



УДК 544.016.2:541.123

ТРЕХКОМПОНЕНТНАЯ СИСТЕМА KCl–KBr–KVO₃

Е. В. Золотухина, Т. В. Губанова, И. К. Гаркушин

Самарский государственный технический университет
E-mail: ek_zolotuhina@mail.ru

Методом дифференциального термического анализа (ДТА) изучены фазовые равновесия в трехкомпонентной системе KCl–KBr–KVO₃, выявлен эвтектический состав (мол. %): KCl 10.0%, KBr 10.0%, KVO₃ 80.0% с температурой плавления 467 °С. Разграничены поля кристаллизации фаз.

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

Three-componental System KCl–KBr–KVO₃

E. V. Zolotuhina, T. V. Gubanova, I. K. Garkushin

By method of the differential thermal analysis (DTA) are studied phase equilibrium in three-componental system KCl–KBr–KVO₃, the eutectic composition (a pier is revealed. %): KCl of 10.0%, KBr of 10.0%, KVO₃ of 80.0% with melting point 467 °C. Fields of crystallization of phases are differentiated.

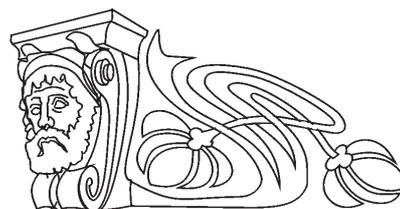
Key words: differential thermal analysis, condition chart, phase equilibrium, melting point, eutectic.

Введение

В настоящее время одним из перспективных направлений использования исследований по диаграммам состояния многокомпонентных систем является разработка новых эффективных фазо-переходных теплоаккумулирующих материалов и расплавленных электролитов для химических источников тока на основе солевых композиций, которые можно применить в широком интервале температур. Значительное распространение находят системы, содержащие галогениды щелочных металлов, обладающие не только рядом ценных свойств, таких как высокая энтальпия плавления и электропроводность, но и позволяющие использовать их в качестве растворителей неорганических веществ, которые не представляется возможным использовать в чистом виде [1].

Методы исследования и использованные вещества

Трехкомпонентная система исследована методом дифференциального термического анализа (ДТА). В качестве датчика температуры использованы платина–платинородиевые термпары (градуировка ПП-1), свежепрокаленный Al₂O₃ квалификации «чда» – в качестве индифферентного вещества, автоматический потенциометр КСП-4 – для регистрации кривых ДТА. Скорость



нагрева / охлаждения образцов составляла 15 град/мин, масса навесок – 0.3 г. Концентрации всех компонентов выражены в мольных процентах, температуры фазовых превращений – в градусах Цельсия (°С). Система исследована в интервале температур 400...900 °С. Исходные реактивы квалификаций «осч» (KBr), «ч» (KVO₃), «чда» (KCl) были предварительно обезвожены.

Экспериментальная часть

Планирование эксперимента в трехкомпонентной системе KCl–KBr–KVO₃ проведено в соответствии с правилами проекционно-термографического метода (ПТГМ) [2]. Данные по фазовым превращениям индивидуальных веществ взяты из [3]. Все двухкомпонентные системы, входящие в трехкомпонентную, исследованы ранее [4–7]. Системы KBr–KVO₃ и KCl–KVO₃ характеризуются эвтектическим типом плавления, а ликвидус системы KCl–KBr образуется непрерывным рядом твердых растворов с минимумом [6]. Составы невариантных точек двойных систем (% мол.): 20.0% KBr, 80.0% KVO₃ с температурой плавления 491 °С, 15.0% KCl, 85.0% KCl с температурой плавления 494°С соответственно [5]. Состав минимума системы KCl–KBr: 40.0% KCl – 60.0% KBr с температурой плавления 724 °С. Характеристики невариантных точек и состава минимума двойной системы KCl–KBr представлены на концентрационном треугольнике (рис. 1).

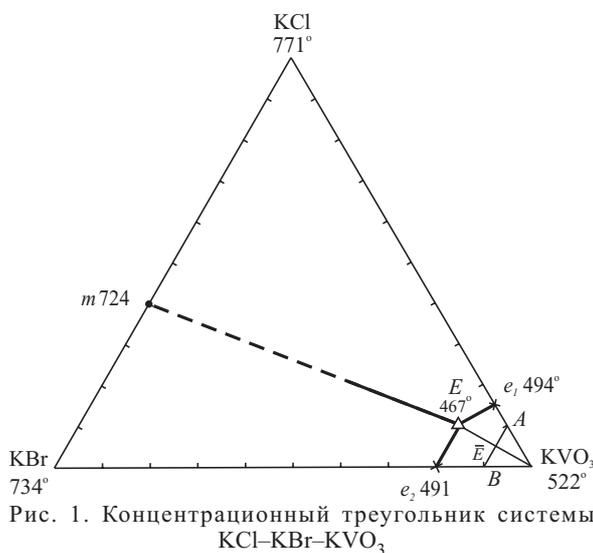


Рис. 1. Концентрационный треугольник системы KCl–KBr–KVO₃



Для экспериментального изучения методом ДТА в системе KCl-KBr-KVO₃ выбран и исследован политермический разрез AB (A – 10% KCl, 90% KVO₃; B – 10% KBr, 90% KVO₃), расположенный в поле кристаллизации метаванадата калия.

Из диаграммы состояния политермического разреза AB (рис. 1, 2) определены проекции тройной эвтектической точки \bar{E} на плоскость разреза AB, ее температура плавления и соотношение в ней концентраций компонентов KCl и KBr. Последовательным изучением политермического разреза KVO₃ → \bar{E} → E определен состав эвтектики (рис. 3).

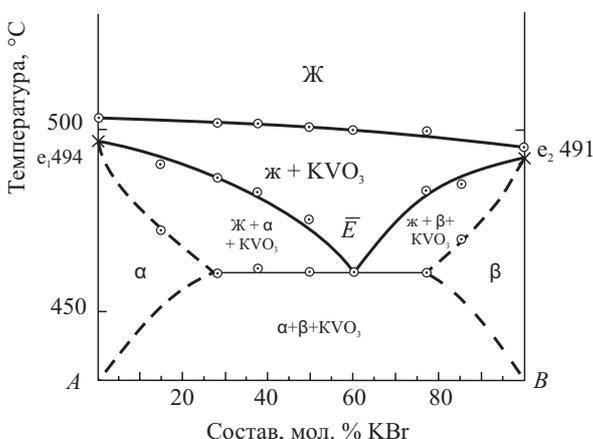


Рис. 2. Политермический разрез AB: α – ограниченный твердый раствор на основе KCl, β – ограниченный твердый раствор на основе KBr

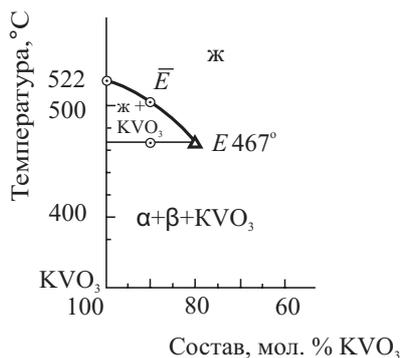


Рис. 3. Политермический разрез KVO₃ → \bar{E} → E

Поверхность кристаллизации системы характеризуется распадом в эвтектике непрерывных рядов твердых растворов KCl_xBr_{1-x}, образуя

граничные твердые растворы на основе KCl (α) и KBr (β). В тройной эвтектике существует фазовое равновесие ж ↔ KVO₃ + α + β.

Выводы

1. Изучена трехкомпонентная система KCl-KBr-KVO₃, в которой непрерывный ряд твердых растворов KCl_xBr_{1-x} под действием третьего компонента (KVO₃) распадается на граничные твердые растворы (α – на основе KCl и β – на основе KBr).

2. Экспериментально определены состав и температура плавления сплава, отвечающие тройной эвтектике в системе KCl-KBr-KVO₃.

3. Полученный эвтектический состав трехкомпонентной системы KCl-KBr-KVO₃ можно рекомендовать для использования в качестве теплоаккумулирующего фазопереходного материала или расплавляемого электролита для химических источников тока.

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

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

Список литературы

1. Делимарский Ю. К., Барчук Л. П. Прикладная химия ионных расплавов. Киев : Наук. думка, 1988. 192 с.
2. 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.
3. Термические константы веществ : справочник : в XII т. / под ред. В. П. Глушко. М. : ВИНТИ, 1981. Вып. X, ч. 2. 221 с.
4. Волков Н. Н., Дубинская Л. А. Тройная взаимная система из фторидов и бромидов лития и калия // Изв. физ.-хим. науч.-исслед. ин-та при Иркут. гос. ун-те. 1953. Т. 2, вып. 1. С. 45–47.
5. Справочник по плавкости солевых систем : в 2 т. / под ред. Н. К. Воскресенской. М. ; Л.: Изд-во АН СССР, 1961. Т. 1. 588 с.
6. Диаграммы плавкости солевых систем : в III ч. / под ред. В. И. Посыпайко, Е. М. Алексеевой. М. : Металлургия, 1977. Ч. III. 204 с.
7. Васина Н. А., Грызлова Е. С., Шапошникова С. Г. Теплофизические свойства многокомпонентных солевых систем. М. : Химия, 1984. С. 99.