

АНАЛИЗ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В РЯДУ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ $K||F, I, \text{ЭО}_4$ ($\text{Э} — \text{Cr, Mo, W}$)

© 2011 Е. О. Игнатъева, Е. М. Дворянова, И. К. Гаркушин

Самарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская 244, 443100 Самара, Россия

Поступила в редакцию 02.12.2010 г.

Аннотация. Проведен анализ фазовых равновесий в ряду трехкомпонентных систем $K||F, I, \text{ЭО}_4$ ($\text{Э} — \text{Cr, Mo, W}$). Методом дифференциального термического анализа исследована трехкомпонентная система $K||F, I, \text{WO}_4$, определены температуры плавления, составы, энтальпии плавления тройных эвтектических смесей, описаны нон- и моновариантные равновесия.

Ключевые слова: фазовые равновесия, T - x -диаграмма, дифференциальный термический анализ (ДТА).

ВВЕДЕНИЕ

Изучение многокомпонентных солевых систем позволяет получить спектр электролитов, необходимых для практического применения и создания новых технологических процессов, основанных на использовании ионных расплавов. Соли щелочных металлов, содержащие сложные ионы являются малоизученными, и поэтому перспективны в плане получения новых солевых композиций. Следовательно, изучение многокомпонентных солевых систем является на сегодняшний день актуальным. Построение T - x -диаграмм разрезов позволяет выявлять составы, отвечающие точкам нонвариантных равновесий, например, эвтектики, которые широко используются в качестве расплавляемых электролитов для химических источников тока и теплоаккумулирующих материалов [1, 2].

АНАЛИЗ ОБЪЕКТА ИССЛЕДОВАНИЯ

На рис. 1 приведен ряд трехкомпонентных систем $K||F, I, \text{ЭО}_4$ ($\text{Э} — \text{Cr, Mo, W}$). Системы $K_2\text{CrO}_4 — KF — KI$ и $K_2\text{MoO}_4 — KF — KI$ изучены ранее авторами данной статьи. Как видно из рис. 1, в системе $K_2\text{CrO}_4 — KF — KI$ двойное соединение $KF \cdot K_2\text{CrO}_4 (D_1)$ внутри трехкомпонентной системы меняет характер плавления с конгруэнтного на инконгруэнтный, что приводит к образованию тройных перитектической и эвтектической точек в одном симплексе системы: $KF — D_1 — KI$. Как показало исследование трехкомпонентной системы $K_2\text{MoO}_4 — KF — KI$, присутствующее на бинарной стороне соединение $KF \cdot K_2\text{MoO}_4 (D_2)$ более устой-

чиво и сохраняет свой характер плавления внутри трехкомпонентной системы, на что указывают обнаруживающиеся две тройные эвтектические точки: в симплексе $K_2\text{MoO}_4 — D_2 — KI — E_2$, в симплексе $KF — D_2 — KI — E_3$. Трехкомпонентная система $K_2\text{WO}_4 — KF — KI$ ранее не исследована. Предположив, что с увеличением порядкового номера элемента от Cr до W, устойчивость соединений возрастает в ряду: $KF \cdot K_2\text{CrO}_4 \rightarrow KF \cdot K_2\text{MoO}_4 \rightarrow KF \cdot K_2\text{WO}_4$, можно сделать прогноз поверхности ликвидуса трехкомпонентной системы $K_2\text{WO}_4 — KF — KI$ (на рис. 1 нанесен пунктиром).

С целью подтверждения результатов прогноза и нахождения характеристик точек нонвариантного равновесия экспериментально исследована трехкомпонентная система $K_2\text{WO}_4 — KF — KI$, треугольник составов которой представлен на рис. 2.

Элементами ограничения тройной системы являются три двухкомпонентные системы (рис. 2). Проведенный обзор литературы показал, что в системе $KF — KI$ образуется эвтектика [3]. Система $K_2\text{WO}_4 — KI$, исследованная авторами ранее [4], также эвтектического типа. В системе $K_2\text{WO}_4 — KF$ присутствует двойное соединение $KF \cdot K_2\text{WO}_4 (D_3)$ конгруэнтного плавления, разбивающее двухкомпонентную систему на две подсистемы, в которых отмечено образование двух эвтектических точек [5]. Трехкомпонентную систему $K_2\text{WO}_4 — KF — KI$ соединение D_3 разбивает на два симплекса: $KF — KI — D_3$ и $K_2\text{WO}_4 — KI — D_3$, в каждом из которых прогнозируется наличие тройной эвтектики.

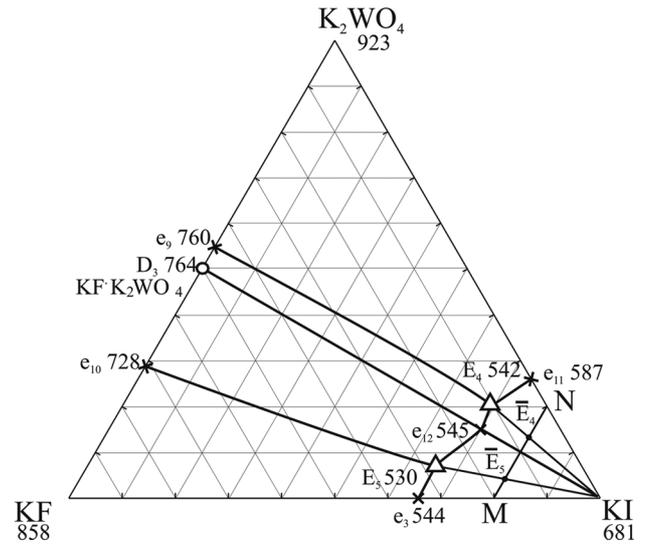
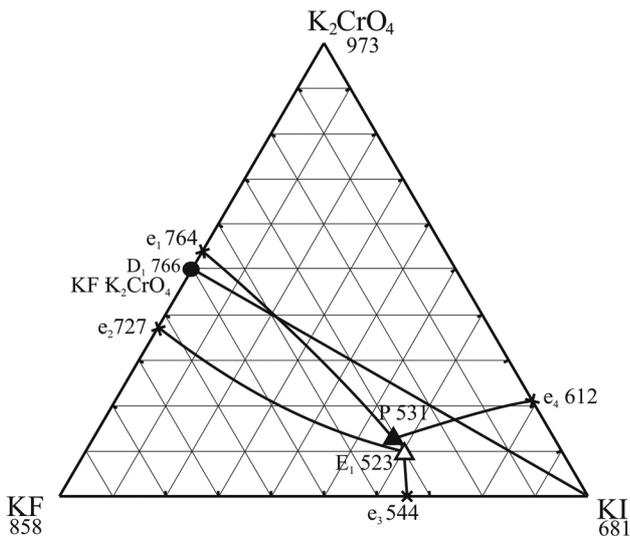
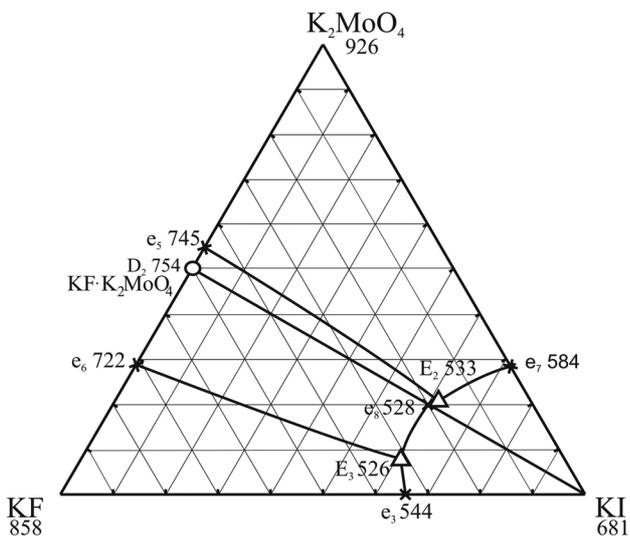


Рис. 2. Треугольник составов системы K_2WO_4 — KF — KI и расположение политермического разреза М — N



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальное исследование проводили методом дифференциального термического анализа (ДТА) на установке в стандартном исполнении [6]. Исходные реактивы квалификации «чда» (K_2WO_4 (наблюдается 2 полиморфных превращения при температурах 375 °С и 455 °С)), «хч» (KF, KI) были предварительно обезвожены прокаливанием. Температуры плавления веществ и полиморфных превращений соответствовали справочным данным [7]. Исследования проводили в стандартных платиновых микротиглях. Составы выражены в мол. %.

Для подтверждения разбиения системы на два симплекса изучена секущая KI — D_3 , T-x-диаграмма которой (рис. 3) указывает на ее квазибинарный характер. Из диаграммы определены характеристики квазидвойной эвтектики: e_{12} 545 °С, 70 % KI, 30 % D_3 .

Для нахождения точек невариантных равновесий в трехкомпонентной системе K_2WO_4 — KF — KI в соответствии с правилами проекционно-термографического метода (ПТГМ) [8] выбран политермический разрез М [KF — 20 %; KI — 80 %] — N [K_2WO_4 — 20 %; KI — 80 %], проходящий через оба симплекса системы.

Экспериментальное исследование разреза М-N позволило определить направления на две трехкомпонентные эвтектические точки \bar{E}_4 542 и \bar{E}_5 530 (рис. 4).

Изучением разрезов, выходящих из вершины KI и проходящих через точки пересечения ветвей

Рис. 1. Трехкомпонентные системы $K_2\text{Э}O_4$ — KF — KI (Э — Cr, Mo, W)

вторичной кристаллизации \bar{E}_4 и \bar{E}_5 на разрезе М — N, определены характеристики трехкомпонентных эвтектик (рис. 5, 6). E_4 542 °С при содержании компонентов 10,3 % KF, 68,0 % KI, 21,7 %, α -K₂WO₄; температура плавления эвтектики E_5 составила 530 °С при содержании компонентов 28,5 % KF, 64,0 % KI, 7,5 % α -K₂WO₄. Для каждого элемента ликвидуса системы K₂WO₄ — KF — KI выявлены фазовые реакции (табл. 1).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работе проведен анализ фазовых равновесий в ряду однотипных трехкомпонентных систем K||F,I,ЭO₄ (Э — Cr, Mo, W). На основании последовательной оценки типа T-x-диаграмм систем рассматриваемого ряда сделан вывод об образовании двух тройных эвтектик в системе K₂WO₄ — KF — KI.

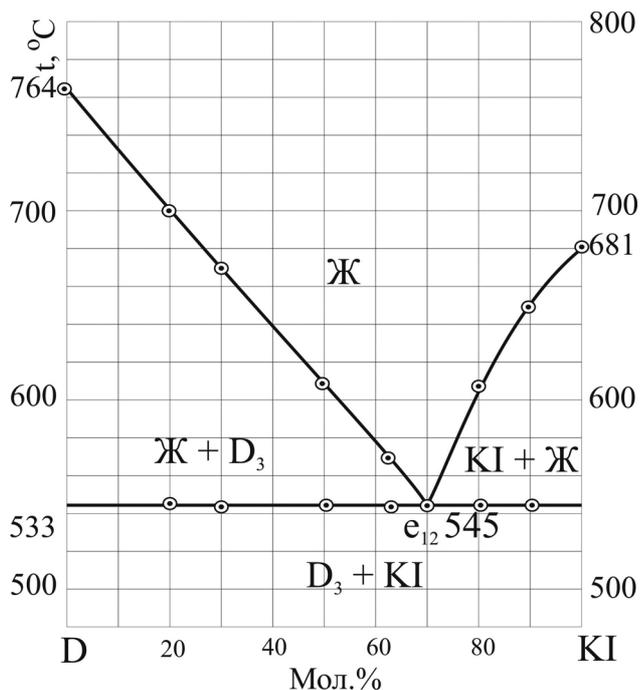


Рис. 3. T-x-диаграмма квазибинарной системы D₃ — KI

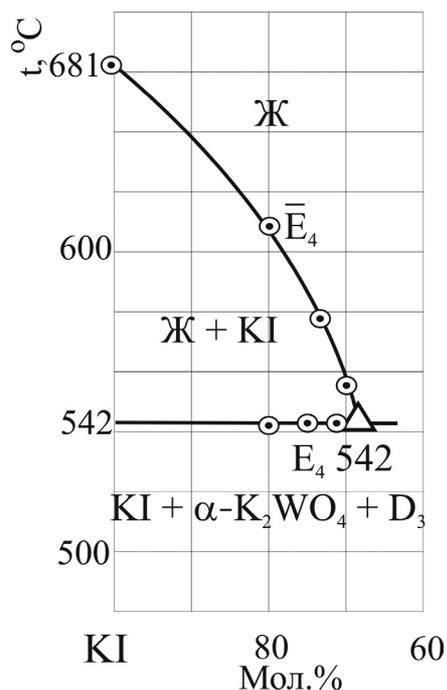


Рис. 5. T-x-диаграмма политермического разреза KI — \bar{E}_4 — E_4 системы K₂WO₄ — KF — KI

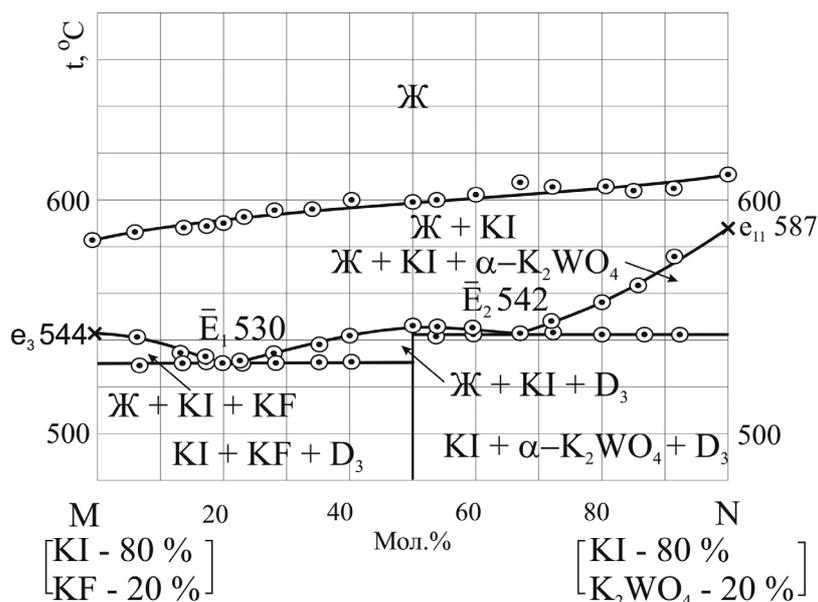


Рис. 4. T-x-диаграмма политермического разреза М — N системы K₂WO₄ — KF — KI

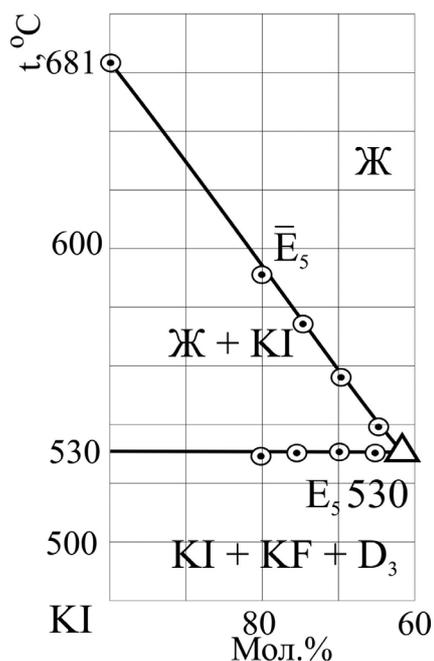


Рис. 6. T-x-диаграмма политемпературного разреза KI — E₅ — E₅ системы K₂WO₄ — KF — KI

Экспериментально изучен фазовый комплекс трехкомпонентной системы K₂WO₄ — KF — KI. Треугольник составов разбивается на две подсистемы KF — KI — D₃ и K₂WO₄ — KI — D₃, секущей KI — D₃ (KF·K₂WO₄) имеющей квазибинарный характер с перевальной точкой e₁₂ при 545 °С.

Установлено, что ликвидус системы представлен четырьмя полями кристаллизующихся фаз: KF, KI, D₃ и α-K₂WO₄, которые пересекаются по пяти моновариантным кривым, сходящимся в двух эвтектических точках E₄ 542 и E₅ 530.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009—2013 годы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коровин Н. В. Электрохимическая энергетика. М.: Энергоатомиздат, 1991. 264 с.

Таблица 1. Фазовые равновесия в системе K₂WO₄ — KF — KI

Элемент диаграммы	Фазовое равновесие
Кривая e ₉ E ₄	Ж ⇌ α-K ₂ WO ₄ +D ₃
Кривая e ₁₀ E ₅	Ж ⇌ KF+D ₃
Кривая e ₁₁ E ₄	Ж ⇌ α-K ₂ WO ₄ +KI
Кривая e ₁₂ E ₄ E ₅	Ж ⇌ KI+D ₃
Кривая e ₃ E ₅	Ж ⇌ KF+KI
Эвтектика E ₄	Ж ⇌ α-K ₂ WO ₄ +KI+D ₃
Эвтектика E ₅	Ж ⇌ KF+KI+D ₃

2. Варыпаев Н. Н. Химические источники тока: учебное пособие для химико-технологических специальностей вузов. М.: Высшая школа, 1990. 240 с.

3. Воскресенская Н. К., Евсеева Н. Н., Беруль С. И. и др. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. М.: Изд-во АН СССР, 1961. Т. 1. 845 с.

4. Игнатьева Е. О., Дворянова Е. М., Гаркушин И. К. // Неорганические соединения и функциональные материалы : сб. материалов Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи; Федер. агентство по образованию, Казан. гос. техн. ун-т. Казань: КГТУ, 2010. С. 15.

5. Воскресенская Н. К., Евсеева Н. Н., Беруль С. И. и др. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей // М.: Изд-во АН СССР, 1961. Т. 2. 585 с.

6. Егунов В. П. Введение в термический анализ. Самара: ПО «СамВен», 1996. 270 с

7. Термические константы веществ: Справочник / Под ред. Глушко В. П. // М.: ВИНТИ, Вып. X. Ч 2. 1981. 300 с.

8. Трунин А. С., Космынин А. С. Проекционно-термографический метод исследования гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентных системах. Куйбышев, 1977. 68 с. — Деп. в ВИНТИ 12.04.77, № 1372—77.

Игнатьева Елена Олеговна — аспирант кафедры общей и неорганической химии Самарского государственного технического университета; тел.: (927) 6088452, e-mail: windy22@mail.ru

Дворянова Екатерина Михайловна — к.х.н., старший преподаватель кафедры общей и неорганической химии Самарского государственного технического университета; тел.: (846) 2423692, e-mail: dvoryanova_kat@mail.ru

Ignatieva Elena O. — post-graduate student, general and inorganic chemistry chair, Samara State Technical University; tel.: (927) 6088452, e-mail: windy22@mail.ru

Dvoryanova Ekaterina M. — grand PhD (chemistry sciences), senior teacher, general and inorganic chemistry chair, Samara State Technical University; tel.: (846) 2423692, e-mail: dvoryanova_kat@mail.ru.

Гаркушин Иван Кириллович — д.х.н., профессор, зав. кафедрой общей и неорганической химии Самарского государственного технического университета; тел.: (846) 2784477, e-mail: baschem@samgtu.ru

Garkusnin Ivan K. — grand PhD (chemistry sciences), professor, head of general and inorganic chemistry chair, Samara State Technical University; tel.: (846) 2784477, e-mail: baschem@samgtu.ru