



УДК 541.123+543.226

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ ИЗ ДВУХОСНОВНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ: АЗЕЛАИНОВОЙ, ГЛУТАРОВОЙ И СЕБАЦИНОВОЙ

А. В. Колядо, С. М. Алёнова, И. К. Гаркушин

Самарский государственный технический университет
E-mail: saule-alenova@mail.ru



Приведены впервые результаты исследования фазовых равновесий трехкомпонентной системы азелаиновая кислота – глутаровая кислота – себациновая кислота с использованием микрокалориметра теплового потока. Выявлен эвтектический состав с содержанием азелаиновой кислоты – 33,0 мас. %, глутаровой кислоты – 54,0 мас. %, себациновой кислоты – 13,0 мас. %. Температура плавления сплава эвтектического состава в трехкомпонентной системе составляет 70,5 °С, удельная энтальпия плавления – 82 ± 10 Дж/г. Выявленный состав низкоплавкой смеси из трех компонентов может быть рекомендован для приготовления электролита, применяемого при тонкослойном анодировании алюминия и его сплавов.

Ключевые слова: дифференциальный термический анализ (ДТА), себациновая кислота, глутаровая кислота, азелаиновая кислота, эвтектика, удельная энтальпия плавления.

**Research of Phase Equilibriums
in a System of Dibasic Organic Acids:
Azelaic, Glutaric and Sebacic**

A. V. Kolyado, S. M. Alenova, I. K. Garkushin

Presented first the results of the research of phase equilibria of three-component system azelaic acid – glutaric acid – sebacic acid by used the microcalorimeter heat flow. Identified eutectic composition containing azelaic acid – 33,0 wt %, glutaric acid – 54,0 wt %, sebacic acid – 13,0 wt %. The melting temperature of the alloy eutectic composition in the three-component system is 70,5 °С, the specific enthalpy of melting is 82 ± 10 J./g. The revealed composition of the low-melting mixture of the three components can be recommended for the preparation of the electrolyte used in the thin-film anodizing aluminum and its alloys.

Key words: differential thermal analysis (DTA), sebacic acid, glutaric acid, azelaic acid, eutectic, specific enthalpy of melting.

DOI: 10.18500/1816-9775-2016-16-3-270-273

Введение

В настоящее время двухосновные органические кислоты применяются в процессах тонкослойного анодирования и предназначены для получения диэлектрического слоя в электролитических конденсаторах, защиты поверхности металлических зеркала от потускнения и придания им большей механической прочности, а также получения диэлектрического слоя

тонкопленочных конденсаторов, полупроводниковых переходов и защитных покрытий в микроэлектронике.

На практике для тонкослойного анодирования применяют электролиты, содержащие щавелевую, лимонную, адипиновую и себациновую кислоты [1]. Себациновая кислота обладает невысокой растворимостью в воде, что осложняет процесс приготовления электролита для анодирования. Использование низкоплавкой композиции позволит улучшить технологические свойства электролита за счет увеличенной растворимости композиции в воде.

Целью исследования является разработка электролита для применения в процессе тонкослойного анодирования алюминиевых сплавов.

Задача исследования заключается в поиске оптимальной композиции, обладающей минимальной температурой плавления и невысокой энтальпией плавления, обеспечивающей лучшую растворимость в воде для приготовления электролита тонкослойного анодирования.

Методы исследования

При помощи установки на базе средне-температурного сканирующего калориметра теплового потока (микрокалориметр ДСК) исследована трехкомпонентная система [2]. Скорость нагревания образцов составляла 8 К/мин. Температуры измерены с точностью $\pm 0,25^\circ$. В качестве индифферентного вещества использован Al_2O_3 квалификации «чда». Концентрации всех компонентов выражены в массовых процентах, температуры фазовых превращений – в градусах Цельсия. Для приготовления составов использовали вещества заводского изготовления, представленные в табл. 1 [3–5]. Хорошее разделение пиков на дифференциальной кривой достигали использованием малых навесок массой от 0,015 до 0,025 г.

С использованием калориметрии экспериментально определена энтальпия плавления эвтектики тройной системы.



Таблица 1

Характеристики веществ, используемых в исследовании

Кислота	Химическая формула	Температура плавления, °С	Квалификация
Азелаиновая (АзК)	$(\text{CH}_2)_7(\text{COOH})_2$	106,5	«ч»
Себациновая (СебК)	$(\text{CH}_2)_8(\text{COOH})_2$	134,5	«ч»
Глутаровая (ГлК)	$(\text{CH}_2)_3(\text{COOH})_2$	97,5	«ч»

Результаты и их обсуждение

Авторами экспериментально исследованы двухкомпонентные системы, являющиеся ограничивающими элементами трехкомпонентной

системы. Все три двухкомпонентные системы относятся к системам эвтектического типа. Характеристики эвтектических сплавов, выявленных в двойных системах, представлены в табл. 2.

Таблица 2

Температуры плавления двухкомпонентных систем с участием дикарбоновых алифатических кислот

Система	Состав, мас. %			Температура плавления, °С
	АзК	ГлК	СебК	
АзК – ГлК	38,1	61,9	–	75,1
СебК – ГлК	–	75,0	25,0	88
СебК – АзК	75,3	–	24,7	95,8

Полученные авторами данные по составам и температурам плавления сплавов, отвечающие точкам невариантных равновесий в двух-

компонентных системах, нанесены на модель системы – концентрационный треугольник (рис. 1).

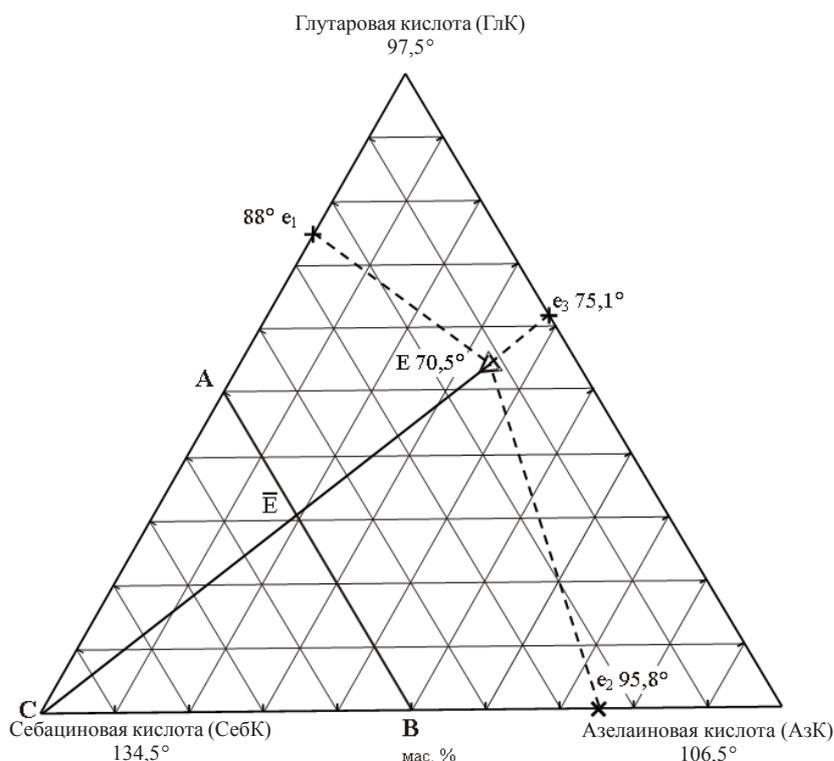


Рис. 1. Концентрационный треугольник системы себациновая кислота – глутаровая кислота – азелаиновая кислота



Проведено планирование эксперимента в соответствии с правилами проекционно-термографического метода анализа (ПТГМ) [6], в результате которого для экспериментального

исследования выбран политермический разрез АВ в поле кристаллизации себациновой кислоты, Т-х диаграмма которого приведена на рис. 2.

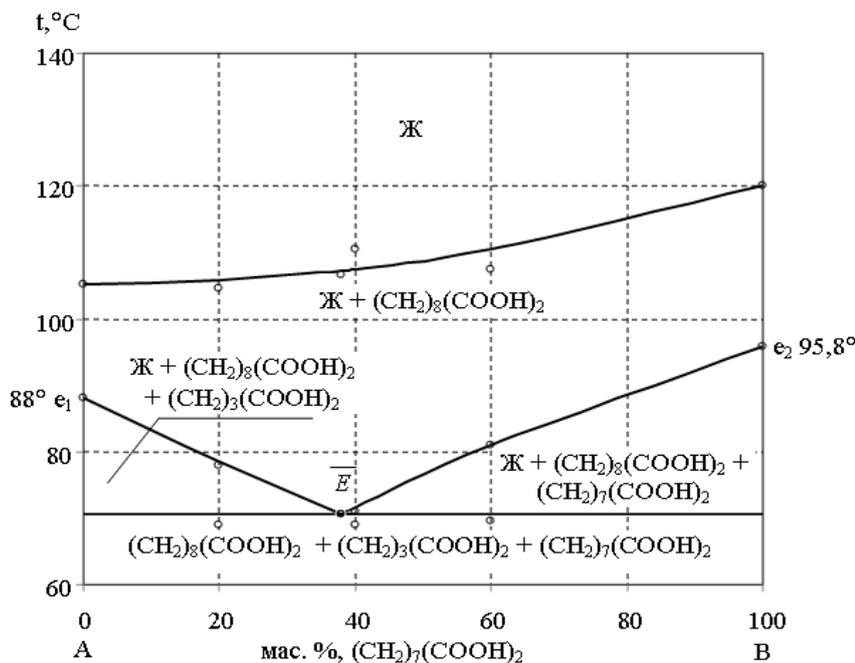


Рис. 2. Т-х диаграмма разреза АВ

Из Т-х диаграммы разреза АВ определено соотношение компонентов – азелаиновой кислоты и себациновой кислоты, в тройной эвтектике (точка \bar{A} разреза АВ) и её температура плавления

(70,5°C). Исследованием разреза $C \rightarrow \bar{A} \rightarrow E$ (рис. 3) определен состав тройной эвтектики: 33,0 мас.% азелаиновой кислоты, 54,0 мас.% глутаровой кислоты, 13,0 мас.% себациновой кислоты.

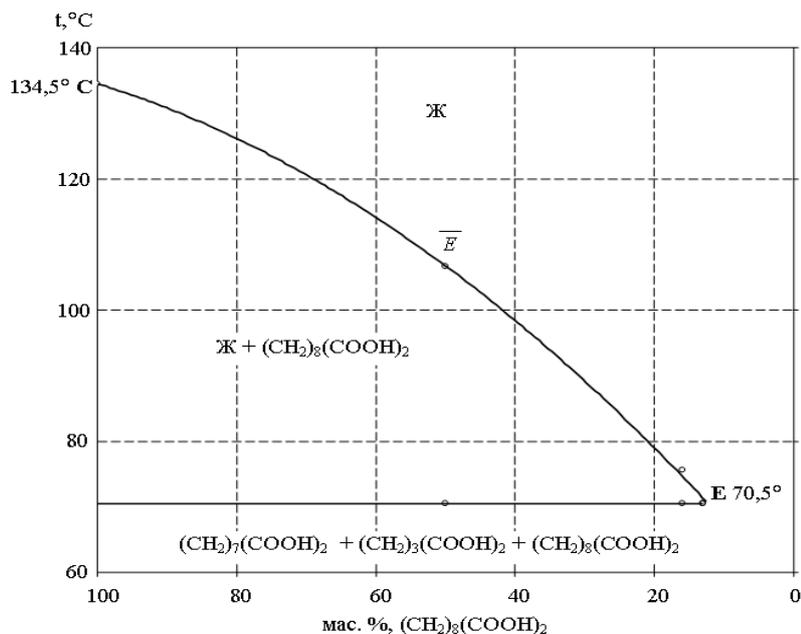


Рис. 3. Т-х диаграмма разреза $C \rightarrow \bar{A} \rightarrow E$ в трехкомпонентной системе себациновая кислота – глутаровая кислота – азелаиновая кислота



Фазовый комплекс системы представлен тремя полями кристаллизации исходных компонентов. Преобладающее поле кристаллизации отвечает наиболее тугоплавкому компоненту (себаценовой кислоте), а минимальное поле кристаллизации отвечает глутаровой кислоте (см. рис. 1).

Калориметрическим методом определена удельная энтальпия плавления сплава эвтектического состава в трехкомпонентной системе. При доверительной вероятности 0,95 удельная энтальпия плавления равна 82 ± 10 Дж/г.

Для каждого элемента фазовой диаграммы трехкомпонентной системы описаны фазовые равновесия:

поля: СебК e_1 E e_2 : Ж \rightleftharpoons СебК;
 ГлК e_1 E e_3 : Ж \rightleftharpoons ГлК;
 АзК e_2 E e_3 : Ж \rightleftharpoons АзК;
 линии: e_1 E: Ж \rightleftharpoons СебК+ ГлК;
 e_2 E: Ж \rightleftharpoons АзК+ СебК;
 e_3 E: Ж \rightleftharpoons ГлК+ АзК;
 точка E: Ж \rightleftharpoons АзК+ ГлК+ СебК.

Выявленные эвтектические составы могут быть использованы в качестве теплоаккумулирующих веществ или в процессе получения тонкослойного анодно-окисного покрытия на алюминиевых сплавах.

Выводы

1. Изучены двухкомпонентные системы азелаиновая кислота – глутаровая кислота, глутаровая кислота – себаценовая кислота, азелаиновая

кислота – себаценовая кислоты, а также тройная система азелаиновая кислота – глутаровая кислота – себаценовая кислота. Все системы относятся к эвтектическому типу.

2. Описаны фазовые равновесия для элементов диаграммы трехкомпонентной системы.

3. Выявлен состав низкоплавкой смеси из трех компонентов, который может быть рекомендован для приготовления электролита, применяемого при тонкослойном анодировании алюминия и его сплавов.

Список литературы

1. Вихарев А. В., Вихарев А. А., Вагина Э. А. Исследование анодного оксида алюминия сформированного в растворах дикарбоновых кислот // Ползуновский вестн. 2002. № 1. С. 180–184.
2. Мощенский Ю. В. Дифференциальный сканирующий калориметр ДСК-500 // Приборы и техника эксперимента. 2003. № 6. С. 143–144.
3. Фрейдлин Т. Н. Алифатические дикарбоновые кислоты. М.: Химия, 1978. 263 с.
4. Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1977. С. 222.
5. Химическая энциклопедия: в 5 т. / ред.-кол.: Ю. А. Золотов и др. М.: Большая Рос. энцикл., 1995. Т. 4. С. 307.
6. Трунин А. С., Космынин А. С. Проекционно-термографический метод исследования гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентной системе. Куйбышев, 1977. 68 с. Деп. в ВИНТИ 12.04.77, № 1372–77.

УДК 614.876

ОЦЕНКА ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ НЕКОТОРЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

В. З. Углонова, В. М. Борзов

Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского
 E-mail: UglanovaVZ@mail.ru, vbtrubka@gmail.com

Вопросам экологической безопасности промышленных материалов и изделий, широко используемых при возведении жилых и общественных объектов, в последние годы уделяется большое внимание. На качество жилища оказывает влияние выбор «чистых» строительных материалов, не содержащих вредные для здоровья человека химические вещества: ртуть, свинец, кадмий, хром, их соли и изотопы, а также некоторые природные радионуклиды (радий 226, торий 232, калий 40, цезий 137). Проведены измерения величин мощности амбиентного эквивалента дозы

и мощности экспозиционной дозы, расчет удельной активности строительных материалов и изделий. Установлено, что исследуемые образцы имеют повышенные значения характеризующих величин. Предложены способы их понижения на 20–40%, и, как следствие, повышение класса безопасности строительных материалов.

Ключевые слова: экологическая безопасность, мощность экспозиционной дозы, радионуклиды, строительные материалы и изделия, защита.

