

А. И. ИВАНОВ

## ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ $KCl - MgCl_2 - CaCl_2$

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 19 VII 1952)

Публикуемая работа является частью комплекса работ, проводимых во Всесоюзном алюминиево-магниево-институте по подбору оптимального состава электролита для производства металлического магния.

Исследование производилось в интервале температур  $800-380^\circ$  методами термического анализа и микроструктуры, а системы  $KCl - MgCl_2$  также и методом рентгеноструктуры. Состав смесей в конце опытов уточнялся химическими анализами. Кривые охлаждения записывались регистрирующим пирометром Курнакова и частично визуально; в первом случае записывались также и показания дифференциальной термопары. Температуры измерялись платино-платинородиевыми термопарами; суммарная ошибка измерения температур не более  $3^\circ$ ; скорость охлаждения  $7,5-2^\circ$  в минуту. Чистота х. ч. хлористого калия проверялась термическим анализом. Безводные хлористые кальций и магний получались обезвоживанием х. ч. солей; примеси не превышали  $0,5\%$ .

Сплавы, содержащие более  $40\%$   $MgCl_2$ , исследовались в герметически закрытых тиглях с пропусканьем осушенного хлористого водорода; в этом случае величина навески составляла  $60-65$  г; при работе без  $HCl - 40-45$  г. Кристаллооптические исследования образцов проводились при помощи поляризационного микроскопа методами иммерсии и тонких шлифов. Иммерсионный метод применялся ограниченно, т. е. изучались порошкообразные образцы лишь в канадском бальзаме.

Диаграмма состояния системы  $KCl - CaCl_2$  исследовалась Менге (1) и Лантсбери и Пейджем (2). Наши исследования показали несостоятельность диаграммы Лантсбери и Пейджа и хорошую сходимость с диаграммой Менге. Диаграмма плавкости системы  $MgCl_2 - CaCl_2$  изучалась Менге (1). Для исследования им применялся хлористый магний, содержащий  $5,04\%$   $H_2O$  и  $0,66\%$   $MgO$ ; образцы после испытания химическому анализу не подвергались, хотя состав после плавки и корректировался им, но недостаточно точно. Построенная нами диаграмма состояния системы  $MgCl_2 - CaCl_2$  имеет эвтектику при  $49,0$  вес. %  $MgCl_2$  и т. пл.  $611^\circ$ .

Диаграмма состояния системы  $MgCl_2 - KCl$  исследовалась Г. А. Абрамовым (3), Менге (1, 4) и Шолихом (5). Все авторы устанавливали в системе существование соединения  $KCl \cdot MgCl_2$ . Менге указывает также на существование соединения  $2KCl \cdot MgCl_2$ , Шолих отрицает существование такого соединения; Г. А. Абрамов считает, что «существует твердый раствор переменного состава, в котором можно предположить наличие химического соединения  $2KCl \cdot MgCl_2$ ». Нами было отчетливо установлено на кривых охлаждения наличие трех превращений для вторичной системы  $KCl \cdot MgCl_2 - KCl$ . Диаграмма состояния системы  $MgCl_2 - KCl$  изображена на рис. 1.

Кристаллооптическими исследованиями\* образцов, содержащих от  $37$  до  $41$  вес. %  $MgCl_2$ , было установлено: 1) наличие однородного ани-

\* При кристаллооптических исследованиях мы пользовались консультацией О. И. Аракеяня.

зотропного образования, не похожего на  $KCl$ ,  $KCl \cdot MgCl_2$  и  $MgCl_2$ , состоящего из широких пластинок с явно выраженными линиями спайности, с двупреломлением, как у кварца, и светлосерой интерференционной окраской; 2) постепенное, как у твердых растворов, изменение двупреломления с изменением состава и 3) выделение вместе с кристаллами новой фазы продуктов распада ее: кристаллов  $KCl \cdot MgCl_2$  и  $KCl$ .

Рентгеновские съемки\* образцов, содержащих 37—41%  $MgCl_2$ , показывали обычно на рентгенограммах интерференционные линии, характерные для  $KCl$  и  $KCl \cdot MgCl_2$ . На одной из рентгенограмм от образца № 152, содержащего 39,0 вес. %  $MgCl_2$ , было обнаружено, что из

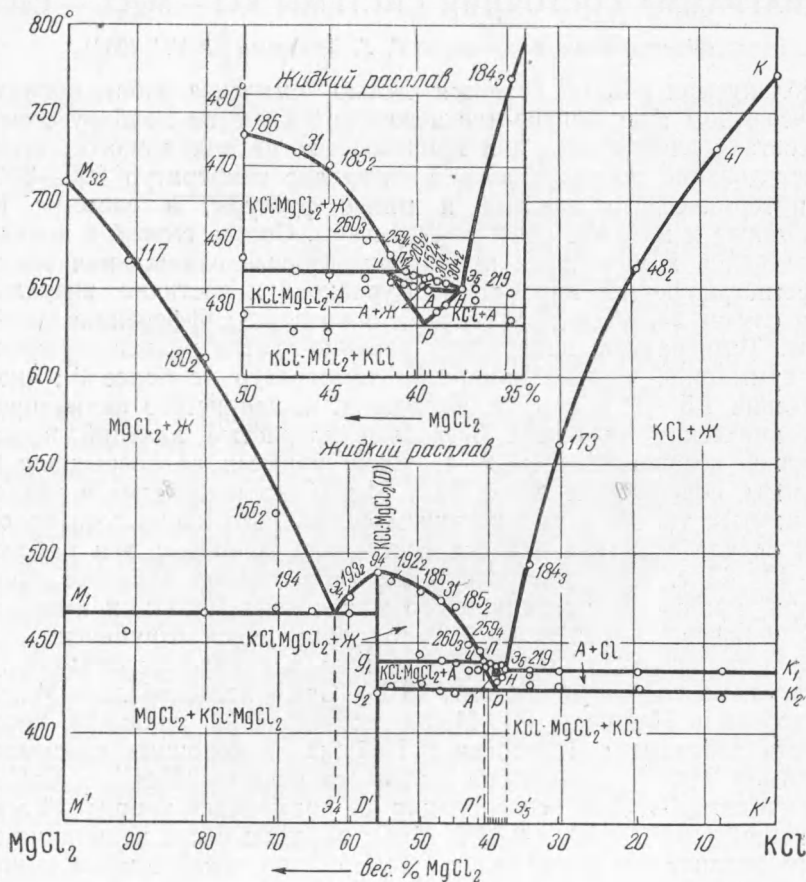


Рис. 1. Диаграмма состояния системы  $MgCl_2 - KCl$

54 интерференционных линий лишь 22 линии характерны для  $KCl$  и  $KCl \cdot MgCl_2$ . На основании этого можно считать, что образец № 152 состоит из смеси  $KCl$ ,  $KCl \cdot MgCl_2$  и неизвестного вещества.

На существование фазы переменного состава в интервале 37,2—41,2 вес. %  $MgCl_2$ , названной нами для краткости фазой А, указывалось и Г. А. Абрамовым (3). Путем тщательного исследования участка диаграммы с концентрациями  $MgCl_2$  от 37 до 43 вес. % нами были установлены: а) ход кривой ликвидуса фазы А-ПЭ5, плавно снижающейся от точки П до точки пересечения ее с кривой первичных выделений хлористого калия Э5 и не имеющей максимума; б) перитектическая и эвтектическая точки при 41,2 и 37,2 вес. %  $MgCl_2$  и т. пл. 440 и 435°, соответственно; в) эвтектоидный распад фазы А, при 425° с экзотермическим эффектом при охлаждении на кристаллы  $KCl$  и  $KCl \cdot MgCl_2$ ; распад

\* Рентгенографические исследования проводились в ВАМИ М. С. Белецким.

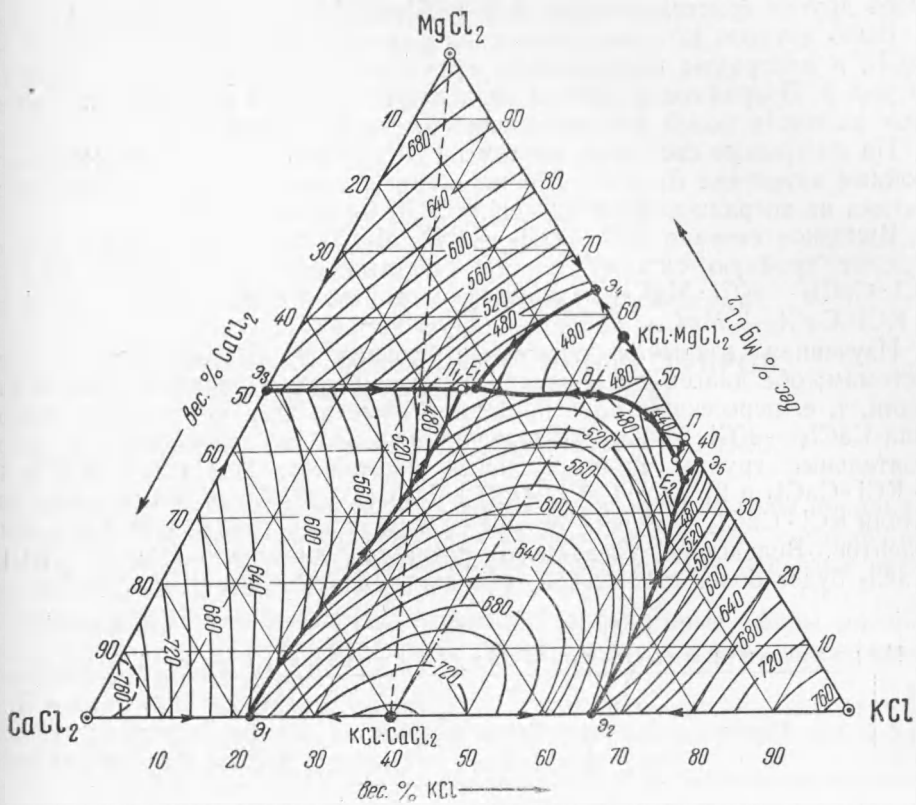


Рис. 2. Диаграмма состояния системы  $\text{KCl} - \text{MgCl}_2 - \text{CaCl}_2$

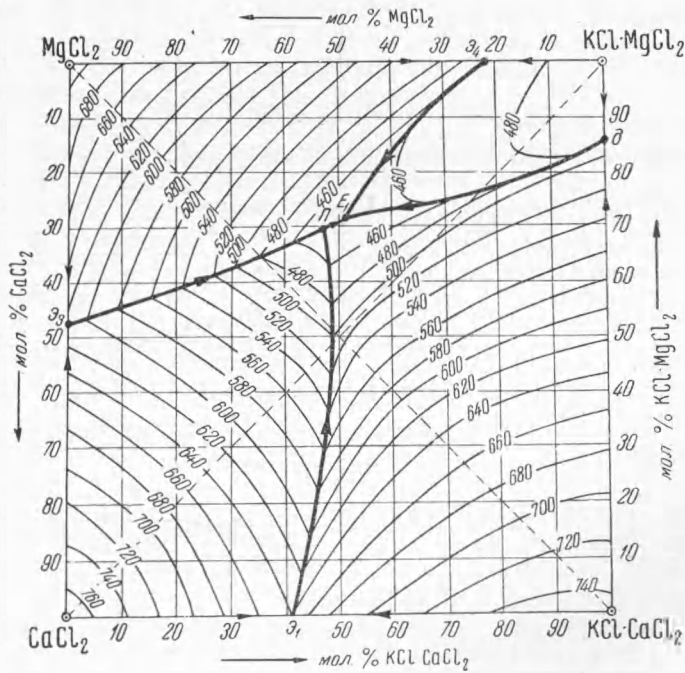


Рис. 3. Диаграмма состояния системы  $\text{CaCl}_2 + \text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \rightleftharpoons \text{MgCl}_2 + \text{KCl} \cdot \text{CaCl}_2$

фазы А идет не до конца; г) распаду фазы А способствует наличие в смеси других кристаллических фаз ( $KCl$ ,  $KCl \cdot CaCl_2$ ,  $KCl \cdot MgCl_2$ ).

Было изучено 17 политермических разрезов системы  $KCl - MgCl_2 - CaCl_2$ , и диаграмма состояния ее с изотермами через  $20^\circ$  представлена на рис. 2. Пограничные кривые разделяют проекцию поверхности ликвидуса на шесть полей, соответственно шести кристаллизующимся фазам.

На диаграмме состояния системы  $KCl - MgCl_2 - CaCl_2$  имеются две тройные эвтектики  $E_1$  и  $E_2$ , две переходные точки  $\Pi_1$  и  $\Pi_2$  и одна дистектика на пограничной линии между  $KCl \cdot CaCl_2$  и  $KCl \cdot MgCl_2$ .

Бинарное сечение  $KCl \cdot CaCl_2 - KCl \cdot MgCl_2$  проходит через точку  $\delta$  и делит тройную систему на две частные системы: тройную  $KCl - KCl \cdot CaCl_2 - KCl \cdot MgCl_2$  и взаимную тройную:  $CaCl_2 + KCl \cdot MgCl_2 \rightleftharpoons KCl \cdot CaCl_2 + MgCl_2$ , представленную на рис. 3.

Изученная взаимная система относится к собственно взаимным системам; обе диагонали проходят через три поля первичной кристаллизации, т. е. пересекают поля продуктов обмена. Однако сплавы диагонали  $CaCl_2 - KCl \cdot MgCl_2$  при окончательном застывании дают две самостоятельные группы тройных смесей кристаллов: 1)  $CaCl_2 + MgCl_2 + KCl \cdot CaCl_2$  и 2)  $KCl \cdot CaCl_2 + KCl \cdot MgCl_2 + MgCl_2$ , а все сплавы диагонали  $KCl \cdot CaCl_2 - MgCl_2$  застывают в смесь кристаллов этих двух компонентов. Вследствие указанного различия диагональ  $MgCl_2 - KCl \cdot CaCl_2$  будет более стабильной, чем диагональ  $CaCl_2 - KCl \cdot MgCl_2$ .

Таблица 1

Нонвариантные превращения в системе  $KCl - MgCl_2 - CaCl_2$

Нонвариантные точки	Процесс	Уравнение реакции	Т-ра реакции в °C	Состав в вес. %		
				KCl	MgCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>
$E_1$	Эвтект. кристалл.	$Ж \rightarrow кр. CaCl_2 + кр. KCl \cdot CaCl_2$	641	21,6	—	78,4
$E_2$	То же	$Ж \rightarrow кр. KCl \cdot CaCl_2 + кр. KCl \cdot MgCl_2$	597	66,3	—	33,7
$E_3$	"	$Ж \rightarrow кр. MgCl_2 + кр. CaCl_2$	611	—	49,0	51,0
$E_4$	"	$Ж \rightarrow кр. MgCl_2 + кр. KCl \cdot MgCl_2$	467	38,0	62,0	—
$\Pi$	Перитект. кристалл.	$Кр. KCl \cdot MgCl_2 + Ж \rightleftharpoons кр. фазы А$	440	58,8	41,2	—
$E_5$	Эвтект. кристалл.	$Ж \rightarrow кр. KCl + кр. фазы А$	435	62,6	37,4	—
$\delta$	То же	$Ж \rightarrow кр. KCl \cdot CaCl_2 + кр. KCl \cdot MgCl_2$	485	43,2	47,3	9,5
$\Pi_1$	Перитект. процесс	$Ж + кр. CaCl_2 \rightleftharpoons кр. MgCl_2 + кр. KCl \cdot CaCl_2$	446	26,0	49,0	25,0
$E_1$	Эвтект. кристалл.	$Ж \rightarrow кр. KCl \cdot CaCl_2 + кр. MgCl_2 + кр. KCl \cdot MgCl_2$	440	28,0	49,0	23,0
$\Pi_2$	Перитект. процесс	$Ж + кр. KCl \cdot MgCl_2 \rightleftharpoons кр. KCl \cdot CaCl_2 + кр. фазы А$	437	59,0	38,5	2,5
$E_2$	Эвтект. кристалл.	$Ж \rightarrow кр. KCl + кр. KCl \cdot CaCl_2 + кр. фазы А$	434	62,0	35,0	3,0
	Распад фазы А	$Кр. фазы А \rightarrow кр. KCl + кр. KCl \cdot MgCl_2$	425	—	—	—

Настоящая работа является частью исследования четверной системы  $KCl - NaCl - MgCl_2 - CaCl_2$ .

Всесоюзный алюминиево-магниевый институт

Поступило  
21 III 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> O. Menge, Zs. anorg. allg. Chem., 72, 162 (1911). <sup>2</sup> С. А. Н. Lantsberry, R. A. Page, J. Soc. Chem. Ind., 39, 37 T (1920). <sup>3</sup> Г. А. Абрамов, Металлург, 6, 82 (1935). <sup>4</sup> O. Menge, Zs. phys. Chem., 81, 377 (1912). <sup>5</sup> K. Scholich, Neues Jahrb. Miner., Geolog., Beilage B, 43, 251 (1920).