

<https://doi.org/10.31891/2307-5732-2026-361-27>

УДК 544.35:541.123

КОВАЛЕНКО ІРИНА

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
<https://orcid.org/0000-0002-0087-4926>
e-mail: dana_ecology@ukr.net

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ПЕРЕОХОЛОДЖЕННЯ І СКЛУВАННЯ В СОЛЬОВИХ РОЗПЛАВАХ

В роботі наведено результати дослідження фізико-хімічних властивостей розплавів солей зі складним аніоном, спрямованого на виявлення закономірностей процесу їх склування. Встановлено, що для чистих сольових розплавів склоутворення не є характерним, однак для багатокомпонентних систем воно відбувається значно легше. Показано, що температура склування сольового скла підпорядковується адитивній залежності від складу, а відношення T_g/T_m зазвичай перевищує 2/3. Дослідження питомої електропровідності карбоксилатних і тиоціанатних систем підтвердили можливість визначення температури склування за політермами електропровідності в напівлогарифмічних координатах. Отримані таким способом значення T_g узгоджуються з результатами диференційного термічного аналізу, що підтверджує достовірність використаного підходу.

Виявлено, що розплави, які містять катіони та складні аніони різної хімічної природи, характеризуються підвищеною здатністю до склоутворення. Отримані експериментальні дані становлять важливий внесок у подальший розвиток теоретичних уявлень про процеси склування та поглиблення розуміння процесів, що відбуваються у складних сольових системах.

Ключові слова: сольовий розплав, питома електропровідність, температура плавлення, температура склування.

KOVALENKO IRYNA

National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"

THE INVESTIGATION OF SUPERCOOLING AND GLASSFORMING PROCESSES IN SALT MELTS

The article presents the results of a comprehensive study of the physicochemical properties of molten salts containing complex anions, aimed at identifying the fundamental regularities governing the glass formation process in such systems. It has been established that glass formation is not typical for pure molten salts; however, this process becomes significantly facilitated in multicomponent salt systems. It has been established that the glass transition temperature (T_g) of salt glasses obeys an additive dependence on composition, while the ratio T_g/T_m generally exceeds 2/3, which is consistent with known theoretical models for glass-forming materials.

Detailed investigations of the conductivity thiocyanate-containing melts provide further support for the proposed approach. The polytherms of electroconductivity plotted in semilogarithmic coordinates make it possible to determine the glass transition temperature with high sensitivity. The glassforming temperature values obtained from conductivity measurements show close agreement with the data acquired using differential thermal analysis, which verifies both the reliability and the accuracy of the experimental methodology adopted in this research.

The study additionally reveals that molten salts containing cations and complex ions of diverse chemical composition display a significantly increased propensity toward glass formation. This finding underscores the decisive role of chemical composition, structural complexity, and interionic interactions in the organization of glassy states within salt systems. The results presented in this work make a substantial enhancement to advancing the theoretical understanding of the glass formation in ionic melts and offer new insights into the mechanisms that control the phase behavior of complex molten salts.

Keywords: molten salts, electrical conductivity, melting temperature, glassforming temperature.

Стаття надійшла до редакції / Received 17.11.2025

Прийнята до друку / Accepted 11.01.2026

Опубліковано / Published 29.01.2026



This is an Open Access article distributed under the terms of the [Creative Commons CC-BY 4.0](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)

© Коваленко Ірина

Постановка проблеми у загальному вигляді та її зв'язок із важливими науковими чи практичними завданнями

Вивченню скла присвячена велика кількість робіт, але серед багатьох проблем, що досліджуються і обговорюються, центральною є склоутворення, тобто дослідження процесів, пов'язаних з переходом розплаву у склоподібний стан [1-2]. Залежність практично всіх властивостей в цій області виявляється настільки складною, що, не дивлячись на більш ніж вікову історію вивчення скла єдина теорія склування не створена. Пов'язано це з тим, що поряд зі звичайними зовнішніми факторами – склад, температура, тиск та ін. – включається ще один важливий фактор – час, тобто при дослідженні процесів, які відбуваються в склі, треба враховувати так звану «теплову історію» зразка [3].

Вивчення процесів склоутворення має не лише теоретичне, а й велике практичне значення, оскільки вплив на ці процеси дає можливість одержання нових аморфних матеріалів із заданими фізико-хімічними властивостями. Відсутність чітких теоретичних підходів, що описують механізм процесу склування і його причини, а також відсутність структурних критеріїв переохолодження і склування, які забезпечують прогноз і обґрунтований вибір систем, що утворюють стійке скло, затримує розвиток сучасної технології виробництва нових типів скла і склоподібних матеріалів.

Аналіз досліджень та публікацій

Вивчення механізмів в області переохолодження і склування, описані в літературі [4], в основному присвячені вивченню традиційних систем, що склуваються, на основі боратів, силікатів та ін.; достатня кількість

робіт присвячена чисто халькогенідним системам [5-6]. Число публікацій, присвячених склуванню сольових розплавів досить невелике, хоча в останній час намітилось деяке розширення досліджень в цьому напрямку, що обумовлено накопиченням значного обсягу експериментальних даних і теоретичних поглядів на природу іонних рідин, якими є низькотемпературні сольові розплави.

Крім того, зростає практичний інтерес до таких систем у зв'язку з розвитком нових напрямків технології матеріалів. Сольові розплави та отримані на їх основі склоподібні матеріали розглядають як перспективні для створення оптоволоконних виробів, спеціальних фотонних структур, іонпровідних середовищ, а також компонентів для високотемпературних електрохімічних пристроїв. Саме ці фактори зумовлюють підвищену увагу до вивчення закономірностей переходу в склоподібний стан у сольових системах та стимулюють подальший розвиток досліджень у даній галузі.

Формулювання цілей статті

Метою роботи є визначення додаткових критеріїв склування сольових систем на основі вивчення фізико-хімічних властивостей сольових розплавів різної складності (зокрема бінарних систем із загальним іоном) під час переохолодження та склоутворення, а також обґрунтування технології отримання нового термостабільного скла і іонпровідних систем, здатних функціонувати в широкому температурному діапазоні.

Виклад основного матеріалу

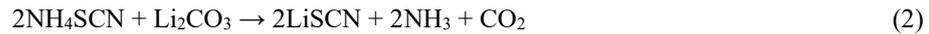
Обраними об'єктами дослідження є іонні розплави, які демонструють здатність до переохолодження та переходу у склоподібний стан, зокрема системи, що містять складні аніони, що визначає їх важливість для вивчення механізмів формування скла та вивчення фізико-хімічних властивостей.

Досліджувані солі одержували реакцією нейтралізації, при якій використовували гідроксид або карбонат відповідного металу та кислоти:



Синтез проводили у водних розчинах. Для запобігання гідролізу одержані розчини солей підкислювали до рН = 4 – 5 відповідною кислотою. Розчини випарювали до випадання кристалів солей, які висушували сухим аргоном.

Солі нітрати і тіоціанати отримували шляхом перекристалізації реагентів з водних розчинів. Тіоціанат літію синтезували за наступною схемою:



Одержаний розчин випарювали при кімнатній температурі і висушували в вакуумі.

ДТА і ДТГ вимірювання. Для одержання основних термодинамічних даних застосовували диференційний термічний аналіз (ДТА) і диференційно-термогравіметричний аналіз (ДТГ), одержуючі криві зміни маси зразка. Для цього використовували стандартний дериватограф MOM (Угорщина). Для видалення повітря створювався постійний потік аргону.

Вимірювання в'язкості проводилось в капілярному віскозиметрі. За температурною залежністю в'язкості, використовуючи рівняння Арреніуса, розраховувалась енергія активації в'язкої течії.

Вимірювання електропровідності здійснювалось за допомогою вимірювача іммітансу Е-7-14 на платинових коаксіальних електродах при змінному струмі з частотою 5 кГц.

Визначення температури склування (T_g), що проводилось методом ДТА, дає різні значення T_g в залежності від швидкості нагріву досліджуваного зразка. Залежність температури склування від швидкості нагріву (охолодження) надається співвідношенням [7]:

$$\frac{d \ln |q|}{d(1/T_g)} = -\frac{AE}{R} \quad (3)$$

з якого була розрахована енергія активації (E) в'язкої течії ряду розплавів, в'язкість яких знайдена експериментально (табл.1):

Таблиця 1

Енергія активації в'язкої течії

Система	Енергія активації, кДж/моль	
	за високих температурах	за низьких температурах
K, Ca / NO ₃	32,27	30,27
Li / CH ₃ COO	23,18	22,8
Li, K / CH ₃ COO	16,70	16,70

При аналізі температурної залежності в'язкості сольового розплаву частіше за все справджується рівняння Арреніуса. Однак при пониженні температури (нижче температури рівноважної кристалізації) спостерігається суттєве відхилення від рівняння Арреніуса, яке по суті характеризує переохолодження і утворення скла. В зв'язку з цим для сольових розплавів, що склуються, температурну залежність в'язкості можна формально розділити на дві ділянки з різними енергіями активації. Суттєвим є те, що із збільшенням швидкості охолодження температура склування зростає, одночасно зростає здатність розплаву склуватись. Тобто температуру склування необхідно розглядати як міру здатності склування розплаву. Підвищення температури склування полегшує переохолодження розплаву, тобто і при менших швидкостях охолодження можна одержувати стабільне скло. Досліджуючи систему Li,Cs/CH₃COO з цих позицій, встановлено, що для складів збагачених ацетатом літію з температурою склування більшою, ніж для складів з більшим вмістом ацетату цезію навіть при швидкостях охолодження порядку 0,2 – 1 К/хв. вдається одержати скло, в той же час як для других склування не спостерігається. Подібна закономірність спостерігається і для Li,K/CH₃COO. Лише

підвищення швидкості охолодження цих розплавів дозволяє одержати скло в області складів з малим вмістом ацетату літію.

Збільшення швидкості охолодження розплаву веде до «заморожування» системи з великими значеннями конфігураційної ентропії. Це означає, що $d_{\text{Скла}}/d_{\text{Сплав}}$ зростає при збільшенні швидкості охолодження системи. Для класичних оксидних та інших склоутворюючих систем добре відоме емпіричне правило Каузмана: $T_g / T_{\text{пл}} = 2/3$ [8], яке справджується для більшості систем, що склюються. В літературі [9] був запропонований зв'язок між цим співвідношенням: $d_{\text{Скр.}}/d_{\text{Склув.}} = 1/3$. Одержані співвідношення можна використовувати для оцінки склоутворюючої здатності розплавів, а отже стабільності одержаного скла.

На рис. 1 наведені діаграми плавкості, температури склування і значення співвідношення Каузмана $T_g / T_{\text{пл}}$ для ряду вивчених сольових систем.

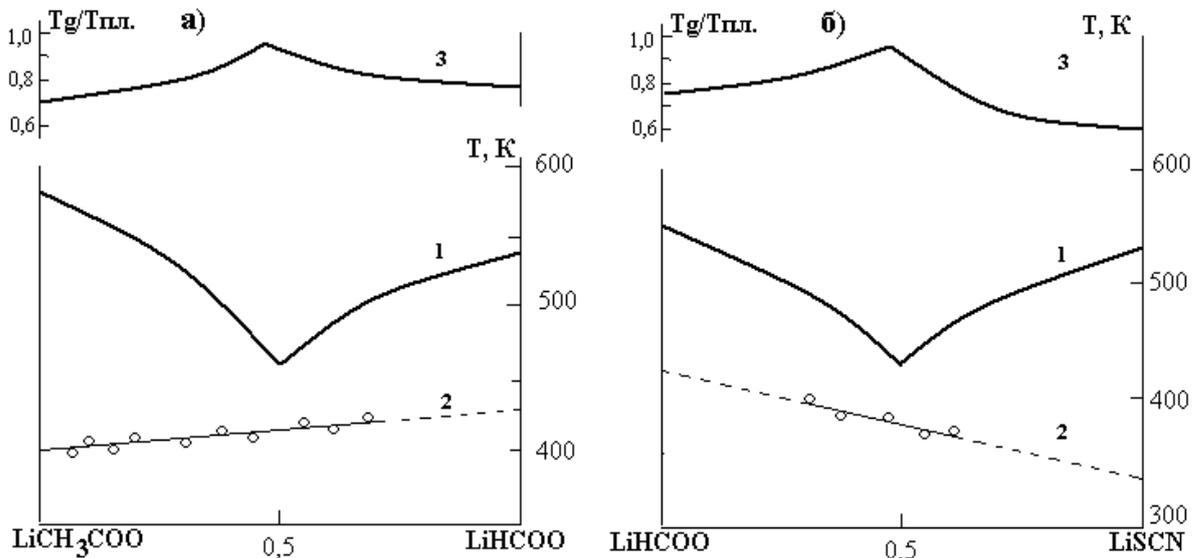


Рис. 1. Діаграми плавкості для сольових систем: а) $\text{LiCH}_3\text{COO}-\text{LiHCOO}$; б) $\text{LiHCOO}-\text{LiSCN}$. Криві ліквідус (1); температури склування (2); співвідношення Каузмана (3)

Аналіз отриманих даних дозволяє стверджувати, що для чистих компонентів і для хімічних сполук співвідношення Каузмана приймає значення нижчі, ніж $2/3$. В області розплавів, що склюються, значення параметру співвідношення Каузмана знаходяться або поблизу $2/3$, або вище цього значення. Таким чином можна використати цей параметр для оцінки склоутворюючої здатності розплаву: чим вище відношення $T_g/T_{\text{пл}}$, тим вища здатність розплаву переохолоджуватись і склюватись.

Отже, для всіх складів вивчених бінарних систем при співвідношенні Каузмана $> 2/3$ загальним є утворення сольового скла. Наявність в системі нових фаз – хімічних сполук, які мають $T_{\text{пл}}$ вищу деяких евтектичних складів, завжди повинна зменшувати співвідношення Каузмана і перешкоджати утворенню стійкого скла.

Аналіз даних по електропровідності вивчених сольових систем показав суттєві негативні відхилення ізотерм від адитивності, що пояснюється склоутворюючою здатністю розплавів [7]. На політермі питомої електропровідності спостерігаються дві області на кривій Арреніуса (рис.2): область за низьких температур, яка проявляє лінійний вигляд, що свідчить про сталу величину енергії активації електропровідності в даному температурному інтервалі, і область за високих температур, що типовою для всіх переохолоджуваних розплавів. Слід відзначити наявність зламу на Арреніусівській кривій, що відповідає температурі склування досліджуваної сольової системи [10].

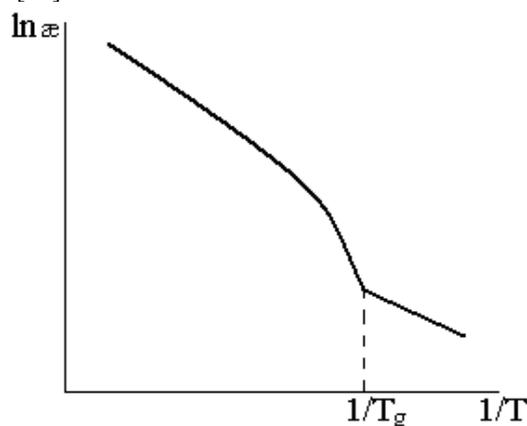


Рис. 2. Типова політерма питомої електропровідності склоутворюючих розплавів карбоксилатних і тіоціанатних солей лужних металів в напівлогарифмічних координатах.

Висновки з даного дослідження і перспективи подальших розвідок у даному напрямі

Вивчення фізико-хімічних властивостей сольових розплавів з складним аніоном свідчить про те, що склування не характерне для індивідуальних сольових розплавів. Склування розплаву полегшується для багатоконпонентних сольових систем, а для сольового скла справджується адитивна залежність температури склування від складу. Відношення $T_g / T_{пл}$ для сольового скла звичайно дещо вище 2/3.

Дослідження питомої електропровідності карбоксилатних і тиоціанатних систем показали можливість визначити температуру склування з політерм електропровідності в напівлогарифмічних координатах. Одержані з політерм значення температур плавлення співпадають з величинами температур склування, отриманих з даних диференційного термічного аналізу.

Встановлено, що сольові розплави які містять різні за хімічною природою катіони і різні складні аніони, мають підвищену склоутворюючу здатність.

Одержані експериментальні дані можуть бути використані при розвитку теорії склоутворення.

Література

1. Gutzow I. Glass Transition Behavior: A Generic Phenomenological Approach / I. Gutzow, R. Pascova, W. Jörn, P. Schmelzer // *Applied Science Glass*. – 2010. – V.1. – P. 221-236.
2. Wang L.M. Glass Transition in Binary Eutectic Systems: Best Glass-Forming Composition / L.M. Wang, Z. Li, Z.Chen, Y.Zhao // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2010. – Vol. 114. – P.12080–12084.
3. Wang L.M. Direct kinetic studies of the glass transition in ionic liquids / L.M.Wang, V.Velikov, C. Angell // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2007. – Vol. 111. – P. 8556–8562.
4. Ingram M.D. Ionic liquids and molten salts: transport, structure, glass transition // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2008. – Vol. 354. – P. 3891–3895.
5. Tanaka K. Amorphous Chalcogenide Semiconductors and Related Materials / K. Tanaka, K. Shimakawa // *Springer Nature*. – 2021. – P.242.
6. Alekberov R. Physical mechanisms of glass formation and relaxation processes in Sb–Se binary chalcogenide glasses / R. Alekberov, S. Mekhtiyeva, R. Sadikhli, H. Mammadova, S. Mammadov // *Indian Journal of Physics*. – 2025. – V.410. – P.251-262.
7. Косов Ю.В. Физико-химические свойства переохлаждающихся солевых расплавов, содержащих карбоксилат, тиоцианат и нитрат ионы: Дисс. канд. хим. наук. – К., 1989. – 132 с.
8. Kauzmann W. The Nature of the Glassy State and the Behavior of Liquids at Low Temperatures. // *Chem. Rew.* – 1948. – V.43. – P.219 – 225.
9. Sun H. Entropy-driven behavior in ionic liquids and molten salts / H.Sun, Y.Zhang // *Progress in Materials Science*. – 2018. – Vol. 97. – P. 54–111.
10. Коваленко І.В. Фізико-хімічні властивості композитних систем з непровідними оксидними наповнювачами / І.В. Коваленко, В.І.Лисін, О.О. Андрійко // *Наукові вісті НТУУ «КПІ»*. – 2011. - №3 (77). – С. 123 – 128.

References

1. Gutzow I. Glass Transition Behavior: A Generic Phenomenological Approach / I. Gutzow, R. Pascova, W. Jörn, P. Schmelzer // *Applied Science Glass*. – 2010. – V.1. – P. 221-236.
2. Wang L.M. Glass Transition in Binary Eutectic Systems: Best Glass-Forming Composition / L.M. Wang, Z. Li, Z.Chen, Y.Zhao // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2010. – Vol. 114. – P.12080–12084.
3. Wang L.M. Direct kinetic studies of the glass transition in ionic liquids / L.M.Wang, V.Velikov, C. Angell // *Journal of Physical Chemistry B*. – 2007. – Vol. 111. – P. 8556–8562.
4. Ingram M.D. Ionic liquids and molten salts: transport, structure, glass transition // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2008. – Vol. 354. – P. 3891–3895.
5. Tanaka K. Amorphous Chalcogenide Semiconductors and Related Materials / K. Tanaka, K. Shimakawa // *Springer Nature*. – 2021. – P.242.
6. Alekberov R. Physical mechanisms of glass formation and relaxation processes in Sb–Se binary chalcogenide glasses / R. Alekberov, S. Mekhtiyeva, R. Sadikhli, H. Mammadova, S. Mammadov // *Indian Journal of Physics*. – 2025. – V.410. – P.251-262.
7. Kosov Yu.V. Fiziko-himicheskie svojstva pereohlazhdayushihsoyevykh rasplavov, sodержashih karboksilat, tiocyanat i nitrat iony: Diss. kand. him. nauk. – K., 1989. – 132 s.
8. Kauzmann W. The Nature of the Glassy State and the Behavior of Liquids at Low Temperatures. // *Chem. Rew.* – 1948. – V.43. – P.219 – 225.
9. Sun H. Entropy-driven behavior in ionic liquids and molten salts / H.Sun, Y.Zhang // *Progress in Materials Science*. – 2018. – Vol. 97. – P. 54–111.
10. Kovalenko I.V. Fizyko-khimichni vlastyivosti kompozytnykh system z neprovodnyimi oksydnymi napovniuvachamy / I.V. Kovalenko, V.I.Lysin, O.O. Andriiko // *Naukovi visti NTUU «KPI»*. – 2011. - №3 (77). – S. 123 – 128.