

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ NaCl–NaBr–Na₂CrO₄

© 2021 г. М. А. Демина^а, Е. М. Егорова^{а,*}, И. К. Гаркушин^а, А. В. Бурчаков^а, Е. О. Игнатьева^а

^а Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

*e-mail: dvoryanova_kat@mail.ru

Поступила в редакцию 08.08.2020 г.

После доработки 08.08.2020 г.

Принята к публикации 09.09.2020 г.

Изучены фазовые равновесия в трехкомпонентной системе NaCl–NaBr–Na₂CrO₄. Экспериментальные исследования проводили методом дифференциального термического анализа (ДТА) с использованием АЦП, преобразующего сигнал с платина-платинородиевых термопар, изготовленных из термоэлектродной проволоки ГОСТ 10821-64. Точность измерения температур составляла ±2.5°C, при точности взвешивания составов 0.5% на аналитических весах VIBRA HT-220 SE. На кривых ДТА охлаждения составов, при постоянном содержании хромата натрия 82 экв.%, отмечены термоэффекты, характерные первичной кристаллизации хромата натрия и совместной кристаллизации его с твердыми растворами NaCl_xBr_{1-x}. На моновариантной кривой, отвечающей совместной кристаллизации, экстремумов не обнаружено.

Ключевые слова: фазовые равновесия, дифференциальный термический анализ, ликвидус, непрерывный ряд твердого раствора, моновариантное равновесие, поле кристаллизации

DOI: 10.31857/S004445372106008X

Исследование многокомпонентных систем и построение фазовых диаграмм, выявление характера взаимодействия между веществами позволяют определить различные свойства компонентов и смесей на их основе [1–3]. Особый интерес представляют солевые расплавы и твердые растворы на их основе, такие как галогениды и хроматы s¹-элементов. Изучение этих систем позволяет выявить низкоплавкие невариантные смеси, обладающие высокой электропроводностью, термостойкостью, низкой летучестью, малым коэффициентом объемного расширения при фазовом переходе [4]. Эти свойства необходимы для получения расплавляемых электролитов для химических источников тока с рабочей температурой в диапазоне 300–600°C. Солевые смеси находят также и другие области применения, например, флюсы для сварки и пайки, теплоаккумулирующие материалы, среды для выращивания монокристаллов, среды для органического синтеза [5–15].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования является трехкомпонентная система NaCl–NaBr–Na₂CrO₄ (рис. 1). Входящие в нее две двухкомпонентные системы NaCl–Na₂CrO₄ и NaBr–Na₂CrO₄ эвтектического типа и одна двухкомпонентная система NaCl–

NaBr с образованием непрерывного ряда твердых растворов (НРТР) с минимумом при 740°C [16, 17].

Экспериментальные исследования проводили методом дифференциального термического анализа (ДТА) в стандартном исполнении [18]. Использованы реактивы следующих квалификаций: “х.ч.” (NaBr, Na₂CrO₄), “ч.д.а.” (NaCl). Все реактивы были предварительно обезвожены. Температуры плавления, полиморфного превращения ($T_{\alpha \rightleftharpoons \beta}(\text{Na}_2\text{CrO}_4) = 423^\circ\text{C}$) индивидуальных солей соответствовали справочным данным [19]. Составы в работе выражены в молярных долях эквивалентов (экв. %).

Анализ элементов ограничения (двухкомпонентных систем) исследуемой системы позволил предположить следующие варианты ликвидусов (рис. 1):

1) если НРТР NaCl_xBr_{1-x} не распадается внутри системы, то ликвидус будет представлен двумя полями кристаллизации: Na₂CrO₄ и НРТР NaCl_xBr_{1-x} (рис. 1, вариант 1);

2) если НРТР NaCl_xBr_{1-x} претерпевает разрыв сплошности (распадается внутри тройной системы), то возможна следующая модель ликвидуса (рис. 1, вариант 2). По этой модели может образовываться тройная эвтектика.

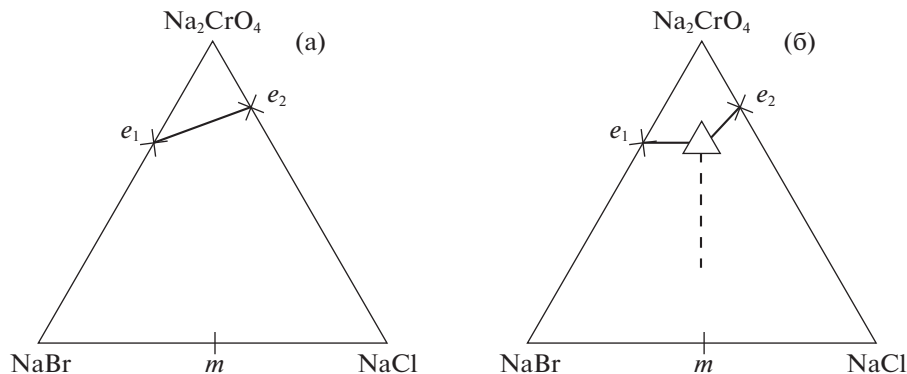


Рис. 1. Варианты (а) и (б) расположения ликвидуса в трехкомпонентной системе $\text{NaCl-NaBr-Na}_2\text{CrO}_4$.

Подтверждение варианта модели ликвидуса проводили методом ДТА. Для экспериментального исследования системы $\text{NaCl-NaBr-Na}_2\text{CrO}_4$ в поле кристаллизации хромата натрия выбран политермический разрез АВ (А[18%NaBr + 82% Na_2CrO_4], В[18%NaCl + 82% Na_2CrO_4]). Проекция ликвидуса на треугольник составов системы и расположение разреза АВ представлены на рис. 2.

Экспериментальная $T-x$ -диаграмма разреза АВ приведена на рис. 3. На кривых ДТА охлаждения составов, соответствующих разрезу АВ, отмечены термоэффекты, характерные первичной кристаллизации хромата натрия и совместной кристаллизации его с твердыми растворами $\text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x}$. Также на кривых охлаждения отмечены термоэффекты, характерные полиморфному превращению хромата натрия.

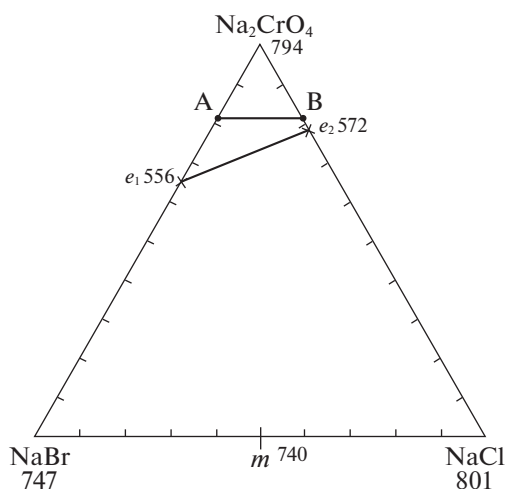
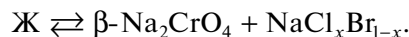


Рис. 2. Проекция ликвидуса на треугольник составов трехкомпонентной системы $\text{NaCl-NaBr-Na}_2\text{CrO}_4$ и расположение разреза АВ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Таким образом, термоэффект в солидусной области $T-x$ -диаграммы политермического разреза АВ при температуре $417 \pm 5^\circ\text{C}$ отвечает полиморфному превращению хромата натрия (рис. 3), однако это несколько ниже справочных данных (423°C). Поскольку температуры плавления всех солей в тех же условиях эксперимента совпадали со справочными данными (с учетом точности измерения температур $\pm 2.5^\circ\text{C}$), расхождение значения температуры полиморфного превращения можно объяснить наличием в смеси твердого раствора замещения $\text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x}$. Запись кривой ДТА чистого компонента хромата натрия показала пик, начало которого отвечает температуре 423°C . Необходимо также отметить, что процесс кристаллизации твердого раствора происходит в небольшом диапазоне температур, что на кривой ДТА отражалось либо в виде двух наложенных друг на друга пиков, либо в виде одного пика. На кривой температуры при этом площадки, как при кристаллизации индивидуальной соли, не наблюдалось. Окончанию кристаллизации твердого раствора отвечает кривая на рис. 3, нанесенная пунктиром.

Таким образом, в трехкомпонентной системе $\text{NaCl-NaBr-Na}_2\text{CrO}_4$ отсутствуют точки невариантного равновесия, продуктами кристаллизации являются две фазы – хромат натрия и твердые растворы на основе хлорида и бромида натрия. Ликвидус системы $\text{NaCl-NaBr-Na}_2\text{CrO}_4$ представлен двумя полями кристаллизации: хромата натрия и НРТР на основе хлорида и бромида натрия. Фазовая реакция, протекающая на всей моновариантной кривой e_1e_2 :



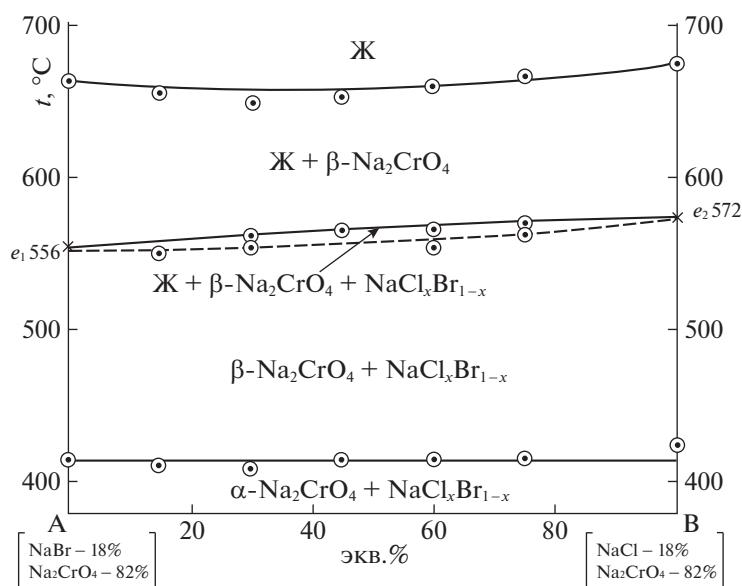


Рис. 3. T–x-диаграмма политермического разреза АВ трехкомпонентной системы NaCl–NaBr–Na₂CrO₄.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках проектной части государственного задания № 0778-2020-0005.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ильин К.К., Черкасов Д.Г., Курский В.Ф. // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 3. С. 434.
- Коливердов В.Ф. // Там же. 2010. Т. 84. № 8. С. 1427.
- Шишалов В.И., Ковалевский А.В. // Там же. 2011. Т. 85. № 1. С. 113.
- Masset P., Poinso J.-Y., Schoeffert S. etc. // J. of the Electrochemical Society. 2005. V. 152. № 2. P. A405-A410. <https://doi.org/10.1149/1.1850861>
- Sveinbjörnsson D., Christiansen A.S., Viskinde R. etc. // Ibid. 2014. V. 161. № 9. P. A1432-A1439. <https://doi.org/10.1149/2.1061409jes>
- Ковалевский А.В., Елькин О.В. // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 3. С. 570.
- Козырев Н.А., Крюков Р.Е., Крюков Н.Е. и др. Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации. 2017. № 6 (1410). С. 95.
- Васина Н.А., Грызлова Е.С., Шапошникова С.Г. Теплофизические свойства многокомпонентных солевых систем. М.: Химия, 1984. 112 с.
- Semwal R., Ravi C., Kumar R. etc. // J. of Organ. Chemistry. 2019. V. 84. № 2. P. 792. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.8b02637>
- Ge J., Wang S., Hu L. et al. // Carbon. 2016. V. 98. P. 649. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.11.065>
- Данилов В.П., Фролова Е.А., Кондаков Д.Ф. и др. // Журн. неорганической химии. 2019. Т. 64. № 9. С. 984.
- Расулов А.И., Ахмедова П.А., Гаматаева Б.Ю. // Там же. 2019. Т. 64. № 1. С. 99.
- Игнатьева Е.О., Дворянова Е.М., Гаркушин И.К. // Там же. 2017. Т. 62. № 2. С. 245–248. [Ignat'eva E.O., Dvoryanova E.M., Garkushin I.K. // Ibid. 2017. V. 62. № 2. P. 236–239. doi: 10.1134/S0036023617020073].
- Ghosh S., Ganesan R., Sridharan R. et al. // J. of Phase Equilibria and Diffusion. 2018. V. 39. № 6. P. 916–932. <https://doi.org/10.1007/s11669-018-0695-3>
- Ghosh S., Ganesan R., Sridharan R. et al. // Thermochimica acta. 2017. V. 653. P. 16. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2017.03.024>
- Посытайко В.И., Алексеева Е.А. Диаграммы плавокости солевых систем. Ч. III. Двойные системы с общим катионом. М.: Металлургия, 1979. 204 с.
- Воскресенская Н.К., Евсева Н.Н., Беруль С.И. и др. Справочник по плавокости систем из безводных неорганических солей. М.: Изд-во АН СССР, 1961. Т. 1. 845 с.
- Егунов В.П. Введение в термический анализ. Самара, 1996. 270 с.
- Термические константы веществ. Справочник // Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ. 1981. Вып. X. Ч. 2. 300 с.