

СТАБИЛЬНЫЙ ТЕТРАЭДР $\text{LiF-LiBr-LiVO}_3\text{-KBr}$ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ ИЗ ФТОРИДОВ, БРОМИДОВ И МЕТАВАНАДАТОВ ЛИТИЯ И КАЛИЯ

© 2013 Е. В. Дорошева, Т. В. Губанова, И. К. Гаркушин

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

Поступила в редакцию 15.10.2012 г.

Аннотация. Методом дифференциального термического анализа (ДТА) был изучен стабильный тетраэдр $\text{LiF-LiBr-LiVO}_3\text{-KBr}$ четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, VO}_3$. Определены температура плавления, удельная энтальпия плавления эвтектического состава стабильного тетраэдра $\text{LiF-LiBr-LiVO}_3\text{-KBr}$. Установлены границы области расслоения в жидкой фазе, распространяющейся от квазибинарной стороны LiF-KBr внутрь системы. Построены развертка стабильного тетраэдра $\text{LiF-LiBr-LiVO}_3\text{-KBr}$ и Т-х диаграмма двумерного политермического сечения. Разграничены объемы кристаллизации фаз.

Ключевые слова: дифференциальный термический анализ, диаграмма состояния, фазовые равновесия, расслоение, температура плавления, эвтектика.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время солевые расплавы находят широкое применение в различных областях науки и техники. Расплавленные соли и их смеси обладают такими свойствами, как термическая и радиационная стойкость, низкая летучесть, высокая электро- и теплопроводность и т.д. [1]. В связи с этим возрастает практическое использование расплавленных солевых смесей, которые представляют собой в большинстве случаев многокомпонентные системы (МКС). Многокомпонентные взаимные системы представляют интерес для изучения, так как обладают насыщенным химизмом — обменными реакциями, комплексообразованием и др., что позволяет определять условия синтеза новых соединений с заданным комплексом свойств. Наиболее распространенными компонентами солевых систем являются соли щелочных металлов, например, таких как литий и калий, что обусловлено в первую очередь их доступностью и широким диапазоном температур плавления.

Целью исследования стабильного тетраэдра $\text{LiF-LiBr-LiVO}_3\text{-KBr}$ четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, VO}_3$ являлся поиск эвтектического состава с минимальной температурой плавления и установление фазовых равновесий в системе.

МЕТОДИКА ЭКСПРИМЕНТА

Стабильный тетраэдр исследован методом дифференциального термического анализа (ДТА). В качестве датчика температуры использованы платина–платинородиевые термодпары (градуировка ПП-1), свежепрокаленный Al_2O_3 квалификации «чда» — в качестве индифферентного вещества, автоматический потенциометр КСП-4 — для регистрации кривых ДТА. Скорость нагревания / охлаждения образцов составляла 15 град/мин, масса навесок — 0.3 г. Концентрации всех компонентов выражены в мольных процентах, температуры фазовых превращений — в градусах Цельсия. Система исследована в интервале температур 300...900 °С. Исходные реактивы были предварительно обезвожены.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные по элементам ограничения стабильного тетраэдра $\text{LiF-LiBr-LiVO}_3\text{-KBr}$ четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, VO}_3$, а также результаты разбиения четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, VO}_3$ представлены в [2]. Стабильный тетраэдр образован следующими системами — эвтектической трехкомпонентной системой $\text{LiF} - \text{LiBr} - \text{LiVO}_3$, эвтектическим секущим треугольником $\text{LiF} - \text{LiVO}_3 - \text{KBr}$ и стабильными элементами: $\text{LiBr} - \text{LiVO}_3 - \text{KBr}$ и

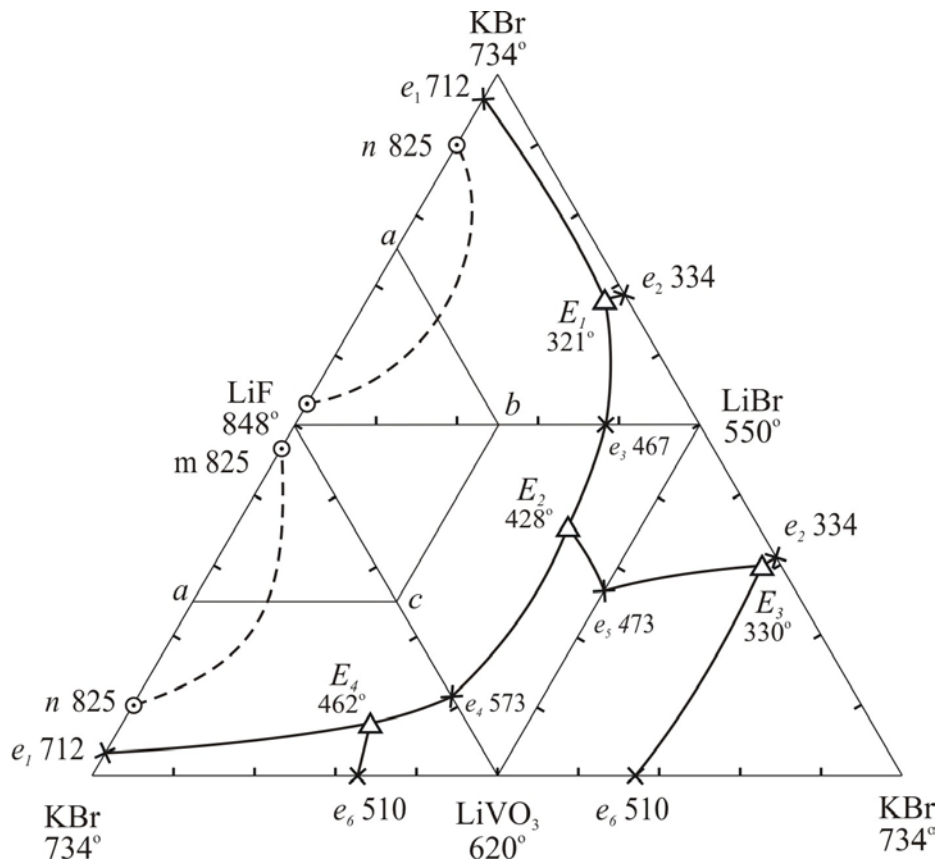


Рис. 1. Развертка граневых элементов системы LiF-LiBr-LiVO₃-KBr

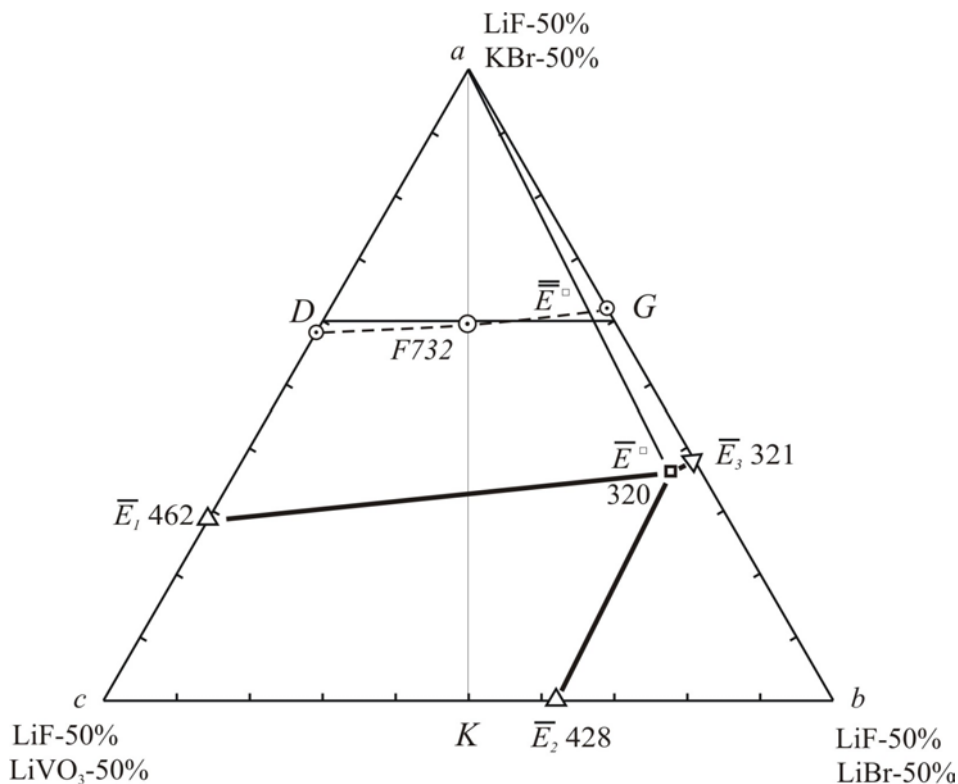


Рис. 2. Двумерное политермическое сечение *abc*

Таблица 1. Фазовые равновесия в системе LiF-LiBr-LiVO₃-KBr

Элемент диаграммы	Фазовое равновесие	Фазовая реакция
Поверхности		
$E_1e_2E_3E_4$	дивариантное	$ж \rightleftharpoons LiBr + KBr$
$E_2E^{\square}E_3e_5$	дивариантное	$ж \rightleftharpoons LiBr + LiVO_3$
$E_4e_6E_3E^{\square}$	дивариантное	$ж \rightleftharpoons KBr + LiVO_3$
$E_4e_4E_2E^{\square}$	дивариантное	$ж \rightleftharpoons LiF + LiVO_3$
$E_4E^{\square}E_3E_1$	дивариантное	$ж \rightleftharpoons LiF + KBr$
$E_1E^{\square}E_2e_3$	дивариантное	$ж \rightleftharpoons LiF + LiBr$
Линии		
E_1E^{\square}	моновариантное	$ж \rightleftharpoons LiF + LiBr + KBr$
E_2E^{\square}	моновариантное	$ж \rightleftharpoons LiF + LiBr + LiVO_3$
E_3E^{\square}	моновариантное	$ж \rightleftharpoons LiBr + LiVO_3 + KBr$
E_4E^{\square}	моновариантное	$ж \rightleftharpoons LiF + LiVO_3 + KBr$
Точки		
E^{\square}	нонвариантное	$ж \rightleftharpoons LiF + LiBr + LiVO_3 + KBr$

LiF — LiBr — KBr соответствующих им взаимных систем Li, K||Br, VO₃ и Li, K||F, Br. На рис. 1 приведена развертка стабильного тетраэдра LiF-LiBr-LiVO₃-KBr, на которую были нанесены данные по двухкомпонентным, квазибинарным и квазитройным элементам огранения. Как видно из рис. 1, все бинарные и квазитройные системы характеризуются эвтектическим типом плавления. В стабильных треугольниках LiF — LiVO₃ — KBr и LiF — LiBr — KBr отмечено наличие областей расслоения, распространяющихся от квазибинарной стороны LiF-KBr внутрь систем.

Для нахождения и определения характеристик четверной эвтектической точки, а также установления фазовых состояний в стабильном тетраэдре в объеме кристаллизации фторида лития выбрано двухмерное политермическое сечение *abc* (*a* — 50 % KBr+50% LiF, *b* — 50% LiBr+50 % LiF, *c* — 50 % LiVO₃+50 % LiF) (рис. 2). Точки E_1 462, E_2 428, E_3 321 являются проекциями соответствующих эвтектик, нанесенных из полюса кристаллизации — фторида лития — на стороны сечения *abc*. В этом политермическом сечении экспериментально был изучен одномерный политермический раз-

рез *DG* [*D* — 50 % LiF+30 % KBr+20 % LiVO₃; *G* - 20 % LiF+30% KBr+20 % LiBr]. Т-х — диаграмма состояния политермического сечения представлена на рис. 3. Политермическое сечение находится в объеме кристаллизации фторида лития. Область расслоения располагается в поле кристаллизации фторида лития, простираясь от квазибинарной стороны LiF-KBr внутрь стабильного тетраэдра, не пересекая смежных полей кристаллизации компонентов. Область расслоения пересекает политермический разрез *DG* в точке *F* при 732 °С (50 % LiF + 30 %KBr + 10 %LiBr + 10 %LiVO₃).

Пересечение ветвей третичной кристаллизации определило положение проекции $\overline{E^{\diamond}}$ четверной эвтектики на разрез *DG*. Исследованием разрезов $a - \overline{E^{\diamond}} - \overline{E^{\diamond}}$ и $LiF - \overline{E^{\diamond}} - E^{\diamond}$ определено соотношение трех фаз KBr, LiBr и LiVO₃ в четверной эвтектике и состав эвтектики. Определение состава четырехкомпонентной эвтектики сводилось к постепенному уменьшению концентрации фторида лития без изменения известных соотношений других компонентов по разрезу, проходящему из вершины

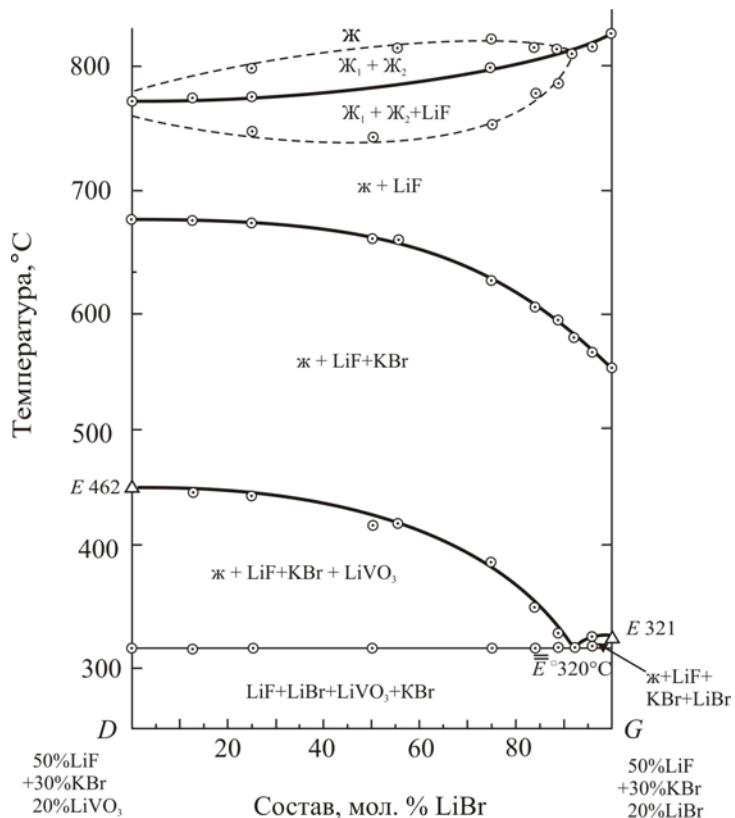


Рис. 3. Политермический разрез DG

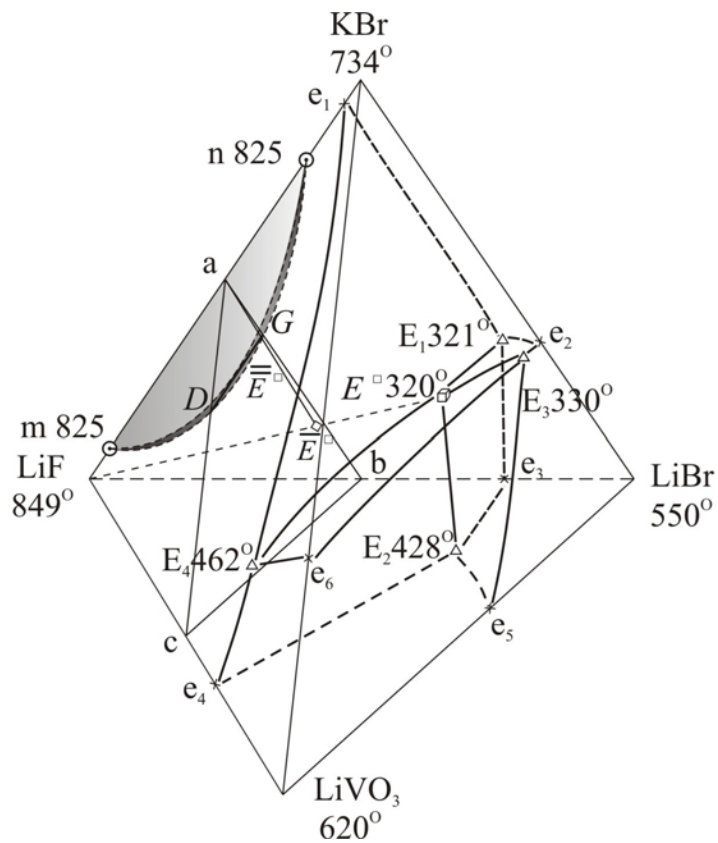


Рис. 4. Эскиз объемов кристаллизации стабильного тетраэдра LiF — LiBr — LiVO₃ — KBr

фторида лития через точку E^* . Удельная энтальпия плавления образца эвтектического состава, определенная методом количественного ДТА путем сравнения с удельной энтальпией плавления эталонного вещества (KNO_3), составила 153 кДж/кг [4].

ВЫВОДЫ

Получен эвтектический состав с удельной энтальпией плавления 153 кДж/кг, который может быть использован в качестве теплоаккумулирующего материала или расплавляемого электролита для химических источников тока [3].

Разграничены объемы кристаллизации фаз и выявлены фазовые равновесия в системе $LiF-LiBr-LiVO_3-KBr$.

Построена фазовая диаграмма политермического разреза DG системы $LiF-LiBr-LiVO_3-KBr$.

Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП «Исследование физико-химических свойств веществ и материалов» ФГБОУ ВПО «Самарский государственный технический университет».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Делимарский Ю. К. Пути практического использования ионных расплавов. // Ионные расплавы. 1975. Вып. 3. С. 3—22.
2. Золотухина Е. В., Губанова Т. В., Гаркушин И. К. // «Менделеев-2012». Физическая химия. VI Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием. Тезисы докладов. СПб.: Издательство, 2012. С. 311—312.
3. Кедринский И. А., Яковлев В. Г. Li-ионные аккумуляторы // ИПК «Платина», 2002. 268 с.
4. Васина Н. А., Грызлова Е. С., Шапошникова С. Г. Теплофизические свойства многокомпонентных солевых систем. М.: Химия, 1984. С. 99.

Дорошева Екатерина Вячеславовна — аспирант, Самарский государственный технический университет; тел.: (846) 2784369, e-mail: ekaterinadorosheva@bk.ru

Губанова Татьяна Валерьевна — к.х.н., доцент, Самарский государственный технический университет; тел.: (846) 2784477, e-mail: lecome@yandex.ru

Гаркушин Иван Кириллович — д.х.н., профессор, заведующий кафедрой общей и неорганической химии, Самарский государственный технический университет; тел.: (846) 2423692, e-mail: baschem@samgtu.ru

Dorosheva Ekaterina V. — postgraduate student, Samara State Technical University; tel.: (846) 2784369, e-mail: ekaterinadorosheva@bk.ru

Gubanova Tatyana V. — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of General and Inorganic Chemistry, Samara State Technical University; tel.: (846) 2784477, e-mail: lecome@yandex.ru

Garkushin Ivan C. — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Head of the Department of Common and Inorganic Chemistry, Samara State Technical University; tel.: (846) 2784477, e-mail: baschem@samgtu.ru