

Химические и фазовые модели трехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, K}||\text{F, CrO}_4$

© Бурчаков*⁺ Александр Владимирович, Тимошин Дмитрий Витальевич,
Егорова Екатерина Михайловна, Кондратюк Игорь Мирославович
и Кирсанов Андрей Сергеевич

Самарский государственный технический университет. ул. Молодогвардейская, 244.
г. Самара, 443100. Россия. E-mail: turnik27@yandex.ru

*Ведущий направление; ⁺Поддерживающий переписку

Ключевые слова: физико-химический анализ, моделирование, многокомпонентная система, солевой расплав, хроматы и галогениды щелочных металлов, дифференциальный термический анализ, фазовые равновесия, эвтектика, точка выклинивания, перевальная точка, КОМПАС 3D, Т-х-у фазовая диаграмма, фазовый комплекс.

Аннотация

В работе экспериментально изучены фазовые равновесия типа «жидкость-твёрдое» в трехкомпонентной взаимной системе $\text{Li, K}||\text{F, CrO}_4$. Метод изучения – дифференциальный термический анализ (ДТА) с применением проекционно-термографического метода (ПТГМ). Экспериментальные данные о системе позволили построить 3D-модель фазового комплекса системы и химическую модель. Под химической моделью подразумевается совокупность систем уравнений, устанавливающих связь количеств реагирующих веществ и продуктов реакций в системе. Использование связки «химическая модель + фазовая модель» позволяет осуществить прогноз физико-химических процессов для произвольного состава системы, протекающих при сплавлении компонентов и дальнейшей кристаллизации.

Анализ элементов ограничения – двухкомпонентных систем – дает следующую информацию: системы $\text{LiF-Li}_2\text{CrO}_4$ и LiF-KF являются системами эвтектического типа, в системах $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{-K}_2\text{CrO}_4$ и $\text{KF-K}_2\text{CrO}_4$ образуются соединения конгруэнтного типа плавления. Прежде чем начать экспериментальное исследование трёхкомпонентной взаимной системы, общее число индивидуальных компонентов которой равно шести (поскольку в системе $\text{Li, K}||\text{F, CrO}_4$ образуются два соединения LiKCrO_4 и K_3FCrO_4), проводят разбиение системы на стабильные симплексы – подсистемы, содержащие стабильные кристаллизующиеся фазы, которые можно изучать в отдельности. Древо фаз изучаемой системы имеет линейное строение и состоит из трёх стабильных треугольников, разделённых двумя стабильными секущими (отрезками). В связи с нестабильностью соединения K_3FCrO_4 (D_2) в расплаве LiF идёт распад этого соединения на K_2CrO_4 и KF . Информация о стабильных элементах и химических реакциях, протекающих в системе, позволила создать химическую модель системы, основывающуюся на эквивалентном балансе компонентов системы. Модель позволяет для смеси с произвольным соотношением компонентов системы определить стабильные фазы, образующиеся при сплавлении и кристаллизации образца, и протекающие химические реакции. Экспериментально изучены квазибинарная система $\text{LiKCrO}_4\text{-LiF}$, являющаяся стабильной секущей, стабильная диагональ $\text{LiF-K}_2\text{CrO}_4$, а также стабильные треугольники $\text{D}_1\text{-LiF-Li}_2\text{CrO}_4$, $\text{D}_1\text{-LiF-K}_2\text{CrO}_4$ и $\text{LiF-KF-K}_2\text{CrO}_4$. Эти системы, кроме последней, являются системами эвтектического типа, в последней системе вследствие неинвариантного превращения в точке R 520: $\text{Ж}+\text{K}_3\text{FCrO}_4 = \text{K}_2\text{CrO}_4+\text{KF}$ соединение K_3FCrO_4 меняет тип плавления с конгруэнтного на инконгруэнтный, в тройной эвтектике E 490 кристаллизуются K_2CrO_4 , KF и LiF , то есть триангуляция в системе $\text{LiF-KF-K}_2\text{CrO}_4$ отсутствует.