

ЗАСТОСУВАННЯ МЕТОДУ НАБЛИЖЕНОГО РОЗРАХУНКУ ДО АНАЛІЗУ ДІАГРАМ ПЛАВКОСТІ ЧЕТВЕРНИХ ВЗАЄМНИХ СИСТЕМ

В.В. Бугасько, доц., І.М. Чередник, наук. співр.

Сумський державний педагогічний університет

Попередній швидкий розрахунок евтектичного складу має неабиякий практичний інтерес. Тому у літературі висвітлюється значна кількість методик розрахунку різних елементів фазових діаграм.

Метою цієї роботи був пошук швидкого методу розрахунку низькоплавких багатокомпонентних сольових сумішей з використанням мінімальної кількості вихідних даних — результатів термічного фазового аналізу подвійних і потрійних сольових систем. При виведенні формул було використано емпіричне співвідношення між температурою плавлення компонентів та складом бінарної евтектики, а також графічний метод встановлення положення евтектики у потрійних системах з використанням величини відносного зниження температури. Крім цього, на наші висновки вплинули теоретичні уявлення Л.Палатника відносно зв'язку кристалізації багатокомпонентної евтектики із складом нижчих евтектик [1]. У процесі кристалізації склад нижчих евтектик змінюється таким чином, що співвідношення між концентраціями компонентів у нижчих евтектиках поступово наближається до співвідношення цих самих компонентів у відповідних вищих евтектиках. Незалежно від форми геометричних елементів, що відповідають вторинній кристалізації, на діаграмі плавкості вища евтектика розміщується всередині симплексу, вершинами якого є нижчі евтектики. У найпростішому випадку потрійна евтектика розміщується у трикутнику, вершинами якого є бінарні евтектичні склади. Розглянемо детальніше потрійну систему. Всі евтектичні точки розміщені у координатному трикутнику $A_1A_2A_3$ (рис. 1). Положення потрійної евтектичної точки E_{123} можна виразити через координати трьох бінарних точок (e_{12} , e_{23} , e_{13}). Іншими словами, склад потрійної евтектики дорівнює сумі складів бінарних евтектик, узятих у певних співвідношеннях.

Введемо такі позначення:

- 1, 2, 3 – номери компонентів потрійної системи;
- x_1 , x_2 , x_3 – концентрації відповідних компонентів у потрійній евтектиці;
- T_E – температура плавлення потрійної евтектики;
- T_{12} і $(C_1' + C_2')$ – температура плавлення і склад бінарної евтектики утвореної першим і другим компонентами;
- C_1' – концентрація першого, C_2' – концентрація другого компонентів;
- T_{23} і $(C_2'' + C_3'')$ – те саме для евтектики, утвореної другим і третім компонентами;
- T_{13} і $(C_1''' + C_3''')$ – те саме для евтектики, утвореної першим і третім компонентами.

Посилаючись на те, що властивості діаграм плавкості мають загальний характер, незалежно від кількості компонентів, приймаємо, що так як і для бінарних, для багатокомпонентних евтектик справедлива зворотна залежність складу від температури плавлення нижчих евтектик. Це підтверджує досвід термічного фазового аналізу. Дійсно, багатокомпонентна евтектика на діаграмі плавкості розташована ближче до більш низькоплавкої з нижчих евтектик. Тобто, склад останньої найбільш наближений до багатокомпонентної евтектики. Це означає, також, що чим менша температура плавлення нижчої евтектики, тим більша частка цієї евтектики у багатокомпонентній евтектиці. Частка участі нижчої евтектики у вищій зворотно пропорційна відповідним величинам відносного зниження евтектичних температур. Одночасно, для спрощення записів введено температурні коефіцієнти: K_{12} , K_{23} , K_{13} , які відповідають:

$$\frac{T_{12} - T_E}{T_{12}} = \frac{1}{K_{12}}; \quad \frac{T_{23} - T_E}{T_{23}} = \frac{1}{K_{23}}; \quad \frac{T_{13} - T_E}{T_{13}} = \frac{1}{K_{13}}.$$

Розділивши склад нижчої бінарної евтектики на відповідні їм величини відносного зниження евтектичних температур, отримуємо певні частки бінарних евтектик, що беруть участь в утворенні потрійної евтектики. Ці частки містять концентрації кожного компонента, виражені у координатах трикутника $A_1A_2A_3$

$$K_{12}(C_1' + C_2'); \quad K_{23}(C_2'' + C_3''); \quad K_{13}(C_1''' + C_3''').$$

Сума цих часток дорівнює одиниці (або 100%):

$$K_{12}(C_1' + C_2') + K_{23}(C_2'' + C_3'') + K_{13}(C_1''' + C_3''') = 1.$$

Звідси можемо знайти мольну концентрацію будь-якого компонента у потрійній системі:

$$x_1 = \frac{K_{12}C_1' + K_{13}C_1'''}{K_{12}(C_1' + C_2') + K_{23}(C_2'' + C_3'') + K_{13}(C_1''' + C_3''')}.$$

Після спрощення (бо у дужках сума концентрацій дорівнює одиниці) отримуємо

$$x_1 = \frac{K_{12}C_1' + K_{13}C_1'''}{K_{12} + K_{23} + K_{13}}.$$

Якщо позначимо $K_{12} + K_{23} + K_{13} = \Sigma K$, тоді:

$$x_1 = (K_{12}C_1' + K_{13}C_1''') \frac{1}{\Sigma K};$$

$$x_2 = (K_{23}C_2'' + K_{12}C_2') \frac{1}{\Sigma K};$$

$$x_3 = (K_{23}C_3'' + K_{13}C_3''') \frac{1}{\Sigma K}.$$

Порівняння розрахованих за даною методикою складів потрійних евтектик для кількох реальних потрійних сольових систем з експериментальними даними, отриманими іншими авторами, було проведено нами раніше [2] і дало позитивні висновки щодо практичного застосування запропонованої нами методики.

Склад чотирикомпонентної системи зображаємо за допомогою тетраедра (рис. 2). Для визначення концентрації компонентів у четверній евтектиці вводяться такі позначення для чотирикомпонентної системи $A_1A_2A_3A_4$:

– T_{123} і $(C_1' + C_2' + C_3')$ – температура і склад потрійної евтектики (e_{123}), утвореної першим, другим і третім компонентами, де C_1', C_2', C_3' – концентрації першого, другого і третього компонентів;

– T_{234} і $(C_2'' + C_3'' + C_4'')$ – те саме для потрійної евтектики e_{234} ;

– T_{134} і $(C_1''' + C_3''' + C_4''')$ – те саме для потрійної евтектики e_{134} ;

– T_{124} і $(C_1'''' + C_2'''' + C_4'''')$ – те саме для потрійної евтектики e_{124} ;

T_E і x_1, x_2, x_3, x_4 – концентрації першого, другого, третього, четвертого компонентів у четверній евтектиці.

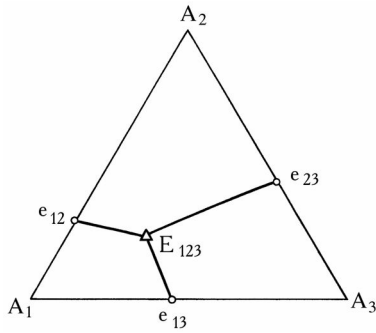


Рисунок 1 – Координатний трикутник потрібної системи

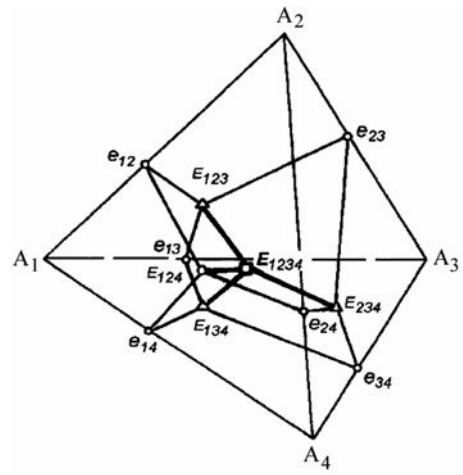


Рисунок 2 – Тетраедр складу чотириконтентної системи

Відносні зниження температури плавлення четверної евтектики, порівняно з кожною з чотирьох потрійних евтектик, дорівнюють:

$$\frac{T_{123} - T_E}{T_{123}}; \frac{T_{234} - T_E}{T_{234}}; \frac{T_{134} - T_E}{T_{134}}; \frac{T_{124} - T_E}{T_{124}}.$$

Температурні коефіцієнти — величини, зворотні відносним зниженням температури плавлення багатокомпонентної евтектики порівняно з нижчою:

$$\frac{1}{K_{123}} = \frac{T_{123} - T_E}{T_{123}}; \frac{1}{K_{234}} = \frac{T_{234} - T_E}{T_{234}}; \frac{1}{K_{134}} = \frac{T_{134} - T_E}{T_{134}}; \frac{1}{K_{124}} = \frac{T_{124} - T_E}{T_{124}}.$$

Розділивши температури потрійних евтектик на відповідні їм величини відносного зниження евтектичних температур, отримуємо певні частки потрійних евтектик, що беруть участь в утворенні четверної евтектики. Ці частки містять концентрації кожного компонента, виражені у координатах чотиригранника $A_1A_2A_3A_4$:

$$K_{123} (C_1' + C_2' + C_3'); \quad K_{234} (C_2'' + C_3'' + C_4''); \\ K_{134} (C_1''' + C_3''' + C_4'''); \quad K_{124} (C_1'''' + C_2'''' + C_4''').$$

Сума цих часток дорівнює одиниці (або 100 %). Якщо позначимо $K_{123} + K_{234} + K_{134} + K_{124} = \Sigma K$, тоді отримуємо такі рівняння для визначення концентрацій компонентів у четверній евтектиці:

$$x_1 = (K_{123}C_1' + K_{124}C_1'''' + K_{134}C_1''') \frac{1}{\Sigma K} \quad (1)$$

$$x_2 = (K_{123}C_2' + K_{124}C_2'''' + K_{234}C_2'') \frac{1}{\Sigma K}; \quad (2)$$

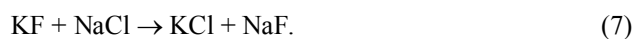
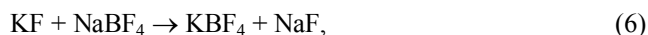
$$x_3 = (K_{123}C_3' + K_{134}C_3'''' + K_{234}C_3'') \frac{1}{\Sigma K}; \quad (3)$$

$$x_4 = (K_{124}C_4'''' + K_{134}C_4'''' + K_{234}C_4'') \frac{1}{\Sigma K}. \quad (4)$$

Для визначення складу четверної евтектики достатньо знайти за формулами концентрації лише трьох компонентів, тому що $x_1 + x_2 + x_3 + x_4 = 1$.

Цей метод нами був застосований до термічного фазового аналізу четверної взаємної системи $K^+, Na^+ || BF_4^-, Cl^-, F^-$, склад якої за допомогою геометричних образів зображають призмою (рис. 3).

Призму складу поділили на більш прості симетричні фігури — чотиригранники (у подальшому тетраедри складу). Тетраедрацію (поділ) призми здійснили на основі даних термічного фазового аналізу потрійних систем, діаграми плавкості яких досліджені експериментально раніше [3–5]. У четверній взаємній системі $K^+, Na^+ || F_4^-, Cl^-, F^-$ відбувається іонний обмін за такими реакціями:



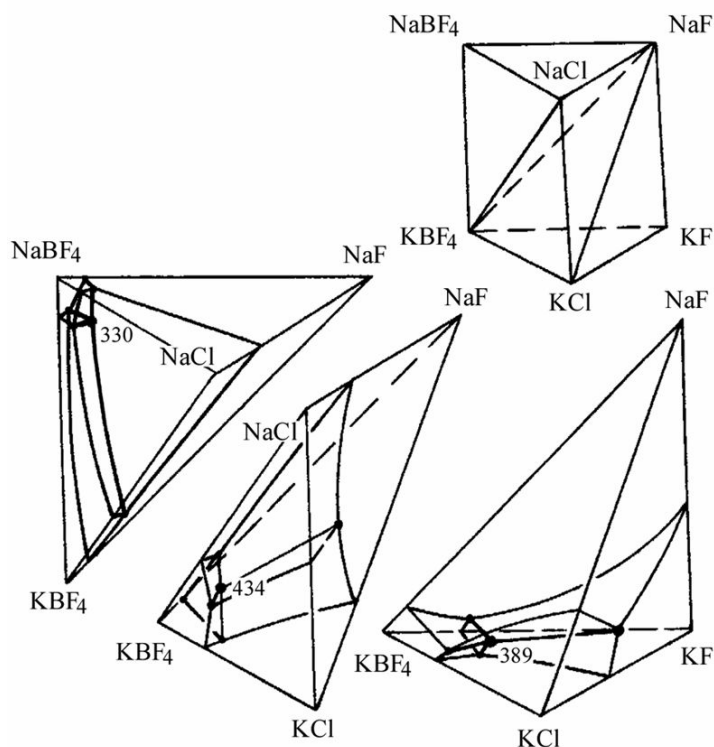


Рисунок 3 – Положення четверних неваріантних точок у стабільних тетраедрах четверної взаємної системи $K^+, Na^+ || BF_4^-, Cl^-, F^-$

Результати експериментальних досліджень діаграм плавкості підсистем та аналіз напрямків обмінних реакцій на підставі термодинамічних розрахунків надали можливість визначити у четверній взаємній системі $K^+, Na^+ || BF_4^-, Cl^-, F^-$ розміщення двох стабільних перетинів — $KBF_4 - NaCl - NaF$ та $KBF_4 - KCl - NaF$ (рис. 3). Ці перетини поділяють призму складу на три стабільні чотириккомпонентні системи, в яких відсутні реакції іонного обміну і утворення нових фаз:

- $KBF_4 - NaBF_4 - NaCl - NaF$;
- $KBF_4 - KCl - NaCl - NaF$;
- $KBF_4 - KCl - KF - NaF$.

Ці стабільні елементи четверних взаємних систем, склад яких виражають за допомогою тетраедра, можна аналізувати за методикою, аналогічною до тієї, що застосовується для аналізу простих четверних систем. Необхідною умовою є наявність інформації про склад і температуру плавлення потрійних точок у потрійних підсистемах, які складають розгортку (поверхню) тетраедра.

Введемо такі позначення для четверної системи $KBF_4 - NaBF_4 - NaCl - NaF$:

- x_1, x_2, x_3, x_4 – вміст солей у KBF_4 (1), $NaBF_4$ (2), $NaCl$ (3), NaF (4) відповідно у четверній евтектиці;
 - літера “С” з відповідними індексами – концентрації компонентів у потрійних евтектичних підсистемах.
- Нижче у таблиці 1 наведені вихідні дані для розрахунку четверної евтектики [3–5].

Таблиця 1 – Вихідні дані для розрахунку складу компонентів у стабільному тетраедрі складу системи $KBF_4 - NaBF_4 - NaCl - NaF$

$KBF_4 - NaBF_4 - NaCl$	$NaBF_4 - NaCl - NaF$	$KBF_4 - NaCl - NaF$	$KBF_4 - NaBF_4 - NaF$
$C_1^I = 11,2 KBF_4$ $C_2^I = 83,3 NaBF_4$ $C_3^I = 5,5 NaCl$ $T_{123} = 339^\circ C$	$C_2^{II} = 86,8 NaBF_4$ $C_3^{II} = 6,3 NaCl$ $C_4^{II} = 6,9 NaF$ $T_{234} = 343^\circ C$	$C_1^{III} = 66,3 KBF_4$ $C_3^{III} = 31,2 NaCl$ $C_4^{III} = 2,5 NaF$ $T_{134} = 420^\circ C$	$C_1^{IV} = 11,0 KBF_4$ $C_2^{IV} = 86,0 NaBF_4$ $C_4^{IV} = 3,0 NaF$ $T_{124} = 356^\circ C$

Температуру четверної евтектики, необхідну для розрахунку складу, взяли з експериментального дослідження наближеного складу з чотирьох солей за температурою теплового ефекту, що відповідає евтектичній кристалізації (поверхні солідус).

Вихідні дані для розрахунку евтектичного складу у двох інших четверних підсистемах четверної взаємної системи наводяться у таблицях 2 і 3 [3–5].

Розрахунки були здійснені за формулами 1 – 4. Результат застосування розрахункових методик наведений у таблиці 4.

Таблиця 2 – Вихідні дані для розрахунку складу компонентів у стабільному тетраедрі складу системи $KBF_4 - KCl - NaCl - NaF$

$KBF_4 - NaCl - NaF$	$KCl - NaCl - NaF$	$KBF_4 - KCl - NaF$	$KBF_4 - KCl - NaCl$
$C_1' = 66,3 KBF_4$ $C_2' = 31,2 NaCl$ $C_3' = 2,5 NaF$ $T_{123} = 420^\circ C$	$C_2'' = 42,25 NaCl$ $C_3'' = 15,5 NaF$ $C_4'' = 42,25 KCl$ $T_{234} = 602^\circ C$	$C_1''' = 66,0 KBF_4$ $C_3''' = 3,0 NaF$ $C_4''' = 31,0 KCl$ $T_{134} = 470^\circ C$	$C_1'''' = 62,5 KBF_4$ $C_2'''' = 17,7 NaCl$ $C_4'''' = 17,1 KCl$ $T_{124} = 435^\circ C$

Таблиця 3 – Вихідні дані для розрахунку складу компонентів у стабільному тетраедрі складу системи $KBF_4 - KCl - KF - NaF$

$KBF_4 - KF - NaF$	$KCl - KF - NaF$	$KBF_4 - KF - KCl$	$KBF_4 - KCl - NaF$
$C_1' = 72,8 KBF_4$ $C_2' = 3,0 NaF$ $C_3' = 24,2 KF$ $T_{123} = 445^\circ C$	$C_2'' = 14,0 NaF$ $C_3'' = 39,0 KF$ $C_4'' = 47,0 KCl$ $T_{234} = 570^\circ C$	$C_1''' = 62,7 KBF_4$ $C_3''' = 19,5 KF$ $C_4''' = 17,8 KCl$ $T_{134} = 398^\circ C$	$C_1'''' = 66,0 KBF_4$ $C_2'''' = 3,0 NaF$ $C_4'''' = 31,0 KCl$ $T_{124} = 470^\circ C$

Таблиця 4 – Характеристика четверних нонваріантних точок у тетраедрах складу системи $K^+, Na^+ || BF_4^-, Cl^-, F^-$

Назва системи	$T_{п.кр.}, ^\circ C$	$T_{к.кр.}, ^\circ C$	Склад, мол. %					
			KBF_4	$NaBF_4$	$NaCl$	NaF	KCl	KF
$KBF_4 - NaBF_4 - NaCl - NaF$	349	330	9,2	80,15	5,3	5,35	—	—
$KBF_4 - KCl - NaCl - NaF$	450	434	65,0	—	28,8	2,4	3,8	—
$KBF_4 - KCl - KF - NaF$	403	389	60,6	—	—	1,8	18,4	19,2

Точність визначення складу четверних точок може бути оцінена з порівняння температури початку кристалізації і евтектичної температури при експериментальній перевірці плавкості четверної суміші розрахованого складу. У нашому прикладі такі розходження складають 19, 16, 14° C відповідно для трьох четверних систем.

Враховуючи величини зміни температури початку кристалізації залежно від зміни складу для цієї сольової системи, така різниця температури початку і кінця кристалізації свідчить про досить близький склад реальних сумішей, що досліджувалися до евтектичного складу. Тобто розходження експериментального і розрахункового складу не перевищує 1-2 мол. %.

Таким чином, для розрахунку складу багатокомпонентної евтектики необхідно мати такі вихідні дані: склад і температуру плавлення евтектик у підсистемах та температуру плавлення самої багатокомпонентної евтектики. Евтектичну температуру останньої слід визначати експериментально за термограмою приблизного евтектичного складу, або за допомогою розрахунку на підставі експоненціальної залежності зниження евтектичної температури при збільшенні числа компонентів.

Запропонований метод розрахунку низькоплавких сумішей дає гарні результати для систем без хімічної взаємодії компонентів. При наявності у системі необмежених твердих розчинів без чітко вираженого мінімуму, перитектичних перетворень похибка зростає.

При утворенні у системі конгруентних сполук необхідно розглядати відповідні частини діаграми окремо, здійснивши триангуляцію або тетраедрацію.

Запропонований метод визначення евтектичного складу багатокомпонентних систем має деякі переваги, а саме: простота розрахунку, доступність вихідних даних, можливість застосування його для визначення складу низькоплавких сумішей у чотирьох-, п'ятикомпонентних (і більше) системах.

SUMMARY

Methodic of confident calculation of composition multicomponent (triple and quarter) eutectics have been proposed. It based on use of temperature and composition lower eutectics and temperature of eutectic which composition is determined. This methodic have been used for analysis of quarter mutual system of six salts K^+ , Na^+ || BF_4^- , Cl^- , F^- .

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Палатник Л.С. // ЖФХ. – 1956. – № 30. – С. 1438–1440.
2. Бугаєнко В.В. Прискорений метод розрахунку складу низькоплавких багатокомпонентних сольових сумішей // Проблеми хімії: Збірник наукових праць. – Суми: Слобожанщина, 1997. – С. 4–11.
3. Бугаєнко В.В., Касьяненко Г.Я. Діаграми плавкості потрійних взаємних сольових систем K , Na || BF_4 , F та K , Na || BF_4 , Cl // Проблеми хімії: Збірник наукових праць. – Суми. Слобожанщина, 1997. – С.11–17.
4. Бугаєнко В.В., Касьяненко Г.Я., Чередник І.М. Дослідження взаємодії солей у чотирій взаємній системі K , Na || BF_4 , Cl , F // УХЖ. – 1998. – Т. 64. – № 7–8. – С. 10–15.
5. Бугаєнко В.В., Чередник І. М. Взаємодія солей у четверній взаємній системі солей K , Na || BF_4 , Cl , F . // Природничі науки: Збірник наукових праць. – Суми: СумДПУ ім. А.С.Макаренка, 2003. – С. 212 – 222.

Надійшла до редакції 13 грудня 2004р.