эвтектических кристаллов. Состав эвтектики лежит в интервале 17-25 мол. % EuGdCuS_3 . Вблизи состава эвтектики методом ДСК не зафиксировано понижение линий ликвидуса к эвтектической точке, что указывает на аномальное поведение кривых ликвидуса в областях богатых Cu_2S . Экстраполяцией линий ликвидус на эвтектическую горизонталь состав эвтектики принят ≈ 18 мол. % EuGdCuS_3 . Линия ликвидус построена при аппроксимации данных ДСК полиномами второй и третьей степени в программе Edstate 2D. Согласно экстраполяции линии солидус и ветви треугольника Таммана на эвтектическую горизонталь при температуре эвтектики 1177 К в Cu_2S растворяется 8.5 мол. % EuGdCuS_3 .

В образцах 96.1, 97.6, 98.8 мол. % EuGdCuS₃ пиков, соответствующих плавлению эвтектики, не обнаружено, что может свидетельствовать о наличии высокотемпературной области гомогенности у соединения EuGdCuS₃. В образцах 42.9-100 мол. % EuGdCuS₃ зафиксированы высокотемпературные полиморфные переходы соединения EuGdCuS₃ (рис. 2), наличие которых согласуется с данными работы [2].

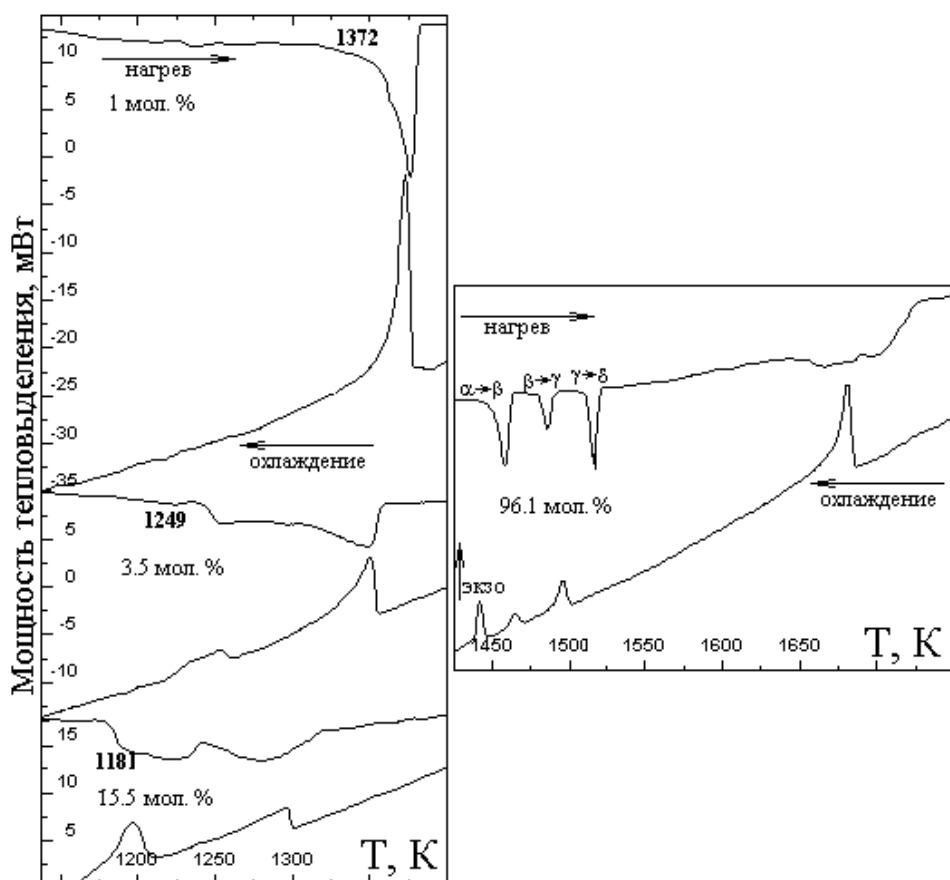


Рис. 2. Дифференциальные термические зависимости для проб образцов системы Cu₂S–EuGdCuS₃. Состав проб приведен в мол. % EuGdCuS₃.



Рис. 3. Фотографии шлифов образцов системы Cu₂S–EuGdCuS₃: 1 – кристаллы ТР на основе Cu₂S; 2 – зерно фазы EuGdCuS₃, образовавшееся при распаде первичного ТР на основе Cu₂S; 3 – эвтектика, образованная кристаллами фаз Cu₂S и EuGdCuS₃; 4 – первичное зерно EuGdCuS₃.

Работа выполнена при финансовой поддержке гос. задания № 2014/228 № НИР 996.

1. Андреев О.В., Русейкина А.В., Соловьев Л.А. Фазовые диаграммы разрезов системы EuS-Cu₂S-Nd₂S₃ // Журн. неорган. химии. 2011. Т. 56. № 5. С. 843-848.
2. Русейкина А.В., Демчук Ж.А., Кислицын А.А. Теплоты фазовых превращений соединения EuGdCuS₃ // Вестн. Тюм. гос. университета. 2012. № 5. С. 19-25.

GUBANOVA T.V. TERNARY RECIPROCAL SYSTEMS Li, Na|| Br, CrO₄

Gubanova T.V., Afanasyeva A.D.

Russia, Samara, Samara State Technical University, lecome@yandex.ru

Differential thermal analysis method experimentally investigated of three-component reciprocal system Li, Na || Br, CrO₄. Found compositions (mol.%) and the melting point of equilibrium states of stable elements of three-component reciprocal system. Demarcated field crystallization phases.

ТРЕХКОМПОНЕНТНАЯ ВЗАЙМНАЯ СИСТЕМА Li, Na|| Br, CrO₄

Губанова Т.В., Афанасьева А.Д.

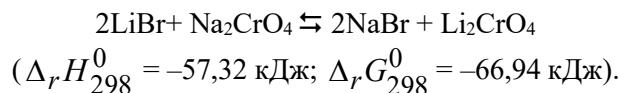
Россия, г. Самара, Самарский государственный технический университет,
lecome@yandex.ru

Методом дифференциального термического анализа экспериментально исследована трехкомпонентная взаимная система Li, Na || Br, CrO₄. Определены составы (мол. %) и температуры плавления, равновесных состояний стабильных элементов трехкомпонентной взаимной системы. Разграничены поля кристаллизации фаз.

Ионные расплавы позволяют осуществлять технологические, химические и электрохимические процессы, которые невозможны для других растворителей. Данные по фазовым равновесиям солевых систем широко используются при создании новых функциональных материалов. Наиболее распространенными и важными в технологическом отношении являются соли галогенидов и кислородосодержащих кислот щелочных металлов.

В качестве объекта исследования выбрана трехкомпонентная взаимная система Li, Na || Br, CrO₄, образованная двойными системами с общим катионом Li||Br,CrO₄; Na||Br,CrO₄ и с общим анионом Li,Na||Br; Li,Na||CrO₄, исследованными ранее в работах [1-4]. В системе из хроматов лития и натрия образуется конгруэнтное соединение D (LiNaCrO₄).

Предполагаемый вариант разбиения определен термодинамическим расчетом:



По классификации тройных взаимных систем А.Г. Бергмана и Н.С. Домбровской [5] систему следует отнести к классу сингулярных обратимо-взаимных систем с резким сдвигом химического равновесия в сторону стабильной пары. Реакция протекает в прямом направлении, следовательно, в системе возможен только вариант разбиения, представленный на (рис. 1): две секущие NaBr–Li₂CrO₄, NaBr–D разбивают квадрат составов системы на три симплекса: NaBr–LiBr–Li₂CrO₄, NaBr–D–Li₂CrO₄, NaBr–D–

Na_2CrO_4 . Стабильные элементы исследованы методом дифференциального термического анализа (ДТА) на установке в стандартном исполнении [6].

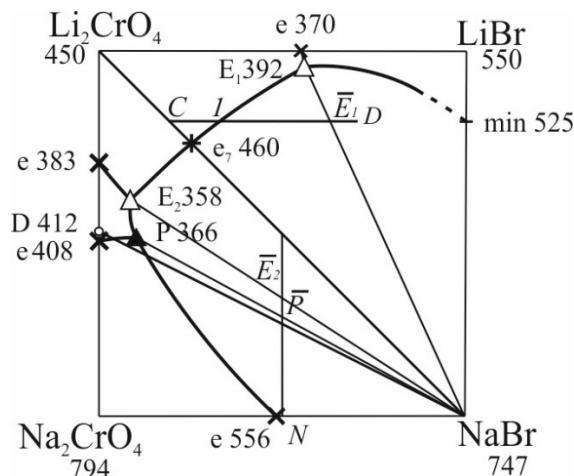


Рис. 1. Квадрат системы $\text{Li}, \text{Na} \parallel \text{Br}, \text{CrO}_4$

Экспериментально доказано положение квазидвойной диагонали $\text{NaBr} - \text{Li}_2\text{CrO}_4$. Методом ДТА установлен состав 26% NaBr , 74% Li_2CrO_4 с температурой плавления перевальной точки 460 °С. Рентгенофазовый анализ доказал, что в переходной точке кристаллизуются хромат лития и бромид натрия (рис. 2).

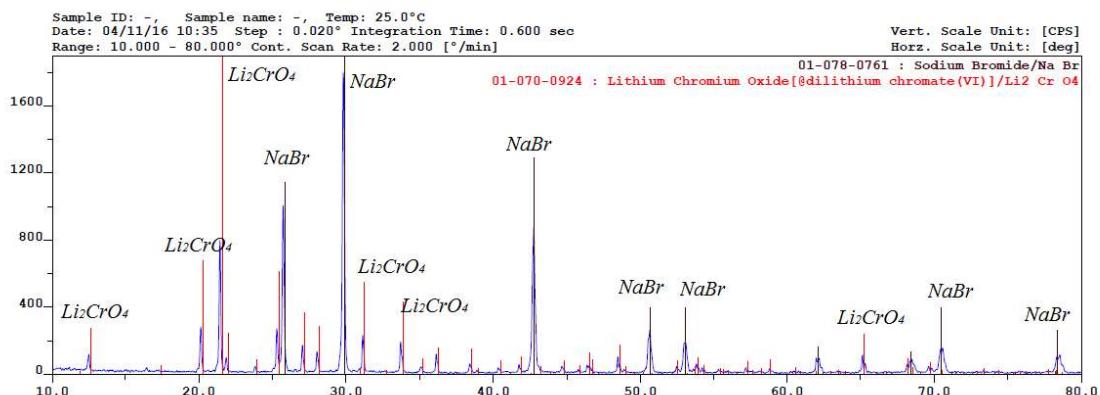


Рис. 2. Дифрактограмма квазиэвтектического состава $\text{NaBr}-\text{Li}_2\text{CrO}_4$

Экспериментально изучен стабильный симплекс $\text{NaBr}-\text{LiBr}-\text{Li}_2\text{CrO}_4$ с помощью разрезов CD (рис. 1, 3) и $\text{NaBr} \rightarrow \bar{E}_1 \rightarrow E_1$ (рис. 1). Разрез CD позволил зафиксировать проекцию эвтектики и положение моновариантной кривой, разграничитывающей поля кристаллизации фаз. В результате исследования нонвариантного разреза установлена температура плавления 392 °С и процентное соотношение состава: $\text{LiBr}-51\%$, $\text{Li}_2\text{CrO}_4-44\%$, $\text{NaBr}-5\%$ эвтектической кристаллизации.

Исследование стабильных элементов $\text{NaBr}-\text{D}-\text{Li}_2\text{CrO}_4$, $\text{NaBr}-\text{D}-\text{Na}_2\text{CrO}_4$ трехкомпонентной взаимной системы $\text{Li}, \text{Na} \parallel \text{Br}, \text{CrO}_4$ проведено с помощью разреза NK (рис. 1, 4). Учитывая положение нонвариантных точек на двойных сторонах, предположили, что эвтектика будет фиксироваться в двух фазовых треугольниках, но Т-х

диаграмма разреза NK показала «миграцию» нонвариантной точки из $\text{NaBr}-\text{D}-\text{Na}_2\text{CrO}_4$ в $\text{NaBr}-\text{D}-\text{Li}_2\text{CrO}_4$ со сменой характера равновесия на перитектический (рис. 1).

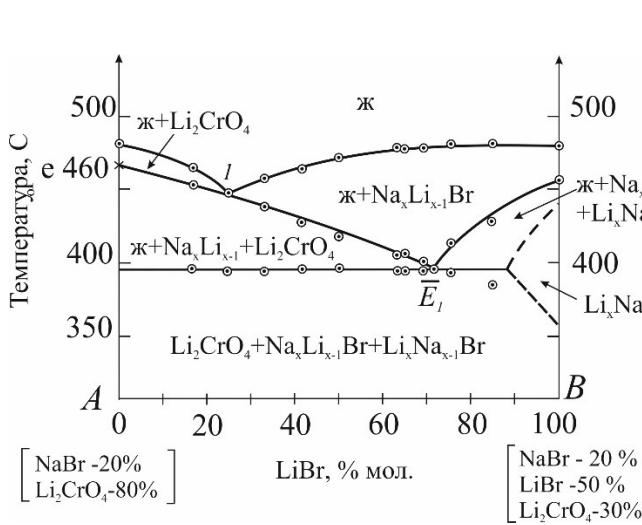


Рис. 3. Т-х диаграмма системы $\text{NaBr}-\text{LiBr}-\text{Li}_2\text{CrO}_4$

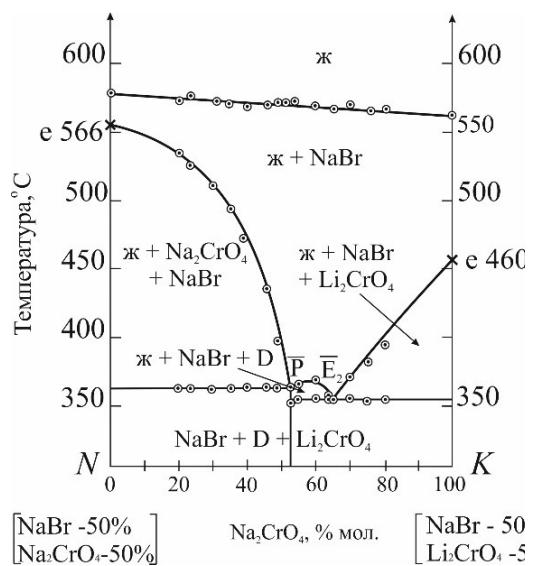


Рис. 4. Т-х диаграмма разреза NK системы $\text{Li}, \text{Na} \parallel \text{Br}, \text{CrO}_4$

Изучение разрезов $\text{NaBr} \rightarrow \bar{P} \rightarrow \text{P}$ и $\text{NaBr} \rightarrow \bar{E}_2 \rightarrow E_2$ (рис. 1) позволило установить составы: перитектики $\text{Li}_2\text{CrO}_4-46,8\%$; $\text{NaBr}-10,0\%$; $\text{Na}_2\text{CrO}_4-43,2\%$ с температурой плавления 366°C и эвтектики $\text{Li}_2\text{CrO}_4-59,0\%$; $\text{NaBr}-9,0\%$; $\text{Na}_2\text{CrO}_4-32,0\%$, 358°C .

Проведенный эксперимент позволил установить положение ликвидуса в системе, состав и температуры плавления эвтектических и перитектического сплавов.

1. Егорцев Г.Е., Гаркушин И.К., Истомова М.А. Фазовые равновесия и химическое взаимодействие в системах с участием фторидов и бромидов щелочных металлов. Екатеринбург: УрО РАН, 2008. 132 с.
2. Гаркушин И. К., Губанова Т. В., Петров А. С., Алипченко Б. В. Фазовые равновесия в системах с участием метаванадатов некоторых щелочных металлов. М.: Машиностроение-1, 2005. 118 с.
3. Бурчаков А.В., Дворянова Е.М. Анализ ряда двухкомпонентных систем $\text{Li}_2\text{CrO}_4-\text{M}_2\text{CrO}_4$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) и экспериментальное исследование системы $\text{Li}_2\text{CrO}_4-\text{Rb}_2\text{CrO}_4$ // Тез. докл. XXXVII Самар. обл. студ. науч. конф. Самара: Министерство спорта, туризма и молодеж. политики Самар. обл., 2011. С. 189.
4. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. III. Двойные системы с общим катионом // Под ред. Посыпайко В.И., Алексеевой Е.А. М.: Металлургия. 1977. 204 с.
5. Гаркушин И.К., Кондратюк И.М., Егорцев Г.Е., Истомова М.А. Теоретические и экспериментальные методы исследования многокомпонентных систем. Самара: Самар. гос. техн. ун-т. 2012. 125 с.
6. Бергман А.Г., Бухалова Г.А. Термодинамические взаимоотношения в трой- ных взаимных системах с комплексообразованием. Изв. Сектора физ.-хим. анализа. 1952. Т. 21. с. 228-249.

KHOLZAKOV A.V. CHANGING IN THE COMPOSITION OF SURFACE LAYERS OF BINARY ALLOYS NICKEL BASED BY XPS

Kholzakov A.V.

Russia, Izhevsk City, Physical-Technical Institute Ural branch of RAS, avkhok@yandex.ru

The composition of the surface layers of binary melts $Ni_{84}P_{16}$, $Ni_{81}P_{19}$, $Ni_{78}P_{22}$ and $Ni_{82}B_{18}$ during changing temperature and isothermal holding was studied by X-ray photoelectron spectroscopy.

The jump-like changes are detected in the local environment of atoms in the investigated melts, which are explained as structural transformations within the liquid state.

There is a non-monotonic behavior of the composition of the surface layers of binary melts deal with the transition to the equilibrium state, and depending on the interaction between atoms on the surface.

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ БИНАРНЫХ РАСПЛАВОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ ПО ДАННЫМ РФЭС

Холзаков А.В.

Россия, г. Ижевск, Физико-технический институт УрО РАН, avkhok@yandex.ru

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проведено исследование состава поверхностных слоев бинарных расплавов $Ni_{84}P_{16}$, $Ni_{81}P_{19}$, $Ni_{78}P_{22}$ и $Ni_{82}B_{18}$ при изменении температуры и при изотермических выдержках. Обнаружены скачкообразные изменения ближнего окружения атомов в исследованных расплавах, которые трактуются как структурные превращения в рамках жидкого состояния. Наблюдается немонотонное поведение состава поверхностных слоев бинарных расплавов, связанное с переходом в равновесное состояние и зависящее от взаимодействия атомов на поверхности.

Появление новых технологических процессов производства сплавов требует особенного и специального исследования процессов, протекающих в металлических сплавах, поскольку жидккая фаза, в большинстве случаев, является предшествующей твердому состоянию. В последнее время особенно важным представляется создание специальных сплавов с использованием вакуумной металлургии.

В работе методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [1] проведено исследование состава поверхностных слоев расплавов (3-5 нм) $Ni_{84}P_{16}$, $Ni_{81}P_{19}$, $Ni_{78}P_{22}$ и $Ni_{82}B_{18}$ при изменении температуры и при изотермических выдержках. Исследования выполнены на уникальном рентгеноэлектронном магнитном спектрометре для исследования как твердых образцов, так и их расплавов в течение длительного времени с разной температурой перегрева расплава (до 1500 °C). Вакуум в камере спектрометра 10^{-3} Па.

Переход из кристаллического в жидкое состояние контролировался по изменению содержания кислорода в поверхностных слоях сплава. В результате плавления содержание кислорода уменьшается практически до нуля [2]. На рис.1 представлено изменение состава поверхностных слоев сплава $Ni_{81}P_{19}$ при увеличении температуры от $T_{\text{пл}}$ до 1100 °C. В качестве критерия выбрали отношение концентрации $C(P)/C(Ni)$, так как других элементов в сплаве нет. В расплаве можно выделить две характерные температуры, при которых происходит скачкообразное изменение состава поверхностных слоев 920 и 1000 °C. Используя представление о кластерном строении металлических расплавов, можно утверждать, что при указанных температурах изменение состава поверхностных слоев связано с изменением типа кластеров. Иными словами, изменяется ближнее окружение

атомов в кластерах. При каждом из указанных изменений увеличивается число атомов Ni в окружении атомов фосфора. Какой конкретно тип кластеров преимущественно находится на поверхности расплава при той или иной температуре, по данным РФЭС определить не представляется возможным, однако сам факт изменения типа кластеров представляется, несомненно, важным для понимания процессов формирования структуры поверхности металлических жидкостей. Таким образом, скачкообразные изменения состава поверхности расплава $\text{Ni}_{81}\text{P}_{19}$ связаны с изменением кластерного состава, что может быть истолковано как структурные превращения в рамках жидкого состояния.

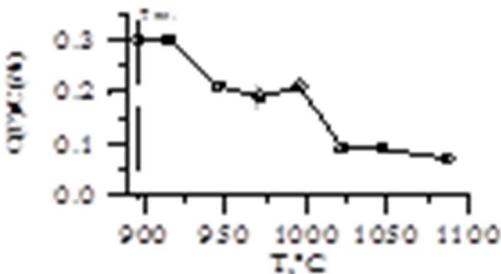


Рис.1 Изменение отношения концентрации $C(\text{P})/C(\text{Ni})$ в поверхностных слоях расплава $\text{Ni}_{81}\text{P}_{19}$

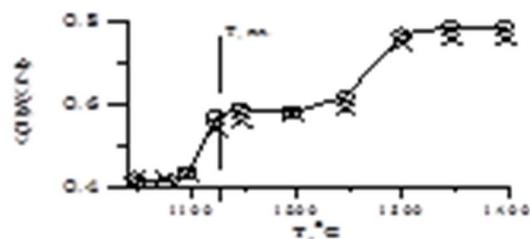


Рис.2 Изменение отношения $C(\text{B})/C(\text{Ni})$ в поверхностных слоях расплава $\text{Ni}_{82}\text{B}_{18}$

Характер поведения изменения отношения концентраций $C(\text{B})/C(\text{Ni})$ (Рис.2) отличается от изменения концентраций $C(\text{P})/C(\text{Ni})$ для сплава $\text{Ni}_{81}\text{P}_{19}$. При увеличении температуры в поверхностных слоях наблюдается рост концентрации бора. При температуре 1270 °C наблюдается скачкообразное изменение состава поверхностных слоев расплава. Такое изменение, по нашему мнению, связано с изменением ближнего окружения атомов в кластерах присутствующих на поверхности расплава. Можно выделить две температурные области от $T_{\text{пп}}$ до 1270 °C, вторая – от 1270 до 1400 °C. В первой области устойчивыми являются кластеры Ni-B с относительно небольшим содержанием бора, во второй кластеры Ni-B с повышенным содержанием бора. Изменение кластерного состава поверхностных слоев расплава $\text{Ni}_{82}\text{B}_{18}$ при температуре 1270 °C рассматривается как структурное превращение в рамках жидкого состояния. Аналогичные исследования выполнены для сплавов $\text{Ni}_{84}\text{P}_{16}$ и $\text{Ni}_{78}\text{P}_{22}$.

Отдельный интерес представляют результаты изучения состава поверхностных слоев расплавов $\text{Ni}_{84}\text{P}_{16}$, $\text{Ni}_{81}\text{P}_{19}$, $\text{Ni}_{78}\text{P}_{22}$ и $\text{Ni}_{82}\text{B}_{18}$ при изотермических выдержках. В качестве критерия выбрали отношения концентраций $C(\text{P})/C(\text{Ni})$ и $C(\text{B})/C(\text{Ni})$ для соответствующих сплавов. На рис.3,4 представлено изменение отношение концентраций $C(\text{P})/C(\text{Ni})$ и $C(\text{B})/C(\text{Ni})$ для расплавов $\text{Ni}_{81}\text{P}_{19}$ и $\text{Ni}_{82}\text{B}_{18}$, соответственно. Наблюдаются различный характер поведения состава поверхностных слоев, что может быть связано с образованием прочных связей между элементами расплава $\text{Ni}_{81}\text{P}_{19}$ при формировании кластерной структуры расплава в отличие от сплава $\text{Ni}_{82}\text{B}_{18}$. Аналогичные исследования выполнены для расплавов $\text{Ni}_{84}\text{P}_{16}$ и $\text{Ni}_{78}\text{P}_{22}$.

Для количественной оценки нестабильности поверхностных слоев исследованных расплавов, предложена величина

$$\xi = \frac{1}{\bar{a}} \sqrt{\frac{\sum (\bar{a} - a)^2}{N(N-1)}},$$

где a – $C(\text{P})/C(\text{Ni})$ для расплавов $\text{Ni}_{84}\text{P}_{16}$, $\text{Ni}_{81}\text{P}_{19}$, $\text{Ni}_{78}\text{P}_{22}$, \bar{a} – $C(\text{B})/C(\text{Ni})$ для расплава $\text{Ni}_{82}\text{B}_{18}$, N – число измерений при каждой температуре. На рис. 5 представлена нестабильность ξ поверхностных слоев металлических расплавов $\text{Ni}_{84}\text{P}_{16}$, $\text{Ni}_{81}\text{P}_{19}$, $\text{Ni}_{78}\text{P}_{22}$ и $\text{Ni}_{82}\text{B}_{18}$

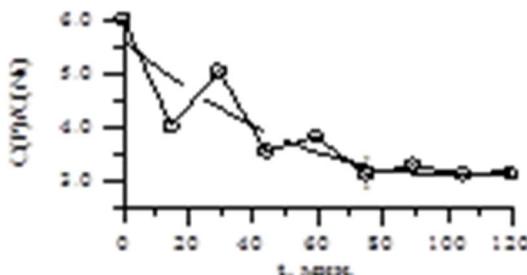


Рис.3 Изменение отношения $C(P)/C(Ni)$ в поверхностных слоях расплава $Ni_{81}P_{19}$ при изотермической выдержке 980 °C

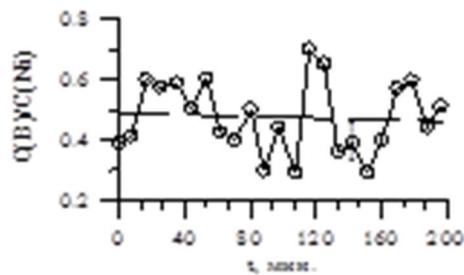


Рис.4 Изменение отношения $C(B)/C(Ni)$ в поверхностных слоях расплава $Ni_{82}B_{18}$ при изотермической выдержке 1180 °C

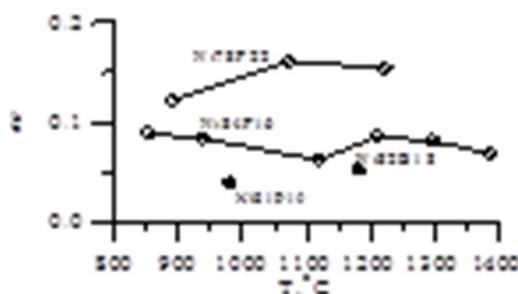


Рис.5 Нестабильность ξ поверхностных слоев металлических расплавов $Ni_{84}P_{16}$, $Ni_{81}P_{19}$, $Ni_{78}P_{22}$ и $Ni_{82}B_{18}$

В расплавах $Ni_{81}P_{19}$, $Ni_{82}B_{18}$, $Ni_{84}P_{16}$ и $Ni_{78}P_{22}$ обнаружены скачкообразные изменения состава поверхностных слоев, которые могут трактоваться как структурные превращения в рамках жидкого состояния. При изотермических выдержках изменение состава поверхностных слоев носят немонотонный характер, что может быть связано с перераспределением кластерного состава поверхности и приповерхностных слоев расплава.

1. Зигбан К. Электронная спектроскопия. М.: Мир, 1971, 493 с.
2. Холзаков А.В., Шабанова И.Н., Чеботников В.Н. Металлы. 1998. № 5. С.106.

KOPYLOV N.I. THERMAL ANALYSIS SYSTEMS MODELING PYROPROCESSES OF EXTRACTION OF HEAVY NON-FERROUS AND PRECIOUS METALS FROM NATURAL RAW MATERIALS

Kopylov N.I.

Russia, Novosibirsk, Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,
kolyubov@narod.ru

The report focuses on the practical use of data of phase diagrams of the systems in the development of technological processes of processing of mineral raw materials. A number of examples of a specific application of data obtained from the phase diagrams in the development of technologies for the production of heavy non-ferrous and precious metals is given.

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМ, МОДЕЛИРУЮЩИХ ПИРОПРОЦЕССЫ ПЕРЕРАБОТКИ СЫРЬЯ ТЯЖЁЛЫХ ЦВЕТНЫХ И БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Копылов Н.И.

Россия, г. Новосибирск, Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН,
kolyubov@narod.ru

Доклад посвящен практическому использованию данных диаграмм состояния систем при разработке технологических процессов переработки минерального сырья. Приведен ряд примеров конкретного приложения данных диаграмм состояния при разработке технологий получения тяжелых цветных и благородных металлов.

Основателями теории металлургических процессов ещё в начале научного формирования инженерно-технологического подхода к переработке металлургического сырья были сформулированы представления о технологическом процессе как о ряде последовательных, сменяющих друг друга физико-химических преобразований, происходящих в реальной системе в условиях изменения интенсивных и экстенсивных параметров [1]. Поэтому, как один из разделов химической термодинамики, данные по диаграммам состояния металлургических систем, полученные ещё в первой половине завершившегося столетия, остаются фундаментальной основой используемых до настоящего времени технологий переработки металлургического сырья [2,3]. При этом основным методом исследования был и остаётся термический анализ.

В современных условиях истощения сырьевых ресурсов, вовлечения в производство некондиционного сырья, разработок новых интенсивных процессов встаёт проблема расширения рамок теоретических основ металлургических процессов за счёт изучения реальных систем в условиях, выходящих за пределы классической равновесной термодинамики. Решение этой задачи требует нового подхода к изучению фазового состояния реальных систем, рассмотрения их с позиций, базирующихся на приоритете необратимости процессов в реальных условиях, на постулатах необратимой термодинамики. Эти вопросы получили строгое научное обоснование и развитие при анализе фазовых равновесий геологических систем в работах Д.С. Коржинского и его школы [4 и др.], основные положения которых заключаются в следующем:

- приоритет использования правила фаз Гиббса для открытых систем;
- разбиение систем по их классификационным признакам: системы «с вполне подвижными компонентами» (в.п.к.), мозаично-равновесные, мультисистемы;
- снижение (вырождение) компонентности систем за счёт объединения компонентов по признакам близкого химического сродства, идентичности фаз, исключения ряда компонентов ввиду их индифферентности.

В отличие от статических условий формирования горных пород, которые с определённой степенью приближения можно признать за равновесные, условия образования металлургических систем характеризуются динамизмом взаимодействия и подвижностью состояний и составов вследствие направленных изменений параметров системы в заданных временных пределах и в объёме пространства технологического агрегата. Следовательно, для достоверной характеристики фазовых состояний в динамике необратимых их изменений в ходе технологического процесса, необходимо учитывать всю последовательность перемещений фигуративных точек состава и изменяющихся параметров рассматриваемых систем.

Отсюда, технологические процессы также могут быть рассмотрены в рамках их систем при сокращении мерности, в соответствии с конкретными условиями процесса, поставленной задачей и спецификой данной системы. Состояние систем, характеризующих фазовые преобразования в металлургических процессах переработки сырья цветных металлов, является частным случаем необратимых реальных процессов, подчиняющегося

правилу фаз Гиббса вне зависимости от их открытости или изолированности. Они могут описываться диаграммами состояния в выбранных для каждого случая координатах подсистем, с проецированием их фазовых преобразований на плоскость диаграммы состояния системы с минимальным компонентным составом [5-7].

Так, процесс плавки сульфидного сырья на штейн описывается диаграммой состояния мозаично-равновесной сульфидной ($\text{FeS}-\text{Cu}_2\text{S}-\text{PbS}-\text{ZnS}$) системы. На завершающей стадии десульфуризации и формирования свинцового агломерата сульфидный свинец переходит в основном в силикатно-сульфатную форму и концентрируется в свинцово-силикатной связующей, влияющей на поведение агломерата при его шахтной плавке. Состав и свойства связующей свинцового агломерата могут быть отражены на диаграмме фазового состояния концентрационного участка многокомпонентной системы областью составов вблизи вершины PbO с вырождением компонентности до четырёх ($\text{PbO}-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaO}$) при постоянстве значений остальных компонентов. [5].

В условиях автогенных процессов переработки коллективных сульфидных концентратов переход от твёрдого к жидкокристалльному состоянию, фазовый состав и поведение сульфидных шихт (и с введением в них извести) могут быть описаны мозаично-равновесной системой $\text{Cu}_{2-x}\text{S}-\text{PbS}-\text{FeS}-\text{ZnS}$ и мультисистемами $\text{Cu}_2\text{S}-\text{FeS}-\text{ZnS}-\text{FeO}$ (и $\text{Me}_n\text{S}^- - \text{Me}_m\text{S}^{2-}$ - CaO). Данные по плавкости этих систем в комплексе с другими теплотехническими характеристиками сульфидных концентратов и шихт легли в основу представлений о распределении температурных и фазовых зон по высоте факела, что позволило сформулировать рекомендации по определению высоты факельной камеры агрегата КИВЦЭТ-ЦС в зависимости от исходного состава перерабатываемого сырья [5-6].

Поведение образующихся в металлургических переделах продуктов плавки (черновой металл, штейн и шлак, сульфидно-щёлочные расплавы и др.) в зависимости от температуры достаточно корректно описывается диаграммами равновесного состояния локально-мозаичных систем [5-6].

Вовлечение в переработку мышьяксодержащего сырья, высокое содержание мышьяка в черновом свинце, получаемом в последние десятилетия минувшего столетия на ряде отечественных свинцовых заводов, резко усложнило технологию переработки исходного сырья и промпродуктов металлургических переделов. Поведение в технологическом процессе образующихся промежуточных продуктов может быть описано фазовыми диаграммами сульфидно-арсенидных систем с химическим взаимодействием компонентов и образованием дополнительных фаз, figurативные точки составов которых выходят за пределы концентрационных составов исходных систем, а нонвариантные состояния характеризуются отрицательным числом степеней свободы, что даёт основание отнести их к подгруппе мультисистем.

Для определения фазообразования в штейно-шпейзовых расплавах процессов переработки мышьяксодержащего сырья цветных металлов и золота были изучены (с построением диаграмм состояния) двойные ($\text{Cu}_3\text{As}-\text{Cu}_2\text{S}$, $\text{Cu}_3\text{As}-\text{Na}_2\text{S}$, $\text{Cu}_3\text{As}-\text{Fe}_2\text{As}$, $\text{Fe}_2\text{As}-\text{Na}_2\text{S}$, $\text{Cu}_3\text{As}-\text{ZnS}$, $\text{Fe}_2\text{As}-\text{PbS}$) и многокомпонентные ($\text{Cu}_3\text{As}-\text{PbS}-\text{Cu}_2\text{S}$, $\text{Cu}_3\text{As}-\text{PbS}-\text{Na}_2\text{S}$, $\text{Cu}_3\text{As}-\text{Fe}_2\text{As}-\text{Na}_2\text{S}$, $\text{Cu}_3\text{As}-\text{PbS}-\text{Cu}_2\text{S}-\text{Na}_2\text{S}$, $\text{Cu}_3\text{As}-\text{Fe}_2\text{As}-\text{PbS}-\text{Na}_2\text{S}$) системы, являющиеся фрагментами многокомпонентной мультисистемы $\text{Cu}_2\text{S}-(\text{Cu}_3\text{As}, \text{Fe}_2\text{As})-(\text{PbS}, \text{ZnS})-\text{Na}_2\text{S}$ [5-7].

На основании полученных данных по фазовым состояниям исследуемых систем установлены причины настылеобразования в зависимости от составов исходных шихт и температур расплавов; предложены и отработаны оптимальные технологические режимы работы плавильного электротермического агрегата, разработана схема коллекторной плавки мышьяксодержащих техногенных материалов с извлечением ценных металлов и

переводом мышьяка в нетоксичный продукт. Полученные данные показывают, что при плавке золотомышьякового сырья на коллекторный штейн, чтобы избежать образования в товарном коллекторном продукте (штейне) мышьяковых фаз, необходимо либо предварительно вывести мышьяк из процесса, либо вести процесс плавки с получением отдельного отвального продукта – железо-мышьякового сплава (железистой шпейзы).

Модельной системой, определяющей оптимальные температурные и концентрационные режимы образующихся плавов в процессе щелочной плавки свинцового сырья [8], является система $\text{NaOH}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{Na}_2\text{S}$. Исходя из данных диаграммы состояния, процесс плавки должен осуществляться в окислительном режиме при температуре $\sim 650\text{-}700$ $^{\circ}\text{C}$ и составе, %: 15-20 NaOH ; ~ 20 Na_2S ; 60-65 Na_2SO_4 . Данная технология может быть также эффективно использована для переработки золотосодержащих пиритно-галенитовых промпродуктов и других подобных материалов [9].

Система Pb-PbS представляет интерес в связи с разработками новых процессов в цветной металлургии и полупроводниковой технике [3,5,10,11 и др.], а также работами по генезису эндогенных месторождений [12 и др.]. Однако вопрос о наличии в системе расслаивания до последнего времени оставался открытым. Нами методом ДТГА в комплексе с другими методами физико-химического анализа было установлено отсутствие расслаивания в данной системе. Было показано, что полученные ранее данные о наличии расслаивания в системе являются результатом изменения при ведении опытов состава проб вследствие высокой упругости пара PbS в интервале температур $\geq 1000 - 1200$ $^{\circ}\text{C}$ [13].

При разработке технологии низкотемпературной плавки упорного вольфрамитового концентрата модельной системой процесса послужила тройная система $\text{Na}_2\text{WO}_4-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{NaNO}_3$ [14]. Из полученных по диаграмме состояния данных следует, что оптимальные рабочие температуры разложения вольфрамитового концентрата в расплавленных средах с учётом необходимой жидкотекучести расплава могут быть достигнуты при поддержании в расплаве соотношения компонентов в пределах – концентрат: сода : селитра = 1 : (0,55-0,6) : (0,7-0,8), а температура плавки $550\text{-}580$ $^{\circ}\text{C}$ [15]. При этом 98,5-99% WO_3 переходит в растворимую форму.

Таким образом, процессы переработки металлургического сырья могут описываться диаграммами состояния в рамках тех подсистем, которые обеспечивают необходимую информацию по фазовому состоянию промпродуктов стадий металлургических переделов. Полученные из анализа диаграмм состояния этих систем данные используются при разработке металлургических процессов переработки сложного и упорного сырья и выборе их оптимальных параметров.

1. А.А. Байков—Труды по металургии цветных металлов, Т.4. М.,Л.: изд.АН СССР, 1949, 380 с.
2. А.Н.Вольский, Е.М.Сергиевская—Теория металлургических процессов. М.: Металлургия, 1968.
3. А.В. Ванюков, В.Я. Зайцев—Теория металлургических процессов, М.: Металлургия, 1973, 389с.
4. Д.С. Коржинский — Теоретические основы парагенезисов минералов, М.: Наука, 1973, 184 с.
5. Н.И. Копылов, М.П. Смирнов, М.З. Тогузов – Диаграммы состояния систем в металлургии тяжёлых цветных металлов. М.: Металлургия, 1993, 302 с.
6. Н.И. Копылов, В.А. Лата, М.З. Тогузов – Взаимодействия и фазовые состояния в расплавах сульфидных систем. Алматы: «Гылым», 2001, 438 с.
7. Н.И. Копылов, Ю.Д. Каминский – Мышьяк. Новосибирск: Сиб. универ. изд-во, 2004, С. 97-169.

8. М.П. Смирнов // Цветные металлы, 1990, № 5, С.34-36.
9. Н.И. Копылов // Комплексная переработка минерального сырья / Материалы Международной научно-практической конференции. Респ. Казахстан, Караганда: НЦ КПМС ХМИ, 2008, С.24-28.
- 10.Л.Е. Шелимов, В.И. Томашик, В.И. Грицив – Диаграммы состояния в полупроводниковом материаловедении. М.: Наука, 1991, 368 с.
- 11.Н.И. Копылов, В.П. Литвинов, Д.Ю. Мусин // Цветные металлы, 1995, № 5, С. 23.
- 12.G. Kullerud // Amer. J. Sci. ,1969, V.267, P. 233.
- 13.Н.И. Копылов, Ю.Д. Каминский // Ж. Неорган. химии, 1998, Т. 43, № 8, С. 1392.
- 14.Н.И. Копылов, Ю.Д. Каминский, А.В. Полугрудов // Ж. Неорган. химии, 1998, Т.43, №12, С.2086-2089.
- 15.Патент РФ № 2094511 – Способ переработки вольфрамитового концентрата, Каминский Ю.Д. Полугрудов А.В. Копылов Н.И. и др. / приор.26.10.1995. Опубл. в Гос. реестре изобретений 27.10.97

KOPYLOV N.I. THERMAL ANALYSIS OF SYSTEMS WITH RETROGRADE BOILING

Kopylov N.I.

Russia, Novosibirsk, Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,
kolyubov@narod.ru

Na₂S-H₂O system was studied by thermal analysis. Complete phase diagram of the system constructed on the basis of the data obtained. Retrograde boiling melt to form the field "steam + Na₂S_(TV)" is set in the system in the temperature range 190-440° C.

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМ С РЕТРОГРАДНЫМ КИПЕНИЕМ

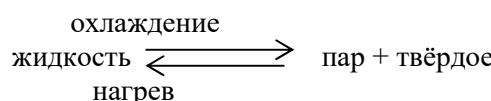
Копылов Н.И.

Россия, г. Новосибирск, Институт химии твёрдого тела и механохимии СО РАН,
kolyubov@narod.ru

Методом термического анализа изучена система Na₂S – H₂O. По полученным данным построена её полная диаграмма состояния. В системе установлено ретроградное кипение расплава с образованием области «пар + Na₂S_(TV)» в температурном интервале 190-440° C.

В системах, компоненты которых резко отличаются по их температурам кипения, как правило, отмечается эффект ретроградного кипения. Характерным примером этому является система Na₂S – H₂O, где температуры кипения её компонентов отличаются на порядок и более и равны: H₂O 100⁰C, а Na₂S > 1400⁰C.

Тип диаграмм для систем с ретроградным кипением был выведен в работе [1]. На основании термодинамических расчётов было получено два варианта диаграмм (рис.1): с непрерывной областью расплава и линзой расплав-пар, отвечающей классическому типу диаграмм по Розебому, и с разрывом этой области, происходящим в результате ретроградного кипения расплава при его охлаждении и образовании расплава при нагревании по схеме:



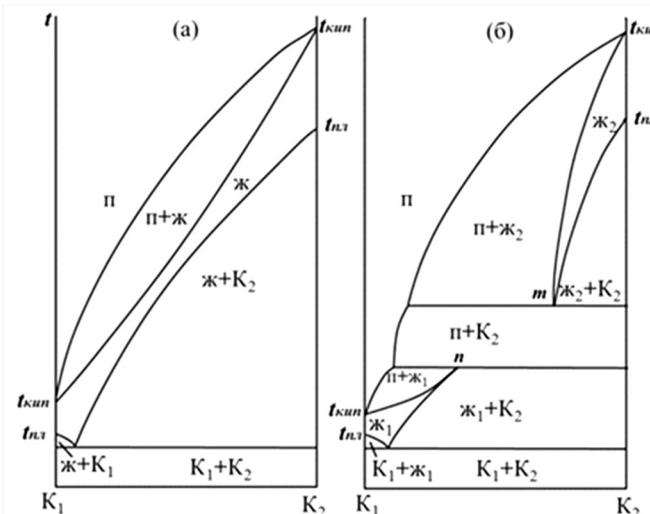


Рис. 1. Расчетные изобарические сечения р-Т-х-диаграммы бинарной системы с высоко- и низколетучими компонентами [1]: а – в области высоких давлений, б – в области низких давлений

Процесс протекает в постоянных температурных границах. Образующаяся новая область ограничена сверху и снизу двумя изотермами. Точка «*m*» на верхней изотерме отвечает предельному гомогенному расплаву на основе высококипящего компонента, а точка «*n*» на нижней изотерме – предельному гомогенному раствору на основе низкокипящего компонента.

Первый вариант отвечает состоянию систем при высоких, а второй – при умеренных давлениях: $\approx > 100$ и < 100 атм. ($> 10^7$ и $< 10^7$ Па) соответственно.

Эти выводы были использованы позднее при построении равновесных диаграмм для систем силикат – вода [2] и при изучении генезиса сульфидных медно-никелевых месторождений Норильского оруденения, где, в частности, по данным о значениях термодинамических потенциалов расчётным путём была построена полная диаграмма состояния системы $\text{Na}_2\text{S} - \text{H}_2\text{O}$ [3]. Диаграмма имела двойную эвтектику и была отнесена к первому варианту, т.е. имела непрерывную область расплава и линзу пар – жидкость. Однако это не согласуется с данными последующих исследований низкотемпературной области данной системы [4], где были установлены три кристаллогидрата с мольными соотношениями $\text{Na}_2\text{S} : \text{H}_2\text{O}$, равными 1:9; 1:5; 2:1, область раствор + пар прерывается изотермой предельного температурного существования (190°C) в системе водного раствора в равновесии с паром и безводной фазой Na_2S .

С целью построения диаграммы, включая и высокотемпературную область, нами было проведено дополнительное исследование данной системы. Одновременно с получением новых данных в области высоких температур ($> 200^\circ\text{C}$) были уточнены и перепроверены данные низкотемпературной части диаграммы. Методом термического анализа продолжено изучение системы в области высоких температур. Исследование составов с низким содержанием Na_2S проводили с использованием дериватографа фирмы МОМ (Венгрия) в открытых тиглях, а составов с содержаниями $> 70\%$ Na_2S – в вакуумированных и запаянных кварцевых сосудах Степанова на высокотемпературной термографической установке с регистрацией ТА- и ДТА-кривых при нагреве образцов. Na_2S получали посредством обезвоживания кристаллогидрата $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ («ч. д. а») по методике, описанной в [5].

По полученным экспериментальным данным с корректировкой данных работы [4] была построена диаграмма состояния системы, включая её высокотемпературную область (рис.2). На диаграмме экспериментально определены положения пограничной линии kl , двухфазных областей пар + Na_2S и расплав (ж_2) + Na_2S , гомогенной области расплава на основе Na_2S (ж_2). Изотерма bcd отвечает температуре (440 °C) ретроградного кипения сульфидного расплава при охлаждении системы. Точка c на этой изотерме определяет предельный состав сульфидного расплава при реализации нонвариантного равновесия: $\text{Na}_2\text{S}_{\text{TB}}$ – сульфидный расплав – парогазовая фаза.

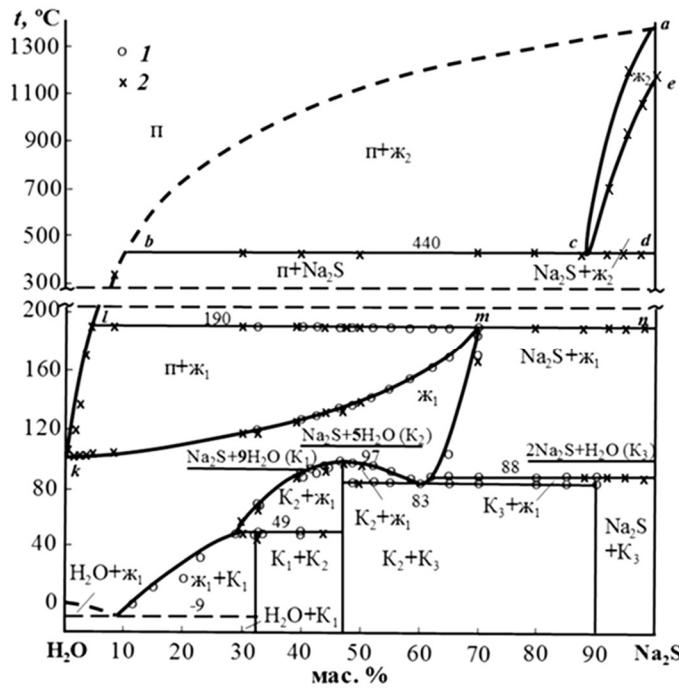


Рис. 2. Диаграмма состояния системы $\text{Na}_2\text{S}-\text{H}_2\text{O}$. 1 – данные [4]; 2 – экспериментальные данные настоящей работы. Обозначения: п – парогазовая фаза, ж_1 – раствор на основе H_2O , ж_2 – расплав на основе Na_2S , K_1 , K_2 , K_3 – кристаллогидраты $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $2\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{H}_2\text{O}$, соответственно.

Следует отметить, что при проведении опытов с использованием сосудов Степанова (в области составов с содержанием Na_2S больше 70 мас.%) при нагреве должно происходить повышение давления пара. Но, вероятно, оно не так велико, чтобы нарушить корреляцию данных этой группы опытов с данными опытов, проведенных в открытой системе.

По характеру построения, согласно выводам работы [1], данная диаграмма состояния системы относится к диаграммам состояния второго типа систем с ретроградным кипением высокотемпературного расплава и является изобарным сечением диаграммы в объеме координат $p - T - x$ в области невысоких давлений. В общем случае положение линий моновариантных и нонвариантных равновесий (ab , bcd , ec , bl , lmn) будет определяться давлением, создаваемым в системе. При смещении плоскости системы в область высоких давлений (условия гидротермального формирования сульфидных руд) процесс разложения флюида на пар и расплав и далее образование твердых структур могут

идти по схеме первого варианта. При давлении, близком атмосферному, процесс моделируется по второму варианту, т.е. с ретроградным кипением.

Отсюда следует, что образование на диаграмме области *твёрдое – пар* определяется условиями низкого давления в системе. Она будет расширяться при понижении давления, что было установлено экспериментально. Так, при остаточном давлении в системе, равном 6,7; 4,7 и 2,7 кПа, температура изотермы последовательно снижалась соответственно до 185, 112 и 97°C. Такая зависимость образования безводного Na₂S от разряжения в системе позволяет вести процесс обезвоживания кристаллогидрата сернистого натрия (Na₂S·9H₂O) в условиях пониженных температур в одну стадию с получением химически чистого продукта [5]. Полученный сернистый натрий содержит > 99,1% (по массе) основного вещества. Его температура плавления отвечает справочным данным [6,7] и равна 1175 ± 5°C.

1. Заварицкий А.Н. // Изв. АН СССР, сер. Геол., 1944, № 5, С.12.
2. Островский И.Л. // Докл. АН СССР, 1950, Т. 72, № 3, С. 539.
3. Годлевский М.Н.// Геология рудных месторождений, 1959, №2, С. 17.
4. Копылов Н.И. // Ж. неорган. химии, 1968, Т. 13, вып. 2, С. 529.
5. Копылов Н.И., Смирнов М.П., Тогузов М.З. Диаграммы состояния металлургических систем. М.: Металлургия, 1993, 302 с.
6. Позин М.Е. Технология минеральных солей. М.: Химия, 1971, С. 314-329.
7. Калягин Ю.В., Амелин А.А. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974, 272 с.

POLIKHRONIDI N.G. DEFINITION OF INTERNAL PRESSURE OF LIQUIDS FROM THE CALORIMETRIC MEASUREMENTS

Abdulagatov I.M , Polikhronidi N.G., Batyrova R.G.

Institute of Physics of the Dagestan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences,
Makhachkala, Dagestan, Russia, polikhronidi@rambler.ru

A new method of calculation of the internal pressure of molecular fluids based on the calorimetric (one- and two-isochoric heat capacity) measurements near the critical and supercritical regions have been proposed. Locus of the isothermal and isochoric internal pressure maxima and minima was studied using calorimetric data and the reference and crossover equations of state. The internal pressure derived from the calorimetric measurements was compared with the values calculated from the reference (NIST, REFPROP) and crossover equations of state. We also found very simple relation between the internal pressure, $\Delta P_{\text{int}}^{\text{sat}}$, and isochoric heat capacity, ΔC_V , jumps.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВНУТРЕННЕГО ДАВЛЕНИЯ ЖИДКОСТЕЙ ИЗ КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ.

Абдулагатов И.М., Полихрониди Н.Г., Батырова Р.Г.

Институт физики Дагестанского НЦ РАН, г.Махачкала, Россия

Предложен новый метод расчета внутреннего давления однокомпонентных жидкостей, основанный на калориметрических измерениях (изохорной теплоемкости) в критической и в сверхкритической областях. Определены точки экстремумов на изохорах и изотермах внутреннего давления. Полученные данные сравнивались с величинами, рассчитанными из эталонных (NIST,REFPROP) и кроссоверных уравнений состояния.

Найдено очень простое соотношение между скачками внутреннего давления и изохорной теплоемкости.

Internal pressure P_{int} is a part of the total pressure, which is caused by the intermolecular interactions, i.e., describes the effect of intermolecular interactions on the measuring total external pressure. The total measured external pressure and internal pressures are related as

$$P_{\text{int}} = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \quad (1)$$

All of the available methods of internal pressure measurements can be divided into two groups: the calculation of the internal pressure from the direct measurement of thermal-pressure coefficient, $(\partial P / \partial T)_V$, using Eq. (1) and an indirect determination of the internal pressure through thermal expansion, α_p , and isothermal compressibility K_T data derived from PVT or speed of sound measurements. For most cases the thermal-pressure coefficient $(\partial P / \partial T)_V$ is calculated from the equation of state like Tait-type, cubic, or multiparametric equations of state. The direct measurements of the derivative $(\partial P / \partial T)_V$ are very rare.

In our several previous publications [1-4], we have proposed the technique of internal pressure determination in calorimetric experiment by simultaneous measurements of the thermal-pressure coefficient, $(\partial P / \partial T)_V$, external pressure, P , and heat capacity C_V . This method provides accurate measurements of the total external pressures P , and the temperature derivatives, $(\partial P / \partial T)_V$, therefore and the internal pressure in equation (1). Thus, in the same apparatus, we can simultaneously measure the temperature derivatives of the internal energy (energy-temperature coefficient), $(\partial U / \partial T)_V = C_V$, isochoric heat capacity and the volume derivatives of the internal energy (energy-volume coefficient), $(\partial U / \partial V)_T = P_{\text{int}}$, i.e., the internal pressure using equation (1).

Previously reported one- and two-phase isochoric heat capacities and the temperature derivatives, $(\partial P / \partial T)_V$ [1-4] were used to calculate internal pressure of molecular liquids (water, carbon dioxide, alcohols, n-alkanes, DEE, etc.). The results were compared with the values calculated from the reference and crossover equations of states. We demonstrated good agreement between the calorimetric method of calculation of the internal pressure and the direct method of calculation from the thermal equation of state.

The internal pressure, $(\partial U / \partial V)_T = P_{\text{int}}$, and isochoric heat capacity, $(\partial U / \partial T)_V = C_V$, i.e., volume and temperature derivatives of the internal energy $U(T, V)$, describes the sensitivity of internal energy to a change in volume and temperature at the isothermal and isochoric processes, respectively.

$$dU = P_{\text{int}}(T, V)dV + C_V(T, V)dT \quad (2)$$

Temperature derivatives of the internal pressure from equation (1) and from the caloric equation of state (2) can be calculated

$$(\partial P_{\text{int}} / \partial T)_V = T (\partial^2 P / \partial T^2)_V \quad (3)$$

$$(\partial P_{\text{int}} / \partial T)_V = (\partial C_V / \partial V)_T \quad (4)$$

The measured internal pressure as a function of temperature is providing information isothermal specific volume behavior of the isochoric heat capacity, $(\partial C_V / \partial V)_T$ and the second temperature derivative (curvature) of the real external pressure properties of the liquids, $(\partial^2 P / \partial T^2)_V$. As is well-known the isochoric heat capacity [5-8] exhibits isothermal maximum along the near- and supercritical isotherms and isothermal minimum at high densities ($\approx 2\rho_c$), where $(\partial C_V / \partial V)_T = 0$. Therefore, the locus of isothermal extreme of C_V (or inflection point of the P-T isochores, where $(\partial^2 P / \partial T^2)_V = 0$) is determined by the isochoric temperature extreme of the internal pressure, i.e., $(\partial P_{\text{int}} / \partial T)_V = 0$. The isothermal maxima and minima loci of C_V and isochoric maxima and minimums of the internal pressure P_{int} are associated with the inflection points in P-T isochores where $(\partial^2 P / \partial T^2)_V = 0$.

The locus of isochoric heat capacity or internal pressure extreme is also the locus along which P-T isochores have an inflection, $(\partial^2 P / \partial T^2)_V = 0$ is one of the important characteristic curves of the PVT surface. The analysis of the extremum properties of isochoric heat capacity and the internal pressure is one of the way to study the qualitative behavior of the thermodynamic surface of fluids, especially near the critical point, where the PVT surface shows anomalous behavior. The comparison of experimental C_V and P_{int} extreme with calculations is a stringent test of the accuracy and reliability of the equation of state. Loci of C_V extreme are very sensitive to the structure of an equation of state and the molecular structure of fluids; therefore, they can be used to test the quality of the equation of state and the molecular theory of thermodynamic property.

Two-phase isochoric heat capacity also directly relates with the internal pressure along the saturation curve. The Yang and Yang [9] relation for two-phase isochoric heat capacity is

$$C_{V2} = -T \frac{d^2 \mu}{dT^2} + VT \frac{d^2 P_S}{dT^2} \quad (5)$$

where second temperature derivative of chemical potential, $d^2 \mu / dT^2$, and vapor pressure, $d^2 P_S / dT^2$ are function of temperature only. By integrating relation (5), using the Eq.(6)

$$C_{V2} = \left(\frac{\partial U_2}{\partial T} \right)_V \quad (6)$$

can derive the Yang and Yang caloric equation of state for two phase system as

$$\Delta U_2 = - \int_{T_0}^T T \frac{d^2 \mu}{dT^2} dT + V \int_{T_0}^T T \frac{d^2 P_S}{dT^2} dT \quad (7)$$

where $\Delta U_2 = U(T) - U(T_0)$ and the second temperature derivatives of chemical potential, $d^2 \mu / dT^2$, and vapor-pressure, $d^2 P_S / dT^2$, can be directly calculated from two-phase isochoric heat capacity measurements as a function of temperature or using measured values of saturated properties ($T_s, V, C_{V2}, V'', C''_{V2}$) as

$$\frac{d^2 P_S}{dT^2} = \frac{C''_{V2} - C'_{V2}}{T(V'' - V')} \quad \text{and} \quad \frac{d^2 \mu}{dT^2} = \frac{V'' C'_{V2} - V' C''_{V2}}{T(V' - V'')} \quad (8)$$

Internal pressure from the Yang and Yang two-phase caloric equation state (7) is

$$P_{int}^{sat2} = \left(\frac{\partial \Delta U_2}{\partial V} \right)_T = \int_{T_0}^T T \frac{d^2 P_S}{dT^2} dT = T \frac{dP_S}{dT} - P_S \quad (9)$$

Thus, from caloric equation of state (Eq. (7)), based on Yang-Yang two-phase isochoric heat capacity Eq. (6), we derived the equation for internal pressure along the vapor pressure curve, Eq. (9), through the slope of the vapor-pressure curve dP_S / dT . Equation (9) is the definition of the internal pressure through the vapor-pressure equation by analogy to equation of state Eq. (1) for one-phase region. Therefore, as follows from Eq. (9), the internal pressure at saturation can be directly calculated from two-phase isochoric heat capacity measurements at saturation as

$$P_{int}^{sat2} = \int_{T_0}^T \frac{C''_{V2} - C'_{V2}}{T(V'' - V')} dT \quad (10)$$

From Eq. (9) and (10) the first temperature derivative of the internal pressure at saturation is defined as

$$\frac{dP_{int}^{sat2}}{dT} = T \frac{d^2 P_S}{dT^2} \quad \text{or} \quad \frac{dP_{int}^{sat2}}{dT} = \frac{C''_{V2} - C'_{V2}}{T(V'' - V')} \quad (11)$$

The slope of the saturated internal pressure equation $P_{\text{int}} - T$ directly related with the two-phase isochoric heat capacity difference $(C''_{V2} - C'_{V2})$ between the vapor (C''_{V2}) and the liquid (C'_{V2}) heat capacities at saturation. Equations (11) are the analogy of the equations (3), (4) in the one-phase region. As follows from well-known thermodynamic relation [10.11], the one-phase partial temperature derivative of pressure (thermal-pressure coefficient) at saturation is

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^{\text{sat}} = \frac{dP_S}{dT} + \frac{1}{T} \frac{dT}{dV} \Delta C_V \quad \text{or} \quad T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^{\text{sat}} = T \frac{dP_S}{dT} + \frac{dT}{dV} \Delta C_V \quad (12)$$

where $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V^{\text{sat}}$ is one-phase partial temperature derivative of external pressure at saturation or

initial slope of the $P-T$ curves (isochores) at saturation curve; dP_S/dT is the slope of the two-phase saturation curve (vapor-pressure curve); dT/dV is the temperature derivative of the specific volume at saturation curve; and

$\Delta C_V = C_{V2} - C_{V1}$ is isochoric heat capacity jump at the saturation. As follows from Eq. (12) and (11), the internal pressure in the one-phase region at the saturation is

$$P_{\text{int}}^{\text{sat1}} = P_{\text{int}}^{\text{sat2}} + \frac{dT}{dV} \Delta C_V \quad \text{or} \quad P_{\text{int}}^{\text{sat1}} = \int_{T_0}^T \frac{C''_{V2} - C'_{C2}}{T(V'' - V')} dT + \frac{dT}{dV} \Delta C_V \quad (13)$$

As one can see from Eq. (13), the internal pressure at saturation in the one-phase (liquid and vapor) region $P_{\text{int}}^{\text{sat1}}$ defined from two-phase internal pressure $P_{\text{int}}^{\text{sat2}}$ (Eq. (10)) and isochoric heat capacity jump ΔC_V or only from liquid (C'_{V2}) and vapor (C''_{V2}) two-phase heat capacities and ΔC_V (Eq.(13)). Other words, the internal pressure jump, $\Delta P_{\text{int}}^{\text{sat}} = P_{\text{int}}^{\text{sat1}} - P_{\text{int}}^{\text{sat2}}$, when the phase transition curve is crossing can be calculated as

$$\Delta P_{\text{int}}^{\text{sat}} = \frac{dT}{dV} \Delta C_V \quad (14)$$

i.e., completely is defined by the jump two-phase isochoric heat capacity at saturation, ΔC_V and the slope of the coexistence curve, dT/dV . Thus, along with known ways of the definition of internal pressure are offered simple methods of calculation from calorimetric measurements isochoric heat capacity in two- and one-phase areas and on a saturation line. Very simple relation between jumps of internal pressure and isochoric heat capacity is received.

Work was supported by a Russian Foundation of Basic Research grants 16-0800536 and 15-08 01030.

- [1] N.G. Polikhronidi, I.M. Abdulagatov, R.G. Batyrova, G.V. Stepanov, Int.J.Thermophys.30 (2009) 737-781.
- [2] N.G. Polikhronidi, I.M. Abdulagatov, R.G. Batyrova, G.V. Stepanov, Int. J. Refrig. 32 (2009) 1897-1913.
- [3] N.G. Polikhronidi, R.G. Batyrova, I.M. Abdulagatov, J.W. Magee, J.T. Wu, Phys. Chem. Liq. 52 (2014) 657-679.
- [4] N.G. Polikhronidi, I.M. Abdulagatov, R.G. Batyrova, G.V. Stepanov, Bull. S. Petersburg Univ. 1 (2013) 154-186.
- [5] A.I. Abdulagatov, G.V. Stepanov, I.M. Abdulagatov, A.E. Ramazanova, G.A. Alisultanova, Chem. Eng. Comm. 190 (2003) 1499-1520.
- [6] J.W. Magee, Kaboyashi R., Proc. 8th Symp. Thermophys. Prop. in: J.V. Sengers (Ed.),

- Thermophysical Properties of Fluids, Vol. 1, ASME, New York 1982, pp. 321–325.
- [7] E.M. Gaddy, J.A. White, Phys. Rev. A 26 (1982) 2218–2226.
- [8] J. Stephenson, Can. J. Phys. 54 (1976) 1282–1291.
- [9] C.N. Yang, C.P. Yang, Phys. Rev. Lett. 13 (1969) 303–305.
- [10] I.M. Abdulagatov, L.N. Levina, Z.R. Zakaryaev, O.N. Mamchenkova, J. Chem. Thermodyn. 27 (1995) 1385–1406.
- [11] N.G. Polikhronidi, I.M. Abdulagatov, R.G. Batyrova, G.V. Stepanov, Ustuzhanin EE, Wu J., Intl. J. Thermophys. 32 (2011) 559–595.

PROSKURINA E.U. T-X-Y PROJECTION OF THE PHASE DIAGRAM OF SN-AS-P

E.U. Proskurina, T.P. Sushkova, G.V Semenova

Russia, Voronezh, Voronezh State University, Helko7@yandex.ru

According to the results of X-ray diffraction and differential-thermal analysis T-x diagrams of polythermic sections $\text{SnAs}-\text{Sn}_{0,43}\text{P}_{0,57}$, $\text{Sn}_4\text{As}_3-\text{Sn}_{0,43}\text{P}_{0,57}$ and $\text{SnAs}-\text{Sn}_{0,5}\text{P}_{0,5}$ of the Sn-As-P ternary system were built. It was established the existence of the limited solid solutions based on tin monoarsenide (β) and SnP_3 phosphide (γ) by of X-ray diffraction method. Four-phase eutectic transformation $L \leftrightarrow \alpha + \beta + \gamma$ occurs at 818 K.

Т-Х-У ПРОЕКЦИЯ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ SN-AS-P

Е.Ю. Проскурина, Т.П. Сушкова, Г.В. Семенова

Россия, Воронеж, Воронежский государственный университет, Helko7@yandex.ru

По результатам рентгенофазового и дифференциально - термического анализа построены T-x диаграммы полигомогических разрезов $\text{SnAs}-\text{Sn}_{0,43}\text{P}_{0,57}$, $\text{Sn}_4\text{As}_3-\text{Sn}_{0,43}\text{P}_{0,57}$ и $\text{SnAs}-\text{Sn}_{0,5}\text{P}_{0,5}$ тройной системы Sn-As-P. Методом рентгенофазового анализа установлено существование ограниченных твердых растворов на основе моноарсенида олова (β) и фосфида SnP_3 (γ). Четырехфазное эвтектическое равновесие $L \leftrightarrow \alpha + \beta + \gamma$ осуществляется при температуре 818 К.

Развитие современных электронных технологий обуславливает потребность в новых материалах с широким спектром специфических свойств. В связи с этим все большее применение находят многокомпонентные твердые растворы, в том числе на основе соединений $A^{IV}B^V$. Решение проблемы управляемого синтеза твердых растворов на основе фосфидов и арсенидов олова возможно на основе данных о характере фазовых равновесий и кристаллической природе фаз в соответствующей тройной системе Sn-As-P.

Ранее [1] был изучен полигомогический разрез $\text{Sn}_4\text{P}_3-\text{Sn}_4\text{As}_3$, установлено существование непрерывного ряда твердых растворов $(\text{Sn}_4\text{As}_3)_{1-x}(\text{Sn}_4\text{P}_3)_x$ (α -твердый раствор). Учитывая перитектический характер образования фазы Sn_4As_3 и конгруэнтный тип плавления Sn_4P_3 , а также наличие одной фазы переменного состава – α -твердого раствора, в [1] было предположено, что в системе Sn-As-P реализуется переход перитектического трехфазного равновесия $L + \text{SnAs} \leftrightarrow \alpha$ в эвтектическое $L \leftrightarrow \text{SnAs} + \alpha$. Для дальнейшего выяснения возможности существования многокомпонентных твердых растворов в тройной системе Sn-As-P методом рентгенофазового и дифференциально-термического анализа были изучены полигомогические разрезы $\text{Sn}_4\text{As}_3-\text{Sn}_{0,43}\text{P}_{0,57}$, $\text{SnAs}-\text{Sn}_{0,43}\text{P}_{0,57}$ и $\text{SnAs}-\text{Sn}_{0,5}\text{P}_{0,5}$.

В системе Sn-As существуют две промежуточные фазы: SnAs кристаллизуется в структуре типа NaCl , а для арсенида Sn_4As_3 обнаружена ромбоэдрическая кристаллическая

структурой с пространственной группой $R\bar{3}m$. Особенностью бинарной системы Sn–P является близость кристаллических структур для всех стабильных фаз в системе (Sn_4P_3 , Sn_3P_4 , SnP_3), которая в свою очередь аналогична пространственной решетке арсенида Sn_4As_3 . Также в литературе есть данные о существовании фазы высокого давления SnP с кубической структурой [2].

Образцы, составы которых принадлежат политеrmическим сечениям $SnAs-Sn_{0,43}P_{0,57}$, $Sn_4As_3-Sn_{0,43}P_{0,57}$ и $SnAs-Sn_{0,5}P_{0,5}$, отжигали при температуре 773 К. В бинарной системе олово – фосфор при высоких температурах существует гетерофазная смесь фосфидов олова $Sn_4P_3 + SnP_3$, а ниже 623 К наблюдается перитектоидный распад $Sn_4P_3 + SnP_3 \leftrightarrow Sn_3P_4$ [3], поэтому полученная информация о фазовых равновесиях в трехкомпонентной системе Sn–As–P относится только к высокотемпературной области диаграммы состояний. На дифрактограммах всех сплавов (кроме состава $(SnAs)_{0,9}(Sn_3P_4)_{0,1}$) присутствуют дифракционные пики, соответствующие твердому раствору $(Sn_4P_3)_x(Sn_4As_3)_{1-x}$ (α -твердый раствор). В области высокого содержания фосфора наряду с α -твердым раствором фиксируются рефлексы фазы SnP_3 , что согласуется с бинарной диаграммой олово–фосфор. Напротив, образцы, составы которых обогащены мышьяком, представляют собой смесь α -твердого раствора и моноарсенида олова. Обращает на себя внимание тот факт, что рефлексы фазы SnP_3 смешены в сторону меньших углов. Характер смещения линий указывает на кристаллизацию твердого раствора на основе SnP_3 (обозначим его как γ – твердый раствор): замещение атомов фосфора более крупными атомами мышьяка приводит к увеличению межплоскостных расстояний и закономерному смещению рефлексов на дифрактограммах в сторону больших межплоскостных расстояний.

На дифрактограммах сплавов с малым содержанием фосфора наблюдаются линии, характерные для $SnAs$, но все они смешены в сторону больших углов, причем смещение увеличивается по мере повышения содержания фосфора в сплавах. Это свидетельствует о том, что кристаллизуется не чистый арсенид олова, а твердый раствор на его основе (далее – β -твердый раствор). Характер смещения рефлексов на дифрактограммах таков, что может быть интерпретирован как образование «виртуального» твердого раствора между $SnAs$ и кубическим SnP , который был описан в литературе как фаза высокого давления, существующая при давлениях порядка 40000 атмосфер [2, 4].

Исследование методом дифференциально-термического анализа позволило зафиксировать для сплавов исследуемых разрезов несколько эндотермических эффектов, при этом оказалось, что в некотором концентрационном интервале для образцов всех трех сечений температура первого (низкотемпературного) эффекта одинакова и составляет 818 К. Для этих же образцов методом РФА установлено наличие трех твердых фаз: α -, β - и γ -твердых растворов. Это может говорить о существовании в системе четырехфазного равновесия, причем узкая концентрационная область сосуществования трех фаз указывает на то, что в равновесии находятся твердые растворы на основе бинарных соединений.

Учитывая полученные данные о характере равновесий в тройной системе Sn–As–P, можно представить схему фазовых равновесий в исследованном концентрационном интервале (рис. 1).

Поскольку в бинарных системах олово–мышьяк и олово–фосфор реализуются вырожденные эвтектики, в трехкомпонентной системе Sn–As–P область первичной кристаллизации олова будет отделена от поля первичной кристаллизации α -твердых растворов. Кривая e_1e_2 отвечает равновесию расплава с α -твердым раствором и оловом (или твердым раствором на его основе, хотя растворимость крайне мала): $L \leftrightarrow Sn + \alpha$. Таким образом, в треугольнике, ограниченном фигуриативными точками Sn , Sn_4As_3 и Sn_4P_3 , поверхность ликвидуса практически полностью занимает поле первичной кристаллизации

α -твёрдого раствора. Вдоль кривой e_3O осуществляется эвтектическая кристаллизация смесь α - и γ - твёрдых растворов: $L \leftrightarrow \alpha + \gamma$. В точке O реализуется четырехфазное равновесие, в котором принимают участие α -, β - и γ -твёрдые растворы. Для установления характера процесса, протекающего в т. O, необходимы данные о фазовых равновесиях в области более высокого содержания фосфора и мышьяка, что является крайне сложной экспериментальной задачей. Тем не менее, была предпринята попытка получить несколько сплавов, составы которых принадлежат политермическому разрезу SnP_3-SnAs . Дифференциальный термический анализ полученных образцов позволил зафиксировать более высокую температуру начала плавления образцов (823 K), что может указывать на эвтектический характер равновесий в т. O : $L \leftrightarrow \alpha + \beta + \gamma$.

T-x диаграммы политермических разрезов $SnAs-Sn_{0,43}P_{0,57}$, $Sn_4As_3-Sn_{0,43}P_{0,57}$ и $SnAs-Sn_{0,5}P_{0,5}$, построенные по результатам термографического исследования представлены на рис. 2.

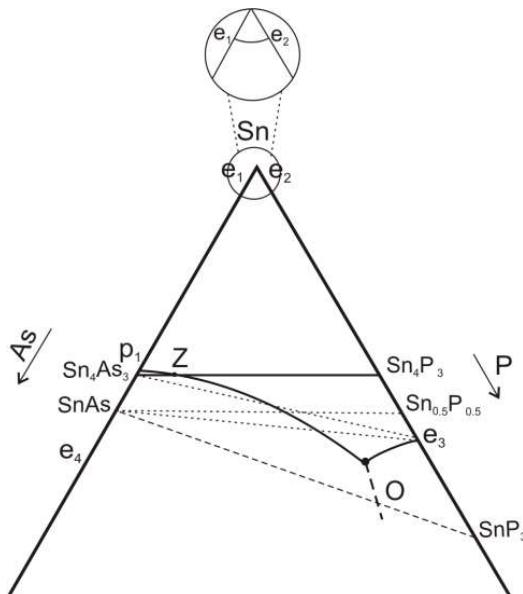


Рис. 1. Схема фазовых равновесий системы Sn-As-P

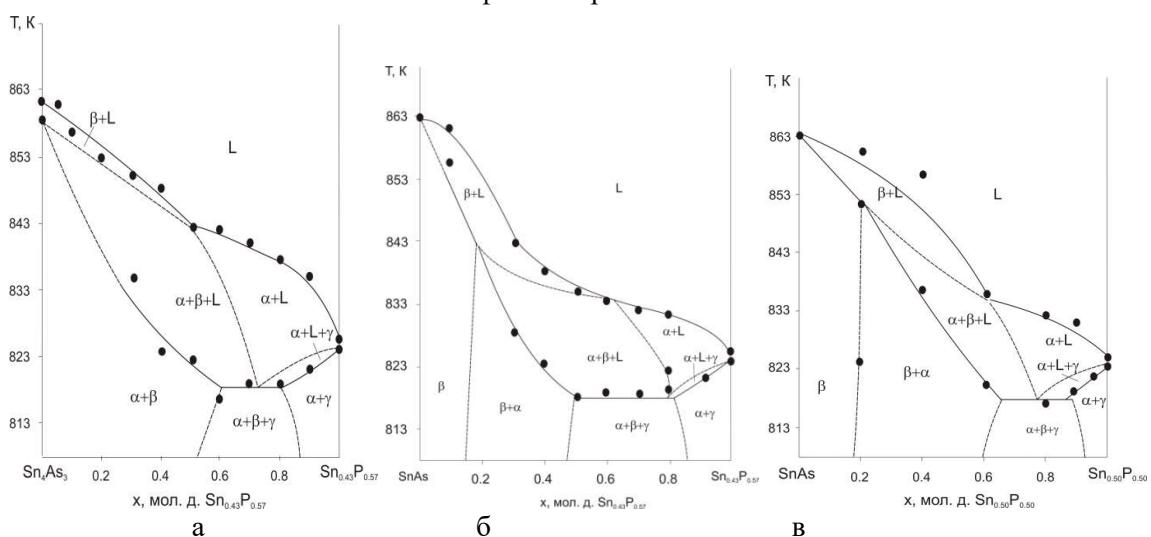


Рис. 2. Т-х диаграммы политермических разрезов $Sn_4As_3-Sn_{0,43}P_{0,57}$ (а), $SnAs-Sn_{0,43}P_{0,57}$ (б) и $SnAs-Sn_{0,5}P_{0,5}$ (в)

- Семенова Г.В. Политермический разрез Sn_4P_3 – Sn_4As_3 / Семенова Г.В., Кононова Е.Ю., Сушкова Т.П. // Журн. неорг. химии. – 2013. – Т.58, № 9. – С. 1242-1245.
- Donohue P.C. The Synthesis, Structure, and Superconducting Properties of New High-Pressure Forms of Tin Phosphide / P.C. Donohue // Inorganic Chemistry. – 1970. – Vol. 9, № 2. – P. 335-337.
- Проскурина Е.Ю. Р-Т-х диаграмма системы Sn–P / Е.Ю. Проскурина, Г.В. Семенова, А.Ю. Завражнов, А.В. Косяков // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2015. – Т.17, № 4. – С. 498.
- Osugi J.* Reaction of silicon and phosphorus at high temperature and high pressure / J. Osugi, R. Namikawa, Y. Tanaka // Rev. Phys. Chem. – 1966. – Vol. 36, №1. – P. 35-41.

RUSEIKINA A.V. THE SURFACE OF THE LIQUIDUS IN THE SYSTEM CU₂S-GD₂S₃-EUS

Ruseikina A.V., Demchuk Zh.A., Galenko E.O., Sadykhov G.A.

Russia, Tyumen, Tyumen state University, adeschina@mail.ru

By means of the phase diagrams thermal analysis the data forming a triple system Cu₂S–Gd₂S₃–EuS and sections GdCuS₂–EuS, Cu₂S–EuGdCuS₃ within concentration triangle the position of the fields of primary crystallization of phases in the system Cu₂S–Gd₂S₃–EuS: γ-Gd₂S₃–EuGd₂S₄, α-, β-, γ-, и δ-EuGdCuS₃, GdCuS₂, EuS, β-Cu₂S, γ-Cu₂S, C₀ are defined. In triple system liquidus surfaces isotherm and the line of the eutectic composition changing in triple system are constructed.

ПОВЕРХНОСТЬ ЛИКВИДУСА В СИСТЕМЕ CU₂S–GD₂S₃–EUS

Русейкина А.В., Демчук Ж.А., Галенко Е.О., Садыхов Г.

Россия, Тюмень, Тюменский государственный университет, adeschina@mail.ru

На основе данных термического анализа фазовых диаграмм, образующих тройную систему Cu₂S–Gd₂S₃–EuS и разрезов GdCuS₂–EuS, Cu₂S–EuGdCuS₃, EuGdCuS₃–C₀ внутри концентрационного треугольника определено положение полей первичной кристаллизации фаз в системе Cu₂S–Gd₂S₃–EuS: γ-Gd₂S₃–EuGd₂S₄, α-, β-, γ-, и δ-EuGdCuS₃, GdCuS₂, EuS, β-Cu₂S, γ-Cu₂S, C₀. Построены изотермы поверхности ликвидуса и линия изменения состава эвтектик в тройной системе.

В системе Cu₂S–Gd₂S₃–EuS при соотношении исходных компонентов 1:1:2 образуется сложный сульфид EuGdCuS₃ ромбической сингонии, пр. гр. *Pnma*, структурный тип (СТ) Eu₂CuS₃: $a = 10.3187(3)$, $b = 3.9487(1)$, $c = 12.8319(4)$ Å. Соединение EuGdCuS₃ имеет высокотемпературные полиморфные модификации: 1460 К ($\Delta H_{\alpha \leftrightarrow \beta} = 2.6$ кДж/моль), 1492 К ($\Delta H_{\beta \leftrightarrow \gamma} = 2.3$ кДж/моль), 1525 К ($\Delta H_{\gamma \leftrightarrow \delta} = 4.4$ кДж/моль) [1]. В системе Cu₂S–Gd₂S₃ образуется сульфид GdCuS₂, плавящийся инконгруэнтно при 1470 К; фаза бертоллидного типа C₀ с иррациональным максимумом плавления на составе 23.0 мол. % Gd₂S₃; координаты эвтектики составляют 33.0 мол. % Gd₂S₃, $T = 1365$ К [2]. В системе Gd₂S₃–EuS образуется соединение EuGd₂S₄, плавящееся конгруэнтно при 2300 К; между γ-Gd₂S₃ и EuGd₂S₄ - непрерывный твердый раствор (TP) со структурой типа Th₃P₄; координаты эвтектики составляют 63.5 мол. % EuS, $T = 2100$ К [3]. В системе Cu₂S–EuS новых соединений не образуется. Состав эвтектики 24.5 мол. % EuS, $T = 1069$ К [4].

Методами микроструктурного (МСА) и рентгенофазового анализов установлено,

что сложный сульфид EuGdCuS_3 находится в равновесии с сульфидами Cu_2S , EuS , GdCuS_2 , EuGd_2S_4 , фазой C_0 , что позволило определить положение коннод при 970 К (рис. 1). В равновесии находится так же фаза GdCuS_2 и твердый раствор структурного типа Th_3P_4 γ - Gd_2S_3 - EuGd_2S_4 . В системе выделено 7 основных подчиненных треугольников (ПТ): GdCuS_2 - EuGdCuS_3 - C_0 (№ I), Cu_2S - EuGdCuS_3 - EuS (II), EuS - EuGdCuS_3 - EuGd_2S_4 (III), EuGd_2S_4 - EuGdCuS_3 - GdCuS_2 (IV), GdCuS_2 - Gd_2S_3 - EuGd_2S_4 (V), EuGdCuS_3 и крайние составы области ТР C_0 (VI), Cu_2S - EuGdCuS_3 - C_0 (VII). Фазовая диаграмма системы Cu_2S - EuGdCuS_3 относится к диаграммам эвтектического типа с образованием области ТР на основе Cu_2S . Координаты эвтектики составляют 18 мол. % EuGdCuS_3 , 1177±5 К. Фазовая диаграмма GdCuS_2 - EuS относится к диаграммам с образованием инконгруэнтно плавящегося соединения EuGdCuS_3 и областью ТР на основе EuS . Между фазами EuGdCuS_3 и GdCuS_2 образуется эвтектика при 1388 К, 22 мол. % EuS . Наличие двойных фазовых диаграмм систем, образующих систему EuS - Gd_2S_3 - Cu_2S , а также данных по разрезам внутри концентрационного треугольника дают основу для возможности построения поверхности ликвидуса тройной системы и линии изменения составов эвтектик в тройной системе. В тройной системе происходит понижение температуры эвтектики от 2100 К в системе Gd_2S_3 - EuS до 1388 К в системе GdCuS_2 - EuGdCuS_3 и до 1115 К в ПТ VI. Движение эвтектики в тройной системе начинается с 63.5 мол. % EuS (система Gd_2S_3 - EuS) и идет до 22 мол. % EuS в системе GdCuS_2 - EuS (рис. 2). Методом ДСК определены температуры плавления образцов в системах EuGdCuS_3 - C_0 и в ПТ. Согласно МСА образец т.70 доэвтектический, содержит первичные зерна Cu_2S с размерами до 50×120 мкм, по границам которых располагаются эвтектические зерна EuGdCuS_3 и C_0 (рис. 3). На термограммах зарегистрирован пик процесса плавления образца из области ТР на основе C_0 , начало теплопоглощения при 1168 К. Образцы т.т. 71-76 – заэвтектические, содержат первичные кристаллы EuGdCuS_3 и эвтектику, причем по мере смещения к координате EuGdCuS_3 наблюдается закономерное увеличение площади первичных кристаллов. Зарегистрированы нонвариантный пик плавления эвтектических кристаллов при усредненной температуре 1115±3 К (по 4 образцам) и моновариантный пик плавления первичных кристаллов, температура окончания теплопоглощения понижается при приближении к т. 71: 1695 К (т.76)→1512 К (т.74)→1355 К (т.73)→1205 К (т.72)→1197 К (т.71), а площадь нонвариантного пика увеличивается 1.3 кДж/моль (т.75)→ 4.2 кДж/моль (т.72)→ 4.9 кДж/моль (т.71). На основании данных МСА и ДСК образец т. 71 близок к эвтектическому. Образец т.76 содержит пики полиморфных переходов соединения EuGdCuS_3 . Согласно МСА образцы тт. 77, 78 - доэвтектические, а тт.10, 79-82 – заэвтектические, т. 79 близкий к эвтектическому. Данные физико-химического анализа позволили провести линию изменения составов эвтектик $e_1 e_2 e_3 e_4$.

Движение эвтектики начинается с координаты 24.5 мол. % EuS ($T = 1069$ К) в системе Cu_2S - EuS до 18 мол. % EuGdCuS_3 ($T = 1177$ К) в системе Cu_2S - EuGdCuS_3 ; линия e_7 , e_5 и с координаты 33 мол. % Gd_2S_3 ($T = 1365$ К) в системе Cu_2S - Gd_2S_3 ориентировано до состава близкого к т.71 ($T = 1115$ К).

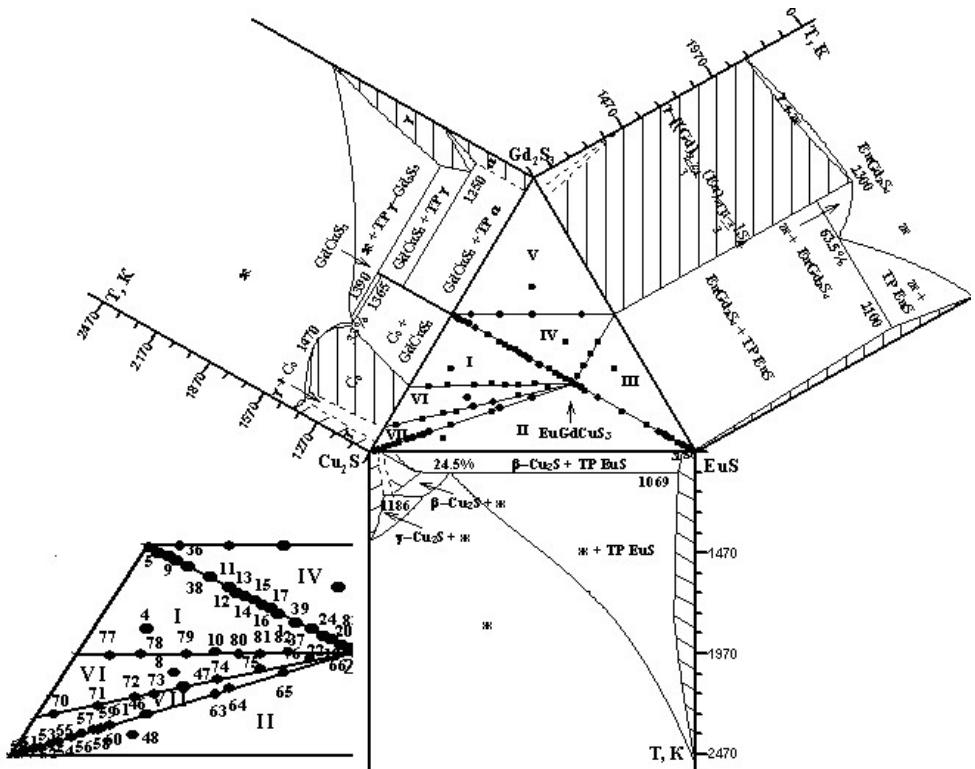


Рис. 1. Положение конод в системе EuS–Gd₂S₃–Cu₂S при 970 К. Точками обозначены изученные образцы, римскими цифрами – основные подчиненные треугольники, линии внутри треугольника – коноды.

На рис. 2 представлена проекция поверхности ликвидуса системы EuS–Gd₂S₃–Cu₂S. Изотермы нанесены с шагом изменения температуры 50 градусов. Все изотермические точки аппроксимированы полиномами второй степени. Система изотерм отражает изменение поверхности ликвидуса в тройной системе, позволяет подобрать методы, условия проведения экспериментов для уточнения температур ликвидуса образцов заданного состава.

В ПТ I точки *a* и *b* определены из разрезов Cu₂S–Gd₂S₃ и GdCuS₂–EuS и ограничивают область кристаллизации γ -фазы со структурой типа Th₃P₄ (γ -Gd₂S₃–EuGd₂S₄) (рис. 2). Точки *i* и *z* ограничивают область первичной кристаллизации фазы EuS, а точки *v*(*e*), *g*(*e*) и *d*(*d*) ограничивают область первичной кристаллизации полиморфных модификаций α -, β -, γ -, и δ -EuGdCuS₃ и определены из разрезов Cu₂S–EuGdCuS₃ и GdCuS₂–EuS, соответственно. Наличие в разрезе Cu₂S–EuGdCuS₃ полей первичной кристаллизации полиморфных модификаций фазы EuGdCuS₃ и отсутствие их в системе Cu₂S–EuS подразумевает существование точек I, II, III, IV, положение которых определено экстраполяцией границы поля первичных кристаллов фазы EuS. В ПТ IV на поверхности ликвидуса имеется «ложбинка» – движение эвтектики $e_2 \rightarrow e_3$. Положение т. *к* определено путем экстраполяции линии *ab* до пересечения с линией e_3e_2 . В ПТ V наблюдается плавное понижение линии ликвидуса и во всем треугольнике первичными являются кристаллы γ -фазы (γ -Gd₂S₃– γ -EuGd₂S₄).

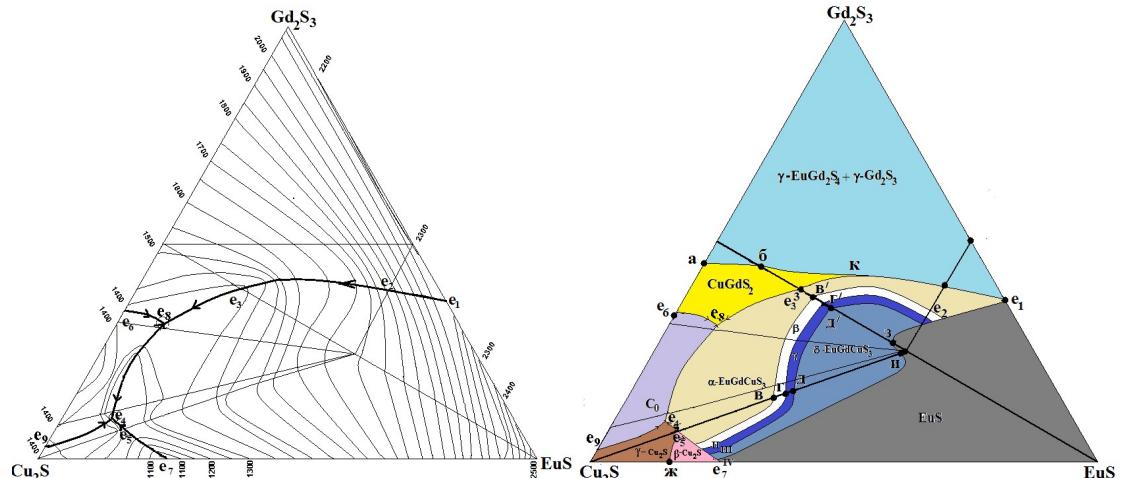


Рис. 2. Поверхности ликвидуса системы и поля первичной кристаллизации фаз EuS–Gd₂S₃–Cu₂S.

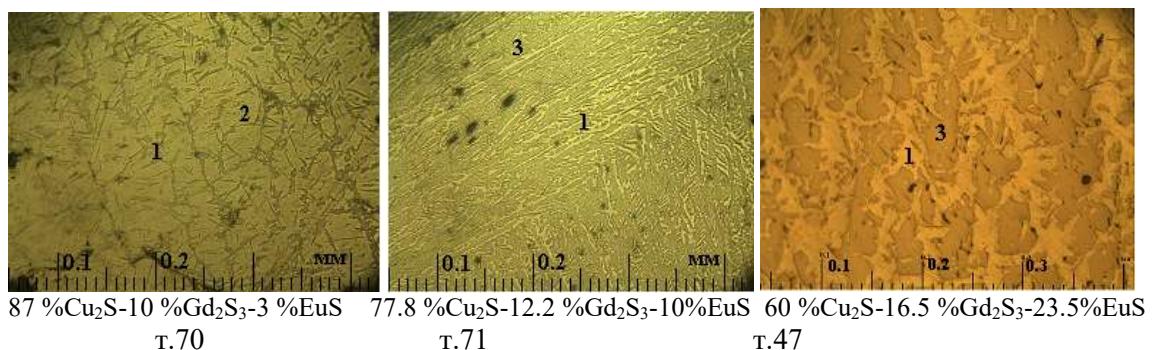


Рис. 3. Фотографии шлифов образцов разреза граничный состав из области C₀-EuGdCuS₃. Сочетание присутствующих фаз: 1 – эвтектика между фазами EuGdCuS₃ + C₀; 2 – фаза C₀; 3 – первичные кристаллы EuGdCuS₃.

Работа выполнена при финансовой поддержке гос. задания № 2014/228 № НИР 996.

1. Русейкина А.В., Демчук Ж.А., Кислицын А.А. // Вестн. Тюм. гос. университета. 2012. № 5. С. 19.
2. Андреев О.В., Бамбуров В.Г., Монина Л.Н., Разумкова И.А., Русейкина А.В., Митрошин О.Ю., Андреев В.О. Фазовые равновесия в системах сульфидов 3d-, 4f- элементов: коллективная монография. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2015. 312 с.
3. Андреев О.В., Русейкина А.В. // Журн. неорган. химии. 2013. Т. 58. №. 12. С. 1671.
4. Андреев О.В., Русейкина А.В. // Журн. неорган. химии. 2012. Т. 57. № 11. С. 1596.

SHCHUROVA M.A. THE INVESTIGATION OF CU_{1.99}SE-BI₂SE₃ SYSTEM BY DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY (DSC) IN THE SOLID SOLUTION AREAS

Shchurova M.A., Andreev O.V., Sadyihov G.A., Polkovnikov A.A.

Russian Federarion, Tyumen, FSBEI HE «Tyumen state university», ivanov@mail.ru

The solid solution areas in Cu_{1.99}Se-Bi₂Se₃ system by differential scanning calorimetry (DSC) were investigated. In the field-based solid solution of Cu_{1.99}Se and Bi₂Se₃ decreasing for the melting temperatures and melting heats were observed. In the field-based solid solution of Cu_{1.99}Se polymorphic transition temperatures and polymorphic transition heats were observed. For composition near Cu_{0.995}Bi₃Se₅ compound the singular point for the incongruent decomposition heat was observed. This point corresponds to composition of the compound, if it will be obtained from Cu_{1.99}Se and Bi₂Se₃.

ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМЫ CU_{1.99}SE-BI₂SE₃ В ОБЛАСТЯХ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ (ДСК)

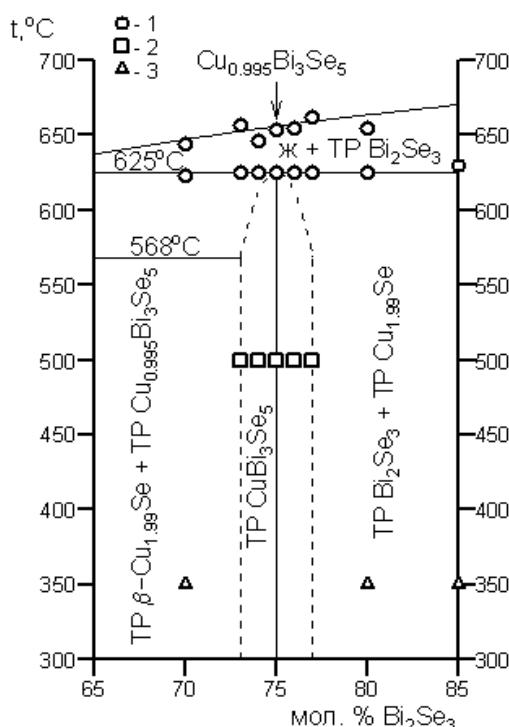
Шчуро娃 М.А., Андреев О.В., Садыхов Г.А., Полковников А.А.

Российская Федерация, Тюмень, ФГБОУ ВО «Тюменский государственный университет», margarita.shurova@list.ru

Исследованы области твёрдых растворов в системе Cu_{1.99}Se-Bi₂Se₃ методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). В областях твёрдых растворов на основе Cu_{1.99}Se и Bi₂Se₃ наблюдается снижение теплот и температур перехода в расплав образцов. Для образцов в области составов вблизи Cu_{1.99}Se наблюдается снижение теплот и температур полиморфного перехода. Для теплоты инконгруэнтного распада образцов от состава наблюдается сингулярная точка при содержании Bi₂Se₃ 75 мол. %, что соответствует мольному составу смеси Cu_{1.99}Se и Bi₂Se₃, которая образует тройное соединение Cu_{0.995}Bi₃Se₅.

Благодаря уникальным свойствам, присущим селенидам меди [1] и висмута [2], смешанные селениды висмута и меди представляют интерес как перспективные термоэлектрические материалы. Фазовая диаграмма системы Cu₂Se-Bi₂Se₃ изучалась несколькими авторами [3-6]. В работе [3] сообщается об образовании твёрдого раствора с минимумом линии ликвидуса при 33 мол. % Bi₂Se₃, что не подтверждается во всех остальных работах. В работе [4] сообщается о том, что система Cu₂Se-Bi₂Se₃ образует фазовую диаграмму эвтектического типа с ограниченной взаимной растворимостью компонентов в твёрдом состоянии. Авторы работы [4] указывают на то, что в области твёрдых растворов со стороны Cu₂Se при составе ~25% мол.% Bi₂Se₃ происходит упорядочение кристаллической структуры с образованием тройной фазы Cu₃BiSe₃, обладающей кубической сверхструктурой к Cu₂Se, п. э. я. а = 58,7 Å. Однако при этом не говорится о составе Cu₃BiSe₃ как об индивидуальном соединении. Согласно данным работы [5] Cu₂Se-Bi₂Se₃ является системой эвтектического типа с ограниченной взаимной растворимостью на основе исходных компонентов и с образованием двух инконгруэнтно плавящихся химических соединений (Cu₃BiSe₃ (фаза γ), t_{пл} = 588°C, и CuBi₃Se₅ (фаза δ), t_{пл} = 640°C). Границы твёрдого раствора на основе фазы γ составляют 35,7 и 37,0 мол. % Bi₂Se₃. Границы твёрдого раствора на основе фазы δ составляют 80,0 и 82,5 мол. % Bi₂Se₃. Координаты эвтектической точки 568°C и 52,6 мол. % Bi₂Se₃. В работе [6] 439 образцов системы Cu-Bi-Se отожжены при температурах 300, 350, 400, 440, 450, 550, 650 и 750°C.

Выделены данные с разреза $\text{Cu}_2\text{Se}(\text{Cu}_{2-x}\text{Se})-\text{Bi}_2\text{Se}_3$. В системе образуется сложный селенид CuBi_3Se_5 ($\text{Cu}_{1.7}\text{Bi}_{4.7}\text{Se}_8$) с областью твёрдого раствора. Автором [6] определялось общее содержание меди; отдельные выделения зёрен чистой меди не фиксировались. В работе [7] указано на существование в системе $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Bi}_2\text{Se}_3$ трёх тройных соединений, плавящихся инконгруэнтно: CuBi_3Se_5 при 627°C , CuBiSe_2 при 562°C и Cu_3BiSe_3 при 577°C . Область гомогенности на основе Cu_2Se имеет максимальную протяжённость ~17 мол. % Bi_2Se_3 при 577°C . Растворимость на основе низкотемпературной модификации Cu_2Se достигает ~10 мол. % Bi_2Se_3 . Ни в одной из работ не определены теплоты фазовых превращений. В работах [3,4,6] использовался дифференциальный термический анализ, проводимый на экспериментальных установках с невысокой чувствительностью. Таким образом, имеющиеся сведения о фазовых равновесиях в системе $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Bi}_2\text{Se}_3$ неоднозначны и противоречат друг другу, что обуславливает необходимость детального изучения системы на современных высокотехнологичных установках. Ранее нами была построена ориентировочная фазовая диаграмма системы $\text{Cu}_{1.99}\text{Se}-\text{Bi}_2\text{Se}_3$ [8]. Определено положение линий ликвидуса и солидуса. С помощью методов физико-химического анализа (ФХА) установлено существование соединений Bi_2Se_3 , $\text{Cu}_{1.99}\text{Se}$ и $\text{Cu}_{0.995}\text{Bi}_3\text{Se}_5$ (CuBi_3Se_5), а также твёрдых растворов на их основе. Согласно литературным данным, строго стехиометрического состава Cu_2Se не образуется, селенидная фаза имеет состав $\text{Cu}_{1.99-1.75}\text{Se}$ [8], поэтому образцы были получены исходя из состава селенида меди $\text{Cu}_{1.99}\text{Se}$. В настоящей работе были изучены закономерности изменения теплот фазовых превращений



$\text{Cu}_{1.99}\text{Se}-\text{Bi}_2\text{Se}_3$ вблизи $\text{Cu}_{0.995}\text{Bi}_3\text{Se}_5$.

Условные обозначения: 1 – данные ДСК; 2 – гомогенный образец; 3 – гетерогенный образец

изменении параметра элементарной ячейки от состава имеется явно выраженная сингулярная точка на составе 75 мол. % Bi_2Se_3 , что соответствует формуле соединения

$\text{Cu}_{0.995}\text{Bi}_3\text{Se}_5$ (рис.). Состав сингулярной точки подтверждается методом ДСК – для теплоты инконгруэнтного распада образцов от состава (треугольник Таммана) в области составов 73-77 мол. % Bi_2Se_3 сингулярная точка наблюдается при содержании Bi_2Se_3 75 мол. % (вершина треугольника Таммана). Тем самым подтверждается формула тройного соединения $\text{Cu}_{0.995}\text{Bi}_3\text{Se}_5$. Значение энталпии в сингулярной точке (вершине треугольника Таммана) составляет 28,2 Дж/г (табл. 1) и соответствует энталпии инконгруэнтного распада данного тройного соединения. Составлено балансное уравнение конгруэнтного распада соединения: $\text{Cu}_{0.995}\text{Bi}_3\text{Se}_5$ (75% Bi_2Se_3 ; 25% $\text{Cu}_{1.99}\text{Se}$) \leftrightarrow 0,455 ТР Bi_2Se_3 (93% Bi_2Se_3 ; 7% $\text{Cu}_{1.99}\text{Se}$) + 0,545 Ж (60% Bi_2Se_3 ; 40% $\text{Cu}_{1.99}\text{Se}$).

Таблица 1. Теплоты плавления образцов из областей твёрдых растворов системы $\text{Cu}_{1.99}\text{Se}-\text{Bi}_2\text{Se}_3$

Твёрдый раствор на основе $\alpha\text{-Cu}_{1.99}\text{Se}$						
Состав образца, мол. % Bi_2Se_3	0	0.5	1.0	2.0	3.0	5.0
Пик плавления твёрдого раствора, теплота, Дж/г	35.0	11.1	10.3	6.2	4.8	4.5
Температурный интервал проявления теплового эффекта, °C	1150-1154	1129-1142	1114-1128	1083-1093	1060-1068	1005-1016
Твёрдый раствор на основе Bi_2Se_3 (образцы отожжены при 600°C в течение 750 ч)						
Состав образца, мол. % Bi_2Se_3	100	99	97	95	93	
Пик плавления твёрдого раствора, теплота, Дж/г	78.0	76.1	66.1	49.2	59.0	
Интервал проявления теплового эффекта, °C	703-712	698-706	697-705	696-701	694-699	
Твёрдый раствор на основе Bi_2Se_3 (образцы отожжены при 220°C в течение 750 ч)						
Состав образца, мол. % Bi_2Se_3	99	98	97	95	93	92
Пик плавления твёрдого раствора, теплота, Дж/г	107.2	67.1	108.4	95.7	74.3	81.6
Интервал проявления теплового эффекта, °C	699-706	682-699	694-703	680-687	681-692	686-690
Твёрдый раствор на основе $\text{Cu}_{0.995}\text{Bi}_3\text{Se}_5$						
Состав образца, мол. % Bi_2Se_3	77	76	75	74		73
Эндотермический при 637-647°C	17.8	36.7	69.0	53.4		40.3
Экзотермический при 620-625°C	-25.9	-25.6	-	-18.2		-21.1
			28.2			
Экзотермический 640-653°C	-35.2	-24.8	-	-21.4		-16.2
			28.4			

Исследована динамика изменения теплот плавления образцов составов вблизи Bi_2Se_3 , отожжённых при 600°C в течение 750 ч и при 220°C в течение 220 ч. Температуры перехода в расплав образцов и теплоты плавления ТР Bi_2Se_3 имеют тенденцию к понижению. Для образцов отожжённых при 600°C в течение 750 ч с увеличением содержания $\text{Cu}_{1.99}\text{Se}$ с 1 до 3 мол. % происходит резкое уменьшение теплоты плавления ТР Bi_2Se_3 , что указывает на двухфазность образца с содержанием Bi_2Se_3 97 мол. %. Для образцов отожжённых при 220°C в течение 750 ч с уменьшением содержания Bi_2Se_3 с 99 до 98 мол. % также происходит резкое уменьшение теплоты плавления ТР Bi_2Se_3 , что указывает на двухфазность образца с содержанием Bi_2Se_3 98 мол. %. Двухфазность соответствующих образцов подтверждается другими методами ФХА. Таким образом,

оценённая граница твёрдого раствора при 220°C составляет 99 мол. % Bi₂Se₃, а при 600°C – 98 мол. % Bi₂Se₃.

Исследована динамика изменения теплот плавления образцов составов вблизи Cu_{1,99}Se, отожженных при 550°C в течение 750 ч (табл. 1). С увеличением содержания Bi₂Se₃ уменьшается теплота и температура плавления образцов. Для образцов составов 0,5–5,0 мол. % Bi₂Se₃, отожжённых при 550°C отмечено противоречие между данными дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и данными микроструктурного анализа (МСА): на кривых ДСК отмечается лишь пик плавления ТР Cu_{1,99}Se, а пик инконгруэнтного плавления второй фазы (твёрдого раствора на основе CuBi₃Se₅) не отмечается, что может свидетельствовать о протяжённости твёрдого раствора на основе Cu_{1,99}Se (ТР Cu_{1,99}Se) свыше 5 мол. % Bi₂Se₃, в то время как результаты МСА свидетельствуют о протяженности ТР Cu_{1,99}Se менее 2,0 мол. % Bi₂Se₃. Данное противоречие можно объяснить относительно малым содержание второй фазы. Получить пик её инконгруэнтного плавления можно изменив условия проведения эксперимента нагрева, а именно скорость нагрева образца при получении кривых ДСК. Следует отметить, что слабые пики твёрдого раствора на основе CuBi₃Se₅ отмечаются и на дифрактограммах образцов составов 2,0–5,0 мол. % Bi₂Se₃.

1. Huili Liu, Xun Shi, Fangfang Xu, Linlin Zhang, Wenqing Zhang, Lidong Chen, Qiang Li, Ctirad Uher, Tristan Day and G. Jeffrey Snyder. Copper ion liquid-like thermoelectrics/ Nature Materials – 2012. – Vol. 11. – № 5. – pp. 422-425.
2. Y.S. Hor, A. Richardella, P. Roushan, Y. Xia, J.G. Checkelsky, A. Yazdani, M.Z. Hasan, N.P. Ong and R.J. Cava. p-type Bi₂Se₃ for topological insulator and low-temperature thermoelectric applications/Phys. Rev. 2009 - B 79 (19) 5208.
3. Tadamasa Hirai, Kazuhiro Kurata, Motohisa Hirao. Phase diagrams of pseudo-binary Cu₂Se-Bi₂Se₃ and Ag₂Se-Bi₂Se₃ systems and thermoelectric properties of Cu₂Se-Bi₂Se₃ solid solution/Advanced Energy Conversion. – 1966. – Vol. 6. – pp. 195-200.
4. Головей М.И., Ворошилов Ю.В., Поторий М.В. Исследование систем Cu(Ag, Tl) – B^V – Se (Ужгородский государственный университет) //Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1985. – Т. 28. – №4 – С.7-11.
5. Garcia J.C., Brun G., Liautard B., J.C. Tedenac et Maurin M. Etude des equilibres de phases dans le systeme Cu₂Se-Bi₂Se₃. Caractérisation des composés intermediaries/Materials Research Bulletin – 1990. – Vol. 25, № 2. – pp. 241-249.
6. Karup-Moller, S. The Cu-Bi-Se phase system at temperatures between 300° and 750° C/Neues Jahrbuch fuer Mineralogie. Monatshefte – 2003 – № 12 – pp. 556-576.
7. Бабанлы Н. Б., Мохтасбзаде З., Алиев И. И. Фазовые равновесия в системах Cu₂X-Bi₂X₃(X – Se, Te)/Азербайджанский химический журнал. 2007 – №4 – С. 175-178.
8. Щурова М.А., Андреев О.В., Полковников А.А. Исследование областей твёрдых растворов и построение фазовой диаграммы системы Cu_{1,99}Se-Bi₂Se₃/ Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием «II Байкальский материаловедческий форум». 29 июня – 5 июля 2015 г., г. Улан-Удэ. Ч. 1. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2015. – С. 145 (278 с.).
9. Коржуев М.А., Банкина В.Ф., Грузинов Б.Ф., Бушмарина Г.С. Электрофизические свойства суперионного Cu_{2-x}Se/Физика и техника полупроводников. 1989 – том 23, вып. 9 – С.1545-1551.
10. Русейкина А.В., Андреев О.В. Дифференциальный термический анализ и калориметрия: лабораторный практикум. Тюмень: Издательство Тюменского гос. университета, 2008. 128 с.

11. Фазовые равновесия, синтез, структура фаз в системах сульфидов 3d-, 4f-элементов / О.В. Андреев, Л.Н. Монина, В.О. Андреев, А.В. Елышев, О.Ю. Митрошин. - Учебное пособие. Тюмень: Издательство ТюмГУ, 2014. 512 с.

VOROB'EVA V.P. CORRECTION OF SECTIONS OF GE-AU-{AG, SB, SN} T-X-Y DIAGRAMS

Vorob'eva V.P., Lutsyk V.I.

Russia, Ulan-Ude, Institute of Physical Materials Science SB RAS, vluts@ipms.bscnet.ru

Space (three-dimensional - 3D) computer models of the Ag-Au-Ge, Au-Ge-Sb, Au-Ge-Sn T-x-y diagrams are represented. The error in the published thermodynamically calculated isopleths with a constant concentration 17% mol. of germanium is discovered with the aid of the 3D model, constructed for the Au-Ge-Sb system. The system Au-Ge-Sn T-x-y diagram is restored completely, including 173 surfaces and 65 phase regions, taking into account low-temperature polymorphous transfers with participation of both modifications of tin.

КОРРЕКЦИЯ РАЗРЕЗОВ Т-Х-У ДИАГРАММ GE-AU-{AG, SB, SN}

Воробьева В.П., Луцыйк В.И.

Россия, Улан-Удэ, Институт физического материаловедения СО РАН, vluts@ipms.bscnet.ru

Представлены пространственные (трехмерные – 3D) компьютерные модели T-х-у диаграмм систем Ag-Au-Ge, Au-Ge-Sb, Au-Ge-Sn. С помощью 3D модели, построенной для системы Au-Ge-Sb, обнаружена ошибка на опубликованном термодинамически рассчитанном политермическом разрезе с постоянным содержанием германия 17% мол. Для системы Au-Ge-Sn T-х-у диаграмма восстановлена во всей совокупности 173-х поверхностей и 65-ти фазовых областей, в том числе с учетом низкотемпературного полиморфного перехода с участием обеих модификаций олова.

Пространственные (3D) компьютерные модели фазовых диаграмм являются эффективным инструментом для верификации экспериментально построенных изо- и политермических разрезов, то есть для проверки корректности интерпретации данных, полученных из эксперимента [1,2]. Выверенная и согласованная 3D модель T-х-у диаграммы предоставляет возможности построения любых произвольно заданных разрезов и расчета балансов масс существующих фаз на всех этапах кристаллизации расплава любого произвольно заданного состава [3,4].

При построении такого рода моделей фазовых диаграмм удобно пользоваться электронным справочником 3D моделей T-х-у и T-х-у-з диаграмм основных топологических типов (см., например, [5]). Так, из трех систем Au-Ge-{Ag, Sb, Sn} "заготовки" для двух диаграмм можно взять из Справочника и, подставив координаты (состав-температура) основных базовых точек, после коррекции кривизны линий и поверхностей получить 3D модели T-х-у диаграмм реальных систем Ag-Au-Ge (рис. 1а) и Au-Ge-Sb (рис. 2). При этом сравнение модельного политермического разреза $z_{2(\text{Ge})} = 0.17$ (рис. 3а) T-х-у диаграммы Au-Ge-Sb с опубликованным [6, р. 160] (рис. 3б) позволило сразу обнаружить ошибку последнего: пересечение линий ликвидуса Ge и линейчатой поверхности – верхней границы фазовой области L+Ge+Sb. Стоит отметить, что в посвященной этой системе статье [7] построен аналогичный разрез, но не $z_{2(\text{Ge})} = 0.17$, а $z_{2(\text{Ge})} = 0.15$. На нем эти две линии проходят близко, но не пересекаются.

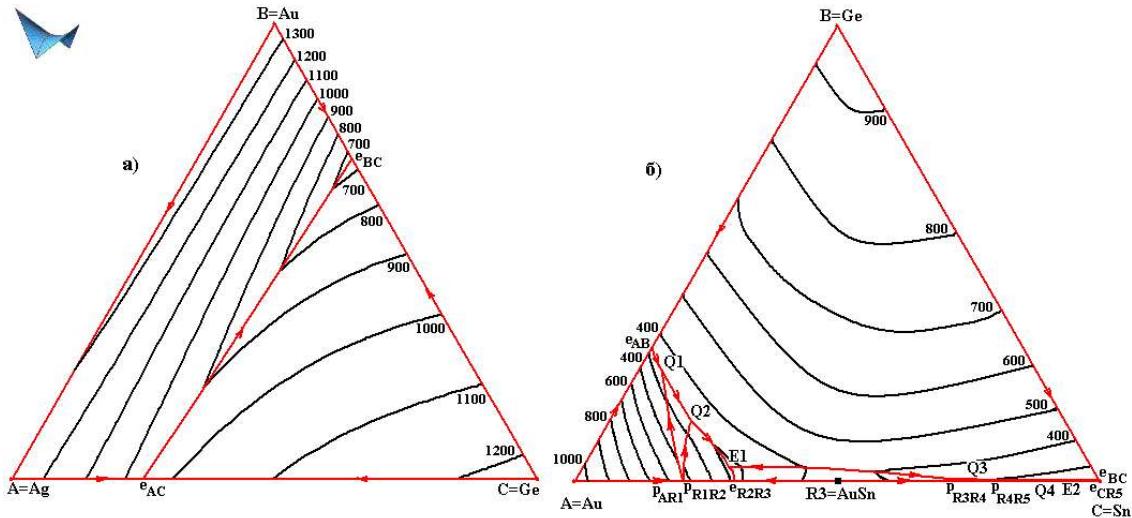


Рис. 1. Проекции 3D компьютерных моделей Т-х-у диаграмм систем Ag-Au-Ge=A-B-C (а), Au-Ge-Sn=A-B-C (б)

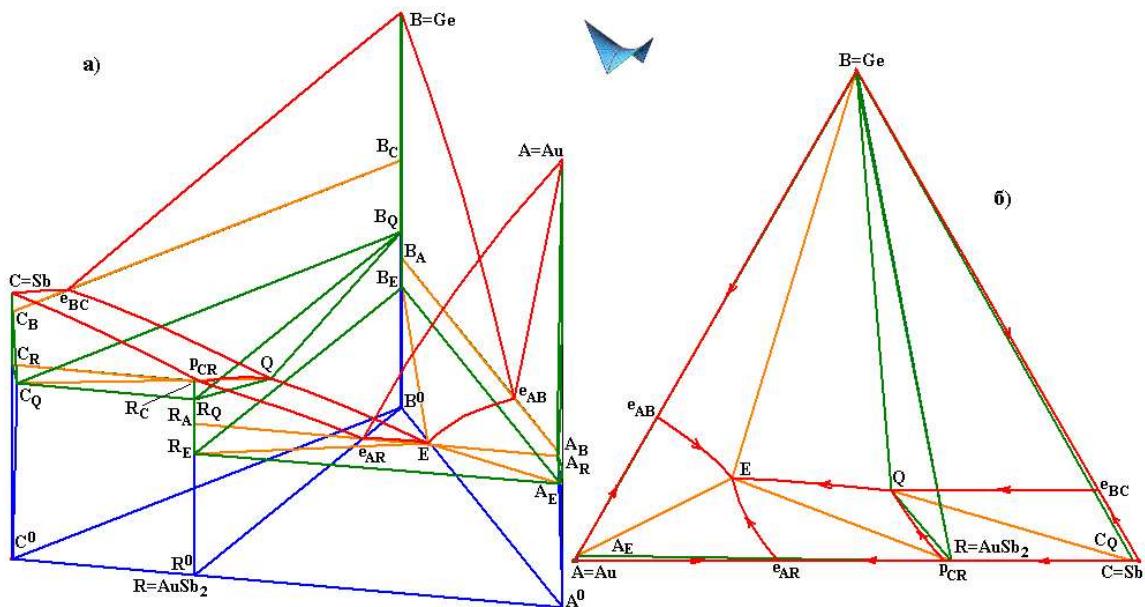


Рис. 2. 3D компьютерная модель Т-х-у диаграммы Au-Ge-Sb=A-B-C (а), х-у проекция (б)

Еще одно важное достоинство 3D компьютерных моделей – возможность конструирования пространственного объекта фазовой диаграммы во всей совокупности ее поверхностей и фазовых областей [8,9]. Например, ликвидус фазовой диаграммы системы Au-Ge-Sn=A-B-C является тройной комбинацией топологического типа, аналогичного типу ликвидуса диаграммы Au-Ge-Sn (рис. 2), но усложненной аллотропией олова при низких (~13°C) температурах. Анализ геометрического строения Т-х-у диаграммы проводится по схеме моно- и нонвариантных состояний – обычной схеме фазовых реакций Шейла [10], в которой к каждой трехфазной реакции приписаны траектории изменения составов взаимодействующих фаз. В результате, кроме шести нонвариантных четырехфазных превращений (двух – эвтектических и четырех – квазиперитектических), указанных в [6, р.

162-163], в субсолидусе системы следует ожидать квазиперитектоидное $R_2+R_3 \rightarrow B+R_6$ (или $Au_mSn + AuSn \rightarrow Ge + Au_4Sn_5$) и эвтектоидное $B+C \rightarrow R_4+R_5$ (или $Ge+Sn \rightarrow AuSn_2 + AuSn_4$) взаимодействия, а также полиморфный переход $C \rightarrow C_1+B+R_4$ (или $Sn \rightarrow Sn' + Ge + AuSn_2$), где Au_mSn – одно из двух инконгруэнтно плавящихся соединений переменного состава в системе Au-Sn.

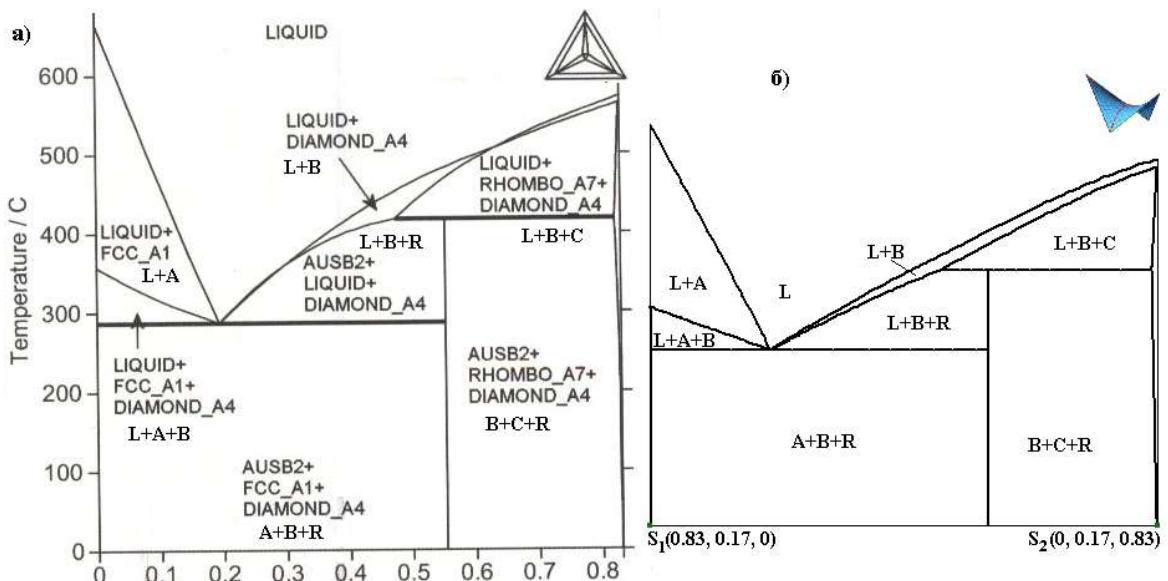


Рис. 3. Политермический разрез $z_{2(Ge)} = 0.17$ с ошибкой [6] (а) и исправленный (б) с помощью 3D модели T - x - y диаграммы Au-Ge-Sb=A-B-C (рис. 2)

Стоит отметить, что при построении 3D компьютерных моделей производится переобозначение компонентов и соединений. Например, Au, Ge, Sn в системе Au-Ge-Sn обозначаются как A, B, C, низкотемпературная модификация олова – как C1, а соединения – как R1-R6. Это позволяет избегать путаницы в обозначениях, принятых в системе CALPHAD, где для обозначения фаз принимается во внимание их кристаллическая структура. Например, в справочниках фазовых диаграмм для бессвинцовых припоев соединения $AuSn_4$ и $AuSn$ в томе, где описаны бинарные системы [11, р. 57], обозначены, соответственно, как AUSN4 и AU1SN, а в другом томе той же серии – как PTSN4_TYPE и NIAS_TYPE [6, р. 163]. Одним и тем же символом DIAMOND_A4 обозначены и германий, и низкотемпературная модификация олова.

В результате, исходя из схемы моно- и нонвариантных состояний, T - x - y диаграмма Au-Ge-Sn=A-B-C с шестью бинарными соединениями (инконгруэнтно плавящиеся R1, R2 – переменного и R4, R5 – постоянного состава (R5 распадается ниже 49.8°C), R3 – стехиометрическое конгруэнтно плавящееся, R6 – существует ниже 179.3°C) состоит из 173-х поверхностей, включая по 8 поверхностей ликвидуса и солидуса, 38 - сольвуса, 2 - трансуса, 81 линейчатую поверхность и 9 горизонтальных (изотермических) плоскостей-комплексов, соответствующих нонвариантным реакциям тройной системы, каждый из которых разбит на 4 симплекса. Поверхности разграничивают 65 фазовых областей: 8 двухфазных с расплавом $L+I$ ($I=A, B, C, R1-R5$) и 10 однофазных ($I=A, B, C, C1, R1-R6$), 20 двухфазных без расплава $I+J$, 13 трехфазных с расплавом $L+I+J$ и 14 трехфазных без расплава $I+J+K$.

Исследование выполнено в соответствии с госзаданием ФГБУН ИФМ СО РАН на 2015-2017 гг. (проект № 0336-2014-0003) и при частичной финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 14-08-00453-а, 15-43-04304-р-сибирь-а.

1. Луцый В.И., Воробьева В.П. Трехмерная компьютерная модель фазовой диаграммы системы Au-Bi-Sb, как инструмент исправления ошибок термодинамических расчетов //Журн. физ. химии. 2015. Т. 89. № 10. С. 1511-1519.
2. Луцый В.И., Воробьева В.П., Шодорова С.Я. Верификация фазовой диаграммы Ag-Au-Bi трехмерной компьютерной моделью //Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 7 (принято в печать).
3. Луцый В.И., Воробьева В.П. 3D модель Т-х-у диаграммы Bi-In-Sn для конструирования микроструктуры сплавов //Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 2. С. 200-219.
4. Воробьева В.П., Луцый В.И., Шодорова С.Я., Насрулин Э.Р. 3D модель Т-х-у диаграммы In-Sn-Zn для конструирования микроструктуры сплавов //Вестник НовГУ. Великий Новгород: изд-во Новгородского гос. ун-та. 2015. № 6(89). С. 67-74.
5. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P., Zelenaya A.E. 3D Reference Book on the Oxide Systems Space Diagrams as a Tool for Data Mining //Solid State Phenomena. 2015. V. 230. P. 51-54.
6. COST Action MP0602 – Handbook of High-Temperature Lead-Free Solders – Atlas of Phase Diagrams compiled by Dinsdale A., Kroupa A., Watson A. et al. 2012. V. 1. 218 pp.
7. Wang J., Leinenbach C., Roth M. Thermodynamic Description of the Au-Ge-Sb Ternary System //J. Alloys Compounds. 2009. V. 485. P. 577-582.
8. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P., Nasrulin E.R. T-x-y Diagrams with Primary Crystallization Fields of Low-Temperature Modifications //Crystallography Reports. 2009. V. 54. No 7. P. 1289-1299.
9. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P. Computer models of eutectic type T-x-y diagrams with allotropy. Two inner liquidus fields of two low-temperature modifications of the same component //J. of Thermal Analysis and Calorimetry. 2010. V. 101. No 1. P. 25-31.
10. Lukas H.L., Henig E.-T., Petzow G. 50 Years Reaction Scheme after Erich Scheil //Z. Metallkd. 1986. Bd. 76. H. 6. S. 360-367.
11. Atlas of Phase Diagrams for Lead-Free Soldering compiled by Dinsdale A., Watson A., Kroupa A. et al. COST 531. European Science Foundation, Brno, Czech Republic: Vydatelstvi KNIHAR, 2008. V. 1. 289 pp.

ZELENAYA A.E. 4D COMPUTER MODEL OF T-X-Y-Z DIAGRAM

Na||MoO₄,WO₄,CrO₄,SO₄

Zelenaya A.E., Lutsyk V.I.

Russia, Ulan-Ude, Institute of Physical Materials Science SB RAS, vluts@ipms.bscnet.ru

The computer model of T-x-y diagrams of system Na||MoO₄,WO₄,CrO₄, Na||MoO₄,WO₄,SO₄, Na||MoO₄,CrO₄,SO₄ and Na||WO₄,CrO₄,SO₄ were elaborated. Forecast of structure of liquidus hypersurface for system Na||MoO₄,WO₄,CrO₄,SO₄ was made. It's assumed the existence of continuous range of solid solutions.

4D КОМПЬЮТЕРНАЯ МОДЕЛЬ Т-Х-У-З ДИАГРАММЫ Na||MoO₄,WO₄,CrO₄,SO₄

Зеленая А.Э., Луцый В.И.

Россия, г. Улан-Удэ, Институт физического материаловедения СО РАН,

vluts@ipms.bscnet.ru

Разработаны компьютерные модели Т-х-у диаграмм систем $Na||MoO_4, WO_4, CrO_4$, $Na||MoO_4, WO_4, SO_4$, $Na||MoO_4, CrO_4, SO_4$ и $Na||WO_4, CrO_4, SO_4$. Выполнен прогноз строения ликвидуса Т-х-у-z диаграммы системы $Na||MoO_4, WO_4, CrO_4, SO_4$. Предположено существование непрерывных рядов твердых растворов.

На основе данных о строении тройных систем, содержащихся на ограничении Т-х-у-z диаграммы $Na_2MoO_4-Na_2WO_4-Na_2CrO_4-Na_2SO_4$ и схемы моно- и нонвариантных состояний выполняется прогноз ее геометрического строения. Использование компьютерных моделей позволяет учесть различные варианты строения Т-х-у диаграмм тройных систем, связанных с неоднозначным описанием как бинарных систем, так и поверхностей ликвидуса. Так, имеются противоречия при описании системы $Na_2MoO_4-Na_2WO_4$, по одним данным предполагается, что она может содержать точку бинарной эвтектики, а по другим характеризуется непрерывными рядами твердых растворов с минимумом [1, С. 164 с; 2, С. 770; 3, С. 111]. Аналогичным образом бинарные системы $Na_2MoO_4-Na_2SO_4$ [1, С. 163; 2, С. 769-770; 3, С. 110-111] и $Na_2SO_4-Na_2WO_4$ [1, С. 170; 2, С. 787-788; 3, С. 114-115] описываются как содержащие непрерывные ряды твердых растворов с минимумом, а с другой стороны, в каждой из них предполагается образование двух бинарных соединений ($3Na_2MoO_4 \cdot Na_2SO_4$, $Na_2MoO_4 \cdot Na_2SO_4$ и $2Na_2WO_4 \cdot Na_2SO_4$, $Na_2WO_4 \cdot Na_2SO_4$, соответственно), наличие двух эвтектических и одной перитектикой бинарных точек. Тогда как бинарные системы $Na_2MoO_4-Na_2CrO_4$ [1, С. 154], $Na_2CrO_4-Na_2WO_4$ [1, С. 155], $Na_2CrO_4-Na_2SO_4$ [1, С. 155; 2, С. 759-788; 3, С. 114-115] характеризуются только непрерывными рядами твердых растворов с минимумом. В связи с неоднозначным описанием ограничивающих бинарных систем ликвидус системы $Na_2MoO_4-Na_2SO_4-Na_2WO_4$ описывается как одна поверхность с минимумом, расположенным ближе к стороне $Na_2MoO_4-Na_2WO_4$, в другом случае предполагается наличие двух поверхностей ликвидуса без образования нонвариантных точек [3, С. 268-270; 4, С. 315].

Для построения компьютерных моделей были выбраны варианты систем $Na_2MoO_4-Na_2WO_4$, $Na_2MoO_4-Na_2SO_4$, $Na_2SO_4-Na_2WO_4$ и $Na_2MoO_4-Na_2SO_4-Na_2WO_4$, характеризующиеся непрерывными рядами твердых растворов. Т.о. ликвидус системы $Na_2MoO_4-Na_2CrO_4-Na_2WO_4$ представлен одной поверхностью с минимумом вблизи Na_2WO_4 [3, С. 269; 4, С. 313] (рис. 1а-б). Т.к. в системе $Na_2MoO_4-Na_2WO_4$ минимум слабо выражен из-за небольшого перепада температур, то линии ликвидуса и солидуса расположены очень близко.

Для системы $Na_2MoO_4-Na_2SO_4-Na_2WO_4$ ликвидус представлен одной поверхностью с минимумом температур вдоль стороны $Na_2MoO_4-Na_2WO_4$ (рис.1в). Системы $Na_2MoO_4-Na_2CrO_4-Na_2SO_4$ [3, С. 269-270; 4, С. 313] и $Na_2WO_4-Na_2CrO_4-Na_2SO_4$ [3, С. 270] характеризуется непрерывными рядами твердых растворов, но без образования экстремумов. Для Т-х-у-z диаграммы системы $Na||MoO_4, WO_4, CrO_4, SO_4$ также предполагается наличие непрерывных рядов твердых растворов с соответствующими минимумами в бинарных системах. На основе разработанной модели могут быть воспроизведены линии уровня (рис. 1г), изо- и политермические (рис. 1д-е) разрезы, как в концентрационной проекции, так и в трехмерных проекциях с учетом оси температур.

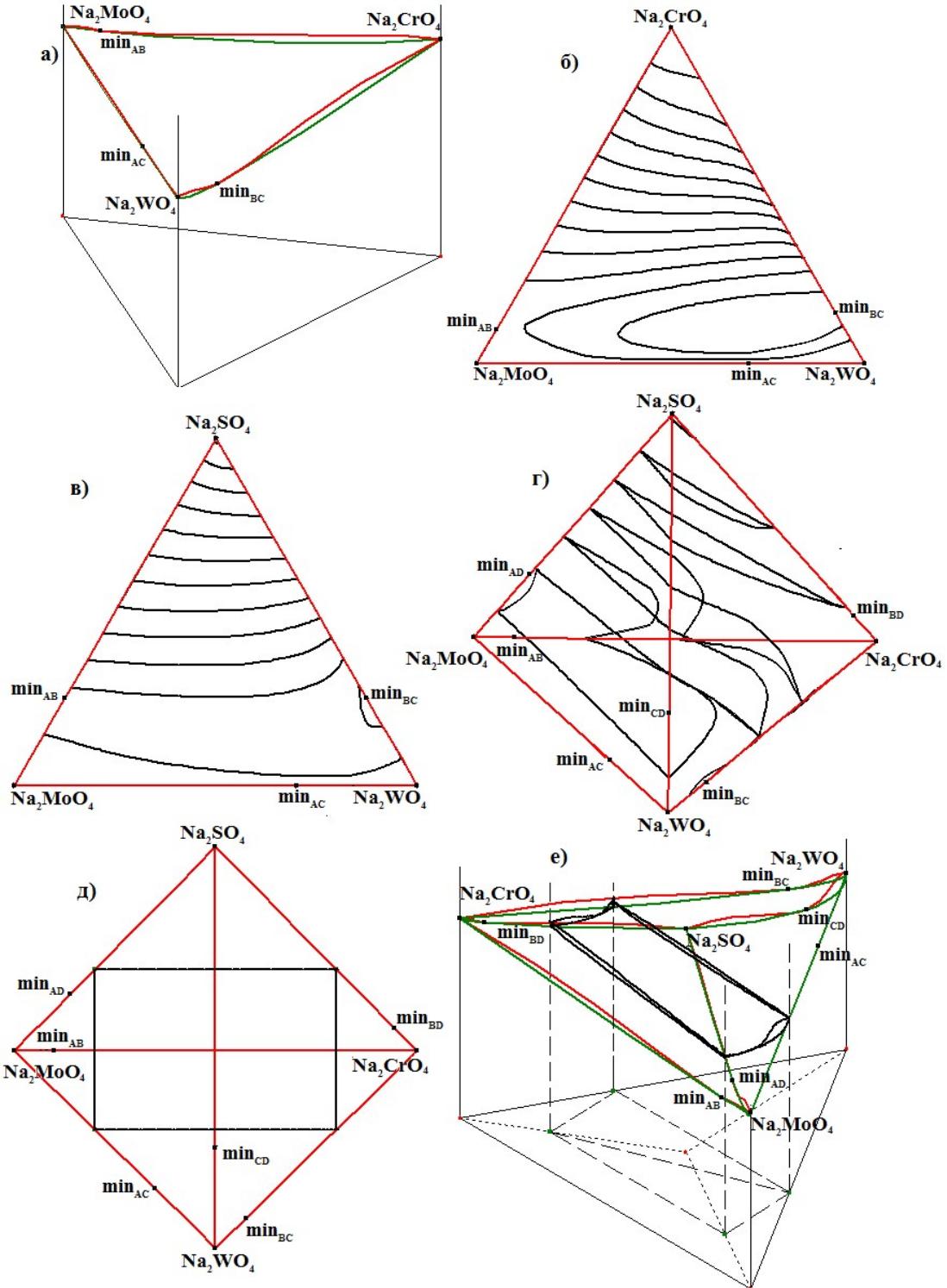


Рис. 1. 3D модель (а) и изолинии поверхности ликвидуса (б) системы Na_2MoO_4 - Na_2CrO_4 - Na_2WO_4 ; изолинии систем Na_2MoO_4 - Na_2SO_4 - Na_2WO_4 (в) и Na_2MoO_4 - Na_2WO_4 - Na_2CrO_4 - Na_2SO_4 (г), расположение политермического разреза в концентрационной проекции (д) и его Т-х-у-з проекция (е)

Исследование выполнено в соответствии с госзаданием ФГБУН ИФМ СО РАН на 2015-2017 гг. (проект № 0336-2014-0003) и при частичной финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 14-08-00453-а, 15-43-04304-р-сибирь-а.

1. Посыпайко В.И., Алексеева Е.А., Васина Н.А. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. III. Двойные системы с общим катионом. Справочник. М.: Металлургия. 1979. 204 с.
2. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. Т.1. Двойные системы /под. ред. Н.К. Воскресенской. М.-Л.: Изд-во Академии наук СССР. 1961. 845 с.
3. Мохосоев М.В., Алексеев Ф.П., Луцый В.И. Диаграммы состояния молибдатных и вольфраматных систем. Новосибирск, Сибирское отделение: Наука, 1978. 320 с.
4. Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные системы / под. ред. В.И. Посыпайко, Е.А. Алексеевой. М.: Химия. 1977. 328 с.

SECTION 6:
**INSTRUMENTAL AND METHODICAL SUPPORT
OF RESEARCH IN THE FIELD OF THERMAL
ANALYSIS AND CALORIMETRY**

ORAL PRESENTATIONS

CHEREPANOV V.I. METROLOGICAL ASSURANCE OF MEASUREMENT IN THE FIELD OF THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY

Kazantsev V.V.¹, Kulagin V.I.², Cherepanov V.I.¹

¹Russia, Ekaterinburg, «Ural Research Institute for Metrology»

²Russia, St. Petersburg, «D.I. Mendeleyev Institute for Metrology»

E-mail: kazantsev@uniim.ru

The state of metrological assurance of measurement in the field of thermal analysis and calorimetry is considered. It is shown that the problem of metrological assurance is solved by upgrading the standards of units and improving the system of units transmission from measurement standards to working measurement means.

МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ИЗМЕРЕНИЙ В ОБЛАСТИ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА И КАЛОРИМЕТРИИ

Казанцев В.В.¹, Кулагин В.И.², Черепанов В.И.¹

¹Россия, г. Екатеринбург, ФГУП «УНИИМ»

²Россия, г. Санкт-Петербург, ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева»

E-mail: kazantsev@uniim.ru

Рассмотрено состояние метрологического обеспечения измерений в области термического анализа и калориметрии. Показано, что проблема метрологического обеспечения решается путем модернизации эталонов единиц и совершенствованием системы передачи единиц от эталонов рабочим средствам измерений.

В России для исследований в области термического анализа и калориметрии используется более 2000 установок. Парк рабочих средств измерений теплофизических величин постоянно увеличивается за счет экспорта уникального оборудования и выпуска приборов отечественных разработок. Проводятся разработка, производство, испытания средств измерений в целях утверждения типа, создание методов и средств их поверки и калибровки.

Целью метрологического обеспечения измерений в области термического анализа и калориметрии является достижение единства измерений при достаточном уровне точности.

Деятельность по обеспечению единства измерений делится на две сферы: сферу государственного регулирования обеспечения единства измерений и сферу добровольной деятельности. В сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений к применению допускаются средства измерений утвержденного типа, прошедшие поверку в соответствии с документами в области стандартизации.

Проблема создания системы метрологического обеспечения решается путем комплексной реализации полноты, единства и достоверности измерений на основе создания государственных первичных эталонов единиц теплофизических величин и рабочих эталонов со схемой передачи единиц теплофизических величин от эталонов средствам измерений.

Для обеспечения измерительных и калибровочных возможностей России в области термического анализа и калориметрии в стране имеются несколько государственных первичных эталонов единиц теплофизических величин :

- эталон единицы температуры (ГЭТ 34-2007) [1];

- эталон единиц энергии сгорания (ГЭТ 16-2010) [2];
- эталон единицы количества теплоты в области калориметрии растворения и реакций (ГЭТ 133-2012) [3];
- эталон единицы удельной теплоемкости твердых тел в диапазоне температур 273,17 – 700 К (ГЭТ 60-74) [4];
- эталон единицы удельной энталпии и удельной теплоемкости твердых тел в диапазоне температуры от 700 до 1800 К (ГЭТ 67-2013) [4].

Государственные первичные эталоны по своим метрологическим и техническим характеристикам находятся на уровне эталонов других национальных метрологических институтов и соответствует современному уровню развития науки и техники. Это подтверждается прямыми сличениями эталонов между собой и прямыми сличениями с другими национальными эталонами, а также косвенными сличениями с результатами измерений, полученными на установках эталонного уровня в ведущих метрологических зарубежных центрах [1-4].

Передача единиц теплофизических величин от эталонов к средствам измерений осуществляется при поверке или калибровке и регламентирована поверочными схемами. Разработаны и серийно выпускаются средства передачи единицы температуры, предусмотренные поверочной схемой [1]. В термическом анализе основными средствами поверки являются эталонные меры и стандартные образцы теплофизических свойств [2-6], которые позволяют проводить поверку и калибровку уникальных приборов на месте их эксплуатации с прослеживаемостью к соответствующим первичным эталонам.

Прогресс в науке и технике формирует новые требования к повышению уровня метрологического обеспечения всего парка средств измерений в области термического анализа и калориметрии. Совершенствование первичных государственных эталонов единиц величин является необходимым этапом повышения уровня метрологического обеспечения. Современные достижения в программном обеспечении (ПО) информационно-измерительных систем и создании интеллектуальных средств измерений позволяют превратить эту необходимость в возможность. Целью совершенствования государственных эталонов единиц величин является расширение диапазонов, увеличение точности измерений, расширение функциональных возможностей, увеличение производительности измерений и разработка метрологического обеспечения измерений в области термического анализа и калориметрии.

Если целесообразность совершенствования не вызывает сомнений, то выбор оптимальных путей совершенствования определяется эффективностью соответствующих капиталовложений. Для оценки экономической целесообразности того или иного пути совершенствования необходима информация о расходах и доходах. Оптимизация расходов и сжатые сроки модернизации определяют ее экономическую эффективность. Часть уникального оборудования закупается за рубежом, часть разрабатывается учеными хранителями эталонов, часть оборудования приобретается или изготавливается в России. Именно этот путь был реализован при модернизации эталонов единиц [1-3], в частности, при создании Государственного первичного специального эталона удельной энталпии и удельной теплоемкости твердых тел в диапазоне температуры от 700 до 1800 К (ГЭТ 67-2013) [4].

При модернизации эталона ГЭТ 67 были поставлены и решены основные задачи: разработана экспериментальная база перехода к воспроизведению двух взаимосвязанных по физическому определению единиц в одном эталоне; повышена точность и расширен температурный диапазон воспроизводимых величин в соответствии с современными требованиями; автоматизирован процесс измерений.

При решении поставленных задач усовершенствован комплекс аппаратуры эталона,

а именно: разработан, изготовлен и испытан высокотемпературный термостат с диапазоном воспроизведения температур (700–1400) К; создан программно-аппаратный комплекс задания и стабилизации температуры в двух высокотемпературных термостатах и калориметре; на основе импортных интеллектуальных приборов создана система градуировки калориметра; создана комплексная система автоматизации процессов получения и обработки информации, управления измерительными установками. В результате расширен в 2,4 раза диапазон рабочих температур от 700 до 1800 К, увеличена производительность измерений в 5 раз и обеспечена воспроизводимость, хранение и передача новой для эталона единицы удельной энталпии – широко используемой в науке и промышленности.

Разработана новая поверочная схема для средств измерений удельной энталпии и удельной теплоемкости твердых тел в диапазоне температуры от 700 до 1800 К, обеспечивающая точность передачи единиц, требуемую отечественной промышленностью [4].

В ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева» были выполнены обширные систематические исследования корунда, оптического кварцевого стекла, полиметилметакрилата. Эти материалы утверждены в качестве эталонов и используются для передачи единицы нижестоящим средствам измерений [4]. Для метрологического обеспечения испытаний, выпуска и эксплуатации приборов для измерения теплофизических величин в ФГУП «УНИИМ» разработано и утверждено 8 типов стандартных образцов (ГСО), которыми оснащены метрологические службы 200 предприятий [5].

Интенсивность использования первичных эталонов ГЭТ 64-74, ГЭТ 67-2013 связана с разработкой и испытаниями новых и уже разработанных стандартных образцов удельных энталпии и теплоемкости (обеспечивая их прослеживаемость к эталонам), для метрологического обеспечения оценки соответствия при испытаниях веществ и материалов, в том числе новых конструкционных, для поверки (более 200 в год), калибровки и испытаний имеющихся и новых типов измерителей теплофизических величин. Разработано более 40 новых методик испытаний и более 40 новых методик поверки средств измерений в термическом анализе и калориметрии. В Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений внесено более 40 типов калориметров, дифференциальных сканирующих калориметров и термоанализаторов фирм Perkin-Elmer LLC, TA Instrument, Setaram Instrumentation, Mettler-Toledo GmbH, Netzsch-Geratebau GmbH, предприятий «Росатома», ФГУП ИБПОП РАН, НПО «Аналитприбор» и других.

В докладе приводятся характеристики средств измерений утвержденных типов, разработанных СО, анализ методик передачи единиц от эталонов средствам измерений.

Проведенные исследования показали возможность дальнейшего совершенствования метрологического обеспечения термического анализа и калориметрии в направлениях:

- расширение диапазонов измерений эталонов, в частности, диапазона температуры от 1800 до 3000 К в эталоне ГЭТ 67-2013;

- разработка новых типов многопараметрических стандартных образцов теплофизическими свойств с прослеживаемостью к первичным эталонам ГЭТ 34-2007, ГЭТ 16-2010, ГЭТ 133-2012, ГЭТ 60-74, ГЭТ 67-2013 [5,6];

- разработка и актуализация документов в области стандартизации передачи единиц от эталонов конкретным средствам измерений.

1. Походун А.И., Компан Т.А., Соколов Н.А., Герасимов С.Ф., Матвеев М.С., Никоненко В.А., Корнеев А.С., Чурилина Н.В. Модернизированные государственные первичные

- эталоны единиц теплофизических величин// Измерительная техника. 2009. № 8. С.55-59.
2. Корчагина Е.Н., Попова В.П., Варганов В.П., Ключиц А.С., Слипушенко В.П. Сличения эталонных методов измерения объемной теплоты сгорания природного газа// Сборник трудов 5-й Всероссийской и стран-участниц КООМЕТ конференции по проблемам термометрии. С.-Петербург: 2015. С.260-262.
3. Корчагина Е.Н., Казарцев Я.В., Матюшин Ю.Н., Воробьев А.Б. Новый эталонный комплекс в области калориметрии растворения и реакций// Сборник трудов 5-й Всероссийской и стран-участниц КООМЕТ конференции по проблемам термометрии. С.-Петербург: 2015. С.231.
4. Казанцев В.В., Кулагин В.И., Черепанов В.И., Сенникова В.Н., Аверкиев М.В. Государственные первичные эталоны единицы удельной теплоемкости твердых тел// Сборник трудов 5-й Всероссийской и стран-участниц КООМЕТ конференции по проблемам термометрии. С.-Петербург: 2015. С.236-238.
5. Казанцев В.В., Черепанов В.И., Сенникова В.Н. Стандартные образцы теплофизических свойств твердых веществ и материалов// Стандартные образцы. 2014. № 1. С. 66-70.
6. Ермакова Е.В., Корчагина Е.Н., Варганов В.П., Казарцев Я.В. О необходимости разработки многопараметрических стандартных образцов теплофизических свойств/// Сборник трудов 1-й Международной научной конференции «Стандарные образцы в измерениях и технологиях». Екатеринбург: 2013. Ч.1. С.94-98.

DOROSHKO G.P. THERMOGRAPH COMPLEX FOR ANALYSIS OF INTERPHASE STRUCTURE MATERIAL

Doroshko G.P.

Russia, Samara, Samara State University of Architecture-and Civil Engineering,
Molodogvardeiskaya Str, gen_dor@mail.ru

The topology circuit work out for graphical tracking research structures of the material by method thermography. Hearting substances submit in sum of phases and interphase filling part volume. Its research by method DTA receive trajectory phases, TSC - thermal scanning, receive sectional in view diagrams of the volume existence, coincidence and coexistence. The continuous analyses addition include advantage the discrete analyses data's – experimental fact periodicity distribution physical density at temperature intervals how the confidence prosperity probability of states.

ТЕРМОГРАФИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС ДЛЯ АНАЛИЗА СТРУКТУР ИНТЕРФАЗЫ ВЕЩЕСТВ

Дорошко Г.П.

Россия, Самара, Самарский Государственный Университет Архитектуры и
Гражданского Строительства, ул. Молодогвардейская д. 194, gen_dor@mail.ru

Разработана топологическая схема графического сопровождения для исследования структур веществ методом термографии. Нагреваемое вещество представлено суммой фаз и интерфазой - заполняющей части объема между ними. Его исследование методом ДТА получены траектории фаз, ТСК - термическим сканированием, получены сечения объема в виде диаграмм существования, совмещения и сосуществования. В комплексе непрерывный анализа дополнительно включает преимущество дискретности данных - экспериментальный факт периодического распределения плотности по температурным интервалам как доверительно состоявшуюся вероятность состояний.

Дифференциальный термический анализ (ДТА) относится к категории непрерывных методов исследования. В приборах заложено линейное и монотонное изменение внешней температуры синхронно времени с погрешностью в начале прогрева образца, от места контакта термопары до поверхности передачи тепла от среды. Если задаётся программа при калибровке, тогда (рисунок 1) переход $C^c \rightarrow tC^c$ состоит из линейных кусков. Принято считать такое соответствие наиболее достоверным [1]. Однако требуется дополнительно учитывать градиент и инерцию [2].

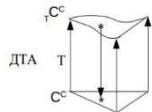


Рисунок 1. Классическая схема ДТА с линейным режимом подъёма температуры T , C^c – состав массы до нагрева и tC^c – состав массы после нагрева.

При смене скорости нагрева регистрируют новые эффекты, что укорачивает вектор рисунка 1 и в пределе он становится точкой $T = const$, тогда в таких дискретных откликах обнаруживается стационарность – некоторые характеристические эффекты не смешаются относительно температуры и сохраняются, даже если меняется состав [3]. Такой вариант рассмотрения относится к системе методов дискретного анализа с другой топологией диаграмм состояния. Они представляют эмпирические зависимости полученные способом термического сканирования (ТСК). В каждом импульсе действия ТСК среды температура и время постоянны. Не исключая классического варианта ДТА появляется дополнительная возможность применения его для прямого исследования структур подобно исследованию монохроматическим излучением. Его связь со структурными превращениями становится реализуемой если есть данные изменений физической *плотности* веществ $\rho(T)$ относительно внешней температуры. Вероятность отношения событий n_i / n реализована в веществе как плотность фазы - численное отношение молекулярной массы m_i / V к объёму, тогда функция распределения характеризует структуру объёма.

ДТА и $T_m A$ ортогональны, имеют общую ось температур. Использование такого комплекса образует базу абсолютных и относительных величин для анализа структур. На рисунке 2 показаны переходы от состава C^c к физическим свойствам ΦC^b через некоторую функцию состава f_c они при введении координат идентифицируются методами ФХА (FCA) как структура C^T для определения энтропии, степень отличия горячего и холодного составов SC^c . Пересчёт даёт $T_m A$ методом дискретного анализа данных. Схема изображенная на рисунке 1 показывает преобразование энергия атомов состава как инверсия их состояний с активацией поверхностной энергии. На ДТА проявляется нелинейным началом сопротивления вещества росту внутренней температуры.

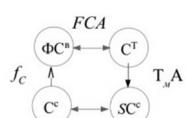


Рисунок 2. Схема регистрации цикла передачи тепла на атомной ступени превращений в веществе.

При исследовании структур по данным свойств в комплексе три ступени совмещённых состояний вещества в одном V соответствует трем смежным мерностям элементов: пико-, нано-, микро. Если атом водорода взять за начало отсчёта $\{ <, r_i > \}$, то левая мерность, $<$ – состояния квантового взаимодействия атомов с излучениями (рисунок 2). Центральная мерность, r_i – атомные взаимодействия до образования нано поверхностей, это так же специфика активности и нейтрализация границ $\{\}$. Правая мерность, $>$ – микрометрия форм и ступень макро свойств, то что непосредственно измеряется.

Начальными для сопровождения превращений через все три мерности служат диаграммы первого вида, показывают смену условий существования атомов состава $C^c(T)$, начиная от элементов ПСМ, их оксидов, далее соединений до структур и зон контакта, физической плотности относительно оси температур. На рисунке 3 состав C^c энергией Гиббса преобразуется в структуру, которая идентифицируется сканированием ИДС (*IDS*) как физические свойства ΦC^b через f_T и так же состав идентифицируется по химическим свойствам. Связь между ними определяется $\Phi X A$ (*FCA*) как действие химического потенциала.

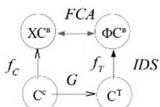


Рисунок 3. Схема регистрации цикла передачи энергии на микрометрической ступени превращений в веществе.

Известно, фазы *существующие* Фс непрерывная функция состава C^c , фазы *сосуществующие* Фсс сохраняют состав постоянным, их структуры C^t в первую очередь идентифицируют и служат опорой для построения сечений структур. Свойства этих двух видов фаз определяются относительно состава и структуры функциями:

$$C^b c = f_c(C^c), C^b c c = f_T(C^t).$$

$$C^e = C^e(C^T, C) \text{ или } dC^e = (\partial C^e / \partial C^T)_{C^c} dC^T + (\partial C^e / \partial C^c)_{C^T} dC^c,$$

Где, C^b , C^t , C^c — свойство, структура, состав - топологии $\Phi X A$. Структура и составы соответственны к свойствам двумя видами функции f : ($C^t f_T C^b$) и ($C^c f_c C^b$), f_c - предмет отдельного рассмотрения с ней связано определение фазы.

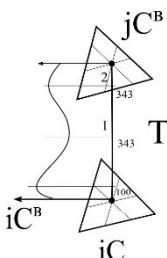


Рисунок 4. Функции перехода триангуляций состава и свойств приёмом интервализации оси температур на периоды $\Delta T\pi$.

Функция f_T является ключевой для структурной идентификации при ИДС она в целом не линейна и периодична по интервалам, рисунок 4. Координатный симплекс и состояния фаз соединяет ось температур в порядке определяемом формулой:

$$T^K = 0,16 + 1 + 100 + N^\circ \Delta 343^\circ. \quad (1)$$

Где N° — номер 1, 2, 3, 4, 5, ... периода $\Delta T_\pi = 343$ – геометрическая константа финитной природы форм структур фаз одномоментного среза объёма вещества. $101,16K$ – первая стационарная температура $T\pi$, ей предшествующие изменения индивидуальны для каждого атома ПСМ, распределяются по вертикали с выборкой из ста элементов ПСМ, в этой точке плотность соответствует химическому составу, который нагревается в последействии. Известно по определению, что изохроны периодичны, но то что они не смешаются в координатах изо параметров доказано экспериментально, было выполнено 2500 обжигов и обработаны литературные источники где приводились результаты изменений свойств относительно температуры. Если регистрация химического процесса структурообразования физическим методом осуществляется по температурным интервалам тогда отклонения минимизированы и соответствия эквивалентны, импульс точно достигает заданной фазы в точке объёма [4]. Наличие интервалов (рисунок 3) для достоверности требует рассматривать ДТА «кусочно», тогда есть корреляция внутреннего роста температуры заданным линейно из вне нагреву.

Обратная задача, по данным импульсного сканирования А-ИДС свойства определяются температуры элементов объёма и это так же распределение плотности т.е. структура. Исследование выполняется в два этапа, вначале получают динамику распределения температур, затем по свойствам определяют температуры во внутреннем объёме вещества. Диаграммы ДТА показывают приращения относительно непрерывной ости изменений температур и если их выполнить после предварительно изотермической выдержки, будет получена серия В-ИДС относительно той же оси температур. Преимущество непрерывности метода реализуется в полном объёме как прогноз структур в неохваченных ИДС зонах.

Общий процесс нагрева следующий. Атомы A_i химического состава n_i многокомпонентной системы $\Sigma n_i A_i$ своей активностью вначале образуют молекулярные стехиометрические $\phi_i C^r$ и нестехиометрические элементы структур $i\phi C^r$ с непроявленными границами, затем кристаллизацией они растут до частиц разного размера r_i с развитыми внутренними поверхностями раздела L_i и одной внешней L^2 общего объёма V . Из чего следует, что локальная фаза ϕ_i - дискретный элемент объёма образованный химической активностью одного атома A_i . Границы между соседними фазами поли элементного состава $\Sigma n_i A_i$ образуют общую контактную зону. Твердое тело представляется распределением локальных плотностей $\rho_i(T)$ фаз, которые можно точно ФХА идентифицировать - $V\phi_i$ и сложной части, неопределенной - $V_{i\phi}$ включающей: межфазовый объём, аморфную составляющую, свободный объём между атомами, газ капилляров, пор, полостей. Их сумма есть общий объём

$$V = V\phi_i + V_{i\phi}.$$

Наведение структур между известными фазами служит их определению. Исследовать $V\phi_i$ и часть между фазового объёма $V_{i\phi}$ по T_{mA} значит разложить объём на конечные элементы структур отличающиеся по температуре и выполнить разбивку используя стационарность температур (T_π) и инвариант периода ΔT_π (1).

Если исходный объём $V = const$, V_i его образующие, то изменение

$$\sum \Delta V_i = 0,$$

$$\sum V_i + V_{gaz} = V.$$

$$\Delta V_{gaz} \rightarrow K_p \times \rho_u(T) = \rho_u(T) - \rho_s(T). \quad (2)$$

Уравнение (2) обслуживает второй вид диаграмм показывающих численно связь функций различным способом определенных свойств, $\rho_u(T)$ – плотность вещества определённая пикнометрическим способом, $\rho_s(T)$ - плотность вещества определённая гидростатическим способом, их относительная разность K_p имеет подвижную предельность, т.е изменяется при получении вакуумированием в воде или спирте и др. Геометрия оставшейся части контактной зоны буквально достраивается нестехиометрическими структурами на диаграммах следующего третьего вида. По ним возможно проследить путь термического импульса. Они показывают области и зоны, какая образовалась фаза и в какой части объёма после привязки к размеру образца или толщине слоя. Но даже без этого интервализация (1) уже есть привязка через геометрическую константу.

Совмещение диаграмм первого вида в общую многокомпонентную систему исследуемого вещества представляется третьим видом - существования фаз, по горизонтали — превращения относительно температуры, по вертикали — состояния свойств для каждой температуры. По таким диаграммам совмещения составов уже определимы функции распределения маркированных частиц $f(n_i, r_i)$ или объёмов. Физически они распределительные, химически – отражают результат совмещения веществ.

Таким образом алгоритм приложения комплекса для анализа структур представляет три этапа логического действия.

- Непрерывность процессов взаимодействий иерархична, но при регистрации проявлений дискретна. Высокая прогностичность принципа непрерывности анализа в его беспредельности, сводится к тому что всегда есть некая ненаблюдаемая связь между элементами структур и найдутся элементы, которыми можно заполнить разрывы. Исследование как бы скользит по шкале мерности единой Системы Измерений.
- Обмен энергией между различными фазами всегда есть и возможен так как квантован и имеет единую меру длины. Прогностичность в дискретном анализе связана с финитностью процессов и строений веществ. Реализуется принципом периодичности как функции изменчивости от температуры и времени т.е. динамика процессов в локальных объемах веществ циклична и сохраняется постоянной если цикл закончился замкнуто тогда его энергетика минимальна, поэтому таких циклов всегда целое число.
- Если циклов не целое число, формирование фазы не закончено – ДТА тепла продолжается для непрерывной части объема →п.1, она еще велика или затронут следующий температурный интервал где устойчива другая фаза.

- Egunov V. P. Introduction to the thermal analysis. Samara. «SamVen», 1996 — 271c.
- Peculiarities of investigation of kinetics and heat properties of materials with method of IDS / A.V. Evgrafov, G.P. Doroshko // Refractory materials and technical ceramics. – No.8. – 2006. – P. 41-45.
- Doroshko G.P. Introduction into temperature analysis of material properties / Samara .st. un. of archit. and civ. engineer. – Samara, 2007. – p.396.
- Doroshko G.P. Condition of compatibility of metals outside of deformation / The 11th International scientific and technical conference. SPb. 2015, p.560-570.

EGUNOV V.P. OPTIMIZATION HARDWARE SOLUTIONS DTA

Egunov V.P., Trunin A.S.

Russia, Samara, Samara state University of architecture and construction,

chemistry-sgasu@rambler.ru

Russia, Samara, the Samara state technical University,rektor@samgtu.ru

The possibilities of design of the optimal equipment for thermal analysis outlined on the basis of analysis of achievements of theory and methodology. Technical solutions of the assigned task in relation to obtaining thermal curves, the form of its recording and processing were demonstrated.

ОПТИМИЗАЦИЯ АППАРАТУРНЫХ РЕШЕНИЙ ДТА

Егунов В.П., Трунин А.С.

Россия, г. Самара, Самарский государственный архитектурно-строительный университет, chemistry-sgasu@rambler.ru

Россия, г. Самара, Самарский государственный технический университет,

На основании анализа достижений теории и методики изложены возможности создания оптимальной аппаратуры для термического анализа. Продемонстрировано техническое решение поставленной задачи применительно к получению термических кривых, формы их записи и обработки.

Первоочередным вопросом оптимизации естественно напрашивается выбор самой схемы термического анализа: расположения термо чувствительного элемента относительно

образца. Имеются три существенно отличные схемы: в центре образца («классическая»), на поверхности образца и вне образца.

К преимуществам схемы расположения термочувствительного элемента вне образца (Недумов Н.А.) можно отнести относительную жесткость положения элемента и отсюда — простоту в эксплуатации, к недостаткам — сложность температурной калибровки (зависимость от скорости нагрева) и неопределенность физического смысла характерных точек кривых ДТА.

К преимуществам схемы расположения на поверхности образца можно отнести возможность и простота количественной обработки при определении тепловых эффектов превращений, к недостаткам — некоторая неопределенность физического смысла характерных точек кривых ДТА.

Важнейшим преимуществом классической схемы (в центре образца) является чёткость физического смысла характерных точек кривых ДТА и простота калибровки, к недостаткам схемы более низкая точность калориметрических определений. Принимая во внимание развитие теории ДТА есть основания полагать, что наибольшими преимуществами при решении основной задачи термического (определение температурных характеристик образца) следует признать классическую схему термического анализа: расположение термочувствительного элемента в тепловом центре образца.

Вторым вопросом оптимизации дифференциального термического анализа является применение или отсутствие эталона (индифферентного вещества). Основной целью применения эталона является вычитание из температурной кривой исследуемого образца некоторой температурной кривой вещества, лишённого превращений, с целью записи кривой ДТА с более высокой точностью. Учитывая, что параметры температурной кривой эталона прямо и достаточно воспроизведимо связаны с программой нагрева (наиболее часто — линейно), возникает мысль замены сигнала с эталона некоторым эквивалентным сигналом, формируемым из сигнала, задающего программой нагрева. Сигнал программы нагрева (в случае линейного нагрева) представляет собой в координатах температура-время прямую линию с углом наклона, соответствующим задаваемой скорости нагрева. При этом сигнал с эталона (индифферентного вещества) также, в принципе, представляет собой прямую линию, но с некоторым отставанием по времени и переходным участком в начале нагрева. Преобразование сигнала программы в сигнал по форме приближающийся к сигналу с эталона в аналоговой форме можно легко осуществить с помощью простой R-C цепочки, параметры которой зависят от инерционности нагревательной печи (конструкции печи) и легко подбираются при настройке. Таким образом, преобразуя сигнал программатора нагрева с помощью R-C цепочки, можно получить сигнал аналогичный сигналу с эталонного вещества и отказаться от применения эталона («безэталонный термический анализ»).

Явным преимуществом безэталонного термического анализа является возможность целенаправленного изменения параметров сигнала, имитирующего сигнал с эталона: изменения угла наклона и смещения его величины на некоторую постоянную величину. Это открывает возможность целенаправленного управления ходом дифференциальной записи уже на этапе настройки прибора, чего лишена обычная классическая схема ДТА с использованием эталонной ячейки.

Дополнительными преимуществами безэталонного ДТА являются значительное уменьшение диаметра печи и, соответственно, потребляемой печью энергии и возможностью увеличения максимальных скоростей нагрева и охлаждения. Так разработанный на этом принципе (без эталона) информационно-вычислительный комплекс приборов КАРАТ имеет следующие основные технические параметры: максимальная потребляемая мощность (при нагреве до 1000 °C) — 200 Вт, интервал скоростей нагрева и

охлаждения — 0,1-3,0 К/с, управляемый ход дифференциальной записи при настройке прибора (управляемое изменение хода записи: угол наклона и смещение относительно нулевой базовой линии). Малые габариты нагревательной печи (диаметр — 17 мм, высота — 50 мм) позволили герметизировать печное пространство и обеспечить возможность работы в атмосфере любого заданного газа при давлениях от десятков мм.рт.ст. до 150 бар и в области отрицательных температур.

Использование безэталонного способа термического анализа позволило уменьшить параметры теплового блока: без источников питания и вычислительной техники до потребляемой мощности в 30 ватт (до 1000 °C применительно к условиям планеты Марс) и массы — 50 г.

Третьим вопросом разработки аппаратуры можно считать наиболее полное и удобное использование возможностей вычислительной техники.

Как показал опыт наиболее удобной формой общения экспериментатора с вычислительным комплексом является «диалоговый» режим работы.

После вызова программы на экране компьютера появляется **основное меню** с операциями:

1. Ввод данных,
2. Обработка данных,
3. Вывод результатов,
4. Перенастройка установки,
5. Завершение работы

Переход по полям - $\uparrow\downarrow$, E (Enter) — переход к выполнению. Первой операцией является естественно **Ввод данных**:

1. Из архива,
2. С внешнего диска,
3. С прибора,
4. Переход в основное **основное меню**.

Из перечисленных наиболее специфической операцией является операция ввода с прибора — новый эксперимент. На экране компьютера требуется заполнить условия:

1. Название эксперимента (или номер - даты) xxxxxxxx
2. Температуры начала записи (T_h) xxxx K
3. Температуры окончания записи (T_k) xxxx K
4. Скорость нагрева (или охлаждения) x,xx K/c
5. Масса образца (м) xx,x MG

На экране появляется координатная сетка будущей записи ($T - \Delta T$) с пунктирной линией и начинается нагрев печи с записью кривой ДТА в указанных интервалах температур.

По окончании эксперимента включается основное меню с помощью которого можно переходить к записи данных в архив и к операции обработки данных. Обработка данных может заключаться в выборе интересующего исследователя интервала температур, масштаба представления ДТА-кривой на экране, выбора и фиксирования температур характерных точек, определения теплот интересующего теплового эффекта (несколько способами ограничения площади пика) и некоторым операциям вычитания из полученной кривой кривой, ранее записанной в архиве («базирование»). Полученные данные могут быть записаны в архив (под новыми номерами) или распечатаны на принтере с желаемыми подрисунковыми подписями.

Отдельно предусмотрена операция перенастройки установки: калибровка по температуре, тепловому эффекту и ходу дифференциальной записи в отсутствии образца.

Перенастройка осуществляется эпизодически и связана с заменой или старением измерительной термопары.

Текущей задачей разработчиков аппаратуры можно назвать задачу максимального использования возможностей компьютерной техники с передаче ей не только функции обработки данных, но и функции управления нагревом печи, существенно облегчающей в дальнейшем тиражирование информационно-вычислительных комплексов для дифференциального термического анализа.

GAVRILOVA D.I. TAM AIR ISOTHERMAL CALORIMETER UTILIZATION AT CHARACTERIZATION OF COALS LOW-TEMPERATURE OXIDATION

Gavrilova D.I.¹, Adamtsevich A. O. ², Kossovich E.L.³

¹ National University of Science & Technology (MISIS), Moscow, Russian Federation,
d.gavrilova@misis.ru

² Moscow State University of Civil Engineering (MGSU) National Research University,
Moscow, Russian Federation, AdamtsevichAO@mgsu.ru

³ National University of Science & Technology (MISIS), Moscow, Russian Federation,
e.kossovich@misis.ru

It was demonstrated that the modern isothermal microcalorimeters could be used for characterizing the thermal properties of coals low-temperature oxidation processes. The experiments were performed for three coals: bituminous, anthracite and lignite at temperatures of 40, 60 and 80°C. It was shown that the lignite's low-temperature oxidation processes are accompanied with higher heat flow maximal values and total heat than for bituminous coal and anthracite.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО КАЛОРИМЕТРА ТАМ AIR ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕЙ¹

Гаврилова Д.И.¹, Адамцевич А.О.², Коссович Е.Л.³

¹ НИТУ «МИСиС», Москва, Россия, d.gavrilova@misis.ru

² ФГБОУ ВО "Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет", Москва, Россия, AdamtsevichAO@mgsu.ru

³ НИТУ «МИСиС», Москва, Россия, e.kossovich@misis.ru

Показано, что современные изотермические калориметры можно использовать для оценки тепловых характеристик процессов низкотемпературного окисления углей. Проведены измерения для трех образцов углей: каменного, антрацита и бурого при температурах 40, 60 и 80°C. Показано, что при низкотемпературном окислении бурого угля максимальные скорости и суммарные значения тепловыделения значительно выше, чем соответствующие значения для каменного угля и антрацита.

Низкотемпературное окисление углей считается одним из основных факторов, приводящих как к потере качества продукции, так и к рискам возникновения очагов

* Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы» (Соглашение № 14.575.21.0062, уникальный идентификатор соглашения RFMEF157514X0062).

самовозгорания [1]. Для сопоставления и ранжирования углей по их склонности к окислению применяют различные тепловые методы: R70 [2,3,4], метод «точки пересечения» (Crossing Point Temperature) [5,6] и его модификация – метод Чена [7]. Недавно появились исследования, посвященные использованию изотермической калориметрии для характеристики процессов низкотемпературного окисления углей [8-10]. Целью данной работы является использование современного микрокалориметра ТАМ Air для изучения особенностей процессов низкотемпературного окисления углей разных видов.

Для проведения исследований был использован изотермический микрокалориметр ТАМ Air (TA Instruments), регистрирующий тепловые эффекты в микроваттном диапазоне. Исследуемый образец и этalon при выполнении измерений помещали в герметично запечатанную стеклянную ампулу. В качестве эталона использовался предварительно измельченный термостатированный кварц. При проведении испытаний в режиме реального времени проводили запись данных теплового потока от образца с использованием специализированного программного обеспечения.

Для экспериментов были выбраны три угля разных видов – каменный уголь марки Д, антрацит и бурый уголь марки ЗБ. Содержание влаги в углях на аналитическое состояние составляло 3.1, 1.2 и 5.9 % мас. соответственно. Подробные характеристики углей представлены в [11]. Масса углей для проведения испытаний была выбрана, исходя из сопоставления теплоемкости кварца и углей разной степени метаморфизма, и составила 5.7 г. для каменного угля и антрацита, 3.3 г. для бурого.

Измерения проводили при трех разных температурах калориметра: 40, 60 и 80°C. Эксперимент завершали, когда величина изменения теплового потока составляла не более 1%/час.

На рисунке 1 представлены кривые изменения теплового потока во времени для образцов углей при разных температурах эксперимента. Видно, что существует зависимость между значениями теплового потока и температурой, при которой проводился эксперимент: чем выше температура, тем выше значения теплового потока в начальные моменты времени.

Для оценки тепловых характеристик процессов низкотемпературного окисления углей были введены следующие показатели: точка пересечения кривой теплового потока с базовой линией (T); значение максимальной скорости тепловыделения (W); время достижения максимальной скорости тепловыделения (T_w) (отсчитывается от точки пересечения кривой теплового потока с базовой линией); суммарное тепловыделение (Q), которое определяли из зависимости теплового потока от времени путем интегрирования. Числовые значения вышеназванных характеристик представлены в таблице 1.

Видно, что для всех типов углей при увеличении температуры эксперимента снижаются показатели T и T_w , при этом величины максимальной скорости тепловыделения и суммарное тепловыделение растут. При одной и той же температуре эксперимента показатели T и T_w сопоставимы для всех типов углей, однако наблюдаются различия в значениях максимальной скорости тепловыделения (W) и суммарного тепловыделения (Q). Самые высокие показатели W и Q при всех температурах эксперимента у бурого угля. Так, при температуре эксперимента 80°C, максимальная скорость тепловыделения бурого угля более чем в два раза выше, чем соответствующий показатель для каменного угля и практически на порядок выше, чем для антрацита. А значение суммарного тепловыделения бурого угля при той же температуре более чем в 1.5 раза выше, чем показатель Q для каменного угля и более чем в 2 раза для антрацита. Анализируя полученные данные, можно наблюдать зависимость увеличения показателей W и Q с повышением температуры в ряду: бурый уголь > каменный уголь > антрацит. Это свидетельствует о том, что

процессы низкотемпературного окисления бурого угля протекают более активно по сравнению с каменным углем и антрацитом. Полученные результаты хорошо согласуются с известными данными о склонности различных видов углей к окислению. Дальнейшее развитие работы будет посвящено разработке математической модели, описывающей процессы низкотемпературного окисления углей и установлению на ее основе кинетических показателей, характеризующих особенности поведения в этих процессах различных видов углей.

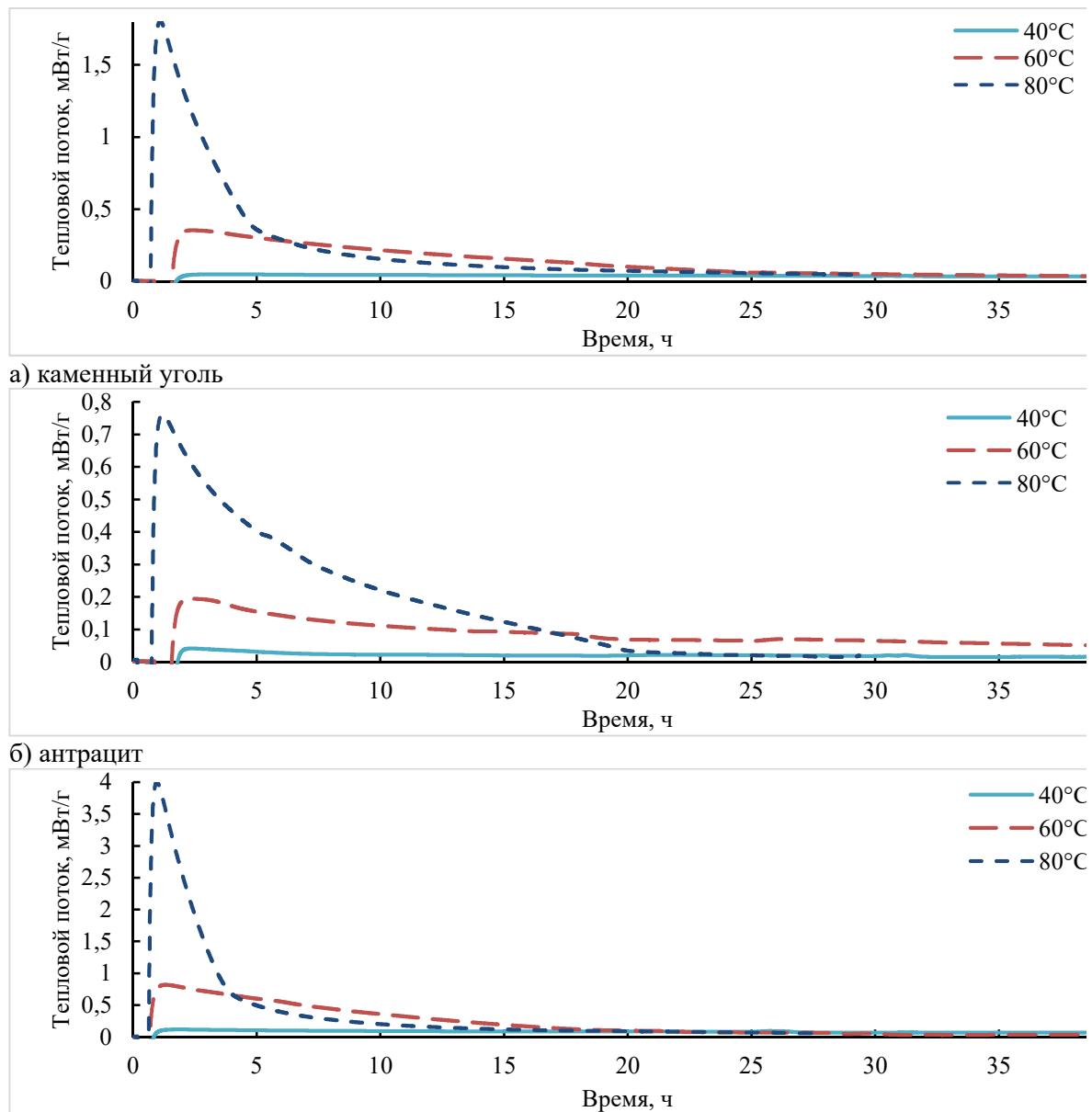


Рисунок 1. Графики тепловых потоков от образцов при трех температурах эксперимента

Показана возможность использования изотермических калориметров для оценки тепловых характеристик процессов низкотемпературного окисления углей. Проведены измерения для образцов углей, разных видов: каменного, антрацита и бурого при

температурах 40, 60 и 80°C. Показано, что при низкотемпературном окислении бурого угля максимальные скорости и суммарные значения тепловыделения значительно выше, чем соответствующие значения для каменного угля и антрацита.

Таблица 1. Численные значения результатов экспериментов

№ образца	Температура, °C	T, ч	W, мВт/г	Tw, ч	Q, Дж/г
Каменный уголь	40	1.33	0.049	1.79	13.50
	60	0.72	0.354	0.81	18.72
	80	0.53	1.803	0.38	25.46
Антрацит	40	1.28	0.041	0.73	7.91
	60	0.70	0.195	0.59	12.89
	80	0.57	0.762	0.43	19.26
Бурый уголь	40	0.75	0.119	1.06	17.67
	60	0.61	0.819	0.62	31.55
	80	0.46	4.001	0.32	41.16

1. Sasaki K., Sugai Y. Equivalent Oxidation Exposure - Time for Low Temperature Spontaneous Combustion of Coal // Heat Analysis and Thermodynamic Effects / ed. Ahsan A. InTech, 2011. P. 235–254.
2. Beamish B.B., Barakat M.A., St. George J.D. Spontaneous-combustion propensity of New Zealand coals under adiabatic conditions // International Journal of Coal Geology. 2001. Vol. 45, № 2-3. P. 217–224.
3. Humphreys D.R. A study of the propensity of Queensland coals to spontaneous combustion. The University of Queensland, 1979. 159 p.
4. Beamish B.B., Hamilton G.R. Effect of moisture content on the R70 self-heating rate of Callide coal // International Journal of Coal Geology. 2005. Vol. 64, № 1-2. P. 133–138.
5. Nugroho Y.S., McIntosh A.C., Gibbs B.M. Using the crossing point method to assess the self-heating behavior of indonesian coals // Symposium (International) on Combustion. 1998. Vol. 27, № 2. P. 2981–2989.
6. Xuyao, Q., Wang, D., Milke, J. A., Zhong, X. Crossing point temperature of coal // Mining Science and Technology (China). 2011. Vol. 21, № 2. P. 255–260.
7. Chen X.D., Chong L.V. Several Important Issues Related to the Crossing-Point Temperature (CPT) Method for Measuring Self-Ignition Kinetics of Combustible Solids // Process Safety and Environmental Protection. 1998. Vol. 76, № 2. P. 90–93.
8. Li X.-R., Koseki H., Iwata Y. A study on spontaneous ignition of bituminous coal // Thermal Science. 2009. Vol. 13, № 1. P. 105–112.
9. Li, X.-R., Lim, W.-S., Iwata, Y., Koseki, H. Safety evaluation of sewage-sludge-derived fuels by comparison with other fuels // Fire and Materials. 2009. Vol. 33, № 4. P. 187–200.
10. Jones J.C. A New Test for Spontaneous Combustion Propensity utilising Microcalorimetry // TA Instruments Applications Notes Library. 2006. Vol. M106. P. 1–2.
11. Коровушкин В.В., Эпштейн С.А., Дуров Н.М., Добрякова Н.Н. Минеральные и валентные формы железа и их влияние на окисление и самовозгорание углей. // Горный журнал, 2015, №11, с. 66-70.

**KOZLOVA YU. P. CALORIMETRIC METHOD FOR DETERMINING THE ACTIVITY
OF A NEUTRINO SOURCE BASED ON ^{51}Cr**

Veretenkin E. P., Gavrin V. N., Ibragimova T. V., Kozlova Yu. P.

Russian Federation, Moscow, Institute for Nuclear Research RAS, julia@inr.ru

Experimental studies of the nonstandard properties of neutrinos using high-intensity artificial neutrino sources require a high accuracy of the determination of the source activity. The calorimetric system for measuring the activity of intense neutrino sources based on ^{51}Cr with an accuracy of about 0.5–1% has been created within the project of the BEST experiment. The main factors affecting the accuracy of determining the activity of the neutrino source are discussed. The design of the calorimetric system has been presented together with the results of the calibration of the calorimetric system with a thermal simulator of the neutrino source.

**КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ АКТИВНОСТИ ИСТОЧНИКА
НЕЙТРИНО НА ОСНОВЕ ^{51}Cr**

Веретенкин Е. П., Гаврин В. Н., Ибрагимова Т. В., Козлова Ю. П.

Россия, Москва, Институт ядерных исследований РАН, julia@inr.ru

В экспериментах по исследованию нестандартных свойств нейтрино с использованием высокоинтенсивных искусственных нейтринных источников требуется высокая точность определения их активности. В рамках проекта эксперимента BEST создана калориметрическая система для измерения активности высокоинтенсивных (несколько МКи) источников нейтрино на основе ^{51}Cr с точностью порядка 0.5–1%. В работе рассматриваются основные факторы, влияющие на точность определения активности источника нейтрино, приводится конструкция калориметрической системы, представлены результаты калибровки системы тепловым имитатором источника.

Калориметрический метод использовался во всех предыдущих галлиевых экспериментах SAGE и GALLEX для измерения активности источников от 0.4 до 1.8 МКи [1, 2]. Высокая активность нового хромового источника (>3 МКи), тепловыделение которого составляет ~ 650 Вт, не позволяет использовать разработанные в предыдущих экспериментах методики и требует разработки новых калориметрических методов.

Основными источниками неопределенности при определении активности источников нейтрино на основе ^{51}Cr являются погрешность величины энерговыделения при распаде ^{51}Cr и погрешность измерения тепловыделения калориметрической системой. Энерговыделение при распаде ^{51}Cr составляет 36.750 ± 0.084 кэВ и известно с точностью 0.23% [3, 4]. Для определения активности источника нейтрино с неопределенностью не хуже 0.5% необходимо измерять тепловыделение на таком же или выше уровне точности.

В связи с необходимостью измерения тепловыделения интенсивностью в сотни ватт, была выбрана схема проточного лабиринтного калориметра, обеспечивающая полный отвод теплоносителем такого значительного количества тепла. При этом при постоянном расходе разность температуры теплоносителя на выходе и на входе в калориметр прямо пропорциональна тепловыделению:

$$N = kQ(T_2 - T_1) \quad (1)$$

где: N – тепловыделение источника, Вт; k – коэффициент пропорциональности, который в случае отсутствия тепловых потерь равен удельной теплоемкости теплоносителя, Дж/(кг·град); Q – расход теплоносителя, кг/с; T_2 - температура на выходе из калориметра, К; T_1 - температура на входе в калориметр, К.

На рисунке 1 приведена схема калориметрической системы, разработанная в рамках проекта BEST для определения активности искусственного источника нейтрино на основе ^{51}Cr активностью до 3 МКи. Калориметрическая система позволяет измерять тепловыделение источника в диапазоне 50-1000 Вт.

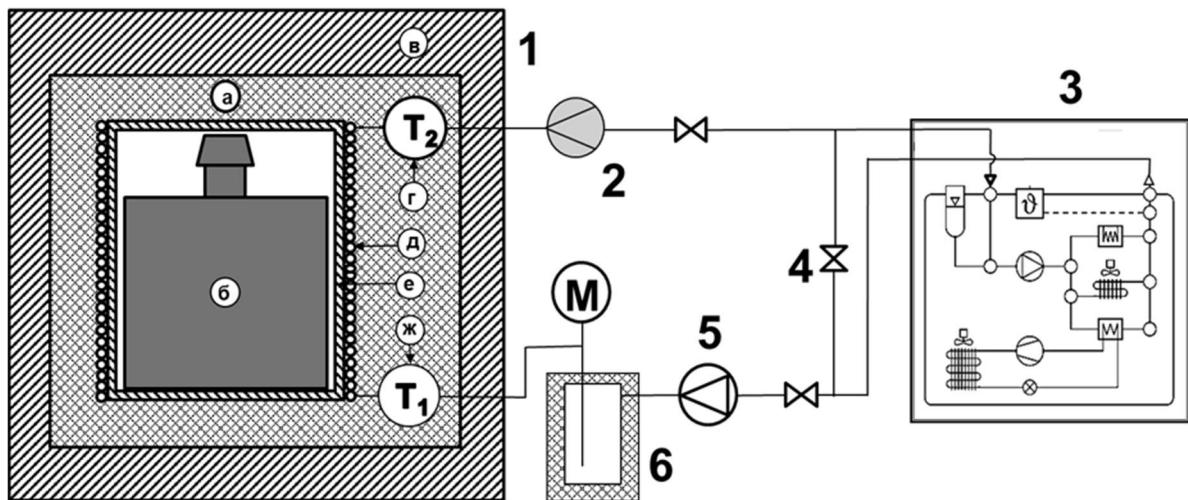


Рисунок 1. Схема калориметра 1 – измерительная ячейка: а – теплоизоляция, б - источник нейтрино, в - биологическая защита, г - выходное термосопротивление, д – теплообменник, е – контейнер, ж - входное термосопротивление; 2 – кориолисовый расходомер; 3 – терmostат с циркуляционным насосом; 4 – байпас; 5 – шестеренчатый насос; 6 – температурный демпфер; М – манометр.

Для проведения измерений источник (б) помещается в контейнер (е) измерительной ячейки (1). Контейнер окружен лабиринтным теплообменником (д). Для предотвращения тепловых потерь контейнер с теплообменником окружены теплоизоляцией (а), которая, в свою очередь, окружена биологической защитой (в), необходимой при работе с радиоактивным источником. Входная и выходная температуры теплоносителя измеряются платиновыми термометрами сопротивления ПТСВ-2-1 (ж) и (г), соответственно, с погрешностью измерения не более $0,002^\circ\text{K}$. Постоянный расход теплоносителя через теплообменник обеспечивается прецизионным шестеренчатым насосом Ismatec Reglo-Z Digital (5) и измеряется кориолисовым расходомером Micro Motion (2) с ошибкой измерения $\pm 0,05\%$. Для поддержания постоянной температуры теплоносителя с точностью $\pm 0,01^\circ\text{K}$ на входе в теплообменник используется охлаждающий терmostат Unistat 405 (3). После насоса (5) в контур установлен температурный демпфер (6). Часть потока теплоносителя из терmostата циркулирует через байпасную линию (4), минуя теплообменник. В качестве теплоносителя использовалась деионизованная вода.

Калориметрическая система была прокалибрована электрическим тепловым имитатором, геометрические размеры которого соответствуют размерам источника нейтрино, спроектированного для эксперимента BEST. Схема измерения мощности приведена на рисунке 2. В качестве источника питания имитатора использовался программируемый источник питания постоянного тока Sorensen XHR 300-3,5. Мощность определялась прецизионным цифровым вольтметром ADVATEST R6452E посредством измерения подаваемого на имитатор напряжения и проходящего тока по падению напряжения на токовом шунте. Погрешность измерения подаваемой мощности составляла

0,03%. Измерения расхода, температуры теплоносителя и подаваемых напряжений автоматизированы и обрабатываются с помощью программы, написанной в среде LabView.

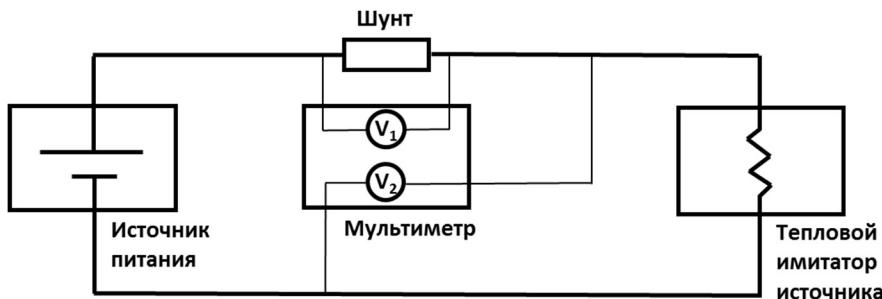


Рисунок 2. Схема измерения мощности теплового имитатора.

В работе [3] приведены первые результаты, полученные при калибровке калориметрической системы. Впоследствии была проведена работа по повышению точности измерений. В частности, был аттестован измерительный шунт, в гидравлический контур добавлен температурный демпфер для обеспечения стабильной температуры на входе калориметра. Были получены новые калибровочные точки в области энерговыделений менее 100 Вт. Калибровочный график калориметрической системы представлен на рисунке 3.

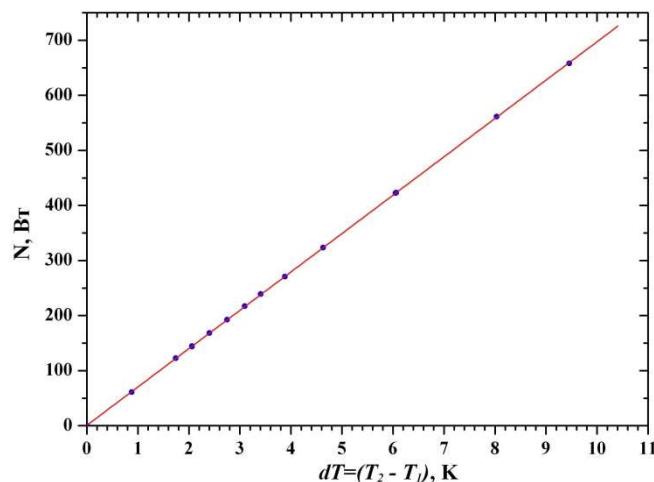


Рисунок 3. Калибровочный график калориметра,
● – измеренные точки, красная линия – линейная аппроксимация.

Измеренные значения хорошо аппроксимируются (коэффициент корреляции 0.99998) линейной функцией первого порядка с коэффициентами: $a = 69.677 \pm 0.079$ и $b = 0.62 \pm 0.36$.

Полученная из калибровочных измерений по формуле (1) величина теплоемкости теплоносителя $c_p = 4180,6 \pm 2,3 \text{ Дж/кг}\cdot\text{К}$ соответствует табличным данным $c_p^{\text{таб}} = 4180,2 \text{ Дж/кг}\cdot\text{К}$ [5], что свидетельствует о корректности проводимых измерений и пренебрежимо малых теплопотерях.

Таблица 1. Данные калибровки калориметра.

№ п/п	$(T_2 - T_1)$, К	$\sigma_{(T_2 - T_1)}$, К	N, Вт	σ_N , Вт	σ_N , %
1	0,00583	0,00523	0	0,511969	
2	0,87884	0,00366	61,13922	0,446287	0,73%
3	1,74518	0,00484	122,3733	0,511919	0,42%
4	2,06054	0,00296	143,68496	0,445378	0,31%
5	2,06311	0,00664	144,5826	0,608229	0,42%
6	2,40095	0,00365	168,35852	0,479570	0,28%
7	2,74828	0,00365	192,30718	0,491074	0,26%
8	3,09355	0,00405	217,11553	0,518363	0,24%
9	3,40582	0,0064	238,99832	0,632927	0,26%
10	3,88052	0,00317	270,60037	0,521653	0,19%
11	4,62944	0,00628	323,54503	0,674239	0,21%
12	6,05134	0,00535	422,2142	0,704918	0,17%
13	6,06684	0,00518	423,03705	0,699565	0,17%
14	8,03387	0,00703	561,49115	0,878769	0,16%
15	9,45549	0,00553	657,97554	0,914333	0,14%

Результаты калибровки разработанной калориметрической системы показали, что в диапазоне тепловой мощности источника 120–700 Вт ошибка измерений тепловыделения составляет менее 0.5%, а при значениях 200–700 Вт менее 0.25%. Полученные результаты с учетом величины погрешности энерговыделения при распаде ^{51}Cr , составляющей 0.23%, демонстрируют, что активность источника нейтрино на основе ^{51}Cr в эксперименте BEST может быть определена с точностью на уровне 0.5%.

1. Abdurashitov J.N., Gavrin V.N., Girin S.V. et al. (SAGE Collab.) // Phys. Rev. C. 2006. V. 73. P. 045805.
2. Hampel W., Heusser G., Kiko J. et al. // Phys. Lett. B. 1998. V. 420. P. 114.
3. Е. П. Верetenкин и др. ЯДЕРНАЯ ФИЗИКА И ИНЖИНИРИНГ, 2014, том 5, № 11–12, с. 892–895.
4. E. P. Veretenkin at al., Physics of Atomic Nuclei, 2015, Vol. 78, No. 14, pp. 1606–1609.
5. W. Wagner and A. Prüß J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 31, No. 2, 2002, 387-535.

POSTER PRESENTATIONS

CHEREPAKOV V.I. THE USE OF REFERENCE MATERIALS FOR THERMOFYSICAL PROPERTIES IN THE FIELD OF THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY

Kazantsev V.V., Cherepanov V.I.

Russia, Ekaterinburg, «Ural Research Institute for Metrology»

E-mail: kazantsev@uniim.ru

The information is presented about reference materials of specific enthalpy and specific heat capacity, temperature, heats of phase transitions, used for testing, verification and calibration of instruments, intended for measuring in the field of thermal analysis and calorimetry.

Применение стандартных образцов теплофизических свойств в области термического анализа и калориметрии

Казанцев В.В., Черепанов В.И.

Россия, г. Екатеринбург, ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»

E-mail: kazantsev@uniim.ru

Представлена информация о стандартных образцах удельной энталпии, удельной теплоемкости, температур, теплот фазовых переходов, применяемых для испытаний, поверки и калибровки средств измерений в области термического анализа и калориметрии.

Востребованность стандартных образцов (СО) теплофизических свойств (энталпии, теплоемкости, температур, теплоты фазовых переходов, удельной теплоты плавления и других) и экономическая оправданность создания и применения СО в измерительных лабораториях обуславливается устойчивым спросом на них от метрологических служб промышленного и оборонного комплексов, научных учреждений. СО являются традиционным средством обеспечения единства измерений в термическом анализе и калориметрии и позволяют проводить испытания, поверку и калибровку уникальных и дорогостоящих приборов на месте их эксплуатации. Совместно с программным обеспечением калориметрической аппаратуры они обеспечивают увеличение производительности измерений, автоматизацию метрологических работ. СО выполняют функции эталонов при передаче единиц теплофизических величин в поверочных схемах [1] и обеспечении схем прослеживаемости к первичным эталонам величин.

Одним из важных информативных параметров при термическом анализе различных веществ с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) является регистрируемая и измеряемая температура разного рода структурных превращений. При этом, регистрируемая и измеряемая температура является температурой собственно чувствительного элемента и отличается от температуры исследуемого вещества в измерительной ячейке (тепловое отставание и градиент температуры в образце). Коррекцию на тепловое отставание и градиент температуры осуществляют путем градуировки аппаратуры с использованием СО температуры и теплоты фазовых переходов. При этом необходимо иметь в качестве калибровочных эталонов материалы различных

типов с различными температурами фазовых превращений, различными энталпиями превращений [2].

В ФГУП «УНИИМ» разработано 8 типов ГСО теплофизических свойств (СOTC) на основе корунда, хлористого калия, нержавеющей стали, галия, индия, олова, цинка и сурьмы, шесть из них являются носителями нескольких свойств (многопараметрические СО). ФГУП «УНИИМ» является компетентным изготовителем СOTC, которыми оснащены метрологические службы более 200 предприятий.

В докладе приводятся характеристики разработанных СО, методики аттестации СО, области применения СО, методики передачи единиц теплофизических величин от первичных эталонов средствам измерений.

Сопоставление характеристик изготавливаемых СО и зарубежных СО [2,3] показывает, что аттестованные характеристики СО согласуются в пределах заявленных неопределенностей измерений. Это позволяет реализовать политику импортозамещения в метрологическом обеспечении термического анализа и калориметрии. Проводятся работы по внесению СOTC в качестве межгосударственных и в качестве СО КООМЕТ.

СО на основе корунда, хлористого калия, нержавеющей стали применяются для градуировки и поверки калориметрических установок смешения с падающим образцом и установок непосредственного адиабатического нагрева, установок сканирующей калориметрии и термического анализа с прослеживаемостью к Государственному первичному специальному эталону единиц удельной энталпии и удельной теплоемкости твердых тел в диапазоне температуры от 700 до 1800 К ГЭТ 67-2013 по поверочной схеме [1]. Для градуировки и поверки установок комплексного определения теплофизических свойств разработаны и используются СО температур и теплоты фазовых переходов на основе галлия, индия, олова, цинка и сурьмы с прослеживаемостью к эталону единицы температуры ГЭТ 34-2007 и к ГЭТ 67-2013.

В настоящее время в стране используется более 40 типов средств измерения теплофизических величин. В Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений внесено более 40 типов калориметров, дифференциальных сканирующих калориметров и термоанализаторов фирм Perkin-Elmer LLC, TA Instrument, Setaram Instrumentation, Mettler-Toledo GmbH, Netzsch-Geratebau GmbH, предприятий «Росатома», ФГУП ИБПОП РАН, НПО «Аналит-Прибор» и других.

ФГУП «УНИИМ» аккредитован на испытания, поверку и калибровку аппаратуры в области термического анализа и калориметрии. Более чем 20 летний опыт практического применения СО для испытаний, поверки и калибровки аппаратуры позволяет оценить эффективность применения СО.

Стоимость СО (в том числе с учетом количества аттестованных характеристик) доступна для испытательных, исследовательских лабораторий и составляет несколько тысяч рублей, что значительно меньше стоимости поверяемых приборов (несколько миллионов рублей).

В настоящее время для метрологического обеспечения оценки соответствия при испытаниях веществ и материалов (в том числе новых конструкционных материалов), для поверки (более 200 поверок в год), калибровки и испытаний имеющихся (более 2000 установок) и новых типов измерителей теплофизических величин предано несколько тысяч стандартных образцов теплофизических свойств двести предприятиям металлургии, химической промышленности, машиностроительного, топливно-энергетического и оборонного комплексов, Росатома, Роскосмоса, таможенной службы, лабораторий МЧС, ГРЦМ. Вузов и научно-исследовательских институтов.

Уточнение характеристик СО связано с совершенствованием измерительных возможностей эталонов теплофизических величин. В 2011 – 2013 г. в ФГУП «УНИИМ»

проведены работы по модернизации Государственного первичного специального эталона единицы удельной теплоемкости твердых тел в диапазоне температуры от 1337 до 1800 К (ГЭТ 67-75), основанные на новых научно-технических решениях, которые позволили повысить точность воспроизведения и передачи единиц удельной энталпии и удельной теплоемкости твердых тел в расширенном диапазоне температуры от 700 до 1800 К.

Применение СО теплофизических величин в науке и технике стимулируется: расширением номенклатуры СО; выпуском новых веществ и материалов с необходимыми стабильными характеристиками; модернизацией государственных первичных эталонов единиц теплофизических величин, обеспечивающих прослеживаемость аттестованных значений СО и позволяющих воспроизводить и передавать единицу в широком диапазоне температур; совершенствованием систем передачи единиц от первичных эталонов средств измерений при испытаниях, поверке, калибровке, градуировке средств измерений, аттестации методик (методов) измерений, при этом основным средством передачи являются СО.

1. Казанцев В.В., Кулагин В.И., Черепанов В.И., Сенникова В.Н., Аверкиев М.В. Государственные первичные эталоны единицы удельной теплоемкости твердых тел// Сборник трудов 5-й Всероссийской и стран-участниц КОOMET конференции по проблемам термометрии. С.-Петербург: 2015. С.236-238.
2. Казанцев В.В., Черепанов В.И., Сенникова В.Н. Стандартные образцы теплофизических свойств твердых веществ и материалов// Стандартные образцы. 2014. №1. С. 66-70.
3. Gatta G.D., Richardson M.J., Sarge S.M., Stolen A.S. Standards, calibration, and guidelines in microcalorimetry. Part 2. Calibration standards for differential scanning calorimetry. Pure Appl. Chem. 2006, v.78, №7, p. 1455.

GEORGIU I.F.HIGH TEMPERATURE CORUNDUM MELTING POT FOR THERMAL ANALYSIS

Georgiu I.F.^{1,2}, Kordo M.N.¹, Savanina N.N.¹, Zabzhailov M.O.¹, Putlayev V.I.², Rusin M.Y.¹

¹Russian Federation, Obninsk, JSC «ORPE «Technologiya» named after A.G.Romashin»

²Russian Federation, Moscow, Lomonosov Moscow State University,

Faculty of Materials Science

High temperature alumina ceramic crucibles were prepared by thermoplastic injection molding process. An absence of mass alteration and other thermal effects was demonstrated by its heating up to 1500 °C. Geometric parameters were estimated to 0.4 – 0.5 mm for walls thickness and 6.85 mm for diameter. The microstructure of the ceramic material is presented. It was shown that prepared high temperature crucibles obtained stable physicochemical properties and can be used in thermal analysis facilities.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ КОРУНДОВЫЕ ТИГЛИ ДЛЯ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Георгиу И.Ф.^{1,2}, Кордо М.Н.¹, Саванина Н.Н.¹, Забежайлов М.О.¹, Путляев В.И.², Русин М.Ю.¹

¹Российская Федерация, Обнинск, АО «ОНПП «Технология» им. А.Г.Ромашина»,

E-mail: info@technologiya.ru

Методом термопластичного литья получены высокотемпературные керамические тигли из оксида алюминия. Показано отсутствие изменения массы и тепловых эффектов при их нагреве до 1500 °C. Оценены геометрические параметры изделий: толщина стенок составила 0,4-0,5 мм, диаметр основания – 6,85 мм. Представлена микроструктура керамического материала. Показано, что полученные высокотемпературные тигли имеют стабильные физико-химические свойства и могут быть использованы в установках для проведения термического анализа.

В качестве емкости для образцов при высокотемпературных термоаналитических измерениях используют тигли, как правило, из керамики на основе Al_2O_3 . С одной стороны они защищают датчик от возможных загрязнений, а с другой, должны обеспечивать высокое качество получаемых результатов. Поэтому такие характеристики высокотемпературных тиглей, как максимальная температура эксплуатации, толщина стенок, наличие фазовых переходов и другие, являются определяющими при их выборе для использования в термическом анализе. Следует отметить, что часто важную роль при выборе того или иного производителя играет коммерческая стоимость изделий.

В работе получены образцы высокотемпературных тиглей методом термопластичного литья. Внешний вид полученных изделий представлен на рис. 1.

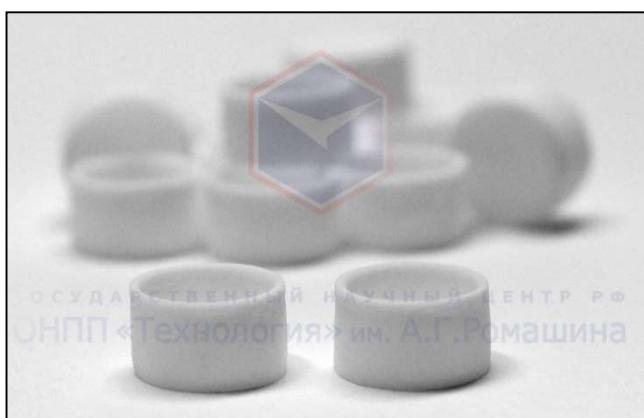


Рис. 1. Фотография полученных высокотемпературных тиглей.

На установке синхронного термического анализа (СТА) получены данные для металлического золота при использовании полученных тиглей (рис. 2). Скорость потока газа (N_2) составила 20 мл/мин, скорость нагрева – 30 К/мин. Как видно из полученных результатов, высокотемпературные тигли из Al_2O_3 производства ОНПП «Технология» не имеют каких-либо фазовых переходов и демонстрируют стабильные физико-химические свойства во всем интервале измерений. Отжиг данных изделий при температуре 1500 °C в течении 12 часов не приводит к изменениям их свойств, т.е. тигли могут быть использованы повторно.

Для партии (10 шт) полученных тиглей определили значения толщины стенки и диаметра основания с помощью оптического микроскопа Axio Observer. Результаты измерений для тиглей, произведенных в АО «ОНПП «Технология» им. А.Г.Ромашина» и тиглей производства компании NETZSCH, представлены в таблице 1. Из таблицы видно,

что полученные высокотемпературные тигли отечественного производства не уступают по своим параметрам конкурентам.

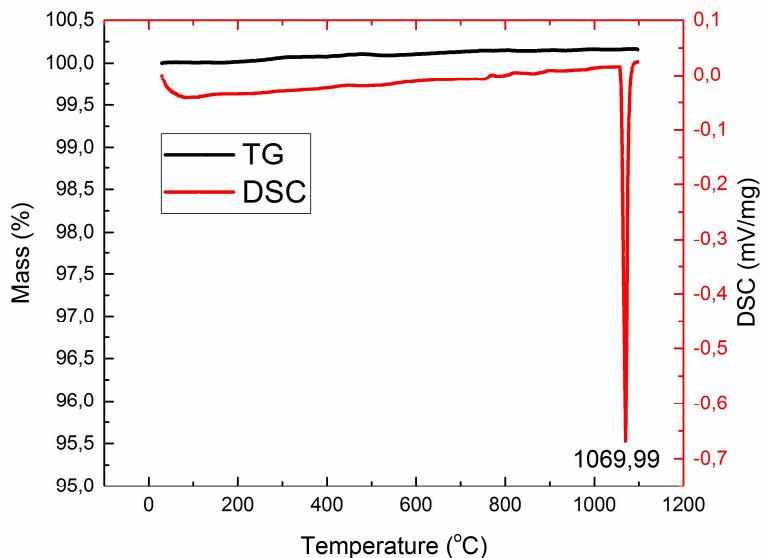


Рис. 2. Результаты СТА для металлического золота при использовании полученных высокотемпературных тиглей.

Таблица 1. Результаты измерения толщины стенки и диаметра основания тиглей

Тигли производства компании NETZSCH		<i>d_{cp}</i> , мкм	Стандартное отклонение	<i>l_{стенки}</i> , мкм	<i>m</i> , мкм	Тигли производства АО «ОНПП «Технология» им. А.Г.Ромашина»		Стандартное отклонение	<i>l_{стенки}</i> , мкм	<i>m</i> , мкм
№ п/п						№ п/п	<i>d_{cp}</i> , мкм			
1	6728±6,14	30,7	370-420	0,1518		25	6805±5,81	29,2	495-510	0,2023
2	6751±4,75	23,7	370-390	0,1573		24	6930±2,56	12,8	370-460	0,2023
3	6741±8,45	42,3	360-400	0,1533		26	6897±5,94	29,7	390-460	0,2004
4	6791±3,08	15,4	380-400	0,1568		11	6877±2,54	12,7	420-530	0,2004
5	6745±6,85	34,2	360-400	0,1552		12	6861±3,10	15,5	380-510	0,1820
6	6747±4,88	24,4	350-410	0,1527		3	6856±3,64	18,2	460-510	0,1814
7	6742±3,61	18,1	350-400	0,1537		21	6820±7,66	38,3	430-560	0,1993
8	6724±4,05	20,3	360-410	0,1508		1	6976±5,03	25,1	390-490	0,1991
9	6744±4,89	24,5	350-420	0,1490		2	6912±3,32	16,6	370-450	0,1965
10	6744±4,18	20,7	350-400	0,1561		14	6818±8,97	44,8	410-450	0,1978

С помощью сканирующей электронной микроскопии получены микрофотографии структуры керамических изделий производства АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина» и компании NETZSCH. Высокотемпературные тигли обоих производителей имеют однородную плотно-спеченную микроструктуру. Согласно результатам рентгеноспектрального микроанализа, различия в элементном составе двух изделий различного производства не обнаружены.

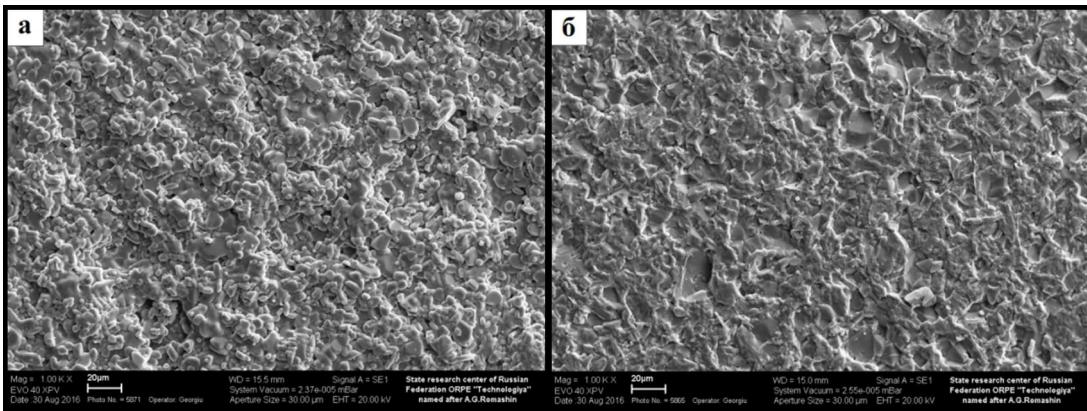


Рис. 3.Микроструктура высокотемпературных тиглей производства АО «ОНПП «Технология» им. А.Г.Ромашина» (а) и компании NETZSCH (6) при увеличении 1000^X

Таким образом, в АО «ОНПП «Технология» им. А.Г.Ромашина» получены высокотемпературные тигли из Al_2O_3 со стабильными физико-химическими характеристиками, которые могут быть использованы в термогравиметрическом и калориметрическом анализе.

GRADOV O.V. REAL TIME COMPLEXATION OF XNA THERMOCYLING AND DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY-ON-A-CHIP AS A NOVEL TOOL FOR MODELING AND ANALYSIS OF TEMPLATED SYNTHESIS OR SELF-ASSEMBLY OF THE PROTO-GENETIC CODE

Gradov O.V.

Russian Federarion, Moscow, Institute of Energy Problems of Chemical Physics RAS,
gradov@center.chph.ras.ru

This paper proposes to apply a microfluidic chip combining DSC, DTA and PCR-like functions for studying synthesis and selection of XNA and hybrid precursors of the genetic code carrier at hydrothermal conditions including those in natural high frequency fields (such as magnetosphere, auroras and lightings).

СОВМЕЩЕНИЕ ТЕРМОЦИКЛИРОВАНИЯ КСЕНОНУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ В РЕЖИМЕ РЕАЛЬНОГО ВРЕМЕНИ С ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИЕЙ НА ЧИПЕ – НОВОЕ СРЕДСТВО МОДЕЛИРОВАНИЯ И АНАЛИЗА ПРОЦЕССОВ ТЕМПЛАТНОГО СИНТЕЗА И САМОСБОРКИ ГЕНЕТИЧЕСКОГО КОДА

Градов О.В.

Россия, Москва, Институт Энергетических Проблем Химической Физики РАН,
gradov@center.chph.ras.ru

В работе предлагается использование флюидного чипа, объединяющего функции ДСК, ДТА и ПЦР-машины для исследования синтеза и отбора ксенонуклеиновых кислот и гибридных прекурсоров носителей кода в условиях палеогидротерм, в том числе – в естественных высокочастотных полях.

Признано, что гидротермальные системы являлись оптимальными условиями для самосборки простейших биомолекулярных механизмов в ходе абиогенеза [1], включая возникновение матричных механизмов самовоспроизведения – как предшествовавших генетическому коду темплатных структур [2,3], так и собственно первичного экспрессируемого кода [4]. Следствием возникновения матричной организации генетического кода в условиях «естественных термоприводов» гидротермальной среды явился отбор тех носителей кода, которые, с одной стороны, чувствительны к термическим факторам (что являлось одним из механизмов доклеточной эволюции), с другой стороны – способны изменять активность в диапазоне температур не превышающем температуру гидротерм. В случае превышения критической температуры (известно, например, что при ПЦР денатурация идет при 94–96°C, отжиг – при 68°C, элонгация – при 72°C) система переходит в качественно отличное состояние. Известно, что даже в современных условиях гидротерм в среде вокруг т.н. «черных курильщиков» обнаруживается ДНК в рассеянной форме – от отдельных статистических групп нуклеотидов и обрывков цепей кода до отдельных бактериальных нуклеоидов и считываемых цистронных фрагментов хромосом высших организмов [5], – которые могут быть использованы для гибридизации (отжига) носителей кода ДНК-ДНК [6] или ДНК-РНК. При этом термофизические эффекты захвата и увлечения будут существенны для воспроизведения свойств кода [7,8], а прямые эффекты тепловой деструкции и инактивации кода как транскрибируемой последовательности (адекватные наблюдаемы in vivo [9], на изолированных ядрах [10], в полимеразных механизмах синтеза ДНК изолированных органелл – митохондрий [11], в наиболее температурно-чувствительных временных окнах / бинах репродукции у гаплоидных клеток [12]) будут регулировать в открытой системе не только транскрибируемость, но и способность кода к трансляции в окружающей протоклеточной среде или неклеточном, доклеточном носителе. Одним из эффектов этого может являться темплатирование на нуклеиновых кислотах в гидротермальной среде не традиционных селективных / специфических к последовательности макромолекулярных структур, а неорганических частиц [13,14]. Поэтому чрезвычайно важно создание контролируемых условий для множества биополимеров, потенциально участвовавших в сборке примитивного генетического кода, по теплофизическими критериям, а также спецификация и идентификация данных биомолекулярных и протобиологических супрамолекулярных конструкций по данным теплофизическими критериям.

В силу малых объёмов целевых веществ, их чувствительности к состоянию поверхности (как и к дефектам структуры и капиллярным эффектам её в ходе темплатирования [15]), прецизионности и точности, необходимой для контролируемого генного синтеза, логично реализовать это на флюидном чипе [16] (что не синонимично ДНК-биочипу [DNA microarray] или геноочипу), эквивалентно PCR-on-a-chip-технологиям, развивающим с конца 90-х гг. ХХ в. [17]. Так как существуют чипы-калориметры, обеспечивающие измерения субмиллиграммовых количеств вещества [18], а также чипы-калориметры для анализа биопленок (бактериальных) и воздействия на них различных биологических агентов [19], рационально совместить генный синтез на чипе (в том числе – с темплатированием на поверхности) и термический анализ на имплементированном в данном чипе микрофлюидном термоциклире. Особый интерес, с точки зрения адекватности режима термоциклирования режиму измерений, представляет в данном случае дифференциальная сканирующая калориметрия. Однако известные патенты, которые, согласно описанию, предполагают возможность совмещения ПЦР в тепловом потоке с термическим анализом, в частности – дифференциальной сканирующей калориметрией либо дифференциальным термическим анализом [the methods and systems may utilize DSC

or DTA analysis techniques] (см. пат. №.: US 8153374 B2, EP 2247710 A2, EP 2247710 A4, US 8415104, US 20090220984, US 20120164655, US 20120264203, WO 2009111475A2, WO 2009111475 A3), не предусматривают использования чипа – тем более не как пассивного, а как активного элемента, физико-химические свойства активированной поверхности которого могут влиять на процесс модельного генного синтеза в его капиллярах. В то же время очевидно, что возможности использования чипов в данных целях превышают возможности их имплементации в стандартных (bulk matter) агрегатах не только по качеству, но и по номенклатуре их метрологических возможностей: в частности, возможно проведение на чипе (сверх-)высокочастотной калориметрии либо (сверх-)высокочастотного термического анализа [20], который совместим с СВЧ-гидротермальным синтезом ДНК-темплатируемых структур, в том числе – металлогорганических либо неорганических [21,13]. Молекулярный «тепловой стресс», возникающий при СВЧ-экспозиции, будет в данном случае аналогичен по действию эффекту перегрева жидкости / сверхкритических флюидов в гидротермах, приводящего к синтезу экзотических соединений и надмолекулярных или кластерных органо-неорганических ансамблей с темплатирующими последовательностями кода – нуклеиновыми кислотами [14,22].

Из изложенного ясно, что нет оснований для ограничения чип-калориметра диапазонами для *in vivo* работающих современных нуклеиновых кислот, если речь идёт о моделировании естественных условий возникновения носителей кода. Это замечание актуально для случая эволюционной модели с отбраковкой (отбором) носителей по термофизическому / термохимическому критерию-дескрипторам. В настоящее время появилось много моделей абиогенеза с неканоническими основаниями носителей кода и неканоническими структурами нуклеиновых кислот – «ксенонуклеиновыми кислотами»: PNA [23], ANA [24], FANA, HNA, CeNA [25], которые могли самопроизвольно синтезироваться в процессе абиогенеза, но не включены в метаболизм современных организмов, ибо якобы были элиминированы на стадии молекулярной эволюции и ископаемых протобионтов (до LUCA – на стадии «shadow life»). В связи с последними данными: необходимо многофакторное исследование причин, по которым они были дискриминированы из ныне работающей в молекулярных механизмах экспрессии выборки. Эта задача на физическом уровне решаема с использованием чипа, гибридизующего: дифференциальную сканирующую калориметрию, дифференциальный термический анализ, аналоги ПЦР в расширенном диапазоне температур; так как движущей силой эволюции предбиологических последовательностей в абиогенезе кода, согласно конвенционным данным, являлся естественный термоцикл [26-28]. Постер настоящего доклада представляет результаты авторских НИОКР по созданию подобного чипа и ряд предварительных данных молекулярных вычислений по отбору XNA на чипе по ряду дескрипторов.

Работа поддержана грантом РФФИ 16-32-00914.

1. Holm N.G., Cairns-Smith A.G., Daniel R.M., Ferris J.P., Hennet R.J., Shock E.L., Simoneit B.R., Yanagawa H. Marine hydrothermal systems and the origin of life: future research // Orig. Life Evol. Biosph. – 1992. – V. 22. Iss. 1-4. – pp. 181-242.
2. Cairns-Smith A.G. The origin of life and the nature of the primitive gene // Journ. Theor. Biol. – 1966. – V. 10. Issue 1. – pp. 53-88.
3. Cairns-Smith A.G., Ingram P., Walker G.L. Formose production by minerals: possible relevance to the origin of life // Journ. Theor. Biol. – 1972. – V. 35. Issue 3. – pp. 601-604.
4. Cairns-Smith A.G. Takeover mechanisms and early biochemical evolution // Biosystems. – 1977. – V. 9. Iss. 2-3. – pp. 105-109.

5. Straube W.L., Deming J.W., Somerville C.C., Colwell R.R., Baross J.A. Particulate DNA in smoker fluids: evidence for existence of microbial populations in hydrothermal systems // Appl. Environ. Microbiol. – 1990. – V. 56. Issue 5. – pp. 1440-1447.
6. Edwards DB, Nelson DC. DNA-DNA Solution Hybridization Studies of the Bacterial Symbionts of Hydrothermal Vent Tube Worms (*Riftia pachyptila* and *Tevnia jerichonana*) // Appl. Environ. Microbiol. – 1991. – V. 57. Issue 4. – pp. 1082-1088.
7. Mast C.B., Braun D. Thermal trap for DNA replication // Phys. Rev. Lett. – 2010. – V. 104. Issue 18. – Art. No. 188102.
8. Maeda Y.T., Tlusty T., Libchaber A. Effects of long DNA folding and small RNA stem-loop in thermophoresis // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. – 2012. – V. 109. Issue 44. – pp. 17972-17977.
9. Carter E.A., Kirkham S.E., Tompkins R.G., Burke J.F. Inhibition of in vivo DNA synthesis in regenerating rat liver following thermal injury // Biochem. Biophys. Res. Comm. – 1989. – V. 160, Issue 1. – pp. 196-201.
10. Zoncheddu A., Accomando R. Characteristics of the DNA polymerase beta-directed unscheduled DNA synthesis in isolated nuclei from adult rat liver // Int. Journ. Biochem. – 1984. – V. 16. Issue 4. – pp. 391-395.
11. Germaniuk A., Liberek K., Marszalek J. A bichaperone (Hsp70-Hsp78) system restores mitochondrial DNA synthesis following thermal inactivation of Mip1p polymerase // Journ. Biol. Chem. – 2002. – V. 277. Issue 31. – pp. 27801-27808.
12. Nishimune Y., Aizawa S. Temperature sensitivity of DNA synthesis in mouse testicular germ cells in vitro // Exp. Cell. Res. 1978 May;113(2):403-8.
13. Chen X., Yang B., Qi C., Sun T.W., Chen F., Wu J., Feng X.P., Zhu Y.J. DNA-templated microwave-hydrothermal synthesis of nanostructured hydroxyapatite for storing and sustained release of an antibacterial protein // Dalton Trans. – 2016. – V. 45. Issue 4. – pp. 1648-1656.
14. Giannousi K., Lafazanis K., Arvanitidis J., Pantazaki A., Dendrinou-Samara C. Hydrothermal synthesis of copper based nanoparticles: antimicrobial screening and interaction with DNA // J. Inorg. Biochem. – 2014. – V. 133. – pp. 24-32.
15. Bullard T., Freudenthal J., Avagyan S., Kahr B. Test of Cairns-Smith's 'crystals-as-genes' hypothesis // Faraday Discuss. – 2007. – V. 136. – pp. 231-245, 309-328.
16. Huang M.C., Ye H., Kuan Y.K., Li M.H., Ying J.Y. Integrated two-step gene synthesis in a microfluidic device // Lab Chip. – 2009. – V. 9. Issue 2. – pp. 276-285.
17. Kopp M.U., Mello A.J., Manz A. Chemical amplification: continuous-flow PCR on a chip // Science – 1998. – V. 280. Issue 5366. – pp. 1046-1048.
18. Cooke D.W., Michel K.J., Hellman F. Thermodynamic measurements of submilligram bulk samples using a membrane-based "calorimeter on a chip" // Rev. Sci. Instrum. – 2008. – V. 79. Issue 5. – Art. No. 053902.
19. Morais F.M., Buchholz F., Maskow T. Chip calorimetry for evaluation of biofilm treatment with biocides, antibiotics, and biological agents // Meth. Mol. Biol. – 2014. – V. 1147. – pp. 267-275.
20. Shoifet E., Chua Y.Z., Huth H., Schick C. High frequency alternating current chip nano calorimeter with laser heating // Rev Sci Instrum. – 2013. – V. 84. Issue 7. – Art. No. 073903.
21. Glasson C.R., Meehan G.V., Clegg J.K., Lindoy L.F., Smith J.A., Keene F.R., Motti C. Microwave synthesis of a rare $[Ru_2L_3]^{4+}$ triple helicate and its interaction with DNA // Chemistry. – 2008. – V. 14. Issue 34. – pp. 10535-0538.

22. Tservistas M., Levy M.S., Lo-Yim M.Y., O'Kennedy R.D., York P., Humphrey G.O., Hoare M. The formation of plasmid DNA loaded pharmaceutical powders using supercritical fluid technology // Biotech. Bioeng. – 2001. – V. 72. Issue 1. – pp. 12-18.
23. Tamulis A., Tamulis V., Graja A. Quantum Mechanical Modeling of Self-Assembly and Photo-induced Electron Transfer in PNA Based Artificial Living Organism // Journ. Nanosci. Nanotech. – 2006. – Vol.6. Issue 4. – pp. 965–973.
24. Braun S., Humphreys C., Dale T.C. Evolutionary routes from a prebiotic ANA-world // Commun. Integr. Biol. – 2012. – V. 5. Issue 2. – pp. 199–202.
25. Taylor A., Pinheiro V.B., Smola M.J., Morgunov A.S., Peak-Chew S., Cozens C., Weeks K.M., Herdewijn P., Holliger P. Catalysts from synthetic genetic polymers // Nature. – 2015. – V. 518. Issue 7539. – pp. 427-430.
26. Lathe R. Fast tidal cycling and the origin of life // ICARUS. – 2004. – V. 168. – pp. 18–22.
27. Varfolomeev S. Kinetic models of the prebiological evolution of macromolecules. Thermocycle as the motive force of the process // Mendeleev. Commun. — 2007. — Vol. 17. — P. 7–9.
28. Baaske P., Weinert F.M., Duhr S., Lemke K.H., Russell M.J., Braun D. Extreme accumulation of nucleotides in simulated hydrothermal pore systems // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 2007. – V. 104. Issue 22. – pp. 9346-9351.
29. Mansy S., Szostak J. Thermostability of model protocell membranes // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. – 2008. – V. 105. Issue 36. – pp. 13351-13355
30. Braun D., Goddard N., Libchaber A. Convective PCR and Thermophoretic Trapping: Physical Approaches to the Origin of Life // Rockefeller University Center for Studies in Physics and Biology {Semin.}. – – 2003. – Jan. 28 [http://www.dieterb.de/Talk_PDFs/San_Antonio_03.pdf]

GRADOV O.V. APPLICATION OF THE ANGULAR DESCRIPTORS AND RADIATION PATTERNS IN HIGH FREQUENCY AND MICROWAVE THERMAL ANALYSIS OF ANISOTROPIC HETEROGENEOUS STRUCTURES ON A CHIP

Gradov O.V.

Russian Federation, Moscow, Institute of Energy Problems of Chemical Physics RAS,
gradov@center.chph.ras.ru

This paper proposes to apply the angular descriptors and radiation patterns in high frequency and microwave thermal analysis of anisotropic heterogeneous structures on a chip.

ПРИМЕНЕНИЕ УГЛОВЫХ ДЕСКРИПТОРОВ И ДИАГРАММ НАПРАВЛЕННОСТИ В ВЫСОКОЧАСТОТНОМ И СВЕРХВЫСОКОЧАСТОТНОМ ТЕРМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ АНИЗОТРОПНО-ГЕТЕРОГЕННЫХ СТРУКТУР НА ЧИПЕ

Градов О.В.

Россия, Москва, Институт Энергетических Проблем Химической Физики им. В.Л. Тальрозе РАН,
gradov@center.chph.ras.ru

Предлагается использование угловых дескрипторов (в полярных и эйлеровых координатах), а также диаграмм направленности многих переменных в высокочастотном и сверхвысокочастотном термическом анализе анизотропно-гетерогенных структур на чипе.

Совмещение термического анализа с мониторингом электрических свойств в радиочастотном диапазоне в бесконтактных ячейках давно является каноническим направлением физико-химического анализа – ортодоксальным как с термодинамических, так и с электрохимических позиций. Начавшись более полувека назад в СССР [1], исследования в области высокочастотной термоэлектрометрии (как было зафиксировано JCTA) продемонстрировали применимость в десятках разнотипных приложений анализа двойных и тройных систем [2-4] и эвтектических аномалий [5], политерм растворимости [6,7], кристаллизации и обезвоживания кристаллогидратов [8], процессов плавления и затвердевания [9], а также реакций термического разложения [10,11]. Также данным методом исследовали полиморфизм [12] и изомерию [13], в том числе – цис-транс-изомерию и цис-транс-переходы [14]. Зондируя ячейку (точнее – её содержимое) полем частотой от единиц до сотен мегагерц, либо сканируя этот диапазон при переходе от режима к режиму, термографист неизбежно проходит диапазоны эффективного ВЧ- и СВЧ- поглощения анализируемыми веществами. При достаточных мощностях возможно не только идентифицировать, но и модифицировать процессы в ячейке внешним полем. Это сдвигает проблему управления подобными процессами из области компетенции высокочастотного термического анализа в область микроволновой калориметрии [15], в отличие от микроволновых измерений в термическом анализе [16], не только зондирующей нагретое тело полем, но и нагревающее его как детектор полем. Микроволновый термический анализ [17] включает в себя методы дифференциального термического анализа [18], адаптированные к микроволновой области, и может быть имплементирован на чипе для калориметрических измерений непосредственно в процессе фазовых превращений на чипе. Принцип сопряжения термического анализа *in situ* с СВЧ-облучением, индуцирующим фазовые переходы либо реакции в системе, не может рассматриваться как неканонический: известны работы двадцатилетней давности по определению золь-гель-переходов и гелиификации под действием сверхвысокочастотного поля методами дифференциальной сканирующей калориметрии [20], а также опыты по термоанализу растительных масел в процессе нагрева и прекурсоров биодизеля в СВЧ-опосредованной технологии его получения [21,22]. В работе Шикка [23] методы быстрого сканирования и высокочастотного или переменно-токового термоанализа приравниваются к «температурно-модулированной калориметрии» (нужно сказать, что стандартные методы тепловой модуляции в методах сканирующей калориметрии не являются высокочастотными – даже в имплементируемых на чипе многочастотных методах, если не учитывать очень специальные случаи, верхняя граница модуляции лежит в области сотен герц или менее [24]). Улучшение положения дел в сканирующих флюидных калориметрах, нанокалориметрах и чип-калориметрах – следствие особенностей теплопереноса в ламинарном (микрофлюидном) слое и капиллярных / размерных эффектов, а также субкритических теплоемкостных феноменов [25] (в ряде специальных случаев) [26]. Однако возникает вопрос: воздействие какой из переменных модуляции в СВЧ поле критично для микроволновой модуляционной [27] калориметрии и СВЧ-прогрева при ней? Известно, что за счет неравномерного распределения волн в пространстве разогрев в устройствах для СВЧ-пробоподготовки бывает неравномерным. Известно также, что амплитуда этих волн различна на различных удалениях от образца и зависит от угла от центра направления распространения волнового цуга (если брать его направленность как ось координат). Коэффициент направленного действия явно (как отношение квадрата напряженности поля данной направленности к усредненному значению его «изотропной» напряженности) влияет на эффективность воздействия в точке проекции данной оси. В таком случае: можно свести задачу оптимизации и пространственно-угловой нормировки

измерений в радиочастотном либо микроволновом термическом анализе к задаче определения и учета диаграмм направленности источников излучения, воздействующих на образец, и диаграмм направленности его собственной поверхности как «условного детектора» - с одной стороны, и опорного СВЧ-детектора, с использованием которого осуществляется метрологический учет СВЧ-мощности (согласованно либо несогласованно с расположением образца как условного детектора), - с другой стороны. Не учитывая нетепловые эффекты СВЧ, мы должны использовать меньший набор переменных, чем при их анализе в ходе измерений; учитывая тепловые эффекты, мы должны делать поправку на диссипацию в среде, которая может быть гетерогенна и анизотропна или текстурно-ориентирована в пространстве. Если в общем случае, как будто, очевидно, что эффект пропорционален вкладу СВЧ-энергии в данную зону, то в случае реакционно-диффузионных эффектов СВЧ-индуцированной самоорганизации [28] (как и в случае анализа гетерогенных биологических структур с имманентными им эффектами компенсации и адаптации) данная упрощенная схема не является оптимальной. Многое зависит от электрических и магнитных свойств образца [1,4]. Таким образом, нужно осознать, во-первых, какие типы диаграммы направленности физически адекватны индуцируемым и измеряемым процессам? По напряжённости поля или по мощности / по плотности потока мощности идёт процесс; и они ли являются критериями в случае компартивного *in situ* СВЧ-термического анализа? В ряде случаев целесообразно отдельно от амплитудной диаграммы направленности, но в колокализации с ней, рассматривать эквифазные её визуализации – фазовые диаграммы направленности, представляющие зависимость начальной фазы поля от пространственных углов: очевидно, что только в тех точках процессы будут идти синхронно, в которых в заданный анализируемый момент времени фаза поля одинакова (именно они формируют эквифазную поверхность – визуализацию фронта волны). Нами предлагается рассматривать различие направленных факторов / переменных, действующих на процессы в системе и характеризующих её *in situ*, одновременно как: различие механизмов процессов, индуцируемых в системе; дифференциацию методических подходов (например, высокочастотный термический анализ может анализировать фазу и электрические свойства на высоких частотах без разогрева среды, а в микроволновом термическом анализе СВЧ-нагрев на определенных частотах неизбежен, причем задача анализа электрофизических свойств не ставится); различие в дескрипторах анализа, которыми являются напряженность поля или его плотность, коэффициент направленного действия, коэффициент использования поверхности, фаза и угловые характеристики. С формально-математической точки зрения, коэффициент направленного действия является безразмерной величиной, определяемой в децибелах, следовательно – и диаграмма направленности инвариантна к анализируемым переменным. Можно сопоставить директограмме или диаграмме направленности излучения диаграмму восприимчивости материала-аналита или детектора – их топологическое перекрытие определит зоны эффективности анализа и зоны интенсивности СВЧ-индуцированных процессов в среде, причем метрологические переменные или дескрипторы анализа и факторы воздействия должны совпадать. Нами имплементируется данный подход в измерительном СВЧ-активном чипе авторской разработки. Работа поддержана грантом РФФИ 16-32-00914.

1. Вержбицкий Ф.Р., Усть-Качкинцев В.Ф. О применении высокочастотного метода в физико-химическом анализе // Учен. зап. Перм. ун-та. – 1961. – Т. 19. – Вып. 1. – С. 55–58.
2. Вержбицкий Ф.Р., Усть-Качкинцев В.Ф. Исследование двойных систем высокочастотным методом // Учен. зап. Перм. ун-та. – 1964. – № 111. – С. 18–23.

3. Усть-Качкинцев В.Ф., Щуров Ю.А., Дружинин Н.Н. Определение состава равновесных фаз в жидких тройных системах высокочастотным методом // Учен. зап. Перм. ун-та. – 1970. – № 229. – С. 44–51.
4. Усть-Качкинцев В.Ф., Вержбицкий Ф.Р. Исследование двойных неметаллических систем с непрерывным рядом твердых растворов высокочастотным методом // Учен. зап. Перм. ун-та. – 1966. – № 159. – С. 72–77.
5. Вержбицкий Ф.Р., Усть-Качкинцев В.Ф. О некоторых аномальных свойствах твердых эвтектик // Учен. зап. Перм. ун-та. – 1968. – № 178. – С. 92–103.
6. Усть-Качкинцев В.Ф., Щуров Ю.А. Исследование политерм растворимости водно-солевых систем бесконтактным высокочастотным методом // Учен. зап. Перм. ун-та. – 1970. – № 207. – С. 24–32.
7. Усть-Качкинцев В.Ф., Щуров Ю.А., Вержбицкий Ф.Р. Изучение растворимости в неводных растворах бесконтактным методом на высоких частотах // Тез. II Всес. конф. по синтезу неорганических соединений в неводных средах. – М., 1971. – Т. 2. – С. 122.
8. Донских Т.М., Усть-Качкинцев В.Ф., Вержбицкий Ф.Р. Исследование процессов обезвоживания кристаллогидратов методами высокочастотного, термографического и термовесового анализов // V Всес. совещ. по физико-химическому анализу: тез. докл. – М., 1976. – С. 41–42.
9. Вержбицкий Ф.Р., Усть-Качкинцев В.Ф. Исследование процессов плавления–затвердевания высокочастотным методом // Учен. зап. Перм. ун-та. – 1966. – № 159. – С. 60–71.
10. Донских Т.М., Усть-Качкинцев В.Ф., Вержбицкий Ф.Р. Исследование реакций термического разложения бесконтактным методом на высоких частотах // Учен. зап. Перм. ун-та. – 1970. – № 229. – С. 52–68.
11. Усть-Качкинцев В.Ф., Вержбицкий Ф.Р., Донских Т.М. Комплексное исследование реакций разложения твердых веществ термографическим и высокочастотным методами // Изв. Сибир. отд. АН СССР. Сер. хим. – 1974. – Вып. 4. – № 9. – С. 42–45.
12. Вержбицкий Ф.Р., Усть-Качкинцев В.Ф. Исследование полиморфизма высокочастотным методом // Учен. зап. Перм. ун-та. – 1964. – № 111. – С. 24–28.
13. Вержбицкий Ф.Р., Усть-Качкинцев В.Ф., Донских Т.М. Исследование термического поведения изомеров шестиводного хлорида хрома высокочастотным методом // Учен. зап. Перм. ун-та. – 1970. – № 229. – С. 69–74.
14. Вержбицкий Ф.Р., Усть-Качкинцев В.Ф. Исследование цис-транс переходов высокочастотным методом // соавт. Ф. Р. Вержбицкий // Учен. зап. Перм. ун-та. – 1966. – № 141. – С. 64–73.
15. He C.L., Ma S.J., Su X.J., Chen Y.Q., Liang Y.S. Calorimetry study of microwave absorption of some solid materials // J. Microw. Pow. Electromag. Ener. – 2013. – Vol. 47. – Issue 4. – pp. 251–261.
16. Ollivon M., Quinqueton S., Seras M., Delmotte M., More C. Microwave dielectric measurements during thermal analysis // Thermochimica Acta – 1988 – Vol. 125. – pp. 141–153.
17. Parkes G.M.B., Barnes P.A., Charsley E.L., Bond G. Microwave Thermal Analysis – A New Approach to the Study of the Thermal and Dielectric Properties of Materials // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry – 1999. – Vol. 56. – Issue 2. – pp. 723–731.
18. Parkes G.M.B., Barnes P.A., Charsley E.L., Bond G. Microwave Differential Thermal Analysis in the Investigation of Thermal Transitions in Materials // Anal. Chem. – 1999. – Vol. 71. – pp. 5026–5032.

19. Kasi B.M., Mohammad R.H., Prashanta D. Thermal analysis of microwave assisted bonding of poly(methyl methacrylate) substrates in microfluidic devices // International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2013. – Vol. 58. – pp. 229–239.
20. Ndife M., Şumnu G., Bayındırı L. Differential scanning calorimetry determination of gelatinization rates in different starches due to microwave heating //LWT-Food Science and Technology. – 1998. – Vol. 31. – Issue 5. – pp. 484-488.
21. Chiavaro E., Rodriguez-Estrada M.T., Bendini A., Rinaldi M., Cerretani L. Differential scanning calorimetry thermal properties and oxidative stability indices of microwave heated extra virgin olive oils // J. Sci. Food Agric. – 2011. – Vol. 91. – Issue 2. – pp. 198-206.
22. Wu L., Zhu H., Huang K. Thermal analysis on the process of microwave-assisted biodiesel production // Biores. Technol. – 2013. – Vol. 133. – pp. 279-284.
23. Schick C. Differential scanning calorimetry (DSC) of semicrystalline polymers // Anal. Bioan. Chem. – 2009. – Vol. 395. – Issue 6. – pp. 1589-1611.
24. Shoifet E., Schulz G., Schick C. Temperature modulated differential scanning calorimetry – extension to high and low frequencies // Thermochimica Acta. – 2015. – Vol. 603. – pp. 227–236.
25. Zhuravlev E., Schick C. Fast Scanning Power Compensated Differential Scanning Nano-Calorimeter: 1. The Device [&] 2. Heat Capacity Analysis // Thermochim. Acta. – 2010. – Vol. 505. – pp. 1-21.
26. Geballe Z., Struzhkin V. Calorimetry at high-pressure using high-frequency Joule-heating //APS Meeting Abstracts. – 2015. – Vol. 1. – Art. No. 34012.
27. Binner J.G.P., Price D.M., Reading M., Vaidhyanathan B. (2006). Modulated temperature calorimetry of silver iodide in the presence of microwave radiation // Thermochim. Acta. – 2006. – Vol. 446. – Issue 1. – pp. 156-160.
28. Градов О.В., Градова М. А. Многофакторный характер отклика частично упорядоченных сред различной дисперсности на СВЧ-облучение в процессе самоорганизации // ФИЗИКА СПБ (Тез. конф.). – Приборы и материалы ТГц и СВЧ диапазона. – 2015. – С. 212–213, 394.

KORCHAGINA E.N. THE STANDARD CALORIMETER SYSTEM FOR MEASUREMENTS OF THE ASSOCIATED PETROLEUM GAS CALORIFIC VALUE

Korchagina E.N.¹⁾, **Kazartcev I.V.**¹⁾, **Yanovskiy D.Yu.**²⁾

¹⁾ – Russian Federation, St. Petersburg, FSUE «D.I. Mendeleyev Institute for Metrology (VNIIM)», E.N.Korchagina@vniim.ru,

²⁾ – Russian Federation, St. Petersburg, «Thermophysical equipment Ltd.», denis@zaoftp.ru

D.I. Mendeleyev Institute for Metrology has been working to improve the State Primary Standard in the field of combustion calorimetry «GET 16–2010» since 2015. This work has been carrying out in accordance with the State government assignment and directed to expand the measurement range from 50 up to 90 MJ/m³. Finally it will allow to develop the metrological providing for precision measurements of the associated petroleum gas calorific value.

ЭТАЛОННАЯ КАЛОРИМЕТРИЧЕСКАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЙ ТЕПЛОТЫ СГОРАНИЯ ПОПУТНОГО НЕФТИАННОГО ГАЗА

Корчагина Е.Н.¹⁾, **Казарцев Я.В.**¹⁾, **Яновский Д.Ю.**²⁾

¹⁾ – Россия, С.-Петербург, ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева», E.N.Korchagina@vniim.ru,

²⁾ – Россия, С.-Петербург, ООО «Теплофизические приборы», denis@zaoftp.ru

В рамках государственного заказа по содержанию эталонной базы России во ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева» с 2015 года проводятся мероприятия по совершенствованию государственного первичного эталона единиц энергии сгорания ГЭТ 16–2010. Одной из основных задач мероприятий является расширение диапазона измерений объемной энергии сгорания газов с 50 до 90 МДж/м³, что позволит разработать современное метрологическое обеспечение для средств измерений теплоты сгорания попутного нефтяного газа.

Попутный нефтяной газ (ПНГ) – это смесь углеводородных и неуглеводородных газов и паров, находящихся как в свободном, так и в растворенном состоянии, выделяющихся из сырой нефти в процессе ее добычи [1]. ПНГ, выделяющийся из газовых шапок, или растворенный в нефти, является неотъемлемым элементом, сопровождающим процесс нефтедобычи, и в разной степени присутствует на любых нефтяных, газонефтяных и газоконденсатных месторождениях.

Одной из наиболее острых современных проблем в развитии нефтегазового сектора России является низкий уровень полезного использования попутного нефтяного газа. До недавнего времени объем использования ПНГ в России составлял не более 75 %, тогда как в США, Канаде и странах Европы этот показатель стремится к 99 – 100 % [2]. Сжигание 15 – 25 млрд. м³ попутного нефтяного газа на факелах в России в год [3] наносит не только значительный ущерб окружающей среде, но и является расточительным использованием ценного углеводородного сырья, бесполезным расходом энергии ценных горючих компонентов. Современные условия дефицита, увеличение стоимости добычи жидкых углеводородов (нефти, нефтепродуктов, сжиженных газов), а также ужесточение экологических требований к производственным процессам на правительственном уровне в настоящее время стимулируют увеличение уровня утилизации ПНГ.

Среди возможных путей использования ПНГ можно выделить способ его комбинированного сжигания совместно с природным газом, при котором осуществляется подмешивание ПНГ в системы магистральных газопроводов. Использование ПНГ совместно с традиционными видами газового топлива предъявляет все более высокие требования к анализу его качества (отбор проб, определение компонентного состава, определение энергии сгорания). Поскольку требования к точности калориметрических измерений топлив непрерывно повышаются, то существенно возрастает и роль метрологии, обеспечивающей единство и надежность этих измерений.

В основе обеспечения единства измерений энергии сгорания газообразного топлива в России находится Государственный первичный эталон единиц энергии сгорания, удельной энергии сгорания и объемной энергии сгорания ГЭТ 16–2010, утвержденный в новом составе после полной модернизации в 2010 году. Этalon обслуживает наиважнейшие области промышленности страны: топливно-энергетический комплекс, нефтехимическую, угольную, металлургическую.

В 2015 году в рамках программы по Совершенствованию эталонной базы России во ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева» была поставлена задача совершенствования ГЭТ 16–2010 с целью расширения его функциональных возможностей. Целью проводимых мероприятий является расширение диапазона измерений объемной энергии сгорания с 50 до 90 МДж/м³, а на втором этапе - уменьшение нижней границы с 10 до 3 МДж/м³. Увеличение верхней границы диапазона измерений позволит обеспечить достоверные измерения энергии сгорания попутных нефтяных газов различных составов, которые начинают широко применяться в газовой промышленности, в теплоэнергетике, в нефтехимии.

Актуальной на сегодняшний день задачей является создание современного метрологического обеспечения газовых калориметров и хроматографов, работающих в диапазоне от 50 до 90 МДж/м³ и предназначенных для измерений калорийности ПНГ. В рамках проводимых мероприятий запланировано также создание рабочих эталонов, представляющих собой калибровочные и поверочные газовые смеси с различными диапазонами теплоты сгорания, характерными для разных типов высококалорийных газов. Концепция мероприятий отвечает приоритетам инновационной деятельности государства в целях модернизации теплоэнергетики, «Плану основных мероприятий по повышению эффективности использования попутного нефтяного газа», разработанного Министерством природных ресурсов, а также ряду правительственные решений, направленных на повышение энергоэффективности и переход к рациональной модели потребления ПНГ.

Для решения поставленных задач во ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева» было разработано техническое задание на изготовление оборудования, необходимого для комплектования первичного эталона новой калориметрической установкой, реализующей возможность сжигания высококалорийных газов в диапазоне (50 – 90) МДж/м³, с относительной погрешностью измерений объемной теплоты сгорания газов, не превышающей 0,3 %.

Изготовление калориметрической установки для сжигания высококалорийных газов (УСВГ) было поручено ООО «Теплофизические приборы» – одному из ведущих производителей газовых калориметров поточного типа, давно и успешно эксплуатируемых на многих предприятиях топливно-энергетического комплекса при проведении учетно-расчетных операций.

УСВГ (рис. 1) предназначена для измерений низшей объемной теплоты сгорания (ОТС) горючих газов и реализует прямой калориметрический метод измерений теплоты сгорания, связанной градуировочной зависимостью с измеренной скоростью подачи единичной порции газа.



Рис. 1. Установка для сжигания высококалорийного газа

Сгорание газа осуществляется в измерительной ячейке, расположенной внутри теплового блока. Подача газа в измерительную ячейку осуществляется дозирующим

устройством с регулируемой скоростью подачи. Регулирование скорости подачи газа осуществляется методом изменения частоты импульсов, подаваемых на шаговые двигатели, которые с помощью червячно-винтовых пар приводят в поступательные движения поршни в рабочих цилиндрах (поршневой насос). Регулирование частоты осуществляется ПИД-регулятором, поддерживающим нулевой сигнал на блоке дифференциальных модулей таким образом, чтобы мощность, выделяющаяся в измерительной ячейке в результате химической реакции окисления (горения в открытом факеле) горючего газа, была постоянна.

В основу способа сравнения мощностей положен компенсационный метод, реализованный на базе дифференциальной тепловой схемы с диатермической связью (через полупроводниковые преобразователи, являющиеся нуль-органами) между ячейками (измерительной, в которой осуществляется процесс сжигания газа, и сравнительной, в которой расположен электрический нагреватель, выделяющий постоянную мощность).

Установка конструктивно выполнена в виде стойки и включает в себя, кроме теплового блока и дозирующего устройства – блок управления и регулирования, а также блок питания и согласования. Режим измерений установки непрерывно-циклический. Каждый цикл определяется временем сгорания одной порции газа. Непрерывность обеспечивается поочередной работой двух поршневых насосов. Каждый цикл измерений связан с выдавливанием порции газа одного из насосов. Для приведения результатов измерений ОТС к стандартным условиям (температуре $T = 293$ К и давлению $p = 101,325$ кПа) в дозирующем устройстве имеется система датчиков, обеспечивающих формирование сигналов, поступающих на обработку в блок управления и регулирования.

В декабре 2015 года была проведена градуировка установки и предварительные испытания на соответствие ее требованиям технического задания. В 2016 году в лаборатории калориметрии продолжены исследования ее метрологических характеристик, включающие измерения объемной теплоты сгорания газовых смесей (смесей-имитаторов ПНГ) следующего компонентного состава (мол. %): метан – 46,37, этан – 40,35, пропан – 10,13, н–Бутан – 2,55, н–Пентан – 0,6 (смесь № 1), метан – 25,55, этан – 54,57, пропан – 10,13, н–Бутан – 3,96 (смесь № 2), а также измерения ОТС чистого пропана (с долей основного компонента не менее 99,9 мол. %).

Подбор компонентного состава смесей-имитаторов ПНГ проводился с использованием аналитических данных по составу ПНГ различных месторождений, представленных в работе [3]. Изготовление смесей было проведено высокоточным гравиметрическим (весовым) методом.

Результаты измерений H^{inf} низшей теплоты сгорания газовых смесей сравнивались со значениями, полученными расчетным методом ($H_{\text{ref}}^{\text{inf}}$) на основе сведений о компонентном составе и приведены в таблице:

Таблица - Результаты исследований метрологических характеристик УСВГ

	H^{inf} , МДж/м ³ (результаты измерений)	$H_{\text{ref}}^{\text{inf}}$, МДж/м ³ (опорные значения)	$\delta_0 = \frac{ H_{\text{ref}}^{\text{inf}} - H^{\text{inf}} }{H_{\text{ref}}^{\text{inf}}} \cdot 100\%$
Смесь–имитатор ПНГ № 1	51,918	51,970	0,10
Смесь–имитатор ПНГ № 2	59,196	59,280	0,14
Пропан (99,9 мол. %)	86,225	86,370	0,17

Гибкость измерительных и управляющих систем УСВГ, а также непрерывная работа по совершенствованию программного обеспечения позволяют производить подключение и работу установки с другими тепловыми блоками (в частности, с блоком для сжигания низкокалорийных газов в диапазоне от 3 до 10 МДж/м³ – задачей дальнейшего совершенствования эталона), что особенно актуально для предстоящих метрологических работ и исследований.

1. ГОСТ Р 8.615–2005 «Измерения количества извлекаемой из недр нефти и нефтяного газа. Общие метрологические и технические требования».
2. Коржубаев А.Г., Ламерт Д.А., Эдер Л.В. «Проблемы и перспективы эффективного использования попутного нефтяного газа в России (Associated petroleum gas effective use's problems & prospects in Russia)». // Бурение и нефть. – 2012. – № 4. – с. 4–7.
3. Корчагина Е.Н., Ермакова Е.В., Шеховцов Д.А. «Проблемы использования попутного нефтяного газа (ПНГ). О постановке задач в области метрологического обеспечения (The problems of the use of associated petroleum gas (APG). About formulation of tasks in the field of metrological assurance)». // Измерительная техника. – 2013. – № 5. – с. 58–61.

NAZAREVICH D.A. METHODS OF EXPERIMENTAL STUDY OF ISOCHORIC HEAT CAPACITY AND PVT PROPERTIES OF LIQUIDS AND GASES

Nazarevich D.A., Mirskaya V.A., Ibavov N.V.

Russia, Makhachkala, Institute of Physics Dagestan Scientific Center Russian Academy of Sciences, naz_77@mail.ru

The process of investigation of the complex thermal properties of liquids and gases, as well as the design of the experimental apparatus (H.I. Amirkhanov's calorimeter – pzometra) are described. Also, a method of automating complex experimental study of thermal properties of liquids and gases based on digital measurement and control devices and a personal computer are described. These devices are a multimeter (manufacturer - company Kethley), LakeShore temperature controller, power supply GWinstek, digital high-temperature pressure sensor Courant DI-V. All devices have the ability to just switch to a personal computer.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ИЗОХОРНОЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ И РВТ СВОЙСТВ ЖИДКОСТЕЙ И ГАЗОВ

Назаревич Д.А., Мирская В.А., Ибавов Н.В.

Россия, Махачкала, Федеральное государственное учреждение науки Институт физики им. Х.И. Амирханова Дагестанского научного центра РАН, naz_77@mail.ru

Описан процесс исследования комплекса теплофизических свойств жидкостей и газов, а также конструкция экспериментальной установки, а именно калориметра – пьзометра Х.И. Амирханова. Также описан способ автоматизации экспериментального исследования комплекса теплофизических свойств жидкостей и газов на базе цифровых измерительных и контролирующих приборов и персонального компьютера. К этим приборам относятся мультиметр (производитель – фирма Kethley), температурный регулятор LakeShore, источник питания GWInstek, а также цифровой высокотемпературный датчик давления Курант ДИ-В. Все приборы обладают возможностью непосредственной коммутации с персональным компьютером.

Калорические (теплоемкость) и термические (PVT) свойства обычно исследуются разными экспериментаторами и методиками: калориметрами и пьезометрами различных конструкций. Диапазоны параметров исследований свойств того или иного вещества часто не совпадают, особенно это касается малоизученных объектов. В связи с этими обстоятельствами вызывают интерес экспериментальные методы, позволяющие получать информацию о комплексе термодинамических свойств, согласованных уже условиями одного эксперимента.

Оригинальная конструкция калориметра Х.И. Амирханова решила основные проблемы калориметрического эксперимента: обеспечение адиабатичности и изотермичности процесса, возможность проводить исследования в широком диапазоне температур и давлений с помощью применения полупроводникового слоя между калориметрическим сосудом и его внешней оболочкой.

Метод калориметра-пьезометра постоянного объема позволяет определять помимо значений изохорной теплоемкости C_v и температурную зависимость давления по изохорам. Таким образом, метод калориметра-пьезометра постоянного объема дает возможность получить информацию об изохорной теплоемкости и PVT свойствах исследуемого образца в условиях одного и того же эксперимента и одной и той же измерительной ячейки.

Автоматизация экспериментального исследования комплекса теплофизических свойств жидкостей и газов выполнена нами на базе цифровых измерительных и контролирующих приборов и персонального компьютера. К этим приборам относятся мультиметр Kethley 2000, температурный регулятор LakeShore model 340, источник питания GWInsteek, а также цифровой высокотемпературный датчик давления Курант ДИ-В. Все приборы обладают возможностью непосредственной коммутации с персональным компьютером. Более подробно устройство самого калориметра-пьезометра, а также процесс экспериментальных измерений и автоматизации установки описан в работах [1-5].

Нами была разработана и написана программы [6,7], дающие возможность в так называемом on-line режиме видеть показания давления и температуры исследуемого вещества, а также вычислять теплоемкость. Эти же программы дают возможность сохранения данных в виде таблиц для последующего восстановления хода эксперимента.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №14-08-00230)

1. Амирханов Х.И., Алибеков Б.А., Вихров Д.И., В.А. Мирская В.А. Изохорная теплоемкость и другие калорические свойства углеводородов метанового ряда. Махачкала: Дагкнигоиздат, 1981, 254 с.
2. Степанов Г.В., Полихрониди Н.Г., Мирская В.А. Методика экспериментального исследования изохорной теплоемкости жидкостей и газов //Методика ГСССД, зарегистрирована ВНИЦ СМВ, № ГСССД МЭ 115-03, 2003.
3. В.А. Мирская, Д.А. Назаревич, Н.В. Ибавов Экспериментальное исследование комплекса C_v , ρ , T свойств системы н-гептан – вода // Термофизика и аэромеханика, 2009, том 16, спецвыпуск, с. 759
4. В.А. Мирская, Н.В. Ибавов, Д.А. Назаревич Экспериментальное исследование изохорной теплоемкости бинарной системы н-гептан – вода // Термофизика высоких температур. 2015, том 53, №5, с. 692-702.
5. В.А. Мирская, Н.В. Ибавов, Д.А. Назаревич Автоматизированная экспериментальная установка для исследования комплекса теплофизических свойств жидкостей и газов // Термофизика высоких температур, 2016, том 54, №2, с.237-242
6. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2010617623, выданное Федеральной службой по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам 17 ноября 2010 г.

7. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2014660114, выданное Федеральной службой по интеллектуальной собственности (Роспатент) 9 июня 2014 г.

OLEINIK K.I. COMPUTATIONAL CORRECTION OF THE HEAT CFLIBRATION IN MIXING ENTHALPHY MEASUREMENTS BY DROP CALORIMETRY

Filippov V.V., Oleinik K.I., Bykov A.S.

Institute of Metallurgy of the Ural Branch of Russian Academy of Science, Ekaterinburg, Russia

The recently developed time- and labour-saving computational procedure of drop calorimeter sensitivity calibration had been applied in this work to the analysis of the raw experimental data on Cu-Sn alloys mixing enthalpy, ΔH_{mix} , having significantly asymmetric compositional dependence. The processing results were compared with ΔH_{mix} isotherms based a) only on the precalibration using the 1st component of the alloy, b) both on the former and on the aftercalibration using the inert leucosapphire samples and also with c) the known data of the other authors. It was found out that the results of the work agree well with the available literary reference information.

РАСЧЕТНАЯ ПОПРАВКА К ТЕПЛОВОЙ КАЛИБРОВКЕ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ТЕПЛОТЫ СМЕШЕНИЯ В ДРОП-КАЛОРИМЕТРИИ

Филиппов В.В., Олейник К.И., Быков А.С.

Институт metallurgii Уральского отделения РАН, г. Екатеринбург,
100701007@gmail.com

Предложенный ранее время- и трудосберегающий расчетный способ калибровки чувствительности дроп-калориметра применен в настоящей работе для анализа первичных экспериментальных данных по теплоте смешения, ΔH_{cm} , сплавов Cu-Sn, характеризующейся значительной асимметрией концентрационной зависимости. Проведено сравнение итогов обработки с изотермами ΔH_{cm} , основанными а) только на предварительной калибровке по первому компоненту сплава, б) на ней же и на завершающей дополнительной калибровке по термически инертным образцам лейкосапфира, а также в) с известными данными других авторов. Установлено, что результаты работы хорошо согласуются с литературной справочной информацией.

Термоаналитикам хорошо известна проблема калибровки чувствительности дроп-калориметра, возникающая при определении теплоты смешения раствора [1]. Проблема заключается в том, что нахождение величины калибровочного коэффициента ϵ возможно только во время подачи кусочков 1-го компонента сплава в нагретый аналитический тигель с накоплением необходимого количества расплава для последующего формирования сплава и определения ΔH_{cm} . При сбрасывании образцов первого из компонентов в пустой тигель, а затем в собственный расплав, какие-либо побочные тепловые эффекты отсутствуют и это обстоятельство позволяет из достаточно большого количества точек уверенно получить среднюю величину коэффициента ϵ на данном этапе измерений.

Иначе обстоит дело с добавлением 2-го компонента сначала в чистый расплав 1-го вещества, а затем в раствор постоянно изменяющегося состава. Тепловые эффекты от сбрасывания 2-го компонента уже не могут быть использованы для калибровки, так как включают в себя теплоту смешения. На этом этапе приходится руководствоваться каким-либо допущением о величине ранее найденного коэффициента ϵ . Например, можно

принять эту величину неизменной, к чему подталкивает мнение производящей дропкалиориметры компании SETARAM о том, что в измерительных детекторах 3D типа ε не зависит от наполненности тигля материалом. Однако практика экспериментов показывает, что это условие выполняется далеко не всегда. Недоучет изменения коэффициента калибровки во время формирования раствора ведет к тому, что на графике концентрационной зависимости теплоты смешения образуются две ветви кривой $\Delta H_{\text{см}}$, которые проведены навстречу друг другу из точек чистых компонентов и сильно расходятся в месте встречи.

Если же исходить из непостоянства ε , то тогда можно по завершению сплавообразования добавить на зеркало расплава в тигле несколько кусочков инертного эталонного вещества (обычно сапфира) для оценки степени изменения ε в процессе измерений $\Delta H_{\text{см}}$. Примерно такой путь рекомендован в [1]. Он дает лучшие результаты но, очевидно, увеличивает трудоемкость и без того сложных измерений и повышает затраты времени на их проведение.

В [2-4] нами предложен и впервые применен новый метод определения калибровочной кривой, который лишен недостатков перечисленных выше подходов. Образцы чистого металла используются только для начальной калибровки (определение ε_0), а образцы второго компонента используются как для определения кривой ε в зависимости от общей массы m материала в тигле, так и для расчета $\Delta H_{\text{см}}$, что позволяет точно определять калибровочную кривую без использования инертных образцов. Так как число образцов второго компонента намного больше, чем инертных образцов, то кривую $\varepsilon(m)$ можно определить более точно, чем во втором методе.

Калибровочная кривая $\varepsilon(m)$ в области сброса второго компонента в тигель с расплавом задается в виде

$$\varepsilon(m) = \varepsilon_0 + a(m - m_0), \quad (1)$$

где m_0 – масса первого компонента в тигле; ε_0 – значение калибровочного коэффициента при m_0 , определенное по чистому металлу.

Коэффициенты a_1 и a_2 для калибровочных кривых (1) определяли при минимизации функции

$$F(a_1, a_2) = \frac{1}{N_1} \sum_{i=1}^{N_1} \left(\Delta H_{\text{см}}(a_1) - \Delta H_{\text{см}}^{\text{ап}} \right)^2 + \frac{1}{N_2} \sum_{i=1}^{N_2} \left(\Delta H_{\text{см}}(a_2) - \Delta H_{\text{см}}^{\text{ап}} \right)^2. \quad (2)$$

Здесь $N_1 + N_2 = N$ – общее количество экспериментальных точек; $\Delta H_{\text{см}}(a_i)$ – значение энタルпии смешения для соответствующего значения коэффициента a_i , $\Delta H_{\text{см}}^{\text{ап}}$ – аппроксимирующий полином степени $n+2$

$$\Delta H_{\text{см}}^{\text{ап}} = x_1 x_2 \sum_{i=0}^n b_i x_2^i, \quad (3)$$

в котором x_i – концентрация i -го компонента сплава, b_i – коэффициенты полинома. Для минимизации функции (2) использовали симплекс метод Нелдера–Мида [5]. Минимизацию по параметрам a_1 и a_2 проводили для серии кривых (3) со значениями $n = 0, 1, 2, 3, \dots$. В [2, 3] показано, что с увеличением n функция F уменьшается до минимального значения, а затем ее величина практически не зависит от n .

Для проверки предлагаемого метода калибровки нами были использованы данные об энталпии смешения в системе Cu-Sn, измеренные на высокотемпературном термическом анализаторе SETERAM MHTC с измерительной калориметрической ячейкой дифференциального типа. Подробности измерений изложены в [6]. В настоящем сообщении сравнивались между собой два метода определения ε : по чистому металлу и инертным образцам из синтетического лейкосапфира, которые сбрасывались в тигель с

расплавом после завершения добавлений второго компонента и предложенный в публикациях [2, 3] метод.

На рис. 1 приведены калибровочные кривые, построенные со стороны чистых компонентов олова (*а*) и меди (*б*) обоими методами. Расчеты проводились со значениями *n* от 0 до 10. Полученные калибровочные кривые для *n* ≥ 5 в пределах экспериментальной погрешности согласуются с калибровками, полученными по чистым металлам и инертным образцам. Энталпия смешения в системе Cu-Sn, вычислена для разных значений *n*, показана на рис. 2. Из рисунка видно, что с увеличением *n* с 1 до 4 кривая энталпии смешения $\Delta H_{\text{см}}$ становится более асимметричной (минимум $\Delta H_{\text{см}}$ смещается от 30 к 20 ат. % Sn), а при *n* ≥ 5 она практически не изменяется. На рис. 3 приведена энталпия смешения в системе Cu-Sn, определенная по предложенному в [2] методу с *n* = 5 в сравнении с результатом, полученным из калибровки по чистым металлам и инертным образцам. Обе кривые хорошо согласуются между собой в области богатой медью, а в области, обогащенной оловом, отличие между ними не превышает 400 Дж/моль.

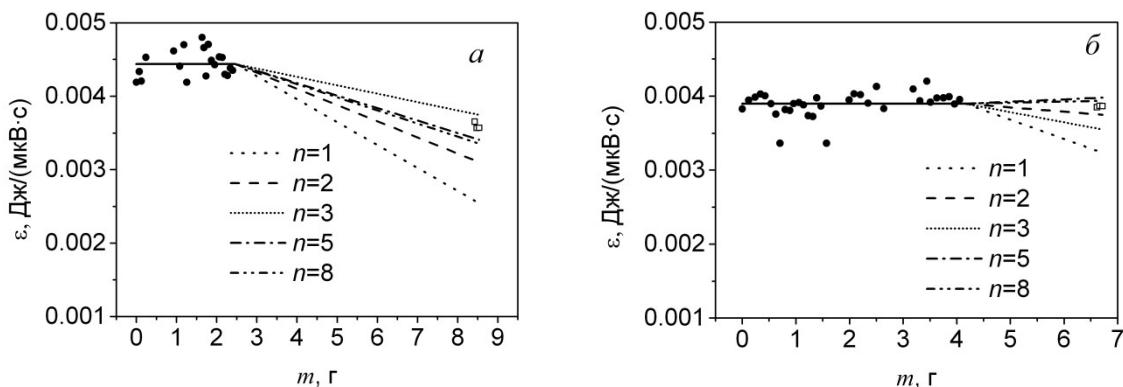


Рис. 1. Кривые калибровок, построенные со стороны меди (*а*) и олова (*б*) по предложенному в [2] методу для *n* = 1, 2, 3, 5, 8. Точки – калибровка по чистому металлу (●) и лейкосапфиру (□□□□)

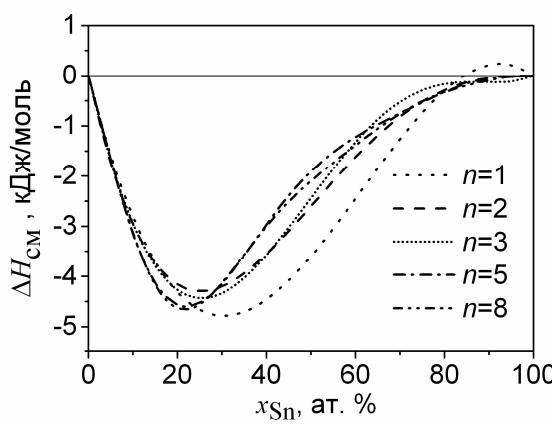


Рис. 2. Энталпия смешения в системе Cu-Sn, вычислена для разных значений *n*.

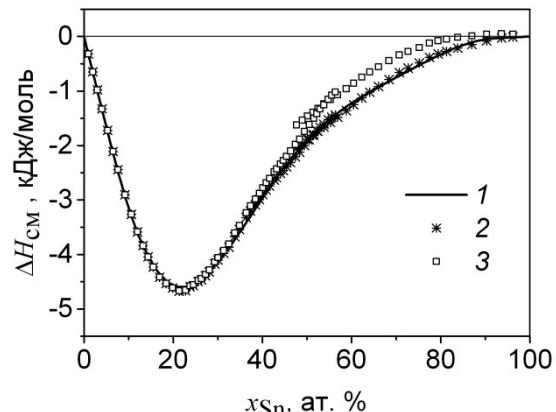


Рис. 3. $\Delta H_{\text{см}}$ Cu-Sn, определенные по предложенному в [2] методу (2) и из калибровки по чистым металлам и инертным образцам (3). Сплошная линия (1) – результат аппроксимации экспериментальных данных (2) уравнением (3) при *n* = 5.

Рис. 4 показывает что найденная в настоящей работе зависимость $\Delta H_{\text{см}}(x_{\text{Sn}})$ в целом не противоречит литературным данным. При этом наша кривая $\Delta H_{\text{см}}$ занимает среднее положение относительно справочной информации в области составов $x_{\text{Sn}} < 50$ ат. %, а при высокой концентрации олова проходит немного ниже результатов других авторов.

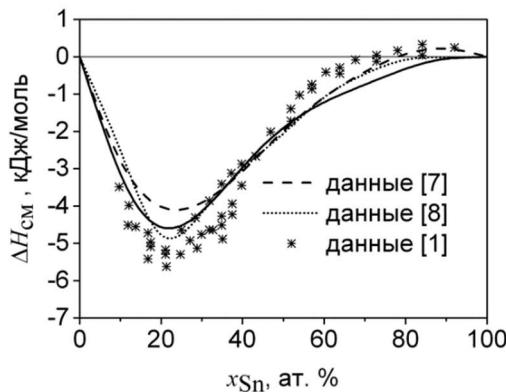


Рис. 4. Аппроксимирующая кривая из рис.3 в сравнении с данными других авторов

Проведенные исследования влияния калибровки на точность определения энталпии смешения показывают, что предложенный в работе [2] метод дает надежный способ определения калибровочной кривой.

Работа выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования «Урал-М».

1. Pool M.J., Predel B., Schultheiss E. Application of the Setaram High Temperature Calorimeter for Determination of Mixing Enthalpies of Liquid Alloys. *Thermochimica Acta*, 1979, v. 28, p.p. 349–358.
2. Филиппов В.В., Быков А.С., Пастухов Э.А., Новый метод калибровки для определения энталпий смешения жидких сплавов в дроп-калориметрии. *Расплавы*, 2013, № 5, с. 3-8.
3. Filippov V.V., Bykov A.S., Pastukhov E.A. New Method of Calibration for the Determination of Mixing Enthalpies of Liquid Alloys in Drop Calorimetry. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2014, v. 2014, No. 2, p.p. 81–84.
4. Филиппов В.В., Быков А.С., Пастухов Э.А. Новый метод калибровки для определения энталпий смешения жидких сплавов в дроп-калориметрии. Труды XIV Международной конференции по термическому анализу и калориметрии в России. 2013, СПб.: Издательство Политехнического университета, с. 383-386.
5. Nelder J.A., Mead R. A Simplex Method for Function Minimization. *Computer Journal*, 1965, v. 7, p.p. 308–313.
6. Олейник К.И., Быков А.С., Пастухов Э.А. Калориметрия смешения сплавов в системе Cu-Sn. Труды XV Международной конференции по термическому анализу и калориметрии в России. 2016, СПб. – В печати.
7. О. Кубашевский, С.Б. Олкокк. Металлургическая термохимия. М.: «Металлургия». 1982, 392 с.
8. R. Hultgren, R.L. Orr, P.D. Anderson, K.K. Kelley. Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys. John Wiley & Sons. New York, 1963, 963 p.

ŠESTÁK J. EVALUATION OF THE PROFESSIONAL WORTH OF SCIENTIFIC PAPERS, THEIR CITATION RESPONDING AND THE PUBLICATION AUTHORITY OF JOURNAL OF THERMAL ANALYSIS AND CALORIMETRY

Jaroslav Šesták*, Jaroslav Fiala and Konstantin S. Gavrichev[#]

New Technology-Research Centre in the Westbohemian Region, University of West Bohemia, Univerzitní 8, 30114 Pilsen, Czech Republic, e-mail:sestak@fzu.cz

* Division of Solid-State Physics, Institute of Physics ASc, Cukrovarnická 10, CZ-16200 Praha, both Czechia, contact Email: <sestak@fzu.cz>

[#] Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry of RAS, Leninsky prospect, 31, Moscow, 119991, Russia.

MOTO:

“A new scientific truth does not win by convincing opponents but rather because opponents will die and a new generation grows up under the new truth that she will own” (Max Planck, 1858 – 1947).

For the most part, the ‘publish or perish’ paradigm has inevitable implications on the quality of research published because the scientific results are evaluated by quantity and not by quality. The pressure for multiple publication results in creation of so called predators journals acting without the required peer reviving. Moreover the citation records of papers do not reflect duly their scientific quality enhancing mere quantity. It was not sooner than in 1886 that van’t Hoff came up with an idea that in addition to concentration (quantity), the chemical effects of a component of a reaction mass also depend on what the component is like, i.e. on its quality, with this effect being expressed by activity coefficient $\gamma : a = c \cdot \gamma$. The value of the activity coefficient, which represents the qualitative feature of the chemical activity, is determined by measuring partial pressures or electromotive forces [21]. An idea then occurred quite obviously: to evaluate similarly the scientific performance of an individual not only by the number but also by the rate of citation of his or her publications, because “the more frequently a publication is cited, the more it has been used by people in their own scientific work and, therefore, the higher is its scientific contribution”. The growth of sophisticated ‘push-and-button’ apparatuses allows easier preparation of publications while facilitating ready-to-publish data. Articles can thus be compiled by mere combination of different measurements usually without idea what it all is about and to what purpose this may serve. More over any deep-rooted theory which is contravening mainstream executions is not welcome because is breaking the effortless often long-established practice. Driving force for the production of ever growing number of scientific papers is the need of authors to be distinguished in order to be well considered in seeing financial support. The money and fame are distributed to scientists according to their publication and citation scores. While the number of publications is clearly a quantitative criterion, much hopes has been placed on citation, which promised to serve well as an adequate measure of the genuine scientific value, i.e. of quality of the scientific work. That and why these hopes were not accomplished, is discussed in detail in our contribution. The case of Russian publication policy and that of JTAC are particularly examined.

J. Fiala, J. Šesták, Databases in material science: contemporary state and future, *J Thermal Anal Calorim* (2000) 60, 1101 – 1110

J. Fiala, Information flood: fiction and reality, *Thermochim Acta* (1987) 110, 11 – 22

J. Šesták, Citation records and some forgotten anniversaries in thermal analysis, *J Thermal Anal Calorim* (2012) 108, 511 – 518

J. Fiala, J. Šesták, J.J. Mareš. Reflection on how to evaluate professional worth of scientific papers and their citation responding. *Scientometrics*, submitted 2016

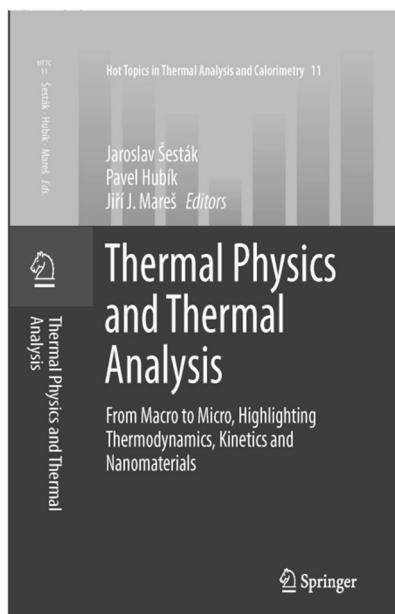
J. Šesták, P. Holba, K.S. Gavričev. Reinstatement of thermal analysis tradition in Russia and related East European interactions. *J Thermal Anal Calor* (2015) 119:779–784

E. Garfield, Journal impact factor: a brief review, *Canadian Medical Association Journal*. (1999) 161, 979 – 980

ŠESTÁK J. NEW BOOK ON THERMOPHYSICAL RESEARCH OF MATERIALS IN THE SPRINGER SERIES

‘Hot topic of thermal analysis’ (Volume 11 – 2016 - ISBN 978-3-319-45987-7)

Jaroslav Šesták, Jiří J. Mareš*, Pavel Hubík* and Peter Šimon[#]



New Technology-Research Centre in the Westbohemian Region, West Bohemian University, Universitní 8, CZ-30114 Pilzen and

* Division of Solid-State Physics, Institute of Physics ASc, Cukrovarnická 10, CZ-16200 Praha, bith Czechia, University of Technology, Radlinského 9, SK-81237 Bratislava, Slovak Republic, contact Email: <sestak@fzu.cz>

[#] Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology, Radlinského 9, SK-81237 Bratislava, Slovak Republic, contact

Book contents: M. Reading, Sheng Qi (UK): The use of digital image processing for local thermal analysis and other techniques; M. Holeček, J Šesták, J J. Mareš, P. Hubík: What is the physical and operational meaning of temperature and its self-measurability during unsteady thermal processes; F. Maršík, P. Novotný, M. Tomáš. What is entropy – a generalized outlook and application to living systems; V. Špička, J.J. Mareš, J. Šesták, P. Hubík: Relativistic query: temperature transformation; J. Šesták: Kinetic phase diagrams

as a consequence of radical changing temperature or particle size: thermodynamic fundamentals and limits; J. Šesták, J. J. Mareš, P. Hubík:, J. Stávek:, Self-organization from macro-layers to micro-world of diffusion and down to quantum aspects of light; D. Sedmidubský, P. Holba: Non-stoichiometric phases - their composition, properties and phase transitions; P. Holba: Hyperfree energy, Clapeyron and Ehrenfest equations for partly open systems; J. W. P. Schmelzer, A. S. Abyzov (D): How do crystals nucleate and grow: Ostwald’s rule of stages and beyond Svoboda R, Málek J, Šesták J.: Thermo-kinetic phenomena occurring in glasses: their formalism and mutual relationships; J. Machaček, M. Chromčíkova, M. Liška: (SK) Parameterization of thermochemical models of glass by advanced statistical analysis of spectral data; Holba P, Šesták J. Imperfections of Kissinger evaluation method and the explanation of crystallization kinetics of glasses and melts; P. Šimon, R. Cibulková, T. Dubaj (SK), P. : Equivalence of the Arrhenius and non-arrhenian temperature functions, its applicability and revision of traditional isoconversional kinetics; J. Šesták, I. Avramov (BG); Rationale and fallacy of thermoanalytical kinetic patterns: how we model subject matter using classical Euclidian geometry, fractal outlook and logistics; Šesták J, Holba P.: The role of heat transfer and ensuing inertia in differential thermal measurements and its impact to kinetic evaluations; J. Farjas, D. Sanches-Rodrigues, P. Roura (Sp): Thermal gradients in thermal analysis experiments and determination of the DTA peak temperate regarding general properties of thermally activated processes; J. Czarnecki (US), J.

Šesták: The physical kinetics of reversible thermal decomposition; Jose M. Criado, Pérez Maqueda Luís A.(Sp), Nobi Koga (J): Application of sample controlled thermal analysis (SCTA) to kinetic analysis and material synthesis; J. Leither, D. Sadmidubský: Thermodynamic equilibria in nano-systems; V.Y Shevchenko (Rus): Physical and chemical analysis of ceramic material systems - from macro- to nano- state; D. Křemenáková, J. Militký, M. Venkataraman (Ind), R. Mishra1: Thermal insulation and porosity – from macro to nanoscale; T. Kovářík, T. Křenek, P. Bělský, J. Šesták,: Biomaterials and nanotechnology approach to medical enhancement; J. Šesták, P. Hubík, J.J. Mareš: Thermal analysis scheme aimed at better understanding of the Earth's climate changes, environmental thermal inertia, energy resources., impact of nanoparticles and electropotentials; Mimkes J (D): Thermodynamics and economics – ecophysics; Jiří J. Mareš, Václav Špička, Pavel Hubík: Infiniteness – a fundamental misconception in physics; J. Fiala, J. Šesták: Professional value of scientific papers and their citation responding

SLOBODOV A.A. THE CORRECTNESS ENSURING OF SATURATED VAPOR PRESSURE DETERMINATION ON THE BASIS OF EVAPORATION RATE MEASUREMENTS IN A WIDE TEMOERATURE RANGE BY THERMOGRAVIMETRIC ANALYSIS METHOD

Slobodov A.A., Ralys R.V., Uspensky A.B., Radin M.A., Sochagin A.A., Klepova A.N.

Russia, St. Petersburg, ITMO University, aslobd@gmail.com

The approach to the description of evaporation (sublimation) process and calculation of saturated vapor pressure based on vaporization data rate by thermogravimetric analysis, depending on temperature, purge gas flow rate and evaporation time was developed. The idea of the calculation method is based on the diffusion-kinetic description of the evaporation process (weight loss) of the substance from the exposed surface. The method is applicable for the determination of the thermodynamic characteristics both vaporization (vapor-liquid equilibrium) and sublimation (solid-vapor equilibrium) processes.

ОБЕСПЕЧЕНИЕ КОРРЕКТНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДАВЛЕНИЯ НАСЫЩЕННОГО ПАРА НА ОСНОВЕ ИЗМЕРЕНИЙ СКОРОСТИ ИСПАРЕНИЯ В ШИРОКОМ ТЕМПЕРАТУРНОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Слободов А.А., Ралис Р.В., Успенский А.Б., Радин М.А., Сочагин А.А., Клепова А.Н.

Россия, Санкт-Петербург, Университет ИТМО, aslobd@gmail.com

Разработан подход к описанию процесса испарения (сублимации) и расчете давления насыщенного пара на основе данных о скорости испарения методом термогравиметрического анализа в зависимости от температуры, скорости потока продувочного газа и времени испарения. В основе метода расчета лежит диффузионно-кинетическое описание процесса испарения (потери массы) вещества с открытой поверхности. Метод применим для определения термодинамических характеристик как испарения (равновесие жидкость-пар), так и сублимации (равновесие твердое тело-пар).

Давление насыщенного пара $p^{(S)}$ представляет собой фундаментальную характеристику, описывающую равновесие жидкость-пар и твердое тело-пар как для индивидуальных веществ, так и для многокомпонентных систем, включая реакционные. Особое внимание привлекают многочисленные низколетучие соединения, поскольку они представляют собой широкий класс соединений, имеющих многочисленные области

применения (фармакология, гербициды и пестициды, биотоплива, т.н. ионные жидкости и др.).

Знание величины $p^{(S)}$ позволяет не только описать термодинамические свойства индивидуальных веществ, но и также определять с применением аппарата термодинамики фазовых равновесий оптимальные условия проведения реакций синтеза и разделения как в условиях индивидуальных превращений, так и в условиях одновременного протекания химических и фазовых превращений.

На данный момент экспериментальное определение значений $p^{(S)}$ для низкокипящих веществ является непростой задачей. Существуют классические экспериментальные техники, позволяющие находить эту величину, такие как статический метод, эбулиометрия, метод переноса, метод Кнудсена. Однако эти методы, несмотря на высокую точность и возможность измерений в широких температурных диапазонах, имеют свои существенные ограничения. К ним относятся необходимость в больших навесках изучаемого вещества, значительная продолжительность экспериментов, необходимость в высоком вакууме.

Одним из новых методов, позволяющих обойти эти ограничения, является метод термогравиметрического анализа (ТГА), в рамках которого возможно определение давления насыщенного пара, а также энтальпии испарения или сублимации с использованием небольших навесок вещества, без необходимости применения вакуума, также за короткое время. К числу достоинств ТГА можно отнести также высокую точность и воспроизводимость измеряемых сигналов, позволяющих надежно определять требуемые свойства, а также простоту и надежность самой экспериментальной установки.

Метод ТГА, однако, не лишен и недостатков. Существующие на данный момент подходы требуют использования эталонных веществ с хорошо изученными давлениями пара, что значительно сужает область применения метода.

В основе метода лежит уравнение Лэнгмюра для испарения вещества с открытой поверхности, связывающего скорость испарения с давлением насыщенного пара:

$$\frac{dm}{dt} = -\alpha p^{(S)} S_V \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}}, \quad (1)$$

где $\frac{dm}{dt}$ – скорость испарения образца, $\text{кг}\cdot\text{с}^{-1}$; α – так называемый коэффициент испарения (конденсации); $p^{(S)}$ – давление насыщенного пара, Па; S_V – поверхность испарения, численно равная площади сечения тигля с образцом, м^2 ; M – молярная масса образца, $\text{кг}\cdot\text{моль}^{-1}$; R – универсальная газовая постоянная, $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$; T – температура, К.

Уравнение Лэнгмюра (1) базируется на молекулярно-кинетической теории и распределении Больцмана в состоянии равновесия, и справедливо в условиях химической устойчивости вещества при переходе его из конденсированной фазы в парообразное состояние.

Таким образом, в соответствии с (1), при известной величине коэффициента испарения давление насыщенного пара определяется напрямую через скорость испарения. В частном случае насыщенного пара, т.е. наличия динамического равновесия между потоками испаряющегося и конденсирующегося вещества, коэффициент испарения равен нулю. В другом крайнем случае – испарении с открытой поверхности в вакуум, когда отсутствует поток конденсирующегося вещества, – тогда, очевидно, коэффициент испарения равен единице. В целом же коэффициент испарения представляет собой сложную функцию, определяемую свойствами вещества и условиями опытов.

В присутствии потока постороннего газа, уносящего молекулы испаряющегося вещества, коэффициент испарения принимает значения, значительно меньшие единицы (в зависимости от скорости потока), как это и имеет место при испарении в условиях ТГА

эксперимента – здесь всегда присутствует продувочный газ, уносящий продукты разложения или испарения от чувствительного элемента термомикровесов.

Для практического применения данной методологии и нахождения коэффициента испарения используют так называемые эталонные вещества, однако распространение полученных результатов от эталонных на неисследованные соединения приводит к значительным погрешностям. Основная причина этого – предположение, что коэффициент испарения зависит только от условий эксперимента, но не зависит от изучаемого вещества. При условии, что это предположение верно, можно определить коэффициент испарения через скорость испарения вещества с известным заранее давлением. Однако при отличии структур эталонных соединений и изучаемых погрешности в результатах неизбежны.

Другой подход, учитывающий структуру и свойства соединений, был предложен Фоке, когда коэффициент испарения рассматривается как функция коэффициента диффузии:

$$\alpha = \frac{D}{x_0} \sqrt{\frac{2\pi M}{RT}}, \quad (2)$$

где D – коэффициент диффузии испаряемого вещества в продувочном газе, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; x_0 – расстояние на которое диффундируют испаряющиеся молекулы, м. Недостаток этого метода заключается в двух факторах:

1. Необходимо знать коэффициент диффузии изучаемого вещества для определения давлений насыщенного пара, а этот параметр изучен хуже, чем давления;
2. Полученная модель (2) не объясняет наблюдаемую экспериментально зависимость скорости испарения от расхода продувочного газа.

Для решения данной проблемы разработана физико-химическая модель рассматриваемого процесса, учитывающая как молекулярно-кинетические аспекты (типа уравнения (1) Лэнгмюра), так и диффузионные (выраженные уравнением (2) Фоке), но с учетом свойств вещества и условий эксперимента.

В соответствии с этим подходом для решения задачи о коэффициенте испарения рассматривается молярный поток вещества, испаряющегося с плоской поверхности конденсированной фазы в условиях ТГА измерения. В ТГА эксперименте вещество испаряется в слой практически неподвижного газа, массоперенос в котором описывается первым законом Фика. Далее поток вещества поступает в область движущегося в направлении вверх от тигля подвижного газа-носителя, при этом концентрация паров вещества равна в этом потоке концентрации пара на выходе из диффузионного слоя.

Применение данного подхода, расчетного аппарата молекулярно-кинетической теории, диффузионной кинетики и теории конвекции приводит в итоге к определению всех необходимых параметров модели и, в частности, к следующему выражению для коэффициента испарения:

$$\alpha = \sqrt{\frac{2\pi M}{RT}} \frac{D}{\sqrt{(DS_V/\dot{V} + x_0)^2 + 2DKt}}, \quad (3)$$

где \dot{V}, K – соответственно скорость потока (расхода) продувочного газа и отношение плотности пара к плотности конденсированной фазы (жидкой или твердой) исследуемого вещества.

В общем случае коэффициент испарения (конденсации) существенно зависит от свойств испаряющегося вещества и от условий эксперимента. Свойства вещества, оказывающие влияние на величину этого параметра, включают молярную массу M , коэффициент диффузии D в продувочном газе, отношение K плотностей паровой и конденсированной фаз исследуемого соединения. Из этих свойств только молярная масса вещества (при условии отсутствия химических превращений) остается постоянной. Остальные свойства зависят также и от температуры.

Условия эксперимента, влияющие на значение коэффициента испарения, – это температура, свойства продувочного газа (вязкость и давление), расход продувочного газа, геометрические характеристики используемых термовесов, а также продолжительность изотермического испарения. Свойства продувочного газа определяют коэффициент диффузии испаряющегося вещества, а следовательно, и скорость испарения в ТГА эксперименте, что подтверждено экспериментальными наблюдениями за скоростью испарения ионных жидкостей. При увеличении расхода \dot{V} продувочного газа коэффициенты испарения асимптотически сходятся (при фиксированных значениях остальных экспериментальных параметров).

Геометрические параметры термогравиметрического анализатора – площадь свободного сечения и диаметр тигля с образцом – определяют величины x_0 и S_V . Чем меньше площадь свободного сечения, определяемая разностью диаметров ячейки термовесов и тигля с образцом, тем больше значение исходного диффузионного пути x_0 из-за большей толщины диффузионного слоя неподвижного газа над образцом. Большая поверхность S_V испарения, соответствующая тиглю с широким диаметром, приводит к уменьшению коэффициента испарения в случае небольших расходов продувочного газа. В случае же больших расходов продувочного газа коэффициент испарения практически перестает зависеть от поверхности испарения.

Продолжительность испарения по-разному влияет на его скорость в зависимости от температуры, а следовательно, и от значения параметра DK . Поскольку этот параметр зависит от температуры экспоненциально, из-за входящей туда плотности паровой фазы, то при высоких температурах коэффициент испарения убывает со временем гораздо быстрее, чем при невысоких.

При высоких расходах продувочного газа и небольшой длительности изотермы полученная зависимость (3), как нетрудно видеть, асимптотически приближается снизу к оценке (2).

Поскольку коэффициент диффузии в паровой фазе незначительно изменяется с ростом температуры, то при испарении низколетучих соединений в течение достаточно короткого времени и при высоком расходе продувочного газа коэффициент испарения может быть принят константой для данного вещества. Длительность изотермы, которая может быть принята небольшой, зависит от температуры: при невысоких температурах, а следовательно, и небольших давлениях, коэффициент испарения изменяется со временем незначительно даже при длительном изотермическом испарении.

Эти результаты и соображения позволяют обоснованно использовать изотермическую термогравиметрию для определения энтальпии испарения и сублимации, считая коэффициент испарения постоянным для выбранных (фиксированных) условий опытов.

Интегрирование выражения (1) для скорости испарения с учетом (3) и начальных условий приводит к следующей зависимости испаряющейся массы от времени:

$$m(t) = m_0 - S_V p^{(S)} \left(\sqrt{(DS_V/\dot{V} + x_0)^2 + 2DKt} - (DS_V/\dot{V} + x_0) \right). \quad (4)$$

Выражение же (4) для зависимости массы испаряющегося вещества от всех вышеуказанных характеристик представляет собой, по сути, функционально-параметрическую зависимость. Единственной переменной здесь является время (продолжительность испарения), все остальные характеристики – неизменные величины, т.е. параметры данного описания процесса испарения, которые могут быть найдены на основе опытных данных по экспериментальным ТГА измерениям зависимости массы испаряющегося вещества от времени.

**STRELTSOV D.R. STUDY OF P-XYLYLENE POLYMERIZATION KINETICS USING
IN SITU DSC IN VACUUM**

Dmitryakov P.V.¹, Buzin A.I.², Streltsov D.R.^{2,1}, Zavyalov S.A.¹, Chvalun S.N.^{1,2}

¹ Russia, Moscow, National Research Centre "Kurchatov institute"

² Russia, Moscow, Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials RAS

e-mail: dmitryakov@mail.ru

We developed a custom-built differential scanning heat flux calorimeter incorporated into a Vapor Deposition Polymerization vacuum chamber as well as its control electronics and software. Temperature and heat flux were calibrated over a wide temperature range. Time constants and apparatus function of the calorimeter were estimated, and deconvolution procedure of DSC signal was implemented. The temperature range and the heat effect of p-xylylene polymerization reaction were determined. The differential isoconversional method by Friedman was applied for the kinetics analysis. The dependence of the effective activation energy (E_a) on conversion degree as well as reaction model $f(a)$ were estimated.

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ П-КСИЛИЛЕНА МЕТОДОМ
IN SITU ДСК В ВАКУУМЕ**

Дмитряков П.В.¹, Бузин А.И.², Стрельцов Д.Р.^{1,2}, Завьялов С.А.¹, Чвалун С.Н.^{1,2}

¹ Россия, Москва, Научно-исследовательский центр «Курчатовский институт»

² Россия, Москва, Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
РАН

e-mail: dmitryakov@mail.ru

Разработаны управляющая электроника, программное обеспечение и конструкция дифференциального сканирующего калориметра теплового потока, встроенного в вакуумную установку для газофазной полимеризации на поверхности. Проведены температурная калибровка и калибровка теплового потока данного калориметра в широком температурном интервале. Определены постоянные времени и аппаратная функция калориметра, отработана методика деконволюции ДСК кривых. Определен температурный диапазон и тепловой эффект реакции полимеризации п-ксилилена. С помощью дифференциального изоконверсионного метода по Фридману определена зависимость изменения эффективной энергии активации (E_a) от степени конверсии. Сделана оценка модели реакции $f(a)$.

Для анализа кинетики полимеризации *n*-ксилилена (ПК) и его производных разработан *in situ* дифференциальный сканирующий калориметр, ячейка которого встроена непосредственно в вакуумную камеру полимеризации (рис.1). Конструкция ячейки *in situ* вакуумного ДСК базируется на принципе ДСК теплового потока. Алюминиевый блок (1) присоединен к холодному пальцу (2), охлаждаемому жидким азотом. Нагреватель (3) намотан вокруг блока. Для предотвращения тепловых потерь за счет ИК излучения, нагреватель покрыт алюминиевой оболочкой (4). Температура блока измеряется при помощи термометра сопротивления Pt100 (5). Для упрощения системы охлаждения ячейка расположена «вверх ногами». Ячейки образца и сравнения (6) присоединены к П-образной алюмелевой полоске, которая обеспечивает термическое сопротивление между образцом и блоком, необходимое для измерения дифференциальных тепловых эффектов. Хромелевые провода приварены непосредственно к алюмелевой полоске, формируя два термопарных спая (7) для измерения разности температур между ячейками образца и сравнения.

Измерительная ячейка помещена в вакуумную камеру для получения поли-*n*-ксилиленовых (ППК) покрытий, в которой поддерживается вакуум не хуже чем 10^{-3} Па. Измеренные сигналы усиливаются предусилителем и детектируются при помощи цифрового синхронного детектора (lockin). Калориметр измеряет разницу температур между ячейками образца и сравнения, а также температуру блока. Температурный диапазон работы калориметра — от -200 до 250°C.

Температурную калибровку ячейки образца при нагревании с различными скоростями в диапазоне от 1 °C/мин до 10 °C/мин осуществляли, используя в качестве калибровочных стандартов начало (onset) пика плавления индия и ртути. Калибровку теплового потока проводили, используя измеренные площади пиков этих же стандартов. Для оценки постоянной времени калориметра использовали пики плавления и кристаллизации индия, а также пики самопроизвольной полимеризации *n*-ксилилена, которая сопровождается быстрым и интенсивным выделением тепла («spike polymerization»). В результате была сделана оценка постоянной времени калориметра $\tau_2 = 28 \pm 1$ с, которая является следствием конечных значений теплопроводности и теплоемкости участка между блоком и ячейками калориметра по которому от них отводится тепло. Оценка постоянной времени τ_1 (следствие конечных значений теплоемкости и теплопроводности пути между образцом и термопарой, которая измеряет температуру образца) была сделана из пика кристаллизации индия и спайков полимеризации *n*-ксилилена и составила $\tau_1 = 0.7 \pm 0.1$ с. На основании оценки этих двух постоянных времени калориметра была построена аппаратная функция калориметра (отклик калориметра на дельта-импульс) [1]. Данная аппаратная функция затем была использована для процедуры деконволюции пиков полимеризации *n*-ксилилена.

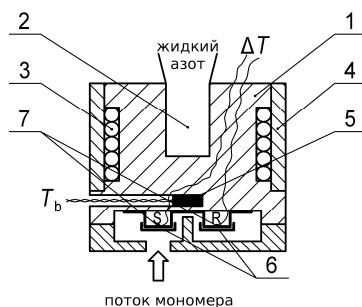


Рисунок 1. Конструкция ячейки *in situ* вакуумного ДСК

Эксперимент по полимеризации ПК проводили по следующей методике. Некоторое количество циклического димера ПК ([2.2]*n*-циклофана) помещали в открытом стеклянном сосуде в зону сублимации. Вся экспериментальная установка была отвакуумирована до остаточного давления 5×10^{-4} Па. ДСК ячейка с подложкой, присоединенной к ячейке образца, была охлаждена жидким азотом до температуры -196°C. Во время осаждения мономера температуру зоны сублимации поддерживали при $T_{subl} = 120$ °C. Пары димера попадают в зону пиролиза поддерживаемую при температуре $T_{pyr} = 650$ °C, и разлагаются с образованием реакционноспособного мономера - *n*-ксилилена. После этого пары мономера адсорбируются на подложке, поддерживаемой при температуре кипения жидкого азота внутри ячейки ДСК. В качестве подложек были использованы стандартные алюминиевые чашки для калориметра Perkin Elmer DSC7. Время осаждения составляло 30 минут. Масса конденсата составляла 70-100 мкг. Ее определяли взвешиванием чашки ДСК до осаждения и после ДСК эксперимента с использованием электронных микровесов Mettler M3, имеющих точность 10^{-6} г. Исходные ДСК кривые смещали по температуре согласно результатам температурной калибровки и вычитали из них сигмоидальную базовую линию.

Затем проводили процедуру деконволюции с аппаратной функцией калориметра. После чего полученные пики полимеризации интегрировали для получения зависимости степени конверсии от температуры. Определенный температурный диапазон полимеризации *n*-ксилилена (-115 – -80°C) совпадает с предыдущими данными, полученными с использованием коммерческого калориметра Perkin Elmer DSC7 [2]. Значение теплового эффекта с учетом калибровки теплового потока ($Q = 86 \pm 6$ кДж/моль) также совпадает в пределах погрешности эксперимента.

С помощью дифференциального изоконверсионного метода по Фридману определена зависимость изменения эффективной энергии активации (E_a) от степени конверсии (рис.2).

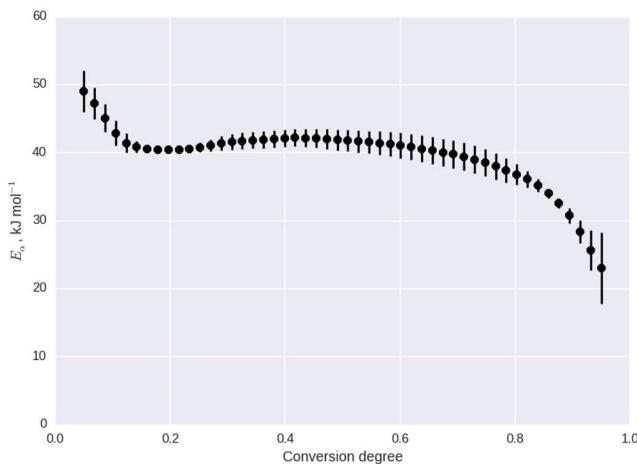


Рисунок 2. Зависимость энергии активации от степени конверсии

При низких степенях конверсии мономера ($\alpha < 0.1$) значение E_a уменьшается с ростом степени конверсии от 50 до 40 кДж/моль, что можно объяснить большим вкладом реакции инициирования (энергия активации которой выше, чем энергия активации роста цепи) в эффективную энергию активации при малых степенях конверсии. Для степеней конверсии мономера $0.1 < \alpha < 0.7$ $E_a \sim 40$ кДж/моль практически не зависит от степени конверсии и близко к значению, полученному для полимеризации *n*-ксилилена в растворе. При высоких степенях конверсии мономера $\alpha > 0.7$ E_a уменьшается от 40 кДж/моль до ~25 кДж/моль, что можно объяснить переходом от кинетически лимитирующей стадии к диффузионно лимитирующей.

Одним из основных преимуществ изоконверсионных методов анализа кинетики является то, что они позволяют вычислить зависимость эффективной энергии активации от степени конверсии, не делая никаких дополнительных предположений о механизме реакции. Однако непосредственным следствием из этого является невозможность используя только эти методы вычислить значения предэкспоненциального фактора $\ln A$ и модели реакции $f(\alpha)$, что означает необходимость введения дополнительных предположений для описания механизма реакции. Для анализа безмодельной кинетики использовался подход, основанный на использовании так называемых компенсационных параметров [3]. Данный подход основан на предположении о существовании какущегося компенсационного эффекта между эффективной энергией активации E и значением предэкспоненциального фактора $\ln A$. Для сложных (многоступенчатых) процессов одна и та же экспериментальная кривая может описываться различными моделями реакции, при

этом значения энергии активации и предэкспоненциального фактора могут меняться в зависимости от степени конверсии, температурной программы и используемой модели реакции. Для каждой используемой модели реакции и температурной программы можно вычислить значения кажущейся энергии активации E_i и предэкспоненциального фактора $\ln A_i$. Из зависимости $\ln A_i$ от E_i вычисляются значения компенсационных параметров a и b ($\ln A_i = a + b E_i$). Зная E и значения компенсационных параметров a и b можно вычислить зависимость предэкспоненциального фактора от степени конверсии, а затем модель реакции. Используя компенсационный эффект сделана оценка модели реакции $f(\alpha)$, которая неплохо совпадает с моделью Аврами-Ерофеева А2. (рис.3)

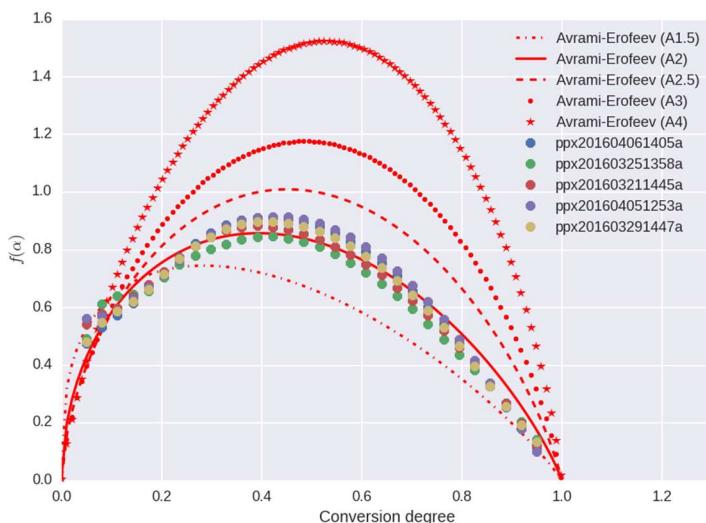


Рисунок 3. Восстановление модели реакции $f(\alpha)$

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, проекты №15-03-08502 и №15-03-04149, а также гранта Президента РФ МК-5990.2016.3.

- [1] Höhne G., Hemminger W. F., Flammersheim H. J., Differential scanning calorimetry, Springer, 2013.
- [2] Streltsov D. R., Buzin A.I., Dmitryakov P.V., Bessonova N.P., Kamasa P., Ivanov D.A., Chvalun S.N. A study of *p*-xylylene polymerization kinetics by isoconversional analysis *Thermochimica Acta* (2013) **573** 175-180.
- [3] Sbirrazzuoli N. Determination of pre-exponential factors and of the mathematical functions $f(\alpha)$ or $G(\alpha)$ that describe the reaction mechanism in a model-free way *Thermochimica Acta* (2013) **564** 59-69.

UGOLKOV V.L. COMPACTING OF SAMPLES FOR STA AND DILATOMETRY AS A METHOD OF INCREASING THE SENSITIVITY AND INFORMATIVE CASE STUDIES ON THE STUDY OF SOLID-PHASE PROCESS UPON RECEIPT YAG AND EFFECTIVE CERAMIC MATRIXES TO IMMOBILIZE THE RADIOACTIVE WASTE.

Ugolkov V.L., Mezentseva L.P., Lapenok A.Yu., Osipov A.V.

The Russian Federation, Saint Petersburg, FGBUN the Order of the Red Banner Institute of Silicate Chemistry. I.V. Grebenshchikov RAS (Russian Academy of Sciences IHS), ugolkov.52@mail.ru

The technique of compacting samples for STA and dilatometry in pill form small thickness. In the example of studying processes during the solid-phase YAG it shows that the analysis of samples in the form of tablets allows greater sensitivity of thermal studies. For example, studies of the processes in the preparation of effective ceramic matrix for the immobilization of radioactive waste shows that the application of the same samples can be properly integrated to combine the results of thermal analysis and dilatometry, which allows to increase the information content of the data.

КОМПАКТИРАВАНИЕ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ STA И ДИЛАТОМЕТРИИ КАК МЕТОД ПОВЫШЕНИЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ И ИНФОРМАТИВНОСТИ ИССЛЕДОВАНИЙ НА ПРИМЕРАХ ИЗУЧЕНИЯ ТВЕРДОФАЗОВЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ИАГ И ЭФФЕКТИВНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТРИЦ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ РАДИОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ.

Уголков В.Л., Мезенцева Л.П., Лапёнок А.Ю., Осипов А.В.

Российская Федерация, Санкт-Петербург, ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН (ИХС РАН), ugolkov.52@mail.ru

Предложена методика компактирования образцов для STA и дилатометрии в виде таблеток малой толщины. На примере изучения твердофазовых процессов при получении итрий-алюминиевых гранатов показано, что анализ таких образцов в виде таблеток позволяет повысить чувствительность термических исследований. На примере исследований процессов при получении эффективных керамических матриц для иммобилизации радиоактивных отходов показано, что при применении одинаковых образцов можно корректно объединять результаты комплексного термического анализа и дилатометрии, что позволяет увеличивать информативность получаемых данных.

В настоящее время активно разрабатываются новые методики синтеза специальных типов керамики с участием наноразмерных частиц, что позволяет получать композиционные материалы с новыми свойствами. Но часто получается, что при использовании старых методик приготовления образцов и анализа получаемые результаты не дают достаточно убедительных данных, показывающих влияние фактора размерности на такие характеристики, как спекаемость и твердофазовые взаимодействия при обжиге композиционных материалов.

Целью данной работы было совершенствование методик выполнения термического анализа для повышения чувствительности метода и информативности результатов при исследовании процессов, протекающих при взаимодействиях с участием наноразмерных частиц.

Наиболее часто для порошкообразных проб используется метод «насыпания порошка в тигель с последующим уплотнением с помощью постукивания», иногда этот метод является единственным возможным из-за сложной формы используемых тиглей, как это было, например, в случае выполнения исследований на дериватографах или приборах,

где измеряющие термопары (DTA+TG) располагаются внутри образца [1,2]. При работе с наноразмерными порошками необходимо учитывать, что эти материалы обладают заметными электростатическими свойствами, что отрицательно оказывается на формировании насыпных образцов, так как электростатическая заряженность частиц препятствует формированию образцов с одинаковой плотностью и, вследствие этого, невозможно при переходе от одного образца к другому удержать постоянство насыпной плотности образцов. При этом плотность образца оказывает весьма заметное влияние на получаемые результаты термического анализа, так как в ней участвует вовлеченная газовая составляющая.

Сейчас все большее распространение при выполнении комплексного термического анализа получают приборы, где используются держатели с плоским датчиком по типу калориметра теплового потока, где применяются тигли с плоским дном. Для таких тиглей очень удобно готовить образцы в виде цилиндрических таблеток, у которых высота значительно меньше диаметра. Подготовка материалов в виде таблеток позволяет избежать влияния электростатики, снизить присутствие вовлеченного газа, что значительно уменьшает уровень искажений при последующих термических измерениях.

Для иллюстрации действенности такого метода подготовки образцов предлагается рассмотреть применение методики компактирования в ходе термических исследований особенностей протекания твердофазовых процессов при получении иттрий-алюминиевых гранатов (ИАГ), получаемых из различных прекурсоров. Для решения технологических задач в настоящее время активно разрабатываются новые методики синтеза специальных типов керамики с участием наноразмерных частиц, что позволяет получать композиционные материалы с новыми свойствами, необходимыми при технологиях, например при производстве лазерной техники. Монокристаллы ИАГ активно применяются в создании твердотельных лазеров медицинского назначения, что объясняет востребованность этого материала. В настоящее время ИАГ получают при спекании при температурах порядка 2000°C, причем важно получать именно кубическую модификацию, которая обеспечивает высокое качество монокристаллов.

Главным условием качества является высокая степень чистоты получаемого ИАГ, что закладывается при синтезе прекурсора. Синтез из водных растворов неорганических солей дает значительное количество побочных продуктов: первоскитной и моноклинной модификаций ИАГ, которые снижают качество конечного продукта. Сольво-термальный синтез в органическом растворителе позволяет получать практически чистый продукт, но в материале после сушки при 100°C остается до 67% органики, которая удаляется при нагревании от 200 до 600°C, что снижает выход конечного продукта.

При оценке реакционной способности приготавливаемых прекурсоров важно, чтобы чувствительность применяемых методов была максимальной и воспроизводимость получаемых результатов обеспечивала бы достоверность получаемых данных. Сравним поведение образца «granat-06», полученного сольво-термальным синтезом в органическом растворителе, в виде порошка и виде таблеток диаметром 5,05 мм и высотой около 0,5-0,6 мм, полученных при прессовании с давлениями в 1 и 8 кГс на мм², причем масса порошка и таблеток колебалась в пределах 19,5-20,5 мг.

Комплексные термические исследования этих образцов были выполнены на установке STA 429 CD немецкой фирмы NETZSCH с использованием держателя типа «TG+DSC» с платино-платинородиевыми термопарами в аллундовых тиглях без крышек при нагревании в интервале от 40 до 1450°C со скоростью 20°C в минуту в потоке воздуха при расходе 50 мл в минуту.

На рисунке 1 представлены кривые изменения массы - TG, скорости изменения массы – DTG и кривые изменения энталпии – DSC. Из хода кривых TG и DTG видно, что

для всех трех образцов выгорание остатков органических веществ начинается при близких температурах, но для порошкообразного образца основные потери массы идут быстрее, а для обеих таблеток скорость разложения меньше. Количество выгорающей органики для всех трех образцов близки.

Из хода кривых DSC видно, что характер выгорания для трех образцов сильно отличается, можно с уверенностью сказать, что в порошке органика выгорает более активно, но завершается процесс при близких температурах. Кроме того, для порошка наблюдается экзотермический эффект с четырьмя максимумами, а для таблеток в начальной стадии наблюдаются небольшие эндотермические эффекты с близкими максимумами.

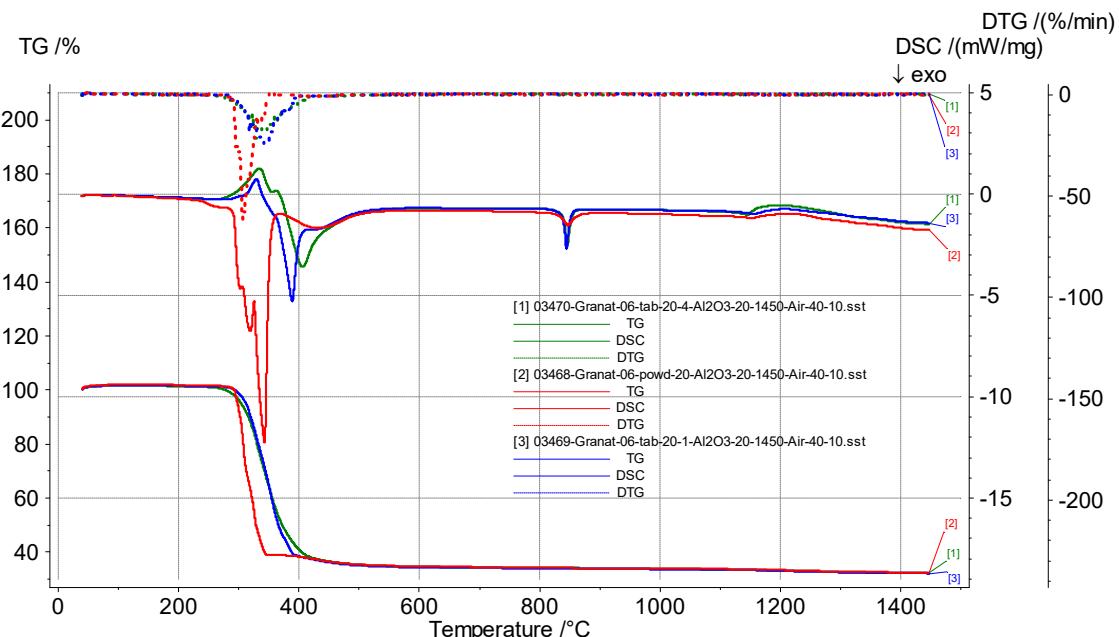


Рис. 1. Кривые TG, DSC и DTG, полученные при нагревании порошкообразного образца (красные кривые 2) и таблеток, отпрессованных при 1 (синие кривые 2) и 8 кГс/мм² (зеленые кривые 3) из прекурсора для получения ИАГ «granat-06», в интервале от 40 до 1450°C в динамической атмосфере воздуха.

Далее следуют слабые экзотермические эффекты с уже более отличающимися по форме и температуре максимумами. Эти различия связаны с различной степенью уплотненности материала в образцах. Экзотермические эффекты кристаллизации конечного продукта (ИАГ) наблюдаются около 850°C, но для порошка интервал температур более широкий по сравнению с таблетками, а для таблеток интенсивность пиков больше, что лучше для регистрации этих пиков.

Таким образом, получается, что при таблетировании образцов чувствительность к эффектам на кривой DSC становится больше.

Компактирование порошкообразных образцов позволяет проводить дилатометрические исследования, что дает возможность наблюдать процессы спекания различных керамических материалов, в том числе и керамики со специальными свойствами, которая применяется для получения эффективных керамических матриц для иммобилизации радиоактивных отходов.

В случае, когда комплексные термические исследования на таблетках подкрепляются дилатометрическими данными, полученными на точно таких же таблетках при идентичных условиях нагревания, мы получаем возможность наблюдать за процессами спекания не только с позиций изменения массы и энталпии, но еще и с позиции изменений линейных размеров, что значительно расширяет информативность выполненных термических исследований. Кроме того, одновременно с комплексным термическим исследованием, при использовании масс-спектрометра можно идентифицировать продукты разложения при нагревании, что также добавляет сведения о протекающих при обжиге процессах.

На рисунке 2 представлены результаты комплексного термического анализа в котором одновременно получаются данные по изменению массы и энталпии образца специальной керамики на основе наноразмерных порошков иттрий-скандиевого фосфата (зеленая и красная кривые 1) и по изменению в продуктах разложения над образцом содержания 18 масс – пары воды (синяя кривая 2), а также 30 и 44 масс - N_2O (фиолетовая кривая 3 и черная кривая 4). К этим кривым добавлена кривая изменения линейных размеров, полученная на точно такой же таблетке при нагревании ее на дилатометре (коричневая кривая 5). Такая методика термического анализа позволяет оценивать процессы, происходящие при нагревании в спекаемом материале по четырем различным физическим характеристикам при одинаковых условиях проведения эксперимента.

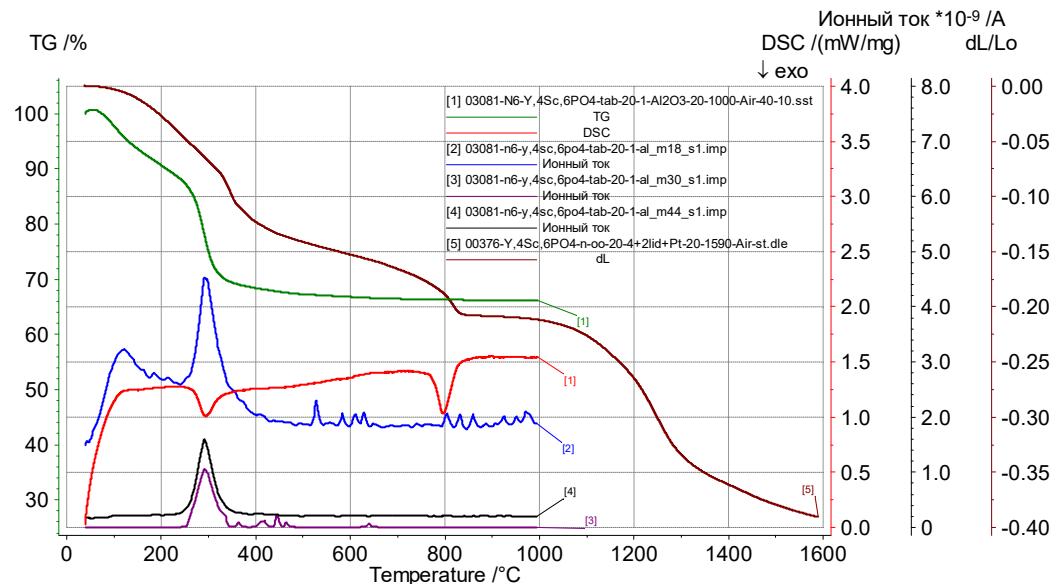


Рис. 2. Кривые TG, DSC, ионного тока для масс 18, 30 и 44, а также dL/Lo, полученные при нагревании таблетки образца $Y_{40}Sc_{60}PO_4$ массой 20 мг в интервале от 40 до 1000°C на приборе STA 429 CD, сопряженном с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403 C и при нагревании такой же таблетки на дилатометре DIL 402 C в интервале от 40 до 1590°C при скоростях нагрева 20°C/мин.

Работа поддержана грантом РФФИ (проект № 15-03-04020, соглашение 15-03-04020/15 от 13.02.2015).

[1] Уэндланд У. Термические методы анализа. – М.: «Мир», 1978. – 528 с.

[2] Speyer, Robert F. Thermal analysis of materials. – p. cm. -- (Materials engineering; 5). 1994. Marcel Dekker, Inc. / New York • Basel • Hong Kong

VASARENKO I.V. NEW BOMB ISOPERIBOL CALORIMETER BIK 100 WITH A HIGH DEGREE OF THERMAL INSULATION

Vasarenko I.V.¹, Dubovik V.G.¹, Syschanka A.F.¹, Maksimuk Yu.V.², Krouk V.S.²

¹ Minsk, Belarus, JSC «BMC», vasar87@mail.ru

² Belarus, Minsk, Research Institute for Physical Chemical Problems of the Belarusian State University

In this work influence room temperature and heat exchange conditions on metrological characteristics of two models of bomb isoperibolic calorimeters is considered with different degree of thermal protection: V-08MA and new BIC 100. For calorimeters V-08MA the increase in a effective heat capacity (W) on 0,1 % by growth of T_k on everyone 5 °C is established. For calorimeter BIC 100 it is not revealed dependences W from T_k . BIC 100 have constant-temperature cap, high stability a temperature in thermostat and stabilized heat exchange.

НОВЫЙ БОМБОВЫЙ ИЗОПЕРИБОЛИЧЕСКИЙ ҚАЛОРИМЕТР БИК 100 С ВЫСОКОЙ СТЕПЕНЬЮ ТЕПЛОВОЙ ЗАЩИТЫ

Васаренко И.В.¹, Дубовик В.Г.¹, Сыщенко А.Ф.¹, Максимук Ю.В.², Крук В.С.²

¹ Беларусь, Минск, ЗАО «БМЦ», vasar 87@mail.ru

² Беларусь, Минск, НИИ физико-химических проблем, Белорусский государственный университет

В работе рассмотрено влияние температуры в помещении и условий теплообмена на метрологические характеристики двух моделей бомбовых изопериболических калориметров с различными степенями тепловой защиты: В-08МА и нового БИК 100. Для калориметров В-08МА установлено увеличение энергетического эквивалента на 0,1 % при росте температуры в помещении на каждые 5 °C. Для калориметра БИК 100 не обнаружено зависимости энергетического эквивалента от температуры в помещении за счет реализации в конструкции терmostатируемой крышки калориметра, высокой точности поддержания температуры оболочки и устойчивого теплообмена.

Бомбовые калориметры сжигания предназначены для экспериментального определения энергий сгорания индивидуальных органических соединений и веществ, главным образом, органического топлива. Самым распространенным типом бомбовых калориметров является изопериболический калориметр с водяной оболочкой. Это обусловлено тем, что точный учет теплообмена осуществить проще, чем полностью устраниТЬ его, а использование в калориметрах значительного количества воды способствует стабильному термостатированию оболочки. В настоящее время наиболее широко используются калориметры, производимые *IKA Werde GmbH&Co. KG* (Германия), *Leco Corp.* (США), *PARR Instruments Co.* (США), заводом «Эталон» (Казахстан), ЗАО ИНПК «Российские энергетические технологии» (Россия), *Changsha Kaiyuan Instruments Co., Ltd* (Китай).

В данной работе представлен новый серийно выпускаемый с 2014 года бомбовый изопериболический калориметр БИК 100, производимый ЗАО «БМЦ» (Беларусь). Калориметр БИК 100 состоит из термостатированной водяной оболочки с встроенным блоком охлаждения, калориметрического сосуда с калориметрической бомбой и измерительно – вычислительного блока, размещенных в едином корпусе. Внутри термостатируемой оболочки находится закрытая со всех сторон полость, в которую устанавливается калориметрический сосуд с бомбой.

Отличительной особенностью калориметра БИК 100 является высокая степень тепловой защиты от влияния окружающей среды, в частности, за счет конструкции терmostатируемой оболочки, в которой реализованы основные элементы и принципы, обеспечивающие точное поддержание температуры в устройствах терmostатирующих измерительных, например, в «Термостате А3» (ЗАО «БМЦ») [1].

Терmostатируемая оболочка включает в себя цилиндрический терmostат (рис. 1), заполняемый 10 дм³ дистиллированной воды, блок охлаждения и верхнюю терmostатируемую крышку. Цилиндрический терmostат состоит внешнего (1) и внутреннего (3) цилиндов, между которыми расположен цилиндр для перелива (4), имеющий в центре дна отверстие. Направление движения воды в терmostате задается вращением лопастей нижней магнитной мешалки (8). Движение воды снизу вверх внутри внешнего цилиндра и в обратную сторону по внешней стороне внутреннего цилиндра (стрелки на рис. 1) приводит к возникновению эффекта перелива, что обеспечивает дополнительную стабилизацию температуры оболочки до 0,005 °С. По внешней стенке терmostата намотан охладитель (6), его концы подсоединенны к блоку охлаждения. Блок охлаждения состоит из компрессора, соединенного с радиатором, а вся система заполнена фреоном. Наличие встроенной системы охлаждения оболочки не требует подключения калориметра к внешним источникам холода для сброса избыточного тепла.

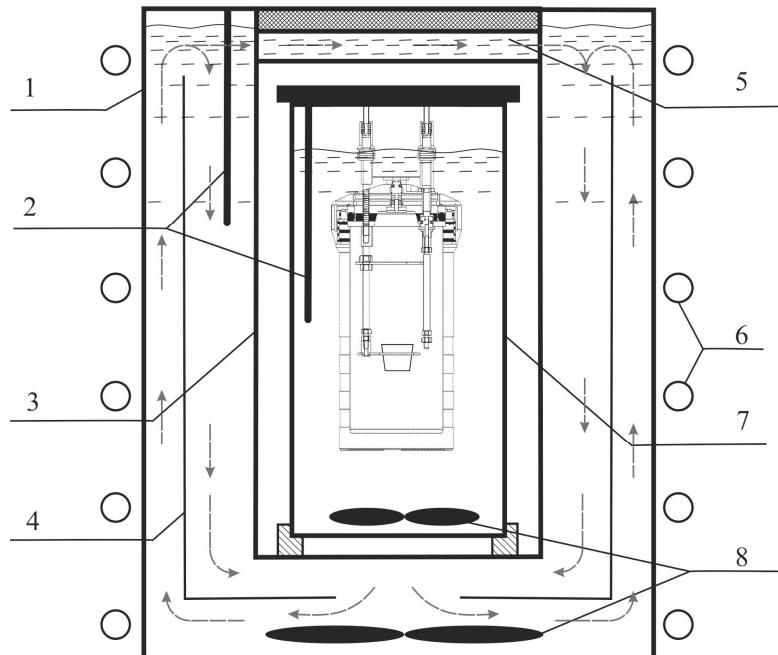


Рисунок 1 – Принципиальная схема оболочки бомбового калориметра БИК 100:

1 – внешний цилиндр; 2 – термометры сопротивления; 3 – внутренний цилиндр; 4 – цилиндр для перелива; 5 – крышка калориметра; 6 – охладитель; 7 – калориметрический сосуд; 8 – магнитные мешалки

Верхняя крышка (5) представляет собой отдельно сконструированную полую крышку, внутри которой есть каналы, к которым через насос, размещенный на боковой стенке калориметра, подсоединен цилиндрический терmostат. Вода из терmostата прокачивается через крышку и возвращается обратно в терmostат. После выхода терmostата на рабочий режим температуры крышки и терmostата выравниваются.

Калориметрический сосуд (7) располагается внутри термостатированной оболочки и отделен от неё 12 мм воздушным зазором. Сосуд представляет собой цилиндическую металлическую емкость объемом 3 дм³, отполированную до зеркального блеска и крышку с контактами, пальчиковым нагревателем для предварительного подогрева и разъемом под датчик. Перемешивание воды в сосуде осуществляется с помощью специально сконструированной магнитной мешалки (8) с равномерной скоростью 120 об/мин.

Измерительно-вычислительный блок размещен над блоком охлаждения и обеспечивает регулировку температуры оболочки, измерение температуры в сосуде и оболочке, работу шагового двигателя и насоса, а также отвечает за проведение опыта в автоматическом режиме, запись экспериментальных данных и вычисление результата опыта (исправленного подъема температуры).

Измерение температуры в калориметре БИК 100 проводится с использованием двух платиновых термометров (датчиков) сопротивления ТСП-1199 класса А (2). Один установлен в калориметрическом сосуде, второй в оболочке. Измерительный блок производит высокоточное измерение электрического сопротивления датчиков и преобразование его с помощью внутреннего микроконтроллера в значения температуры согласно Международной температурной шкалы 1990 года с разрешающей способностью 0,0001 °C. Погрешность измерительного блока порядка 0,002 °C, поэтому основной вклад в общую погрешность прибора дает абсолютная погрешность датчика, которая не превышает (0,15 + 0,002 T) в диапазоне температур от – 50 до + 100 °C. Для увеличения точности измерения температуры проведена калибровка датчиков по 5-и точкам – 23, 25, 26,2, 27, 28 °C с помощью эталонного измерителя температуры (ИТЭ-1, ЗАО «БМЦ») с абсолютной погрешностью измерения ± 0,01 °C в диапазоне 0 – 230 °C с двумя независимыми измерительными каналами и временем измерения 1,3 с [1]. При приемочных и периодических испытаниях в процессе эксплуатации для калориметра БИК 100 установлены следующие технические и метрологические характеристики: нестабильность поддержания температуры оболочки не более ± 0,005 °C, абсолютная погрешность измерений температуры при температуре 25,00 °C не более 0,03 °C, величина среднеквадратичного отклонения случайной составляющей погрешности определения энергетического эквивалента *W* (постоянной эффективной теплоемкости) калориметра, определяемого по стандартному образцу (ГСО 5504-90) бензойной кислоты марки К-3 – не более 0,05 %.

Бомбовые калориметры должны работать в комнате, защищенной от воздействия прямых солнечных лучей, в которой отсутствуют установки, интенсивно излучающие тепло (холод) и создающие потоки воздуха. Температура в комнате (*T_k*) в идеальном случае должна быть постоянной в течение опыта, дня, года и всего срока эксплуатации калориметра. На практике *T_k* не всегда соответствует требуемым (стандартами или производителями) диапазонам, а ее регулировка может создавать непредсказуемые тепловые потоки. В литературе не приводятся данные о том, насколько изменяются результаты измерений при изменении *T_k*. Результаты наших измерений приведены на рис. 2.

В интервале от 19 до 24 °C значения *W* для калориметров В-08МА сохраняются постоянными в пределах 0,1 %. Появление зависимости *W* = *f* (*T_k*) связано с наличием внешнего теплообмена калориметра с окружающей средой, который для калориметров В-08МА осуществляется, главным образом, через крышку калориметра. В калориметре БИК 100 калориметрический сосуд (7) полностью окружен термостатируемой оболочкой, поскольку в крышку калориметра (5) поступает вода из оболочки.

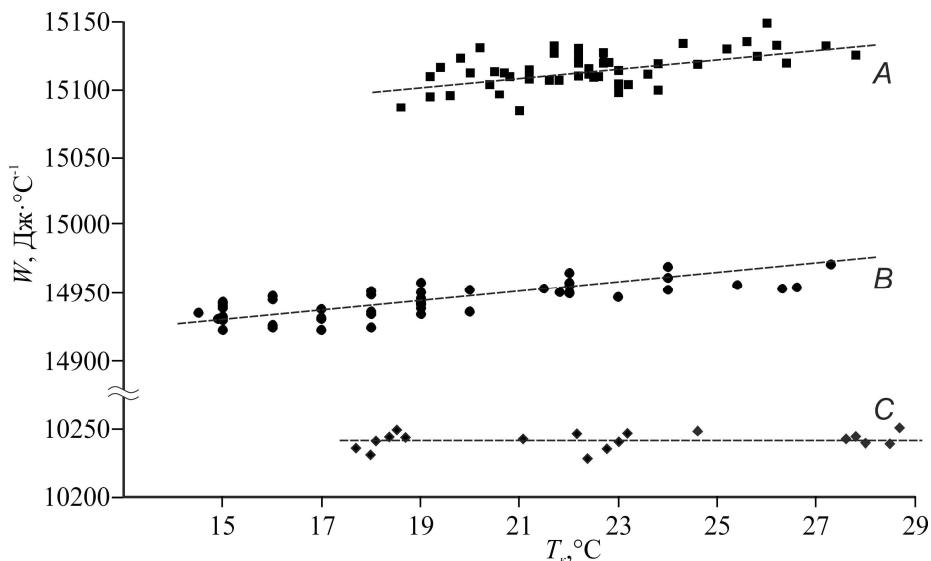


Рисунок 2 – Энергетические эквиваленты W калориметров В-08МА завода «Эталон» (A и B) и БИК 100 ЗАО «БМЦ» (C), определенные при различных значениях температуры в комнате T_k

Установлено [2], что

- значение энергетического эквивалента для калориметров без терmostатируемой крышки, например В-08МА, увеличивается с ростом температуры в помещении примерно на 0,1 % на каждые 5 °C;
- бомбовые изопериболические калориметры, имеющие более высокую степень тепловой защиты калориметрического сосуда за счет использования терmostатируемой крышки и низкой нестабильности температуры оболочки, например БИК 100, более устойчивы к изменению температур окружающей среды;
- значения среднеквадратичного отклонения константы охлаждения прямо пропорциональны значениям среднеквадратичных отклонений энергетических эквивалентов бомбовых калориметров.

[1] Сыщенко А.Ф., Русальский Д.П. Метрологическое обеспечение температурных измерений: Состояние и проблемы // Приборы и методы измерений. – 2011. – № 1 (2). – С. 98–103.

[2] Максимук Ю.В., Антонова З.А., Крук В.С., Фесько В.В., Курсевич В.Н., Сыщенко А.Ф., Васаренко И.В. Метрологические характеристики бомбовых калориметров в реальных условиях эксплуатации // Приборы и методы измерений. 2016. – Т. 7, № 1. – С.95-103.

EXTRAMURAL PRESENTATIONS

LOTOV V.A. USING DIFFERENTIAL MICROCALORIMETER NEW DESIGN WITH HEAT DISSIPATION STUDY IN DISPERSED SYSTEMS

Lotov V.A.

Russian Federation, Tomsk, Tomsk Polytechnic University, valotov@tpu.ru

Design features micro calorimeter and a connection method of reacting components allow you to record the moment of contact with the heat of components and improve the accuracy of the measurement of dissolution processes, wetting, hydration, crystallization and dispersion in various dispersed systems.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО МИКРОКАЛОРИМЕТРА НОВОЙ КОНСТРУКЦИИ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ТЕПЛОВЫДЕЛЕНИЯ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ

Лотов В.А.

РФ, г. Томск, Томский политехнический университет, valotov@tpu.ru

Особенности конструкции микрокалориметра и способа соединения реагирующих компонентов позволяют фиксировать тепловыделение с момента контакта компонентов и повысить точность измерений температуры в процессах растворения, смачивания, гидратации, диспергирования и кристаллизации в различных дисперсных системах.

Фиксация изменения температуры при протекании различных физико-химических процессов в дисперсных системах (Т+Ж, Ж+Ж) является одним из наиболее простых и надёжных способов исследования таких систем с целью выявления механизма взаимодействия компонентов.

В настоящее время известны, в основном, две существенно отличающиеся конструкции дифференциальных калориметров – в одном из них измеряемой величиной является температура, в другом – тепловой поток. По нашему мнению, в соответствии с уравнением Гиббса

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, наиболее точную информацию о процессах, происходящих при взаимодействии компонентов в дисперсной системе, дают замеры температуры, которая, как известно, является важнейшим термодинамическим фактором. Существующие конструкции калориметров не всегда обеспечивают высокую точность определения температур. Повысить точность измерений температуры можно при использовании дифференциальной разности температур между компенсационной и измерительной калориметрическими ячейками (КЯ). Дифференциальная разность температур используется в дифференциально-термическом анализе (ДТА), а также в предложенной нами конструкции дифференциального микрокалориметра (ДМК) [1]. Принципиальная схема такого ДМК представлена на рис.1.

Устройство содержит две калориметрические ячейки (КЯ), выполненные из металла с высокой теплопроводностью – меди, латуни, серебра. Каждая КЯ имеет глухое центральное отверстие диаметром 3мм, в котором размещаются термометры сопротивления (ТС), которые соединены между собой по уравновешенной мостовой схеме. Устройство работает следующим образом. В КЯ-1 (компенсационная) и КЯ-2 (измерительная), имеющие одинаковую массу, помещается сухой исследуемый материал с равной массой навесок. В КЯ-1 материал остаётся сухим во всё время проведения

измерений. В материал КЯ-2 вводится расчётное количество второго компонента (жидкости, раствора), в результате чего в материале выделяется теплота смачивания или гидратации, температура КЯ-2 увеличивается и повышает температуру расположенного в ней термометра сопротивления R_{t2} . Увеличение температуры приводит к увеличению сопротивления R_{t2} , что приводит разбалансу моста и появлению между точками А и В напряжения, которое через контроллер 3 поступает на персональный компьютер 4, фиксирующий тепловой эффект по разности температур и его изменение во времени. Использование двух ТС в устройстве обусловлено необходимостью компенсации количества тепла, выделяемого в соответствии с законом Джоуля-Ленца на сопротивлениях R_{t1} и R_{t2} , возникающего под действием источника питания, подключенного к диагонали моста в точках С и D.

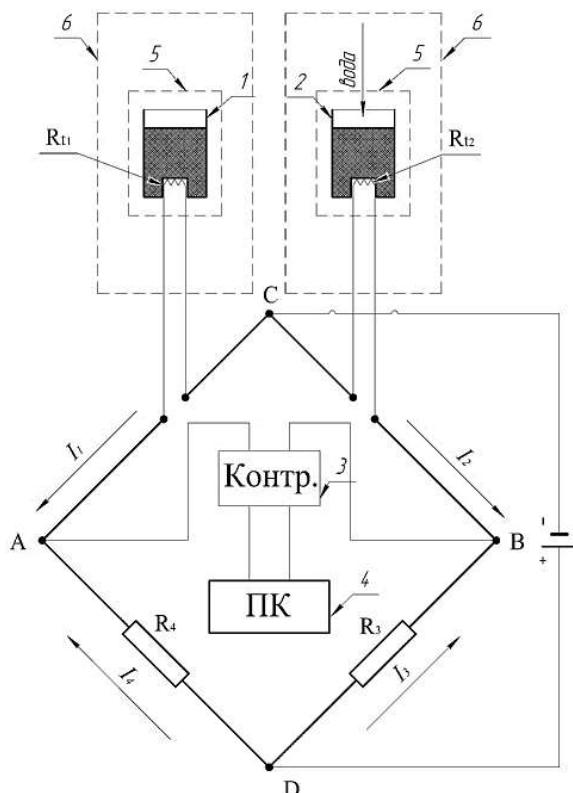


Рис. 1. Схема дифференциального микрокалориметра

Для исключения взаимного теплообмена между КЯ, каждая из них размещается в индивидуальных теплоизолирующих сосудах 5 с небольшим воздушным зазором между КЯ и внутренней стенкой сосуда. Для снижения теплообмена с окружающей средой, эти сосуды дополнительно размещают в индивидуальные теплоизолирующие оболочки 6, выполненные из материала с низкой теплопроводностью. Для этой же цели вместо оболочек 6 можно использовать электронные устройства стабилизации температуры.

Преимущества конструкции ДМК:

- простота конструкции, не содержит массивных измерительных и компенсационных термобатарей;
- использование единичных датчиков температуры в каждой КЯ с весьма малой массой повышает точность измерений;

- на замеряемую разность температур между КЯ-1 и КЯ-2 практически не влияет возможный теплообмен с окружающей средой;
- исключается теплообмен между КЯ за счет размещения их в разных теплоизолирующих оболочках;
- быстрый выход на режим достоверных измерений непосредственно после введения второго компонента в КЯ-2;
- высокая теплопроводность и низкая теплоемкость металла КЯ позволяет фиксировать тепловые эффекты быстропротекающих процессов растворения, гидратации и кристаллизации;
- возможность измерения температуры тепловых эффектов с точностью 0,005-0,1 °C;
- использование навесок исследуемого материала с массой 0,1-1,0 г;
- возможность исследования выделения или поглощения тепла в течение длительного времени.

В качестве примера, на рис. 2 представлено изменение температуры системы цемент-вода при гидратации и твердении в течение двух суток.

В обе ячейки засыпалось по 1 г цемента, слой уплотнялся, и после выравнивания температуры в измерительную ячейку вводилась вода в количестве 0,5 г. Разность температур между калориметрическими ячейками фиксировалась с момента контакта цемента с водой. Сначала наблюдается резкое повышение температуры за счет выделения теплоты смачивания, протекания реакций гидролиза и гидратации минералов цемента. Температура системы цемент-вода увеличивается на 1,5 °C в течение 15-20 мин, после чего начинается резкое снижение температуры за счет расхода тепла на процессы диспергирования цемента и увеличения энтропии системы.

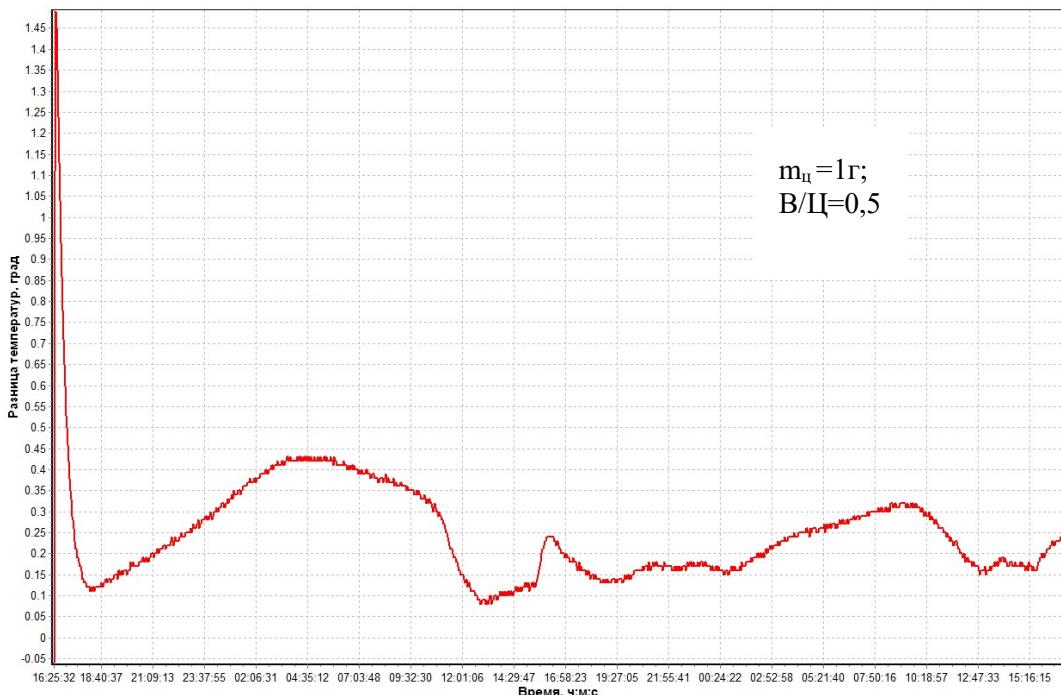


Рис.2. Кинетика изменения температуры при гидратации цемента

Процессы гидратации всегда сопровождаются выделением тепла Q_r , а при диспергировании тепло поглощается и поэтому движущей силой процесса гидратации цемента является разность теплот гидратации и диспергирования: $\Delta Q = +Q_r - (-Q_d)$. После снижения разности температур в течение 1 часа до 0,15-0,18°C наступает индукционный период, в котором остается температура постоянной. Это свидетельствует о том, что тепло, которое выделяется при гидратации и химических реакциях полностью расходуется на диспергирование цемента, т.е. энタルпийный фактор равен энтропийному, $\Delta H = T \Delta S$, $\Delta G = 0$ – состояние равновесия. Поэтому нельзя утверждать, что в индукционном периоде гидратации полностью прекращается взаимодействие между цементом и водой по причине возникновения непроницаемых плёнок из гидратированных продуктов на поверхности частиц цемента.

По мере накопления первичных продуктов гидратации с плотностью 1,5 г/см³ и размером частиц 5-10 нм, которые заполняют все свободное пространство, в системе цемент- вода возникает стесненное состояние и избыточное давление, провоцирующее развитие процессов кристаллизации ($Q_{kp} > 0$) и объединения первичных частиц в более крупные, плотные и стабильные агрегаты ($\rho \approx 2,5$ г/см³). Процесс кристаллизации сопровождается выделением тепла, образованием свободного объема и свободной воды, которая вступает во взаимодействия с негидратированной частью зерен цемента и такой цикл гидратации повторяется с затухающей интенсивностью в течение длительного времени. Последнее подтверждает, что на основе замера изменений температуры системы «цемент-вода» можно прогнозировать механизм взаимодействия компонентов системы. Рассматриваемая конструкция ДМК позволяет фиксировать изменение температуры исследуемой системы с нулевого момента времени, т.е. с момента соприкосновения компонентов. Кинетика изменения температуры (рис.2) формируется путём замера и фиксации разности температур через каждые 0,5-0,6 секунд. Базовой линией прибора является нулевая разность температур (как и в методе ДТА) между калориметрическими ячейками. При контроле тепловыделения по тепловому потоку получить аналогичную кинетическую зависимость весьма сложно, т.к. первый пик тепловыделения полностью не фиксируется, второй максимум фиксируется нормально, а последующие изменения температуры (теплового потока) загрубляются и по ним трудно судить о происходящих процессах [2]. Предлагаемую конструкцию ДМК и способ соединения компонентов можно широко использовать при исследовании процессов растворения (Ж+Ж, Т+Ж), гидролиза, гидратации, кристаллизации, при протекании различных химических реакций.

1. Патент РФ №2475714. Дифференциальный микрокалориметр и способ измерения тепловыделения. Опубл. 20.02.2013г., Бюл. №5.
2. Ушеров-Маршак А.В., Сопов В.П. Изометрическая калориметрия – стандартный метод измерения кинетики гидратации цемента.// Цемент и его применение, №5 (сентябрь-октябрь), 2009, с.106-107.

SECTION 7:
YOUNG RESEARCHERS CONFERENCE-SCHOOL
"MODERN TRENDS IN THERMAL ANALYSIS AND
CALORIMETRY"

ORAL PRESENTATIONS

BARABASHKO M.S. STUDIES OF HEAT CAPACITY OF 1D CHAINS OF XE, N₂ AND CH₄ BY USING ADIABATIC CALORIMETER

Barabashko M.S.¹, Bagatskii M.I.¹, Sumarokov V.V.¹ and Ponomarev A. N.²

¹B.Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering of NAS of Ukraine, Kharkov, Ukraine

²Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch Russian Academy of Sciences (ISPMS SBRAS), Tomsk, Russia.

msbarabashko@gmail.com

The heat capacities of 1D chains of adsorbates of xenon, nitrogen and methane in the outer grooves of bundles of single – walled carbon nanotubes closed at their ends (SWNTs) have been studied using an adiabatic calorimeter in the temperature intervals 2 - 85 K, 2 - 40 K and 2 - 60 K, respectively. Experimental heat capacities of 1D chains of xenon and nitrogen adsorbates are in good agreement with the calculations of the phonon heat capacity below 9 K. The model of formation of thermal single vacancies have been proposed for describing the sharp increase of heat capacity of 1D xenon chains above 28 K. The entropy, enthalpy and temperature dependence of the concentration of thermal vacancies have been calculated. It was found that the contribution of the nitrogen librations to the heat capacity of 1D chains is essential above 15 K. Character of the temperature dependence of heat capacity of 1D chains of methane below 12 K indicates on the presence of Schottky anomaly caused by the tunneling between the lowest energy levels of rotational spectra of A, T, and E - nuclear spin modifications of the methane molecules.

ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ 1D ЦЕПОЧЕК ХЕ, Н₂ И СН₄ ИСПОЛЬЗУЯ АДИАБАТИЧЕСКИЙ КАЛОРИМЕТР

Барабашко М.С.¹, Багацкий М.И.¹, Сумароков В.В.¹ и Пономарев А.Н.²

¹Физико-технический институт низких температур им. Б.И. Веркина Национальной академии наук Украины, Харьков, Украина

²Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН), Томск, Россия

msbarabashko@gmail.com

Теплоемкость 1D цепочек ксенона, азота и метана, адсорбированных во внешних канавках одностенных углеродных нанотрубок с закрытыми концами была исследована в температурных интервалах 2 - 85 K, 2 - 40 K and 2 - 60 K, соответственно, с использованием адиабатического калориметра. Экспериментальные теплоемкости 1D цепочек ксенона и азота хорошо согласуются с рассчитанными фононными теплоемкостями ниже 9 K. Предложена модель образования одиночных тепловых вакансий для объяснения резкого роста теплоемкости 1D цепочек ксенона выше 28 K. Выполнен расчет энтропии, энталпии и температурной зависимости концентрации тепловых вакансий. Установлено, что вклад либраций молекул азота в теплоемкость 1D цепочек становится существенным выше 15 K. Характер температурной зависимости теплоемкости 1D цепочек метана ниже 12 K указывает на наличие аномалии типа Шоттки, обусловленной туннельными переходами между нижайшими энергетическими уровнями врацательных спектров A -, T - и E-спин-ядерных модификаций молекул метана.

Due to its unique structure, carbon nanotube (SWNT) bundles are promising material for separation of gas mixtures and isotopes (including H₂, D₂, ³He, ⁴He). Such separation may be realized, when the adsorbate is formed 1D chains in the grooves on the outer surface of the SWNT bundles or in the interstitial channels. The structure of SWNTs bundles are also permitted obtaining 2D, and 3D structures formed by adsorbates. Technologically, most of the nanotubes in the prepared bundles have closed ends unless special steps are taken to open them. Interstitial channels (IC), grooves (G) at the outer surface, and the outer surface (OS) are the possible sites of adsorption of a relatively small admixture atoms or molecules in a bundle of closed SWNTs (c-SWNTs). These positions differ in geometrical size and energy of adsorbate binding to c-SWNT bundles. At low concentrations of adsorbates, 1D chains of admixture atoms/molecules are formed in the IC- and G-sites. One or several layers of atoms/molecules adsorbed at the OS of the c-SWNT bundle form quasi-2D or quasi-3D systems.

Our goal was to investigate the low-temperature heat capacity of the quasi-1D chains of atomic and molecular adsorbates in the outer grooves of c-SWNT bundles using Xe atoms, N₂ and CH₄ molecules. The choice of the adsorbates was dictated by the following reasons. First, physical adsorption of Xe atoms, N₂ and CH₄ molecules is possible only in the grooves and at the OS of c-SWNT bundles. Adsorption in the IC is prohibited because of the relationship between the geometrical sizes of channels and adsorbed particles. Second, the binding energy of Xe atoms N₂ and CH₄ molecules is higher in the grooves than at the OS and atoms/molecules of these gases are physically adsorbed primarily of all in the grooves where they form 1D chains.

The heat capacity of 1D chains of adsorbates of xenon $C_{Xe}(T)$, nitrogen $C_{N_2}(T)$ and methane $C_{CH_4}(T)$ in the outer grooves of bundles of single – walled carbon nanotubes closed at their ends (SWNTs) have been studied using an adiabatic calorimeter [1] in the temperature intervals 2 - 85 K [2,3], 2 - 40 K [4] and 2 - 60 K [5], respectively.

The adiabatic calorimeter has been made in the B.Verkin Institute for Low Temperature Physics and Engineering of NAS of Ukraine [1]. The calorimeter cell was cooled through wires without using helium as a heat exchange gas. The temperature of the calorimeter was measured with a calibrated CERNOX resistance thermometer (Lake Shore Cryotronics). A thin layer of the vacuum Apiezon grease was applied to improve the thermal contact between sample c-SWNTs and calorimeter. First, the addenda heat capacity C_{ad} (the heat capacity of calorimeter with an inserted sample of pure c-SWNT bundles) was measured in a separate experiment. Then the calorimeter with sample was warmed to room temperature. The c-SWNTs bundles were saturated with Xe, N₂ and CH₄ directly in the calorimeter cell in different series of experiments. The quantities of gases were estimated by PVT-method. The quantities were well suffices for the formation of one chain per groove of SWNTs bundles.

A cylindrical sample of c-SWNT bundles (7.2 mm high, 10 mm in diameter, and of 1.27 g/cm³ density) was prepared by compressing c-SWNT plates under the pressure 1.1 GPa. The plates (0.4 mm thick) were obtained by compacting a c-SWNT powder under the pressure 1.1 GPa. The powder was prepared by chemical catalytic vapor deposition (CVD). It contained more than 90 wt% of c-SWNT bundles, other allotropic forms of carbon (fullerite, multiwalled nanotubes, and amorphous carbon) and about 2.9 wt% of cobalt catalyst. The average tube diameter in the sample was 1.1 nm; the average length of the c-SWNT bundles was 15 μm. The number of nanotubes in the bundles varied within 100–150 (estimated from high-resolution TEM pictures) and was equal to, on an average, 127. The mass of the c-SWNT bundles sample was equal to 716.00 ± 0.05 mg.

Experimental $C_{Xe}(T)$ [2] and $C_{N_2}(T)$ [4] are in good agreement with the calculations of the phonon heat capacity [4,6] at constant volume below 9 K. The frequencies of the longitudinal phonon mode at the edge of the Brillouin zone for 1D chains of Xe and N₂ [2,4] have been estimated. The model of formation of thermal single vacancies have been proposed for describing

the sharp increase of heat capacity of 1D Xe chains above 28 K. The entropy, enthalpy and temperature dependence of the concentration of thermal vacancies have been calculated [3]. The contribution of the N₂ librations to the heat capacity of 1D chains is essential above 15 K [4].

Character of the temperature dependence of $C_{CH_4}(T)$ below 12 K indicates on the presence of Schottky anomaly caused by the tunneling between the lowest energy levels of rotational spectra of A, T, and E - nuclear spin modifications of the methane molecules. Special feature observed in the area of 14 K is, apparently, due to orientational phase transition, in which the nature of the rotational motion of the molecules varies from libration to hindered rotation. The value of the rotational heat capacity is close to the case of free rotation of the methane molecules in the temperature range of 30 - 40 K. The sharp increase of $C_{CH_4}(T)$ above 40 K and peculiarity near 52 K are due to the processes of decay of 1D chains of CH₄ [5].

- [1] M. I. Bagatskii, V. G. Manzhelii, V. V. Sumarokov, and A.V. Dolbin, Low Temp. Phys. **37**, 424 (2011).
- [2] M. I. Bagatskii, V. G. Manzhelii, V. V. Sumarokov, and M. S. Barabashko, Low Temp. Phys. **39**, 618 (2013).
- [3] M. I. Bagatskii, M. S. Barabashko, and V. V. Sumarokov JETP Letters. **99**, 461 (2014).
- [4] M. I. Bagatskii, M. S. Barabashko, and V. V. Sumarokov, Low Temp. Phys. **39**, 441 (2013).
- [5] M. I. Bagatskii, V. V. Sumarokov, and M. S. Barabashko, Low Temp. Phys. **42**, 94 (2016).
- [6] A. Šiber, Phys. Rev. B **66**, 235414 (2002).

BRAZHNIKOV M.P. EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF ALUMINUM, IRON AND TITANIUM INFLUENCE ON THERMAL STABILITY OF GLASS-CONTAINING BOROSILICATE MATERIALS

Bychkova O.N.¹, Eremyashev V.E. ^{1,2} Brazhnikov M.P.

¹Russia, Chelyabinsk, South Ural State University

² Russia, Miass, Institute of mineralogy UB RAS
olya-zlat@yandex.ru, vee-zlat@mail.ru

The importance of study of the thermal properties of glassy borosilicate materials is determined by wide range of their applications. Previous research of the structure and properties of borosilicate glass showed their considerable changes due to additional components and replacement process features. Our approach allows to determine heat treatment of glass-matrix materials and expands the theoretical basis of improving their structure and properties.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК АЛЮМИНИЯ, ЖЕЛЕЗА И ТИТАНА НА ТЕРМИЧЕСКУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ СТЕКЛОСОДЕРЖАЩИХ БОРОСИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Бычкова О.Н.¹, Еремяшев В.Е. ^{1,2}

¹Россия, Челябинск, Южно-Уральский государственный университет

² Россия, Миасс, Институт минералогии УрО РАН
olya-zlat@yandex.ru, vee-zlat@mail.ru

Важность исследования термических свойств стеклообразных боросиликатных материалов определяется широким спектром их применения. Ранее выполненные исследования, посвященные структуре и свойствам боросиликатных стекол, показали их значительное изменение, зависящее от присутствия дополнительных компонентов и особенностей процессов замещения. Эти данные позволяют определить параметры

термической обработки стеклосодержащих матричных материалов и расширят теоретическую основу корректировки их структуры и свойств.

Переработка радиоактивных отходов заключается в переводе их в химически стойкую и экологически безопасную форму, удобную для длительного хранения. Для жидких радиоактивных отходов широко используются технологии их остекловывания. Надежность иммобилизации при остекловывании зависит от устойчивости используемых матричных материалов по отношению к процессам физико-химического выветривания в условиях захоронения и термической устойчивостью при высоких содержаниях распадающихся радионуклидов.

Объектами данного исследования являются боросиликатные стекла, соответствующие стеклообразующим системам, широко используемым при иммобилизации радиоактивных отходов. Основной компонент этих систем – стекло, которое широко применяется во многих областях производственной деятельности. Особенностью боросиликатных стекол является способность значительного изменения физико-химических свойств и поведения при плавлении, стекловании и кристаллизации в зависимости от их состава и термического воздействия.

Структура и свойства стекол боросиликатных систем сильно зависят от присутствия катионов дополнительных компонентов, разделяемых на катионы-сеткообразователей и катионы-модификаторов, и процессов замещения. Для изучения влияния катионов-сеткообразователей Al^{3+} , Fe^{3+} и Ti^{4+} на поведение бора в структуре боросиликатных стекол были синтезированы несколько серий натриевых и калиевых боросиликатных стекол, содержащие одинаковые добавки алюминия, железа и титана. Методами инфракрасной (ИК) и рамановской (КР) спектроскопии для синтезированных стекол установлено, что при добавлении алюминия и железа во всем диапазоне изученных составов в структуре этих стекол наблюдается уменьшение координационного числа бора, разрушение смешанных кремний-боратных колец и перераспределение катионов щелочных металлов между борсодержащими и кремнийсодержащими структурными единицами [1, 2]. При низком содержании щелочных металлов и высоким содержанием бора в составе стекол влияние добавок титана на структуру стекол аналогично влиянию алюминия и железа [3]. При высоком содержании щелочных металлов и низком содержании бора в составе стекол титан не оказывает влияния на координацию бора и распределение катионов щелочных металлов, участвуя в образовании только тетраэдров TiO_4 , статистически распределенных в структуре стекла. Полученные результаты позволяют рассматривать добавки алюминия, железа и титана как фактор, определяющий структурные особенности щелочных боросиликатных расплавов и стекол. Это ведет к изменению однородности структуры стекол и механической, термической и химической устойчивости стеклообразных матричных материалов, создаваемых на основе боросиликатных стекол. Термическая нестабильность боросиликатных расплавов и стекол проявляется в кристаллизации стекла под действием высокой температуры, обусловленной радиоактивным распадом содержащихся радионуклидов. Это указывает на важность исследования термических свойств данных стеклообразных боросиликатных материалов.

Термоаналитические методы служат для исследования химических реакций, фазовых и других физико-химических превращений. Термические процессы, будь то химические реакции, изменение состояния или превращение фаз, сопровождаются всегда более или менее значительным изменением внутреннего теплосодержания системы. Эти изменения влекут за собой тепловые эффекты, которые могут быть обнаружены методами термического анализа. Основной принцип термического анализа – постепенный нагрев материала до определенной температуры, выдержка и охлаждение с регистрацией

параметров. Это обеспечивает возможность создания условий для термического воздействия на образец с контролем его состояния. В зависимости от регистрируемого параметра (изменение массы, температуры, выделение или поглощение тепла и др.) существуют разные способы термического исследования, с помощью которых исследуются фазовые превращения вещества – стеклование, кристаллизация, плавление и летучесть компонентов. Длительное термическое воздействие на стеклосодержащие образцы во многих случаях связаны с изменением массы образца за счет летучести его компонентов, которое может быть определено с большой точностью при помощи термогравиметрического метода (ТГ). Дифференциальный термический анализ (ДТА) – метод термического исследования, заключающийся в нагревании или охлаждении образца с определенной скоростью и записи временной зависимости разницы температур между исследуемым образцом и образцом сравнения (эталоном). Экзо- и эндотермические эффекты, наблюдаемые на полученных кривых ДТА, могут быть соотнесены с протеканием процессов стеклования, кристаллизации и плавления образца, что позволяет определить температуры, соответствующие этим процессам. С помощью кривых, полученных в рамках методов дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), данные о значениях температуры, соответствующих стеклованию и плавлению, могут быть дополнены величиной теплового эффекта, соответствующего данному процессу, выраженному через величину теплового потока или теплоемкости. Температура фазовых превращений, включая температуру кристаллизации из стекла, определяется по максимуму пика, для локализации максимума используют дифференциальные кривые ДТА и ДСК (ДДСК).

Термическое исследование синтезированных натриевых и калиевых боросиликатных стекол, содержащих алюминий, железо и титан, планируется провести с использованием приборов синхронного термического анализа серии Netzsch STA в платиновых тиглях в атмосфере аргона. Данная серия приборов обеспечивает одновременную качественную регистрацию всех видов параметров. Термограммы будут получены в ходе многоэтапного нагрева и охлаждения навесок стекол до температур 800 и 1000 °С. Многоэтапный режим эксперимента обеспечит возможность анализа термических свойств как исходного закаленного стекла, так и стекла после термического воздействия при более медленном охлаждении от температур выше температуры стеклования. Обработка полученных термограмм позволит определить значение температуры стеклования (T_g), изменение удельной теплоемкости стекла при температуре стеклования, а в ряде случаев установить температуры плавления (T_m) и кристаллизации (T_c). Полученные данные расширят теоретическую основу для использования алюминия, железа и титана при корректировке структуры матричных материалов для захоронения радиоактивных отходов и позволят определить значение параметров термической обработки стеклосодержащих матричных материалов разного состава в зависимости от соотношения основных компонентов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-08-00323-а.

1. Eremyashev V.E., Shabunina L.A., Mironov A.B. Structural particular of iron-containing borosilicate glasses // Glass and Ceramic, 2014. V. 70. № 11-12. P. 391-394.
2. Eremyashev V.E., Korinevskaya G.G., Aysin R.R. Spectroscopic investigation of the influence of aluminum addition on characteristic features of alkali borosilicate glasses // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия. 2015. Т. 7. № 3. С. 46-52.
3. Eremjashev V.E., Korinevskaja G.G., Bukalov S.S. Titanium in the structure of alkali borosilicate glasses // Glass and Ceramics. 2016. Т. 72. № 11. С. 405-408

CHIPKIN P.I. COMPARISON OF THE THERMAL STABILITY OF AL-, CE- AND ZR-CONTAINING GELS SYNTHESIZED BY SOL-GEL TECHNIQUE, USING N,N-DIMETHYLOCTYLAMINE AND ACETYLACETONE

**Trusova E.A.¹, Chipkin P.I.^{1,2}, Safronenko M.G.², Fortalnova E.A.²,
Konovalov A.A.¹, Khrustalyov V.N.²**

¹Institution of the Russian Academy of Sciences A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS, Leninskii prospect, 49, Moscow, 119334 Russia
kafaelwow@gmail.com

²Peoples' Friendship University of Russia (PFUR)

The comparative study of thermal stability of Al-, Ce- and Zr-containing gels obtained by sol-gel method using N,N-dimethyloctylamine (DMOA) and acetylacetone (1/2.3, mol) was carried out. The gels were synthesized at 180-200°C and were designed to obtain nanoparticles of Al_2O_3 , CeO_2 and ZrO_2 and nanocoatings during a follow thermal treatment. Suitable nitrates were used as metal sources at the molar ratio value DMOA/metal equal to 1. Using DTA and DSC techniques in a wide temperature range of 20-400°C in air and argon, it was shown that zirconium-containing gel is the most stable (decomposition temperature in the region of 306°C), and the gels based on aluminum or cerium are the least stable (decomposition temperatures in the region of 220 and 230°C, respectively). The mass-spectrometry analysis has shown that gels include a metal-acetylacetone complexes and DMOA units. It was found, that the nature of the metal affects the thermal stability of the gel (metal forms chemical bonds) and the character of processes occurring during its thermolysis.

СРАВНЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ AL-, CE- И ZR-СОДЕРЖАЩИХ ГЕЛЕЙ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ N,N-ДИМЕТИЛОКТИЛАМИНА И АЦЕТИЛАЦЕТОНА

**Чипкин П.И.^{1,2}, Трусова Е.А.¹, Сафроненко М.Г.², Фортальнова Е.А.²,
Коновалов А.А.¹, Хрусталёв В.Н.²**

¹Федеральное государственное учреждение науки Институт metallургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Россия, 119334 Москва, Ленинский проспект, 49, kafaelwow@gmail.com

²Федеральное государственное автономное учреждение высшего образования «Российский университет дружбы народов (РУДН)».

Проведено сравнительное исследование термической стабильности Al-, Ce- и Zr-содержащих гелей, полученных золь-гель методом с использованием N,N-диметилоктиламина (ДМОА) и ацетилацетона (1/2.3, мол). Гели были синтезированы при 180-200°C и предназначены для получения наночастиц Al_2O_3 , CeO_2 и ZrO_2 и нанометровых покрытий в ходе последующей термообработки. В качестве источников металлов использованы нитраты при величине мольного отношения ДМОА/металл, равном 1. Методами ДТА и ДСК в широком интервале температур 20-400°C в среде воздуха и аргона показано, что наиболее устойчивым является цирконий-содержащий гель (температура разложения – в области 306°C), а гели на основе алюминия и церия – менее устойчивы (температуры разложения в области 220 и 230°C, соответственно). Массспектрометрический анализ показал, что гель содержит металл в виде ацетилацетонатного комплекса и звенья ДМОА. Установлено, что природа металла влияет на термическую устойчивость геля, в который он входит в химически связанном виде, и на характер процессов, протекающих при его термолизе.

Обычно для получения нанометровых покрытий (толщиной от 1 до 100 нм) и слоистых композитных материалов на основе Al_2O_3 , CeO_2 и ZrO_2 используют (электро)осаждение, термическое разложение или гидролиз прекурсоров [1, 2]. Однако для создания высокочистых наноструктурированных материалов с заданными свойствами требуются новые технологически перспективные подходы к синтезу металлсодержащих субстанций. В качестве таких субстанций могут быть использованы гели, состав и реологические свойства которых позволяют получать нанометровые покрытия, слоистые структуры, а также могут быть использованы для получения наночастиц оксидов металлов. В ИМЕТ РАН разработан способ получения таких субстанций в виде гелей [3], использование которых обеспечивает высокую воспроизводимость по дисперсности и фазовому составу наноструктурированных продуктов. Лабораторная технология построена на использовании недорогих реагентов, низких температур термообработки и не требует большого расхода воды, так как отсутствует стадия промывки. Однако физико-химические свойства синтезированных гелей изучены мало, поэтому в данной работе проведено исследование термической устойчивости гелей-интермедиатов на основе Al, Ce и Zr с привлечением методов термоанализа и масс-спектрометрии.

Синтез гелей проводили золь-методом с использованием нитратов Al, Ce и Zr в качестве источников металлов. Концентрация исходных растворов солей в деионизованной воде составляла 0,05М. Для комплексообразования и стабилизации золей были использованы ДМОА и ацетилацетон (AcAc) при их мольном отношении в реакционной смеси 1/2,3. Величина мольного отношения ДМОА/металл в реакционных смесях составляла 1. Для создания водно-органической мезофазы использовали этанол при объемном отношении спирт/вода, равном 0,05. Синтез золей проводили в колбе с диффлактом на магнитной мешалке при температуре 80-90°C, затем золи упаривали при 90-95°C до состояния гелей. Полученные гели были исследованы методами дифференциального термического анализа (DTA), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и масс-спектрометрии с электронным ударом. Термоанализ проводили как на воздухе, так и в среде Ar в широком интервале температур: 20-400°C при скорости нагрева 2°/мин.

Сравнение результатов термического анализа показало, что наиболее устойчивым на воздухе является цирконий-содержащий гель (температура разложения в области 306°C), который представлял собой порошок. Температуры разложения на воздухе Al- и Ce-содержащих гелей, полученных в виде смол, наблюдали в области 220 и 230°C, соответственно.

По данным термического анализа Zr-содержащего геля, представленного на рис. 1, при термолизе на воздухе на начальном этапе (до 200°C) происходит, по-видимому, удаление с поверхности частиц порошка хемосорбированных молекул ДМОА и AcAc. Потеря веса на этом участке кривой не превышает 4%. При дальнейшем повышении температуры начинается деструкция комплекса с выделением органического компонента, который окисляется кислородом воздуха на Zr-содержащих центрах. Максимальная интенсивность процесса приходится на область 306°C, и завершается разложением комплекса, когда температура приближается к 450°C. Отметим, что это на 140-150°C выше температуры разложения чистого ацетилацетоната циркония [4]. Небольшой пик на термограмме в области 403°C, по-видимому, обусловлен каталитическим «доокислением» остаточного углерода на поверхности частиц образовавшегося аморфного порошка ZrO_2 . При этом полная потеря веса составляет 30% при температуре 400-405°C.

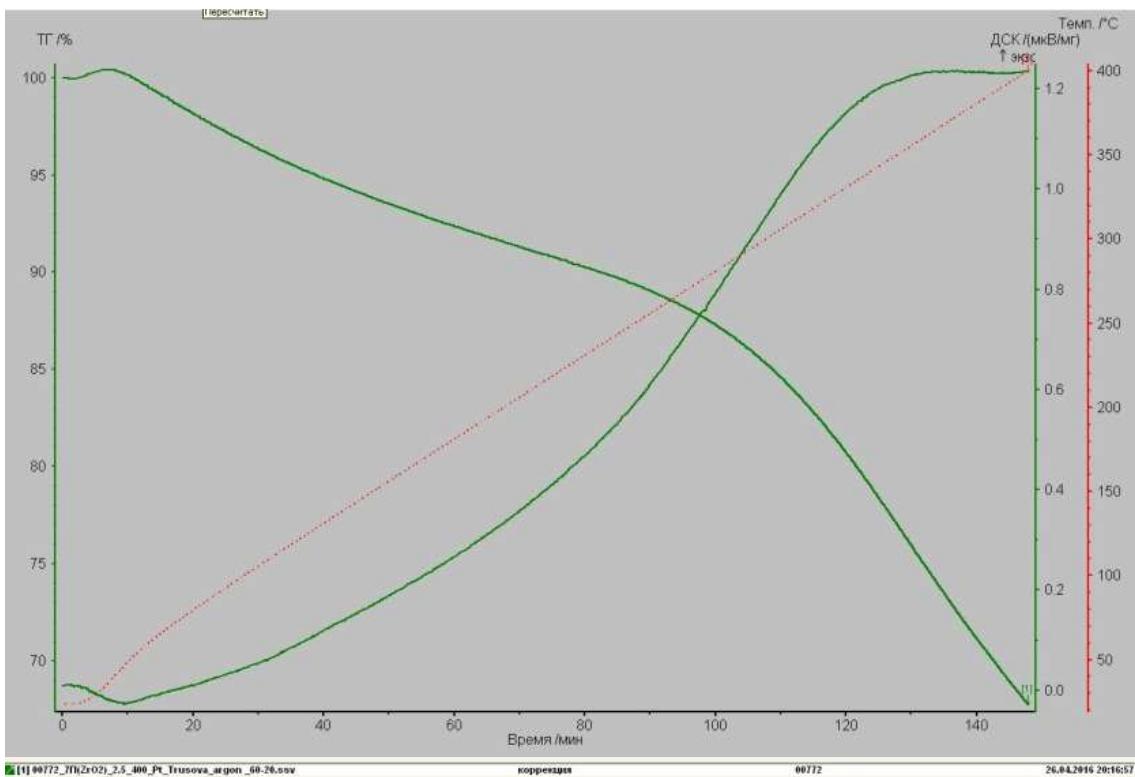


Рис. 1. Кривые ДТА и ДСК, полученные в среде воздуха, для Zr-содержащего геля

Результаты термоанализа того же порошка Zr-содержащего геля в среде Ar, приведенные на рис. 2, практически подтверждают предыдущие результаты. Максимальная скорость термолитического разложения комплекса приходится на участок $300 \pm 5^\circ\text{C}$, а полное его разложение наблюдается при $400 \pm 5^\circ\text{C}$. Общая потеря веса при этом также составляет 30%. Масс-спектрометрический анализ Zr-содержащего геля показывает, что в спектре помимо пиков фрагментных ионов ДМОА ($m/z = 142, 128, 114$) и AcAc ($m/z = 85, 43$) наблюдается пик с $m/z = 206$, соответствующий фрагментному иону $[\text{O}=\text{ZrAcAc}]^+$. Это свидетельствует о том, что цирконий входит в состав геля в виде ацетилацетонатного комплекса циркониля.

Наиболее сложный вид имела термограмма Al-содержащего геля. На его кривой ДТА, полученной при проведении анализа и в среде воздуха, и в среде Ar, наблюдались 7 отчетливых стадий терморазложения с максимумами вблизи 145, 155, 175, 190, 225, 340 и 430°C . При этом на узком участке термограммы в области 225°C наблюдали скачкообразную потерю веса и интенсивное тепловыделение, которое происходило в течение 10 сек.

Таким образом, показано, что природа металла влияет на термическую устойчивость геля, в который он входит в химически связанном виде. Цирконий в составе цирконил-иона оказывает стабилизирующее влияние на комплекс в целом по сравнению с ацетилацетонатом, при этом его термолиз протекает в одну стадию. Термолиз алюминий-содержащего геля, наоборот, происходит в несколько стадий, существенно различающихся между собой по продолжительности и интенсивности экзотермического процесса.

Sample: ZrO₂(ДМОА) - 7П
Size: 40.8970 mg

Run Date: 30-Mar-2016 14:53
Instrument: SDT Q600 V8.1 Build 99

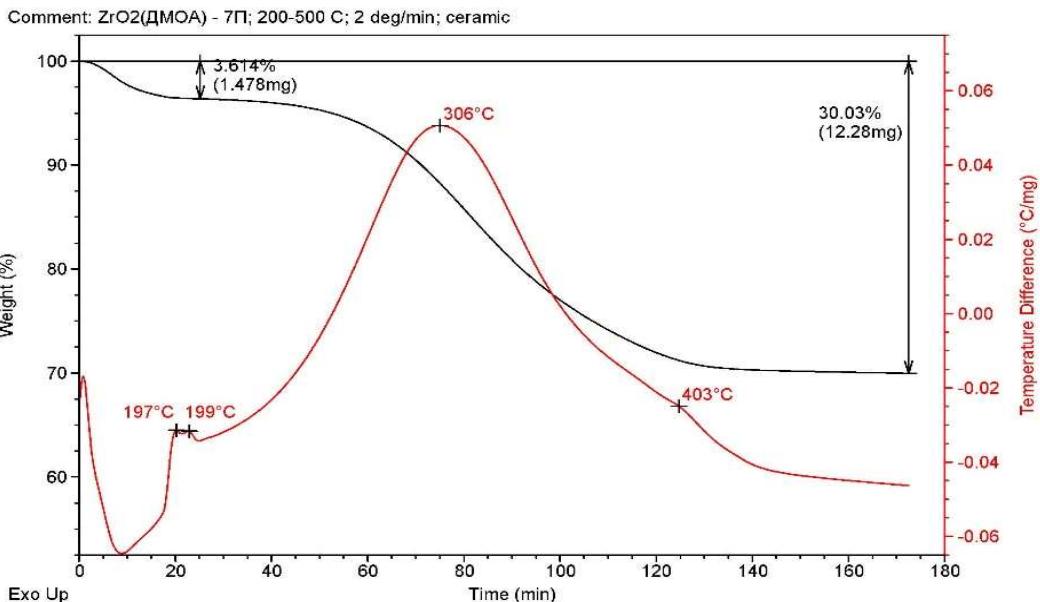


Рис. 2. Результаты термического анализа Zr-содержащего геля, проведенного в среде Ar (синхронный термоанализатор STA 409 Luxx)

Авторы приносят благодарность Кощееву А.П., ведущему научному сотруднику ФГУП «НИФХИ им. Л.Я. Карпова», за помощь при обсуждении результатов и м.н.с. ИМЕТ РАН Хрущёвой А.А. за помощь при синтезе гелей.

1. Nanostructured Coating. Ed. by A. Gavaleiro, J.T. De Hosson. Berlin: Springer–Verlag, 2006. 648 p.
2. Nanosuctured Thin Films and Nanodispersion Strengherred Coatings. Ed. by A.A. Voevodin, D.V. Shtansky, E.A. Levashov, J.J. Moore. Dordrecht: Kluger Academic, 2004. 322 p.
3. E.A. Trusova. Obtaining of Ultradispersed and Mesoporous Raw Products by Wet and Combined Methods. Materials Science and Engineering. Conference Series. 47 (2013) 012043 (6 pp).
4. Е.М. Рубцов, В.Я. Мишин. В кн. Проблемы химии и применения β -дикетонатов металлов (под ред. В.И. Спицина) Наука, Москва, 1982, с. 136.

EMELIANOV D.A. THERMAL ANALYSIS STUDY OF PYROLYSIS AND OXIDATION OF KEROGEN BY SIMULTANEOUS METHODS OF THERMOGRAVIMETRY AND FTIR-SPECTROSCOPY

Emelianov D.A., Varfolomeev M.A.

Russian Federation, Kazan, Kazan Federal University
Butlerov Institute of Chemistry

In this work processes of thermal degradation of kerogen with and without core in air and nitrogen atmosphere were studied by simultaneous methods of thermogravimetry and FTIR spectroscopy. It was shown that in inert atmosphere several peaks referred to the pyrolysis of

kerogen with formation of hydrocarbons and the decomposition of pyrite and carbonate components of the core were observed on DTG curves. In the air atmosphere the complex peak on DTG curve related to the oxidative cracking of kerogen and oxidation of the pyrite was fixed at lower temperatures than in inert atmosphere. On the basis of the experimental data kinetic parameters of pyrolysis and oxidation processes of kerogen were calculated using model-free and model methods.

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ПИРОЛИЗА И ОКИСЛЕНИЯ КЕРОГЕНА С ПРИМЕНЕНИЕМ СОВМЕЩЕННЫХ МЕТОДОВ ТЕРМОГРАВИМЕТРИИ И ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Емельянов Д.А., Варфоломеев М.А.

Российская Федерация, г. Казань, Казанский (Приволжский) федеральный университет
Химический институт им. А.М. Бутлерова

Методом термогравиметрии совмещенной с ИК-спектроскопией были изучены процессы теплового воздействия на керогенсодержащие породы в атмосфере воздуха и азота. В ходе экспериментов было показано, что на ДТГ-кривых в инертной атмосфере наблюдаются пики, соответствующие пиролизу керогена на углеводородные фрагменты, разложению пирита и карбонатных компонентов породы. В среде воздуха на ДТГ-кривых наблюдается сложный пик, относящийся к окислительному крекингу керогена и окислению пирита, при более низких температурах, чем в инертной среде. На основе экспериментальных данных был проведен расчет кинетических параметров процессов пиролиза и окисления керогена с помощью модельных и безмодельных методов.

В современном мире потребление углеводородного сырья возрастает с каждым годом. В текущих условиях запасы нефти стремительно сокращаются и необходимо развитие новых способов добычи нетрадиционных источников углеводородов. Одним из возможных дополнительных источников углеводородов может служить нефтерождающая порода или кероген. Кероген представляет собой органический биополимер сложного состава, который образуется в результате процессов биотрансформации органических отложений в течение нескольких миллионов лет. Для получения дополнительного количества углеводородов из керогена, возможно использование термических методов воздействия на керогенсодержащие породы в пластовых условиях, одним из которых является метод внутрив пластового горения, позволяющий достичь нефтеносного коэффициента в 30-40 %. Однако, данный метод сопровождается различными химическими и физическими процессами в пластовых условиях и перед промысловыми испытаниями требует тщательного лабораторного изучения. Одними из часто используемых методов физического моделирования и тестирования теплового воздействия на керогенсодержащие породы являются методы термического анализа и калориметрии. Они позволяют определить количество стадий, температурные интервалы и кинетические параметры преобразования керогена и компонентов породы.

В данной работе мы провели исследование теплового воздействия на керогенсодержащие образцы Баженовской свиты с примесями пирита и породы. Эксперименты были проведены с использованием термогравиметра (микротермовесов) TG 209 F1 Libra Netzsch Geratebau GmbH, совмещенного с ИК-спектрометром Bruker Alpha, при линейных скоростях нагрева 5, 10, 15 и 20 К/мин в корундовых тиглях в температурном интервале 25-800 °C. Калибровка прибора по температуре была выполнена по стандартной методике (путем обработки псевдо-ДСК сигнала в области плавления стандартных веществ) при скорости нагревания 10 К/мин; в качестве стандартных образцов были использованы индий, олово, висмут, свинец, цинк, алюминий, серебро, золото и эквимолярный сплав индий-висмут. Поток реакционного газа был установлен на уровне 30

мл мин⁻¹, продувочного (азот) 20 мл мин⁻¹. Для проверки воспроизводимости каждый эксперимент проводился 3 раза. Масса образцов составляла 3-5 мг для каждого эксперимента. Все эксперименты проводились в двух динамических средах воздух и азот. В среде инертного газа на ДТГ кривых керогена с примесями пирита было выявлено два пика, которые соответствуют пиролизу самого керогена ($T_{peak1}=434$ °C) и разложению пирита ($T_{peak2}=527$ °C) для скорости нагрева в 10 К/мин. При увеличении скорости нагрева максимумы пиков сдвигаются в область более высоких температур. Для первого пика характерна потеря массы в 25-30 %, что соответствует образованию более легких углеводородов (процесс нефтегенерации). В ходе второго процесса масса образца уменьшается еще на 10-15%. Подтверждением правильности интерпретации термогравиметрических данных является появление на ИК-спектрах в температурном интервале от 320 до 510 °C полос поглощения в области 3100-2800 см⁻¹, соответствующих валентным колебаниям алкильных групп. Эти полосы относятся к углеводородам, образующимся при пиролизе керогена. Также нами был проведен эксперимент по термическому воздействию на пиритную руду в отсутствии керогена. Максимум пика разложения руды приходится на 580 °C. Это показывает, что в смеси кероген и пирит понижают температуры разложения друг друга. В ходе экспериментов в присутствии породы (кальцит) максимумы пиков на ДТГ кривых, соответствующие пиролизу керогена ($T_{peak1}=437$ °C) и разложению пирита ($T_{peak2}=530$ °C), практически не изменились, что говорит об отсутствии эффекта породы на процесс генерации углеводородов. При этом на ДТГ кривых появился дополнительный пик при $T_{peak}=753$ °C, связанный с разложением кальцита. В атмосфере воздуха кривые потери массы существенно меняются, что обусловлено процессами окисления. На ДТГ кривых керогена с примесями пирита был обнаружен один сложный комплексный пик ($T_{peak}=431$ °C) в интервале температур 250 до 600°C, который включает в себя процессы окислительного крекинга керогена и окисление пирита. Потеря массы для этих процессов составляет 70-75 %. В ИК-спектрах соответствующих температурному интервалу 250-600 °C наблюдаются интенсивные полосы выделения углекислого газа (CO₂) (окисление керогена) и диоксида серы (SO₂) (окисление пирита), что подтверждает выводы, сделанные на основе термогравиметрических данных. При термическом анализе чистой пиритной руды в атмосфере воздуха имеется пик с максимумом при $T_{peak}=450$ °C, что соответствует процессу 4FeS₂ + 11O₂ = 2Fe₂O₃ + 8SO₂. На ИК-спектрах наблюдается интенсивная полоса колебаний SO₂, что позволяет судить о корректности приведенного механизма. В отличие от процессов пиролиза, окисление образцов керогена в присутствии породы происходит при более низких температурах ($T_{peak}=418$ °C), чем при ее отсутствии.

На основе полученных термогравиметрических данных нами были определены кинетические параметры пиролиза и окисления керогена с примесями пирита в породе и без нее. Для этого нами использовались методы безмодельной и модельной кинетики. В соответствие с рекомендациями ICTAC для безмодельной кинетики были использованы два метода: метод Озавы-Флинн-Уолла и метод Фридмана. Расчеты велись с применением программного пакета Netzsch Thermokinetics 3.1 по анализу ТГ-кривых. Кинетические расчеты велись методами линейной и нелинейной регрессии. В качестве безмодельных подходов использовались методы Озавы-Флинн-Уолла и Фридмана. Для стадии пиролиза керогена в инертной атмосфере были получены следующие энергии активации: E_a=242±12 кДж/моль (lgK=14.95) для метода Фридмана и E_a=230±10 кДж/моль (lgK=14.15) для метода Озавы-Флинн-Уолла. Хорошее соответствие между кинетическими параметрами, полученными разными методами, подтверждает их достоверность. Нами также был проведен модельный кинетический анализ. Полученные в ходе него результаты соответствуют результатам безмодельных методов: E_a=232.42 кДж/моль, порядок реакции

1.33. Для стадии разложения пирита были получены следующие результаты: $E_a=277\pm13$ кДж/моль ($\lg K=15.82$) для метода Фридмана и $E_a=271\pm15$ кДж/моль ($\lg K=15.31$) для метода Озавы-Флинн-Уолла. Введение породы приводит к уменьшению энергии активации процессов пиролиза керогена. Расчет кинетических параметров в среде воздуха показал хорошее соответствие между двумя методами безмодельной кинетики: $E_a=94\pm7$ кДж/моль ($\lg K=4.40$) для метода Фридмана и $E_a=105\pm6$ кДж/моль ($\lg K=5.29$) для метода Озавы-Флинн-Уолла. Для образца керогена с породой значения энергии активации реакций окисления оказались более высокими: $E_a=145\pm5$ кДж/моль ($\lg K=8.35$) для метода Фридмана и $E_a=144\pm3$ кДж/моль ($\lg K=8.54$) для метода Озавы-Флинн-Уолла.

FIRGIN A.A. THE APPLICATION FEATURES OF TEMPERATURE-MODULATED DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY IN THE STUDY OF PETROLEUM DISPERSE SYSTEMS

¹Frolov I.N., ²Firgin A.A.

¹Russia, Kazan, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of Department of Chemical Technology of Petroleum and Gas Processing KNRTU

²Russia, Kazan, Ph.D. student of Department of Chemical Technology of Petroleum and Gas Processing KNRTU

Analysis of the structural and thermal properties components of petroleum disperse systems on example commercial bitumen conducted by the method of temperature-modulated differential scanning calorimetry (TMDSC). The method allows divide thermodynamic processes such as "order-disorder" and Thermokinetic vitrification processes, providing observation and identification of structural phase transitions, invisible or overlapped on thermograms of normal differential scanning calorimetry (DSC). The analysis of thermal effects of individual fractions of hydrocarbons bitumen can identify these effects in thermograms of petroleum and petroleum products which received by ordinary DSC, providing create of methodical basis of research.

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРНО-МОДУЛИРОВАННОЙ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

¹Фролов И.Н., ²Фиргин А.А.

¹Россия, Казань, к.т.н., доцент каф. ХТПНГ ФГБОУ ВО «КНИТУ», tppm2006@mail.ru

²Россия, Казань, аспирант каф. ХТПНГ ФГБОУ ВО «КНИТУ», alekseifirgin@gmail.com

Анализ структурно-термических свойств компонентов нефтяных дисперсных систем на примере товарного битума проведен методом температурно-модулированной дифференциальной сканирующей калориметрии (ТМДСК). Метод позволяет разделить термодинамические процессы типа «порядок-беспорядок» и термокинетические процессы стеклования, обеспечивая наблюдение и идентификацию структурно-фазовых переходов, невидимых или перекрывающихся на термограммах обычной дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Проведенный анализ термических эффектов отдельных фракций углеводородов битума позволяет идентифицировать эти эффекты на термограммах нефтей и нефтепродуктов, полученных обычной ДСК, обеспечивая формирование методической базы исследования.

Нефти и нефтепродукты (в частности битум) являются сложной смесью углеводородов, компонентный состав которой принято определять в терминах получаемых

хроматографическими методами фракций предельных и ароматических углеводородов, смол и асфальтенов. Первые три фракции, различающиеся по растворимости в органических растворителях, формируют «мальтены». По существующим представлениям нефтяные дисперсные системы формируются дисперсной фазой асфальтенов в дисперсионной среде мальтенов. Потребительские и технологические свойства таких систем определяются реологией, обусловленной структурно-фазовыми превращениями и температурно-временными условиями формирования надмолекулярных структур. Появление метода ТМДСК для исследования полимеров и последующее его применение для изучения структуры нефтяных систем обеспечило новые возможности для исследования их фазового состава и строения. Метод позволяет разделить релаксационные термокинетические процессы стеклования от фазовых термодинамических процессов кристаллизации и плавления.

В представленной работе методом ТМДСК исследован битум товарной марки и его фракции предельных и ароматических углеводородов, смол и асфальтенов. Исследования проводились на калориметре DSC 204F1 Phoenix (фирма Netzsch, Германия). Образцы запрессовывались в алюминиевые тигли. Масса образцов составляла около 18 мг. Скорость продувки аргона 150 мл/мин. Модуляция теплового потока проводилась по синусоиде с периодом 60 с и амплитудой $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$. Скорость нагрева $3^{\circ}\text{C}/\text{мин}$, охлаждения $12\div 15^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Образцы с целью устранения термической предыстории были прогреты до 150°C и выдержаны при этой температуре 10 минут, затем охлажdenы до -85°C , выдержаны 10 минут и снова прогреты по программе эксперимента до 120°C .

Из анализа полученных результатов следует, что ТМДСК кривые для битума не являются простой суммой сигналов обратимых и необратимых потоков для его компонентов. Очевидно, что механизмы протекания структурно-термических процессов в битуме как смеси определенных объемов предельных и ароматических углеводородов, смол и асфальтенов отличаются от таковых для «чистых» компонентов. Тем не менее, закономерности формирования термических эффектов индивидуальных фракций, в соответствующих температурно-временных условиях, позволяют идентифицировать их источники для битума.

Комплексный анализ полученных кривых ТМДСК позволяет сделать вывод, что в формировании перехода стеклования на обратимой кривой битума принимают участие аморфные фракции парафиновых, моно- и бициклоароматических углеводородов. В формировании экзотермы холодной кристаллизации на необратимой кривой и экзотермы плавления на обратимой участвуют способные к кристаллизации фракции предельных и ароматических углеводородов. Способность к кристаллизации этих фракций определяется наличием в структуре их молекул длинных боковых алкановых заместителей преимущественно нормального строения. Смолисто-асфальтеновые фракции аморфны и в условиях проведенного эксперимента не формируют заметных фазовых структур в битуме, обуславливая его аморфную природу, поскольку составляют в сумме почти 52% (вес).

Полученные в работе результаты могут быть использованы для формирования методической базы при исследовании битумов и нефтяных дисперсных систем не только методом модулированной, но и обычной ДСК.

GOSTEVA A.N. THERMAL DECOMPOSITION OF DOUBLE COMPLEX SALTS SOME OF FIRST TRANSITION SERIES METALS

Gosteva A.N., Pechenyuk S.I.

Russian Federation, Apatity, Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials of Kola Science Centre of RAS, pechenyuk@chemistry.kolasc.net.ru

The comparative study of the synthesis, properties and thermolysis of double complex salts (DCS) Cr, Fe, Co, Ni, Cu with N- and O- donor ligands (urea (ur), en, tn) $C_2O_4^{2-}$ and NO_2^- - anions), as well as CN is described. The influence of the ligands character in DCS, thermolysis gas atmosphere (oxidative (air), inert (Ar) and reductive (H_2)) and temperature on the composition and properties of the solid and gaseous products of their decomposition is considered. Thermolysis in air leads to appearance of oxides mixture, in H_2 atmosphere – mixture of metals, solid solutions and intermetallic compounds, in inert atmosphere – the same as in H_2 atmosphere, but content of residual carbon is higher. Gaseous products of thermolysis in all atmospheres are HCN, NH_3 , $HNCO$; in air also CO_2 . Thermolysis products studied by DCS were tested as catalysts in the model reaction of the decomposition of H_2O_2 in aqueous solution.

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ДВОЙНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ ПЕРВОГО ПЕРЕХОДНОГО РЯДА

Гостева А.Н., Печенюк С.И.

Россия, г. Апатиты, Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья И.В. Тананаева Кольского Научного центра РАН, pechenyuk@chemistry.kolasc.net.ru

Описано сравнительное изучение синтеза, свойств и термолиза двойных комплексных соединений (ДКС) Cr, Fe, Co, Ni, Cu с N- и O-донорными лигандами (ur, en, tn, $C_2O_4^{2-}$ и NO_2^- -анионы), а также CN. Рассмотрено влияние природы лигандов в ДКС, газовой среды (окислительной (воздух), инертной (Ar) и восстановительной (H_2)), в которой производится термолиз, и температуры на состав и свойства твердых и газообразных продуктов их разложения. При термолизе на воздухе в твердой фазе образуются смеси оксидов, в H_2 - смеси металлов, твердые растворы и интерметаллиды, в инертной среде продукты такие же, как и в водороде, но с большим содержанием остаточного углерода. При термолизе во всех видах атмосферы газообразными продуктами термолиза являются HCN, NH_3 , $HNCO$; на воздухе также CO_2 . Продукты термолиза изученных ДКС испытаны как катализаторы в модельной реакции разложения H_2O_2 в водном растворе.

Термолиз ДКС позволяет получить биметаллические твердые фазы, например, твердые растворы или сложные оксиды, при значительно более низких температурах, чем это делается иными способами. Получение биметаллических порошков путем термолиза ДКС перспективно для получения функциональных материалов (ФМ), например, катализаторов.

Термическое поведение ДКС зависит от следующих факторов: 1) кристаллическая структура комплексов; 2) природа ц.а.; 3) природа лиганда в катионе и анионе; 4) атмосфера, в которой проводится термолиз; 5) продолжительность нагрева при различных температурах.

Выбор лигандов для синтеза ДКС обусловлен требованиями к чистоте получающихся продуктов и так как простейшие лиганды были ранее широко исследованы, состав лигандов был несколько усложнен, и выбраны следующие лиганды: мочевина (ur), этилендиамин (en), 1,3-диаминопропан (tn), $C_2O_4^{2-}$, NO_2^- и CN⁻-анионы.

Синтезированы 14 индивидуальных ДКС: $[Cr(ur)_6][Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ (I), $[Cr(ur)_6]_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot 18H_2O$ (II), $[Cr(ur)_6][Co(CN)_6] \cdot 3H_2O$ (III), $[Cr(ur)_6][Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ (IV),

$[\text{Cr}(\text{ur})_6][\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (V), $[\text{Cr}(\text{ur})_6][\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ (VI), $[\text{Co}(\text{en})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (VII),
 $[\text{Co}(\text{en})_3]_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ (VIII), $[\text{Cu}(\text{tn})_2]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{KCl}$ (X), $[\text{Cu}(\text{tn})_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (IX),
 $[\text{Ni}_5(\text{tn})_9][\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (XII), $[\text{Cu}(\text{tn})_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (XI),
 $[\text{Ni}(\text{tn})_3][\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (XIII),
 $[\text{Ni}(\text{tn})_2]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (XIV); причем ДКС IV, V, X, XIII, XIV получены впервые. ДКС изучены методами физико-химического анализа: рентгенофазового (РФА), кристаллооптического, элементного и ИК-спектрометрического. Методом рентгеноструктурного анализа определены кристаллические структуры: III, V - триклинная и IV - ромбическая сингония. Из литературы известно, что VII и XI принадлежат к моноклинной, а VIII - к ромбической сингонии. ДКС I-VIII обладают островной структурой, а XI и XII – 3D.

Первоначально для каждого ДКС проводили термический анализ в области температур 20-1000°C в атмосферах воздуха, Ar и N₂, а для ДКС III, IV, IX и XIII также в смеси H₂ (5-7% об.) + He. Определяли области температур, соответствующие основным этапам разложения ДКС. Исходя из данных ТГ по потерям массы, рассчитывали состав остатков от прокаливания. Заканчивая нагрев при температурах, соответствующих окончанию той или иной стадии процесса, исследовали остаток от прокаливания с помощью химического анализа, ИКС и РФА. Для понимания термического поведения ДКС важно знать природу не только твердых, но и газообразных продуктов термического разложения (ГПТР), они были исследованы с помощью химического анализа и ИК- и масс-спектрометрического анализа.

При нагревании всех ДКС во всех видах атмосфер до ~100-160°C наблюдается потеря массы, соответствующая отщеплению внешнесферной воды и сопровождаемая эндотермическим эффектом. На воздухе в области 190-350°C наблюдается одновременное выделение HNCO и/или NH₃ как продуктов деструкции ur и диаминов и HCN как продукта превращения CN⁻ (1,2-2 моль HCN на ион [Fe(CN)₆]³⁻). Затем начинается выделение CO₂ с примесью N₂O и CO как продуктов окисления лигандов, что сопровождается сильным экзотермическим эффектом в области от ~250 до ~550°C. При нагревании до 550-600°C потеря массы обычно прекращается. Конечными твердыми остатками при термолизе на воздухе являются смеси оксидов центральных атомов (ц.а.) – табл. 1.

Процесс термолиза в инертных атмосферах (Ar и N₂) происходит в более широком интервале температур, причем даже при 1000°C потеря массы не всегда заканчивается. В атмосферах Ar и N₂ в области ~190-300°C, как и на воздухе, обнаружено выделение следующих ГПТР: для ДКС I, II и IV это HNCO, NH₃ и HCN или CO₂; для VII, IX и XII это NH₃ и HCN. При повышении температуры от 300 до 600°C наблюдают сильные одновременные максимумы выделения NH₃ и HCN. Выделение HCN достигает 2,2-3 моль HCN/ ион [Fe(CN)₆]³⁻. При прокаливании в Ar ДКС, содержащих цианогруппы (I-III, VII-XIV), удаление углерода в виде CO₂ не происходит, для ДКС IV-VI CO₂ выделяется вследствие разложения лигандов C₂O₄²⁻ и NO₂⁻. При термолизе в Ar для ДКС I-VI и в среде H₂ для ДКС IV-VI наблюдается выделение CO. Конечными твердыми продуктами термолиза в инертных Ar и N₂ являются гетерогенные смеси металлов ц.а., их оксидов и углерода (табл. 1). Эти смеси при >500°C показывают высокое содержание остаточного рентгеноаморфного (РА) углерода – от 7 до 45% 800°C. В инертной атмосфере для циансодержащих ДКС около 600-750°C происходит выделение N₂.

В атмосфере (H₂ + He) кривые ТГ для ДКС III, IV, IX и XIII практически совпадают до ~230°C с кривыми ТГ на воздухе и в Ar, что, как мы понимаем, означает, что стадии реакции разложения в этой области совпадают. Это предположение подтверждается ТГ-МС анализом ГПТР ДКС III и V – в интервале 180-280°C наблюдается одновременное выделение ur, NH₃, HCN и CO₂, как и для остальных ДКС. Конечные твердые продукты термолиза ДКС представлены в табл. 1. Если металлы ц.а. ДКС не образуют твердых

растворов или интерметаллидов, то остатки от прокаливания удерживают углерод, и наоборот. При термолизе всех ДКС в атмосфере водорода качественно определили выделение углеводородов (УВ) как продуктов гидрирования лигантов.

Таблица 1. Твердые продукты термолиза исследованных ДКС

ДКС	воздух	водород	аргон
I	FeCr ₂ O ₄	Fe, Cr ₂ O ₃	FeCr ₂ O ₄ , Fe ₃ O ₄
II	Cr _{1,3} Fe _{0,7} O ₃ , (Fe _{0,6} Cr _{0,4}) ₂ O ₃	Fe, Cr ₂ O ₃	FeCr ₂ O ₄ , Cr ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃
III	Co ₂ CrO ₄ , CoCr ₂ O ₄	Co, Cr ₂ O ₃	Co, Cr ₂ O ₃
IV	Cr _{1,3} Fe _{0,7} O ₃ , (Fe _{0,6} Cr _{0,4}) ₂ O ₃	Fe, FeCr ₂ O ₄	FeCr ₂ O ₄
V	CoCr ₂ O ₄ , (Cr ₂ O ₃ ·CoO)	Co, Cr ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃ , Co
VI	Co ₂ CrO ₄ , CoCr ₂ O ₄	Co, Cr ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃ , CoCr ₂ O ₃
VII	CoO, CoFe ₂ O ₄	CoFe	Co ₇ Fe ₃ , Fe _{15,1} C, CoFe ₂ O ₃
VIII	CoO, CoFe ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃	CoFe	CoFe, CoFe ₂ O ₃ , γ-Fe ₂ O ₃
IX	CuO, Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , CuFe ₂ O ₄	Cu, Fe, Fe _{15,1} C, Fe ₃ O ₄	Cu, Fe _{15,1} C, Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃
X	CuO, Fe ₃ O ₄ , KCl, Cu _{0,32} Fe _{2,68} O ₄ , KFe ₁₁ O ₇	Cu, Fe ₅ C ₂ , Fe _{15,1} C, KCl	Cu, Fe, Fe _{15,1} C, Cu ₂ O, Fe ₃ O ₄ , KCl
XI	CuO, FeO, CuFe ₂ O ₄	Cu, Fe, Fe _{15,1} C, CuFe ₂ O ₄ , Fe ₃ O ₄	Cu, Fe _{15,1} C, Fe ₃ O ₄
XII	NiO, Fe ₃ O ₄ , NiFe ₂ O ₄	Ni ₃ Fe	Ni ₃ Fe, NiFe ₂ O ₄ , NiO, Fe ₃ O ₄
XIII	NiO, Fe ₃ O ₄ , NiFe ₂ O ₄	Ni ₃ Fe	Ni ₃ Fe, NiFe ₂ O ₄ , NiO, Fe ₃ O ₄
XIV	Ni ₃ Fe, NiFe ₂ O ₄	Ni, Ni ₃ Fe	Ni ₃ Fe, NiFe ₂ O ₄ , NiO, Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄

Во всех видах атмосферы в области ~150-300°C наблюдается выделение некоторого количества лигандов катиона в неизмененном виде (ur, tn, en) и продуктов их деструкции, например, HNCO и/или NH₃, в случае tn-содержащих ДКС для атмосфер воздуха и Ar зафиксирован NH₂C₃H₅.

Термолиз ДКС VI практически не зависит от природы атмосферы термолиза из-за происходящей при нагревании бурной внутрисферной окислительно-восстановительной реакции между лигандами: ur (восстановитель) и NO₂⁻ (окислитель). Это соединение обладает наименьшей термической устойчивостью и заканчивает разлагаться уже при 300°C. Во всех атмосферах ГПТР одинаковы: CO₂, CO, HN₃, небольшое количество оксидов азота и вода, соотношение которых почти постоянно: CO₂:CO:NH₃≈3:1:1.

Твердые продукты термолиза предполагается в дальнейшем использовать в качестве катализаторов, поэтому каталитические свойства полученных продуктов были исследованы с помощью одной из общепринятых модельных каталитических реакций - реакции разложения H₂O₂ в водном растворе. Наиболее активные образцы получены при нагревании ДКС в H₂ и Ar при 300-500°C. Все эти образцы содержали металлические фазы и РА углерод. Реакция протекает по уравнению скорости первого порядка; это имеет место для всех исследованных образцов. Скорость реакции разложения H₂O₂ сильно зависит от температуры, энергии активации составляют 40-70 кДж/моль. Величины констант скорости этой реакции при 25°C достигают 1.1·10⁻² л/г·с для продукта термолиза VIII (400°C, H₂), 2.5·10⁻³ л/г·с для продуктов термолиза VI (400°C, H₂) и III (620°C, Ar), что значительно превышает соответствующие характеристики описанных в литературе катализаторов.

На основании проведенных исследований можно вывести следующие закономерности, наблюдающиеся для всех ДКС во всех видах атмосфер.

При нагревании ДКС сначала происходит удаление кристаллизационной воды, сопровождающееся эндотермическим эффектом. Так как выделение HNCO и/или NH₃ и HCN для всех видов атмосфер начинается одновременно, следовательно, разрушение комплексного катиона и аниона также начинается одновременно. Координированные лиганды катиона частично удаляются в малоизмененном виде, частично – в виде продуктов деструкции - HNCO и/или NH₃ в случае ur и диаминов, соответственно. Цианогруппы частично (не более половины) удаляются в виде HCN. Часть азота в виде N₂ выделяется и из ur, и из CN⁻. При термолизе всех ДКС выделяется NH₃. Если лигандом аниона является C₂O₄²⁻, то в числе ГПТР всегда присутствуют CO и CO₂.

Поведение оставшихся цианогрупп зависит от атмосферы термолиза. На воздухе они окисляются до CO и CO₂, в инертной среде разлагаются на РА углерод и N₂, в H₂ с образованием N₂ и, возможно, УВ.

Сравнение термического поведения ДКС различных структурных типов показывает, что ДКС островной структуры (**I**, **III-VI**, **VII**) более термически устойчивы, чем ДКС 1, 2 и 3D-структуры (**IX**, **XI**, **XII**, **XIII**). То есть, наличие сложного каркаса, созданного мостиковыми связями, понижает термическую устойчивость ДКС. ДКС с каркасной структурой разрушает даже слабое нагревание.

Определено, что в атмосфере воздуха могут быть получены чистые бинарные оксиды, в атмосфере H₂ – твердые растворы, интерметалиды или смеси металлов. В случае инертной среды в состав твердых остатков от прокаливания входят многочисленные и разнообразные продукты (металлы, твердые растворы, карбиды, большое количество свободного углерода), соотношение которых непостоянно, следовательно, инертная среда не подходит для получения однородных биметаллических материалов.

На основании проведенных исследований процесс термического разложения ДКС [M¹L₆]_x[M²X₆]_y·nH₂O (L = ur, tn, en, X = CN⁻, ½ C₂O₄²⁻, NO₂⁻) можно представить следующим образом, по мере повышения температуры.

1. Обезвоживание ДКС с разрывом водородных связей
2. Разрушение кристаллической структуры ДКС с одновременным распадом катиона и аниона
3. Лиганды L в результате распада катионной части ДКС в свободном виде равномерно распределяются в массе остатка и частично выделяются в газовую фазу в свободном виде, частично подвергаются деструкции
4. Анионная часть ДКС разлагается так, что остаются цианиды или оксалаты M², которые затем распадаются либо на N₂ и углерод (цианиды), либо с выделением CO₂ и CO (оксалаты), отдавая часть кислорода ц.а. Эти продукты остаются в системе, если отсутствует возможность реакции между L и X, как в ДКС **VI**, и если газовая среда не содержит реагента (инертная среда), способного взаимодействовать с ними и ц.а.
5. Если в атмосфере есть такой реагент (O₂ или H₂), продукты термолиза и ц.а. продолжают реагировать с ним до образования устойчивых соединений (оксидов или металлов).

Пока внутренняя сфера катионов и анионов ДКС не вполне разрушена, природа газовой атмосферы не влияет на ход термолиза. Следовательно, фактор первостепенной важности – это температура, а атмосфера – второстепенный. Различия в ходе термолиза в зависимости от атмосферы – это результат взаимодействия с атмосферой уже не ДКС, а продуктов его разложения, состав и соотношение которых зависит от первоначального состава ДКС, поэтому для получения ФМ необходимо ориентироваться на первоначальный состав, но исследовать весь ход термолиза до установления постоянной массы остатка.

Результаты вышеописанного исследования термического разложения ДКС ряда металлов I переходного ряда с аминолигандами в катионе (*en*, *tn*) и цианолигандами в анионе показывает, что эти ДКС могут быть использованы как прекурсоры для получения биметаллических ФМ, например, катализаторов.

KAYL N.L. THE THERMAL ANALYSIS OF NH₃BH₃-BASED HYDROGEN-GENERATING MATERIALS

Kayl N.L.^{1,2}, Komova O.V.¹, Netskina O.V.¹, Odegova G.V.¹, Simagina V.I.¹

¹Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia, kayl@catalysis.ru

²Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia

In this work, decomposition of ammonia borane (NH₃BH₃) in contact with different modifying agents was investigated by thermal analysis. It was shown that the reactivity of hydrogen-generating system and hydrogen mobility were changed under the action of both chemical modifiers and thermal conductivity of medium. This study together with the data of hydrogen evolution kinetics and IR spectroscopy revealed the factors which led to reduction in dehydrogenation temperature of NH₃BH₃ and to increase of H₂ yield.

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ВОДОРОДГЕНЕРИРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ NH₃BH₃

Кайль Н.Л.^{1,2}, Комова О.В.¹, Нецкина О.В.¹, Одегова Г.В.¹, Симагина В.И.¹

¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск, Россия,

kayl@catalysis.ru

²Новосибирский Государственный Университет, г. Новосибирск, Россия

В работе проведено исследование процесса разложения аммин-борана (NH₃BH₃) методом термического анализа при его контакте с различными модифицирующими агентами. Установлено, что как под действием химических модификаторов, так и под влиянием теплопроводящих свойств водородогенерирующих материалов реакционная способность системы и подвижность водорода изменяется. Проведенное исследование совместно с результатами измерения кинетики выделения водорода и ИК спектроскопии позволило установить факторы, позволяющие снизить температуру дегидрирования аммин-борана и увеличить выход водорода.

На сегодняшний день все острее встает вопрос поиска альтернативных источников энергии и видов топлива, что связано с увеличением потребления энергии и требованиями экологической безопасности. Решением данной проблемы может выступать водородная энергетика, поскольку H₂ является лидером по количеству энергии, приходящейся на единицу массы. Кроме того, при окислении водорода в топливных элементах единственным продуктом является вода, что позволяет решить экологические задачи зеленой химии. Известно, что разработка компактной системы хранения и генерации H₂ в настоящий момент является приоритетным направлением исследований, где важную роль играют неорганические гидриды. Эти соединения являются лидерами по массовому содержанию H₂, среди которых аммин-боран (NH₃BH₃, АБ) является наиболее перспективным, поскольку содержит 19,6 мас. % H₂, стабилен при стандартных условиях и способен выделять H₂ при сравнительно низкой температуре внешнего нагрева.

Как известно, кристаллическая структура NH₃BH₃ стабилизирована диводородными NH^{δ+}-BH^{δ-} связями. Плавление гидрида и дестабилизация этих связей в районе 100°C

приводит, на первом этапе, к изомеризации NH_3BH_3 в $[\text{BH}_2(\text{NH}_3)_2]\text{BH}_4$ (диаммиакат дигорана, ДАДБ), который и инициирует процесс отщепления первого эквивалента водорода с образованием полимерного продукта $[\text{NH}_2\text{BH}_2]_n$ – полиаминогорана (ПАБ). Отщепление второго эквивалента водорода и образование $[\text{NHBH}]_n$ осуществляется при более высокой температуре – в районе 150°C, для выделения третьего эквивалента водорода требуется очень высокие температуры (>500°C) [1]. Выше 120°C генерация водорода осложняется образованием побочных токсичных газовых продуктов (дигоран, боразин и др.). Именно поэтому одной из важных задач по разработке систем хранения и генерации водорода на основе АБ является снижение температуры дегидрирования АБ (<90°C) при обеспечении высоких показателей выхода водорода (не менее 5,5 мас.% относительно массы разрабатываемого водородогенерирующего материала).

В данной работе методом термического анализа (до 300°C) в атмосфере гелия изучено разложение АБ в составе различных композиционных материалов с целью создания нового поколения водородогенерирующих материалов, характеристики которых будут удовлетворять вышеуказанным требованиям. Полученные результаты сопоставлены с данными кинетических исследований выделения водорода и данными ИК спектроскопии о состоянии гидрида в изучаемых водородогенерирующих материалах и образующихся продуктов разложения.

Исследование показало, что одним из перспективных способов увеличения подвижности водорода и снижения температуры разложения АБ является воздействие на его структуру различными химическими модификаторами. Из рис.1 видно, что модифицирование АБ этилендиамином (образец NH_3BH_3 -ЭДА, приготовлен из раствора) позволило сдвинуть температуры плавления и начала газогенерации в область низких температур. При этом методами ИК и ^{11}B , ^{13}C ЯМР спектроскопии было подтверждено изменение структуры, как АБ, так и ЭДА при их объединении в составе одного соединения. Аналогичная зависимость получена при использовании в качестве модификаторов хлоридов металлов и аммония.

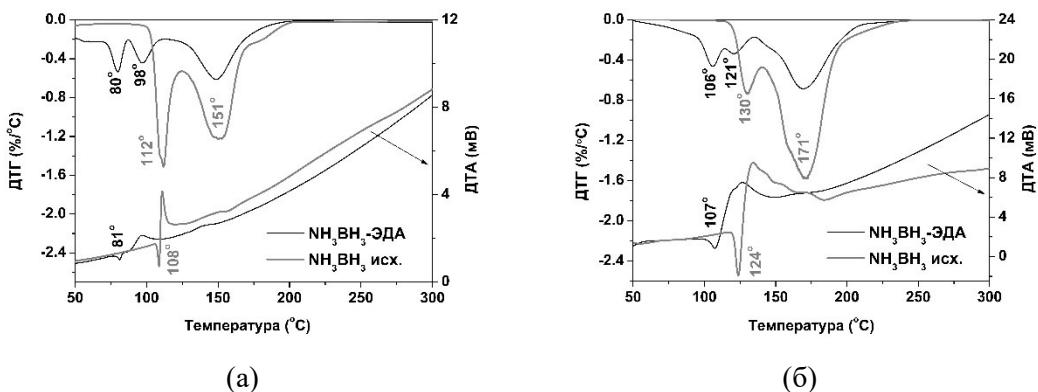


Рис.1. Кривые ДТГ и ДТА для исходного NH_3BH_3 и NH_3BH_3 -ЭДА (а) при $\beta = 1^\circ\text{C}/\text{мин}$ и (б) при $\beta = 10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Не, 5 мг.

Другим способом изменения реакционной способности АБ является приготовление композиционных материалов на основе кислородсодержащих неорганических носителей (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , HY , MgO и др.) (рис.2). При контакте АБ с поверхностью носителя также наблюдается изменение структуры АБ, что подтверждено сдвигом в ИК спектрах основных полос поглощения в высокочастотную область. Полагаем, что именно

биполярность диводородных связей $\text{NH}^{\delta+}-\delta\text{BH}$ в кристаллической структуре АБ позволяет дестабилизировать ее под действием поверхностных функциональных групп различной кислотности. Это, по-видимому, в дальнейшем приводит к облегчению процесса изомеризации АБ в ДАДБ с последующим образованием полiamиноборана ($[\text{NH}_2\text{BH}_2]_n$, ПАБ) и выделением первого эквивалента водорода. Анализ степени разрушения гидрида в составе таких композиций на стадии их приготовления и хранения позволил выявить перспективность диоксида титана. Его использование позволяет не только снизить температуру разложения АБ, но и обеспечить высокую степень стабильности гидрида в составе композиции (рис.2б). При этом управляемая генерация водорода осуществляется уже при 80°C , температуре, при которой исходный АБ не разлагается. Более подробно результаты представлены в наших работах [2-4].

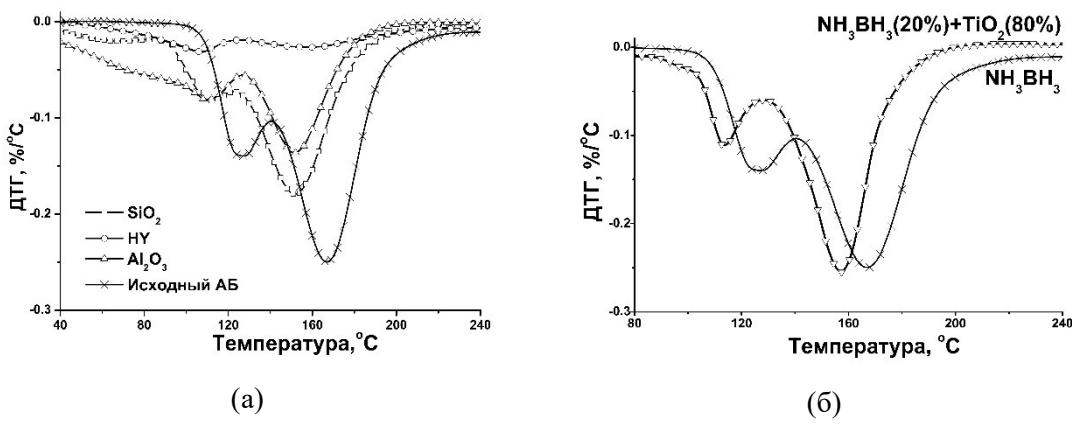


Рис.2. Кривые ДТГ для смесевых композиций «АБ + носитель». Содержание АБ - 20 мас. %. Скорость нагрева - $10^\circ\text{C}/\text{мин}$, Не, 20 мг.

Анализ продуктов разложения АБ в композициях с кислородсодержащими носителями методом ИК спектроскопии выявил образование, помимо $[\text{NH}_2\text{BH}_2]_n$, соединений, содержащих бор и кислород, что связано с взаимодействием части амминборана с поверхностными функциональными группами носителя. Был проведен отдельный цикл работ по изучению влияния кислородсодержащих соединений бора на термолиз АБ. Установлено, что модифицирование NH_3BH_3 борной кислотой позволило уже при 90°C получить систему генерации водорода с гравиметрической плотностью по водороду - 8,4 мас.%, в то время как для исходного АБ эта величина составляет 5,2 мас.%.

Также, показано, что с увеличением чистоты исходного АБ, которая достигается его перекристаллизацией для удаления примесей гидролиза NH_3BH_3 и NaBH_4 (реагент синтеза АБ), разложение АБ сдвигается в высокотемпературную область, увеличивается длительность инкубационного периода. Используя уравнение Киссинджера, для первой стадии дегидрирования АБ проведен расчет значений эффективных энергий активации. Так, снижение чистоты АБ с 86 до 79% привело к уменьшению энергии активации с 180 ± 10 до 164 ± 6 кДж/моль. Эти данные согласуются со значениями, представленными в литературе (130 - 190 кДж/моль) [5], и помогают объяснить широкий диапазон регистрируемых значений E_a .

Согласно проведенным исследованиям, теплоемкость среды, в которой происходит разложение АБ, влияет на процесс его дегидрирования, поскольку этот процесс является слабоэкзотермическим ($\Delta H = -21$ кДж/моль для первой стадии). Получен интересный результат - контакт АБ с частицами полиэтилена увеличивает показатели скорости

выделения и выхода водорода, в отличие от проводящих материалов (Cu, Al, кварц). Для первой стадии дегидрирования АБ изучена кинетика методом Киссинжера. Показано, что величина энергии активации меняется, но не столь значительно, и для композиции АБ-ПЭ составляет 171 ± 10 кДж/моль.

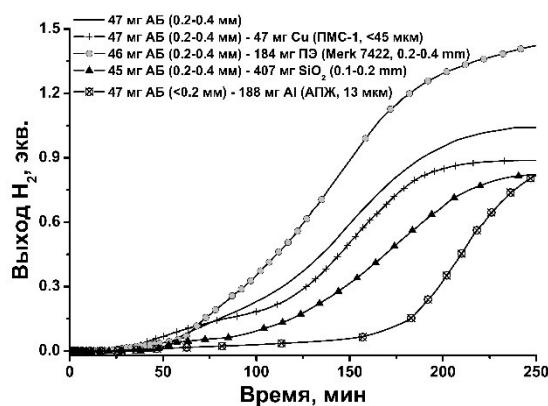


Рис.3. Выделение водорода из физических смесей АБ с различными модификаторами при температуре внешнего нагрева 90°C.

Таким образом, изучен процесс разложения АБ в составе различных материалов методом термического анализа параллельно со спектральными и кинетическими методами исследования, позволившими выявить изменения в состоянии гидрида и идентифицировать продукты его превращения. Выявлены факторы, приводящие к увеличению его реакционной способности: дестабилизация структуры АБ посредством химического модифицирования и увеличения теплоемкости среды.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда РФФИ (проект № 15-08-04257-а).

- [1] C. Frueh, R. Kellett, C. Mallory, T. Molter, W.S. Willis, C. King'ondu, S.L. Suib. *Pyrolytic decomposition of ammonia borane to boron nitride*. Inorg. Chem. 50 (2011) 783.
- [2] O.V. Komova, V.I. Simagina, N.L. Kayl, G.V. Odegova, O.V. Netskina, Y.A. Chesarov, A.M. Ozerova. *Improved low-temperature hydrogen generation from NH₃BH₃ and TiO₂ composites pretreated with water*. Int. J. Hydrogen Energy 38 (2013) 6442.
- [3] Н.Л. Кайль, О.В. Комова, О.В. Нецкина, Г.В. Одегова, А.М. Озерова, В.И. Симагина. Влияние TiO₂ на эффективность низкотемпературной генерации H₂ из твердофазных композиций на основе NH₃BH₃. Химия в интересах устойчивого развития 22 (2014) 603.
- [4] О.В. Комова, В.И. Симагина, Г.В. Одегова, Ю.А. Чесалов, О.В. Нецкина, А.М. Озерова. *Низкотемпературное разложение аммин-борана в присутствии диоксида титана*. Неорг. матер. 47 (2011) 1211.
- [5] A.C. Gangal, P. Sharma. *Kinetic Analysis and modeling of thermal Decomposition of Ammonia Borane*. 45 (2013) 452.

**MAKEENKO A. THE STUDY OF PHASE TRANSITIONS IN THE PROCESS OF
SYNTHESIS OF COMPLEX OXIDE WITH GARNET STRUCTURE Y₃Al₅O₁₂ FROM
AQUEOUS SOLUTION OF NITRATES OF YTTRIUM AND ALUMINUM**

A. Makeenko, T. Larionova, O. Klimova, V. Galkin, O. Tolochko

The possibility of applying the method of spray drying for the production of powders of complex oxides is shown. The processes occurring during synthesis and during heat treatment of the powder are studied.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ПРОЦЕССЕ СИНТЕЗА СЛОЖНОГО
ОКСИДА СО СТРУКТУРОЙ ГРАНАТА Y₃Al₅O₁₂ ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА
НИТРАТОВ ИТТРИЯ И АЛЮМИНИЯ**

А.В. Макеенко, Т.В. Ларионова, О.Г. Климова, В.В. Галкин, О.В. Толочко
Россия, Санкт-Петербург, СПбПУ Петра Великого, amakeenko@list.ru

Показана возможность применения метода распылительной сушки для получения порошков сложных оксидов. Исследованы процессы, проходящие во время синтеза и при термической обработке порошка.

Соединения со структурой граната с общей формулой R₃Me₅O₁₂ применяются в промышленной и медицинской томографии, изготовлении активного тела лазеров, радиометрии [1,2,3]. Метод распылительной сушки растворов позволяет получать тонкодисперсные порошки высокой чистоты с производительностью до 500 г/час, что делает его перспективным методом синтеза для подобных материалов.

В работе рассмотрена возможность применения метода распылительной сушки для получения порошков со структурой граната на примере системы (Gd,Y)₃Al₅O₁₂:Ce. Исходя из стехиометрического соотношения элементов в композиции был приготовлен 5% водный раствор нитратов алюминия, иттрия, гадолиния и церия. В качестве ПАВ в раствор добавляли этиленгликоль и лимонную кислоту в соотношении 2:1 в количестве 3г на 100мл воды. Приготовленный раствор подавался через распылительное сопло установки Buchi Spray DryerB-290 в сушильную камеру, где смешивался с потоком горячего воздуха; при этом происходило образование сухого оксидно-солевого продукта, который скапливался в коллекторе установки. После синтеза полученный порошок подвергался термообработке в воздушной атмосфере в интервале температур 300-1150°C.

Синтезированные порошки были исследованы методами термогравиметрического (ТГА) и дифференциально-термического анализа (ДТА), фазовый состав исследован методом рентгенофазового анализа (РФА), проведены измерения спектров люминесценции в геометрии «на отражение» при непрерывном рентгеновском (40 кВ, 10 мА) возбуждении.

ТГА и ДТА кривые, полученные при нагревании синтезированного порошка, представлены на рисунке 1, а. В процессе нагрева потеря массы происходила в несколько этапов в связи с испарением остаточной влаги, кристаллизационной воды, разложением нитратов, выгоранием органических ПАВ и пр. и составляла в общей сложности около 80% от первоначальной массы. ДТА кривая представляет собой суперпозицию нескольких экзо- и эндотермических максимумов. При нагреве до температуры 150°C происходит резкий экзотермический процесс, связанный с самой значительной потерей массы пробы более 70%. Далее в интервале 350-500°C наблюдается несколько экзоэффектов, сопровождающихся небольшой потерей массы.

Из-за малой массы оставшейся пробы высокотемпературные ТГА и ДТА эффекты выражены крайне незначительно. Поэтому для исследования высокотемпературных процессов был проведен отжиг синтезированного порошка в воздушной среде при температуре 600°C в течение 1 часа, после чего оставшийся продукт был подвергнут повторному термическому анализу. Полученные ТГА и ДТА кривые приведены на рисунке 1, б. На ДТА кривых предварительно отожженных порошков в температурном интервале 800-1150°C отмечается несколько экзотермических пиков, некоторые сопровождаются незначительной потерей массы (не более 3%).

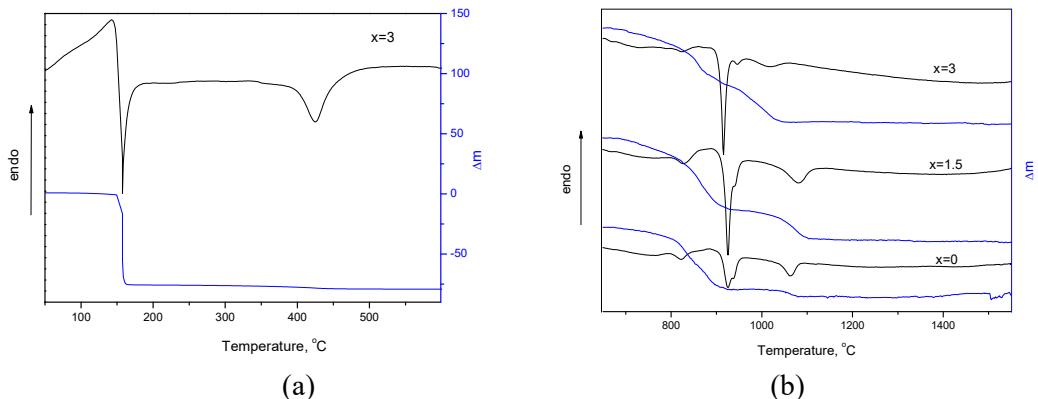


Рис. 1. ДТА и ТГА кривые, полученные при нагревании порошка $(Y_xGd_{(3-x)})_3Al_5O_{12}$ непосредственно после синтеза (а) и после предварительного отжига при $T=600^{\circ}\text{C}$ 1ч (б)

Все синтезированные порошки, в исходном состоянии и отожженные до температур, не превышающих 900°C, являются рентгеноаморфными. Рентгенофазовый анализ образцов, отожженных при разных температурах, показал, что образование стабильной кристаллической структуры проходит в несколько стадий. Процессу кристаллизации соответствует двойной экзотермический максимум, наблюдаемый на ДТА кривых в интервале 900-970°C, этот эффект не сопровождается изменением массы, являясь следствием только структурных перестроек. Процессу образования однофазной структуры граната соответствует наиболее высокотемпературный экзотермический пик на ДТА кривых при температурах 970-1015°C, который сопровождается небольшой потерей массы. Результаты РСА порошков, отожженных при разных температурах, приведены на рису. 2.

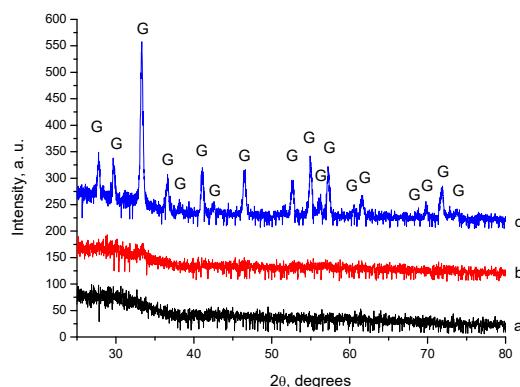


Рис. 2. Результаты РСА образца $Y_3Al_5O_{12}$, $T=500^{\circ}\text{C}$ (а), $T=800^{\circ}\text{C}$ (б), $T=1050^{\circ}\text{C}$ (с) в течении часа

В результате проведенного исследования показана возможность получения субмикронных порошков сложных оксидов методом распылительной сушки водных растворов нитратов. Проведен анализ фазовых переходов, проходящих во время синтеза порошка.

1. GuoX., SakuraiK. Formation of yttriumaluminum perovskite and garnet by mechanikal solid-state reaction // Jpn. J. Apl. Phys., 2000, V.39, №3, pp. 1230-1234.
2. M. Globus, B. Grinyov. Inorganic scintillators for modern and traditional applications, Kharkiv, 2005, p. 583 .
3. Kanai T., Satoh M., Miura I. Characteristics of a Nonstoichiometric $Gd_{3+\delta}(Al,Ga)_5\delta O_{12}$:Ce Garnet Scintillator // J. Am. Ceram. Soc., 2008, Vol. 91, №2, pp. 456-462.

MEDYANKINA I.S. INVESTIGATION OF FLUORINATION REACTIONS OF TECHNOGENIC WASTES BY METHODS OF DTA, XRD, IR SPECTROSCOPY

Medyankina I.S., Pasechnik L.A.

Russia, Ekaterinburg, Institute of Solid State Chemistry UB RAS, lysira90@mail.ru

Data on the fluorination process of varying composition red mud and tailings of wet magnetic separation of titanium magnetite ores by ammonium hydrogen fluoride were obtained. On the basis of DTA optimal processing conditions of raw materials sintering with NH_4HF_2 were found. The phase, structural and morphological features of the intermediates and final products of the reactions were studied. Obtaining of nanosized SiO_2 with the least amount of impurities is the aim of the research.

ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ ФТОРИРОВАНИЯ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ МЕТОДАМИ ДТА, РФА, ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

Медянкина И.С., Пасечник Л.А.

Россия, Екатеринбург, ИХТТ УрО РАН, lysira90@mail.ru

Получены данные о протекании процесса фторирования красного шлама различного состава и отходов обогащения титаномагнетитовых руд (хвосты мокрой магнитной сепарации) гидрофторидом аммония. На основе ДТА выявлены оптимальные условия переработки данного сырья спеканием с NH_4HF_2 . Изучены фазовые, структурные и морфологические особенности промежуточных и конечных продуктов реакций. Получение наноразмерного SiO_2 с наименьшим количеством примесей является основной целью проводимых исследований.

Решение проблемы утилизации техногенных отходов связано не столько с захоронением или рекультивацией, сколько с необходимостью создания технологии их переработки с целью получения ценных и перспективных материалов. В настоящее время нами проводятся исследования процесса фторирования гидрофторидом аммония (NH_4HF_2) основного отхода глиноземного производства – красного шлама (КШ), хвостов мокрой магнитной сепарации (ХММС) и их основных компонентов при температурах до 500°C с получением фторидов в нелетучем остатке и выделением в виде отдельного продукта – аморфного кремнезема.

В ходе работы была поставлена задача – определить какие факторы (температура, размер частиц, избыток фторирующего реагента) влияют на протекание процесса и образование продуктов различных реакций фторирования.

Для детального изучения взаимодействия гидрофторида аммония с техногенными отходами также использовались оксиды Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , TiO_2 , SiO_2 , а также трехкальциевый гидроалюминат $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Исходные образцы, промежуточные фазы и продукты реакций исследовали методами дифференциально-термического (ДТА) и термогравиметрического (ТГА) анализа на приборе Термоскан-2 (ООО «Аналитприбор») в никелевом тигле на воздухе со скоростью 5 град/мин, масса навесок исходных смесей составляла 0,2-0,5 г, инфракрасной (ИК) спектроскопии с помощью ИК-Фурье спектрометра Spectrum One, Perkin Elmer (в области 400-4000 cm^{-1}), рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновском дифрактометре Stadi-P, Stoe ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, интервал углов $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$, шаг съемки $0,03^\circ$, время на точку 2 сек., библиотека порошковых дифрактограмм PDF-2, ICDD, USA, Release 2012).

Взаимодействие гидрофторида аммония с основными компонентами КШ и ХММС возможно в соответствии с реакциями [1-3]:

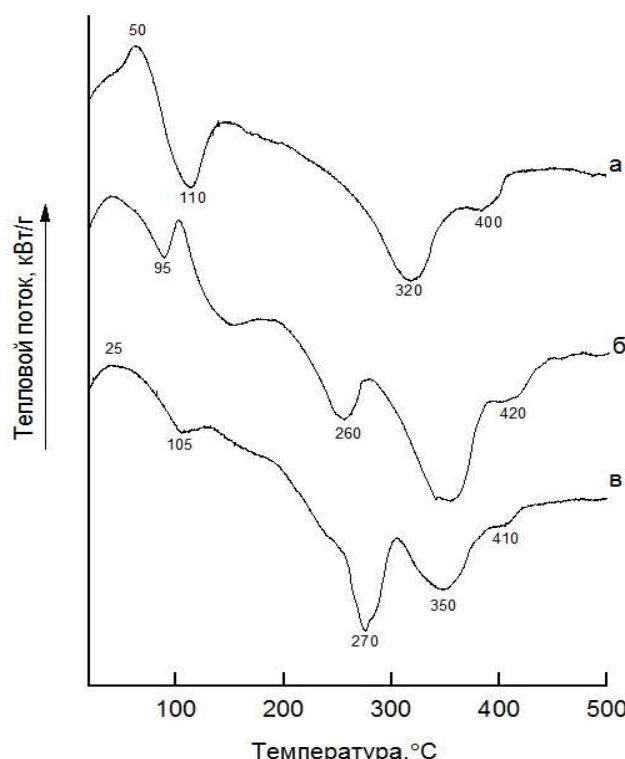
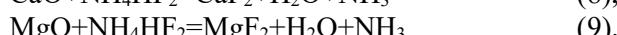
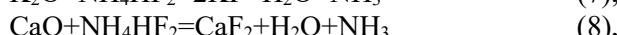
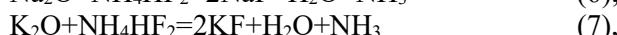
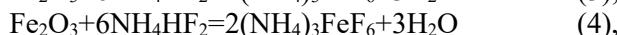
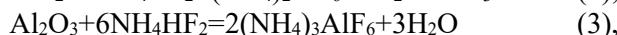
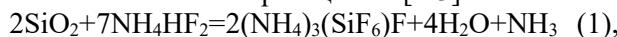


Рисунок 1. Дифференциальные термические кривые процесса фторирования красного шлама гидрофторидом аммония при различных массовых соотношениях: а – 1:1, б – 1:2, в – 1:3.

Согласно данным ТГА (рис. 1) и РФА взаимодействия NH_4HF_2 со шламом было выявлено, что дегидратация и образование комплексных фторометаллатов аммония ($(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{TiF}_6$), в частности гексафторферратаммония ($(\text{NH}_4)_3\text{FeF}_6$, как основного компонента КШ и простых фторидов (CaF_2 , NaF и др.) начинается при комнатной температуре и продолжается до $\sim 200^\circ\text{C}$. Эндоэффекты в диапазоне температур от 90 до 170°C связаны также и с дегидратацией проб. Кальцийсодержащие соединения (CaCO_3 и др.) реагируют с образованием CaF_2 при температуре $\leq 130^\circ\text{C}$. С уменьшением количества NH_4HF_2 , процесс взаимодействия компонентов с плавящимся реагентом происходит менее активно. При исследовании реакций фторирования в условиях изотермического отжига термическое разложение гексафторометаллатов аммония происходит через образование тетрафторометаллатов аммония (NH_4AlF_4 , NH_4FeF_4) при 200 - 300°C . На термограммах рис. 1б, 1в видно, что данный процесс идёт одновременно с плавлением NH_4HF_2 , выделяются пары воды и газообразного аммиака. При недостатке фторирующего агента (рис. 1а) процесс разложения комплексных фторометаллатов затягивается до 320 - 350°C , и в итоге остается большое количество непрореагировавших компонентов. В то время в этом же диапазоне температур в смесях с большим содержанием NH_4HF_2 наблюдается практически полное разложение комплексных фторидов до простых фторидов различных модификаций (в случае железа образуется FeOF), которое заканчивается около 400°C стабилизацией фазового состава. По результатам расчетов, подтвержденных экспериментальным путем, оптимальное массовое соотношение NH_4HF_2 :КШ составляет 3,5:1.

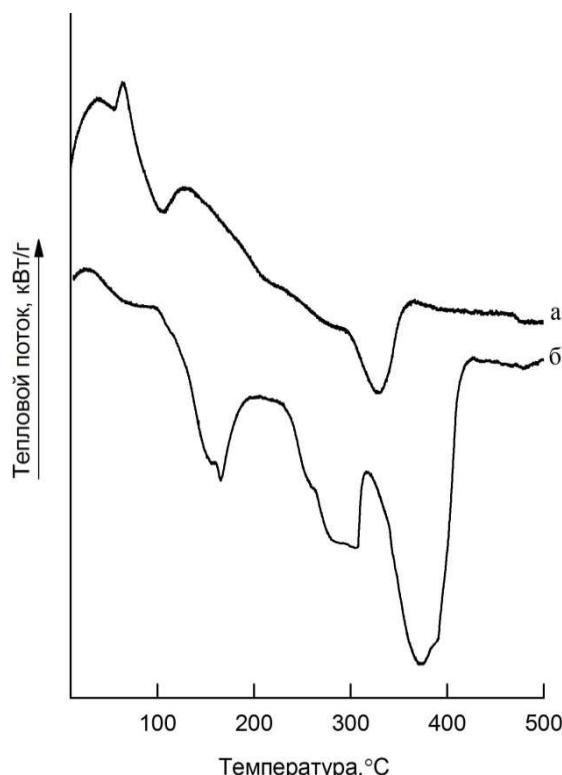


Рисунок 2. Дифференциально-термические кривые процесса фторирования гидрофторидом аммония: а – ХММС, б – $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Как известно, основным компонентом ХММС является пироксен с содержанием SiO_2 около 50%, в связи с этим для сравнения были взяты дифференциально-термические

кривые фторирования техногенного отхода и кремнезема (рисунок 2). Следует отметить, что образование комплексных соединений $((\text{NH}_4)_3(\text{SiF}_6)\text{F}$, $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{AlF}_6$, $(\text{NH}_4)_2\text{FeF}_6$) и простых фторидов NaF , CaF_2 , MgF_2 при взаимодействии компонентов из состава ХММС начинается уже в процессе растирания смеси при комнатной температуре. В тоже время, происходит плавление NH_4HF_2 с последующим удалением аммиака и воды по реакциям (1-9), характеризующееся эндоэффектом с максимумом при 110°C . Эндоэффект при 270°C на кривой (2б) связан с разложением $(\text{NH}_4)_3\text{SiF}_7$ и гидрофторида аммония. На кривой (2а) этот эффект отсутствует, так как фторирующий агент был полностью израсходован в ходе реакций комплексообразования. Сублимация $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ в обоих случаев происходит при температурах $320 - 380^\circ\text{C}$.

По данным ДТА можно сделать вывод о том, что фторированию подвергается как КШ, так и ХММС. Реакции образования комплексных соединений идут с выделением тепла. В сложных минеральных соединениях эффекты разложения и образования веществ накладываются друг на друга.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программы Президиума Уральского отделения РАН, проект № 15-11-3-20.

1. Борисов В. А., Дьяченко А. Н., Кантаев А. С. // Изв. Томского политехн. университета. 2010. № 3. Т. 317. С. 73-76.
2. Римкевич В. С., Сорокин А. П., Гиренко И. В. // Цветная металлургия. 2014. №3. С.137-147.
3. Римкевич В. С., Пушкин А. А., Гиренко И. В. Фторидный метод получения наночастиц аморфного кремнезема из кремнеземсодержащего сырья // Фундаментальные исследования. 2015. № 4. С. 6065–6060.

ORLOVA M.P. THE EFFECT OF ALUMINUM POWDERS DISPERSION ON THEIR OXIDATION AND KINETIC CHARACTERISTICS

M.P. Orlova, T.I. Gorbenko, S.A. Volkov

The Russian Federation, Tomsk, National Research Tomsk State University (TSU), maria-orlova-93@mail.ru

Micro-sized aluminum powder ASD-4 and nano-powder Alex have been studied by differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis. Alex powder is widely used in different branches of industries. The activation energy and pre-exponential factor have been calculated.

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ ПОРОШКОВ АЛЮМИНИЯ НА ОКИСЛЕНИЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

М.П. Орлова, Т.И. Горбенко, С.А. Волков

Российская Федерация, Томск, Национальный исследовательский Томский государственный университет (ТГУ), maria-orlova-93@mail.ru

Методом дифференциально-сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа исследован микроразмерный порошок алюминия марки АСД-4 и нанодисперсный порошок Alex. Порошок Alex активно используется в различных отраслях промышленности. Проведены расчеты энергии активации и предэкспоненциального множителя.

В течение последних десятилетий постоянно расширяется использование порошкообразных металлов, с помощью которых можно улучшать энергетические и эксплуатационные характеристики двигательных установок, а также разрабатывать технологические процессы высокого уровня, например, 3D печать деталей из различных материалов. Возрастает интерес к использованию наноразмерных порошков металлов в медицине, космической промышленности, машиностроении, строительстве и других отраслях.

Анализ литературных данных показал, что результаты разных авторов по кинетическим характеристикам окисления металлических порошков различаются. Можно предположить, что это связано с разными методами получения порошков алюминия, условиями хранения, содержанием примесей в них, влиянием дисперсности алюминия на закономерности окисления порошка.

Несмотря на широкий спектр исследований кинетики, и механизмов окисления порошков алюминия, актуальность изучения влияния дисперсности порошков алюминия наноразмерного диапазона на окисление и кинетические характеристики сохраняется.

Настоящая работа посвящена изучению влияния дисперсности порошков алюминия на окисление и кинетические характеристики с помощью дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГ), а также определению формально-кинетических параметров.

Методика эксперимента. В работе были исследованы порошки алюминия двух марок: ультрадисперсный порошок алюминия марки АСД-4, среднемассовый диаметр которого 7.34 мкм, и нанодисперсный порошок марки Alex, полученный методом электрического взрыва, со средним диаметром частиц 0.18 мкм. Удельная поверхность порошка АСД-4 составляла 0.5 м²/г, а порошка алюминия марки Alex – 13.9 м²/г. Содержание активного алюминия в порошках данных марок составляет 98.0 и 85.8 % масс., соответственно.

Для исследования влияния дисперсности алюминия на окисление и кинетические характеристики использовались методы ТГ, ДСК. Эксперимент проводился в интервале температур от комнатной до 1000 °С в условиях нагрева со скоростью 5, 10, 20 °С/мин в потоке воздуха. Эксперимент проводился на приборе NETZCH STA 409 PC/ PG.

Результаты и их обсуждение. На основе проведенного ТГ анализа было установлено, что темп нагрева влияет на начало окисления. У порошка алюминия марки АСД-4 температура начала окисления варьируется от 571 до 576 °С, а для порошка Alex температура начала окисления находится в диапазоне 550–580, возрастая по мере увеличения темпа нагрева. Процесс окисления порошков алюминия можно разделить на две стадии: низкотемпературную (для АСД-4 – (571–650 °С), для Alex – (550–625)) и высокотемпературную (температура начала окисления ($T_{н.ок}$). АСД-4 ~ 750–830 °С, $T_{н.ок}$. Alex ~ 705–740, в зависимости от темпа нагрева). При увеличении темпа нагрева прирост массы порошков алюминия уменьшается: для АСД-4 от 124.13 % до 113.21 %; для порошка алюминия марки Alex от 158.14 % до 144.03 %.

Анализ результатов, полученных с помощью ДСК анализа, показал, что энергия тепловыделения при окислении порошка алюминия марки АСД-4 по мере увеличения темпа нагрева падает, обретая более выпуклую, но узкую форму с 326.5 Дж/г до 248.8 Дж/г. При выше указанных условиях значение теплоты плавления для АСД-4 изменяется от –193 Дж/г до –178.2 Дж/г. Для порошка марки Alex энергия тепловыделения при окислении по мере увеличения темпа нагрева изменяется от 3655 Дж/г до 3367 Дж/г. Теплота плавления (при идентичных условиях) для Alex изменяется от –51.09 Дж/г до –14.45 Дж/г.

На основе результатов ТГ, ДСК анализов были проведены расчеты энергии активации (E_a) и предэкспонента (A) при окислении порошков алюминия по трем формально-кинетическим методам по программе Kinetics 3 программного обеспечения NETZCH (таблица 1, 2).

Таблица 1. Значения энергии активации и предэкспонента порошка алюминия марки АСД-4

Метод	Энергия активации, E_a , кДж/моль	Предэкспонент, $\log(A/\text{с}^{-1})$
Анализ Фридмана	308.55 ± 38.76	18.85
Метод Ozawa-Flynn-Wall	385.65 ± 3.43	23.36
ASTM E698	566.63 ± 6.50	34.25

Таблица 2. Значения энергии активации и предэкспонента порошка алюминия марки Alex

Метод	Энергия активации, E_a , кДж/моль	Предэкспонент, $\log(A/\text{с}^{-1})$
Анализ Фридмана	449.21 ± 48.23	27.51
Метод Ozawa-Flynn-Wall	358.64 ± 26.86	21.88
ASTM E698	581.96 ± 150.70	35.77

Энергия активации и предэкспонент были получены с помощью модель-независимых анализов Фридмана, Ozawa-Flynn-Wall и анализа по стандарту ASTM E698. Для определения энергии активации по стандарту ASTM E698 используется максимум пика скорости теплового потока без учета типа реакции, при этом получается усредненное значение энергии активации. В дифференциальном методе Фридмана и интегральном методе Ozawa-Flynn-Wall для определения E_a используются точки с одинаковой степенью превращения всех кривых (изоконверсия) без учета типа реакции. При расчете формально-кинетических параметров использовали данные ТГ, ДСК анализов для низкотемпературной стадии окисления при трех темпах нагрева.

Получены предварительные оценки параметров формальной кинетики (E_a, A) для порошков алюминия разной дисперсности при степени превращения 0.2.

Результаты расчетов показали чувствительность программы к выбору температурного диапазона.

В ходе данной работы определено, что при нагревании прирост массы оксида алюминия марки Alex в 1.3 раза выше по сравнению с порошком марки АСД-4 при идентичных условиях и соответствующих темпах нагрева. По результатам ТГ, ДСК анализов установлено влияние дисперсности порошков алюминия на процесс окисления, для порошка Alex все процессы окисления смещаются в область более низких температур.

POSTER PRESENTATIONS

MASLENNIKOVA L. S. THERMAL ANALYSIS OF REACTIONS OF CESIUM COMPOUNDS DURING CARBONATE VOLOXIDATION PROCESS

Maslennikova L. S., Vazhenkov M.V.

Russian Federation, Moscow, D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia,
lidysya621@inbox.ru

Reactions of uranium oxides with cesium carbonate and hydroxide during carbonate voloxidation process by thermal analysis in combination with mass spectrometry have been investigated. The obtaining of heavy hydrogen isotopes in the reaction cesium hydroxide with uranium oxides has been shown. The substitution of deuterium in cesium hydroxide by air hydrogen atoms has been established. The absent of volatility of cesium compounds under experiment conditions has been shown.

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ РЕАКЦИЙ СОЕДИНЕНИЙ ЦЕЗИЯ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ КАРБОНАТНОЙ ВОЛОКСИДАЦИИ

Масленникова Л.С., Важенков М.В.

Россия, Москва, Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
lidysya621@inbox.ru

Применением термического анализа в комплексе с массспектрометрией исследованы реакции оксидов урана с карбонатом и гидроксидом цезия, при проведении процесса карбонатной волоксидации. Получены данные по выделению тяжелых изотопов водорода при реакции гидроксида цезия с оксидами урана. Показано замещение дейтерия содержащегося в гидроксиде цезия атомами водорода воздуха. Показано отсутствие летучести соединений цезия в данных условиях.

Процесс волоксидации предложен уже давно, но практически не использовался при переработке отработавшего ядерного топлива (ОЯТ). Ситуация изменилась после введения новых норм радиационной безопасности. Новые нормы ограничивают содержание в воздухе трития, что привело к включению в процесс переработки ОЯТ стадии предварительной детритизации. Нами предложено проведение детритизации в процессе карбонатной волоксидации. Подана заявка №2015116959 от 06. 05. 2015.

Для изучения процесса использован прибор EXSTAR TG/DTA 7300 фирмы SII, состав газообразных продуктов реакции определяли при помощи газоанализирующей системы ThermoStar фирмы Pfeiffer Vacuum на основе квадрупольного масс-спектрометра. В качестве соединения содержащего тяжелый изотоп водорода использован раствор CsOD в D₂O. Гидроксид цезия смешивался с карбонатом цезия в мольном соотношении 1:2. Полученная смесь перемешивалась с оксидом урана (UO₂) в стехиометрическом отношении и нагревалась до температуры 650°C. До этой же температуры нагревались указанные выше вещества по отдельности.

Из диаграммы DTA (рис.1) видно, что в смеси при нагревании происходит ряд процессов. Из литературных данных и наших работ известно, что в диапазоне температур от 100 до 200°C происходит выделение воды содержащейся в различном виде в исследуемом веществе. При температуре свыше 350°C выделяется вода, образовавшаяся в

реакции гидроксида цезия с оксидом урана, но диаграмма не позволяет судить об изотопном составе выделяющейся воды.

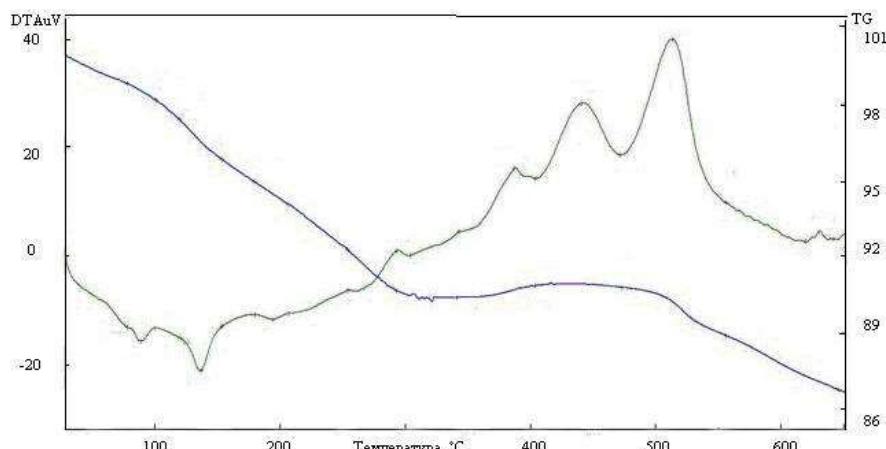


Рисунок 1. DTA и DTG смеси CsOD+ CS₂CO₃+ UO₂

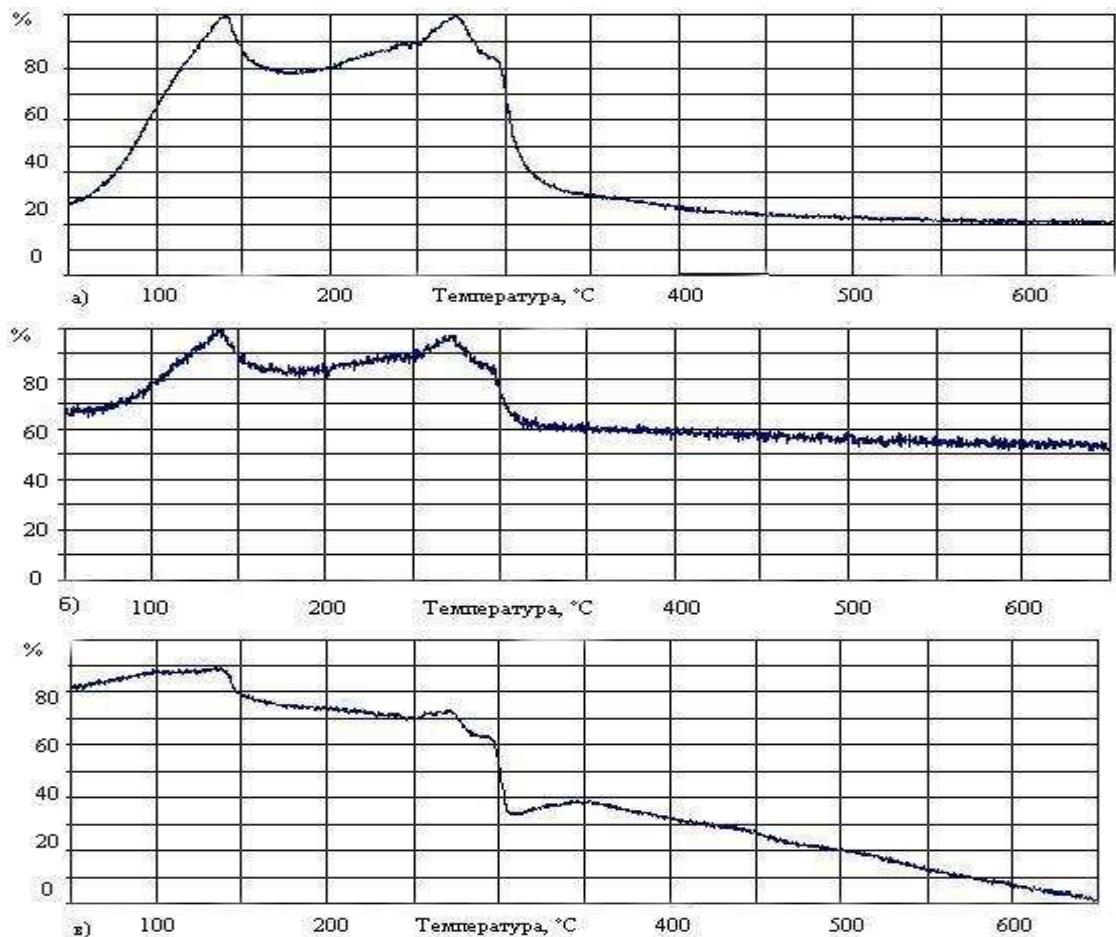


Рисунок 2. Относительное изменение концентрации газообразных продуктов: а) HDO, б) D₂O, в) H₂O

На диаграммах (рис. 2) показано, что выделение воды с любым содержанием различных изотопов, происходит в одном диапазоне температур. Но имеющийся на диаграмме 2б пик, относящийся к температуре 350⁰С, позволяет сделать вывод, что дейтерий, содержащийся в гидроксида цезия, при этой температуре уже замещен на водород вследствие изотопного обмена. При сравнении этих диаграмм с диаграммой (рис. 5) можно отметить, что выделение воды в присутствии гидроксида более растянуто по времени.

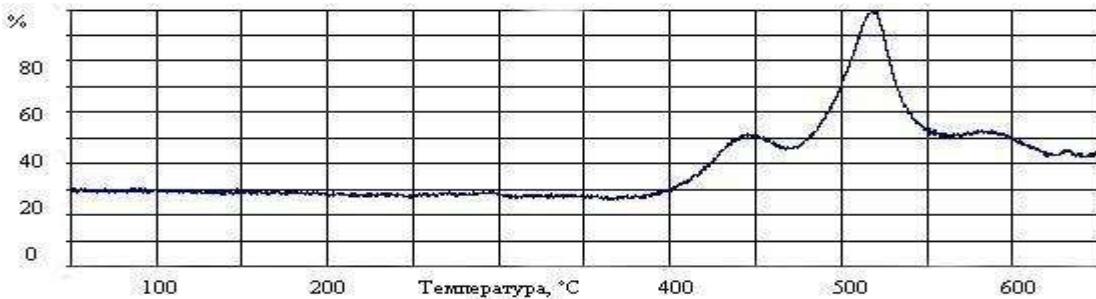


Рисунок 3. Относительное изменение концентрации CO₂ при нагреве смеси CsOD+CS₂CO₃+UO₂

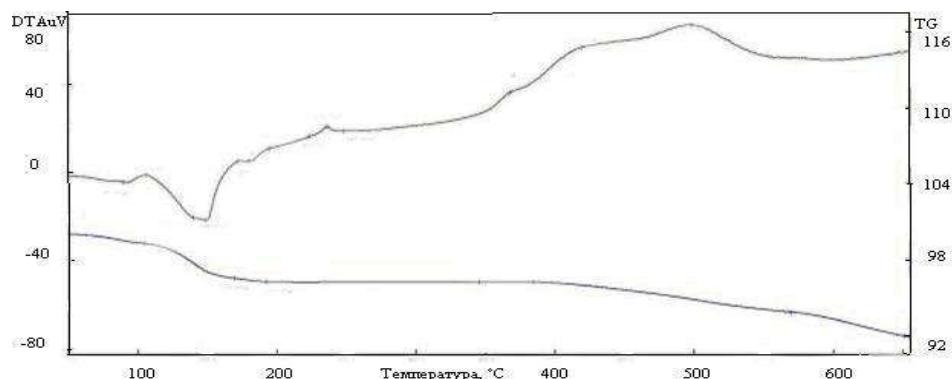


Рисунок 4. DTA и DTG смеси CS₂CO₃+ UO₂

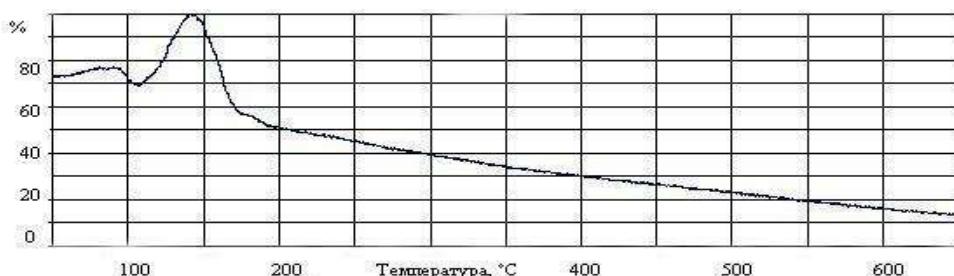


Рисунок 5. Относительное изменение концентрации H₂O при нагреве смеси CS₂CO₃+ UO₂

Сравнивая изменение концентрации CO₂ (рис. 3 и 6), можно предположить, что пик при температуре 170⁰С (рис. 6), соответствующий по литературным данным разложению CSHCO₃, отсутствует (рис. 3) вследствие реакции CSHCO₃ с CsOD.

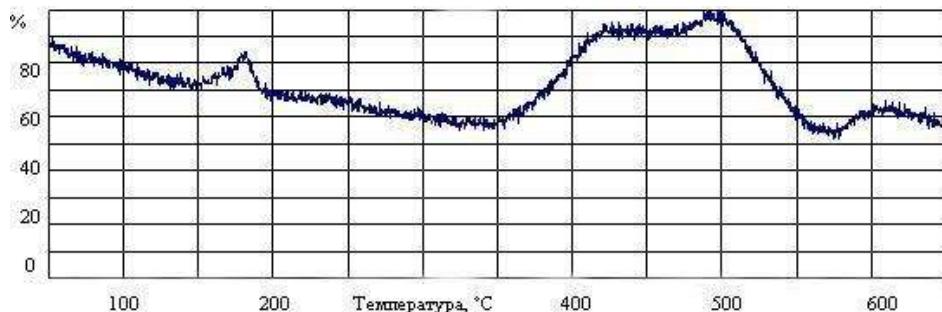


Рисунок 6. Относительное изменение концентрации CO_2 при нагреве смеси $\text{CS}_2\text{CO}_3 + \text{UO}_2$

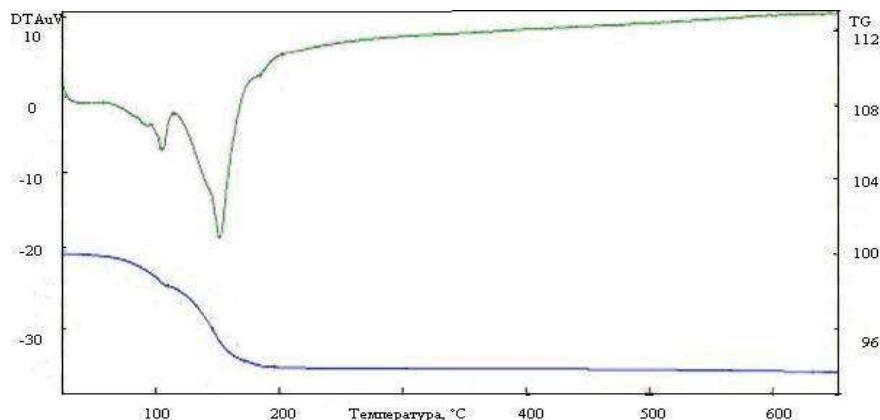


Рисунок 7. DTA и DTG CS_2CO_3

Из полученных результатов можно сделать вывод, что в результате изотопного обмена дейтерий в гидроксидах цезия замещается на водород воздуха еще до начала реакции CsOH с оксидом урана (UO_2). Из данных DTG можно сделать вывод об отсутствии уноса соединений цезия.

MUSIN T.R. THERMAL ANALYSIS AND KINETIC PARAMETERS OF HYDROLIZED LIGNIN PYROLYSIS

T.R. Musin¹, M.A. Varfolomeev¹, M.V. Kök², A.V. Gerasimov¹

¹ Department of Physical Chemistry, Kazan (Volga region) Federal University, Russia

² Department of Petroleum and Natural Gas Engineering, Middle East Technical University, Turkey

e-mail: teslanovic@gmail.com

For evaluation of thermodegradational parameters of hydrolized lignin and calculations of its pyrolysis kinetics, we have analyzed samples of hydrolized lignin produced from acid hydrolysis of fir wood using simultaneous TG-DSC-MS and TG-FTIR techniques. We determined that pyrolysis is a complex process which contains several stages. Each stage is characterized with its volatiles and thermal effects. Volatiles were investigated with mass-spectrometric and Fourier-IR analyzators. Kinetic parameters of lignin pyrolysis were calculated from TG (DTG) and DSC data with the use of both model-free and model-fitting methods of kinetic analysis.

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ И КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПИРОЛИЗА ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА

Т.Р. Мусин¹, М.А. Варфоломеев¹, М.В. Кок², А.В. Герасимов¹

¹ Кафедра физической химии, Казанский Федеральный Университет, Россия

² Департамент исследования нефти и природного газа, Средневосточный Технический

Университет, Турция

E-mail: teslanovic@gmail.com

С целью оценки параметров термической деградации гидролизного лигнина и расчета кинетических параметров его пиролиза, методом совмещенного ТГ-ДСК-МС анализа были изучены образцы лигнина, полученного кислотным гидролизом хвойной древесины. Выявлено, что пиролиз – сложный процесс, состоящий из нескольких стадий, каждая из которых характеризуется своими продуктами и эффектами. Проведен анализ состава газообразных продуктов термодеструкции лигнина с помощью Фурье-ИК и масс-спектрометрии. Кинетические параметры пиролиза лигнина были рассчитаны, основываясь на данных ТГ и ДСК анализа, используя как безмодельные методики расчета, так и методы модельной кинетики.

Lignin, along with cellulose, is one of the most prevalent natural organic polymers. Lignin is built from phenylpropane structures and their methoxy and hydroxyl derivatives. Contained in the plant cells, lignin provides cell wall strength, where it forms different three-dimensional structures. Content of lignin in wood is about 20-30% of whole mass, what makes it a potential source of different organic compounds. Only wastes from pulp and paper mills contain about 50 million tons per year of lignin. 98% of this amount is just burnt without further processing.

Nowadays energetic problems face us with the increase of interest in different biofuels and producing derivatives without use of natural oil. Lignin's structure makes it one of the promising materials to produce highly effective fuels and favorable phenolic derivatives. It will require effective technologies of lignin processing for different fields of industry. One of pre-treatment methods of lignin wastes processing into low molecular weight products is a thermochemical conversion, in particular, pyrolysis and oxidation.

In this study, thermal decomposition of hydrolysis lignin was carried out and studied using thermal analysis techniques in temperature interval from 30°C to 800°C in inert atmosphere. Thermogravimetric analyzers, one coupled with FTIR console and another with mass-spectrometric gas detection were used for studies of mass changes, products of pyrolysis and kinetics of process, whereas differential scanning calorimetry technique was used for determination of processes, occurring during pyrolysis and their heat effects.

Thermal degradation of lignin consist of three steps: water evaporation and two stages of pyrolysis. Pyrolysis starts from 150 °C, continues with second stage at 330 °C and ends at 540 °C. Lignin starts to crack into smaller fragments, molecule parts start to oxidize, what is followed with formation of volatile products. DTG curve forms a shoulder peak, occurred by superposition of peaks of first and second pyrolysis stages. Mass loss of lignin sample at the end of pyrolysis reaches 42 – 43 wt.%. Main volatiles of pyrolysis process are methane, water, carbon oxides, and alkyl and alkoxy fragments.

Kinetic analysis of lignin pyrolysis was investigated using both model-free and model-fitting methods. According to ICTAC recommendations (Vyazovkin et al., 2011), it is necessary to use at least two different kinetic computational methods. Therefore, two model-free methods were used: Friedman and Ozawa-Flynn-Wall. Data was obtained from TG and DSC curves, measured on different heating rates. Model-free analysis of lignin decomposition was carried out

independently for every stage of decomposition because pyrolysis is a multi-step process and applying of model-free method to whole curve is not acceptable.

Model-fitting kinetic analysis of behavior of lignin decomposition was performed for TG and DTG curves using the data from model-free kinetics. Different models were applied for calculations in search of best-fitting one. In many investigated models, best fitted model was a sequential three-step reaction, where last two steps indicate pyrolysis stages. The quality of model was determined by statistics and comparison to the experimental data. As for TG, we have assumed one more method of comparison: make a derivative from model and compare it to the derivative of the experimental data.

This work has been supported by grant MK-7126.2015.3 and performed according to the Russian Government Program of Competitive Growth of Kazan Federal University.

TRUNOVA V.V. MASS SPECTROMETRY DETECTOR CALIBRATION FOR SEMIQUANTITATIVE DETERMINATION OF GASEOUS THERMOLYSIS PRODUCTS

Frolova A.V., Trunova V.V.

Russia, Chelyabinsk, South Ural State University, valeriya74ru@mail.ru

Calibration of mass spectrometric technique attached to thermal analyzer has been carried out for semiquantitative determination of thermolysis gaseous products evolving at different stages of thermal decomposition. Thermal analytical and mass spectrometric curves have been recorded for stoichiometric compounds with the known thermal destruction scheme for the samples of different masses. The areas (S) under the ion current curves have been calculated for evolving gaseous substances, corresponding to water ($M/Z = 18$), carbon dioxide ($M/Z = 44$) and sulfur dioxide ($M/Z=64$). Dependencies of the areas under the ion current curves on masses of evolving gaseous substances have been plotted for investigated gases. Slope angles for the linear dependencies $S_{H_2O}(m_{H_2O})$, $S_{CO_2}(m_{CO_2})$, $S_{SO_2}(m_{SO_2})$ have been calculated. The composition of hydrolysis products of yttrium sulfate has been determined.

АТТЕСТАЦИЯ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО ДЕТЕКТОРА ДЛЯ ПОЛУКОЛИЧЕСТВЕННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ ТЕРМОЛИЗА

Фролова А.В., Трунова В.В.

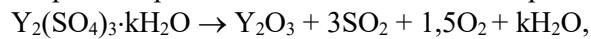
Россия, Челябинск, Южно-Уральский государственный университет, valeriya74ru@mail.ru

Выполнена аттестация масс-спектрометрической приставки к термическому анализатору для полуколичественного определения газообразных продуктов термолиза, выделяющихся на разных этапах термического разложения. Записаны термоаналитические и масс-спектрометрические кривые для стехиометрических соединений с известной схемой термической деструкции для навесок с разной массой. Вычислены площади под кривыми ионного тока (S) для выделяющихся газообразных веществ, соответствующих воде ($M/Z = 18$), углекислому газу ($M/Z = 44$) и оксиду серы (IV) ($M/Z=64$). Построены зависимости площади под кривой ионного тока от массы выделяющихся газообразных веществ для изученных газов. Вычислены углы наклона прямых $S_{H_2O}(m_{H_2O})$, $S_{CO_2}(m_{CO_2})$, $S_{SO_2}(m_{SO_2})$. Определён состав продуктов гидролиза сульфата иттрия.

Работа направлена на изучение нестехиометрических веществ и определение их состава и количества воды, углекислого газа, сернистого газа, выделяющихся на различных этапах термического разрушения. Примером таких веществ являются продукты щелочного гидролиза солей переходных металлов, проведённого при помощи золь-гель технологии. Эти продукты являются нестехиометрическими, аморфными и включают в свой состав связанную воду, ионы исходных солей и карбонат-ионы. Термолиз таких веществ происходит в несколько этапов, причём выделение воды, углекислого газа и газов, образующихся при разрушении ионов исходных солей, наблюдается в несколько стадий. Следовательно, продукты щелочного гидролиза солей переходных металлов состоят из различных по строению областей, которые разрушаются при разных температурах. Опираясь на полукачественные данные, полученные совместным термическим и масс-спектрометрическим анализом, можно определить при каких условиях проведения золь-гель процесса образуются различные области продуктов гидролиза солей переходных металлов [1].

Продукты гидролиза солей переходных металлов, таких как соли иттрия, циркония, титана, являются прекурсорами для получения катализаторов, керамических изделий, применяемых для работы в инфракрасном диапазоне и люминофоров [1, 2]. Существенной проблемой при получении данных изделий является необходимость придания оксиду иттрия требуемой структуры на наноразмерном уровне. Известно, что кристаллическийnanoструктурированный оксид иттрия формируется при гидролизе его солей с образованием слоистой структуры [1, 3–5]. Но вопросы управления структурообразованием продуктов гидролиза солей иттрия, влияния противоиона исходной соли на состав и свойства этих продуктов остаются малоизученными.

В качестве соединений с известной схемой термической деструкции выбрали сульфат иттрия и карбонат аммония. Схемы их термической деструкции:



Термоаналитические (ТГ и ДТА) и масс-спектрометрические ($M/Z = 18$, $M/Z = 44$ и $M/Z = 64$) кривые записали для навесок, масса которых близка к 2,5; 5,0; 7,5; 10,0 и 20,0 мг. Вычислили площади под кривыми ионного тока для выделяющихся газообразных веществ. Далее построили зависимости площадей под кривыми ионного тока от массы выделяющихся газообразных веществ для изученных газов и рассчитали углы наклона прямых $S_{H_2O} = f(m_{H_2O})$, $S_{CO_2} = f(m_{CO_2})$, $S_{SO_2} = f(m_{SO_2})$. Поскольку при электронном ударе в масс-спектрометре для веществ, выделяющихся при термолизе карбоната аммония, образуются две частицы с $M/Z = 17$ (ОН и NH_3), для аммиака вычислений не проводили. Получили следующие уравнения прямых:

$$S(SO_2) = 81,2 \cdot m(SO_2). \text{ Коэффициент корреляции } 0,9912.$$

$$S(CO_2) = 182,01 \cdot m(CO_2). \text{ Коэффициент корреляции } 0,9916.$$

$$S(H_2O) = 409,36 \cdot m(H_2O). \text{ Коэффициент корреляции } 0,9707.$$

С использованием полученных калибровочных кривых провели полукачественный расчёт термолиза продуктов щелочного гидролиза сульфатов иттрия.

На рис.1 представлены термоаналитические и масс-спектрометрические кривые продуктов гидролиза сульфата иттрия, полученных при одинаковом значении pH синтеза, который составил pH=10, но при введении двух разных гидролитических агентов (едкого натра и водного аммиака).

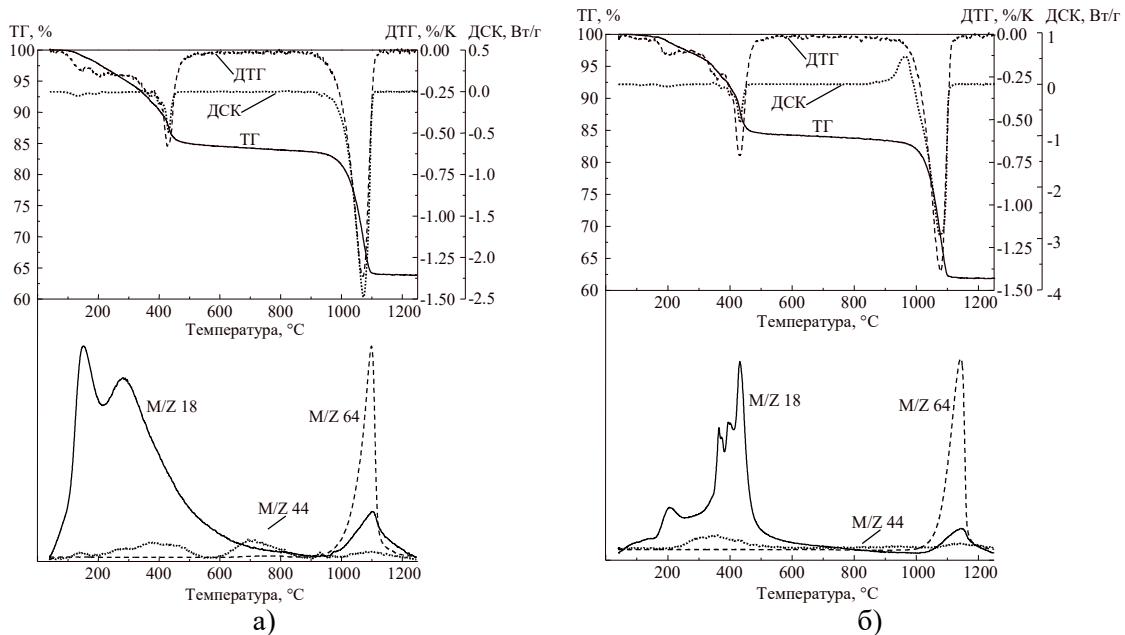


Рис. 1. Термоаналитические и масс-спектрометрические кривые продуктов гидролиза сульфата иттрия при помощи едкого натра (а) и водного аммиака (б)

Полуколичественный расчет продуктов термолиза для данных образцов представлен в таблице.

Таблица. Полуколичественный расчет продуктов термолиза исследованных образцов

Продукты термолиза	Образец, полученный гидролизом с едким натром	Образец, полученный гидролизом с водным аммиаком
Y ₂ O ₃	70,99 %	63,37 %
SO ₂	7,78 %	15,13 %
H ₂ O	19,97 %	20,74 %
CO ₂	1,26 %	0,76 %

Предложенная методика позволяет проводить полуколичественный анализ сложных не стехиометрических неорганических соединений. Полученные данные позволяют сделать вывод, что использование в качестве гидролитического агента гидроксида натрия приводит к образованию продуктов с меньшим содержанием противоионов в 1,94 раза, но с большим количеством адсорбированного углекислого газа.

1. Avdin V.V., Yudina E.P., Krivtsov I.V. Preparation of layered yttrium oxide by hydrolysis of yttrium nitrate // *Materials Science Forum*, 2016, vol. 843. pp. 10–15.
2. Stephan J., Neville E. Yttrium and rare earth compounds catalyzed lactone polymerization // United States Patent № 5028667 – Application Number 07/414964 – Publication date 07.02.1991.
3. Lenin R., Raju R. M., Venkateswarlu Y. Yttrium (III) Chloride: A simple and anefficient catalyst for the synthesis of 1, 4-dihropyridines (Hantzsch pyridines) // *International Journal of Scientific & Engineering Research*, 2015, vol. 6, pp. 1788–1791.
4. Li N., Yanagisawa K. Controlling the morphology of yttrium oxide through different precursors synthesized by hydrothermal method // *Journal of Solid State Chemistry*, 2008, no. 181, pp. 1738–1743. DOI:10.1016/j.jssc.2008.03.030
5. Yuanzhou X., Davis R. J. Intercalation of Ethylene Glycol into Yttrium Hydroxide Layered Materials // *Inorg. Chem.*, 2010, no. 49, pp. 3888–3895. DOI:10.1012/ic.1000478

VOROZHTCOV V.A. SIMULTANEOUS THERMAL ANALYSIS OF SAMPLES IN THE $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ SYSTEM

Vorozhtcov V.A.¹, Ugolkov V.L.², Stolyarova V.L.¹

¹Russian Federation, Saint Petersburg, Saint Petersburg State University,
v.vorozhcov@rambler.ru

²Russian Federation, Saint Petersburg, FGBUN the Order of the Red Banner Institute of Silicate Chemistry I.V. Grebenshchikov RAS (Russian Academy of Sciences IHS), ugolkov.52@mail.ru

Simultaneous thermal analysis of ten samples in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ system was carried out. The values of melting and crystallization temperatures as well as enthalpies of the corresponding processes were determined. Mass losses of samples at the temperature ranges studied were estimated.

КОМПЛЕКСНЫЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ОБРАЗЦОВ СИСТЕМЫ $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$

Ворожцов В.А.¹, Уголков В.Л.², Столярова В.Л.¹

¹Россия, Санкт-Петербург, Санкт-Петербургский государственный университет,
v.vorozhcov@rambler.ru

²Россия, Санкт-Петербург, ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН (ИХС РАН), ugolkov.52@mail.ru

Выполнен комплексный термический анализ десяти образцов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$. Определены значения температур плавления и кристаллизации, а также соответствующие величины энタルпий процессов. Оценены потери массы образцов в изученных температурных интервалах.

Образцы системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ являются основой для многих материалов, обладающих ценными для практических применений свойствами. Оксид висмута (III) рассматривается как безопасный аналог оксида свинца (II), способный заменить последний в составе материалов для электронных компонентов. Возможность инфракрасной люминесценции стёкол системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ позволяет разрабатывать на их основе волоконные световоды, а впоследствии и волоконные лазеры, генерирующие излучение в спектральной области 1300-1500 нм, которая относится к области минимальных оптических потерь в кварцевых волоконных световодах. Показана возможность применения исследуемой системы для защиты от гамма-излучения.

Отсутствие экспериментальных данных о высокотемпературных фазовых равновесиях в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ препятствуют проведению направленного синтеза новых материалов на её основе: стёкол, керамики, ситаллов. Для выбора оптимальных условий синтеза указанных перспективных материалов в работе определены температуры и энталпии плавления, а также потери массы кристаллических образцов в области концентраций, представляющей наибольший практический интерес для получения рассматриваемых материалов из расплавов.

На основании изложенного целью настоящего исследования явилось восполнение пробела в информации о фазовых равновесиях в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$: определение температур и энталпий плавления кристаллических образцов методом комплексного термического анализа.

Для проведения данного исследования были синтезированы 10 образцов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$. Синтез указанных образцов выполнен на основе $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, Bi_2O_3 и SiO_2 . Все реагенты относились к классу «ч.д.а.». Образцы синтезировались методом

переохлаждения расплава. Реагенты нагревали в корундовом тигле до образования расплава оксидов. Расплав выдерживали, периодически перемешивая кварцевой палочкой, определённое время при максимальной температуре синтеза. Затем расплав выливали в холодную металлическую форму. Если расплав слишком быстро кристаллизовался, то его извлекали из тигля металлической лопаткой. Полученные образцы отжигали в течение трёх часов при температуре 500 °C.

Содержание оксидов в изученных образцах системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ было определено методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) до проведения термического анализа. Изучение состава проводилось как на внешней поверхности, так и на внутренних поверхностях образцов. Полученные значения концентраций оксидов в образцах усреднялись для получения величин валовых составов образцов.

Комплексный термический анализ исследуемых образцов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ выполнялся следующим образом: образцы измельчались в агатовой ступке. Из полученных порошков под давлением прессовались таблетки диаметром 5.05 мм и высотой 0.5-0.7 мм. Далее таблетки помещали в открытый алундовый тигель для TG+DSC измерений, взвешивали с точностью ± 0.01 мг и подвергали комплексному термическому анализу при нагревании со скоростью 20°C в минуту в динамической атмосфере воздуха (поток воздуха 50 см³ в минуту) в интервале температур от 40°C до 1400°C.

Анализ выполнялся с использованием держателя образцов типа «TG+DSC» на установке комплексного термического анализа STA 429 CD фирмы NETZSCH. Температура регистрировалась платино-платинородиевыми термопарами типа «S». При анализе проводилось одновременное определение изменений массы образца в процентах от исходной массы навески (кривая TG) и изменений энталпии, сопровождающих фазовые переходы, в микровольтах на миллиграмм (кривая DSC).

Из кривых DSC и DDSC для образцов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ были определены энталпии плавления и кристаллизации. Для этого по кривой DDSC с использованием приёма растяжения по оси температуры определялись характеристические температуры: температура начала, температура максимума и температура окончания процесса. Затем по кривой DSC определялись энталпии плавления и кристаллизации. В таблице 1 представлены результаты определений характеристических температур и энталпий фазовых переходов для изученных образцов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$.

Как связаны составы образцов, на основании чего они выбраны?

Максимальные энталпии и температура плавления рассмотренных образцов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ соответствуют образцу № 9. Минимальная энталпия и температура плавления наблюдалась для образца № 10, характеризующегося наименьшим содержанием Bi_2O_3 и одним из наибольших содержаний P_2O_5 .

Данные для термогравиметрического анализа взяты из кривых TG и DTG, а температурные интервалы из кривых DSC. В таблице 2 указаны температурные интервалы и соответствующие им потери массы образцов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ в процентах от исходной навески, а также основные фазы в изученных образцах, определённые методом рентгеновского фазового анализа. Рентгеновский фазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-6, оснащённом рентгеновской трубкой с кобальтовым анодом с длиной волны $\lambda \approx 1.79021$ Å, в диапазоне углов 2θ от 10° до 80°. Дифрактограммы препаратов образцов обрабатывались с использованием программного пакета PDWin-4.0 и международной картотеки JCPDS.

Таблица 1. Характеристические температуры, величины энталпий плавления и кристаллизации образцов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$.

N ^o образ- ца	Содержание оксидов в образцах по результатам химического анализа: $\text{Bi}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5:\text{SiO}_2$, мол. %	$T_{\text{начала}} -$ $T_{\text{максимума}} -$ $T_{\text{окончания}}, ^\circ\text{C}$	Энталпия плавления, Дж/г	$T_{\text{начала}} -$ $T_{\text{максимума}} -$ $T_{\text{окончания}}, ^\circ\text{C}$	Энталпия кристиалли- зации, Дж/г
1	83.0:6.3:10.7	766 – 808 – 824, 824 – 858; 869; 884; 892 – 914	4.70 52.75	846 – 830 – 801, 740 – 706 – 672	-34.91 -2.15
2	78.4:6.2:15.4	772 – 795; 841; 860; 872 – 899	71.81	823 – 802 – 764, 764 – 674 – 611	-21.82 -6.48
3	72.7:12.8:14.5	844 – 891 – 913	57.71	844 – 831 – 799	-44.34
4	68.2:17.1:14.7	807 – 868; 884; 902 – 934	66.29	802 – 771 – 719	-32.07
5	68.0:8.0:24.0	825 – 848; 876; 884 – 907	64.15	825 – 812; 799 – 766	-37.03
6	50.6:41.7:7.7	934 – 962; 971 – 988	44.07	921 – 913 – 892	-29.79
7	45.7:37.5:16.8	769 – 842 – 861, 861 – 940; 955; 958 – 979	1.27 64.63	937 – 914 – 866, 843 – 798 – 767	-32.73 -3.51
8	45.2:26.6:28.2	935 – 977 – 997, 1102 – 1232 – 1254	14.17 33.31	1204 – 1195 – 1172, 917 – 903 – 883	-24.21 -13.94
9	39.0:42.9:18.1	1225 – 1265 – 1279	112.10	1235 – 1227 – 1209, 931 – 920; 912 – 888	-54.86 -11.23
10	26.8:41.9:31.2	интервал стеклования: 584 – 601, 633 – 708 – 736, 736 – 761 – 774,	4.94 0.48		

Как следует из табл. 2, наименьшие потери массы при нагревании соответствуют содержанию Bi_2O_3 , равному 45.7-72.7 мол. %. Значительное увеличение потерь массы наблюдается в образцах при достижении концентрации Bi_2O_3 , большей 72.7 мол. % и меньшей 45.7 мол. %.

Таблица 2. Температурные интервалы и соответствующие им потери массы изученных образцов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ в процентах от исходной навески, а также основные фазы, определённые в исследованных образцах методом рентгеновского фазового анализа.

NN образца*	Температурные интервалы ($^{\circ}\text{C}$) и соответствующие им потери массы образцов в % от исходной навески			Основные фазы, идентифицированные методом РФА
1	348-701 = - 0.04**		701-1039 = 0.18	$\text{Bi}_{23}\text{P}_4\text{O}_{44.5}$; $\text{Bi}_{3.69}\text{P}_{0.31}\text{O}_{6.31}$
2	376-585 = 0.12	585-770 = 0.23	770-1000 = 0.34	Bi_2O_3 ; BiO ; $\text{Bi}_{23}\text{P}_4\text{O}_{44.5}$
3	349-652 = - 0.03**	652-809 = 0.00	809-928 = 0.03	Фаза, подобная $\text{Cs}_3\text{Bi}_{1.68}\text{Pb}_{0.52}\text{Cl}_{9.14}$; BiO
4	356-744 = - 0.03**		744-978 = 0.06	Фазы, подобные $\text{Ca}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$; SiO_2
5			798-948 = 0.02	BiO ; Bi_4O_7 ; SiO_2
6		684-924 = 0.04	924-1138 = 0.19	BiPO_4
7	308-768 = 0.02		768-1000 = 0.02	Bi_2O_3 ; фаза, подобная $\text{Bi}_{2.07}\text{P}_{0.93}\text{O}_{20.43}$; $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$
8	766-922 = 0.07	922-1250 = 0.64	1250-1389 = 1.06	BiPO_4 ; $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$
9	322-747 = 0.02	747-1219 = 0.28	1219-1379 = 0.68	BiPO_4
10	223-293 = 0.91	293-801 = 1.23	801-1008 = 0.12	BiPO_4

* Номера образцов исследуемой системы приведены в табл. 1.

** Отрицательные величины соответствуют увеличению массы образца в указанном температурном интервале

Таким образом, в настоящей работе определены температуры и энталпии плавления образцов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$, кристаллические фазы в указанных образцах, которые соответствуют найденным температурам и энталпиям плавления, а также потери массы при нагревании исследованных образцов. Эта информация не только является первым этапом изучения фазовой диаграммы системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$, но и играет важную роль при разработке методов синтеза и способов эксплуатации материалов на основе исследуемой системы.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ, проект № 13-03-00718.