



УДК 541.123.3:543.572.3

ИЗУЧЕНИЕ СТАБИЛЬНОГО ТЕТРАЭДРА LiF-KF-KCl-K₂WO₄ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ Li,K||F,Cl,WO₄



О. В. Пичкаев, Е. М. Дворянова, И. К. Гаркушин

Самарский государственный технический университет
E-mail: legpichkaev@rambler.ru

Методом дифференциального термического анализа (ДТА) исследован объединенный стабильный тетраэдр LiF-KF-KCl-K₂WO₄ четырехкомпонентной взаимной системы Li,K||F,Cl,WO₄ и определены составы и температуры четырехкомпонентных эвтектики и перитектики.

Ключевые слова: фазовые равновесия, эвтектика, перитектика, дифференциальный термический анализ.

Study of the Stable Tetrahedron LiF-KF-KCl-K₂WO₄ of the Quinary Reciprocal System Li,K||F,Cl,WO₄

O. V. Pichkaev, E. M. Dvoryanova, I. K. Garkushin

The stable tetrahedron LiF-KF-KCl-K₂WO₄ of the quinary reciprocal system Li,K||F,Cl,WO₄ was studied by differential thermal analysis, and the characteristics of eutectic and peritectic were determined.

Key words: phase equilibria, eutectic, peritectic, differential thermal analysis.

Объект и метод исследования

Развертка граневых элементов объединенного стабильного тетраэдра LiF-KF-KCl-K₂WO₄ четырехкомпонентной взаимной системы Li,K||F,Cl,WO₄ представлена на рис. 1. Данные по двухкомпонентным системам взяты из литературы: LiF-KF [1], KF-KCl, KF-K₂WO₄, KCl-K₂WO₄ [2].

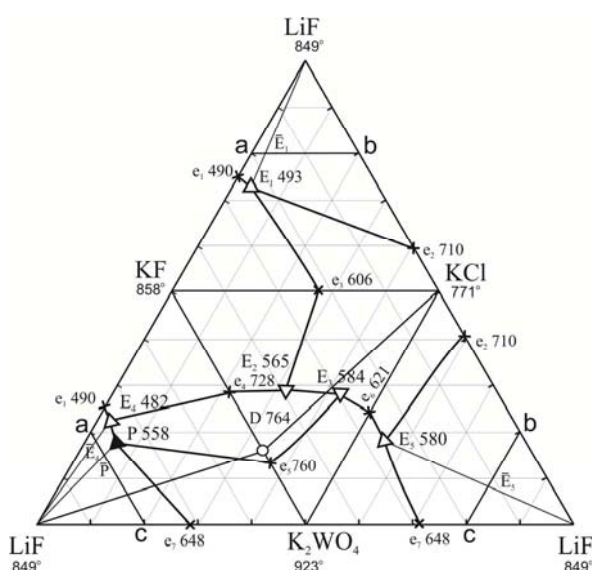


Рис. 1. Развертка граневых элементов тетраэдра LiF-KF-KCl-K₂WO₄ системы Li,K||F,Cl,WO₄

Квазибинарные системы, являющиеся стабильными диагоналями трехкомпонентных взаимных систем, изучены в работах: LiF-K₂WO₄ в [3], LiF-KCl в [4]. Трехкомпонентная система KF-KCl-K₂WO₄ исследована ранее [5]. Стабильные треугольники тройных взаимных систем также изучены различными авторами: LiF-KF-KCl [4], LiF-KF-K₂WO₄ [3]. Стабильный треугольник четырехкомпонентной взаимной системы изучен нами ранее LiF-KCl-K₂WO₄ [6].

Наличие в двухкомпонентной системе KF-K₂WO₄ соединения конгруэнтного плавления KF-K₂WO₄ (D) разбивает стабильный тетраэдр LiF-KF-KCl-K₂WO₄ на два: LiF-KF-KCl-D и LiF-K₂WO₄-KCl-D. Поскольку внутри трехкомпонентной системы LiF-KF-K₂WO₄ соединение D меняет свой характер плавления на инконгруэнтный (см. рис. 1), целесообразно экспериментально исследовать тетраэдр LiF-KF-KCl-K₂WO₄ в объединенном виде.

Экспериментальная часть

Исследования проводили методом дифференциального термического анализа (ДТА) на установке ДТА в стандартном исполнении [7]. Исходные реактивы квалификации «чда» (LiF, KF), «хч» (KCl, K₂WO₄) были предварительно обезвожены прокаливанием и переплавлены. Температуры плавления веществ соответствовали справочным данным [8, 9]. Исследования проводили в стандартных платиновых микротиглях. Индифферентное вещество – свежeproкаленный Al₂O₃ (хч). Масса навесок составляла 0.3 г. Составы указаны в молярных концентрациях эквивалентов, %.

Для экспериментального исследования в стабильном тетраэдре выбрано политермическое сечение a[LiF – 60%; KF – 40%]-b[LiF – 60%; KCl – 40%]-c[LiF – 60%; K₂WO₄ – 40%] в объеме кристаллизации фторида лития (рис. 2). В сечении abc экспериментально исследован политермический разрез A[LiF – 60%; K₂WO₄ – 20%; KCl – 20%] – B[LiF – 60%; KF – 20%; KCl – 20%], который представлен на рис. 3.

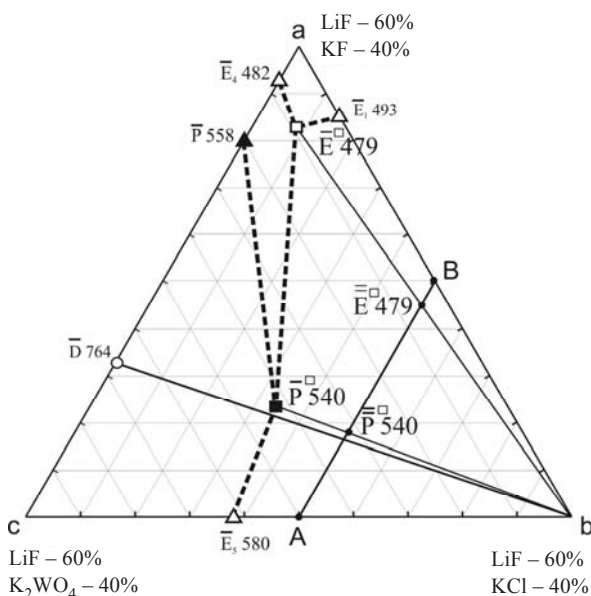


Рис. 2. Схема выбора разреза АВ в политермическом сечении abc тетраэдра LiF-KF-KCl-K₂WO₄

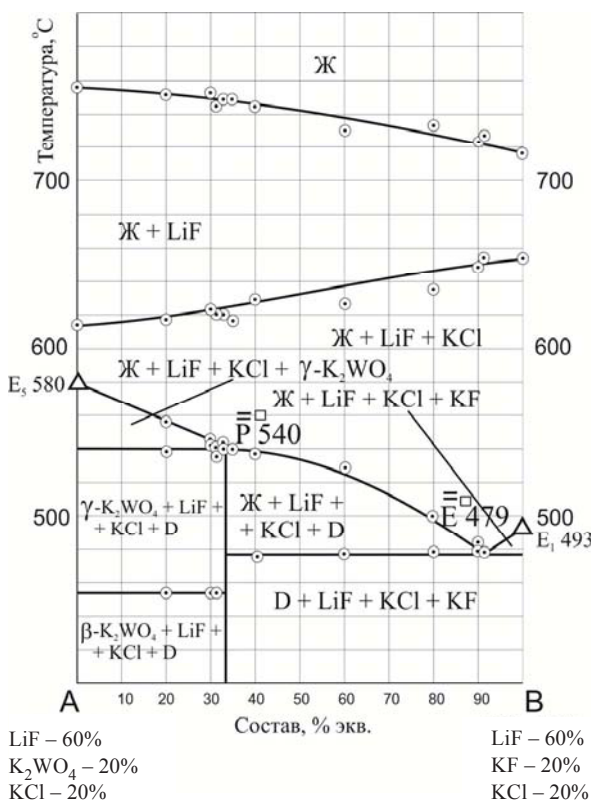


Рис. 3. T-x диаграмма разреза АВ сечения abc в тетраэдре LiF-KF-KCl-K₂WO₄

Из T-x диаграммы разреза АВ определено соотношение двух компонентов (KF и K₂WO₄) в четверных эвтектике и перитектике. Изучением разреза $b \rightarrow \bar{E}^{\square} \rightarrow \bar{E}^{\square}$, выходящего из вершины b и проходящего через направление E^{\square} на эвтек-

тику E^{\square} , определена проекция эвтектики \bar{E}^{\square} на сечение abc с постоянным соотношением трех компонентов – KF, KCl и K₂WO₄ (рис. 4).

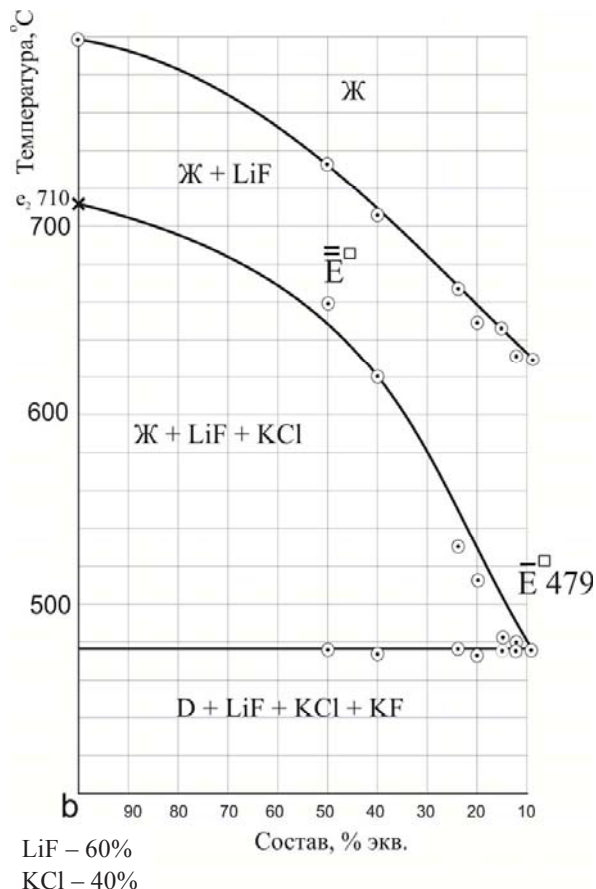


Рис. 4. T-x диаграмма разреза $a \rightarrow \bar{E}^{\square} \rightarrow E^{\square}$ сечения abc в тетраэдре LiF-KF-KCl-K₂WO₄

Дальнейшим исследованием разреза LiF $\rightarrow \bar{E}^{\square} \rightarrow E^{\square}$, выходящего из вершины фторида калия и проходящего через проекцию \bar{E}^{\square} , определены характеристики четырехкомпонентной эвтектики (рис. 5). Аналогично, изучением поли-термических разрезом $b \rightarrow \bar{P}^{\square} \rightarrow P^{\square}$ и LiF $\rightarrow \bar{P}^{\square} \rightarrow P^{\square}$, определены состав и температура плавления четырехкомпонентной перитектики.

Результаты и их обсуждение

В результате экспериментального исследования тетраэдра LiF-KF-KCl-K₂WO₄ определены характеристики четверной эвтектики: температура плавления составляет E^{\square} 479 °C, состав LiF – 43%, KF – 47%, KCl – 5%, K₂WO₄ – 5%. Характеристики четверной перитектики: температура плавления составляет P^{\square} 540 °C, состав LiF – 16%, KF – 19%, KCl – 28%, K₂WO₄ – 37%.

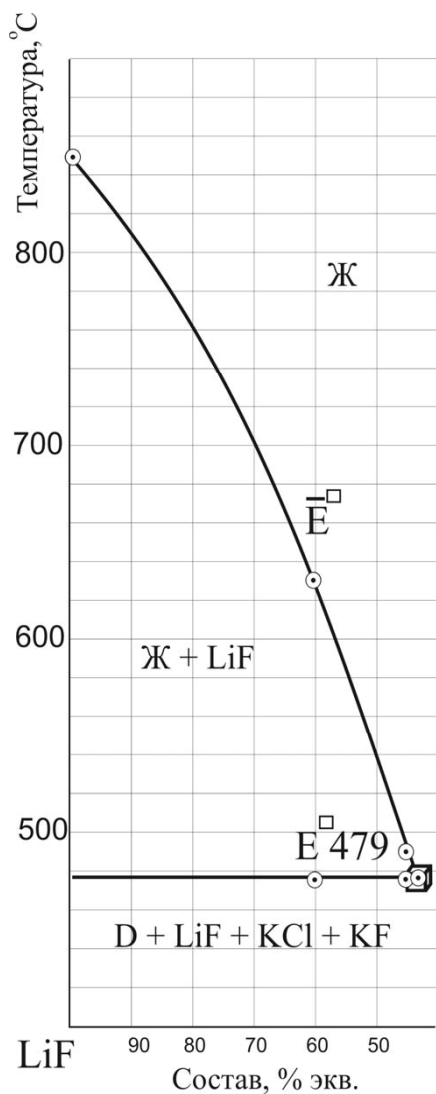


Рис. 5. T-x диаграмма разреза $\text{LiF} \rightarrow \bar{E} \square \rightarrow E \square$ сечения abc в тетраэдре $\text{LiF-KF-KCl-K}_2\text{WO}_4$

На всех термограммах наблюдались термоэффекты в твердой фазе при температурах 375 и 455°C, отвечающие полиморфным превращениям вольфрамата калия $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \gamma$, что соответствует справочным данным [9]. На диаграм-

мы эти термоэффекты не нанесены. Тетраэдр $\text{LiF-KF-KCl-K}_2\text{WO}_4$ состоит из пяти объемов кристаллизации: фторида лития, фторида калия, хлорида калия, вольфрамата калия и соединения $\text{KF} \cdot \text{K}_2\text{WO}_4$ (D).

Работа выполнена в рамках государственного задания СамГТУ на 2014 г. (код проекта № 1285).

Список литературы

1. Посыпайко В. И., Алексеева Е. А. Диаграммы плавкости солевых систем : в 3 ч. Ч. II. Двойные системы с общим анионом. М. : Metallurgia, 1977. 304 с.
2. Посыпайко В. И., Алексеева Е. А. Диаграммы плавкости солевых систем : в 3 ч. Ч. III. Двойные системы с общим катионом. М. : Metallurgia, 1979. 204 с.
3. Кислова А. И., Бергман А. Г. Взаимная система из хлоридов и вольфрамов лития и калия // Журн. неорг. химии. 1960. Т. 5, № 11. С. 2499–2502.
4. Посыпайко В. И., Алексеева Е. А. Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные взаимные системы. М. : Химия, 1977. 392 с.
5. Система $\text{K}||\text{F,Cl,WO}_4$ / Л. М. Васильченко, А. С. Трунин, В. И. Посыпайко ; Куйб. политех. ин-т. Куйбышев, 1976. 16 с. Деп. в. ВИНТИ 27.08.1976, № 3387.
6. Бехтерева Е. М., Пичкаев О. В., Кондратюк И. М. Экспериментальное исследование стабильного треугольника $\text{LiF-KCl-K}_2\text{WO}_4$ // Сб. тр. X Междунар. Курнаковского совещ. по физ.-хим. анализу : в 2 т. Т. 1. Самара : Самар. гос. техн. ун-т, 2013. С. 252.
7. Егунов В. П. Введение в термический анализ. Самара : СамВен, 1996. 270 с.
8. Термические константы веществ : справочник / под ред. В. П. Глушко. М. : ВИНТИ, 1981. Вып. X, ч. 1. 300 с.
9. Термические константы веществ : справочник / под ред. В. П. Глушко. М. : ВИНТИ, 1981. Вып. X, ч. 2. 300 с.