

15. Лебедь В.И. // Журн. хим. физики. -1996. -15, № 11. -С. 138—153.
16. Kalidas C., Hefter G., Marcus Y. // Chem. Rev. -2000. -100, № 3. -P. 819—852.
17. Hefter G., Marcus Y., Waghorne W.E. // Ibid. -2002. -102, № 8. -P. 2773—2836.
18. Nedoma J. // Chem. Listy. -1972. -66, № 7. -S. 772—774.
19. Цурко Е.Н., Бондарев Н.В., Ельцов С.В., Керн А.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. -1997. -40, № 1. -С. 34—40.
20. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. -Харьков: Изд-во Харьк. гос. ун-та, 1959.

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

Поступила 27.03.2006

УДК 541.123

В.В. Бугаенко, Л.В. Зудіна, О.В. Жук

ДИАГРАМИ ПЛАВКОСТІ СИСТЕМ $\text{KBF}_4\text{—K}_2\text{ZrF}_6\text{—KCl}$, $\text{KBF}_4\text{—K}_2\text{ZrF}_6\text{—NaCl}$

Досліджено взаємодію солей у двох потрійних системах за участю тетрафторборату, гексафторцирконату калію та хлоридів натрію та калію. Побудовано діаграми плавкості, визначено низькоплавкі сольові суміші, що мають практичне значення як йонні розчинники. Розраховано склад евтектики у чотирьохкомпонентній системі $\text{KBF}_4\text{—KCl—K}_2\text{ZrF}_6\text{—NaCl}$.

Сольові розплави за участю комплексних фторвмісних сполук є основою йонних розчинників, що застосовуються у кольоровій металургії та металообробці як електроліти та флюси. Ефективність використання сольових розплавів значною мірою залежить від стану вивченості фізико-хімічних властивостей сольових сумішей та їх складу, оптимізації умов проведення хімічних та електрохімічних процесів. Розплави за участю тетрафторборатів та гексафторцирконатів лужних металів є перспективними для отримання сполук цирконію електролізом. У роботах [1—3] показана можливість електролітичного синтезу дибориду циркону (ZrB_2) з хлоридно-фторидних розплавів при високих температурах (750, 800 °С). Серед таких розплавів практичний інтерес становлять сольові суміші, що входять до складу четверної взаємної системи з шести солей K^+ , Na^+ || BF_4^- , Cl^- , ZrF_6^{2-} .

Метою нашої роботи є пошук низькоплавких сольових сумішей, що обумовлено необхідністю не тільки зниження енерговитрат, але й застосування оптимального інтервалу температур, в якому комплексні фторвмісні солі є термічно стабільними.

Трьохкомпонентні сольові системи $\text{KBF}_4\text{—K}_2\text{ZrF}_6\text{—KCl}$ і $\text{KBF}_4\text{—K}_2\text{ZrF}_6\text{—NaCl}$ раніше не досліджувалися. Їх слід вважати за потрійні підсистеми четверної системи $\text{KBF}_4\text{—KCl—K}_2\text{ZrF}_6\text{—NaCl}$, що є однією з трьох четверних підсистем, які можна отримати при тетраедрації четвер-

ної взаємної системи K^+ , Na^+ || BF_4^- , Cl^- , ZrF_6^{2-} .

У літературі описані подвійні системи: діаграма плавкості системи KCl—KBF_4 [4], яка є простою евтектичною (температура плавлення евтектики (T_E) дорівнює 482 °С), у системі $\text{KCl—K}_2\text{ZrF}_6$ авторами [5] встановлено утворення конгруентної хімічної сполуки $\text{K}_3\text{ZrF}_6\text{Cl}$ (температура плавлення ($T_{пл}$) рівна 730 °С) і евтектики з температурою плавлення 678 °С. Бінарна підсистема $\text{K}_2\text{ZrF}_6\text{—NaCl}$ є нестабільним перерізом потрійної взаємної системи K^+ , Na^+ || Cl^- , ZrF_6^{2-} , тому лінія ліквідус має ускладнений характер. Частина лінії ліквідус відповідає первинній кристалізації сполуки $\text{K}_3\text{ZrF}_6\text{Cl}$, яка утворюється внаслідок йонного обміну [5]. Бінарна система $\text{KBF}_4\text{—NaCl}$ була досліджена нами раніше [6] і є простою евтектичною ($T_E = 452$ °С). Бінарна система $\text{KBF}_4\text{—K}_2\text{ZrF}_6$ досліджена у роботі [7] та повторена нами. За даними роботи [7], ця система є метастабільною. Форма лінії ліквідус змінюється в залежності від температури досліду і часу знаходження сольової суміші у розплавленому стані. При підвищенні температури до 1000 °С утворюється K_3ZrF_7 .

Взаємодія солей у потрійних системах була досліджена нами за допомогою візуально-політермічного фазового аналізу, методу запису кривих в координатах температура—час та за допомогою рентгенофазового аналізу. Термічний фазовий аналіз здійснювали на обладнанні, яке складається з печі електроопору шахтного типу, платина—пла-

тино-родісвої термопарі, цифрового мілівольтметра В 7-23. Як реперні речовини використовували KCl і $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Солі NaCl і KCl — кваліфікації х.ч., KBF_4 і K_2ZrF_6 — кваліфікації ч.д.а. плавили у платиновому тиглі. Рентгенофазовий аналіз проводили на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-2 на Cr -випромінюванні.

У зв'язку з термічною нестійкістю комплексних фторидів при дослідженні плавкості слідкували, щоб температура не перевищувала 600°C та час знаходження досліджуваних сольових сумішей у печі був мінімальним. Ваговий контроль зразків, що плавилась в інтервалі $450\text{--}600^\circ\text{C}$, показав незначні загальні втрати маси ($0.5\text{--}1.5\%$).

Система $\text{KBF}_4\text{--K}_2\text{ZrF}_6\text{--KCl}$. У зв'язку з результатами роботи [7] постало питання про можливість достовірного вивчення плавкості сольових сумішей за участю системи $\text{KBF}_4\text{--K}_2\text{ZrF}_6$ через термічну нестабільність сольових розплавів. Нами була повторно досліджена діаграма плавкості бінарної системи без застосування екстремаль-

них для цієї системи температур. За нашими даними, вихідні солі утворюють неперервні ряди твердих розчинів з мінімумом — 530°C , теплові ефекти, що відповідають евтектичній кристалізації, на кривих охолодження відсутні. Розпад твердих розчинів починається при $406\text{--}408^\circ\text{C}$. З метою з'ясування фазового складу нами проведено рентгенофазовий аналіз кількох зразків (метод порошків). Результати рентгенофазового аналізу у вигляді штрихрентенограм наведені на рис. 1. Зразки були отримані шляхом нагрівання сольової суміші до повного розплавлення і поступового охолодження до кімнатної температури зі швидкістю $6\text{--}8$ град./хв. На рентгенограмах присутні дифракційні максимуми, що відповідають вихідним солям — KBF_4 та K_2ZrF_6 . При застосованих температурах досліді (до 650°C) утворення K_3ZrF_7 не спостерігається.

Поверхня ліквідусу потрійної системи $\text{KBF}_4\text{--K}_2\text{ZrF}_6\text{--KCl}$ досліджена за допомогою чотирьох внутрішніх потрійних розрізів:

- ($0.85 \text{ KBF}_4 + 0.15 \text{ K}_2\text{ZrF}_6$) + KCl (I);
- ($0.4 \text{ KCl} + 0.6 \text{ KBF}_4$) + K_2ZrF_6 (II);
- ($0.8 \text{ KBF}_4 + 0.2 \text{ KCl}$) + K_2ZrF_6 (III);
- ($0.5 \text{ KBF}_4 + 0.5 \text{ K}_2\text{ZrF}_6$) + KCl (IV).

Розташування розрізів у трикутнику складу обирали таким чином, щоб встановити напрямок моноваріантних ліній та склад найбільш низькоплавких сольових сумішей. Основою для планування експерименту стали дані термічного фазового аналізу бінарних підсистем. Діаграми політермічних розрізів наведені на рис. 2, а. Розріз I проходить через найбільш низькоплавку область діаграми і перетинає дві моноваріантні лінії — e_2E і EP . Розріз II перетинає лінії — e_2E і e_3P . Розріз III проходить поблизу потрійної евтектики та перетинає лінії EP і e_3P . Розріз IV перетинає лінії e_2E і e_3P і надає можливість з'ясувати поширення поля первинної кристалізації сполуки, що утворюється у цій системі.

Нова сполука, що утворюється між хлоридом калію і гексафторцирконатом калію, згідно з [5], відповідає хімічній формулі $\text{K}_3\text{ZrF}_6\text{Cl}$ і є конгруентною. Поле первинної кристалізації цієї сполуки займає $\approx 50\%$ поверхні ліквідусу потрійної системи (рис. 3, а). Діаграма плавкості потрійної системи $\text{KBF}_4\text{--K}_2\text{ZrF}_6\text{--KCl}$ складається з трьох полів первинної кристалізації солей, а саме: хлориду калію, сполуки $\text{K}_2\text{ZrF}_6\text{Cl}$ та, лише умовно розподіленого, поля кристалізації твердих розчинів $\text{KBF}_4\text{--K}_2\text{ZrF}_6$. Детально питання стійкості

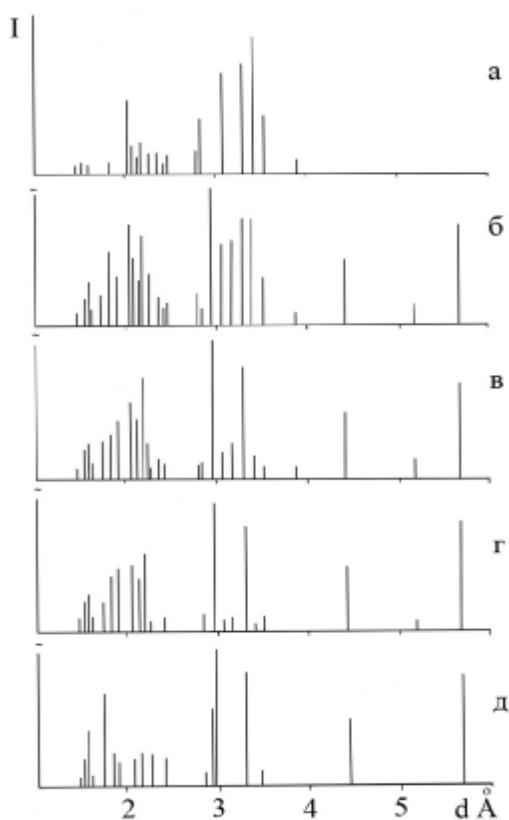


Рис. 1. Штрихрентенограми зразків системи $\text{KBF}_4\text{--K}_2\text{ZrF}_6$: а — KBF_4 ; б — $80\% \text{ KBF}_4 + 20\% \text{ K}_2\text{ZrF}_6$; в — $50\% \text{ KBF}_4 + 50\% \text{ K}_2\text{ZrF}_6$; г — $30\% \text{ KBF}_4 + 70\% \text{ K}_2\text{ZrF}_6$; д — K_2ZrF_6 .

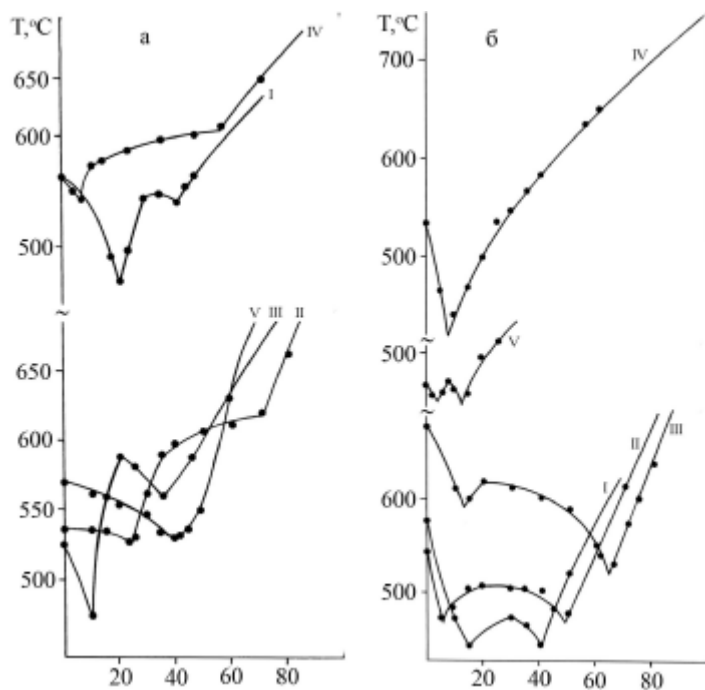


Рис. 2. Діаграми плавкості політермічних розрізів: *a* — системи $\text{KBF}_4\text{—KCl—K}_2\text{ZrF}_6$: I — $(0.85 \text{ KBF}_4 + 0.15 \text{ K}_2\text{ZrF}_6) + \text{KCl}$; II — $(0.4 \text{ KCl} + 0.6 \text{ KBF}_4) + \text{K}_2\text{ZrF}_6$; III — $(0.8 \text{ KBF}_4 + 0.2 \text{ KCl}) + \text{K}_2\text{ZrF}_6$; IV — $(0.5 \text{ KBF}_4 + 0.5 \text{ K}_2\text{ZrF}_6) + \text{KCl}$; *б* — системи $\text{KBF}_4\text{—K}_2\text{ZrF}_6\text{—NaCl}$: I — $(0.15 \text{ K}_2\text{ZrF}_6 + 0.85 \text{ KBF}_4) + \text{NaCl}$; II — $(0.3 \text{ K}_2\text{ZrF}_6 + 0.7 \text{ KBF}_4) + \text{NaCl}$; III — $(0.6 \text{ K}_2\text{ZrF}_6 + 0.4 \text{ KBF}_4) + \text{NaCl}$; IV — $(0.4 \text{ NaCl} + 0.6 \text{ KBF}_4) + \text{K}_2\text{ZrF}_6$; V — $(0.25 \text{ NaCl} + 0.75 \text{ KBF}_4) + \text{K}_2\text{ZrF}_6$.

твердих розчинів у потрійних сумішах нами не вивчалось.

Таким чином, у потрійній евтектиці з температурою плавлення 464°C у рівновазі з розплавом зна-

ходяться три тверді фази — KCl , $\text{K}_2\text{ZrF}_6\text{Cl}$ та твердий розчин на основі KBF_4 . Хімічний склад евтектичної суміші, виражений через вихідні солі у мольних відсотках, відповідає: 18 — KCl , 70 — KBF_4 , 12 — K_2ZrF_6 . Перехідна точка P з температурою плавлення 528°C утворюється в результаті перетинання моноваріантної лінії e_3E з лінією мінімуму твердих розчинів $\text{KBF}_4\text{—K}_2\text{ZrF}_6$ (рис. 3).

Система $\text{KBF}_4\text{—K}_2\text{ZrF}_6\text{—NaCl}$. Плавкість потрійної системи $\text{KBF}_4\text{—K}_2\text{ZrF}_6\text{—NaCl}$ досліджена за допомогою п'яти внутрішніх політермічних розрізів:

- ($0.15 \text{ K}_2\text{ZrF}_6 + 0.85 \text{ KBF}_4$) + NaCl (I);
- ($0.3 \text{ K}_2\text{ZrF}_6 + 0.7 \text{ KBF}_4$) + NaCl (II);
- ($0.6 \text{ K}_2\text{ZrF}_6 + 0.4 \text{ KBF}_4$) + NaCl (III);
- ($0.4 \text{ NaCl} + 0.6 \text{ KBF}_4$) + K_2ZrF_6 (IV);
- ($0.25 \text{ NaCl} + 0.75 \text{ KBF}_4$) + K_2ZrF_6 (V).

Діаграми політермічних розрізів (рис. 2, б) були використані для визначення розташування моноваріантних ліній та потрійних точок на трикутнику складу та для побудови ізотерм.

Поверхня ліквідусу (рис. 3) потрійної системи $\text{KBF}_4\text{—K}_2\text{ZrF}_6\text{—NaCl}$ складається з трьох полів первинної кристалізації солей, які сходяться у двох потрійних точках: евтектичній (E) з температурою плавлення 445°C і складом (% мол.) KBF_4 — 71.2, K_2ZrF_6 — 11.2, NaCl — 17.6 та перехідній (P) з температурою плавлення 527°C . Поле твердих розчинів $\text{KBF}_4\text{—K}_2\text{ZrF}_6$ розділено умовно. У потрій-

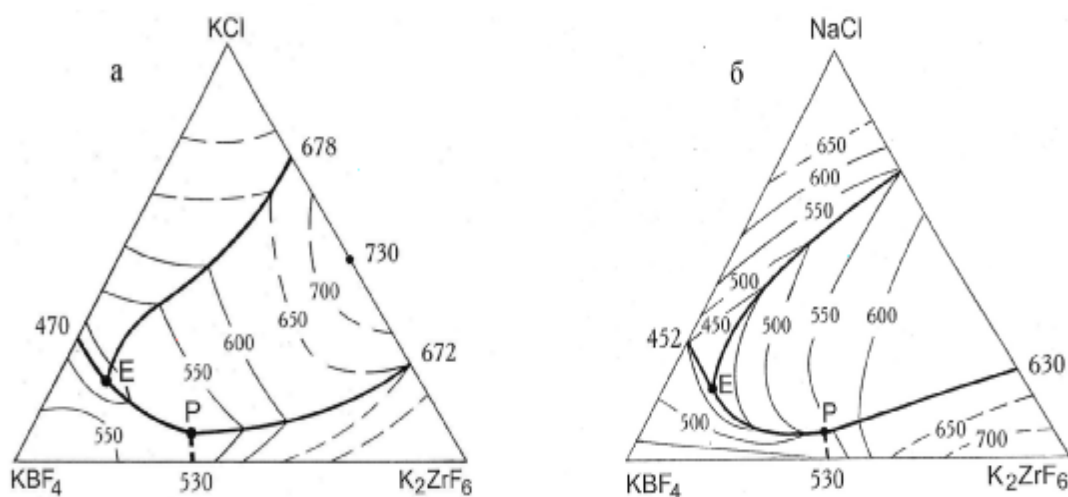


Рис. 3. Діаграми плавкості потрійних систем: *a* — $\text{KBF}_4\text{—KCl—K}_2\text{ZrF}_6$; *б* — $\text{KBF}_4\text{—K}_2\text{ZrF}_6\text{—NaCl}$.

ній евтектиці в рівновазі з розплавом при евтектичній температурі знаходяться три твердих фази: NaCl, твердий розчин на основі KBF_4 , новоутворена комплексна сполука, як наслідок взаємодії хлориду натрію і гексафторцирконату калію. Склад сполуки за даними [5] відповідає формулі $\text{K}_3\text{ZrF}_6\text{Cl}$. Це витікає з розгляду діаграми плавкості і пояснюється тим, що система $\text{K}_2\text{ZrF}_6\text{—NaCl}$ є діагонально потрійною взаємної системи K^+ , Na^+ || Cl^- , ZrF_6^{2-} , в якій спостерігається йонний обмін і утворення нових сполук.

Таким чином, порівнюючи діаграми плавкості цих двох потрійних сольових систем, слід відмітити аналогію в їх морфології. В обох системах є потрійні евтектики. Згідно з правилом фаз Гіббса, у потрійній евтектиці у рівновазі з розплавом знаходяться три твердих фази. Ця вимога забезпечується в даних системах завдяки утворенню нової сполуки.

Потрійні евтектики дають незначне зниження температури плавлення сольових сумішей у порівнянні з найбільш низькоплавкою евтектикою в бінарних підсистемах на 6 і 9 °С відповідно.

Детальне експериментальне вивчення діаграми плавкості четверної системи шляхом аналізу перетинів тетраедру складу є досить трудомістким і тривалим процесом. Тому визначення складу четверної евтектики, області розташування найбільш низькоплавких сольових сумішей у тетраедрі складу четверної системи доцільно визначати шляхом розрахунку. Згідно з методикою наближеного розрахунку евтектик у багатокомпонентних системах [8] потрібні дані з плавкості (температури плавлення і склад евтектик у підсистемах) чотирьох потрійних систем, що складають поверхню тетраедра складу. Дві з них ($\text{KBF}_4\text{—KCl—K}_2\text{ZrF}_6$, $\text{KBF}_4\text{—K}_2\text{ZrF}_6\text{—NaCl}$) описані в даній роботі. Система $\text{KBF}_4\text{—KCl—NaCl}$ досліджена нами експериментально раніше [6], а $\text{KCl—K}_2\text{ZrF}_6\text{—NaCl}$ — у роботі [5]. Дані, необхідні для проведення розрахунків, зведені в таблиці.

Таким чином, є можливість здійснити попередній аналіз плавкості четверної сольової системи $\text{KBF}_4\text{—KCl—K}_2\text{ZrF}_6\text{—NaCl}$. Які саме потрійні евтектики і моноваріантні лінії споріднені з четверною точкою за фазовим складом, витікає з розгляду діаграм плавкості потрійних систем, що складають поверхню тетраедра складу четверної системи. На діаграмі (рис. 4) показано розташування евтектичних точок, мінімумів та моноваріантних ліній у тетраедрі

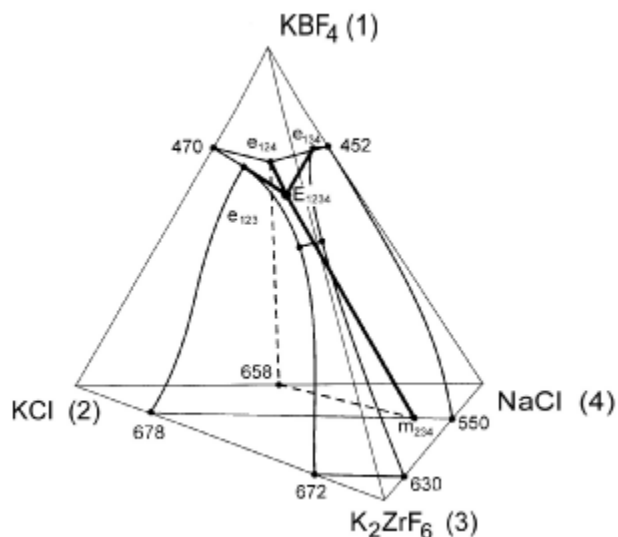


Рис. 4. Розташування евтектичних точок у тетраедрі складу четверної системи $\text{KBF}_4\text{—KCl—K}_2\text{ZrF}_6\text{—NaCl}$.

складу четверної системи.

Використовуючи відому методику наближеного розрахунку евтектики у багатокомпонентних системах [8] за температурами плавлення і складом евтектичних точок підсистем, ми розрахували склад евтектики у четверній системі за рівняннями (1)—(5). Згідно із закономірністю зниження евтектичної температури при збільшенні числа компонентів за експоненціальною залежністю різниця температури плавлення між четверною евтектикою і найбільш низькоплавкою потрійною евтектикою у потрійних підсистемах системи $\text{KBF}_4\text{—KCl—K}_2\text{ZrF}_6\text{—NaCl}$ не може бути більшою ніж 5 °С. На цій підставі ми взяли для розрахунку складу температуру плавлення четверної евтектики (E_{1234}) рівною 703 К.

Для визначення концентрації компонентів у четверній евтектиці вводимо такі позначення:

Вихідні дані до розрахунку складу евтектики у четверній системі $\text{KBF}_4\text{—KCl—K}_2\text{ZrF}_6\text{—NaCl}$

Позначення точки на рис. 4	$T_{\text{пл}}, \text{K}$	Склад, % мол.				Література
		KBF_4	KCl	K_2ZrF_6	NaCl	
e_{123}	737	70.0	18.0	12.0	—	—
e_{124}	708	65.2	17.1	—	17.7	[6]
e_{134}	718	71.2	—	11.2	17.6	—
m_{234}	813	—	6.0	28.0	66.0	[5]
E_{1234}	703	x_1	x_2	x_3	x_4	

– KBF_4 — (1); KCl — (2); K_2ZrF_6 — (3); NaCl — (4);

– T_{123} — температура плавлення евтектики у системі KBF_4 (1)— KCl (2)— K_2ZrF_6 (3) і $(C_1' + C_2' + C_3')$ — склад (% мол.) потрійної евтектики e_{123} ;

– T_{124} і $(C_1''' + C_2''' + C_4''')$ — температура і склад потрійної евтектики e_{124} системи KBF_4 — KCl — NaCl ;

– T_{134} і $(C_1''' + C_3''' + C_4''')$ — температура і склад потрійної евтектики e_{134} системи KBF_4 — K_2ZrF_6 — NaCl ;

– T_{234} і $(C_2'' + C_3'' + C_4'')$ — температура і склад температурного мінімуму m_{234} у системі KCl — K_2ZrF_6 — NaCl .

Розрахунки вели за рівняннями:

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

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

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

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

де x_1 — x_4 — концентрації солей у четверній евтектиці; K_{123} , K_{234} , K_{134} , K_{124} — температурні коефіцієнти (величини, зворотні відносним зниженням температури плавлення багатокомпонентної евтектики у порівнянні з нижчою), які дорівнюють:

$$\frac{1}{K_{123}} = \frac{T_{123} - T_E}{T_{123}}; \quad \frac{1}{K_{234}} = \frac{T_{234} - T_E}{T_{234}};$$

$$\frac{1}{K_{134}} = \frac{T_{134} - T_E}{T_{134}}; \quad \frac{1}{K_{124}} = \frac{T_{124} - T_E}{T_{124}}; \quad (5)$$

$$\Sigma K = K_{123} + K_{234} + K_{134} + K_{124}.$$

Значення величин наведені у таблиці.

Результати розрахунків складу четверної нонваріантної точки у чотирьохкомпонентній системі KBF_4 — KCl — K_2ZrF_6 — NaCl (% мол.): x_1 (KBF_4) — 64.8; x_2 (KCl) — 13.1; x_3 (K_2ZrF_6) — 4.6; x_4 (NaCl) — 17.5.

Четверна евтектика утворюється при перетинанні чотирьох моноваріантних ліній $e_{124}E_{1234}$, $e_{134}E_{1234}$, $e_{123}E_{1234}$, $e_{234}E_{1234}$, вона зміщена в тетраедрі складу (рис. 4) до більш низькоплавкої солі (KBF_4) та розташовується поблизу найбільш низькоплавких потрійних евтектик.

Відносно фазового складу четверної евтекти-

ки слід відмітити, що враховуючи характер взаємодії солей у потрійних і подвійних підсистемах, а саме — утворення сполуки $\text{K}_3\text{ZrF}_6\text{Cl}$ та розпад твердих розчинів KCl — NaCl при зниженні температури, в рівновазі з розплавом у четверній нонваріантній точці знаходяться такі чотири тверді фази: твердий розчин на основі KCl , KBF_4 , твердий розчин на основі NaCl , $\text{K}_3\text{ZrF}_6\text{Cl}$. Експериментальна перевірка температури плавлення розрахованого евтектичного складу показала незначну різницю між початком кристалізації та температурою евтектичної кристалізації, що свідчить про задовільний результат розрахунків.

Таким чином, за підсумками досліджень діаграм плавкості потрійних систем та аналізу плавкості четверної системи визначено склад низькоплавких сольових сумішей, що знайдуть практичне використання як йонні розчинники та флюси.

РЕЗЮМЕ. Исследовано взаимодействие солей в двух тройных системах с участием тетрафторборатов, гексафторцирконатов калия и хлоридов натрия и калия. Построены диаграммы плавкости, определены низкоплавкие солевые составы, которые имеют практическое значение как ионные растворители. Рассчитан состав эвтектики в четырехкомпонентной системе KBF_4 — KCl — K_2ZrF_6 — NaCl .

SUMMARY. The interaction of salts in two ternary systems with participation of tetrafluoroborate and hexafluorozirconate of potassium and chlorides of sodium and potassium was investigated. The fusion diagrams are constructed. The composition of salt mixtures with low melting point, which have practical value as ion dissolvents is determined. The contents of the eutectic in fourcomponental system KBF_4 — KCl — K_2ZrF_6 — NaCl is calculated.

1. *Полищук П.А.* // Укр. хим. журн. -1964. -**30**, № 5. -С. 469—473.
2. *Кузнецов С.А., Глаголевская А.Л., Белявский А.Т.* // Журн. прикл. химии. -1977. -**70**, № 10. -С. 1646—1649.
3. *Ускова Н.Н., Сарычев С.Ю., Мальшев В.В., Шаповал В.И.* // Там же. -2000. -**73**, № 9. -С. 1456—1462.
4. *Бугаенко В.В., Касьяненко Г.Я.* // Расплавы. -1992. -№ 5. -С. 77, 78.
5. *Шейко И.Н., Мельников В.И., Супрунчук В.И.* // Укр. хим. журн. -1964. -**30**, № 7. -С. 688—692.
6. *Бугаенко В.В., Касьяненко Г.Я., Чередник І.М.* // Там же. -1998. -**64**, № 7. -С. 10—15.
7. *Полищук П.А.* // Там же. -1964. -**30**, № 5. -С. 553—557.
8. *Бугаенко В.В., Чередник І.М.* // Вісн. СумДУ. Сер. Фізика, математика, механіка. -2004. -**69**, № 10. -С. 205—211.