На правах рукописи

Сырова Вера Ивановна

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ ИЗ ГАЛОГЕНИДОВ, КАРБОНАТОВ И СУЛЬФАТОВ НЕКОТОРЫХ s¹ – ЭЛЕМЕНТОВ

02.00.04 – Физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Самарский государственный технический университет» на кафедре общей и неорганической химии

Научный руководитель:	доктор химических наук, профессор Гаркушин Иван Кириллович			
Официальные оппоненты:	Ильин Константин Кузьмич доктор химических наук, профессор, ФГБОУ Е «Саратовский национальный исследовательск государственный университет име Н.Г. Чернышевского»			
	Трифонов Константин Иванович доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Ковровская государственная технологическая академия имени В.А. Дегтярева»			
Ведущая организация:	ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»			

Защита состоится «10» декабря 2019 г. в 14 часов 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.217.05 при ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» по адресу: 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, ауд. 200.

Отзывы по данной работе в двух экземплярах, заверенные гербовой печатью, просим направлять по адресу: Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, главный корпус, на имя ученого секретаря диссертационного совета Д 212.217.05; тел./факс: (846) 3322122; email: <u>orgchem@samgtu.ru</u>. В отзыве просим указывать почтовый адрес, номер телефона, электронную почту, наименование организации, должность, шифр и наименование научной специальности.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Самарского государственного технического университета (ул. Первомайская, 18) и на сайте диссертационного совета Д 212.217.05 <u>http://d21221705.samgtu.ru</u>.

Автореферат разослан « » октября 2019 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 212.217.05 кандидат химических наук, доцент

Ивлева Е.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Солевые расплавы широко применяются в качестве теплоносителей, расплавляемых электролитов химических источников тока (ХИТ), сред для электрохимической обработки металлов, растворителей неорганических веществ, сред для выращивания монокристаллов. Потребности современной техники и промышленности в солевых составах непрерывно возрастают, что является движущей силой к развитию теории и практики исследования многокомпонентных систем.

Нонвариантные составы находятся различными методами исследования. Планирование эксперимента осуществляется расчетными методами, которые позволяют смоделировать область нахождения эвтектического состава. Расчет фазовых равновесных состояний требует экспериментального подтверждения с помощью фазовых диаграмм.

Изучение закономерностей изменения Т-х-диаграмм в рядах систем позволяет прогнозировать топологии ликвидусов систем, экспериментальное исследование которых затруднено. С помощью Т-х-диаграммы можно получить значительную информацию о количестве соединений, образующихся в системе, наличии твердых растворов, температурах плавления нонвариантных составов системы. Несмотря на изученность множества систем из галогенидов, карбонатов и сульфатов щелочных металлов, некоторые системы не изучены. Поэтому в качестве объекта исследования в данной работе выбраны системы из галогенидов, карбонатов и сульфатов и сульфатов некоторых s¹-элементов.

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания Самарского государственного технического университета (проект № 4.5534.2017/8.9; НИР № 503/17).

Цель работы – выявление фазового комплекса в системах из галогенидов, карбонатов и сульфатов некоторых s¹-элементов, анализ закономерностей изменения топологии ликвидусов в рядах систем.

Достижение поставленной цели требовало решения следующих задач:

- разбить на симплексы трехкомпонентные системы, входящие в объект исследования, построить и подтвердить экспериментально древа фаз;

- провести расчет координат эвтектик в трехкомпонентных системах с использованием методов Мартыновой-Сусарева, расчетно-экспериментального и расчет температур плавления квазидвойных и трехкомпонентных эвтектик по зависимости от заряда ядра атома галогена, расчет температур плавления трехкомпонентных эвтектик по зависимости от температуры плавления эвтектик ограняющих двухкомпонентных систем;

- провести анализ изменения топологии ликвидусов в рядах двух- и трехкомпонентных систем, образованных последовательной заменой катиона (Li⁺, Na⁺, K⁺) или аниона (F⁻, Br⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻);

- построить зависимость верхней и нижней границ диапазона температур плавления веществ и смесей с числом компонентов от одного до четырех в четырехкомпонентных системах LiF-LiBr-Li₂SO₄-Li₂CO₃, NaF-NaBr-Na₂SO₄-Na₂CO₃;

- экспериментально исследовать неизученные ранее системы из галогенидов, карбонатов и сульфатов некоторых s¹-элементов.

3

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

- проведено разбиение трехкомпонентных систем: KF–KBr–K₂SO₄, KF–KI–K₂SO₄, NaF–NaBr–Na₂SO₄, NaF–NaI–Na₂SO₄, RbF–RbBr–Rb₂SO₄ с квазибинарными соединениями конгруэнтного плавления, построены модели древ фаз всех указанных систем;

- проведен анализ топологии ликвидусов в рядах трехкомпонентных систем: Li⁺(Na⁺,K⁺)||CO₃²⁻,SO₄²⁻, Hal⁻ (Hal⁻ – F⁻,Cl⁻,Br⁻,I⁻); Li⁺(Na⁺,K⁺)||F⁻,CO₃²⁻, Hal⁻ (Hal⁻ – Cl⁻,Br⁻,I⁻); Li⁺(Na⁺,K⁺)||F⁻, SO₄²⁻, Hal⁻ (Hal⁻ – Cl⁻, Br⁻,I⁻), на основе которых осуществлен прогноз топологии ликвидусов неисследованных систем в указанных рядах;

- предложен расчет температур плавления трехкомпонентных эвтектик систем LiI-LiF-Li₂SO₄, NaI-NaF-Na₂SO₄, KI-KF-K₂SO₄, LiF-LiI-Li₂CO₃, NaF-NaI-Na₂CO₃, KF-KI-K₂CO₃, LiI-Li₂CO₃-Li₂SO₄ в рядах однотипных соединений;

- экспериментально исследованы фазовые равновесия в четырех квазидвойных системах: NaBr-Na₃FSO₄, NaI-Na₃FSO₄, KBr-K₃FSO₄, KI-K₃FSO₄, в восьми трёхкомпонентных системах: LiF-LiBr-Li₂CO₃; NaF-NaBr-Na₂SO₄; NaBr-Na₂CO₃-Na₂SO₄; NaI-NaF-Na₂SO₄; KF-KBr-K₂SO₄; KBr-K₂CO₃-K₂SO₄; KI-KF-K₂SO₄; RbF-RbBr-Rb₂SO₄ и в трех четырёхкомпонентных системах LiF-LiBr-Li₂SO₄-Li₂CO₃; NaF-NaBr-Na₂SO₄-Na₂CO₃; KF-KBr-K₂SO₄-K₂CO₃;

- экспериментально определены 16 составов эвтектических смесей и их температуры плавления, одна смесь состава минимума, а также состав одной перитектической смеси. Доказано отсутствие точек нонвариантных равновесий в трехкомпонентной KBr–K₂CO₃–K₂SO₄ и четырехкомпонентной KF–KBr–K₂CO₃–K₂SO₄ системах.

Теоретическая и практическая значимость работы. Предложена систем прогнозирования ликвидусов неизученных метолика в рядах $Li^{+}(Na^{+},K^{+})||CO_{3}^{2-}, SO_{4}^{2-}, Hal^{-}(Hal^{-} - F^{-},Cl^{-},Br^{-},I^{-}); Li^{+}(Na^{+},K^{+})||F^{-}, CO_{3}^{2-}, Hal^{-}$ (Hal⁻ – Cl⁻,Br⁻,I⁻); Li⁺(Na⁺,K⁺)||F⁻,SO₄²⁻,Hal⁻ (Hal⁻ – Cl⁻,Br⁻,I⁻). Проведенный анализ топологии ликвидусов может быть использован для оптимизации экспериментальных исследований трех- и многокомпонентных солевых систем в других рядах. Описан диапазон верхней и нижней границ температур систем LiF-LiBr-Li₂SO₄-Li₂CO₃ плавления четырехкомпонентных И NaF-NaBr-Na₂SO₄-Na₂CO₃. Составы эвтектических смесей могут быть использованы в качестве теплоаккумулирующих смесей, электролитов в среднетемпературных химических источниках тока. Данные по фазовым равновесиям могут быть использованы в качестве справочного материала для пополнения баз данных.

Методология и методы исследования. Диссертационная работа основана на общепринятых способах изучения фазовых равновесий солевых систем. В качестве источников информации использованы периодические издания, научные публикации, справочники и монографии. При проведении исследования и изложения материала применяли как общенаучные теоретические и эмпирические методы исследования, так и специальные методы исследования, среди которых дифференциальный термический анализ (ДТА), рентгенофазовый анализ (РФА). Прогнозирование температур плавления эвтектик проводили с помощью пакета программы TableCurve 2D производства фирмы JandelScientificTM. Для определения координат эвтектик трехкомпонентных систем применяли расчетный метод Мартыновой-Сусарева и

расчетно-экспериментальный метод исследования. Расчет по методу Мартыновой-Сусарева проводили с помощью программы Е.Ю. Мощенской «АС Моделирование фазовых диаграмм».

Положения диссертации, выносимые на защиту:

- разбиение объектов исследования на симплексы, формирование древ фаз и прогноз кристаллизующихся фаз;

- расчет координат эвтектик трехкомпонентных систем по методу Мартыновой-Сусарева, расчетно-экспериментальному и методу описания и построения зависимости температур плавления эвтектик от заряда ядра атома галогена, от температуры плавления эвтектик ограняющих двухкомпонентных систем на основе рядов однотипных соединений. Расчет диапазона температур плавления эвтектик четырехкомпонентных систем;

- установленные закономерности изменения топологии ликвидусов на основе анализа и экспериментальных исследований в рядах трехкомпонентных систем;

- данные по температурам плавления и составам эвтектических смесей, впервые полученные в работе.

Степень достоверности. При выполнении исследований было использовано сертифицированное и аттестационное оборудование центра коллективного пользования СамГТУ.

Степень разработанности темы. По теме исследования уже были изучены следующие трехкомпонентные системы: LiCl-LiF-Li₂SO₄, NaCl-NaF-Na₂SO₄, KCl-KF-K₂SO₄, LiBr-LiF-Li₂SO₄, LiCl-LiF-Li₂CO₃, NaCl-NaF-Na₂CO₃, KCl-KF-K₂CO₃, NaBr-NaF-Na₂CO₃, KBr-KF-K₂CO₃, LiF-Li₂CO₃-Li₂SO₄, NaF-Na₂CO₃-Na₂SO₄, KF-K₂CO₃-K₂SO₄, LiCl-Li₂CO₃-Li₂SO₄, NaCl-Na₂CO₃-Na₂SO₄, KCl-K₂CO₃-K₂SO₄, LiCl-Li₂CO₃-Li₂SO₄, NaCl-Na₂CO₃-Na₂SO₄, KCl-K₂CO₃-K₂SO₄, LiBr-Li₂CO₃-Li₂SO₄, Heсмотря на изученность большого количества систем, некоторые системы не изучены.

Личное участие автора в получении научных результатов. Автором проведен обзор литературы, планирование, организация и экспериментальное исследование на базе Самарского государственного технического университета, обработка и систематизация полученного материала. Обсуждение и подготовка публикаций полученных результатов проведено с участием соавторов с определяющим вкладом диссертанта. Общая постановка цели и задач, обсуждение результатов и формулировка заключения проведены совместно с научным руководителем. Сыровой В.И. получены следующие наиболее существенные научные результаты:

- проведено разбиение на симплексы трехкомпонентных систем, входящих в объект исследования, построены древа фаз, которые подтверждены экспериментальными данными ДТА и РФА;

- определен диапазон границ температур плавления индивидуальных веществ и эвтектических смесей с числом компонентов от 1 до 4 в системах LiF-LiBr-Li₂SO₄-Li₂CO₃ и NaF-NaBr-Na₂SO₄-Na₂CO₃;

- экспериментально исследованы фазовые равновесия в четырех квазидвойных системах: NaBr-Na₃FSO₄, NaI-Na₃FSO₄, KBr-K₃FSO₄, KI-K₃FSO₄, в восьми трёхкомпонентных системах: LiF-LiBr-Li₂CO₃; NaF-NaBr-Na₂SO₄; NaBr-Na₂CO₃-Na₂SO₄; NaI-NaF-Na₂SO₄; KF-KBr-K₂SO₄; KBr-K₂CO₃-K₂SO₄; KI-KF-K₂SO₄; RbF-RbBr-Rb₂SO₄ и в трех четырёхкомпонентных системах LiF-LiBr-Li₂SO₄-Li₂CO₃; NaF-NaBr-Na₂SO₄-Na₂CO₃; KF-KBr-K₂SO₄-K₂CO₃;

- выявлены составы и температуры плавления 16-ти эвтектических смесей в системах входящих в объект исследования, перитектической точки в системе RbF-RbBr-Rb₂SO₄, минимума на моновариантной кривой в системе NaBr-Na₂CO₃-Na₂SO₄. Экспериментально доказано отсутствие нонвариантных точек в системах KBr-K₂CO₃-K₂SO₄, KF-KBr-K₂SO₄-K₂CO₃;

- описаны фазовые равновесные состояния для элементов фазовых диаграмм.

Апробация работы. Материалы работы представлялись и докладывались на конференциях различного уровня: первой Международной молодежной научной конференции, посвященной 65-летию основания Физикотехнологического института (г. Екатеринбург, 2014 г.); VII Международной научной конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (г. Плес, 2015 г.); VII Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах. Фагран – 2015» (г. Воронеж, 2015 г.); XIX Всероссийской конференции ренции молодых ученых-химиков (г. Нижний Новгород, 2016 г.); V Международной Бергмановской конференции «Физико-химический анализ в образовании, науке и технике» (г. Махачкала, 2017 г.).

Публикации. По содержанию исследования опубликовано 8 работ, включая 3 статьи в журналах из перечня ВАК и 5 тезисов и материалов докладов в трудах научных конференций.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, библиографического списка из 130 наименований цитируемой литературы и приложения. Работа изложена на 134 страницах машинописного текста, содержит 30 таблиц, 102 рисунка.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность выбранной темы, сформированы цели и задачи диссертационной работы. Описаны научная новизна, практическая и теоретическая значимость работы.

В первой главе рассмотрено применение составов солевых расплавов на основе ионных жидкостей и других солевых композиций в технике и научных исследованиях, приведены методы исследования многокомпонентных систем – теоретические и экспериментальные, проведен анализ изученности систем входящих в объект исследования.

Во второй главе рассмотрено геометрическое моделирование фазовых комплексов трехкомпонентных систем. Проведен расчет координат эвтектик трехкомпонентных систем методом Мартыновой-Сусарева, по программе предложенной Мощенской Е.Ю. и расчетно-экспериментальным методом. Проведен анализ ряда трехкомпонентных систем Li⁺(Na⁺,K⁺)||F⁻, SO₄²⁻, Hal⁻ (Hal⁻– Cl⁻,Br⁻,I⁻), образованного последовательной заменой одного из анионов. На основании анализа осуществлен прогноз топологии ликвидусов неизученных систем MF–MI–M₂SO₄ (M – Li,Na,K). Был произведен расчет температур плавления тройных эвтектик в указанных выше системах с помощью построе-

ния прямолинейной зависимости в MO Excel. С использованием программы TableCurve 2D определен диапазон верхней и нижней границ, в котором ожидается температура плавления эвтектик четырехкомпонентных систем.

Расчет температур плавления и составов эвтектик. Выполнен расчет девяти трехкомпонентных эвтектических составов. Полный расчет по методу Мартыновой-Сусарева приведен в основном тексте работы.

Расчетно-экспериментальный метод показан на примере системы LiBr-LiF-Li₂CO₃. Используется экспериментально установленная температура плавления тройной эвтектики по методу ДТА одного состава: LiF – 6 мол.%, LiBr – 80 мол. %, Li₂CO₃ – 14 мол.%, взятого в предполагаемом поле кристаллизации LiBr, равная 440°С. Из элементов огранения выбрана двухкомпонентная система с наименьшей температурой плавления – LiBr-LiF (467°C) и содержанием компонентов соответственно 77 и 23 мол.%. По температурам плавления исходных компонентов и двойной эвтектики строим линейную зависимость натурального логарифма температуры, взятой в градусах Кельвина, от натурального логарифма содержания компонентов. Первой точкой является логарифм содержания индивидуальных веществ LiF и LiBr (100%) и логарифмы их температур плавления. Второй точкой являются логарифмы содержания LiF и LiBr при логарифме температуры плавления двойной эвтектики. Продолжая прямые до пересечения с логарифмом температуры плавления тройной эвтектики, определяем логарифмы содержания LiBr и LiF в тройной эвтектике. Антилогарифмированием рассчитываем X_{LiBr} и X_{LiF} в тройной эвтектике (LiBr – 70,9%, LiF – 20,2%). Содержание Li_2CO_3 определяем по разности: Х=100-70,9-20,2=8,9%. Уравнения логарифмических зависимостей «температура – содержание компонента в эвтектике» для системы $LiBr-LiF-Li_2CO_3$ показаны на рисунке 1.



неунок 1 - 1 асчет состава Енги ЕнБг в трехкомнонентной эвтектике системы LiBr – LiF – Li₂CO₃

Ряды трехкомпонентобразованные систем, ных последовательной заменой одного из анионов. На рисунке 2 представлены ряды трехкомпонентных систем из сульфатов и галогенидов лития, натрия и калия, образованные последовательной заменой одного из анионов. Большинство представленных систем исследованы, системы NaF-NaBr-Na₂SO₄ и KF-KBr-K₂SO₄ исследованы диссертации (эксперимен-В тальное исследование описано

в 3 главе основного текста диссертационной работы). Неисследованным остался ряд Li⁺(Na⁺,K⁺)||F⁻, I⁻, SO₄^{2⁻}. Анализ рядов этих систем позволяет определить переход от эвтектических систем к системам с образованием бинарных соединений конгруэнтного плавления. Таким образом, можно провести прогноз ликвидусов неисследованных систем, содержащих йодид-ион. Результаты прогноза проекций ликвидусов обозначены пунктирной линией.





В таблицах 1 и 2 показаны температуры плавления квазидвойных и трехкомпонентных эвтектик ряда Li⁺(Na⁺,K⁺)||F⁻,SO₄²⁻,Hal⁻ (Hal⁻ - Cl⁻,Br⁻,I⁻), рассчитанные с помощью построения прямолинейной зависимости в MO Excel.

Таблица 1 – Данные расчета по прямолинейной зависимости температуры плавления квазидвойных и трехкомпонентных эвтектик неисследованных систем ряда Li⁺(Na⁺,K⁺)||F⁻,SO₄²⁻,Hal⁻ (Hal⁻ – Cl⁻,Br⁻,I⁻) от порядкового номера галогена

N⁰	Система	Температура плавления	Уравнения		
Π/Π	Система	эвтектик, К/°С	зависимости		
1	NaI-D ₁	831/558	$T_E = -2,055Z+939,9$		
2	KI-D ₂	841/568	$T_E = -2,111Z + 952,8$		
3	LiF-LiI-Li ₂ SO ₄	679/406	$T_E = -0,944Z + 729,0$		
4	NaF-NaI-D ₁	823/550	$T_E = -2,055Z+931,9$		
5	D ₁ -NaI-Na ₂ SO ₄	829/556	$T_E = -1,277Z + 896,7$		
6	KF-KI-D ₂	820/547	$T_{\rm E} = -1,111$ Z+878,8		
7	D ₂ -KI-K ₂ SO ₄	839/566	$T_E = -2,111Z + 950,8$		

Примечание: Z – порядковый номер галогена

Таблица 2 – Данные расчета по прямолинейной зависимости температуры плавления эвтектик неисследованных систем ряда Li⁺(Na⁺,K⁺)||F⁻,SO4²⁻,Hal⁻ (Hal⁻ – Cl⁻,Br⁻,I⁻) от температуры плавления эвтектик ограняющих двухкомпонентных систем

№ п/п	Система	Ограняющие двухкомпонентные системы	Температура плавления эвтектик, К/°С	Уравнения зависимости
1	LiF-LiI-Li ₂ SO ₄	LiF-Li(Cl,Br,I)	669/396	$T_E = 0,5n+326$
2	NaF-NaI-D ₁	D ₁ -Na(Cl,Br,I)	849/576	$T_E = n-8$
3	D ₁ -NaI-Na ₂ SO ₄	D ₁ -Na(Cl,Br,I)	844/571	$T_E = 0,621n+312$
4	KF-KI-D ₂	KF-K(Cl,Br,I)	810/537	$T_E = 0,8n+157,6$
5	D ₂ -KI-K ₂ SO ₄	D ₂ -K(Cl,Br,I)	875/602	$T_E = n-2$

Примечание: n – температура плавления эвтектики ограняющей двухкомпонентной системы

Прогноз температур плавления эвтектик четырехкомпонентных систем.

В таблице 3 приведены уравнения кривых, описывающих нижние и верхние границы значений температур плавления исходных компонентов, двух- и трех-компонентных эвтектик систем входящих в четырехкомпонентные эвтектические системы LiF–LiBr–Li₂CO₃–Li₂SO₄, NaF–NaBr–Na₂CO₃–Na₂SO₄. По этим уравнениям построены графики верхней и нижней границ температур плавления для оценки температурного диапазона, в котором должны находиться значения температур плавления четырехкомпонентных эвтектик. На рисунке 3 графически показан рассчитанный диапазон границ, в котором прогнозируется нахождение температуры плавления четырехкомпонентной эвтектики системы LiF–LiBr–Li₂CO₃–Li₂SO₄.

Таблица 3 – Расчетные диапазоны температур плавления четырехкомпонентных эвтектик по уравнениям верхней и нижней границ

Система	Уравнение кривой	Расчетное	Коэффициент
		значение,	корреляции, R
		t°C	
LiF-LiBr-Li2CO3-	Верхняя граница	413	0,99999
Li_2SO_4	$t_e^2 = -17833,724 + \frac{754337,64}{n}$		
	Нижняя граница $t_{\epsilon}^{0,5} = 23,447728 - 2,6309873 \cdot \ln n$	392	0,99993

Окончание таблицы 3

NaF–NaBr–Na ₂ CO ₃ –	Верхняя граница	575	0,99997
Na_2SO_4	1322757,6		
	$t_{e}^{-} = -329989,18 + \frac{n^{0.5}}{n^{0.5}}$		
	Нижняя граница	555	0,99999
	0,00052967983		
	$t_e^{-} = 0,0010003303 - \frac{n^{1,5}}{n^{1,5}}$		

Примечание: п – число компонентов системы



LiF-LiBr-Li₂CO₃-Li₂SO₄

В третьей главе приводятся результаты экспериментального исследования фазовых равновесий в системах методами ДТА и РФА.

Инструментальное обеспечение исследований. Основным методом исследования фазовых равновесий служил дифференциальный термический анализ, проводимый на установке ДТА с верхним подводом платинаплатинородиевых комбинированных термопар (ГОСТ 10821-64). Холодные спаи термостатировали при 0°С в сосуде Дьюара с тающим льдом. В печь помещали два платиновых микротигля: один с исследуемой навеской, другой – с эталоном (свежепрокаленный оксид алюминия). Сигнал от термопар поступал на АЦП с выводом на компьютер. Градуировку термопар проводили по температурам плавления и полиморфных превращений безводных неорганических солей. Точность измерения температуры составляла ± 2,5°С, точность взвешивания составов ± 0,0001 г на электронных аналитических весах HR 300. Масса навесок – 0,25 г. Составы всех смесей, приведенные в настоящей работе, представлены В выраженных мольных долях, В процентах, температура – в градусах Цельсия.

Исследование *квазибинарных систем* приведено на примере системы NaBr–Na₃FSO₄, рисунок 4. На фазовой диаграмме отмечается одна область однофазного равновесия (выше линии ликвидуса *a*e₂₈*b* – жидкость), и три области двухфазных равновесий: Ж+D₁, Ж+NaBr, NaBr+D₁. Кривые нонвариантных равновесий *a*e₂₈ и e₂₈*b* пересекаются в эвтектике e₂₈ с координатами:





NaBr – 58,8%; Na₃FSO₄ – 41,2% и температурой 595°С.

Кристаллизующиеся фазы эвтектической смеси подтверждены рентгенофазовым анализом (рисунок 5). В квазидвойной эвтектике отмечаются фазы: NaBr (фаза 1) и Na₃FSO₄ (фаза 2).

На рисунках 6 – 8 представлены Т-х-диаграммы остальных изученных квазибинарных систем.



системы NaI–D₁ (Na₃FSO₄)





Исследование трехкомпонентных систем приведено на примере системы NaF – NaBr – Na₂SO₄, рисунок 9.

В поле кристаллизации NaBr для экспериментального исследования выбран политермический разрез C [NaBr – 75%; NaF – 25%] – F [NaBr – 75%; $Na_2SO_4 - 25\%$], Т-х-диаграмма которого приведена на рисунке 10. Из Т-х-диаграммы разреза CF определены проекции \overline{E}_8 и \overline{E}_9 тройных эвтектических точек на плоскость выбранного разреза CF, соотношение концентраций компонентов Na₂SO₄:NaF в тройных эвтектиках, а также температура плавэвтектик E₈ 587 °C и E₉ 579 °C. ления Исследованием нонвариантных разрезов (рисунки 11, 12), соединяющих полюс кристаллизации NaBr с проекциями трехкомпонентных эвтектик Е 8 и Е 9

в продолжении до тройных эвтектик определены составы эвтектических точек (мол. %): E₉ (579 °C) NaF – 11,5%, NaBr – 52,0%, Na₂SO₄ – 36,5%; и E₈ (587 °C) NaF – 25,4%, NaBr – 61,0%, Na₂SO₄ – 13,6%.



Рисунок 9 – Расположение политермического разреза CF в треугольнике составов системы $NaF-NaBr-Na2SO_4$



Для каждых элеме	нтов ликвидуса опи	саны фазовые ре	акции (таблица	4).
Таблица 4 – Фазовые	реакции для элементов	з ликвидуса систем	ы NaF – NaBr – Na	$_2$ SO ₄

	· J · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
Равновесное состояние	Фазовая реакция
дивариантное	Ж₩МаBr
дивариантное	₩₩ β7-Na2SO4
дивариантное	$\mathfrak{X} \rightleftharpoons D_1$
дивариантное	Ж ↔ NaF
моновариантное	₩ ← NaBr+ β7-Na ₂ SO ₄
моновариантное	$\mathfrak{K} \overleftrightarrow{\beta_7}$ -Na ₂ SO ₄ +D ₁
моновариантное	Ж ↔ NaBr+D ₁
моновариантное	$\mathfrak{K} NaF+D_1$
моновариантное	Ж ↔ NaF+NaBr
нонвариантное	Ж ↔ NaF+NaBr+D ₁
нонвариантное	$\mathfrak{K} \xrightarrow{\longrightarrow} NaBr+\beta_7-Na_2SO_4+D_1$
	Равновесное состояние дивариантное дивариантное дивариантное дивариантное моновариантное моновариантное моновариантное моновариантное моновариантное нонвариантное

На рисунках 13 – 19 представлены фазовые комплексы остальных семи исследованных трехкомпонентных систем.



Рисунок 13 – Расположение политермического разреза АВ и фазовый комплекс системы LiF – LiBr – Li₂CO₃



Рисунок 15 – Расположение политермического разреза LN и фазовый комплекс системы NaI – NaF – Na₂SO₄



Рисунок 17 – Расположение политермического разреза ТК и фазовый комплекс системы KF – KI – K₂SO₄



Рисунок 14 – Расположение политермического разреза SF и фазовый комплекс системы NaBr – Na₂SO₄ – Na₂CO₃



Рисунок 16 – Расположение политермических разрезов ZX, JH и фазовый комплекс системы KF – KBr – K₂SO₄



Рисунок 18 – Расположение политермического разреза SQ и фазовый комплекс системы KBr – K₂CO₃ – K₂SO₄







В качестве примера исследовачетырехкомпонентных ния систем приведена система LiF-LiBr-Li₂CO₃-Li₂SO₄. Развертка граневых элементов системы представлена на рисунке 20. Элементами огранения тетраэдра являются четыре трехкомпонентные системы LiF-LiBr-Li₂CO₃, LiF-LiBr-Li₂SO₄, LiBr-Li₂CO₃-Li₂SO₄, LiF-Li₂CO₃-Li₂SO₄. Для определения температуры плавления и состава эвтектики в объеме фторида лития выбрано двумерное политермическое сечение авс (а [LiF-50%,

> Li₂SO₄-50%], *b* [LiF-50%], LiBr-50%], c [LiF-50%, $Li_2CO_3-50\%$]), представленное на рисунке 21. Точки \overline{E}_1 , \overline{E}_3 , \overline{E}_7 являются проекциями соответствующих тройных эвтектик, нанесенных ИЗ вершины фторида лития на стороны авс. В двумерном политермическом сечении авс выбран для экспериментального исследования одномерный политермический paspes LF: F [LiF-50%, LiBr-15%, Li₂SO₄-35 %], L [LiF-50%, Li₂CO₃-15%, Li₂SO₄-35%].

Исследование разреза позволило определить температуру плавления четверной эвтектики 394°С и соотношение бромида лития и карбоната лития в ней (рисунок 22).

Изучением политермического разреза $a - \bar{E}_1^{\Box}$, проходящего через точку \bar{E}_1^{\Box} , выявлена проекция четверной эвтектики \bar{E}_1^{\Box} на двумерное сечение *авс* и определено соотношение сульфата лития, бромида лития и карбоната лития в четверной эвтектике E_1^n (рисунок 23). Далее постепенно уменьшали концентрацию фторида лития без изменения известных соотношений остальных компонентов по разрезу, выходящему из вершины фторида лития через точку \overline{E}_1^n (рисунок 24). В результате экспериментальных исследований выявлен состав, отвечающий четверной эвтектике E_1^n с температурой плавления 394 °C. Эвтектике отвечает следующее фазовое равновесие: $\mathcal{K} \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{LiBr} + \alpha_2 - \text{Li}_2 \text{CO}_3 + \alpha_1 - \text{Li}_2 \text{SO}_4$. На рисунке 25 представлен эскиз объемов кристаллизации тетраэдра четырехкомпонентной системы LiF-LiBr-Li₂CO₃-Li₂SO₄.



16

Подобным образом в работе исследованы остальные четырехкомпонентные системы.

В главе 4 диссертационной работы приведено обсуждение результатов и сравнительный анализ теоретических и экспериментальных исследований квазидвойных, трехкомпонентных и четырехкомпонентных систем, входящих в объект исследования, сравнительный анализ топологии ликвидусов ряда $Li^+(Na^+,K^+)||F^-,SO_4^{2-},Hal^-$ (Hal⁻–Cl⁻,Br⁻,I⁻) и прогноз топологии ликвидусов неисследованных в рядах $Li^+(Na^+,K^+)||CO_3^{2-},SO_4^{2-},Hal^-$ (Hal⁻–Cl⁻,Br⁻,I); $Li^+(Na^+,K^+)||F^-,CO_3^{2-},Hal^-$ (Hal⁻–Cl⁻,Br⁻,I⁻) систем.

После экспериментального определения составов эвтектических смесей (таблица 5) стало возможным провести сравнение содержания компонентов и температур плавления, полученных расчетным и экспериментальным способами. В таблице 6 приведено сравнение расчетных данных координат эвтектик, полученных по методу Мартыновой-Сусарева и расчетно-экспериментальному методу, с экспериментальными данными.

Cherry							
N⁰	Наименование системы	Содержание компонентов,			Характер	Температура	
п/п			МОЛ	ι. %		точки	плавления,
							t _{пл} °C
	Квазидвойные системы						
1	KBr–K ₃ FSO ₄	64,0	36,0	-	-	e ₃₀	606
2	KI–K ₃ FSO ₄	77,0	23,0	-	-	e ₃₁	604
3	NaBr–Na ₃ FSO ₄	58,8	41,2	-	-	e ₂₈	595
4	NaI–Na ₃ FSO ₄	73,0	27,0	-	-	e ₂₉	584
	Тр	ехкомпс	онентнь	ле систен	мы		
5	KF–KBr–K ₂ SO ₄	16,0	66,0	18,0	-	E ₁₂	604
		37,7	57,6	4,7	-	E ₁₃	567
6	KF–KI–K ₂ SO ₄	14,0	55,0	31,0	-	E ₁₅	591
		32,3	66,0	1,7	-	E14	540
7	NaBr-Na ₂ SO ₄ -Na ₂ CO ₃	55,0	8,0	37,0		М	591
8	NaF–NaBr–Na ₂ SO ₄	25,4	61,0	13,6	-	E_8	587
		11,5	52,0	36,5	-	E9	579
9	NaF–NaI–Na ₂ SO ₄	9,0	73,0	18,0	-	E ₁₀	578
		18,7	74,0	7,3	-	E ₁₁	574
10	RbF–RbBr–Rb ₂ SO ₄	40,0	59,0	1,0	-	E16	526
		21,0	65,0	14,0	-	P_1	599
11	LiF–LiBr–Li ₂ CO ₃	16,1	70,0	13,9	-	E ₇	444
12	KBr-K ₂ CO ₃ -K ₂ SO ₄	-	-	-	-	HPTP	
	Четь	прехком	понент	ные сист	семы		
13	NaF-NaBr-Na ₂ CO ₃ -Na ₂ SO ₄	20,3	47,0	18,2	14,5	E_2^{\Box}	547
14	LiF-LiBr-Li2CO3-Li2SO4*	-	-	-	-	E_1^{\Box}	394
15	KF-KBr-K ₂ CO ₃ -K ₂ SO ₄	_	-	_	-	HPTP	

Таблица 5 –	Температуры плавлени	ия и составы	нонвариантных	смесей в изученных	K
системах					

В рассчитанных с помощью метода Мартыновой-Сусарева системах максимальное среднее отклонение по содержанию компонентов в эвтектике 15% в системе KF-KI-D₂. Максимальное абсолютное отклонение по темпера-

^{*}На эвтектику системы LiF–LiBr–Li₂CO₃–Li₂SO₄ подана заявка на патент, регистрационный № 2019122526, поэтому эвтектический состав не указан

туре плавления эвтектических смесей составляет 39 градусов в системе KI-KF-D₂ и максимальное относительное отклонение – 4,8 % в этой же системе. В рассчитанных с помощью расчетно-экспериментального метода системах максимальное среднее отклонение по составу наблюдается в системах KI-D₂-K₂SO₄ – 12,7% и NaBr-D₁-Na₂SO₄ – 12,3 %.

Система	По методу	Мартын	овой-Сусарева	По расчетно-	
				эксперимента.	льному методу
	Содержание		Температура,	Содержание	
	компоне	нтов	K	компо	нентов
	Погреш-	Сред-	Абсолютная	Погрешность	Среднее
	ность	нее	(относитель-	абсолютная	отклонение,
	абсолютная	откло-	ная)	$ \Delta ,\%$	%
	$ \Delta ,\%$	нение,	погрешность,		
		%	$ \Delta T$ (%)		
LiBr-LiF-Li ₂ CO ₃	13,7	9,1	32 (4,4)	0,9	3,3
	5,1			4,1	
	8,6			5,0	
NaBr-D ₁ -Na ₂ SO ₄	2,7	3,4	5 (0,5)	3,4	12,3
	2,5			15,0	
	5,2			18,4	
NaBr-D ₁ -NaF	4,4	4,4	16 (1,8)	3,9	8,2
	6,6			12,4	
	2,2			8,5	
NaI-NaF-D ₁	4,4	6,0	0	3,9	6,9
	4,7			6,5	
	9,1			10,4	
NaI-D ₁ -Na ₂ SO ₄	8,3	5,5	18 (2,1)	1,3	5,3
	3,0			8,0	
	5,3			6,7	
KF-KBr-D ₂	0,4	9,0	32 (3,8)	5,4	3,6
	12,1			0,4	
	14,7			5,0	
KBr-D ₂ -K ₂ SO ₄	7,4	4,9	11 (1,2)	1,8	1,2
	0,9			1,5	
	6,5			0,3	
KI-KF-D ₂	17,1	15,0	39 (4,8)	0,1	2,0
	5,4			3,1	
	22,5			3,0	
KI-D ₂ -K ₂ SO ₄	8,1	6,1	2 (0,2)	19,1	12,7
	9,2			6,6	·
	1,1			12,5	

Таблица 6 – Сравнение расчетных данных координат эвтектик с экспериментальными данными трехкомпонентных систем

Экспериментальные данные позволяют провести сравнительный анализ рядов трехкомпонентных систем. Таким образом, прогноз ликвидусов неисследованных систем, содержащих йодид-ион, показанный на рисунке 2, оказался верным. Проведен сравнительный анализ (таблица 7) температур плавления квазидвойных и тройных эвтектических смесей систем ряда Li⁺(Na⁺,K⁺)||F⁻,I⁻,SO₄²⁻ в зависимости от порядкового номера галогена.

Максимальное относительное отклонение по температуре плавления эвтектических смесей составило $\delta = 4,1$ % в квазидвойной системе KI-K₃FSO₄, $\delta = 2,8$ % в трехкомпонентной системе KI-D₂-K₂SO₄.

Система	Экспериментальное	Расчетное	Погрешность
	значение температуры	значение температуры	абсолютная Δ Т
	плавления эвтектик,	плавления эвтектик,	(относительная б,%)
	K/°C	K/°C	
NaI-Na ₃ FSO ₄	857/584	831/558	26 (3,0)
KI-K ₃ FSO ₄	877/604	841/568	36 (4,1)
NaI-NaF-D ₁	847/574	823/550	24 (2,8)
NaI-D ₁ -Na ₂ SO ₄	851/578	829/556	22 (2,5)
KI-KF-D ₂	813/540	820/547	7 (0,8)
KI-D ₂ -K ₂ SO ₄	864/591	839/566	25 (2,8)

Таблица 7 – Сравнение расчетных и экспериментальных данных в ряде систем $Li^+(Na^+, K^+)||F^-, SO_4^{2^-}, Ha|^- (Ha|^- - Cl^-, Br^-, L^-) по зависимости от порялкового номера галогена.$

Проведен сравнительный анализ (таблица 8) температур плавления тройных эвтектических смесей систем ряда $Li^+(Na^+,K^+)||$ F⁻,I⁻,SO₄²⁻ в зависимости от температуры плавления эвтектик ограняющих двухкомпонентных систем. Максимальное относительное отклонение по температуре плавления эвтектических смесей трехкомпонентных систем составляет δ =1,3% в системе KI-D₂-K₂SO₄.

Таблица 8 – Сравнение расчетных и экспериментальных данных в ряде систем $Li^+(Na^+,K^+)||F^-, SO_4^{2-}, Hal^- (Hal^- - Cl^-,Br^-,I^-)$ по зависимости от температуры плавления эвтектик ограняющих двухкомпонентных систем

Система	Экспериментальное	Расчетное	Погрешность
	значение температуры	значение температуры	абсолютная $ \Delta $ Т,
	плавления эвтектик,	плавления эвтектик,	(относительная б,%)
	K/°C	K/°C	
NaI-NaF-D ₁	847/574	849/576	2 (0,2)
NaI-D ₁ -Na ₂ SO ₄	851/578	844/571	7 (0,8)
KI-KF-D ₂	813/540	810/537	3 (0,3)
KI-D ₂ -K ₂ SO ₄	864/591	875/602	11 (1,3)

В работе также проведен анализ ряда трехкомпонентных систем из карбонатов и галогенидов лития, натрия и калия, образованных последовательной заменой одного из анионов (рисунок 26). Анализ горизонтальных рядов этих систем позволяет определить переход от эвтектических систем к системам с эвтектикой и перитектикой (или точкой выклинивания). Таким образом, можно провести прогноз ликвидусов неисследованных систем, содержащих йодид-ион. Результаты прогноза обозначены на диаграммах пунктирной линией. Температура плавления трехкомпонентных эвтектик рассчитана по прямолинейной зависимости (таблица 9) температур плавления эвтектик трехкомпонентных систем от порядкового номера галогена и от температуры плавления эвтектик ограняющих двухкомпонентных систем (таблица 10) в MO Excel.



Таблица 9 – Данные расчета по прямолинейной зависимости температуры плавления эвтектик неисследованных систем ряда Li⁺(Na⁺,K⁺)||F⁻, CO₃²⁻, Hal⁻(Hal⁻ - Cl⁻, Br⁻, I⁻) от порядкового номера галогена

Система	Температура плавления эвтектик, К/°С	Уравнения зависимости
LiF-LiI-Li ₂ CO ₃	701/428	$T_E = -0,888Z + 748,1$
NaF-NaI-Na ₂ CO ₃	824/551	$T_E = -0,833Z + 868,1$
KF-KI-K ₂ CO ₃	773/500	$T_E = -0,777Z + 814,2$

Примечание: Z - порядковый номер галогена

Таблица 10 – Данные расчета по прямолинейной зависимости температуры плавления эвтектик неисследованных систем ряда Li⁺(Na⁺,K⁺)||F⁻,CO₃²⁻, Hal⁻ (Hal⁻ – Cl⁻, Br⁻,I⁻) от температуры плавления эвтектик ограняющих двухкомпонентных систем

Система	Ограняющие двухкомпонентные	Температура плавления	Уравнения зависимости				
	системы	эвтектик, К/°С					
LiF-LiI-Li ₂ CO ₃	LiF-Li(Cl,Br,I)	691/418	$T_E = 0,470n+368,7$				
NaF-NaI-Na ₂ CO ₃	NaF-Na(Cl,Br,I)	820/547	$T_E = 0,384n+487,0$				
KF-KI-K ₂ CO ₃	KF-K(Cl,Br,I)	766/493	$T_E = 0,56n+309,3$				

Примечание: n – температура плавления ограняющей двухкомпонентной системы

В таблице 11 приведены расчетные и экспериментальные температуры плавления эвтектических смесей, уточненные уравнения кривых нижних границ четырехкомпонентных систем LiF–LiBr–Li₂CO₃–Li₂SO₄ и NaF–NaBr–Na₂CO₃–Na₂SO₄.

Таблица 11 – Уравнения кривых границ, описывающие расчетные и экспериментальные температуры плавления эвтектических смесей четырехкомпонентных систем LiF-LiBr-Li2CO₃-Li₂SO₄ и NaF-NaBr-Na₂CO₃-Na₂SO₄

Система	Уравнение кривой	Расчетное	Экспери-
		значение,	ментальное
		t°C	значение,
			t°C, ∆t
LiF–LiBr– Li ₂ CO ₃ –Li ₂ SO ₄	Верхняя граница: $t_e^2 = -17833,724 + \frac{754337,64}{n}$	413	
	Нижняя граница:	392	394
	$t_e^{0,5} = 23,447728 - 2,6309873 \cdot \ln n$		$\leftarrow \Delta t = 2$
	Уточненное уравнение нижней границы с данными эксперимента: $t_e^{-1} = 0,00068660764 + (-0,00014847358) \cdot n^{0,5} \cdot \ln n + 0,0011315716n^{0,5}$		
NaF–NaBr– Na ₂ CO ₃ –Na ₂ SO ₄	Верхняя граница: $t_e^2 = -329989,18 + \frac{1322757,6}{n^{0,5}}$	575	
	Нижняя граница: $t_e^{-1} = 0,0018683363 - \frac{0,00052967983}{n^{1,5}}$	555	$547 \\ \leftarrow \Delta t = 8$
	Уточненное уравнение нижней границы с данными эксперимента: $lnt_e = 6,6160662+ (-0,020224149)•$ • $n \cdot lnn + \frac{-0.57559439 \cdot lnn}{n}$		

Примечание: п – число компонентов системы



Рисунок 27 – Изменение температуры плавления эвтектики четырехкомпонентной системы LiF–LiBr–Li₂CO₃–Li₂SO₄

Из рисунка 27 и таблицы 11 видно, что минимальное значение абсолютной погрешности между расчетными и экспериментальными данными температур плавления эвтектик $\Delta t=2$ ($\delta=0,5\%$) в четырехкомпонентной системе LiF–LiBr–Li₂CO₃–Li₂SO₄, $\Delta t=8$ ($\delta=1,4\%$) в четырехкомпонентной системе NaF–NaBr–Na₂CO₃–Na₂SO₄ рассчитывается по нижней границе кривых. Поэтому можно сделать вывод, что при проведении прогноза следует ориентироваться на нижнюю границу кривой, так как расчетные значения лучше согласуются с данными эксперимента.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено теоретическое и экспериментальное исследование систем состоящих из галогенидов, карбонатов и сульфатов некоторых s¹-элементов, основные результаты которого заключаются в следующем:

1.Впервые проведено разбиение трехкомпонентных систем: КF–KBr–K₂SO₄, KF–KI–K₂SO₄, NaF–NaBr–Na₂SO₄, NaF–NaI–Na₂SO₄, RbF–RbBr–Rb₂SO₄ с квазибинарными соединениями конгруэнтного плавления. Построены древа фаз всех исследованных систем, проведен вариативный прогноз продуктов кристаллизации на основе древ фаз.

2. Для планирования эксперимента предварительно рассчитаны координаты составов девяти трехкомпонентных эвтектик систем ПО методам Мартыновой-Сусарева и расчетно-экспериментальному методу. Результаты расчета показывают, что максимальное среднее отклонение по составу 15 % в методе Мартыновой-Сусарева и 12,7 % в расчетно-экспериментальном методе. Максимальное относительное отклонение по температуре плавления составляет 4,8 % в методе Мартыновой-Сусарева. Результаты сравнения расчетных и экспериментальных данных температур плавления квазидвойных и трехкомпонентных эвтектик по зависимости от заряда ядра атома галогена показыва-ЮТ максимальное относительное отклонение в квазидвойной системе $KI-K_3FSO_4 - 4,1$ %, в трехкомпонентной системе $KI-D_2-K_2SO_4 - 2,8$ %. Результаты сравнения расчетных и экспериментальных данных температур плавления трехкомпонентных эвтектик по зависимости от температуры плавления эвтектик ограняющих двухкомпонентных систем показывают максимальное относительное отклонение 1,3 % в системе KI-D₂-K₂SO₄.

3. Впервые проведен топологии анализ ликвидусов рядов $Li^{+}(Na^{+},K^{+})||F^{-},SO_{4}^{2^{-}},Hal^{-}$ трехкомпонентных $(Hal^{-}-Cl^{-},Br^{-},I^{-});$ систем: Li⁺(Na⁺,K⁺)||CO₃²⁻,SO₄²⁻,Hal⁻ $Li^{+}(Na^{+},K^{+})||F^{-},CO_{3}^{2^{-}},Hal^{-}|$ $(Hal^{-}-F^{-},Cl^{-},Br^{-},I^{-});$ (Hal⁻ – Cl⁻, Br⁻, I⁻), который позволил спрогнозировать топологии ликвидусов в неизученных системах рядов: $Li^+(Na^+,K^+)||I^-,F^-,SO_4^{2-}; Li^+(Na^+,K^+)||I^-,F^-,CO_3^{2-};$ $Li^{+}(Na^{+},K^{+})||I^{-},CO_{3}^{2^{-}},SO_{4}^{2^{-}}.$

4. Рассчитаны диапазоны плавления эвтектик в двух четырехкомпонентных системах. Показано, что рассчитанные по уравнениям нижних границ температуры плавления эвтектик в системах LiF–LiBr–Li₂CO₃–Li₂SO₄ и NaF–NaBr–Na₂CO₃–Na₂SO₄ близки по значениям к экспериментальным данным, с относительным отклонением в 0,5% и 1,4%.

5. Впервые экспериментально исследованы четыре квазидвойные системы, восемь трехкомпонентных систем и три четырехкомпонентные системы. Экспериментально выявлены шестнадцать составов эвтектических смесей и их температуры плавления, одна смесь состава минимума. Доказано отсутствие точек нонвариантых равновесий в трехкомпонентной KBr–K₂CO₃–K₂SO₄ и четырехкомпонентной KF–KBr–K₂CO₃–K₂SO₄ системах. Для четырех эвтектических смесей определена удельная энтальпия плавления. Самые низкоплавкие эвтектики систем LiF–LiBr–Li₂CO₃ (444°C), LiF–LiBr–Li₂CO₃–Li₂SO₄ (394°C) могут быть рекомендованы для возможного использования в качестве основы расплавляемых электролитов XИТ или теплоаккумулирующих материалов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

Статьи в журналах, рекомендованных ВАК

1. Сырова, В.И. Исследование системы КF-КBr-К₂SO₄ / В.И. Сырова, Е.И. Фролов, И.К. Гаркушин // Журн. неорг. химии. – 2016. – Т. 61 – № 6. – С.818–823.

2. Сырова, В.И. Исследование системы NaF–NaBr–Na₂SO₄ / В.И. Сырова, Е.И. Фролов, И.К. Гаркушин // Журн. неорг. химии. – 2017. – Т. 62 – № 3. – С.381–384.

3. Сырова В.И. Система RbF–RbBr–Rb₂SO₄ / И.К. Гаркушин, Е.И. Фролов, В.И. Сырова // Журн. неорг. химии. – 2018. – Т. 63 – № 5. – С.640–644.

Статьи в сборниках, тезисы докладов

4. Сырова, В.И. Поиск нонвариантных составов в трехкомпонентной системе КF–KBr–K₂SO₄ / В.И. Сырова, Е.И. Фролов, И.К. Гаркушин // Тезисы докладов Первой Международной молодежной научной конференции, посвященной 65-летию основания Физико-технологического института. – Екатеринбург: УрФУ, 2014. – С. 204-205.

5. Сырова, В.И. Исследование трехкомпонентной системы NaF-NaBr-Na₂SO₄ / В.И. Сырова, Е.И. Фролов // «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах. Фагран – 2015»: материалы VII Всероссийской конференции. – Воронеж: Издательско-полиграфический центр «Научная книга», 2015. – С. 405-406.

6. Сырова, В.И. Нахождение методом ДТА эвтектических составов и их характеристик в трехкомпонентной системе NaF–NaBr–Na₂SO₄ / В.И. Сырова, Е.И. Форолов // Материалы VII Международной научной конференции «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии». – Иваново, 2015. – С. 69.

7. Сырова, В.И. Экспериментальное исследование трехкомпонентной системы RbF–RbBr–Rb₂SO₄ / В.И. Сырова, Е.И. Фролов // Тезисы докладов XX Всероссийской конференции молодых учёных-химиков. – Нижний Новгород: Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2017. – С. 450-451.

8. Сырова, В.И. Экспериментальное исследование трехкомпонентной системы LiF-LiBr-Li₂CO₃ / В.И. Сырова, Е.И. Фролов, И.К. Гаркушин // «Физикохимический анализ в образовании, науке и технике». Материалы V Международной Бергмановской конференции. – Махачкала: АЛЕФ, 2017. – С. 34-35.

Выражаю благодарность доценту Фролову Е.И. и сотрудникам кафедры общей и неорганической химии СамГТУ за помощь в работе над диссертацией.

Автореферат отпечатан с разрешения диссертационного совета Д 212.217.05 при ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» (протокол № 4 от 24 сентября 2019 г.) Заказ №. Тираж 100 экз. Форм. лист. 60×84/16. Отпечатано на ризографе.

ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет» Отдел типографии и оперативной печати 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244.