



ХИМИЯ

УДК 544.016.2

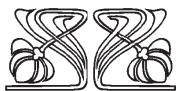
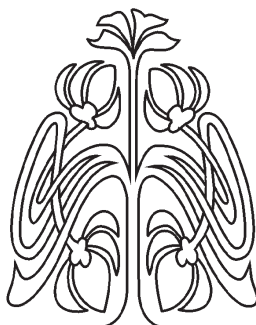
КОМПЬЮТЕРНАЯ МОДЕЛЬ ФАЗОВОГО КОМПЛЕКСА ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ $\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{MoO}_4-\text{Li}_2\text{WO}_4$

А. В. Бурчаков, И. К. Гаркушин, С. Н. Милов

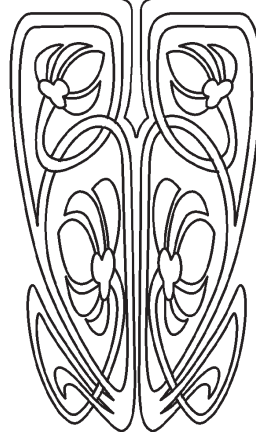
Бурчаков Александр Владимирович, кандидат химических наук, доцент кафедры общей и неорганической химии, Самарский государственный технический университет, turnik27@yandex.ru

Гаркушин Иван Кириллович, доктор химических наук, заведующий кафедрой общей и неорганической химии, Самарский государственный технический университет, gik49@yandex.ru

Милов Сергей Николаевич, соискатель кафедры общей и неорганической химии, Самарский государственный технический университет, milov_sergei@mail.ru



НАУЧНЫЙ
ОТДЕЛ



Решение теоретических и практических задач на основе фазовых равновесий в многокомпонентных системах (МКС) является основой материаловедения: синтеза металлов, сплавов, полупроводников и многих других веществ и смесей. В общем случае первым этапом исследования фазовых диаграмм является их расчет различными методами. Однако современное состояние теории не позволяет рассчитывать фазовые диаграммы достаточно точно и корректно даже для двухкомпонентных систем. В то же время экспериментальное изучение фазовых равновесий позволяет получить наиболее достоверную и полную информацию о свойствах систем. Но это достигается ценой значительных материальных и временных затрат. По мере увеличения числа компонентов изучаемых систем эти затраты многократно возрастают. Широко применяемые в последнее время методы планирования эксперимента не позволяют существенно уменьшить объем экспериментальных исследований многокомпонентных систем. Применение же различных типов моделей фазовых систем дает возможность упростить их исследование. В настоящей работе проведено теоретическое изучение фазового комплекса трехкомпонентной системы $\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{MoO}_4-\text{Li}_2\text{WO}_4$ с помощью 3D-моделирования в программе-редакторе КОМПАС-3D. Осуществлено построение точек невариантных равновесных состояний, линий моновариантных равновесий и поверхностей дивариантных равновесий в пространстве модели по точкам, полученным экспериментально при изучении элементов ограничения. Результаты анализа модели – изотермические и политермические сечения, диаграмма материального баланса. Модель дает возможность осуществить прогноз температуры и последовательность кристаллизующихся фаз для смеси с произвольным соотношением компонентов системы.

Ключевые слова: фазовые равновесия, треугольник составов, компьютерная модель, базовые геометрические элементы модели, ликвидус, молибдат, вольфрамат, хлорид лития, T - x - y -фазовая диаграмма, фазовый комплекс системы, минимум, непрерывный ряд твердых растворов.

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2018-18-4-370-377>

Введение

Ионные солевые расплавы применяются в качестве теплоносителей и флюсов, при гальванопокрытии и рафинировании сплавов, очистке от окислы поверхности предварительно термически обработанных изделий и т.д. Существенное значение имеют солевые расплавы в таких важных технологических процессах, как литье легких и цветных металлов и сплавов, электродуговая и электрошлаковая



сварка (переплав), выращивание монокристаллов оптических материалов и сегнетоэлектриков, осуществление неорганического синтеза [1–9].

Основой приведенных выше технологических процессов являются сведения о равновесных составах и диаграммах состояния систем из химических веществ, участвующих в физико-химических превращениях в заданных условиях. Получить такие сведения возможно двумя путями: экспериментальными методами либо с помощью термодинамического моделирования. Экспериментальные методы чрезвычайно трудоемки и требуют больших временных затрат для их проведения и интерпретации (особенно для многокомпонентных систем). В связи с этим методы термодинамического моделирования предпочтительнее при условии контроля расчетных результатов экспериментом [10–19].

Цель работы: конструирование компьютерной трехмерной модели фазового комплекса трехкомпонентной системы $\text{LiCl-Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$ в среде КОМПАС-3D на основании экспериментальных данных элементов ограничения. Провести анализ модели, выполнить построение изотермических и политермических сечений, построить диаграмму материального баланса равновесных фаз.

Материалы и методы

На основании полученных экспериментальных данных о системе (табл. 1) в среде КОМПАС-3D сконструирована компьютерная трехмерная модель фазового комплекса в виде T - x - y -фазовой диаграммы [20–23] (рис. 1).

Данные о точках ликвидуса систем $\text{LiCl-Li}_2\text{MoO}_4$ и $\text{LiCl-Li}_2\text{WO}_4$

$(\text{LiCl})_2\text{-Li}_2\text{MoO}_4$		$(\text{LiCl})_2\text{-Li}_2\text{WO}_4$	
% экв. Li_2MoO_4	$t, ^\circ\text{C}$	% экв. Li_2WO_4	$t, ^\circ\text{C}$
0,0	610	0	610
5,0	596	5,0	597
25,0	550	25,0	543
40,0	503	40,0	498
42,0*	495	41,0*	496
45,0	504	42,5	500
50,0	518	50,0	537
57,5	537	65,0	592
58,5	540	77,5	618
62,5	567	80,0	620
70,0	605	82,5	637
80,0	647	90,0	686
95,0	695	97,5	725
100,0	702	100,0	740

Примечание. * отмечены содержание компонентов и температуры плавления двойных эвтектик.

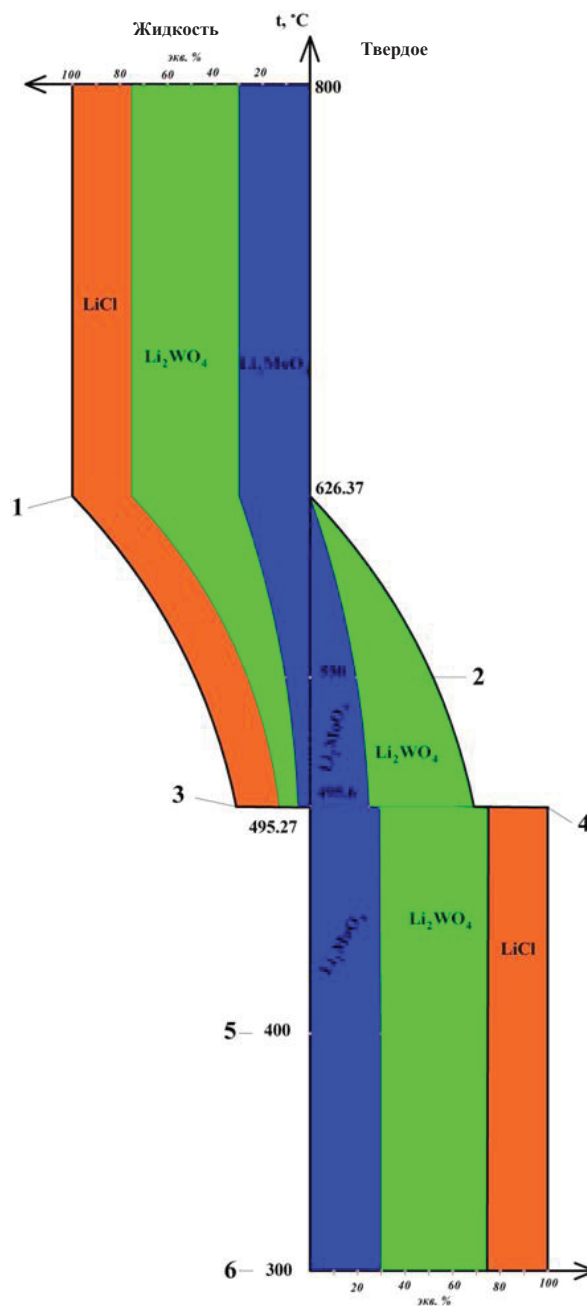


Рис. 1. Диаграмма материального баланса равновесных фаз для смеси x (25 экв.% LiCl + 30 экв.% Li_2MoO_4 + 45 экв.% Li_2WO_4)

Построение модели фазового комплекса состоит из следующих этапов.

1. Обзор литературы и при необходимости экспериментальное исследование элементов ограничения системы и фазовых равновесий в самой системе.

Для трехкомпонентной системы $\text{LiCl-Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$ имеются экспериментальные данные по температурам линий ликвидуса ограничивающих двухкомпонентных эвтектических



систем $\text{LiCl-Li}_2\text{MoO}_4$ и $\text{LiCl-Li}_2\text{WO}_4$, а также координаты двойных эвтектик (см. табл. 1) [24–27]. В системе $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$ отмечено образование непрерывного ряда твердых растворов без минимума [24]. Поэтому в системе $\text{LiCl-Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$ будут отсутствовать инвариантные точки, продуктами кристаллизации будут соответственно фазы: фаза непрерывного ряда твердых растворов на основе пары солей Li_2MoO_4 и Li_2WO_4 и твердая фаза LiCl . Имеющихся данных по системам ограничения

достаточно для построения 3D-модели системы $\text{LiCl-Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$.

2. Определение базовых геометрических элементов модели на основании фазовых областей, характеризующих фазовый комплекс системы [20].

При составлении табл. 2 было учтено одно положение, что в системе твердые фазы хлорида лития LiCl и непрерывный ряд твердых растворов на основе пары солей Li_2MoO_4 и Li_2WO_4 ($\text{Li}_2\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_4$) отсутствуют области гомогенности.

Таблица 2

Базовые геометрические элементы модели системы $\text{LiCl-Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$

Фазовая область	Ф	С	Тип равновесия	Геометрический элемент
Ж+LiCl	2	2	Бивариантный	Одна поверхность ($\text{LiCl-e 496-e 495-LiCl}$)
$\text{Ж+Li}_2\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_4$	2	2	Бивариантный	Одна поверхность ($\text{e 496-e 495-Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4\text{-e 496}$)
$\text{Li}_2\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_4 + \text{LiCl}$	2	2	Бивариантный	Поверхности вырождены
$\text{Li}_2\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_4 + \text{LiCl} + \text{Ж}$	3	1	Моновариантный	Одна линия e 496-e 495

3. Перерасчет координат инвариантных точек из координат состава и температуры в координаты декартовой системы [20].

Для перерасчета координат использовалось следующее матричное уравнение (1):

$$(x_i \ y_i \ z_i \ 1) = (b_i \ c_i \ t_i \ 1) \times \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ -\frac{100}{3} & -\frac{100}{3} & -\frac{T_B-T_H}{2} & 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0,5 & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & k & 0 \\ 0 & 0 & -kT_H & 1 \end{pmatrix}. \quad (1)$$

Здесь x_i, y_i, z_i – координаты фигуративной точки I – координаты декартовой системы координат; a_i ($a_i=100 - b_i - c_i$), b_i, c_i – содержание компонентов LiCl , Li_2MoO_4 и Li_2WO_4 (в эквивалентных процентах) сплава точки – барицентрические координаты состава точки; T_i – температура состава сплава, отвечающего фигуративной точке I , K ; T_H – задаваемая температура (кратная 100), ниже по значению минимальной температуры изучаемого фазового превращения в системе;

$$k = \frac{h}{T_B - T_H};$$

k – нормирующий температурный коэффициент моделирования, необходим для создания модели диаграммы с высотой по температуре, равной h ед. Обычно $h = 100$ ед.

$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ -\frac{100}{3} & -\frac{100}{3} & -\frac{T_B-T_H}{2} & 1 \end{pmatrix}$ – матрица параллельного переноса начала координат в центр фигуры треугольной призмы.

4. Построение ограничивающих элементов (точек и линий) в объеме модели;

Для этого используются данные табл. 1.

5. Построение базовых и дополнительных геометрических элементов модели.

Базовые геометрические элементы модели (см. табл. 2) характеризуют геометрическое строение фазовых областей. На рис. 2 изображена модель с построенными геометрическими элементами, которые отмечены в табл. 1.

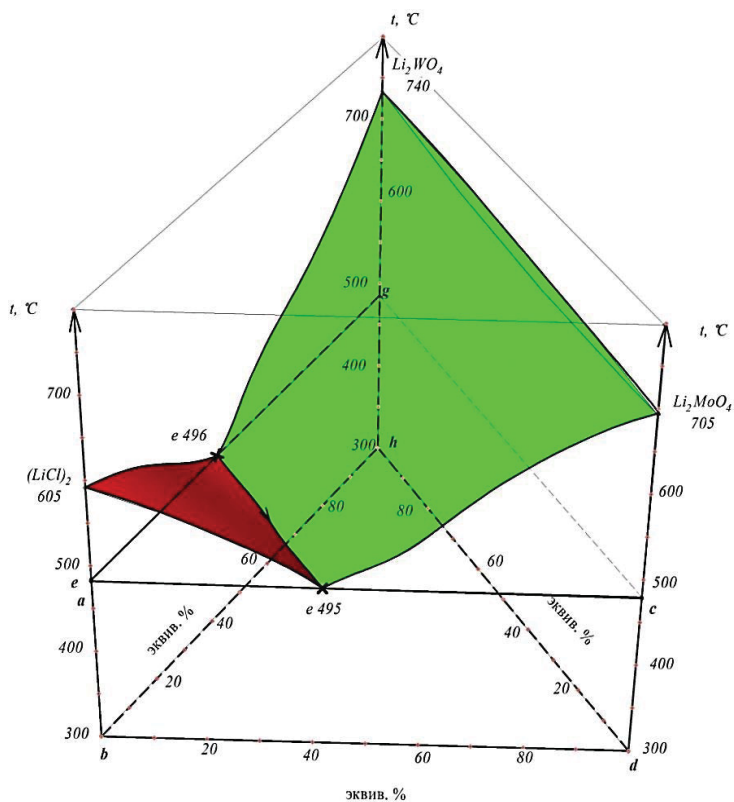


Рис. 2. Базовые геометрические элементы модели системы $\text{LiCl-Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$

Для того чтобы ограничить объемы фазовых областей, необходимы дополнительные геометрические элементы – линейчатые поверхности

для трехфазной области сосуществования жидкости, LiCl и $\text{Li}_2\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_4$. Таким образом, имеем полный вид 3D модели (рис. 3).

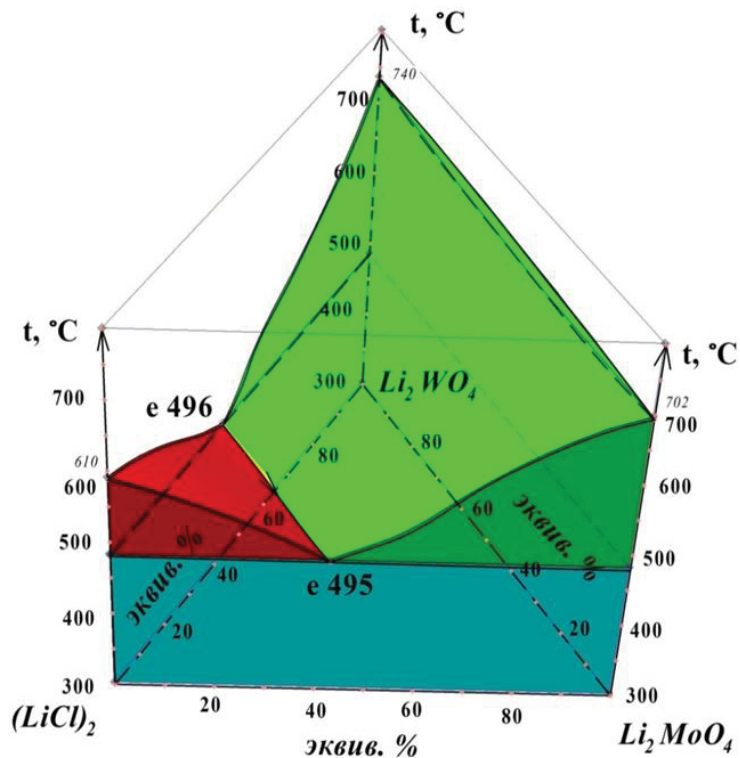


Рис. 3. 3D-модель фазового комплекса системы $\text{LiCl-Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$



6. Анализ геометрической модели: построение политермических и изотермических сечений, изотерм поверхности ликвидуса, расчет материального баланса равновесных фаз системы (рис. 4, 5) [20].

Результаты и их обсуждение

Трехмерная модель, выполненная в программе КОМПАС-3D [28], дает возможность построить изотермические сечения системы для любого значения температуры в выбранном диапазоне (300–800 °С). Анализ сечений на рис. 4 показывает, что при понижении температуры в системе уменьшается область жидкости и увеличиваются области сосуществования жидкости и твердой фазы. При температуре ниже 495 °С исчезает жидкая фаза.

Если изотермические сечения получают в результате выявления линий пересечения горизонтальной плоскости со строго заданной

координатой z с поверхностями модели, то политермические сечения строятся на основе пересечения вертикальной плоскости с поверхностями модели (рис. 5). И в том, и в другом случае получаемые линии характеризуют границы фазовых областей.

Для некоторой смеси x с составом 25 экв.% LiCl + 30 экв.% Li_2MoO_4 + 45 экв.% Li_2WO_4 проведен расчет равновесных фаз в диапазоне температур 300–800 °С (рис. 5). При температуре 626 °С начинается первичная кристаллизация твердого раствора $\text{Li}_2\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_4$, при температуре 496 °С совместно кристаллизуются непрерывный ряд твердых растворов $\text{Li}_2\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_4$ и твердая фаза LiCl , а при температуре 495 °С жидкая фаза пропадает, в системе остаются две твердые фазы $\text{Li}_2\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_4$ и LiCl . Ниже 495 °С в системе происходит перераспределение компонентов между твердым раствором $\text{Li}_2\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_4$ и LiCl .

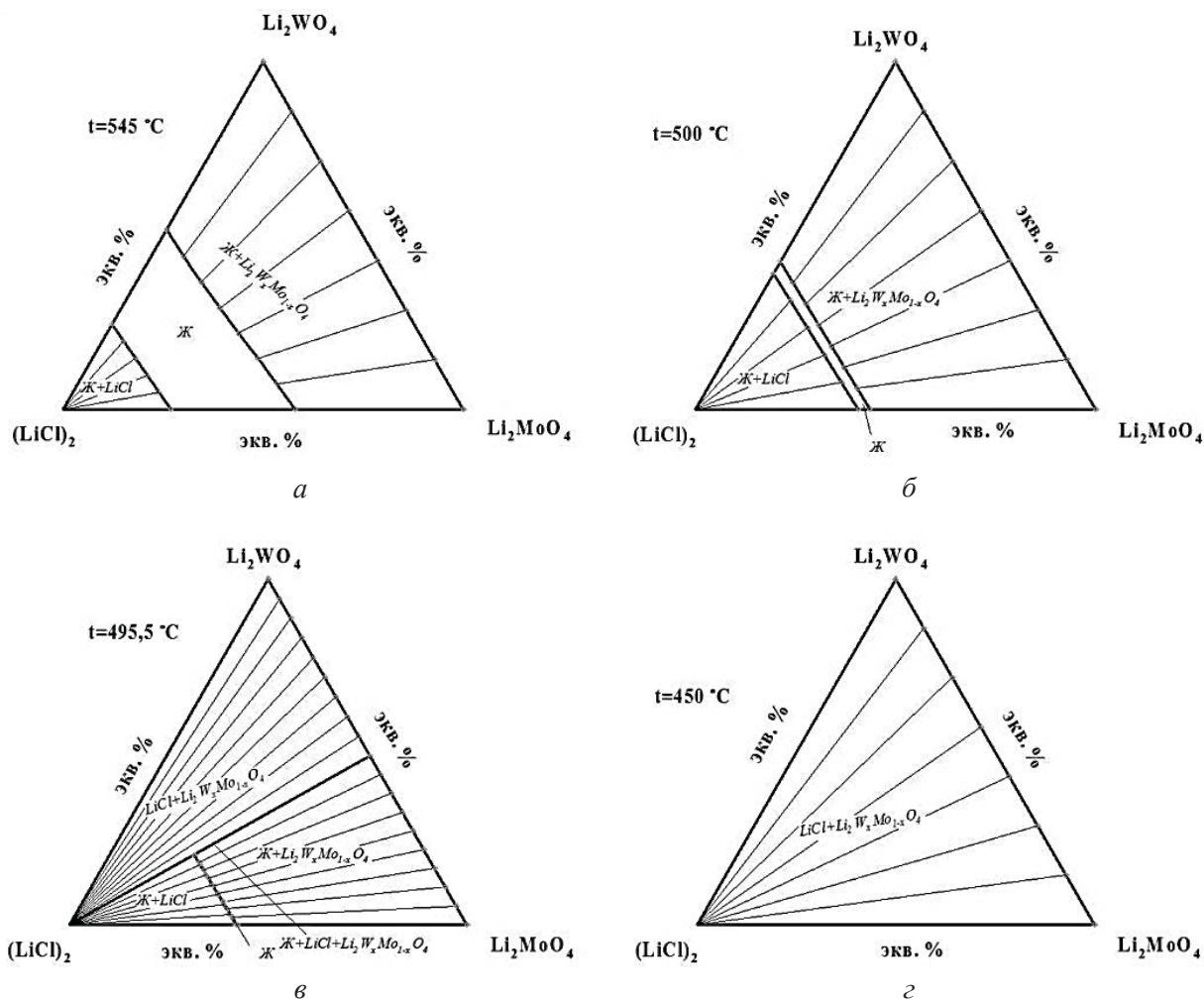


Рис. 4. Изотермические сечения системы $\text{LiCl-Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$ при t °С: а – 545; б – 500; в – 495,5; г – 450

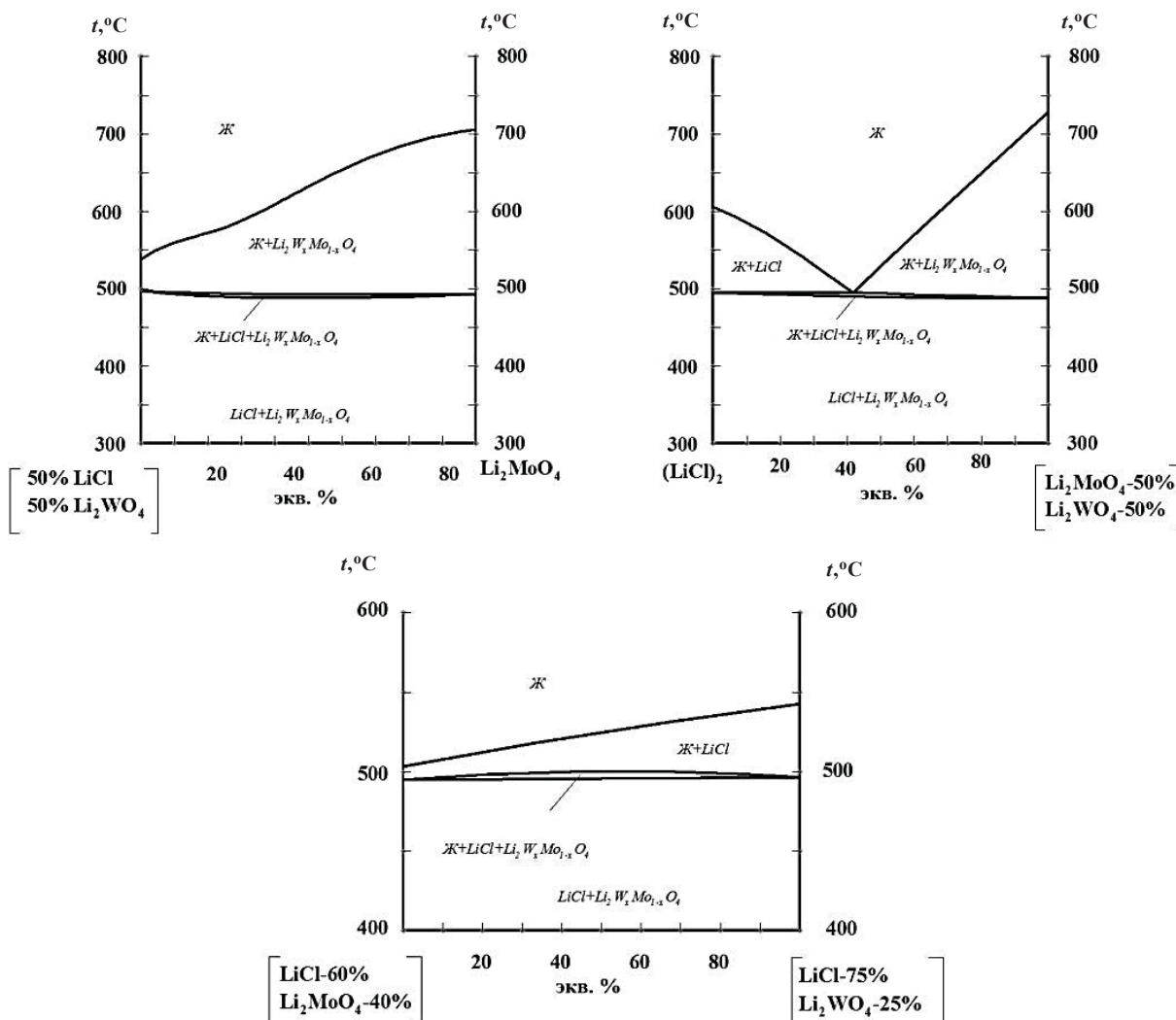


Рис. 5. Политермические сечения системы $\text{LiCl-Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$

Выводы

1. В системе кристаллизуются две фазы: фаза непрерывного ряда твердого раствора $\text{Li}_2\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_4$ и фаза хлорида лития LiCl .

2. Определены базовые геометрические элементы модели, необходимые для построения 3D-модели.

3. В работе по экспериментальным данным элементов ограничения $(\text{LiCl})_2\text{-Li}_2\text{MoO}_4$ и $(\text{LiCl})_2\text{-Li}_2\text{WO}_4$ тройной системы $\text{LiCl-Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$ проведено построение 3D-модели фазового комплекса системы.

4. На базе 3D-модели фазового комплекса системы $\text{LiCl-Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$ построены изотермические и политермические сечения системы, проведен расчет равновесных фаз в заданном диапазоне температур 300–800 °С.

Благодарности

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания Самарского государственного технического университета (проект № 4.5534.2017/8.9).

Список литературы

1. Гуревич С. М. Флюсы для электросварки титана // Автоматическая сварка. 1958. № 10. С. 3–13.
2. Лашко С. В., Павлов В. И., Парамонова В. П. Экзотермическая пайка (сварка) проводов в расплавленных галогенидах // Сварочное производство. 1973. № 5. С. 38–39.
3. Делимарский Ю. К. Химия ионных расплавов. Киев : Наук. думка, 1980. 327 с.
4. Лидоренко Н., Мучник Г., Трушевский С. Аккумуляция плавлением // Наука и жизнь. 1974. Вып. 3. С. 19–21.



5. Багоцкий В. С., Скундин А. М. Химические источники тока. М. : Энергоиздат, 1981. 360 с.
6. Делимарский Ю. К., Барчук Л. П. Прикладная химия ионных расплавов. Киев : Наук. думка, 1988. 192 с.
7. Варыпаев Н. Н. Химические источники тока : учеб. пособие для хим.-технол. спец. вузов. М. : Высш. шк., 1990. 240 с.
8. Соболева Л. В. Выращивание новых функциональных монокристаллов. М. : ФИЗМАТЛИТ, 2009. 248 с.
9. Намиас М. Ядерная энергия. М. : Изд-во иностр. лит., 1955. 206 с.
10. Смородинов В. С., Оскорбин Н. М. Математическое моделирование диаграмм плавкости двухкомпонентных солевых систем с твердыми растворами непрерывного ряда // Изв. Алт. гос. ун-та. 2010. № 3–2. С. 164–168.
11. Удалов Ю. П. Применение программных комплексов вычислительной и геометрической термодинамики в проектировании технологических процессов неорганических веществ : учеб. пособие. СПб. : СПбГТИ(ТУ), 2012. 147 с.
12. Keke Chang, Shuhong Liu, Dongdong Zhao, Yong Du, Liangcai Zhou, Li Chen. Thermodynamic description of the Al–Cu–Mg–Mn–Si quinary system and its application to solidification simulation // *Thermochimica Acta*. 2011. № 512. P. 258–267.
13. Xueli Huang, Pengsheng Song, Lijuan Chen, Bingling Lu. Liquid–solid equilibria in quinary system $\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ at 298.15 K // *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. 2008. № 32. P. 188–194.
14. Kanghou Zhang, Yun Xu. An investigation of the Pd–Ag–Ru–Gd quaternary system phase diagram // *J. of Alloys and Compounds*. 2005. № 400. P. 131–135.
15. Huang Xueli, Li Songwan. Liquid–solid Equilibria in Quinary System $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-, \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ at 25 °C // *Chin. J. of Chem. Engineer*. 2011. Vol. 19, № 1. P. 101–107.
16. Buchelnikov V., Sokolovskiy V., Taskaev S., Taranenko I., Entel P. The modeling of phase diagrams and premartensitic effects in Heusler Ni–Mn–Ga alloy by Monte Carlo Method // *Phys. Procedia*. 2010. № 10. P. 132–137.
17. Methods for phase diagram determination / ed. J.-C. Zhao. Elsevier, 2004. 517 p.
18. Broz P., Vassilev G., Gandova V., Bursik Jří. Study of Phase Transformations and Phase Equilibria in the Ni–Sn–Zn System // *Abstracts of XL CALPHAD Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. May 22–27, 2011. Rio de Janeiro, 2011. P. 198.
19. Beilmann M., Benes O., Konings R. Thermodynamic assessment of a Molten Salt Reactor fuel // *Abstracts of XL CALPHAD Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*. May 22–27, 2011. Rio de Janeiro, 2011. P. 69.
20. Бурчаков А. В. Моделирование фазового комплекса многокомпонентных систем с участием хроматов и галогенидов щелочных металлов : дис. ... канд. хим. наук. Самара, 2016. 185 с.
21. Бурчаков А. В., Дворянова Е. М., Кондратюк И. М. Особенности расслаивания жидких фаз в квазитройной системе $\text{LiF–RbI–Li}_2\text{CrO}_4$ // *Бутлеровские сообщения*. 2014. Т. 38, № 5. С. 72–77.
22. Бурчаков А. В., Дворянова Е. М., Кондратюк И. М. Экспериментальное исследование и компьютерное моделирование стабильного треугольника $\text{LiF–KI–K}_2\text{CrO}_4$ четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, K}||\text{F, I, CrO}_4$ // *Бутлеровские сообщения*. 2015. Т. 42, № 6. С. 59–67.
23. Бурчаков А. В., Дворянова Е. М., Кондратюк И. М. Фазовые равновесия в трехкомпонентной взаимной системе $\text{Li, K}||\text{I, CrO}_4$ // *Журн. неорг. химии*. 2015. Т. 60, № 8. С. 1100–1109.
24. Мохошеев М. В., Алексеев Ф. П., Луцык В. И. Диаграммы состояния молибдатных и вольфраматных систем. Новосибирск : Наука. Сиб. отд-ние, 1978. 319 с.
25. Гаркушин И. К., Губанова Т. В., Петров А. С., Анищенко Б. В. Фазовые равновесия в системах с участием метаванадатов некоторых щелочных металлов. М. : Машиностроение-1, 2005. 118 с.
26. Кошкаров Ж. А., Луцык В. И., Мохошеев М. В., Воробьева В. П., Гаркушин И. К., Трунин А. С. Ликвидус системы $\text{Li}||\text{WO}_4, \text{F, Cl}(\text{NO}_3)$ и $\text{Li}||\text{WO}_4, \text{VO}_3, \text{Cl}(\text{Br})$ // *Журн. неорг. химии*. 1987. Т. 32, вып. 6. С. 1480–1483.
27. ACerS-NIST. Phase Equilibria Diagrams. CD-ROM Database. Version 3.1.0. American Ceramic Society. National Institute of Standards and Technology. Order online: www.ceramics.org.
28. Ганин Н. Б. Проектирование и прочностной расчет в системе КОМПАС-3D V13. 8-е изд., перераб. и доп. М. : ДМК Пресс, 2011. 320 с.

Computer Model of Phase Complex of Ternary System $\text{LiCl–Li}_2\text{MoO}_4\text{–Li}_2\text{WO}_4$

A. V. Burchakov, I. K. Garkushin, S. N. Milov

Alexander V. Burchakov, <https://orcid.org/0000-0002-3202-3405>, Samara State Technical University, 244, Molodogvardeyskaya Str., Samara, 443100, Russia, turnik27@yandex.ru

Ivan K. Garkushin, <https://orcid.org/0000-0001-6038-8519>, Samara State Technical University, 244, Molodogvardeyskaya Str., Samara, 443100, Russia, gik49@yandex.ru

Sergey N. Milov, <https://orcid.org/0000-0001-8531-5885>, Samara State Technical University, 244, Molodogvardeyskaya Str., Samara, 443100, Russia, milov_sergei@mail.ru

The solution of theoretical and practical problems based on phase equilibria in multicomponent systems is the basis of materials science: the synthesis of metals, alloys, semiconductors and many other substances and mixtures. The first stage in the study of phase diagrams is their calculation by various methods. However, the current state of the theory does not allow us to calculate the phase diagrams accurately and correctly even for binary systems. At the same time, an experimental study of phase equilibria allows



one to obtain the most reliable and complete information about the properties of systems. But this is achieved at the cost of significant material and time spent. As the number of components of the studied systems increases, these costs multiply. Widely used in recent years, the experiment planning methods do not significantly reduce the amount of experimental studies of multi-component systems. The application of different types of models of phase systems makes it possible to simplify their study. In the present work, a theoretical study of the phase complex of the three-component $\text{LiCl-Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$ system using 3D modeling in the program-editor KOMPAS-3D is carried out. The construction of points of non-variant equilibrium states, lines of univariant equilibria and surfaces of divariant equilibria in the space of the model from points obtained experimentally in studying the ele-

ments of faceting is carried out. The results of the model analysis are isothermal and polythermal sections, the material balance diagram. The model makes it possible to perform a temperature forecast and a sequence of crystallizing phases for a mixture with an arbitrary ratio of the components of the system.

Key words: phase equilibria, concentration triangle, computer model, basic geometric elements of the model, liquidus, molybdate, tungstate, lithium chloride, T - x - y -phase diagram, phase complex of the system, minimum, continuous series of solid solutions.

Acknowledgements: *This work was carried out within the framework of the basic part of the state task of the Samara State Technical University (project no. 4.5534.2017/8.9).*

Образец для цитирования:

Бурчаков А. В., Гаркушин И. К., Милов С. Н. Компьютерная модель фазового комплекса трехкомпонентной системы $\text{LiCl-Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$ // Изв. Саратов. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2018. Т. 18, вып. 4. С. 370–377. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2018-18-4-370-377>

Cite this article as:

Burchakov A. V., Garkushin I. K., Milov S. N. Computer Model of Phase Complex of Ternary System $\text{LiCl-Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2018, vol. 18, iss. 4, pp. 370–377 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2018-18-4-370-377>
