

УДК 541.123.3:543.572.3

**ИЗУЧЕНИЕ СТАБИЛЬНОГО ТЕТРАЭДРА LiF-KF-KCl-KBr
ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ
Li,K||F,Cl,Br
INVESTIGATION THE STABLE TETRAHEDRON LiF-KF-KCl-KBr
OF THE FOUR-COMPONENT RECIPROCAL SYSTEM
Li,K||F,Cl,Br**

Чугунова М.В., Гаркушин И.К.
CHUGUNOVA M.V., GARKUSHIN I.K.

ГОУ ВПО САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
SAMARA STATE TECHNICAL UNIVERSITY

By method of the differential thermal analysis are investigated phase balance in a stable tetrahedron LiF-KF-KCl-KBr of four-componental mutual system Li,K||F,Cl,Br. As a result of researches the diagram of a condition with firm solutions is received.

Составы на основе галогенидов щелочных металлов используются в качестве расплавляемых электролитов химических источников тока и теплоаккумулирующих материалов. Они представляют интерес для разработки сред для электролитического выделения металлов из расплавов, создание перспективных флюсов для сварки и пайки металлов, сред для синтеза монокристаллов. Систематическое изучение многокомпонентных систем из галогенидов щелочных металлов позволяет получить спектр электролитов, необходимых для практического применения и создания новых технологических процессов, основанных на применении ионных расплавов. Галогенидные композиции щелочных металлов являются малоизученными, и поэтому перспективны в плане получения новых солевых композиций.

Исходной информацией для проведения исследований стабильного тетраэдра явилось разбиение четырехкомпонентной взаимной системы Li,K||F,Cl,Br на симплексы, приведенное в [1]. Исследования проводили методом дифференциального термического анализа (ДТА) в стандартном исполнении [2, 3]. Индифферентным веществом служил свежeproкаленный Al₂O₃. Скорость охлаждения образцов составляла 12...15 °С/мин. Все составы выражены в мольных процентах, температуры – в градусах Цельсия. Масса навесок 0.3 г (точность взвешивания ± 0,05%).

На рис. 1 приведена развертка стабильного тетраэдра LiF-KF-KCl-KBr четырехкомпонентной взаимной системы Li,K||F,Cl,Br. Все граниевые элементы были изучены ранее. На двух сторонах ограничения присутствует область расслаивания. Авторами уточнена температура плавления состава, отвечающего точке невариантного равновесия в системе. Температура плавления тройной эвтектики E, составляет 491 °С в симплексе LiF-KF-KCl тройной взаимной системы Li,K||F,Cl, что превышает данные [4] на 23 °С.

На рис. 2 изображено двухмерное политермическое сечение abc (a- 40 % LiF, 60% KF, b- 40 % KCl, 60% KF, c- 40% KBr, 60% KF), в котором эксперимен-

тально был изучен одномерный политермический разрез А [60% KF, 20% LiF, 20% KBr]-В [60% KF, 20% LiF, 20% KCl] (рис. 3).

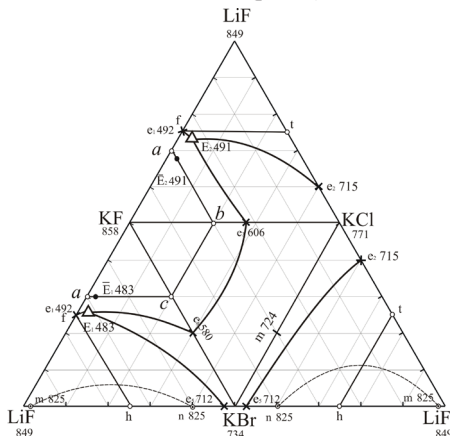


Рис. 1. Развертка граневых элементов стабильного тетраэдра LiF-KF-KCl-KBr системы Li,K|F,Cl,Br и расположение сечений abc, fht.

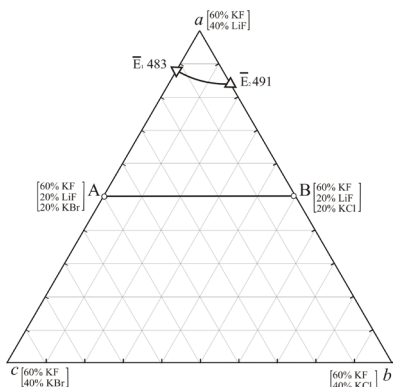


Рис. 2. Сечение abc стабильного тетраэдра LiF-KF-KCl-KBr системы Li,K|F,Cl,Br

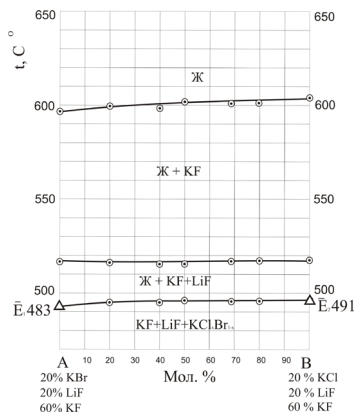


Рис. 3. Т-х-диаграмма политермического разреза А-В сечения abc тетраэдра LiF-KF-KCl-KBr

Первым кристаллизующимся компонентом является фторид калия, т.к. разрез был выбран в объеме кристаллизации именно этого компонента. Вторичная кристаллизация соответствует KF+LiF. Отсутствие совместной кристаллизации четырех фаз показывает, что в тетраэдре третичной кристаллизации отвечают фазы $KF+LiF+KCl_xBr_{1-x}$. Фазовые реакции, протекающие в тетраэдре LiF-KF-KCl-KBr, отвечают моновариантной линии E_1-E_2 : $Ж=LiF+KF+KCl_xBr_{1-x}$

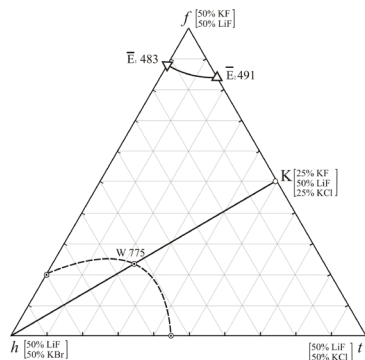


Рис.4. Сечение fht стабильного тетраэдра $LiF-KF-KCl-KBr$ системы $Li, K || F, Cl, Br$

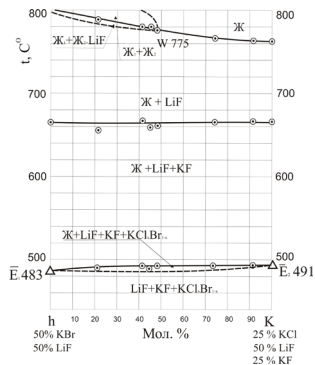


Рис.5. Т-х-диаграмма политермического разреза $h-K$ сечения fht тетраэдра $LiF-KF-KCl-KBr$

Ограничение области расслоения внутри исследуемого тетраэдра проводили визуально-политермическим методом. Для этого выбрано двухмерное политермическое сечение fht (h - 50% LiF, 50% KBr, t - 50% LiF, 50% KCl, f - 50% LiF, 50% KF) (рис.4). Выбран для экспериментального изучения одномерный политермический разрез, исходящий из квазибинарной стороны LiF-KBr (характеризуется наличием области расслоения в жидком состоянии) на противоположную сторону, - $h[50\% LiF, 50\% KBr]$ - $K [50\% LiF, 25\% KF, 25\% KCl]$ (рис.5).

Точки \bar{A}_1 и \bar{A}_2 являются проекциями соответствующих тройных эвтектик, нанесенных на стороны сечений abc , fht . По рис. 4 видно, что расслоение замыкается между двумя квазитройными системами в точке W состава 50% LiF, 12% KF, 11,75% KCl, 26,25% KBr при температуре 775 °C.

Выводы

1. В результате экспериментального исследования тетраэдра $LiF-KF-KCl-KBr$ определены фазовые равновесия. Установлено отсутствие четверной эвтектики, т.е. в системе существуют только четверные непрерывные ряды твердых растворов.
2. Объем стабильного тетраэдра представлена тремя объемами кристаллизации: фторида лития, фторида калия, твердые растворы на основе хлорида и бромида калия.

Статья написана в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы.

Литература:

1. Чугунова М.В., Егорцев Г.Е. Разбиение четырехкомпонентных взаимных систем $Li, Na(K) || F, Cl, Br$ и построение древ фаз// Химия: сборник науч. трудов.- Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2009.- 112с.: ил.- С.56-60.
2. Уэндландт У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. – 526 с.
3. Егунов В.П. Введение в термический анализ. Самара, 1996. – 270 с.
4. Березина С.И., Бергман А.Г., Бакумская Е.Л. Тройная взаимная система из фторидов и хлоридов лития и калия// Журнал неорганической химии, т.8, 1963. вып. 4. С. 2140-2143.