

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.014+544.016.2+543.572.3

ФАЗОВЫЙ КОМПЛЕКС ПЯТИКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ
СИСТЕМЫ $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$ И ИССЛЕДОВАНИЕ
СТАБИЛЬНОГО ТЕТРАЭДРА $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{KCl}-\text{KBr}$

© 2020 г. И. К. Гаркушин^а, *, А. В. Бурчаков^а, У. А. Емельянова^а, М. В. Чугунова^а

^аСамарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская, 244, Самара, 443100 Россия

*e-mail: gik49@yandex.ru

Поступила в редакцию 06.02.2020 г.

После доработки 25.02.2020 г.

Принята к публикации 27.02.2020 г.

Впервые исследован фазовый комплекс пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$. Разбиением в соответствии с теорией графов установлено, что древо фаз системы имеет линейное строение и состоит из стабильных пентатопа $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{KF}-\text{KBr}-\text{KCl}$, гексатопа $\text{LiF}-\text{NaBr}-\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{KBr}-\text{NaF}$ и гептатопа $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{KBr}-\text{LiBr}-\text{LiCl}-\text{LiF}-\text{NaBr}$, соединенных стабильным тетраэдром $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{KCl}-\text{KBr}$ и стабильным пентатопом $\text{LiF}-\text{KBr}-\text{NaBr}-\text{NaCl}-\text{KCl}$. С помощью дифференциального термического анализа изучены фазовые равновесия в стабильном тетраэдре $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{KCl}-\text{KBr}$ и подтверждены методом рентгенофазового анализа. В тетраэдре реализуется моновариантное фазовое равновесие $z \rightleftharpoons \text{LiF} + \alpha + \text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$, где α – ограниченный твердый раствор на основе NaF (система $\text{LiF}-\text{NaF}$), $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$ – непрерывный ряд твердых растворов на основе KCl и KBr. Построена компьютерная 3D-модель в виде проекции фазового комплекса на концентрационный тетраэдр в программе КОМПАС 3D. Выделены объемы кристаллизующихся равновесных фаз.

Ключевые слова: фазовые равновесия, непрерывный ряд твердых растворов, физико-химический анализ, политоп составов, древо фаз

DOI: 10.31857/S0044457X20070089

ВВЕДЕНИЕ

Современная технология в значительной степени опирается на материалы с заданными свойствами. Новые материалы во многих случаях представляют собой многокомпонентные композиции. Фазовые диаграммы являются инструментом для создания многих новых материалов, в том числе теплоаккумулирующих, электролитов для химических источников тока, для получения металлов из расплавов электролитов. Расчет, моделирование фазовых равновесий и исследование систем позволяют выявить оптимальные составы для синтеза функциональных материалов [1–13].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования является комплекс – пятикомпонентная взаимная система $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$ и входящий в нее симплекс – стабильный тетраэдр $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{KCl}-\text{KBr}$. Система $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$ включает 9 исходных веществ, 18 двухкомпонентных систем, 6 трехкомпонентных систем, 9 трехкомпонентных взаим-

ных систем и 6 четырехкомпонентных взаимных систем [14].

На рис. 1 представлена информация по системам низшей мерности (одно-, двух- и трехкомпонентным взаимным и невзаимным системам), которые являются составными частями остова пятикомпонентной взаимной системы [10–24].

Экспериментальные исследования фазовых равновесных состояний типа жидкость–твердое тело проводили методом дифференциального термического анализа [25]. В работе использовали реактивы марки “ч. д. а.”: LiF (ТУ 6-09-170-77), NaF (ГОСТ 4463-76), KBr (ГОСТ 4160-74), KCl (ГОСТ 4234-77). Все составы выражены в мол. %, температуры – в °С.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 (CuK_α -излучение, никелевый β -фильтр). Режим съемки стандарта: напряжение на трубке 30 кВ, ток рентгеновской трубки 20 мА, скорость съемки 1 град/мин.

Образцы для РФА отжигали в течение 4 ч в платиновых тиглях при температуре, на 10–20°С ниже температур конечного затвердевания расплавов, закаляли во льду, перетирали в агатовой

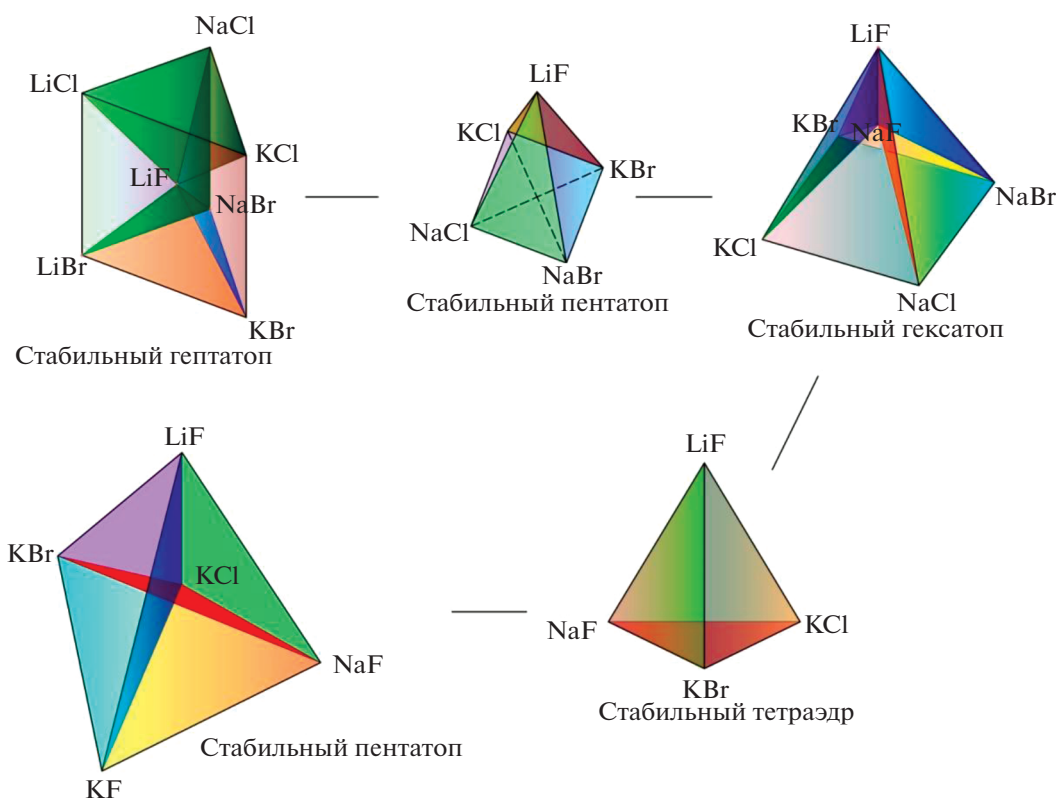


Рис. 2. Древо фаз пятикомпонентной взаимной системы Li^+ , Na^+ , $\text{K}^+||\text{F}^-$, Cl^- , Br^- .

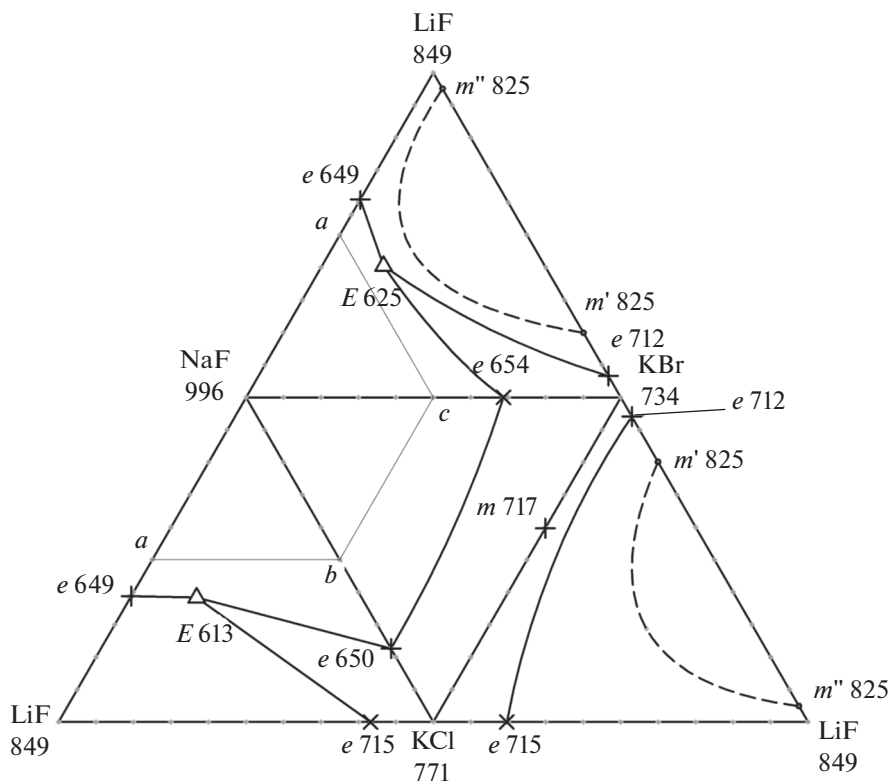


Рис. 3. Развертка граневых элементов тетраэдра LiF-NaF-KCl-KBr .

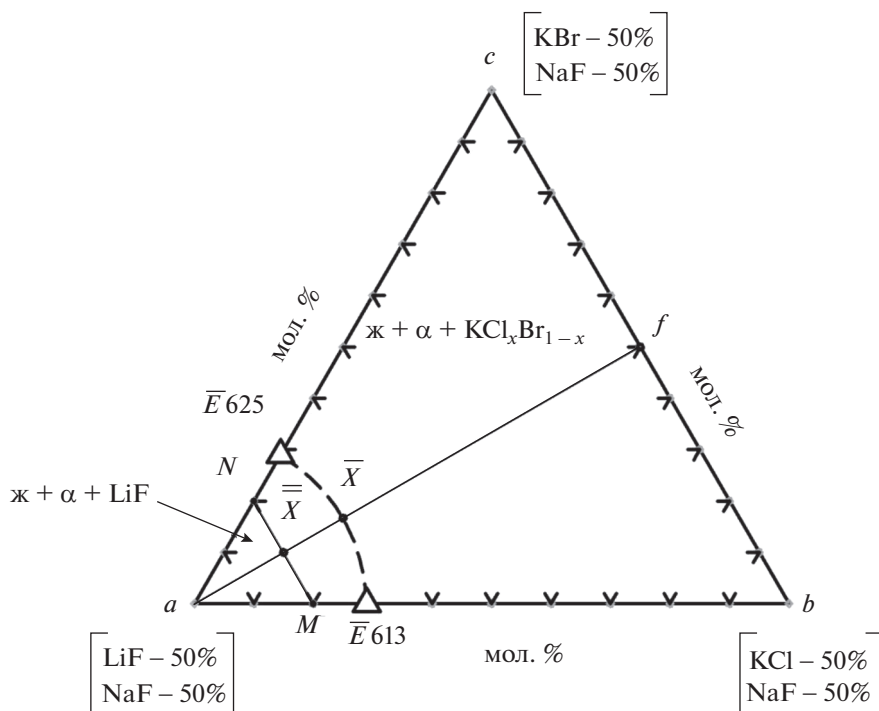


Рис. 4. Концентрационный треугольник политермического сечения $a-b-c$ тетраэдра LiF–NaF–KCl–KBr.

Для дальнейшего исследования был выбран политермический разрез $a[\text{LiF} - 50\%; \text{NaF} - 50\%]-f[\text{KCl} - 25\%; \text{KBr} - 25\%, \text{NaF} - 50\%]$, диаграмма состояния которого представлена на рис. 6.

Точка \bar{X} пересечения ветвей вторичной кристаллизации является проекцией точки X , принадлежащей линии моновариантного фазового равновесия $ж \rightleftharpoons \alpha + \text{LiF} + \text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$, где α – ограниченный твердый раствор (ОТР) на основе NaF (система LiF–NaF), $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$ – непрерывный ряд твердых растворов (НРТР) на основе KCl и KBr (рис. 6). Дополнительным разрезом, выходящим из полюса кристаллизации NaF и проходящим

через точку \bar{X} , определены координаты фигуративной точки X : NaF – 40%, LiF – 48%, KBr – 6%, KCl – 6%, $t_{\text{пл}} = 623^\circ\text{C}$ (рис. 7).

Исследование стабильного тетраэдра LiF–NaF–KCl–KBr методом РФА. Для состава, отвечающего фигуративной точке X на моновариантной кривой, выполнен рентгенофазовый анализ порошка смеси (рис. 8). Дополнительно с целью идентификации фаз твердых растворов $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$ в исходной смеси сделан РФА порошка смеси, отвечающей содержанию KCl и KBr в четырехкомпонентной смеси (рис. 9).

Таблица 1. Базовые геометрические элементы модели для системы LiF–NaF–KCl–KBr

Фазовая область	Число равновесных фаз (Ф)	Степень свободы (С)	Геометрические элементы модели
$ж \rightleftharpoons \alpha + \text{LiF} + \text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$	4	1	Линия $E591-X623-E625$
$ж \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$	3	2	Поверхность $E591-e715-e712-E625-E591$
$ж \rightleftharpoons \alpha + \text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$	3	2	Поверхность $E591-e650-e654-E625-E591$
$ж \rightleftharpoons \alpha + \text{LiF}$	3	2	Поверхность $E591-X623-E625-e649-E591$
$ж_1 = ж_2 + \text{LiF}$	3	2	Поверхность
$ж_1 = ж_2$	2	3	Локальный объем (синий)
$ж \rightleftharpoons \alpha$	2	3	Локальный объем (фиолетовый)
$ж \rightleftharpoons \text{LiF}$	2	3	Локальный объем (красный)
$ж \rightleftharpoons \text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$	2	3	Локальный объем (зеленый)

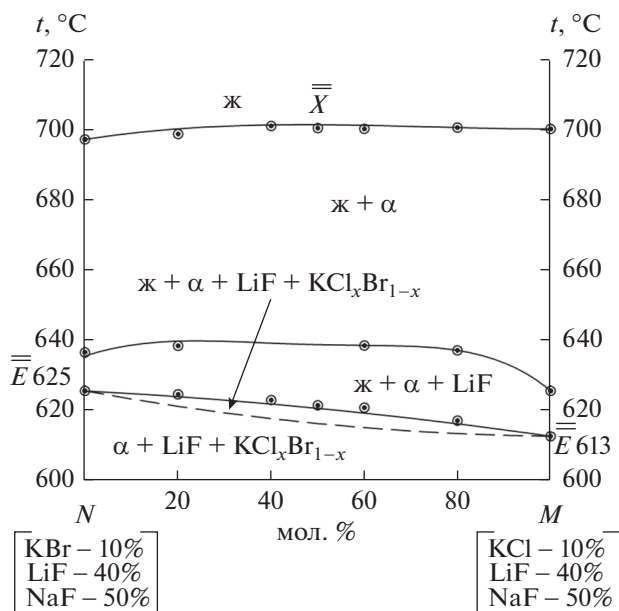


Рис. 5. T - x -диаграмма разреза N - M тетраэдра LiF - NaF - KCl - KBr .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На T - x -диаграмме разреза N - M (рис. 5) экспериментально выявлена стабильность фазы твердого раствора $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$ и отсутствие четверного минимума на моновариантной линии, соединяющей тройные эвтектики $E625$ (стабильный треугольник NaF - LiF - KBr) и $E613$ (стабильный треугольник LiF - NaF - KCl). При анализе рентгенограммы порошка состава, отвечающего точке X на линии моновариантного равновесия $\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiF} + \alpha + \text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$, зарегистрированы следующие фазы: LiF , α , $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$ (рис. 8) [27, 28]. Таким образом, с помощью РФА подтвержден прогноз кристаллизующихся фаз, выполненный при разбиении системы на симплексы и построении древа фаз. Данное исследование подтверждает точность прогнозирования фаз в многокомпонентных системах, выполненного с помощью разбиения методом графов на симплексы.

На основании экспериментальных результатов и данных элементов ограничения построена 3D-модель в виде проекции фазового комплекса на концентрационный тетраэдр LiF - NaF - KCl - KBr (рис. 10) [30].

Объемы кристаллизации фаз изображены различными цветами для большей наглядности: красным – фаза LiF , фиолетовым – ограниченный твердый раствор на основе NaF , синим – область расслоения жидких фаз $\text{ж}_1 + \text{ж}_2$, зеленым – НТР $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$. Базовые геометрические элементы модели представлены в табл. 1.

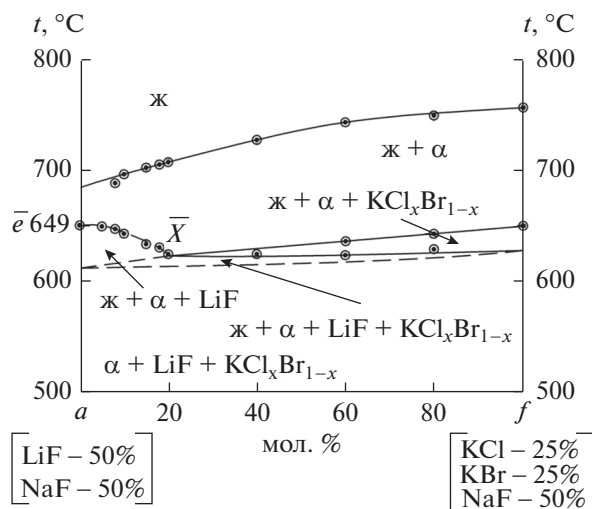


Рис. 6. T - x -диаграмма разреза a - f сечения a - b - c в тетраэдре LiF - NaF - KCl - KBr .

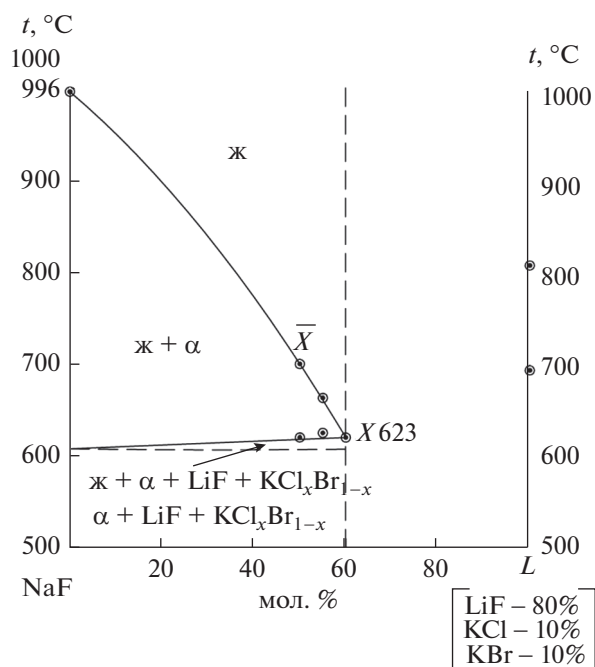


Рис. 7. T - x -диаграмма разреза NaF - L в тетраэдре LiF - NaF - KCl - KBr .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведено разбиение пятикомпонентной взаимной системы на симплексы методом графов. Построено древо фаз, имеющее линейное строение и состоящее из стабильных пентагопа LiF - NaF - KF - KBr - KCl , гексагопа LiF - NaBr - NaCl - KCl - KBr - NaF , гептагопа NaCl - KCl - KBr - LiBr - LiCl - LiF - NaBr , которые соединены

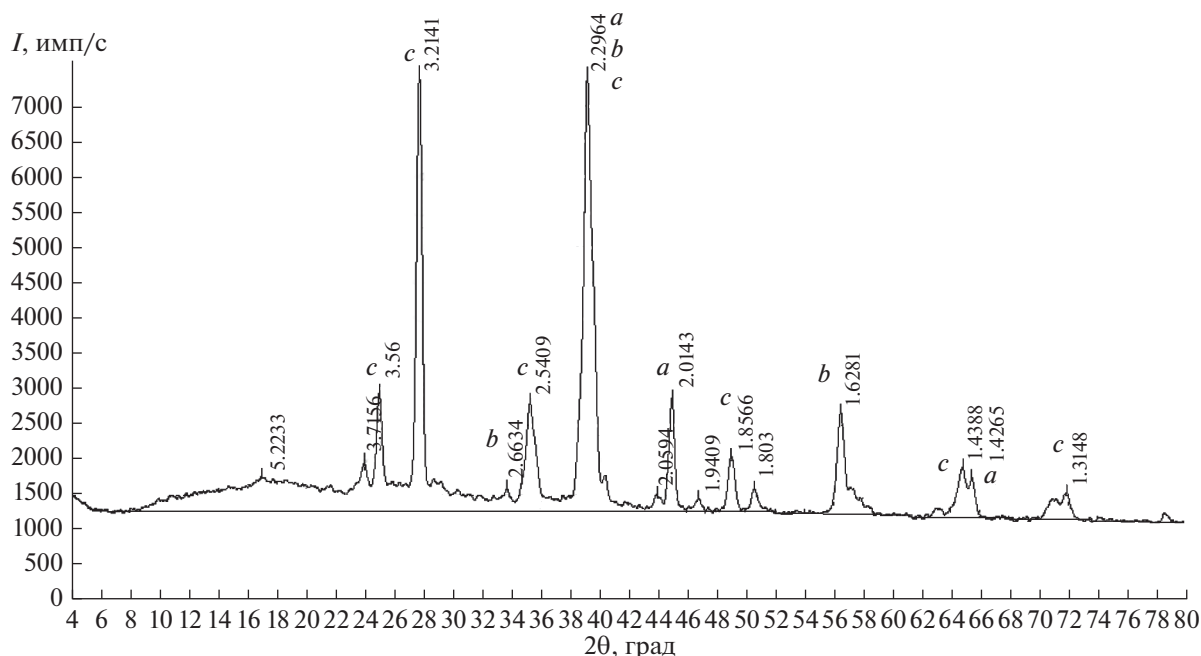


Рис. 8. Рентгенограмма порошка состава точки X. Рефлексы, отвечающие следующим фазам в системе: *a* – LiF, *b* – α (ОТР на основе NaF), *c* – $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$.

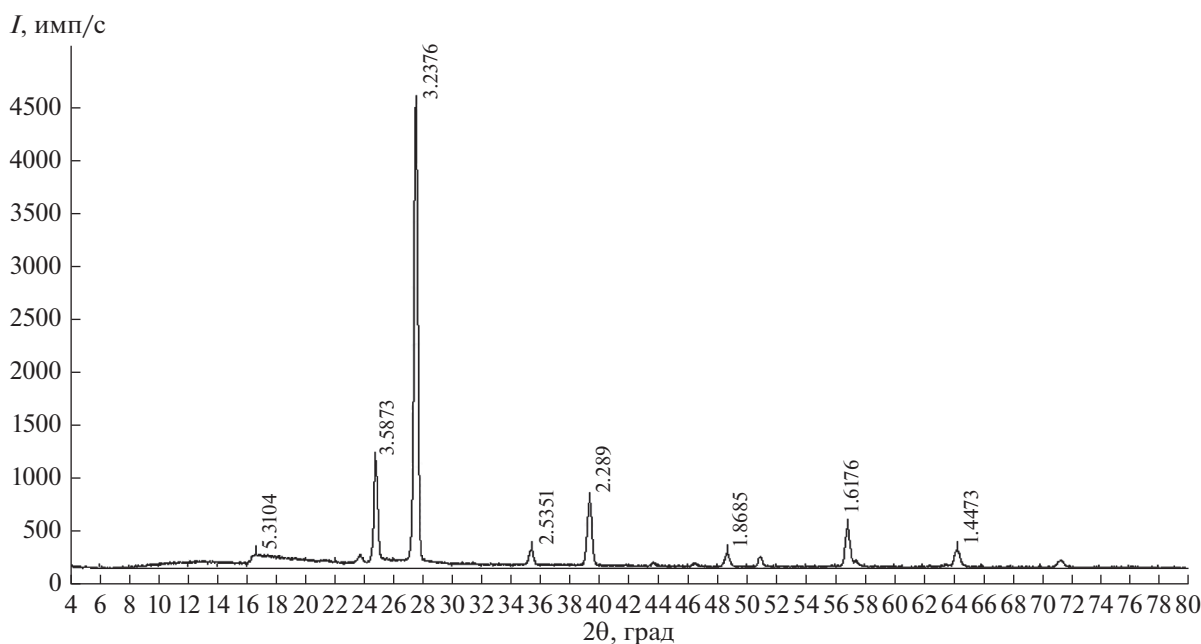


Рис. 9. Рентгенограмма порошка фаз твердого раствора $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$ ($x = 0.5$).

стабильным тетраэдром LiF–NaF–KCl–KBr и стабильным пентаэдром LiF–KBr–NaBr–NaCl–KCl.

2. Экспериментально изучены фазовые равновесия в стабильном тетраэдре LiF–NaF–KCl–KBr методом ДТА, выявлено образование непрерывных рядов твердых растворов на основе KCl и KBr ($\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$). Определены координаты некоторой

фигуративной точки X на моновариантной кривой, отвечающей фазовой реакции: $ж \rightleftharpoons \alpha + \text{LiF} + \text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$.

3. Проведен рентгенофазовый анализ порошка смеси, отвечающей составу точки X, мол. %: NaF – 40, LiF – 48, KBr – 6, KCl – 6%, эксперименталь-

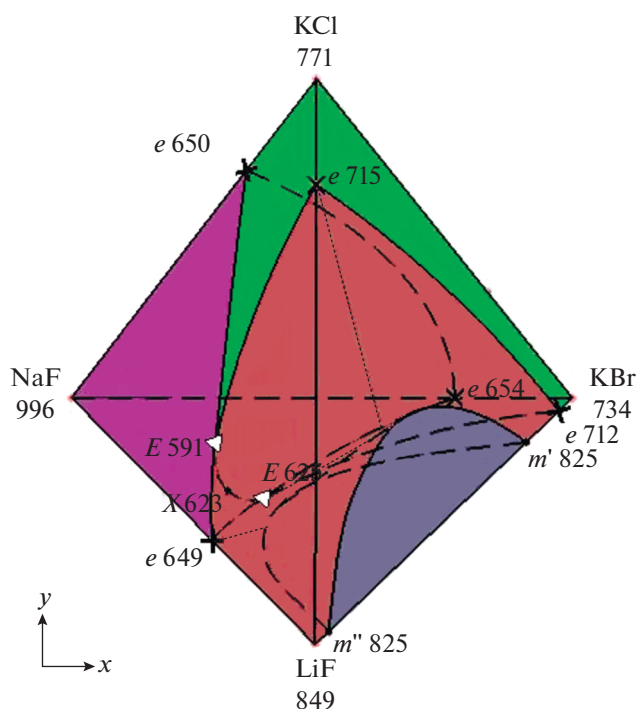


Рис. 10. Компьютерная 3D-модель проекции фазового комплекса на концентрационный тетраэдр системы LiF–NaF–KCl–KBr.

но подтверждена стабильность кристаллизующихся фаз $\alpha + \text{LiF} + \text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$.

4. Выполнено построение модели фазового комплекса системы, определены объемы кристаллизации фаз.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания Самарского государственного технического университета на 2020 г.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chang Y.A., Chen S., Zhang F. et al. // Prog. Mater. Sci. 2004. V. 49. № 3. P. 313. [https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(03\)00025-2](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(03)00025-2)
2. Schmid-Fetzer R. // J. Phase Equilib. Diff. 2014. V. 35. № 6. P. 735. <https://doi.org/10.1007/s11669-014-0354-2>
3. Fu Taibai, Zheng Zhoushun, Du Yong et al. // Comput. Mater. Sci. 2019. V. 159. P. 478. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.12.036>
4. Kang J., Liu B. // J. Alloys Compd. V. 673. 2016. P. 309. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.02.200>
5. Niran G.D. // J. Alloys Compd. V. 371. 2004. P. 160. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2003.08.107>
6. Ардашников Е.И. // Соросовский образовательный журн. 2004. Т. 8. № 2. С. 30.
7. Benes O., J.P.M. van der Meer, Konings R.J.M. // Calphad. 2007. V. 31. P. 209. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2006.12.004>
8. Андрионас К., Вишекес Ю., Кабелка В. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1985. Т. 42. № 3. С. 333.
9. Rubin I.I., Thomas R.A. // J. Am. Ceram. Soc. 1969. V. 49. № 2. P. 100.
10. Минченко В.И., Степанов В.П. Ионные расплавы: упругие и калорические свойства. Екатеринбург: УрО РАН, 2008. 367 с.
11. Kubota K., Konotura M. // J. Atomic Energy Soc. Jpn. 2002. V. 44. № 5. P. 393.
12. Басиев Т.Т. // Физика твердого тела. 2006. Т. 47. № 6. С. 1354.
13. Xie Wei, Morgan D. // Comput. Mater. Sci. 2018. V. 143. P. 505. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2017.11.042>
14. Бурчаков А.В., Емельянова У.А., Гаркушин И.К. // Материалы II съезда химиков респ. Дагестан. Махачкала: Изд-во ДГУ, 2019. С. 120.
15. Термические константы веществ / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ ИВТ АН СССР, 1981. Вып. 10. Ч. 1. С. 42.
16. Термические константы веществ. База данных. Ин-т теплофизики экстремальных состояний РАН Объединенного ин-та высоких температур РАН. Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова. [Электронный ресурс] URL: <http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv.pl?show=welcom.html> (Дата обращения 04.07.19).
17. Garkushin I.K., Ragrina M.S., Sukharensko M.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 1. P. 98. [Гаркушин И.К., Сухаренко М.А., Рагрин М.С. // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 63. № 1. С. 94.] <https://doi.org/10.1134/S0036023618010084>
18. Воскресенская Н.К., Евсеева Н.Н., Беруль С.И. и др. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. М.: Изд-во АН СССР, 1961. Т. 1. 845 с. Т. 2. 585 с.
19. Диаграммы плавкости солевых систем. Многокомпонентные системы / Под ред. Посыпайко В.И., Алексеевой Е.А. М.: Химия, 1977. 216 с.
20. Егорцев Г.Е., Гаркушин И.К., Истомова М.А. // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. № 10. С. 86.
21. Гаркушин И.К., Чугунова М.В., Милов С.Н. Образование непрерывных рядов твердых растворов в тройных и многокомпонентных солевых системах. Екатеринбург: УрО РАН, 2011. 140 с.
22. Ефимов А.И., Белорукова Л.В., Василькова И.В. и др. Свойства неорганических соединений. Справочник. Л.: Химия, 1983. С. 82, 83.
23. Sangster J.M., Pelton A.D. // J. Phys. Chem. Ref. Data. V. 16. № 3. 1987. P. 509.
24. Егорцев Г.Е., Гаркушин И.К., Истомова М.А. Фазовые равновесия и химическое взаимодействие в

- системах с участием фторидов и бромидов щелочных металлов. Екатеринбург: УрО РАН, 2008. 132 с.
25. *Мощенский Ю.В.* // Приборы и техника эксперимента. 2003. № 6. С. 143.
 26. *Ковба Л.М., Трунов В.К.* Рентгенофазовый анализ. М.: Изд-во МГУ, 1976. 232 с.
 27. База данных Inorganic Material Database (Atom-Work) [Электронный ресурс].: https://crystdb.nims.go.jp/index_en.html (Дата обращения 01.06.2019).
 28. *Миркин Л.И.* Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. М.: Изд-во физ.-мат. литер., 1961. 863 с.
 29. *Посытайко В.И., Алексеева Е.А., Первикова В.Н. и др.* // Журн. неорган. химии. 1973. Т. 17. № 11. С. 3051.
 30. *Burchakov A.V., Egorova E.M., Kondratyuk I.M., Moshchenskii Yu.V.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. P. 950. [*Бурчаков А.В., Егорова Е.М., Кондратюк И.М., Мощенский Ю.В.* // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 7. С. 909.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023618070033>