

Фазовый комплекс стабильного пентатопы NaBr-Li₂WO₄-Na₂WO₄-LiF-NaF четырехкомпонентной взаимной системы Li⁺, Na⁺ || Br⁻, F⁻, WO₄²⁻

В.И. Скоробогатова

Самарский государственный технический университет, Самара, Россия

Обоснование. Создание новых перспективных материалов неразрывно связано с моделированием фазовых равновесий в многокомпонентных системах. В настоящее время очень актуальны задачи разработки новых методов моделирования фазовых диаграмм, а также наполнение баз данных по фазовым равновесиям многокомпонентных систем.

Цель — анализ и прогнозирование фазовых равновесий в стабильном пентатопе NaBr-Li₂WO₄-Na₂WO₄-LiF-NaF четырехкомпонентной взаимной системы Li⁺, Na⁺ || Br⁻, F⁻, WO₄²⁻ при помощи 3D-моделирования.

Методы. Для системы Li⁺, Na⁺ || Br⁻, F⁻, WO₄²⁻ была составлена развертка граневых элементов на основе литературных данных [1]. При изучении многокомпонентных систем получают древо фаз. Для изучаемой системы древо фаз представляет собой совокупность стабильного тетраэдра и стабильного пентатопы. Стабильный пентатоп NaBr-Li₂WO₄-Na₂WO₄-LiF-NaF может быть исследован как отдельная квазичетырехкомпонентная система. Подобная сложная система изучена при помощи схемы моновариантных равновесий [2], она позволила выявить, какие моновариантные и невариантные равновесия реализуются в системе. Был проведен расчет составов и температур плавления для невариантных точек в системе. Прогнозирование температур плавления основано на функциональной зависимости температур плавления невариантных точек, образующихся в системах меньшей мерности, от числа компонентов [3]. Определение состава проводилось по температурам и составам невариантных точек, принадлежащих элементам ограничения. Предполагается, что невариантная точка квазичетырехкомпонентной системы лежит ближе к невариантной точке на элементе ограничения с меньшей температурой равновесия. Полученные данные позволили построить фигуры невариантных равновесий, из которых были выявлены схемы фазовых реакций. При составлении материального баланса по компонентам были получены коэффициенты для уравнений фазовых реакций (табл. 1).

Таблица 1. Рассчитанные коэффициенты для уравнений фазовых реакций

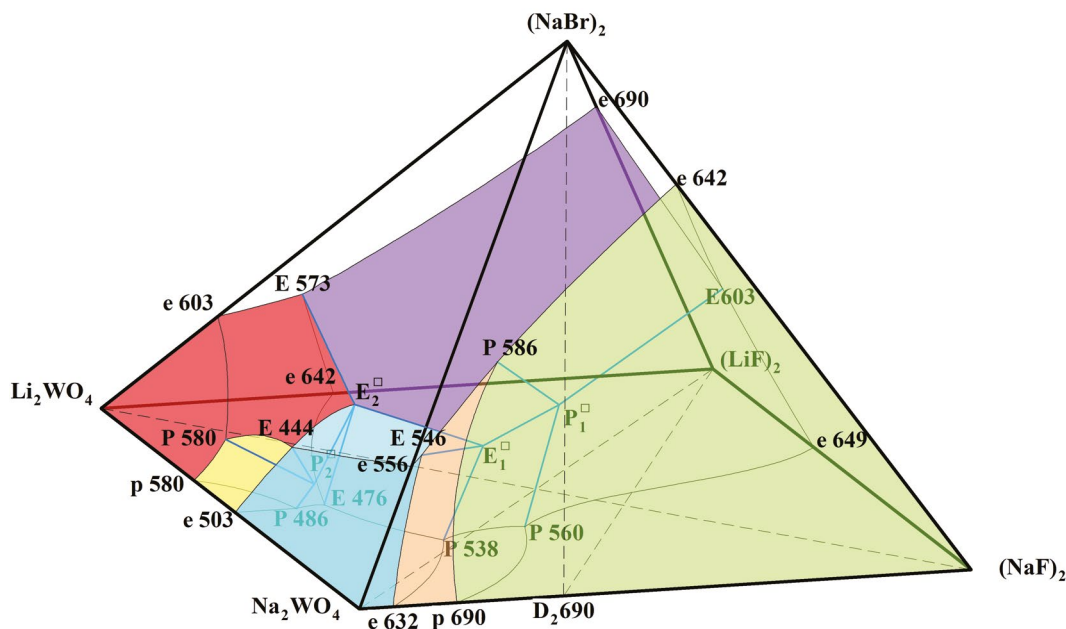
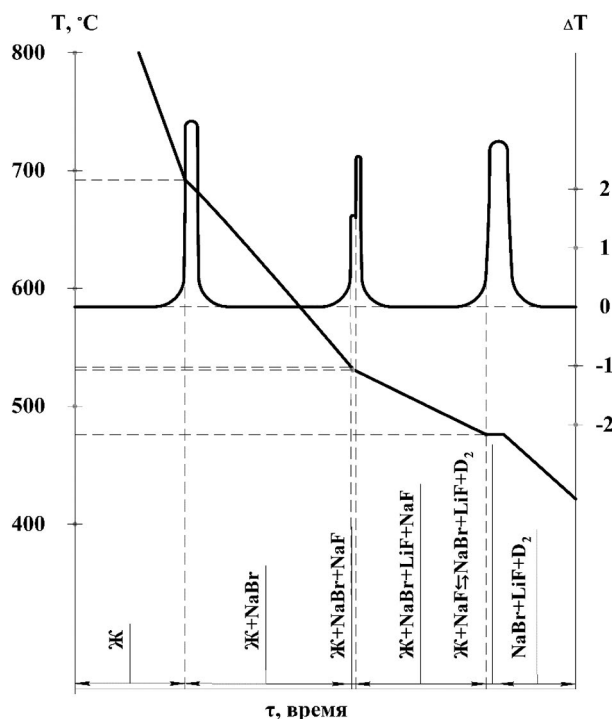
Невариантная точка	Уравнение фазовой реакции	Состав L в мольных долях
E ₁	1L = 0,25LiF + 0,30NaBr + 0,37Na ₂ WO ₄ + 0,08D ₂	1L = 0,41Na ₂ WO ₄ + 0,04NaF + 0,25LiF + 0,30NaBr
P ₁	0,92L + 0,08NaF = 0,20LiF + 0,32NaBr + 0,48D ₂	1L = 0,26Na ₂ WO ₄ + 0,17NaF + 0,22LiF + 0,35NaBr
P ₂	0L + 1D ₁ = 0,67Li ₂ WO ₄ + 0,33Na ₂ WO ₄ + 0NaBr	1L = 0,47Na ₂ WO ₄ + 0,29NaF + 0,11LiF + 0,13NaBr
E ₂	1L = 0,67LiF + 0,31NaBr + 0,28Na ₂ WO ₄ + 0,25Li ₂ WO ₄	1L = 0,31Na ₂ WO ₄ + 0,28NaF + 0,16LiF + 0,31NaBr

Таким образом, информация о прогнозе невариантных и моновариантных равновесий, а также данные об элементах ограничения позволили построить 3D-модель в концентрационном объеме пентатопы модель при помощи компьютерной среды КОМПАС 3D (рис. 1) [4, 5].

Было проведено моделирование пути кристаллизации для некоторой фигуративной точки (рис. 2). Затем данная смесь была экспериментально изучена на установке для дифференциально-термического анализа.

Смесь «а» также была экспериментально исследована на установке для дифференциально-термического анализа [6]. Качественный анализ указал на достоверность проделанного прогноза.

Результаты. Были получены: схема моновариантных равновесий, фигуры невариантных равновесий, уравнения фазовых реакций, составы невариантных точек, 3D-модель фазового комплекса,

Рис. 1. 3D-модель стабильного пентатопы NaBr-Li₂WO₄-Na₂WO₄-LiF-NaF четверной взаимной системыРис. 2. Смоделированная термограмма охлаждения смеси «а» (5 %_{экв.} LiF + 85 %_{экв.} NaBr + 5 %_{экв.} NaF + 5 %_{экв.} Na₂WO₄)

смоделированная термограмма охлаждения, экспериментальная термограмма охлаждения. 3D-модель позволила качественно спрогнозировать фазовый комплекс стабильного пентатопы.

Выводы. Для четырехкомпонентных систем со сложным строением поверхности ликвидуса (наличие двух и более невариантных точек) предложенная методика может упростить планирование эксперимента.

Ключевые слова: физико-химический анализ; моделирование; многокомпонентная система; фазовые равновесия; фазовый комплекс; дифференциальный термический анализ; уравнение фазовой реакции.

Список литературы

1. Слободов А.А., Кремнев Д.В., Радин М.А., и др. Эффективность методов термодинамического моделирования и расчета фазово-химических превращений в многокомпонентных системах различной природы // Научно-технический вестник информационных технологий, механики и оптики. 2005. № 20. С. 49–53. EDN: JUFIYX
2. Вердиева З.Н., Бурчаков А.В., Вердиев Н.Н., и др. Моделирование фазовых реакций в многокомпонентных системах // Вестник ТвГУ. Серия: Химия. 2019. № 3. С. 31–45. doi: 10.26456/vtchem2019.3.4 EDN: FOIZXI
3. Исраилов М.М., Гасаналиев А.М., Гаматаева Б.Ю., и др. Синтез и принципы создания новых материалов на основе сложных систем // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16, № 10. С. 38–40. EDN: QILFNB
4. Ганин Н.Б. Проектирование и прочностной расчет в системе КОМПАС-3D V13: самоучитель. 8-е изд., перераб. и доп. Москва: ДМК Пресс, 2011. 320 с. EDN: NQJSXJ
5. Бурчаков А.В., Дворянова Е.М., Кондратюк И.М. Геометрическое моделирование фазового комплекса в трехкомпонентных системах на примере системы NaF-KF-CsF // На стыке наук. Физико-химическая серия: материалы III Международной научной Интернет-конференции (Казань, 29 января 2015 г.): в 2 т. / сост. Д.Н. Синяев. Казань: ИП Синяев Д.Н., 2015. Т. 1. С. 56–62. EDN: TQHIOP
6. Егунов В.П., Гаркушин И.К., Фролов Е.И., и др. Термический анализ и калориметрия: учебное пособие. Самара: СамГТУ, 2013. 456 с. EDN: ZTCPUO

Сведения об авторе:

Валерия Игоревна Скоробогатова — студентка, группа 4-ХТФ-21ХТФ-106, химико-технологический факультет; Самарский государственный технический университет, Самара, Россия. E-mail: lera.skorobogatova20@mail.ru

Сведения о научном руководителе:

Александр Владимирович Бурчаков — кандидат химических наук, доцент; Самарский государственный технический университет, Самара, Россия. E-mail: av-burchakov@yandex.ru