

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



ШАШКОВ Максим Олегович

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В
ПЯТИКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ
СИСТЕМЕ Li, K || F, Br, VO₃, MoO₄**

02.00.04 – Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата химических наук

научный руководитель:

доктор химических наук,
профессор И.К. Гаркушин

Самара – 2018

СОДЕРЖАНИЕ

СОКРАЩЕНИЯ И УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ.....	4
ВВЕДЕНИЕ И СТЕПЕНЬ РАЗРАБОТАННОСТИ	5
ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР.....	11
1.1. Обзор областей использования расплавов на основе солевых систем..	11
1.2. Теоретические методы исследования многокомпонентных систем.....	15
1.3. Расчетно-экспериментальные методы изучения систем.....	19
1.4. Экспериментальные методы исследования систем.....	20
1.5. Обзор свойств индивидуальных веществ и изученных систем, входящих в систему $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, VO}_3, \text{MoO}_4$	22
ГЛАВА 2. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	26
2.1. Фазовый комплекс и химическое взаимодействие в четырехкомпонентной взаимной системе $\text{Li, K} \parallel \text{Br, VO}_3, \text{MoO}_4$	28
2.2. Фазовый комплекс и химическое взаимодействие в пятикомпонентной взаимной системе $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, VO}_3, \text{MoO}_4$	38
2.3. Прогноз температур плавления и составов стабильных треугольников в четырехкомпонентной взаимной системе $\text{Li, K} \parallel \text{Br, VO}_3, \text{MoO}_4$ и трехкомпонентной системе KBr-KVO_3 - K_2MoO_4	47
2.4. Прогноз температур плавления эвтектик стабильных тетраэдров в четырёхкомпонентной взаимной системе $\text{Li, K} \parallel \text{Br, VO}_3, \text{MoO}_4$	49
2.5. Прогноз температур плавления эвтектик стабильных тетраэдров в пятикомпонентной взаимной системе $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, VO}_3, \text{MoO}_4$	53
2.6. Прогноз температур плавления эвтектик систем ограничения в четырёхкомпонентной взаимной системе $\text{Li, K} \parallel \text{Br, VO}_3, \text{MoO}_4$	56
2.7. Прогноз температур плавления эвтектик систем ограничения в пятикомпонентной взаимной системе	

Li, K F, Br, VO ₃ , MoO ₄	56
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	61
3.1. Инструментальное обеспечение исследований.....	61
3.1.1. Дифференциальный термический анализ.....	61
3.1.2. Рентгенофазовый анализ.....	63
3.1.3. Определение энтальпий фазовых превращений.....	63
3.1.4. Исходные вещества.....	64
3.2. Двухкомпонентные системы.....	65
3.3. Трехкомпонентные системы.....	65
3.4. Четырехкомпонентная система K F, Br, VO ₃ , MoO ₄	70
3.5. Четырехкомпонентная взаимная система Li, K Br, VO ₃ , MoO ₄	76
3.6. Пятикомпонентная взаимная система Li, K F, Br, VO ₃ , MoO ₄	104
ГЛАВА 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	138
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	161
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	163

СОКРАЩЕНИЯ И УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

МКС – многокомпонентные системы;

ХИТ – химические источники тока;

ДТА – дифференциальный термический анализ;

РФА – рентгенофазовый анализ;

ПТГМ – проекционно-термографический метод;

e – двойная эвтектика;

E – тройная эвтектика;

D – соединение инконгруэнтного и конгруэнтного плавления;

$E^{\square}$ – четырехкомпонентная эвтектика;

E^* – пятикомпонентная эвтектика;

$\Delta_f H_{298}^{\circ}$ – энтальпия образования вещества, кДж/моль;

$\Delta_f G_{298}^{\circ}$ – энергия Гиббса образования вещества, кДж/моль;

$\Delta_m H_{298}^{\circ}$ – энтальпия плавления вещества, кДж/моль.

ВВЕДЕНИЕ И СТЕПЕНЬ РАЗРАБОТАННОСТИ

Актуальность темы исследования обусловлена тем что, нарастающий спрос на недорогие возобновляемые источники электрической энергии и сложившаяся озабоченность в связи с проблемами охраны окружающей среды побуждает ученых к поиску новых видов источников энергии. Поиск экологически чистых и экономически выгодных аккумулирующих материалов и расплавленных электролитов для химических источников тока (ХИТ) является актуальным. Целое множество техногенных производств и продукции включает использование сплавов на основе галогенидных солей щелочных и щелочноземельных металлов, и в особенности литиевых и калиевых солей. Сферы их применения различны – домашняя техника, источники питания для мобильной техники и других портативных гаджетов, космические агрегаты, медицинская техника, электромобили, автомобили с гибридным приводом, транспортные средства, используемые в промышленности, лифты, подъемные краны, лодки и т.д. Кроме указанных областей солевые расплавы используют в топливных элементах, позволяющих преобразовывать энергию химических реакций в электроэнергию, а также в химических источниках тока с рабочей температурой 300-600°C, в которых они играют роль электролитов и теплоаккумулирующих веществ.

В настоящий момент многокомпонентные солевые композиции в различных областях применения создаются и изучаются на основе графического отображения фазового состояния на плоскости в различных осях координат (диаграмм плавкости, фазовых диаграмм). Фазовые диаграммы несут в себе большой объем информации, извлечение которой возможно применяя комбинацию теоретических, геометрических, аналитических, термодинамических методов и результатов последующих экспериментальных исследований.

Большую заинтересованность представляет фундаментальная направленность изучения литиевых и калиевых композиций, имеющих в своем составе галогениды, метаванадаты и молибдаты с целью поиска функциональных материалов на основе солевых сплавов, состоящих из большого числа компонентов, для химических источников тока, а также для пополнения базы данных в качестве справочной информации.

Теоретическое изучение многокомпонентных систем (МКС) на основе фторидов, бромидов, метаванадатов, молибдатов лития и калия показало, что остается неисследованным целый набор энергоемких композиций, которые могут быть перспективными для практического применения. Анализ литературы, проводимый перед экспериментальной работой, показал, что эвтектические смеси из компонентов лития и калия будут иметь температуры ниже своих ранее изученных аналогов. Используя топологический подход к структурированию данных по отдельным элементам ограничения пятикомпонентной взаимной системы, сделанный с целью определения характера плавления сплавов, позволил предсказать образование эвтектик в неизученных системах.

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

Цель работы – изучение фазовых равновесий и химического взаимодействия в пятикомпонентной взаимной системе с участием фторидов, бромидов, метаванадатов, молибдатов лития и калия.

Задачами данной работы являлись:

- определить симплексы в четырёхкомпонентной взаимной $\text{Li, K} \parallel \text{Br, VO}_3, \text{MoO}_4$ и пятикомпонентной взаимной $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, VO}_3, \text{MoO}_4$ системах, построить и подтвердить экспериментально древа фаз;
- описать химическое взаимодействие в данных системах;

- описать верхний и нижний пределы температур плавления составов с числом компонентов от одного до пяти в эвтектиках исследуемых систем;
- спрогнозировать фазы и температуры плавления эвтектических смесей в стабильных треугольниках, стабильных тетраэдрах и пентатопках на основе древ фаз взаимных систем и аналитического описания;
- исследовать стабильные треугольники, тетраэдры пентатопы;
- определить составы для возможного практического применения.

Научная новизна. Определено число стабильных ячеек в системах $\text{Li, K} \parallel \text{Br, VO}_3, \text{MoO}_4$ и $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, VO}_3, \text{MoO}_4$. Проведено описание химического взаимодействия в этих системах. Дополнена информация по двухкомпонентной системе KBr-KVO_3 . Экспериментально определены точки невариантных равновесий в трехкомпонентной $\text{KBr-KVO}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4$ и четырехкомпонентной $\text{KF-KBr-KVO}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4$ системах. Определены фазовые равновесия в стабильных тетраэдрах $\text{KBr-LiBr-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4$, $\text{LiVO}_3\text{-KBr-KVO}_3\text{-LiKMoO}_4$, $\text{KBr-KVO}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4\text{-LiKMoO}_4$, $\text{LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KBr-LiKMoO}_4$, $\text{LiF-KBr-KVO}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4$, $\text{LiF-KBr-KVO}_3\text{-LiKMoO}_4$, $\text{LiF-LiVO}_3\text{-KBr-LiKMoO}_4$, $\text{LiF-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KBr}$ и пентатопках.

Практическая значимость. В диссертационной работе впервые установлены фазовые соотношения и описано химическое взаимодействие в системах $\text{Li, K} \parallel \text{Br, VO}_3, \text{MoO}_4$ и $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, VO}_3, \text{MoO}_4$, подтвержденные методами ДТА и РФА. Получены экспериментальные данные по координатам трех-, четырех-, пятикомпонентных эвтектик. Определены энтальпии плавления сплавов эвтектических составов. Полученную информацию по фазовым равновесным состояниям изученных систем можно включить в справочный материал для пополнения баз данных. Составы, обладающие оптимальными характеристиками для электролитов ХИТ, запатентованы. Зарегистрированы два патента: RU 2555369 C1; RU 2612721 C2.

Личное участие автора в получении научных результатов: автором лично поставлены цели и задачи на основе анализа литературы, проведены

планирование, организация и экспериментальные исследования на базе Самарского государственного технического университета. Обсуждение и подготовка к публикации полученных результатов проводилось с участием соавторов с определяющим вкладом диссертанта. Общая постановка цели и задач диссертационного исследования проведены совместно с научным руководителем Шашковым М.О. получены следующие наиболее существенные научные результаты:

- для смеси солей, образованных фторидами, бромидами, метаванадатами, молибдатами лития и калия, на основе остова составов (модели системы), составлены матрицы смежности, информация по которым позволила смоделировать структуру древ фаз систем $\text{Li, K} \parallel \text{Br, VO}_3, \text{MoO}_4$ и $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, VO}_3, \text{MoO}_4$; которые позволили сделать прогноз кристаллизующихся фаз в секущих и стабильных элементах систем. Древ фаз в обоих случаях имеют линейный характер. Их строение подтверждено экспериментальными данными РФА и ДТА;
- составлены уравнения брутто-реакций, состоящие из 3-6 исходных веществ для четырехкомпонентной системы $\text{Li, K} \parallel \text{Br, VO}_3, \text{MoO}_4$ и из 4-8 веществ пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, VO}_3, \text{MoO}_4$ соответственно.
- определено, в каком диапазоне будут находиться границы температур плавления эвтектических смесей с числом компонентов от 1 до 5, а также проведено прогнозирование температур плавления в стабильных треугольниках, стабильных тетраэдрах и пентатопках на основе древ фаз взаимных систем;
- определены составы и температуры плавления 19 эвтектических смесей. Также установлено, что все элементы низшей мерности, входящие в составы исследуемых систем, характеризуются эвтектическим типом плавления;
- определены удельные энтальпии плавления некоторых эвтектических сплавов. Самой низкой энтальпией плавления из изученных обладает

эвтектический состав секущего треугольника $\text{KBr-KVO}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4$ (4.83 кДж/моль), самое высокое значение - эвтектический состав пентатопы $\text{LiF-LiBr-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KBr}$ (24.41 кДж/моль). Два эвтектических состава, на основе систем $\text{KBr-KVO}_3\text{-LiKMoO}_4$ и $\text{LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KBr-LiKMoO}_4$ можно использовать в качестве расплавленных электролитов в среднетемпературных химических источниках тока.

На защиту выносятся следующие основные положения:

- разбиение объектов исследования на симплексы, формирование древ фаз и информация по фазовым комплексам изучаемых солевых систем;
- описание взаимодействия различного числа исходных солей и определение стабильных элементов, в которых оказываются смеси после их расплавления и кристаллизации;
- результаты экспериментального исследования трехкомпонентной $\text{KBr-KVO}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4$ и четырехкомпонентной $\text{KF-KBr-KVO}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4$ систем; трех стабильных треугольников, восьми тетраэдров и четырех пентатопов;
- итоги прогноза температур плавления эвтектических смесей в исследуемых системах и данные по свойствам эвтектических смесей.

Достоверность полученных данных. Результаты выполненных исследований были получены с использованием сертифицированного и поверенного оборудования УКП СамГТУ для проведения экспериментальных работ с обеспечением воспроизводимости получаемых данных.

Методология и методы диссертационного исследования. Прогнозирование температур плавления в образцах проводили с помощью пакетов программ Table Curve 2D Jandel Scientific™, CurveExpert 1.4 Hyams Development и программного комплекса «АС Моделирование фазовых диаграмм». Теория графов применялась для разбиения исследуемых систем на отдельные симплексы. Изучение химического взаимодействия в сплавах проведено методом ионного баланса. Исследование серии проб

осуществлено на установке дифференциального термического анализа с верхним подводом платина–платинородиевых термопар. Цифровой сигнал обрабатывался на интерфейсе программы DSC Tool 2.0. Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометрах ДРОН-3.0 и ARLX'TRA.

Апробация работы. Полученная информация по диссертационной работе представлялась на следующих конференциях: XXXIX, XL, XXXVII Самарской областной студенческой научной конференции (Самара, 2011, 2013, 2014 гг); II Всероссийской молодежной научной конференции «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы» (Улан-Удэ, 2014 г.); XXIV Менделеевской конференции молодых ученых: (Волгоград, 2014 г.); VIII Всероссийской конференции с международным участием молодых ученых по химии «Менделеев 2014» (Санкт-Петербург, 2014 г.); XXVI Российской молодежной научной конференции, посвященной 120-летию со дня рождения акад. Н.Н. Семенова (Екатеринбург, 2016 г.).

Публикации. По теме диссертации опубликованы 7 статей (в журналах из перечня ВАК), 12 тезисов и материалов докладов, получено 2 патента на изобретения.

Объем и структура работы. Диссертация включает введение, четыре главы: аналитический обзор, теоретическую часть, экспериментальную часть, обсуждение результатов; заключение и список литературы из 139 наименований. Диссертационная работа изложена на 177 страницах машинописного текста, включая 26 таблиц и 139 рисунков.

ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

1.1 Обзор областей использования расплавов на основе солевых систем

Производство высокотехнологичных энергосберегающих и энергоемких химических накопителей электрической энергии приобретает все большую необходимость в возобновляемой энергетике, в теплов двигателях, в системах регулирования температуры летательных аппаратов, космической и военной аппаратуре. Энергопотребляющие приборы портативной электроники, в частности солевые композиции на основе галогенидов используется при производстве светоизлучающих элементов (органические светодиоды) в amoled-мониторах [10]. Для увеличения пробега без дозаправки автомобилей с электроприводом требуются проектирование уникальных типов аккумуляторных батарей с большим энергетическим запасом, повышенной удельной мощностью, но и возможностью быстрого восстановления заряда после его использования. Наиболее приемлемыми для решения таких задач являются металл-кислородные батареи в частности оксид-литиевые (LiO_2) элементы питания, характеристики которых улучшаются с каждым годом [11].

В настоящее время растет спрос на воздушные и водные стабильные ионные жидкости, которые являются эвтектическими растворителями, основанными на четвертичных солях аммония и галогенидах различных металлов, благодаря их устойчивости к влаге, низкой стоимости, стойкости к биологическому разложению, нетоксичности и простоты синтеза и обработки. Ионные жидкости применяются для создания среды в осаждении и получении различных металлов с высокой степенью чистоты. Разработана уникальная технология выделения особо чистого металлического порошка титана из природных оксидных концентратов с использованием солей фтора. На завершающем этапе технологического процесса используется электролитический метод распада фтористого титана в низкотемпературной

эвтектике фторидных солей щелочных металлов (LiF-KF-NaF). Использование этого способа на производстве помогло уменьшить нагрузку на окружающую среду и получить дешевый высокочистый металлический порошок титана [12-14].

1-4-Компонентные составы применяются в качестве антиадгезивов в ряде операций при обработке металлов давлением (ковке, штамповке, волочении, прессовании, высадке, протяжке и др.). Суммарная доля таких систем составляет около 94 % [15, 16].

В технологической цепочке электрометаллургического производства ионные расплавы играют роль концентратов в изготовлении и очистки от примесей черных и цветных металлов, сплавов на их основе. В производстве чёрных и цветных металлов нашли применение электрохимические процессы на основе электролиза водных растворов и расплавленных сред. Для нанесения защитных покрытий и рафинации металлических изделий, используются солевые расплавы в качестве электролитов в гальванических элементах. Многие редкоземельные металлы такие как никель, олово и другие получают электрохимическим рафинированием из расплавов. Также солевые смеси используются для очистки стальных прокатов от окалины и пригара с помощью электрического тока [17-19].

Светосигнальные приборы различного назначения, такие как наружное освещение, вспышки фототехники, осветительные установки промышленных и общественных зданий, используют газоразрядные лампы высокого давления в конструкцию которых входят галогениды некоторых щелочных металлов [20, 21].

В качестве ядерного топлива можно использовать солевые (ионные) расплавы. В водородных термоядерных реакторах применяют ионные расплавы в качестве оболочек. Реакторы такой структуры рассматриваются в атомной энергетике в данный момент, в качестве генератора бесперебойной электроэнергии в недалеком будущем. Роль оболочки термоядерного реактора выполнение двойной функции: поглощать выделяемую энергию

термоядерного синтеза и служить проводником теплоты к генератору, который преобразует тепловую энергию в электрическую. Затем генерировать тритий, вторично поступающий в реакционное пространство. К искомому требованиям лучше всего подходит солевая композиция $2\text{LiF}-\text{BeF}_2$, т.е. Li_2BeF_4 . Сплав обладает приемлемой тепловой проводимостью, хорошо показал себя в сильных магнитных полях, благодаря которым плазма сохраняет форму в оболочке [21, 22].

При переработке марганцевых и хромовых руд и другого минерального сырья используют в качестве реакционных сред солевые расплавы. Они обладают высокими окислительными или восстановительными свойствами. Используя солевые реакционные среды можно высоко поднять эффективность самого процесса переработки, также исключить из процесса переработки воду как растворителя. Широко используется метод вскрытия минералов (колтана, вольфраматов кальция, ильменита, вольфрамита) путем спекания или сплавления их с карбонатами, фторидами, гидроксидами или кремнефторидами щелочных металлов. При невысоких температурах, можно использовать процесс декомпозиции минеральной руды и извлечения из нее искомых для современной промышленности ценных продуктов с помощью смесей щелочных металлов с солями-разбавителями, которые образуют легкоплавкие реакционные смеси [24].

Расплавленные солевые композиции нашли применение в виде катализаторов в органическом синтезе. Они могут достаточно просто регенерироваться и сохраняют свою активность достаточно продолжительное время. Также каталитические свойства солевых смесей применяются в нефтеперерабатывающей промышленности, они менее чувствительны к отравлению различными каталитическими ядами, которые содержатся в сырье установок, и легче регенерируются по непрерывной схеме [25, 26]. В нефтепереработке и нефтехимии, металлургии, автомобилестроении и т. д., используется уникальное свойство ионных расплавов солей (гидроксидов) хорошо абсорбировать многие вредные

дымовые газы – SO_3 , NO_2 , NO , CO , CO_2 , H_2S , углеводороды, аэрозоли, в том числе и выхлопные газы двигателей внутреннего сгорания. В фильтрах дымовых газов в качестве катализатора полного окисления CO в CO_2 некоторые фирмы стали внедрять солевые системы. Получили распространение установки поглощающие промышленные газы. Подобные абсорбционные аппараты достаточно компактны и недороги, характеризуются большой удельной вместимостью и долгим сроком межремонтного пробега, для их эффективной работы не требуется подготовительного захлаживания газов, нет необходимости в применении значительного количества воды [27–29].

В настоящее время большинство полупроводниковых кристаллов (кремний, арсенид галлия, фосфид и арсенид индия и др.) и диэлектрических материалов, синтетических кристаллов драгоценных камней вытягивают из расплавов. Наиболее значительный и часто применяемый промышленный процесс изготовления полупроводниковых и других монокристаллов является метод Чохральского [30].

Молибдаты щелочных металлов в частности лития и калия, представляют обширный класс материалов, уже имеющий применение в лазерной физике, акустооптике и химической промышленности. Активированные ионами неодима монокристаллы молибдатов, используются в качестве активной среды в лазерах твердого тела [31, 32].

Новейшим применением ионных жидкостей на основе оксидов металлов является применение их в качестве среды для создания пленок, мембран и капсул в макромолекулярных платформах, которые применяются в создании суперконденсаторов [33–35].

В таких городах, как Екатеринбург, Махачкала, Саратов, Иваново, Новосибирск, Воронеж, Тюмень, Москва, Улан-Удэ и Нальчик проявляют научный интерес к изучению физико-химического взаимодействия в солевых композициях. За рубежом – в Китае, Индии, Италии, Венгрии, Японии и Австралии, существуют целые научные институты.

1.2. Теоретические методы исследования многокомпонентных систем

Первое представление о характеристических функциях было введено Массье, но последовательное внедрение их в химическую термодинамику связано с именем Джозайя Уилларда Гиббса. В 1872 г. Гиббс представил работу в сфере термодинамики, она носит название «Graphical Methods in the Thermodynamics of Fluids» и была приобщена методике энтропийных диаграмм [36]. При осуществлении данной методики применяются энтропийные диаграммы, которые позволяют представить в виде графиков все термодинамические свойства вещества. В период с 1873 по 1878 г. Гиббс опубликовал несколько работ [37, 38], ставшими основой химической термодинамики. Изложенные в них общие постулаты термодинамического равновесия, метод термодинамических потенциалов и правило фаз (ныне носящее его имя) применяются в наше время, также он ввел понятие о трехмерных диаграммах состояния.

В данный момент изучение новых сплавов и композиций, образование новых фаз с целевыми характеристиками осуществляется на основе изучения диаграмм состояния (диаграмм плавкости, фазовых диаграмм). Выполнение теоретического описания МКС помогает существенно ускорить выполнение большого объема исследовательской работы, что немаловажно при исследовании систем, состоящих из четырех и более компонентов.

Первоочередной задачей при теоретическом описании многокомпонентных систем является разбиение на симплексы (триангуляция). Академик Н.С. Курнаков первым заложил основы разбиения [39–41]. Координатные фигуры, в которых отсутствуют дополнительные сечения, называют симплексами или фазовыми единичными блоками. Они демонстрируют сочетания компонентов, которые не могут вступить между собой в химическое взаимодействие. Методика ФХА на основе геометрического анализа фазовых диаграмм и диаграмм состав-свойство позволяет указать границы и условия существования новых, образовавшихся

фаз, определить их число и количество, химическую природу, не осуществляя их выделение и химический анализ [42].

Существует методика разбиения МКС на симплексы геометрическим, термодинамическим и более часто применяемым методом на основе теории графов [43, 44]. Разложение выбранного объема МКС по теории графов заключается в создании матрицы смежности и решении составленного логического выражения, учитывая закон поглощения. Существуют различные типы матриц смежности, а именно таблицы индексов вершин, матрицы смежности и т.д. Более подробно о всех матрицах изложено в методических указаниях Н.С. Домбровской и Е.А. Алексеевой, А.Г. Краевой и Л.С. Давыдовой [45–47]. Теория графов является наиболее оптимальным и нетрудоемким методом получения стабильных ячеек в МКС любой мерности. Формирование двойных соединений основательно усложняет химвзаимодействие во взаимной системе, что усложняет и политоп, и его экспериментальное изучение. Оре доказал, что его теория не исключает возможность образования двойных соединений, присутствие взаимных систем адиагонального типа, формирования имманентных секущих.

С использованием данного подхода было составлено разбиение ряда диаграмм состава экспериментально исследованных взаимных систем с двойными соединениями. Работая с данной методикой необходимо придерживаться следующих правил:

1. Сконфигурировать систему координат состава $(n+1)$ – компонентной взаимной системы в виде графа $F(C, V)$, которым может служить центральная проекция n -мерного политопа с количеством угловых точек, равных числу соединений системы.
2. Пометить каждую вершину полученной геометрической фигуры произвольными символами Y_1, Y_2, Y_n по численности солей и двойных соединений, что существенно упростит теоретическое исследование.
3. Вывести выражение для суммарных символов вершин. Для этого поочередно к символу каждой вершины ($Y_1 Y_2$ и т. д.) добавляют символы

вершин, не соединенных с Y_1 (вслед за этим с Y_2 , Y_3 и т.д.) геометрическими составляющими (стабильными диагоналями, дополнительными триангулирующими сечениями, ребрами). Таким образом, получаются вершины, не имеющие общей границы. В конечном итоге образуется произведение сумм символов вершин остова, количество которых зависит от числа исходных компонентов системы и двойных соединений, а количество слагаемых в каждой сумме - от фундаментальности химвзаимодействия (числа связей).

4. Соблюдая очередность, произвести перемножения сумм, учитывая закон поглощения.

5. Для полученных выражений дописать не входящие в них символы вершин из суммарного количества угловых точек остова. Извлечь символы вершин ячеек (в данном примере стабильных), отражающие соли изучаемой системы. Используя полученные данные проектируем схему фазового древа, в которое входят также секущие и основные элементы, сопряженные в определенной последовательности в каждом типе разбиения.

Теория о возможном изучении геометрического строения объема фигур изложено в методиках Посыпайко В.И., Радищева В.П. и Бухаловой Г.А. [48–51]. Геометральное конфигурирование на отдельные части изображает процесс поиска всех возможных стабильных (секущих) элементов взаимных систем. Полученные отдельные элементы полиэдра составов не пересекаются друг с другом. Расчет реакций обмена по термодинамическому уравнению позволит определить правильность проведенной работы.

Описание происходящего химического взаимодействия внутри МКС считается следующим этапом теоретического исследования. Существует три основных подхода: конверсионный, ионного баланса и реакционно-способных ассоциаций (РСА) [52].

Метод конверсии можно применить для представления химического взаимодействия во взаимных системах. Концепция элементов конверсии впервые была представлена В.П. Радищевым в данной работе [53]. Основным

принципом конверсионного метода считается выделение элементов (фигур) конверсии для каждого вида диаграмм состояния. Компонент фигуры конверсии отражается реакцией обмена, происходящей в системе. Определяют для каждого элемента набор химических реакций, а затем рассчитывают доминирующие. Эта особенность является недостатком данной методики, т.к. существует большая вероятность определения только главенствующих химических реакций. Эта методику невозможно применить при составлении химвзаимодействия в системах, являющихся симплексными, т.е. в них не проходят обменные реакции, а также достаточно сложно его применить при образовании двойных, тройных и гетеросоединений.

Анализ пересечений РСА со стабильными элементами систем позволяет определить какие химические превращения происходят внутри МКС [54]. Поиск количества компонентности системы, т.е. реакционно-способных ассоциаций, реализуется перебором в матрице всех замкнутых маршрутов. Для составления левых и правых частей химуравнений делают следующие: 1) из нестабильных ассоциаций в каждом пересечении выбирают сочетание фаз по $n-1$; 2) для реакций возможных стабильных ячеек выписывают комбинации фаз по $n-1$, исключая ассоциации, уже принадлежащих элементам ограничения системы. Отсюда следует формирование определенных реакций с учетом их соотношения в каждом пересечении, а описание химических превращений в любой фигуративной точке позволит разбить систему на отдельные стабильные единицы.

Цель составления химвзаимодействия по методу ионного баланса поиск фазовой брутто-реакции [55, 56]. Составляя химические реакции по данной методике, следует знать, что число образующихся фаз Φ в закристаллизованном состоянии не может превышать мерность H системы

$$\Phi \leq H = K + A - 1$$

где K – катионы,

A – анионы.

Основной постулат методики ионного баланса - исходная смесь любого состава рассматриваемой системы после ее расплавления и кристаллизации принадлежит только одному стабильному элементу.

Изучение физико-химических равновесий в многокомпонентных системах очень трудоемкий и требующий большого внимания процесс. Поиск четырех-, пяти-, шестикомпонентных и т.д., эвтектик невозможен без применения геометрических приемов. Широко используется (и в данной научной работе) проекционно-термографический метод (ПТГМ) [57]. Целью ПТГМ является выбор оптимальных t -х сечений, которые минимизируют количество точек при поиске фазовых равновесий. Применение ПТГМ при изучении МКС снижает трудоемкость поиска невариантных точек. Рациональное расположение политермических сечений и их необходимое количество для исследования определяется структурой взаимодействия компонентов в элементах ограничения исследуемого объекта.

1.3. Расчетно-экспериментальные методы изучения систем

Для определения невариантных составов систем общей размерностью не более трех используется расчетно-экспериментальный приведенный в работе [58].

Данная методика аналогична методу Мартыновой – Сусарева [59], который применяется для определения термодинамических характеристик по данным элементов ограничения. Формула В.М. Воздвиженского [60] позволяет найти температуры плавления эвтектических систем, состоящих из трех компонентов, а в случае исследования системы, включающей четыре компонента по методике Мартыновой – Сусарева, возможно спрогнозировать только состав эвтектической точки.

В [61] изложен способ прогнозирования термодинамических характеристик в многокомпонентных системах, который заключается в экстраполяции экспоненциальной функцией, полученной из показателей

эвтектических температур в двух, трех и т.д. компонентных сплавах. Теоретическим аргументированием методики прогнозирования температур плавления занимался А.С. Бережной [62, 63]. Используемый подход позволяет с использованием цифровых показателей по температурам плавления двух и трех компонентных композиций провести оценку ожидаемого диапазона температур плавления в системах большей мерности, а также оценить максимально и минимально возможные границы $(n-1)$ – компонентных сплавов, включенных в прогнозируемую n -компонентную композицию (систему). С учетом физико-химического взаимодействия и ростом числа компонентов в системе, метод предполагает использование принципа нивелирования температур плавления [64].

В последнее время получило развитие направление компьютерного моделирования и объемного представления многокомпонентных систем. Основой этого нового вектора являются методы построения фазовых диаграмм, базирующиеся на изменениях температуры, энтальпии и энергии Гиббса [65–67]. В западных странах наиболее популярны исследования [68].

Имеется достаточно много коммерческих программных продуктов для проведения расчетов двойных и тройных солевых систем (CALPHAD, FactSage, MALT2, CEA NASA, Thermo-Calc, NUCLEA/GEMINI и др.). Применение этих программных продуктов для научных исследований позволяет сократить время на изучение многокомпонентных систем, исходя из их поведения при термодинамическом прогнозировании [69–73].

1.4. Экспериментальные методы исследования систем

Визуально-политермический анализ (ВПА) [74] – основан на наблюдении за расплавом образца. Данной методикой можно выяснить только направление ликвидусов систем, но невозможно определить фазовые переходы. Существенным недостатком этого типа анализа является субъективный характер проведения эксперимента, из-за чего велика

возможность допустить ошибки в определении фаз системы, поэтому ВПА на данный момент используется крайне редко.

Термогравиметрия (ТГ) [75, 76] – фиксирует изменение массы образца в зависимости от температуры. Эффективность метода зависит от различных физических и химических процессов, происходящих при нагреве образца. Информация, считанная с термогравиметрической кривой, носит эмпирический характер, т.к. температуры фазовых переходов зависят также от характеристик измерительных приборов и образцов.

Дифференциальный термический анализ (ДТА) [77–79] базируется на регистрации изменений температур исследуемого образца и термически пассивного в этом температурном спектре материала (эталоны). Изменение температуры элемента сопряжено с переменной энтальпии, т.е. выделением либо поглощением тепла, протекающим в присутствии фазовых переходов (плавлении, кипении, возгонки, испарении) и химических реакций таких как дегидратация, диссоциация, распад; окисление и др.

Проекционно-термографический метод (ПТГМ) [57], разработан А.С. Космыниным и А.С. Труниным. Метод широко применяется при изучении МКС (и в данной диссертационной работе). Сущность ПТГМ заключается в выборе оптимальных t -х сечений, которые минимизируют поиск экспериментальных данных и позволяют быстро определить характеристики искомых эвтектических точек.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) [80] позволяет фиксировать выделение или поглощение энергии, затрачиваемой на уравнивание температур образца и эталона во временном или температурном интервале. Сигнал записывают на кривой ДСК. Ось ординат – колебание выделяемой энергии, ось абсцисс – изменение температуры (времени).

Рентгенофазовый анализ (РФА) [81–83] представляет собой определение фаз кристаллической структуры и определение концентраций компонентов в смесях. Существует несколько видов рентгенофазового анализа: качественный, количественный и полнопрофильный. Для большого

количества индивидуальных веществ в различных цифровых базах данных имеется информация по характеристикам и параметрам кристаллических структур и сингонии.

1.5. Обзор характеристик индивидуальных веществ и изученных систем, входящих в систему Li, K || F, Br, VO₃, MoO₄

Анализ справочной информации, осуществленный с целью поиска данных по компонентному содержанию системы Li, K || F, Br, VO₃, MoO₄, показал, что входящие в ограничение системы классов 2//1, 1//2, 1//3 (включая 6 трехкомпонентных взаимных 2//2) и 1//4 (включая 3 четырехкомпонентные взаимные) уже исследованы. Термодинамические характеристики индивидуальных компонентов исследуемого объекта представлены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 - Свойства составляющих веществ системы Li, K || F, Br, VO₃, MoO₄ [89–91]

Компонент	$\Delta_f G^{\circ}_{298}$, кДж/моль	$\Delta_f H^{\circ}_{298}$, кДж/моль	Плавление		Полиморфные превращения	
			Температура t , °C	Энтальпия плавления $\Delta_m H_T$, кДж/моль	t , °C	$\Delta_f H^{\circ}_{298}$, кДж/моль
LiF	-586.1	-615.0	849	27.1	-	-
LiBr	-341.4	-350.9	550	17.6	-	-
LiVO ₃	-1108.4	-1192.4	620	14.1	-	-
Li ₂ MoO ₄	-1407.15	-1521.01	702	48.9	-	-
KF	-536.4	-566.1	858	29.4	-	-
KBr	-376.2	-392.1	734	25.5	-	-
KVO ₃	-1142.5	-1170.4	522	2.7	-	-
K ₂ MoO ₄	-1383,2	-1441,4	926	38.3	γ/δ	476
					β/γ	450
					α/β	323

На основании обзора литературы по системам показано, что в эвтектических смесях из компонентов лития и калия ожидаются минимальные температуры плавления по сравнению с аналогичными взаимными системами. Как показал топологический анализ данных по ограничивающим компонентам пятикомпонентной взаимной системы, во всех

неизученных системах прогнозируется образование эвтектик. Все ранее изученные системы проверены на точность представленных в информационных источниках данных по характеристикам невариантных составов.

Сведения литературного обзора по исследованным системам представлены в таблице 1.2. Как видно из обзора литературы, остается неизученной часть систем комплекса Li, K || F, Br, VO₃, MoO₄, что является объектом исследования в диссертационной работе.

Таблица 1.2 - Характеристики неинвариантных точек в исследованных системах объекта
Li, K || F, Br, VO₃, MoO₄

	Система	Характер точки	Содержание компонентов, мол. %				Т _{пл} , °С	Δ _м Н° ₂₉₈ , кДж/кг	Ист-к
			1	2	3	4			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Двухкомпонентные системы									
1	LiF-LiBr	e ₁	23	77	-	-	473	232	[92]
2	LiF-LiVO ₃	e ₂	23	77	-	-	573	202	[93]
3	LiF-Li ₂ MoO ₄	e ₃	38	62	-	-	609	238	[61]
4	LiBr-LiVO ₃	e ₄	57	43	-	-	473	172	[94]
5	LiBr-Li ₂ MoO ₄	e ₅	73	27	-	-	450	179	[95]
6	LiVO ₃ -Li ₂ MoO ₄	e ₆	73	27	-	-	533	328	[61]
7	KF-KBr	e ₇	40	60	-	-	580	226	[96]
8	KF-KVO ₃	e ₈	12	88	-	-	469	-	[97]
		p ₁	37,5	62,5	-	-	524	-	
		D ₂	67	33	-	-	-	-	
9	KF-K ₂ MoO ₄	e ₉	71	29	-	-	722	-	[98]
		D ₃	50	50	-	-	754	-	
		e ₁₀	45	55	-	-	745	-	
10	KBr-KVO ₃	e ₁₁	20	80	-	-	491	-	[93]
			12	88	-	-	458	-	*
11	KBr-K ₂ MoO ₄	e ₁₂	65	35	-	-	625	-	[99]
12	KVO ₃ -K ₂ MoO ₄	e ₁₃	89	11	-	-	472	-	[61]
13	LiF-KF	e ₁₄	50	50	-	-	492	389	[100]
14	LiBr-KBr	e ₁₅	62	38	-	-	334	127	[101]
15	LiVO ₃ -KVO ₃	e ₁₆	41	59	-	-	426	-	[102]
16	Li ₂ MoO ₄ -K ₂ MoO ₄	e ₁₇	41	59	-	-	551	-	[94]
		D ₁	50	50	-	-	575	-	
		e ₁₈	67	33	-	-	521	-	
Квазибинарные системы									

17	LiF-KVO ₃	e ₁₉	5,5	94,5	-	-	498	-	[61]
18	LiF-KBr	e ₂₀	6	94	-	-	712	-	[103]
19	LiF-K ₂ MoO ₄	e ₂₁	65	35	-	-	674	307	[104]
20	LiF- LiKMoO ₄	e ₂₂	10	90	-	-	536	120	[104]
21	LiVO ₃ -KBr	e ₂₃	68	32	-	-	510	-	[105]
22	Li ₂ MoO ₄ -KBr	e ₂₄	61	39	-	-	549	-	[106]
23	KBr-LiKMoO ₄	e ₂₅	25	75	-	-	524	-	[106]
24	LiVO ₃ -LiKMoO ₄	e ₂₆	38	62	-	-	475	-	[107]
25	KVO ₃ -LiKMoO ₄	e ₂₇	82	18	-	-	431	-	[107]
Трехкомпонентные системы									
26	Li F;Br;VO ₃	E ₁	16,8	52	31,2	-	428	226	[108]
27	Li F;Br;MoO ₄	E ₂	18	72	10	-	444	206	[109]
28	Li F; VO ₃ ;MoO ₄	E ₃	18	53	29	-	493	297	[61]
29	Li Br;VO ₃ ;MoO ₄	E ₄	56	22	22	-	413	166	[110]
30	K F;Br;VO ₃	E ₅	21,25	15,0	63,8	-	429	-	[111]
		P ₁	33,5	11,0	55,6	-	500		
31	K F;Br;MoO ₄	E ₆	35	53	12	-	556	280	[112]
		E ₇	23	50	27	-	568	224	
32	K F;VO ₃ ;MoO ₄	E ₈	15,2	79,8	5	-	464	-	[113]
		P ₂	36,6	61,4	2	-	475	-	
		R ₁	40,3	55,7	4	-	492	-	
Стабильные треугольники									
33	LiF-LiVO ₃ –KBr	E ₁₀	15	60,7	24,3		462		[114]
34	LiF-KVO ₃ -KBr	E ₁₁	4	85,2	10,8		436	153	[115]
35	LiF-KBr–Li ₂ MoO ₄	E ₁₂	27,2	13,1	59,7		555		[116]
36	LiF-KBr–K ₂ MoO ₄	E ₁₃	13	48	39		579		[116]
37	LiF-KBr–LiKMoO ₄	E ₁₄	12	14	74		504		[116]
38	LiF-KBr–K ₃ FMoO ₄	E ₁₅	9,5	31,7	58,8		536		[117]
		P ₃	11	22,5	66,5		555		
39	LiF-KVO ₃ -K ₂ MoO ₄	E ₁₆	10	82,5	7,5	-	454	190	[118]
40	LiF-KVO ₃ -LiKMoO ₄	E ₁₇	6	79	15	-	421	184	[118]
41	LiF-LiKMoO ₄ -LiVO ₃	E ₁₈	5	80,6	14,4	-	451	-	[118]
Трехкомпонентные взаимные системы									
42	Li;K F;Br	E ₁₉	46	-	49	5	483	-	[103]
		E ₂₀	3	60,5	-	36,5	321	-	
43	Li;K F;VO ₃	E ₂₁	4,5	40	55,5	-	405	-	[61]
		E ₂₂	7	25	68	-	445	-	
		E ₂₃	33	49	18	-	470	-	
44	Li;K F;MoO ₄	E ₂₄	57	-	41,6	1,4	486	-	[104]
		E ₂₅	1,5	60	-	38,5	495	118	
		E ₂₆	9,35	34,5	-	56	526	103	
		P ₄	53	-	39,2	7,8	575	-	
45	Li;K Br;VO ₃	E ₂₇	58	3,2	38,8	-	330	-	[105]
		E ₂₈	-	40	6	54	331	-	

46	Li;K Br;MoO ₄	E ₂₉	59	2,6	38,5	-	323	-	[106]
		E ₃₀	-	54,3	19	26,7	475	-	
		E ₃₁	-	26,9	26,1	47	497	-	
47	Li;K VO ₃ ;MoO ₄	E ₃₂	44	45,1	-	10,9	450	-	[107]
		E ₃₃	30,4	12	45,6	12	421	-	
		E ₃₄	-	4,5	71	24,5	425	-	
Четырехкомпонентные системы									
48	Li F;Br;VO ₃ ;MoO ₄	E° ₁	19,3	45	32,7	3	394	183	[29]
Стабильные тетраэдры									
49	LiF-LiVO ₃ -KVO ₃ -KBr	E° ₂	5	38	51,3	5,7	304	-	[119]
50	LiF-LiBr-LiVO ₃ -KBr	E° ₃	8	55,6	3,3	33,1	320	-	[120]
51	LiF-KF-KBr-KVO ₃	E° ₄	8,7	30,7	13	47,6	426	-	[121]
		P° ₁	6	21,9	10	62,1	430		
52	LiF-LiBr-Li ₂ MoO ₄ -KBr	E° ₅	5	58	1	36	318		[122]
53	LiF-KF-KBr-K ₂ MoO ₄	E° ₆	42,5	49	4,7	3,6	481		[115]
54	LiF-KBr-Li ₂ MoO ₄ -K ₂ MoO ₄	E° ₇	2,9	14,6	29,5	53	485		[123]
		E° ₈	6,3	7,6	58	28,2	473		
55	LiF-LiKMoO ₄ -KVO ₃ -K ₂ MoO ₄	E° ₉	14	3,5	74,5	8	420	-	[112]
56	LiF-LiKMoO ₄ -KVO ₃ -LiVO ₃	E° ₁₀	8	13,8	48,8	29,4	363	-	[112]
57	LiF-Li ₂ MoO ₄ -LiVO ₃ -LiKMoO ₄	E° ₁₁	14	7,8	32,6	45,6	422	-	[112]
58	LiF-KF-KVO ₃ -K ₂ MoO ₄	E° ₁₂	9	7,3	74,6	9,1	447	-	[112]
		P° ₂	8	12	70,1	9,2	461	-	
		R° ₁	12	18,5	61,6	7,9	485	-	
Четырехкомпонентные взаимные системы									
59	Li;K F;Br;VO ₃	см. п. 17, 18, 21, 26, 30, 34, 35, 43, 44, 46, 49, 52, 53,							
60	Li;K F;Br;MoO ₄	см. п. 18, 19, 20, 22, 23, 27, 31, 36, 37, 38, 39, 43, 45, 47, 54, 55, 56							
61	Li;K F;VO ₃ ;MoO ₄	см. п. 17, 19, 20, 24, 25, 28, 32, 40, 41, 42, 44, 45, 48, 57, 58, 59, 60							
62	Li;K Br;VO ₃ ;MoO ₄	см. п. 21, 22, 23, 24, 25, 29, 33, 46, 47, 48							

*D₁ (K₃F₂VO₃), D₂ (K₃FMoO₄), D₃ (LiKMoO₄)

ГЛАВА 2. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В работах [84-88] исследованы химические взаимодействия и фазовые равновесные состояния в пятикомпонентных системах $\text{Li} \parallel \text{F, Br, VO}_3, \text{MoO}_4, \text{SO}_4$; $\text{Li, K} \parallel \text{F, Cl, VO}_3, \text{MoO}_4$; $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, MoO}_4, \text{WO}_4$; $\text{Li, K} \parallel \text{F, Cl, Br, VO}_3$; $\text{Li, K} \parallel \text{F, Cl, Br, MoO}_4$. Из этого можно сделать вывод, что пятикомпонентная взаимная система $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, VO}_3, \text{MoO}_4$, в которой можно ожидать более низкоплавкие составы, не изучена.

Перед началом экспериментальных исследований необходимо составить краткое представление об изученных сплавах низшей мерности, включенных в объект исследования. В таблице 2.1 представлена информация по системам низшей размерности, которые являются составными частями остова пятикомпонентной взаимной системы.

Таблица 2.1 - Системы низшей размерности, входящие в пятикомпонентную взаимную систему $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, VO}_3, \text{MoO}_4$

Двухкомпонентные	Трехкомпонентные	Четырехкомпонентные
$\text{Li} \parallel \text{F, Br}^*$	$\text{Li} \parallel \text{F, VO}_3, \text{MoO}_4^*$	$\text{Li} \parallel \text{F, Br, VO}_3, \text{MoO}_4^*$
$\text{Li} \parallel \text{F, VO}_3^*$	$\text{Li} \parallel \text{Br, VO}_3, \text{MoO}_4^*$	$\text{K} \parallel \text{F, Br, VO}_3, \text{MoO}_4^{**}$
$\text{Li} \parallel \text{F, MoO}_4^*$	$\text{Li} \parallel \text{F, Br, VO}_3^*$	$\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, VO}_3^*$
$\text{Li} \parallel \text{Br, VO}_3^*$	$\text{Li} \parallel \text{F, Br, MoO}_4^*$	$\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, MoO}_4^*$
$\text{Li} \parallel \text{Br, MoO}_4^*$	$\text{K} \parallel \text{Br, VO}_3, \text{MoO}_4^{**}$	$\text{Li, K} \parallel \text{F, VO}_3, \text{MoO}_4^*$
$\text{Li} \parallel \text{VO}_3, \text{MoO}_4^*$	$\text{K} \parallel \text{F, Br, VO}_3^*$	$\text{Li, K} \parallel \text{Br, VO}_3, \text{MoO}_4^{**}$
$\text{K} \parallel \text{F, Br}^*$	$\text{K} \parallel \text{F, Br, MoO}_4^*$	
$\text{K} \parallel \text{F, VO}_3^*$	$\text{K} \parallel \text{F, VO}_3, \text{MoO}_4^*$	
$\text{K} \parallel \text{F, MoO}_4^*$	$\text{Li, K} \parallel \text{F, Br}^*$	
$\text{K} \parallel \text{Br, VO}_3^*$	$\text{Li, K} \parallel \text{F, VO}_3^*$	
$\text{K} \parallel \text{Br, MoO}_4^*$	$\text{Li, K} \parallel \text{F, MoO}_4^*$	
$\text{K} \parallel \text{VO}_3, \text{MoO}_4^*$	$\text{Li, K} \parallel \text{Br, VO}_3^*$	
$\text{Li, K} \parallel \text{F}^*$	$\text{Li, K} \parallel \text{Br, MoO}_4^*$	
$\text{Li, K} \parallel \text{Br}^*$	$\text{Li, K} \parallel \text{VO}_3, \text{MoO}_4^*$	
$\text{Li, K} \parallel \text{VO}_3^*$		
$\text{Li, K} \parallel \text{MoO}_4^*$		

*— системы, исследованные ранее;

**— системы, которые необходимо исследовать в данной работе.

Данные системы $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--K}_2\text{MoO}_4$, KF--KVO_3 , $\text{KF--K}_2\text{MoO}_4$ характеризуются образованием соединений различного типа плавления: конгруэнтного и инконгруэнтного плавления. Введем следующие

обозначения для этих соединений D_1 (LiKMoO_4), D_2 ($\text{K}_3\text{F}_2\text{VO}_3$), D_3 (K_3FMoO_4).

На рисунке 2.1 представлен геометрический каркас (остов) пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, VO}_3, \text{MoO}_4$. Построенная на основании данных литературы и дополненная полученной информацией по системам, изученным в настоящей работе (раздел 3) развертка граневых элементов исследуемого комплекса представлена на рисунке 2.2.

Рассмотрим поэтапно разбиение систем $\text{Li, K} \parallel \text{Br, VO}_3, \text{MoO}_4$ и $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, VO}_3, \text{MoO}_4$ на симплексы и описание в них химического взаимодействия. Для оптимизации поиска эвтектических точек производится разбиение четырехкомпонентной взаимной системы; $\text{Li, K} \parallel \text{Br, VO}_3, \text{MoO}_4$ входящей в состав пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, VO}_3, \text{MoO}_4$. Далее в данном разделе будет рассмотрено разбиение данной системы, включая систему $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, VO}_3, \text{MoO}_4$ в целом, на симплексы, построение древа фаз и описания химического взаимодействия во взаимных системах.

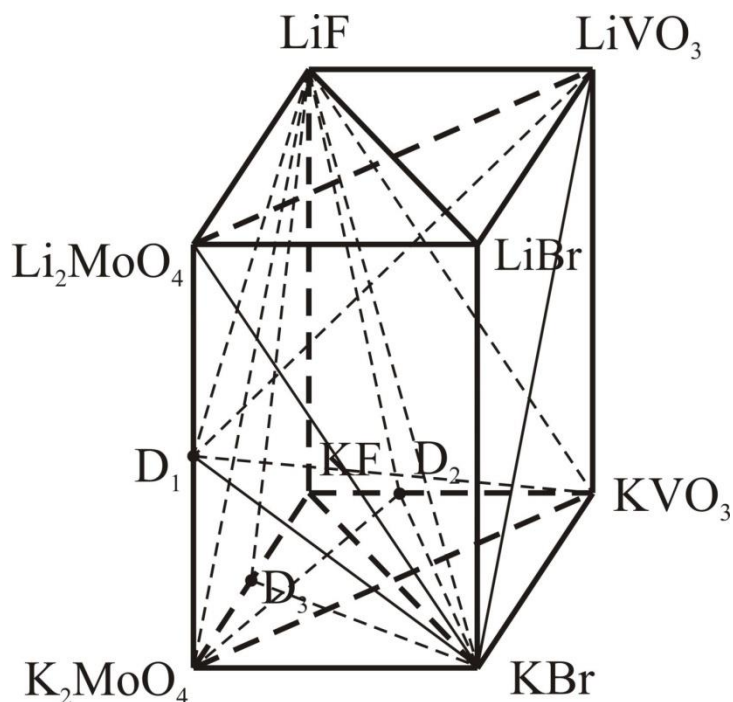


Рисунок 2.1 - Остов пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, VO}_3, \text{MoO}_4$

Каркас изучаемого объекта изображается тригональной бипризмой (рисунок 2.1), сформировав которую в единое целое можно увидеть, что основаниями являются – четырехкомпонентные системы, а гранями бипризмы – четырехкомпонентные взаимные системы. Знание о положении стабильных секущих элементов ограничения позволит разложить систему на отдельные части. Для этого был проведен обзор литературных данных, который представлен в разделе 1.5 и анализ систем низшей мерности, являющихся элементами ограничения системы $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, VO}_3, \text{MoO}_4$. Известны данные по разбиению тройных и четырехкомпонентных систем (таблица 2.1).

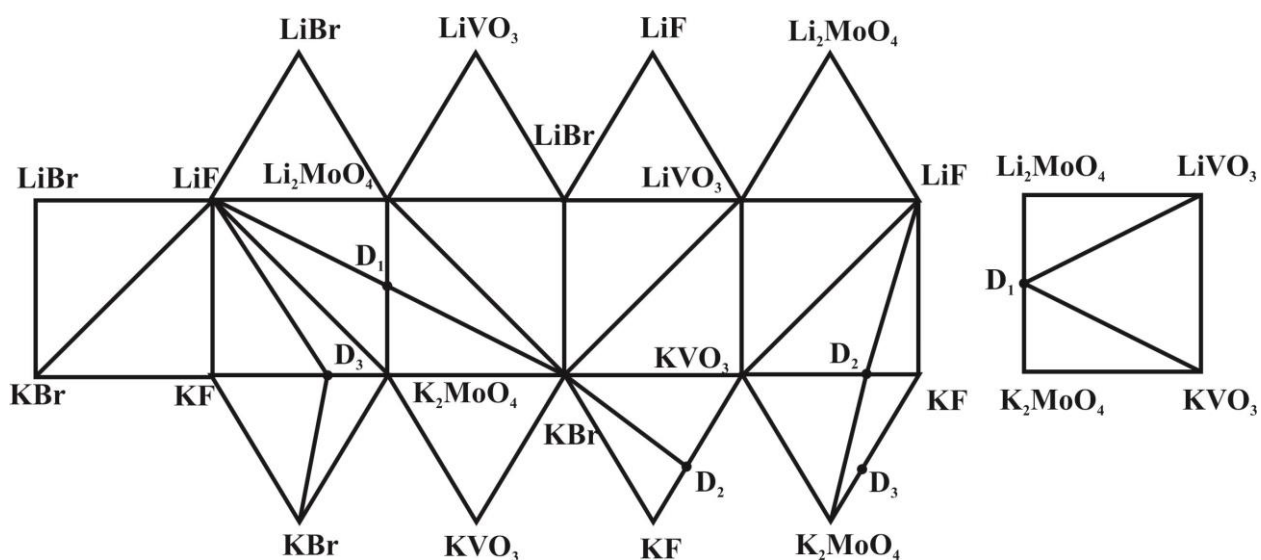


Рисунок 2.2 - Развертка граневых элементов пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, VO}_3, \text{MoO}_4$

2.1. Фазовый комплекс и химическое взаимодействие в четырехкомпонентной взаимной системе $\text{Li, K} \parallel \text{Br, VO}_3, \text{MoO}_4$

Используя теорию графов [43, 44], были нанесены все составные элементы ограничения (рисунки 2.3, 2.4), также проведено разбиение системы $\text{Li, K} \parallel \text{Br, VO}_3, \text{MoO}_4$ на симплексы. Матрица смежности четырехкомпонентной взаимной системы приведена в таблице 2.2. Матрица составлена с учетом соединения LiKMoO_4 .

Таблица 2.2 - Матрица смежности системы Li, K || Br, VO₃, MoO₄

	Индексы	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇
LiBr	X ₁	1						
LiVO ₃	X ₂	1	1					
Li ₂ MoO ₄	X ₃	1	1	1				
KBr	X ₄	1	1	1	1			
KVO ₃	X ₅	0	1	0	1	1		
K ₂ MoO ₄	X ₆	0	0	0	1	1	1	
LiKMoO ₄ (D ₁)	X ₇	0	1	1	1	1	1	1

На основании данных матрицы выведено логическое выражение, которое является произведение сумм индексов несмежных вершин:

$$(x_1 + x_5 x_6 x_7)(x_2 + x_6)(x_3 + x_5 x_6). \quad (2.1)$$

Раскрывая скобки и умножая результаты суммирования в произведении, с учетом закона поглощения [44], т.е. если из двух полученных произведений какое-либо полностью входит во второе, то произведение с большим числом символов (вершин) исключается и в дальнейших расчетах не участвует. В конечном итоге после всех математических действий с учетом закона поглощения получен набор однородных несвязных графов:

1. $x_1 x_2 x_3$;
2. $x_1 x_3 x_6$;
3. $x_1 x_5 x_6$;
4. $x_5 x_6 x_7$.

Посредством дополнения недостающих индексов для несвязных графов получим набор стабильных ячеек (тетраэдров) и отвечающие им соли:

- I. $x_4 x_5 x_6 x_7$ (KBr–KVO₃–K₂MoO₄–LiKMoO₄);
- II. $x_2 x_4 x_5 x_7$ (LiVO₃–KBr–KVO₃–LiKMoO₄);
- III. $x_2 x_3 x_4 x_7$ (LiVO₃–Li₂MoO₄–KBr–LiKMoO₄);
- IV. $x_1 x_2 x_3 x_4$ (LiBr–LiVO₃–Li₂MoO₄–KBr).

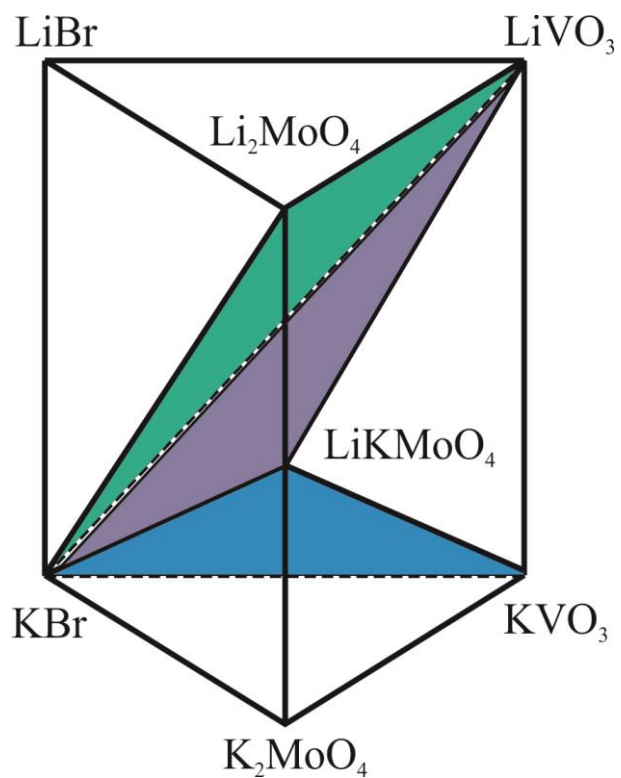


Рисунок 2.3 - Эскиз призмы составов четырехкомпонентной взаимной системы
 $\text{Li, K} \parallel \text{Br, VO}_3, \text{MoO}_4$

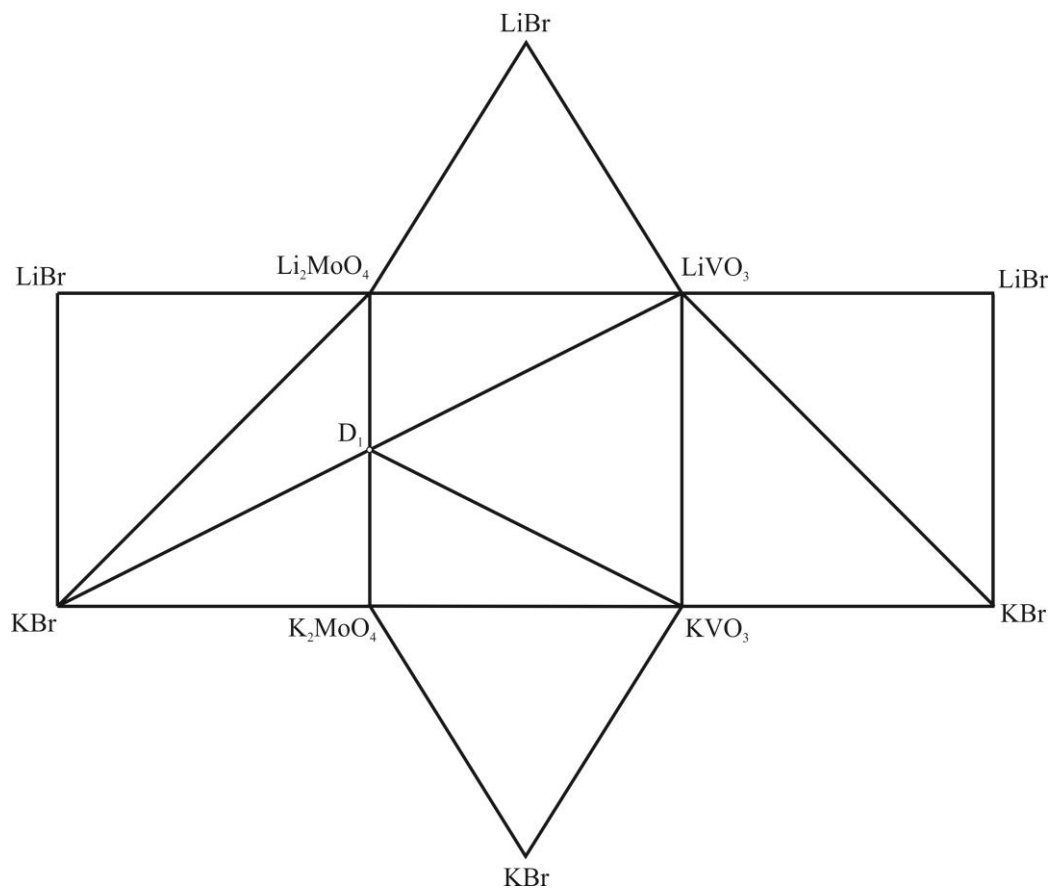


Рисунок 2.4 - Развертка призмы составов четырехкомпонентной взаимной системы
 $\text{Li, K} \parallel \text{Br, VO}_3, \text{MoO}_4$

Прогноз кристаллизующихся фаз в секущих и стабильных элементах возможен на основе древа фаз (рисунок 2.5). Общие элементы каждой пары смежных симплексов образуют секущие элементы (стабильные треугольники): $\text{KBr-KVO}_3\text{-D}_1$, $\text{LiVO}_3\text{-KBr-D}_1$ и $\text{LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KBr}$. Система $\text{Li, K} \parallel \text{Br, VO}_3, \text{MoO}_4$ образована тремя стабильными треугольниками, которые в свою очередь являются связующими между четырьмя стабильными тетраэдрами: $\text{KBr-KVO}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4\text{-D}_1$, $\text{LiVO}_3\text{-KBr-KVO}_3\text{-D}_1$, $\text{LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KBr-D}_1$ и $\text{LiBr-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KBr}$. В стабильном треугольнике $\text{KBr-KVO}_3\text{-D}_1$ кристаллизующимися фазами будут KBr , KVO_3 и D_1 , так как все двухкомпонентные системы эвтектического типа. Аналогично будет и в стабильных треугольниках $\text{LiVO}_3\text{-KBr-D}_1$ и $\text{LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KBr}$, где кристаллизующимися фазами будут соответственно LiVO_3 , KBr , D_1 и LiVO_3 , Li_2MoO_4 , KBr . Во всех стабильных тетраэдрах прогнозируется по четыре кристаллизующиеся фазы, соответствующие исходным солям и соединению LiKMoO_4 , которые образуют тетраэдры.

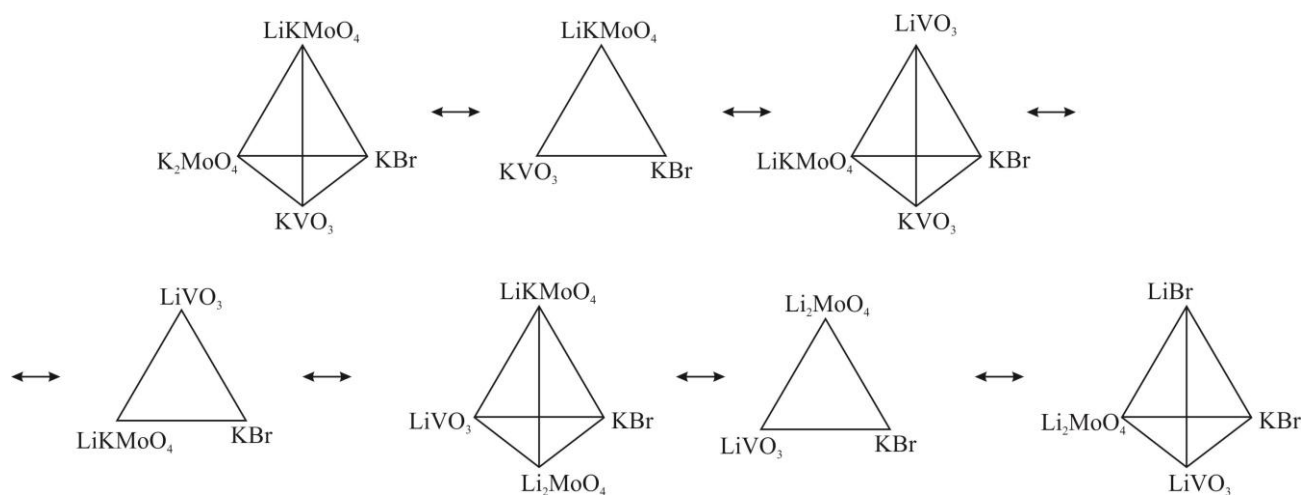


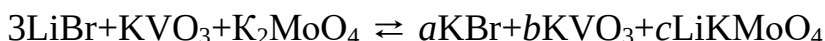
Рисунок 2.5 - Древо фаз четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, K} \parallel \text{Br, VO}_3, \text{MoO}_4$

Описание химического взаимодействия проведено методом ионного баланса. Метод подробно описан в разделе 1.2. Можно вывести единичную брутто-реакцию и набор элементарных реакций для определенного симплекса состава взаимной МКС [55, 56], осуществляя перебор всех

симплексов, полученных в результате разбиения, пока в одном из них не произойдет уравнивание коэффициентов левой и правой частях химической реакции.

Задача 1. Используем для примера набор, включающий *три* компонента $3\text{LiBr} + \text{KVO}_3 + \text{K}_2\text{MoO}_4$, и путем записывания фазовых реакций для каждого стабильного элемента определим, в каком из них находятся продукты их взаимодействия.

Симплекс 1 C (1):



Из условной записи химической реакции видно, что треугольник (1) не является тем стабильным симплексом, в котором будут находиться продукты химреакции. Можно записать также уравнения для баланса ионов в левой и правой частях:

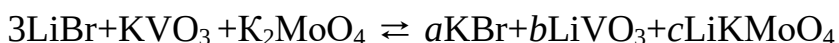
$$c = \text{Li}^+ = 3$$

$$a + b + c = \text{K}^+ = 3$$

$$a = \text{Br}^- = 3$$

$a=+3$, $b=-3$, $c=+3$, $b<0$, т. к. $b<0$ данный симплекс не может быть реализован.

C (2):



Составляем уравнения для баланса ионов в левой и правой частях:

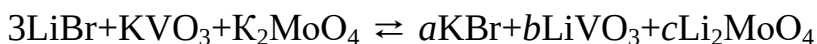
$$b + c = \text{Li}^+ = 3$$

$$a + c = \text{K}^+ = 3$$

$$a = \text{Br}^- = 3$$

$a=+3$, $b=+3$, $c=0$. Т. к. $c=0$ из этого можно сделать вывод, что данная реакция для *треугольника (2)* не реализуется.

C (3):



Составляем уравнения для баланса ионов в левой и правой частях:

$$b+2c = \text{Li}^+ = 3$$

$$a = \text{K}^+ = 3$$

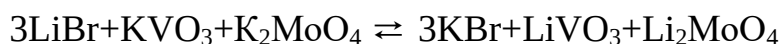
$$a = \text{Br}^- = 3$$

$$b = \text{VO}_3^- = 1$$

$$c = \text{MoO}_4^{2-} = 1$$

$a=+3$, $b=+1$, $c=+1$. Целочисленные коэффициенты в правой части уравнения, свидетельствуют о том, что реализуется симплекс $\text{KBr-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4$. Прогноз кристаллизующихся фаз по исходному набору солей KBr , LiVO_3 , Li_2MoO_4 .

Брутто-реакция следующая:

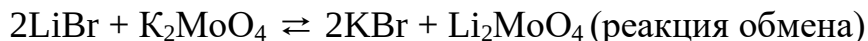


$$(\Delta_r H^\circ_{298} = -167,4 \text{ кДж}, \Delta_r G^\circ_{298} = -159,4 \text{ кДж})$$

Можно составить набор химических реакций, используя брутто-реакцию:



$$(\Delta_r H^\circ_{298} = -63,2 \text{ кДж}, \Delta_r G^\circ_{298} = -45,4 \text{ кДж});$$



$$(\Delta_r H^\circ_{298} = -104,2 \text{ кДж}, \Delta_r G^\circ_{298} = -114,0 \text{ кДж}).$$

Задача 2. Используем для примера набор, включающий *четыре* компонента ($2\text{LiBr} + \text{KBr} + \text{KVO}_3 + \text{K}_2\text{MoO}_4$) и определим, в каком стабильном элементе может оказаться данный состав.

C (1):



Чтобы уравнивать обе части уравнения необходимо при бромид анионе заменить a на 2, в следствие этого в правой части уравнения возникнет избыток катионов калия. Из этого следует, тетраэдр (1) не будет реализован. Запишем уравнение для баланса ионов в левой и правой частях:

$$d = \text{Li}^+ = 2$$

$$a + b + c + d = \text{K}^+ = 4$$

$$b = \text{Br}^- = 3$$

$$b = \text{VO}_3^- = 3$$

$a=+3$, $b=+1$, $c=-2$, $d=+2$, т. к. $c<0$ реализация данного симплекса невозможна.

C (2).



$$b + d = \text{Li}^+ = 2$$

$$a + c + d = \text{K}^+ = 4$$

$$a = \text{Br}^- = 3$$

$$b + c = \text{VO}_3^- = 1$$

$$d = \text{MoO}_4^{2-} = 1$$

$a=+3$, $b=+1$, $c=0$, $d=+1$. $c=0$ произойдет реализация стабильного треугольника $\text{KBr-LiVO}_3\text{-LiKMoO}_4$.

C (3).



$$b + c + d = \text{Li}^+ = 2$$

$$a + d = \text{K}^+ = 4$$

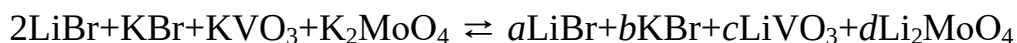
$$a = \text{Br}^- = 3$$

$$b = \text{VO}_3^- = 1$$

$a=+3$, $b=+1$, $c=0$, $d=+1$. Аналогично реализуется стабильный треугольник $\text{KBr-LiVO}_3\text{-LiKMoO}_4$.

C (4).

Химуравнение показывает, чтобы уравнивать коэффициенты необходимо при бромид анионе поставить коэффициент равный 2, следовательно, в противоположной части уравнения появляется избыток катионов калия. *C (4)* не реализуется при данных условиях.



$$a + c + d = \text{Li}^+ = 2$$

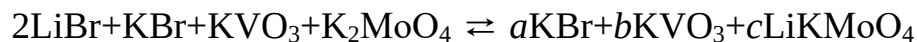
$$b = \text{K}^+ = 4$$

$$a + b = \text{Br}^- = 3$$

$$c = \text{VO}_3^- = 1$$

$a = -1, b = +4, c = +1, d = +1, a < 0$ данный симплекс не реализуется.

C (1):



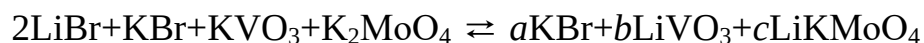
$$c = \text{Li}^+ = 2$$

$$a + b + c = \text{K}^+ = 4$$

$$a = \text{Br}^- = 3$$

$a = +3, b = -1, c = +2$. Т. к. $b < 0$ данный симплекс не реализуется.

C (2).



$$b + c = \text{Li}^+ = 2$$

$$a + c = \text{K}^+ = 4$$

$$a = \text{Br}^- = 3$$

$$a = +3, b = +1, c = +1.$$

Целочисленность коэффициентов показывает, что продукты реакции исходного состава находятся в стабильном симплексе $\text{KBr} - \text{LiVO}_3 - \text{LiKMoO}_4$. Прогнозируемый состав и количество кристаллизующихся фаз по уравнению следующий $\text{KBr}, \text{LiVO}_3, \text{LiKMoO}_4$.

Брутто-реакция имеет вид:

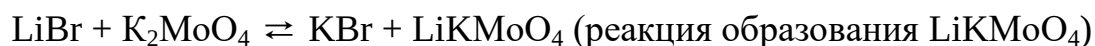


$$(\Delta_r H^0_{298} = -115,3 \text{ кДж}, \Delta_r G^0_{298} = -102,4 \text{ кДж})$$

Используя брутто-реакцию, составим набор химических реакций, на которые распадается брутто-реакция:



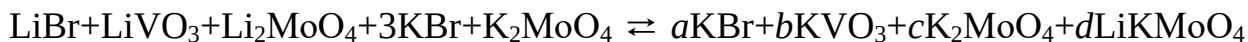
$$(\Delta_r H^0_{298} = -63,1 \text{ кДж}, \Delta_r G^0_{298} = -45,4 \text{ кДж})$$



$$(\Delta_r H^0_{298} = -52,2 \text{ кДж}, \Delta_r G^0_{298} = -57,0 \text{ кДж})$$

Задача 3. Используем для примера набор, включающий *пять* солей ($\text{LiBr} + \text{LiVO}_3 + \text{Li}_2\text{MoO}_4 + 3\text{KBr} + \text{K}_2\text{MoO}_4$) и определим перебором симплексов, в каком из них окажется данный набор.

$C(1)$:



$$d = \text{Li}^+ = 4$$

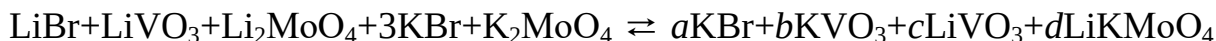
$$a + b + 2c + d = \text{K}^+ = 3$$

$$a = \text{Br}^- - 1 = 2$$

$$b = \text{VO}_3^- = 1$$

$a=+2$, $b=+1$, $c=-2$, $d=+4$, т. к. $d < 0$ из этого можно сделать вывод, что данная реакция для $C(1)$ не реализуется.

$C(2)$:



$$c + d = \text{Li}^+ = 2$$

$$a + b + d = \text{K}^+ = 5$$

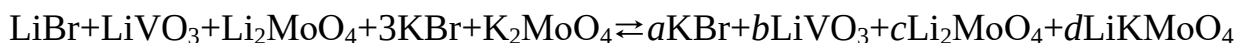
$$a = \text{Br}^- = 4$$

$$b + c = \text{VO}_3^- = 1$$

$$d = \text{MoO}_4^{2-} = 2$$

$a=+2$, $b=-1$, $c=+2$, $d=+2$, $b < 0$ из этого можно сделать вывод, что данная реакция для $C(2)$ не реализуется.

$C(3)$:



$$b + 2c + d = \text{Li}^+ = 2$$

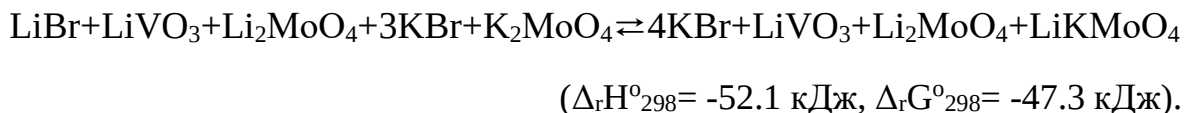
$$a + d = \text{K}^+ = 5$$

$$a = \text{Br}^- = 4$$

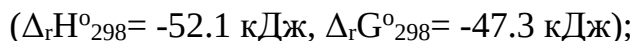
$$b = \text{VO}_3^- = 1$$

$a=+2$, $b=+1$, $c=+1$, $d=+1$. Коэффициенты целочисленны и положительны, в итоге данный политоп реализуется. Прогноз кристаллизующихся фаз по уравнению: KBr , LiVO_3 , Li_2MoO_4 , LiKMoO_4 .

Брутто-реакция имеет вид:

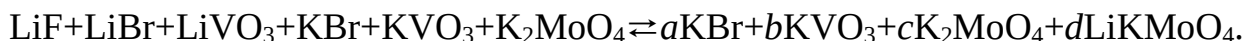


Набор химических реакций, на которые разлагается брутто-реакция следующий:



Задача 4. Используем набор из *шести* солей ($\text{LiF} + \text{LiBr} + \text{LiVO}_3 + \text{KBr} + \text{KVO}_3 + \text{K}_2\text{MoO}_4$) и определим какой из симплексов может реализовать данный состав.

C (1):



$$d = \text{Li}^+ = 4$$

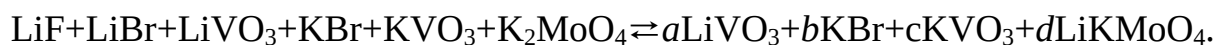
$$a + b + 2c + d = \text{K}^+ = 1 + 1 + 2 = 4$$

$$a = \text{Br}^- = 2$$

$$b = \text{VO}_3^- = 2$$

$$a=+2, b=+2, c=-2, d=+4. c < 0 \text{ } C (1) \text{ не реализуется.}$$

C (2):



$$a + d = \text{Li}^+ = 4$$

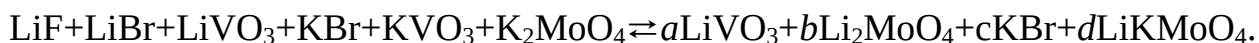
$$b + c + d = \text{K}^+ = 4$$

$$b = \text{Br}^- = 2$$

$$a + c = \text{VO}_3^- = 2$$

$a=+2, b=+2, c=0, d=+2. c=0$ *C (2)* реализуется для стабильного треугольника $\text{LiVO}_3\text{--KBr--LiKMoO}_4$.

C (3):



$$a + 2b + d = \text{Li}^+ = 4$$

$$c + d = \text{K}^+ = 4$$

$$c = \text{Br}^- = 2$$

$$a = \text{VO}_3^- = 2$$

$a=+2$, $b=0$, $c=2$, $d=+2$, т. к. $b=0$ из этого можно сделать вывод, что данная реакция для C (3) не реализуется, а состав после реакции попадает в стабильный треугольник $\text{LiVO}_3\text{--KBr--LiKMoO}_4$.

C (4):



$$a + b + c = \text{Li}^+ = 4$$

$$d = \text{K}^+ = 4$$

$$a + d = \text{Br}^- = 2$$

$$b = \text{VO}_3^- = 2$$

$a=-2$, $b=2$, $c=4$, $d=+4$. $a<0$ реакция для C (4) не реализуется.

2.2. Фазовый комплекс и химическое взаимодействие в пятикомпонентной взаимной системе $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, VO}_3, \text{MoO}_4$

Полученная информация из электронных баз данных по соединению K_3FMoO_4 повлияла на разбиение пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, VO}_3, \text{MoO}_4$, так как трехкомпонентной системе $\text{KF--KVO}_3\text{--K}_2\text{MoO}_4$ происходит его выклинивание [113]. Используя данные из рисунков 2.1, 2.2 была составлена следующая матрица смежности (таблица 2.3). Логическое выражение из нее имеет следующий вид:

$$(y_2+y_5)(y_2+y_7)(y_2+y_8)(y_2+y_9)(y_2+y_{10})(y_3+y_5)(y_3+y_8)(y_3+y_{10})(y_4+y_5)(y_4+y_7)(y_4+y_8)(y_4+y_{10})(y_5+y_7)(y_5+y_8)(y_5+y_9)(y_5+y_{10})(y_9+y_{10}).$$

Итогом всех алгебраических преобразований стали следующие выражения:

$$(y_2+y_5y_7y_8y_9y_{10})(y_3+y_5y_8y_{10})(y_4+y_5y_7y_8y_{10})(y_5+y_7y_8y_9). \quad (2.2)$$

$$y_2y_3y_4y_5y_9+y_2y_3y_4y_7y_9+y_2y_3y_4y_5y_{11}+y_2y_4y_5y_8y_{11}+y_2y_5y_7y_8y_{11}+y_5y_7y_8y_9y_{11}. \quad (2.3)$$

Таблица 2.3 - Матрица смежности системы Li, K || F, Br, VO₃, MoO₄

	Индексы	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄	Y ₅	Y ₆	Y ₇	Y ₈	Y ₉	Y ₁₀
LiF	Y ₁	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
LiBr	Y ₂		1	1	1	0	1	0	0	0	0
LiVO ₃	Y ₃			1	1	0	1	1	0	1	0
Li ₂ MoO ₄	Y ₄				1	0	1	0	0	1	0
KF	Y ₅					1	1	0	0	0	1
KBr	Y ₆						1	1	1	1	1
KVO ₃	Y ₇							1	1	1	1
K ₂ MoO ₄	Y ₈								1	1	1
D ₁	Y ₉									1	0
D ₂	Y ₁₀										1

Из общего количества индексов матрицы, для каждого полученного выражения запишем не включенные в него вершины; результатом этого действия будет служить произведение индексов вершин, отвечающих стабильным пентатомам:

1. $y_1y_6y_7y_8y_{10}$ – LiF–KBr–KVO₃–K₂MoO₄–D₂;
2. $y_1y_5y_6y_8y_{10}$ – LiF–KF–KBr–K₂MoO₄–D₂;
3. $y_1y_6y_7y_8y_9$ – LiF–KBr–KVO₃–K₂MoO₄–D₁;
4. $y_1y_3y_6y_7y_9$ – LiF–LiVO₃–KBr–KVO₃–D₁;
5. $y_1y_3y_4y_6y_9$ – LiF–LiVO₃–Li₂MoO₄–KBr–D₁;
6. $y_1y_2y_3y_4y_6$ – LiF–LiBr–LiVO₃–Li₂MoO₄–KBr.

Пять стабильных тетраэдров: LiF–KBr–K₂MoO₄–D₂, LiF–KBr–KVO₃–K₂MoO₄, LiF–KBr–KVO₃–D₁, LiF–LiVO₃–KBr–D₁ и LiF–LiVO₃–Li₂MoO₄–KBr являются связующими звеньями в линейном древе фаз (рисунок 2.6) для шести пентатопов: LiF–KBr–KVO₃–K₂MoO₄–D₂, LiF–KF–KBr–K₂MoO₄–D₂, LiF–KBr–KVO₃–K₂MoO₄–D₁, LiF–LiVO₃–KBr–KVO₃–D₁, LiF–LiVO₃–Li₂MoO₄–KBr–D₁, LiF–LiBr–LiVO₃–Li₂MoO₄–KBr. В системе KF–KVO₃ происходит образование соединения инконгруэнтного плавления с образованием точки выклинивания в тройной системе KF–KVO₃–K₂MoO₄, вследствие чего происходит объединение двух пентатопов LiF–K₂MoO₄–KVO₃–KBr–K₃F₂VO₃ и LiF–KF–K₃F₂VO₃–K₂MoO₄–KBr в один LiF–KBr–KF–K₂MoO₄–KVO₃.

Описание химического взаимодействия в пятикомпонентной взаимной системе Li, K || F, Br, VO₃, MoO₄ будет проведено аналогично разделу 2.1. и проведено методом ионного баланса.

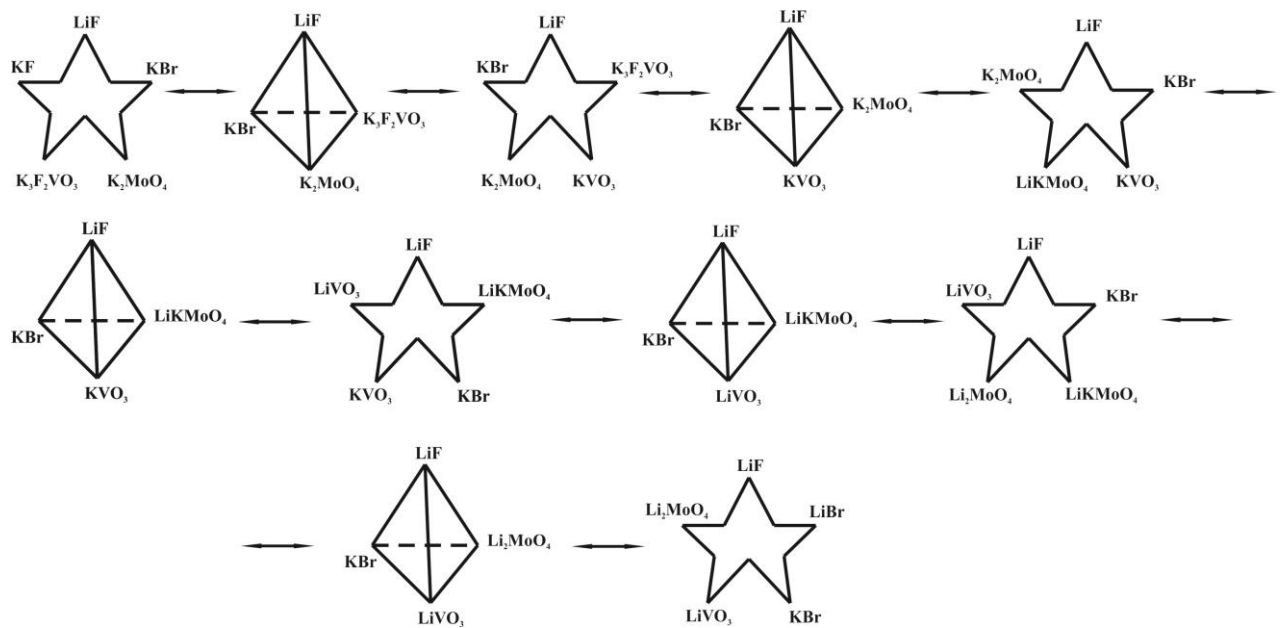


Рисунок 2.6 - Древо фаз системы Li, K || F, Br, VO₃, MoO₄

Задача 1. Используем для примера набор из *четырёх* солей (4LiBr+KF+KVO₃+K₂MoO₄) и определим перебором стабильных симплексов, в каком из них может оказаться данный состав.

C (1):



Из уравнения видно, что возможен избыток катионов калия и анионов фтора, при расстановке соответствующих коэффициентов. Вывод *C (1)* не может быть реализован. Это можно подтвердить:

$$a = \text{Li}^+ = 4$$

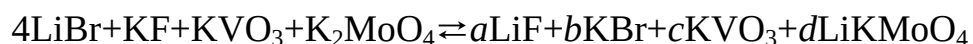
$$b + c + 2d = \text{K}^+ = 1 + 1 + 2 = 4$$

$$b = \text{Br}^- = 4$$

$$c = \text{VO}_3^- = 1$$

$$a = +4, b = +2, c = +1, d = -0.5. d < 0. \text{ Т. к. } d < 0 \text{ } C (1) \text{ не реализуется.}$$

C (2):



$$a + d = \text{Li}^+ = 4$$

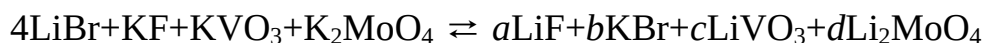
$$b + c + d = \text{K}^+ = 1 + 1 + 2 = 4$$

$$b = \text{Br}^- = 4$$

$$a = F^- = 1$$

$a=+1, b=+4, c=-3, d=+3, c<0, c<0$ $C(2)$ не реализуется.

$C(3)$:



$$a + c + 2d = Li^+ = 4$$

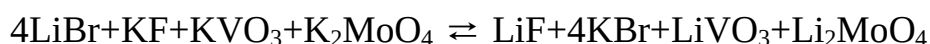
$$b = K^+ = 1+1+2 = 4$$

$$a = F^- = 1$$

$$c = VO_3^- = 1$$

$a=+1, b=+4, c=+1, d=+1$. Все коэффициенты целочисленные. Прогноз кристаллизующихся фаз по уравнению: LiF, KBr, LiVO₃, Li₂MoO₄.

Брутто-реакция имеет вид:

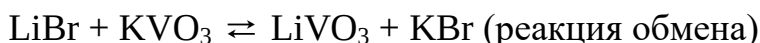


$$(\Delta_r H^0_{298} = -257.5 \text{ кДж}, \Delta_r G^0_{298} = -252.6 \text{ кДж}).$$

Набор химических реакций, на которые разлагается брутто-реакция следующий:



$$(\Delta_r H^0_{298} = -90.1 \text{ кДж}, \Delta_r G^0_{298} = -93.2 \text{ кДж});$$



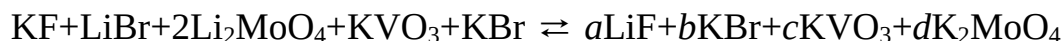
$$(\Delta_r H^0_{298} = -63.2 \text{ кДж}, \Delta_r G^0_{298} = -45.4 \text{ кДж});$$



$$(\Delta_r H^0_{298} = -104.2 \text{ кДж}, \Delta_r G^0_{298} = -114.0 \text{ кДж}).$$

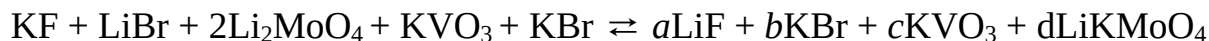
Задача 2. Используем для примера набор из *пяти* солей (KF+LiBr+2Li₂MoO₄+KVO₃+KBr) и определим перебором стабильных симплексов, в каком из них может оказаться данный состав.

$C(1)$:



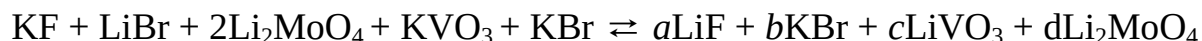
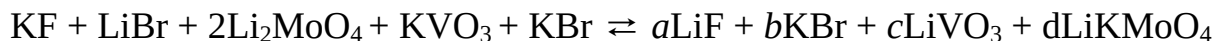
Составленная реакция для $C(1)$ не реализуется, из-за избытка катионов калия в правой части уравнения.

C (2):



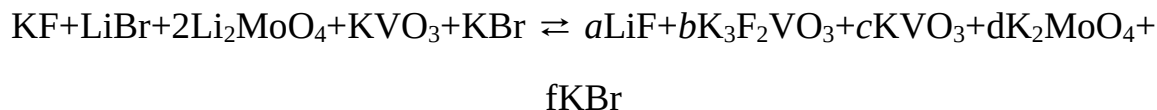
Расставляя коэффициенты в обеих частях уравнения, происходит избыток катионов лития. Реакция для *C (2)* не реализуется.

C (3-4). Для них можно записать следующие реакции:



Аналогично возникает избыток катионов лития. Реакции для *C (3-4)* не возможны.

C (1). Для него можно записать следующую реакцию:



$$a = \text{Li}^+ = 1 + 4 = 5 =$$

$$3b + c + 2d + f = \text{K}^+ = 1 + 1 + 1 = 3$$

$$a + 2b = \text{F}^- = 1$$

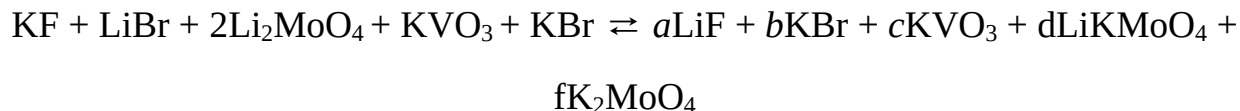
$$f = \text{Br}^- = 1 + 1 = 2$$

$$b + c = \text{VO}_3^- = 1$$

$$d = \text{MoO}_4^{2-} = 2$$

$$a=+5, b=-2, c=+3, d=+2, f=+2 \quad b < 0. \text{ Т. к. } b < 0 \text{ вывод } C (1) \text{ не реализуется.}$$

C (2):



$$a + d = \text{Li}^+ = 1 + 4 = 5$$

$$b + c + d + 2f = \text{K}^+ = 1 + 1 + 1 = 3$$

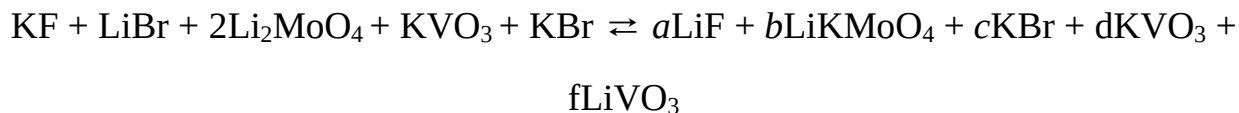
$$a = \text{F}^- = 1$$

$$c = \text{VO}_3^- = 1$$

$$d + f = \text{MoO}_4^{2-} = 2$$

$$a=+1, b=+2, c=+1, d=+4, f=-2 \quad f < 0. \quad f < 0 \quad C (2) \text{ не реализуется.}$$

C (3):



$$a + b + 2f = \text{Li}^+ = 1+4 = 5$$

$$b + c + d = \text{K}^+ = 1+1+1 = 3$$

$$a = \text{F}^- = 1$$

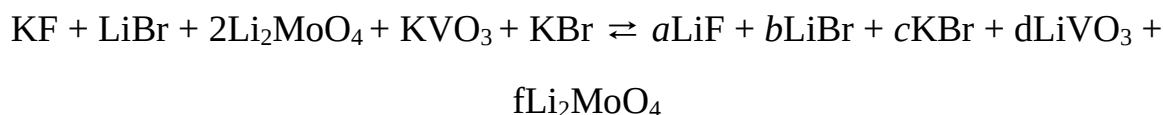
$$c = \text{Br}^- = 1+1 = 2$$

$$d + f = \text{VO}_3^- = 1$$

$$b = \text{MoO}_4^{2-} = 2$$

$a=+1, b=+2, c=+2, d=-1, f=+1. d<0. d<0$ *C (3)* не реализуется.

C(4): Для него можно записать следующую реакцию:



$$a + b + d + 2f = \text{Li}^+ = 1+4 = 5$$

$$c = \text{K}^+ = 1+1+1 = 3$$

$$a = \text{F}^- = 1$$

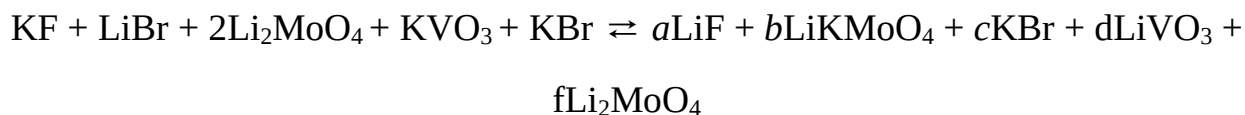
$$b + c = \text{Br}^- = 1+1 = 2$$

$$b = \text{MoO}_4^{2-} = 2$$

$$f = \text{MoO}_4^{2-} = 2$$

$a=+1, b=-1, c=+3, d=+1, f=+2 b<0. b<0$ *C (4)* не реализуется.

C(5):



$$a + b + d + f = \text{Li}^+ = 1+4 = 5$$

$$b + c = \text{K}^+ = 1+1+1 = 3$$

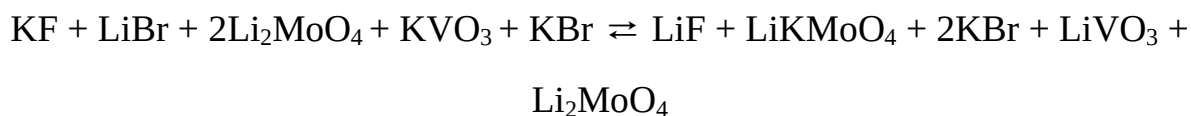
$$a = \text{F}^- = 1$$

$$c = \text{Br}^- = 1+1 = 2$$

$$b + c = \text{MoO}_4^{2-} = 2$$

$a=+1$, $b=+1$, $c=+2$, $d=+1$, $f=+1$. Все коэффициенты целочисленные. Прогноз кристаллизующихся фаз по уравнению: LiF , KBr , LiVO_3 , Li_2MoO_4 , LiKMoO_4 .

Брутто-реакция имеет вид:



$$(\Delta_r H^\circ_{298} = -101.2 \text{ кДж}, \Delta_r G^\circ_{298} = -81.5 \text{ кДж}).$$

Набор химических реакций, на которые разлагается брутто-реакция следующий:

$\text{KF} + \text{Li}_2\text{MoO}_4 \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{LiKMoO}_4$ (реакция образования двойного соединения)

$$(\Delta_r H^\circ_{298} = -38.0 \text{ кДж}, \Delta_r G^\circ_{298} = -37.1 \text{ кДж});$$

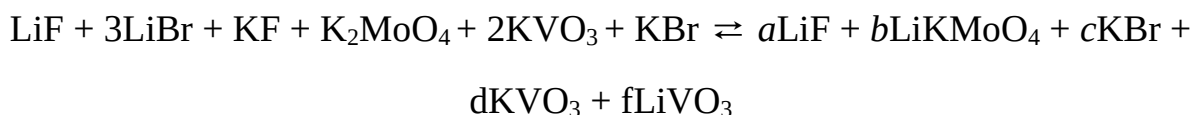
$\text{LiBr} + \text{KVO}_3 \rightleftharpoons \text{LiVO}_3 + \text{KBr}$ (реакция обмена)

$$(\Delta_r H^\circ_{298} = -63.2 \text{ кДж}, \Delta_r G^\circ_{298} = -45.4 \text{ кДж});$$

$\text{KBr} \rightarrow 2\text{KBr}$ (накопление KBr)

$2\text{Li}_2\text{MoO}_4 \rightarrow \text{Li}_2\text{MoO}_4$ (растворение).

Задача 3. Используем для примера набор из *шести* солей ($\text{LiF} + 3\text{LiBr} + \text{KF} + \text{K}_2\text{MoO}_4 + 2\text{KVO}_3 + \text{KBr}$). Рассуждая аналогичным образом, покажем, что из всех стабильных пентатопов и стабильных секущих тетраэдров данное уравнение ионного баланса истинно только для пентатопа $\text{LiF-KBr-KVO}_3\text{-LiVO}_3\text{-LiKMoO}_4$.



$$a + b + f = \text{Li}^+ = 1 + 3 = 4$$

$$b + c + d = \text{K}^+ = 2 + 2 = 4$$

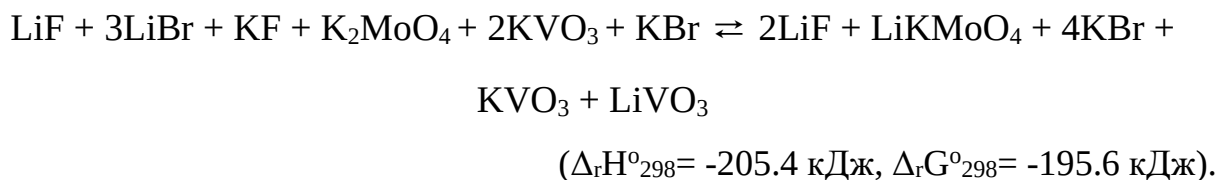
$$a = \text{F}^- = 1 + 1 = 2$$

$$c = \text{Br}^- = 3 + 1 = 4$$

$$b = \text{MoO}_4^{2-} = 1$$

$a=+2$, $b=+1$, $c=+4$, $d=+1$, $f=+1$. Все коэффициенты целочисленные и положительные, поэтому данный симплекс реализуется. Прогноз кристаллизующихся фаз по уравнению: LiF , KBr , KVO_3 , LiVO_3 , LiKMoO_4 .

Брутто-реакция имеет вид:



Набор химических реакций, на которые разлагается брутто-реакция следующий:

$\text{LiBr} + \text{K}_2\text{MoO}_4 \rightleftharpoons \text{LiKMoO}_4 + \text{KBr}$ (реакция образования двойного соединения)

($\Delta_r H^\circ_{298} = -52.1$ кДж, $\Delta_r G^\circ_{298} = -57.0$ кДж);

$\text{LiBr} + \text{KVO}_3 \rightleftharpoons \text{LiVO}_3 + \text{KBr}$ (реакция обмена)

($\Delta_r H^\circ_{298} = -63.2$ кДж, $\Delta_r G^\circ_{298} = -45.4$ кДж);

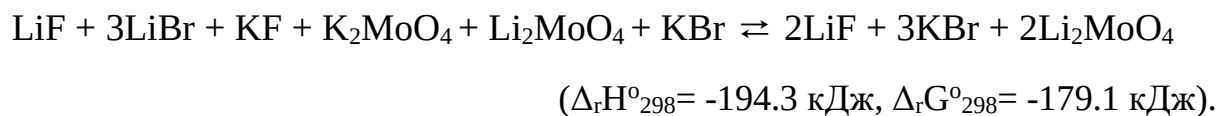
$\text{LiBr} + \text{KF} \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{KBr}$ (реакция обмена)

($\Delta_r H^\circ_{298} = -90.1$ кДж, $\Delta_r G^\circ_{298} = -93.2$ кДж)

$\text{LiF} \rightarrow 2\text{LiF}$ (накопление LiF);

$\text{KBr} \rightarrow 4\text{KBr}$ (накопление KBr).

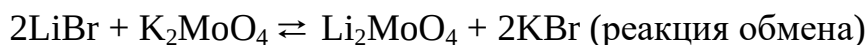
Задача 4. Используем для примера набор из *семи* солей ($\text{LiF} + 3\text{LiBr} + \text{KF} + \text{K}_2\text{MoO}_4 + \text{Li}_2\text{MoO}_4 + \text{KBr}$). Из всех стабильных пентатопов, тетраэдров и треугольников данное уравнение справедливо только для стабильного $\text{LiF-KBr-Li}_2\text{MoO}_4$. Брутто-реакция имеет вид:



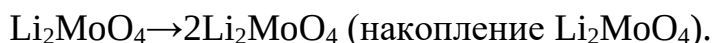
Набор химических реакций, на которые разлагается брутто-реакция следующий:

$\text{LiBr} + \text{KF} \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{KBr}$ (реакция обмена)

($\Delta_r H^\circ_{298} = -90.1$ кДж, $\Delta_r G^\circ_{298} = -84.6$ кДж);

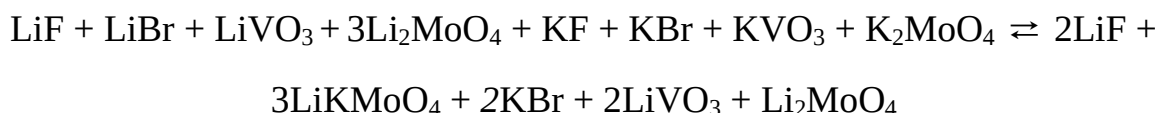


($\Delta_r H^{\circ}_{298} = -104.2$ кДж, $\Delta_r G^{\circ}_{298} = -94.5$ кДж);



Задача 5. Используем для примера набор из *восьми* солей ($\text{LiF} + \text{LiBr} + \text{LiVO}_3 + \text{Li}_2\text{MoO}_4 + 2\text{KF} + \text{KBr} + \text{KVO}_3 + 2\text{K}_2\text{MoO}_4$). Из всех стабильных пентатопов и тетраэдров, данное уравнение справедливо только для пентатопы $\text{LiF-LiKMoO}_4\text{-KBr-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4$. Прогноз кристаллизующихся фаз по уравнению: LiF , LiKMoO_4 , KBr , LiVO_3 , Li_2MoO_4 .

Брутто-реакция имеет вид:



($\Delta_r H^{\circ}_{298} = -101.2$ кДж, $\Delta_r G^{\circ}_{298} = -81.5$ кДж).

$\text{KF} + \text{Li}_2\text{MoO}_4 \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{LiKMoO}_4$ (реакция образования двойного соединения)

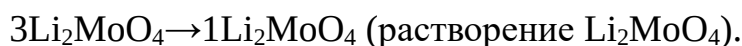
($\Delta_r H^{\circ}_{298} = -38.0$ кДж, $\Delta_r G^{\circ}_{298} = -36.17$ кДж);

$\text{KVO}_3 + \text{Li}_2\text{MoO}_4 \rightleftharpoons \text{LiVO}_3 + \text{LiKMoO}_4$ (реакция образования двойного соединения)

($\Delta_r H^{\circ}_{298} = -11.1$ кДж, $\Delta_r G^{\circ}_{298} = 11.63$ кДж).

$\text{LiBr} + \text{K}_2\text{MoO}_4 \rightleftharpoons \text{KBr} + \text{LiKMoO}_4$ (реакция образования двойного соединения)

($\Delta_r H^{\circ}_{298} = -52.1$ кДж, $\Delta_r G^{\circ}_{298} = -57.0$ кДж).



2.3. Прогноз температур плавления и составов стабильных треугольников в четырехкомпонентной взаимной системе $\text{Li, K} \parallel \text{Br, VO}_3, \text{MoO}_4$ и трехкомпонентной системе $\text{KBr-KVO}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4$

В данном разделе применен расчетный метод Мартыновой-Сусарева для расчета содержания компонентов и температур плавления эвтектических сплавов трехкомпонентных систем [58]. В компьютерную программу вносятся данные по температурам плавления каждого компонента, температуры эвтектик двухкомпонентных систем ограничения, образующих тройную систему, а также содержание компонентов в двойных системах (в % мол.). Прогнозирование температур плавления проводилось для трех текущих треугольников: $\text{KBr-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4$, $\text{KBr-KVO}_3\text{-LiKMoO}_4$, $\text{KBr-LiVO}_3\text{-LiKMoO}_4$, четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, K} \parallel \text{Br, VO}_3, \text{MoO}_4$ и трехкомпонентной системы $\text{KBr-KVO}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4$. На рисунках 2.7-2.10 приведен интерфейс программы, отображающий ввод исходных данных и результаты расчета систем. Данные расчета составов и расчетные значения температур стабильных треугольников четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, K} \parallel \text{Br, VO}_3, \text{MoO}_4$ и трехкомпонентной системы $\text{KBr-KVO}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4$ приведены в таблице 2.4.

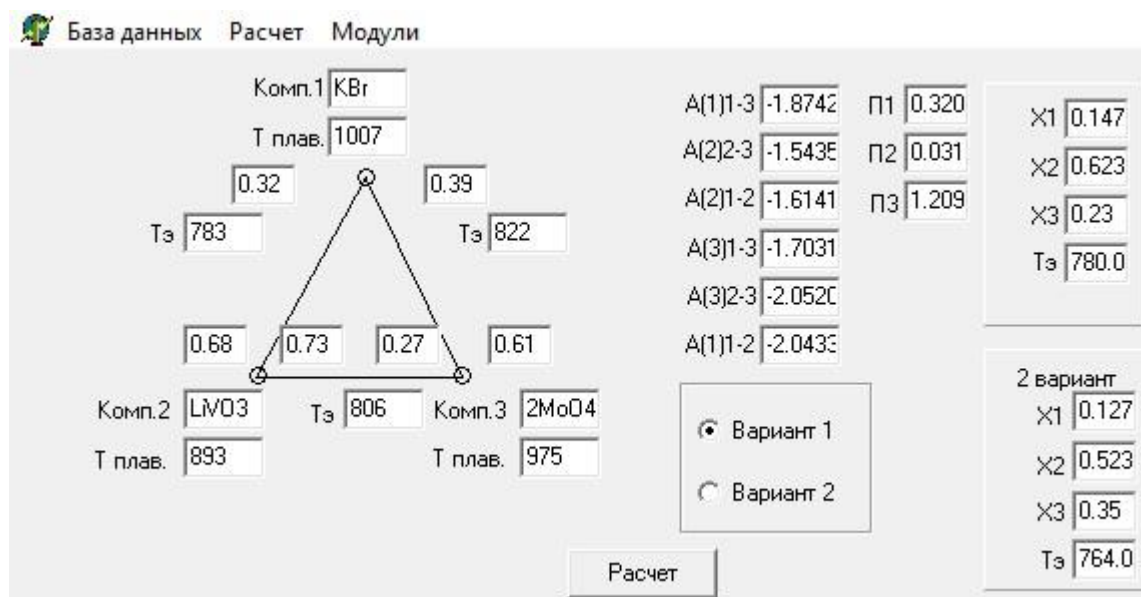


Рисунок 2.7 - Вычисление температуры и состава текущего треугольника $\text{KBr-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4$

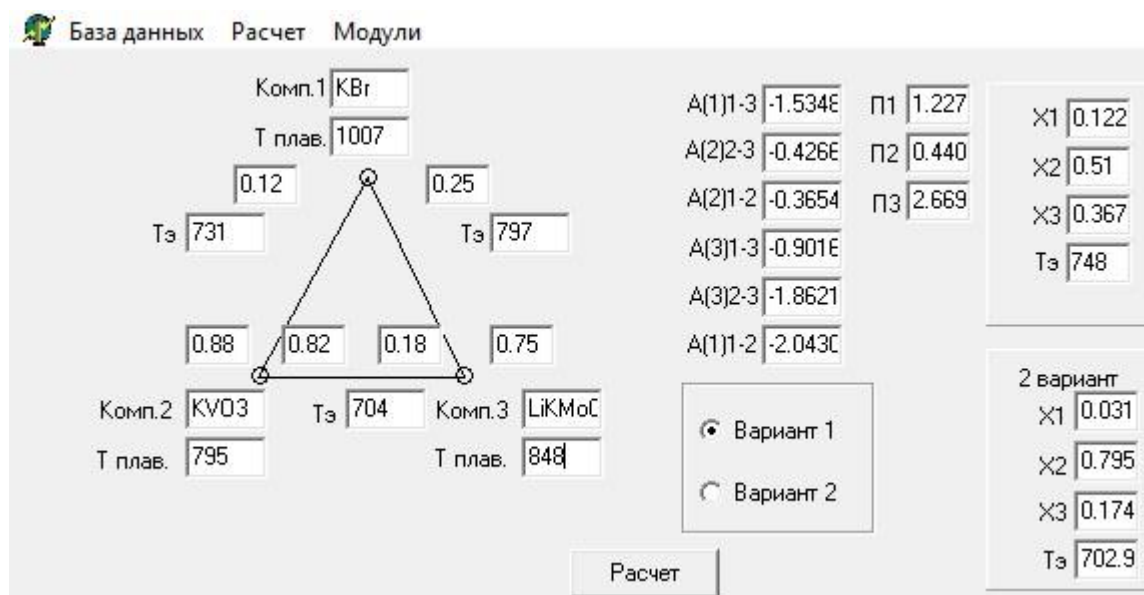


Рисунок 2.8 - Вычисление температуры и состава секущего треугольника KBr-KVO₃-LiKMoO₄

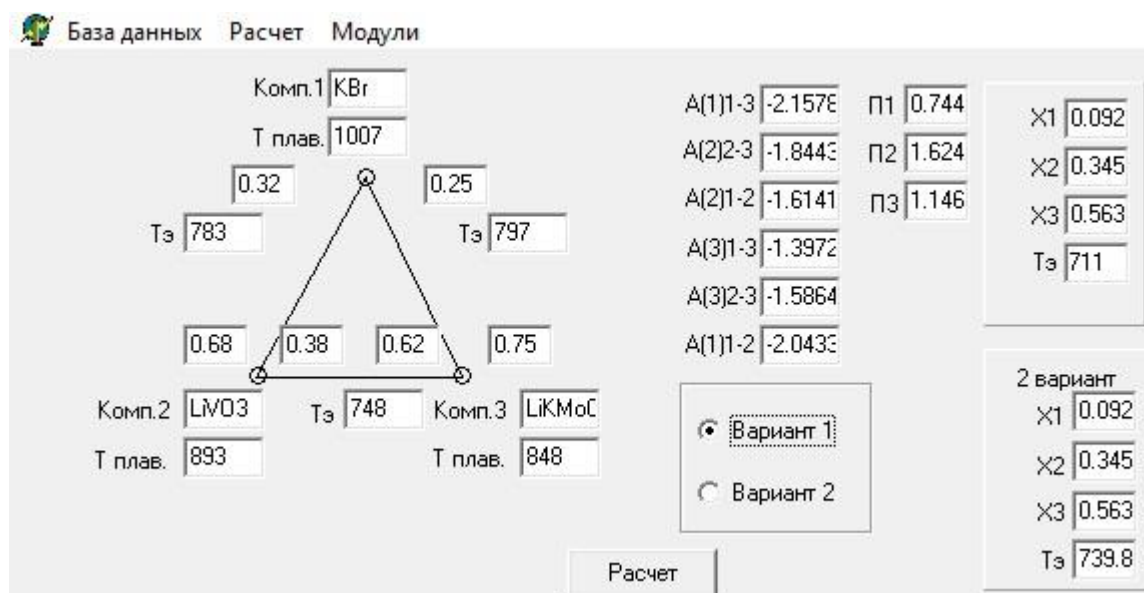


Рисунок 2.9 - Вычисление температуры и состава секущего треугольника KBr-LiVO₃-LiKMoO₄

Таблица 2.4 - Данные расчета составов и расчетные значения температур стабильных треугольников четырехкомпонентной взаимной системы Li, K || Br, VO₃, MoO₄ и трехкомпонентной системы KBr-KVO₃-K₂MoO₄

Системы	Данные расчета содержания компонентов, мол. %			Расчетные значения температур плавления эвтек. смесей, °K
	1	2	3	
KBr-LiVO ₃ -Li ₂ MoO ₄	14,7	62,3	23,0	780
KBr-KVO ₃ -LiKMoO ₄	12,2	51,0	36,7	748
KBr-LiVO ₃ -LiKMoO ₄	9,2	34,5	56,3	711
KBr-KVO ₃ -K ₂ MoO ₄	22,4	65,5	12,1	665

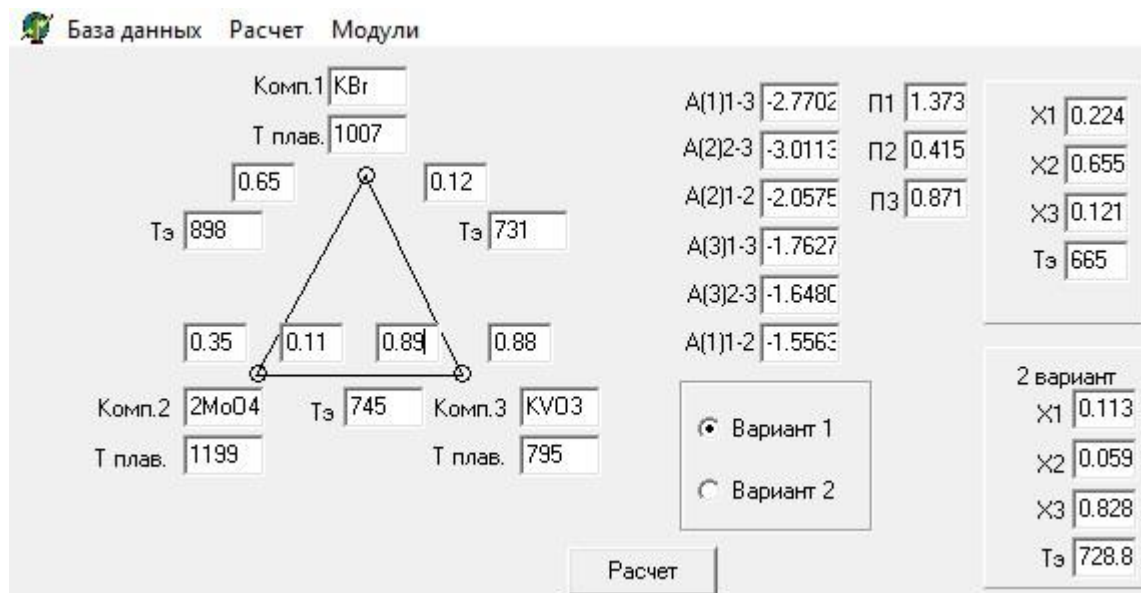


Рисунок 2.10 - Вычисление температуры и состава трехкомпонентной системы KBr–KVO₃–K₂MoO₄

2.4. Прогноз температур плавления эвтектик стабильных тетраэдров в четырехкомпонентной взаимной системе Li, K || Br, VO₃, MoO₄

Экспериментальное исследование сплавов, содержащих в своем составе более трех неорганических солей, является трудоемким процессом. Еще больше осложняет процесс поиска невариантных составов, наличие в индивидуальных компонентах полиморфных переходов. Примером может служить молибдат калия K₂MoO₄, у которого зафиксированы три полиморфных перехода. Изучение стабильных элементов взаимных систем в данной работе начиналось с установления диапазона по температурам плавления искоемых эвтектик.

Прогноз проводили с помощью программных комплексов, основанных на статистической обработке данных, а именно базовой программой служила Table Curve 2D производства фирмы Jandel ScientificTM, также полученные результаты сравнивали в программе CurveExpert 1.4 фирмы Hyams Development. Данные программы могут изобразить графически любую числовую зависимость в виде проекции $y=f(x)$. Для составления уравнений верхних и нижних зависимостей использовались данные литературного

обзора по системам низшей мерности. Этот способ позволил ускорить процесс расшифровки диаграмм состояния различных политермических разрезов, подтвердить правильность выбора сечений в развертках тетраэров и пентатопов.

В таблице 2.5 приведены вычисленные значения по искомым величинам и уравнения кривых диапазона полученных из значений температур плавления исходных компонентов, квазидвойных и квазитройных систем, входящих в стабильные тетраэды в четырехкомпонентной взаимной системы Li, K || Br, VO₃, MoO₄. По этим зависимостям выведены схематично верхняя и нижняя границы температур плавления для оценки температурного диапазона, в котором должны находиться значения температур плавления невариантных составов (рисунки 2.11-2.14).

Таблица 2.5 - Расчетные температуры плавления и уравнения кривых границ стабильных тетраэдров в четырехкомпонентной взаимной системе Li, K || Br, VO₃, MoO₄

Стабильный элемент	Уравнение кривой	Коэффициент корреляции, r	Расчетное значение, E [□] , °C
<i>Верхняя граница</i>			
KBr–KVO ₃ –K ₂ MoO ₄ –LiKMoO ₄		0,997	401
LiVO ₃ –KBr–KVO ₃ –LiKMoO ₄	$t_e^{-1} = 0,0013 + 0,0005 \cdot n^{0,5} \cdot \ln n$	0,988	373
LiVO ₃ –Li ₂ MoO ₄ –KBr–LiKMoO ₄	$t_e^2 = 68047 + \frac{469977}{n}$	0,996	430
KBr–LiBr–LiVO ₃ –Li ₂ MoO ₄	$t_e^{0,5} = 27,1264 - 5,5098 \cdot \ln n$	0,979	381
<i>Нижняя граница</i>			
KBr–KVO ₃ –K ₂ MoO ₄ –LiKMoO ₄	$t_e = 740,4852 - 218,6198 \cdot n^{0,5}$	0,999	304
LiVO ₃ –KBr–KVO ₃ –LiKMoO ₄	$t_e^{-1} = 0,0017 + 0,0001 \cdot n^2$	0,999	303
LiVO ₃ –Li ₂ MoO ₄ –KBr–LiKMoO ₄	$t_e^{0,5} = 23,9999 - 3,2801 \cdot \ln n$	0,988	379
KBr–LiBr–LiVO ₃ –Li ₂ MoO ₄	$t_e^{-1} = 0,0033 - \frac{0,0014}{n^2}$	0,999	312

По расчетным значениям видно, что низкие значения эвтектик ожидаются в стабильных тетраэрах LiVO₃–KBr–KVO₃–LiKMoO₄ 303-373°C и KBr–KVO₃–K₂MoO₄–LiKMoO₄ 304-401°C.

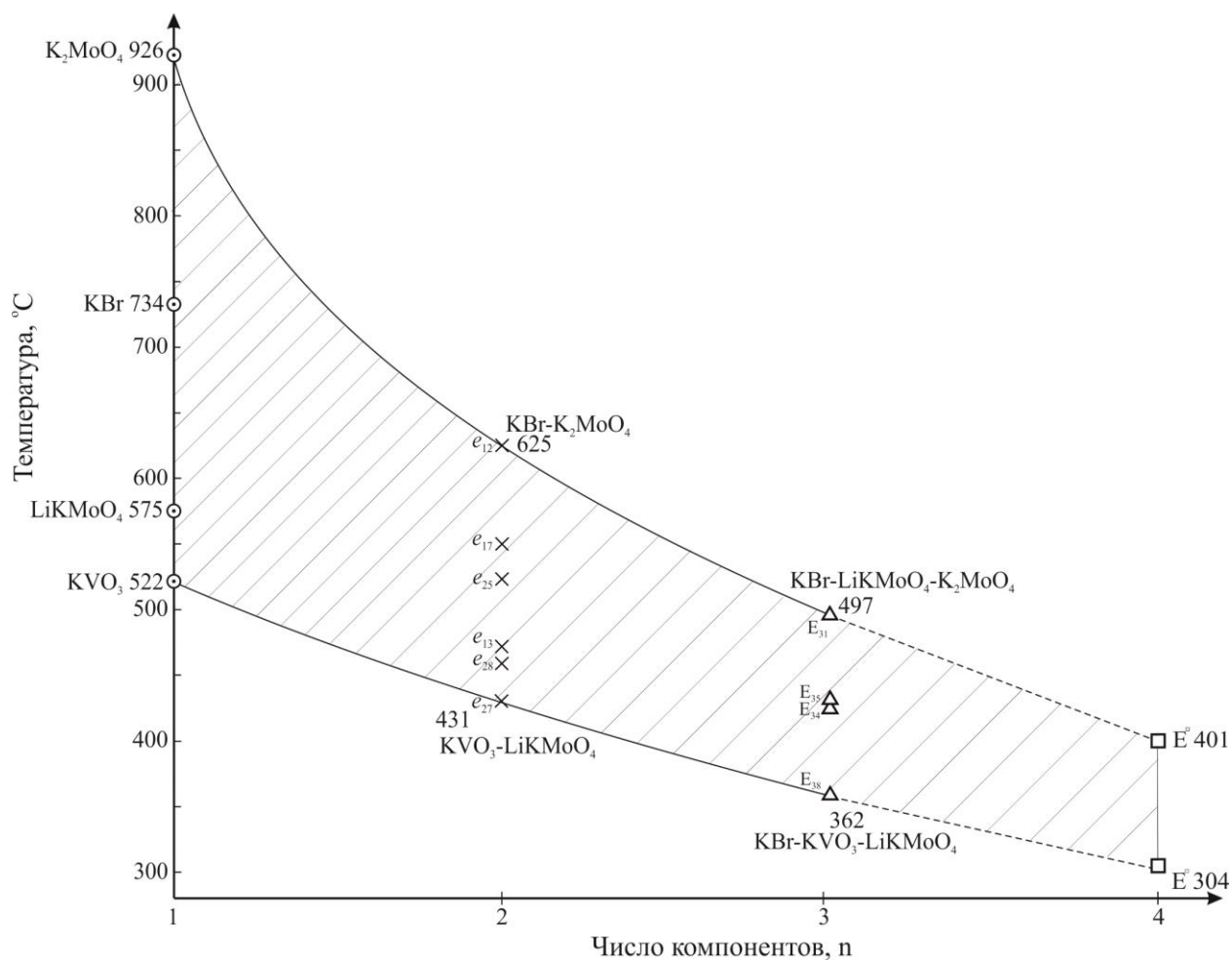


Рисунок 2.11 - Диапазон расчетной температуры эвтектики стабильного тетраэдра $\text{KBr-KVO}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4\text{-LiKMoO}_4$

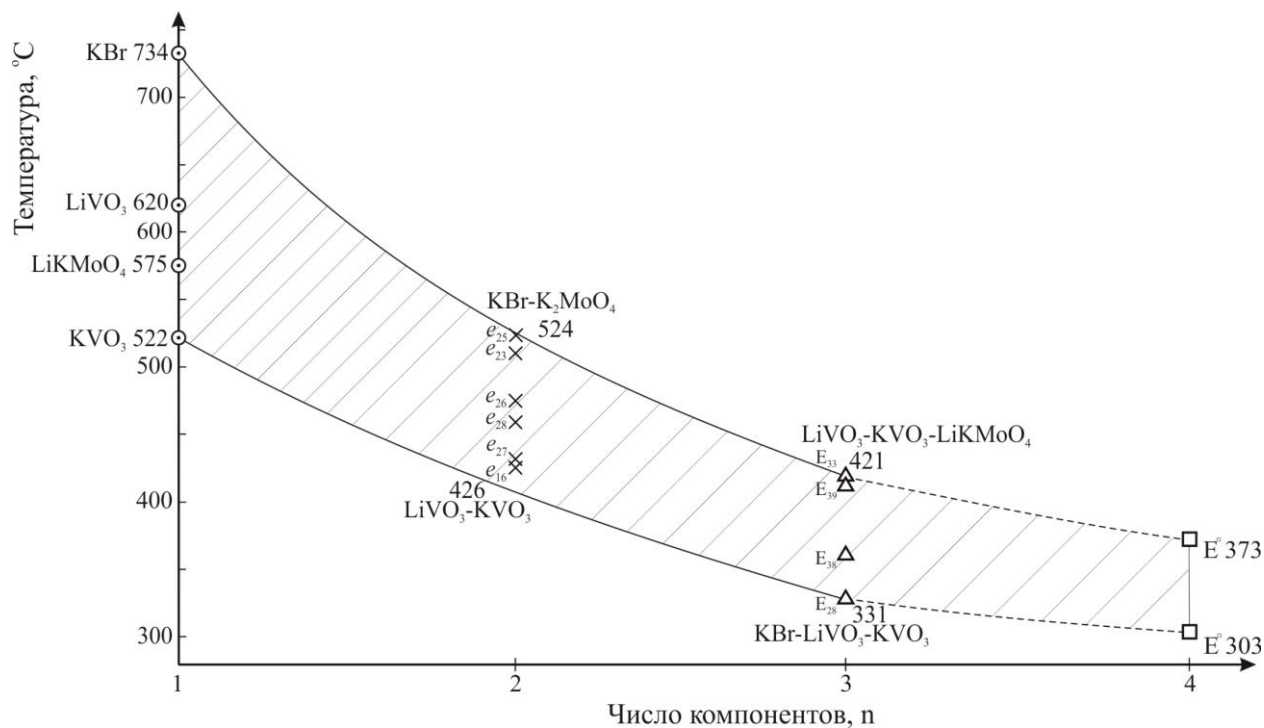


Рисунок 2.12 - Диапазон расчетной температуры эвтектики стабильного тетраэдра $\text{LiVO}_3\text{-KBr-KVO}_3\text{-LiKMoO}_4$

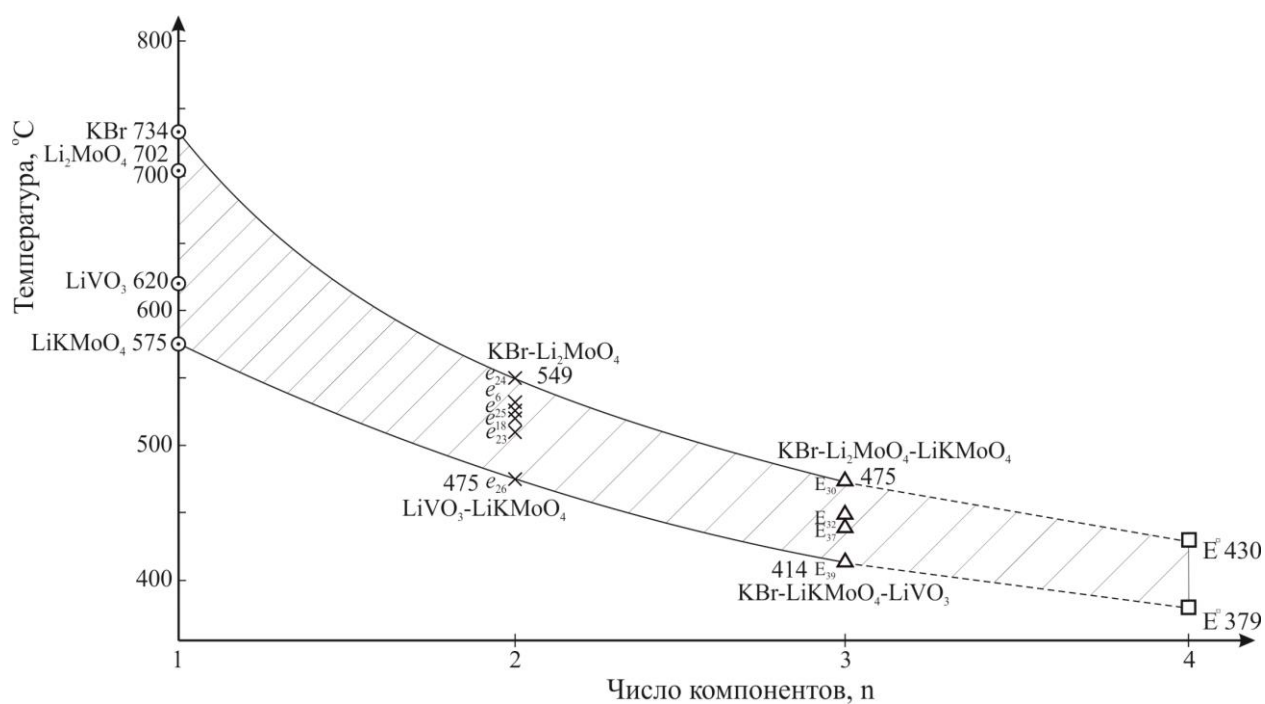


Рисунок 2.13 - Диапазон расчетной температуры эвтектики стабильного тетраэдра $\text{LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KBr-LiKMoO}_4$

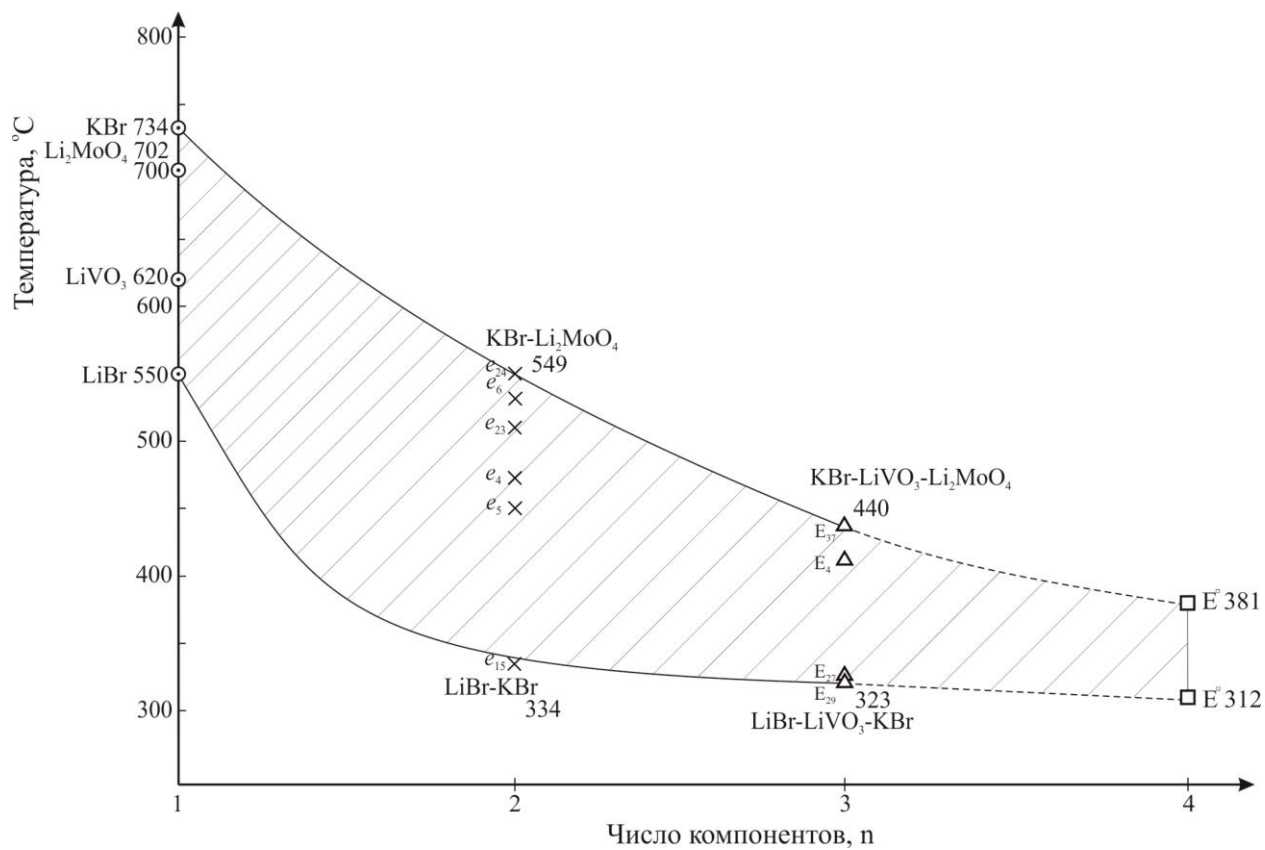


Рисунок 2.14 - Диапазон расчетной температуры эвтектики стабильного тетраэдра $\text{KBr-LiBr-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4$

2.5. Прогноз температур плавления эвтектик стабильных тетраэдров в пятикомпонентной взаимной системе Li, K || F, Br, VO₃, MoO₄

Аналогичным образом, соответствующе выведены температурные диапазоны нонвариантных точек для стабильных тетраэдров пятикомпонентной взаимной системы Li, K || F, Br, VO₃, MoO₄. В таблице 2.6 приведены расчетные температуры плавления и уравнения кривых границ стабильных симплексов: LiF–KBr–KVO₃–K₂MoO₄, LiF–KBr–KVO₃–LiKMoO₄, LiF–LiVO₃–KBr–LiKMoO₄ и LiF–LiVO₃–Li₂MoO₄–KBr. На рисунках 2.15-2.18 графически изображены верхняя и нижняя границы по уравнениям, приведенным в таблице 2.6.

По расчетным значениям видно, что самым легкоплавким сплавом будет эвтектический состав на основе стабильного тетраэдра LiF–KBr–KVO₃–LiKMoO₄ 309-454°C.

Таблица 2.6 – Расчетные температуры плавления и уравнения кривых границ стабильных тетраэдров в пятикомпонентной взаимной системе Li, K || F, Br, VO₃, MoO₄

Стабильный элемент	Уравнение кривой	Коэффициент корреляции, r	Расчетное значение, E [□] , °C
<i>Верхняя граница</i>			
LiF–KBr–KVO ₃ –K ₂ MoO ₄	$t_e^{0,5} = 39,1438 - 8,7448 \cdot n^{0,5}$	0,996	468
LiF–KBr–KVO ₃ –LiKMoO ₄	$t_e^{-1} = 0,0011 + 0,0006 \cdot (\ln n)^2$	0,998	454
LiF–LiVO ₃ –KBr–LiKMoO ₄	$t_e^{-1} = 0,0008 + 0,0003 \cdot n$	0,986	500
LiF–LiVO ₃ –Li ₂ MoO ₄ –KBr	$t_e^{-1} = 0,0011 + 0,0002 \cdot n \cdot \ln n$	0,969	450
<i>Нижняя граница</i>			
LiF–KBr–KVO ₃ –K ₂ MoO ₄	$t_e^{0,5} = 17,8671 + \frac{4,9829}{n^{0,5}}$	0,999	414
LiF–KBr–KVO ₃ –LiKMoO ₄	$t_e^2 = 273403 - 128893 \cdot \ln n$	0,989	309
LiF–LiVO ₃ –KBr–LiKMoO ₄	$t_e^{-1} = 0,0008 + 0,0009 \cdot n^{0,5}$	0,988	384
LiF–LiVO ₃ –Li ₂ MoO ₄ –KBr	$\ln t_e = 6,4256 - 0,1825 \cdot n^{0,5} \cdot \ln n$	0,979	372

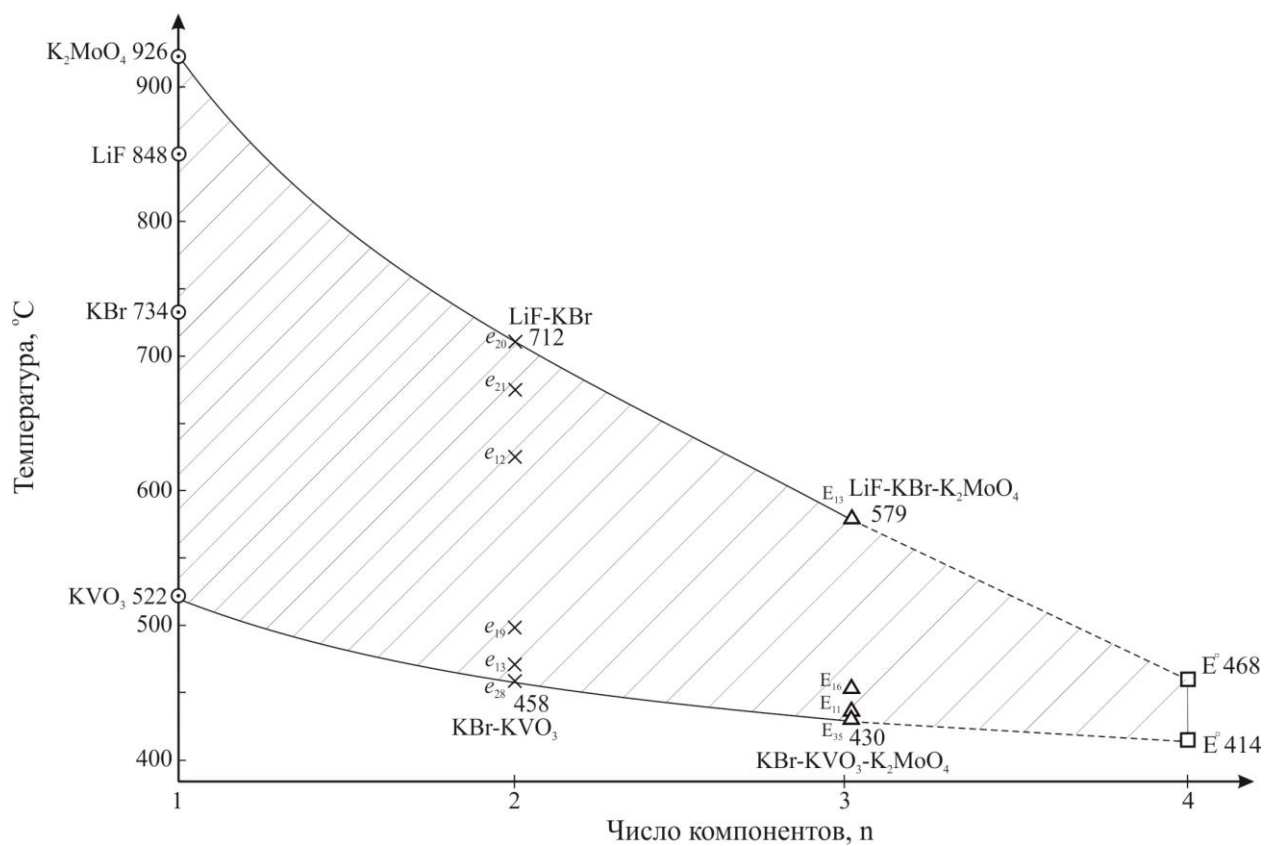


Рисунок 2.15 - Диапазон расчетной температуры эвтектики стабильного тетраэдра $\text{LiF-KBr-KVO}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4$

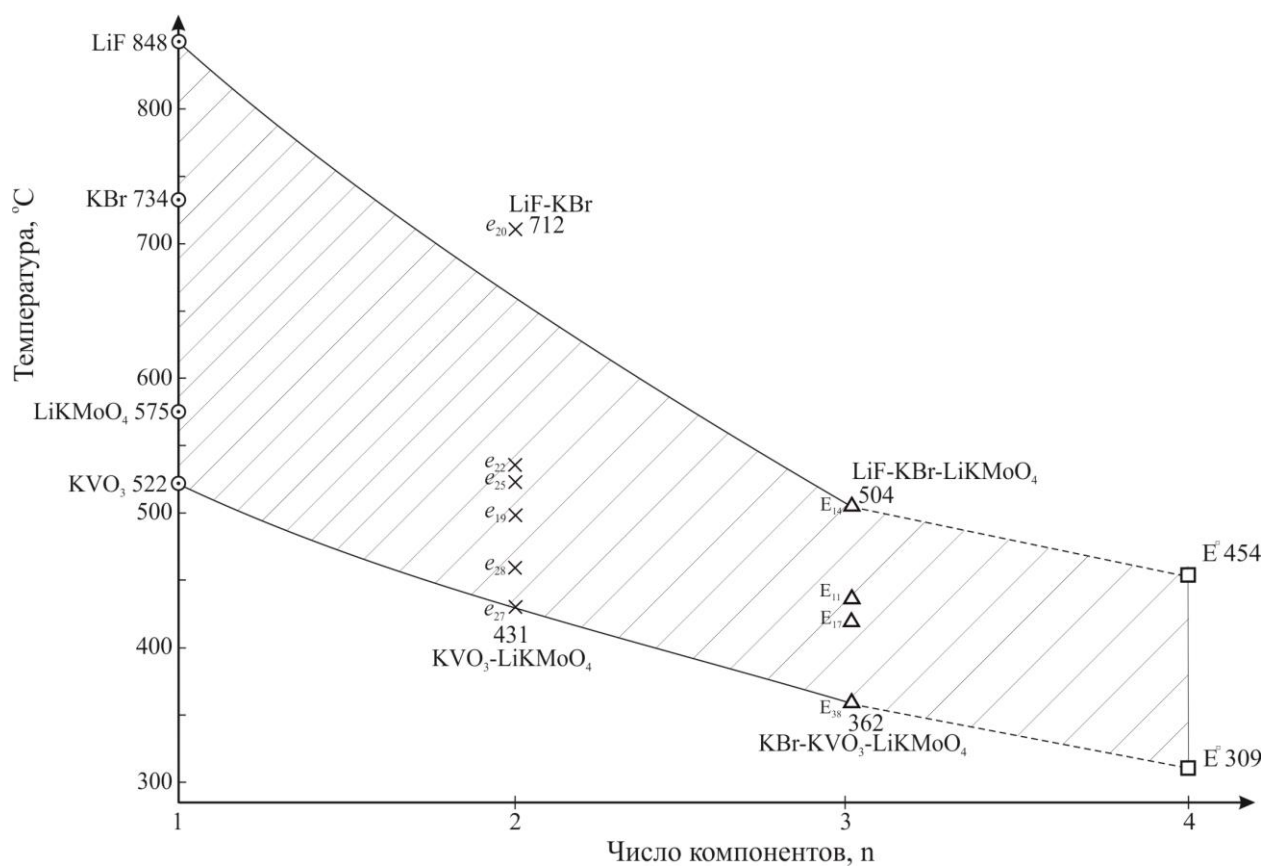


Рисунок 2.16 - Диапазон расчетной температуры эвтектики стабильного тетраэдра $\text{LiF-KBr-KVO}_3\text{-LiKMoO}_4$

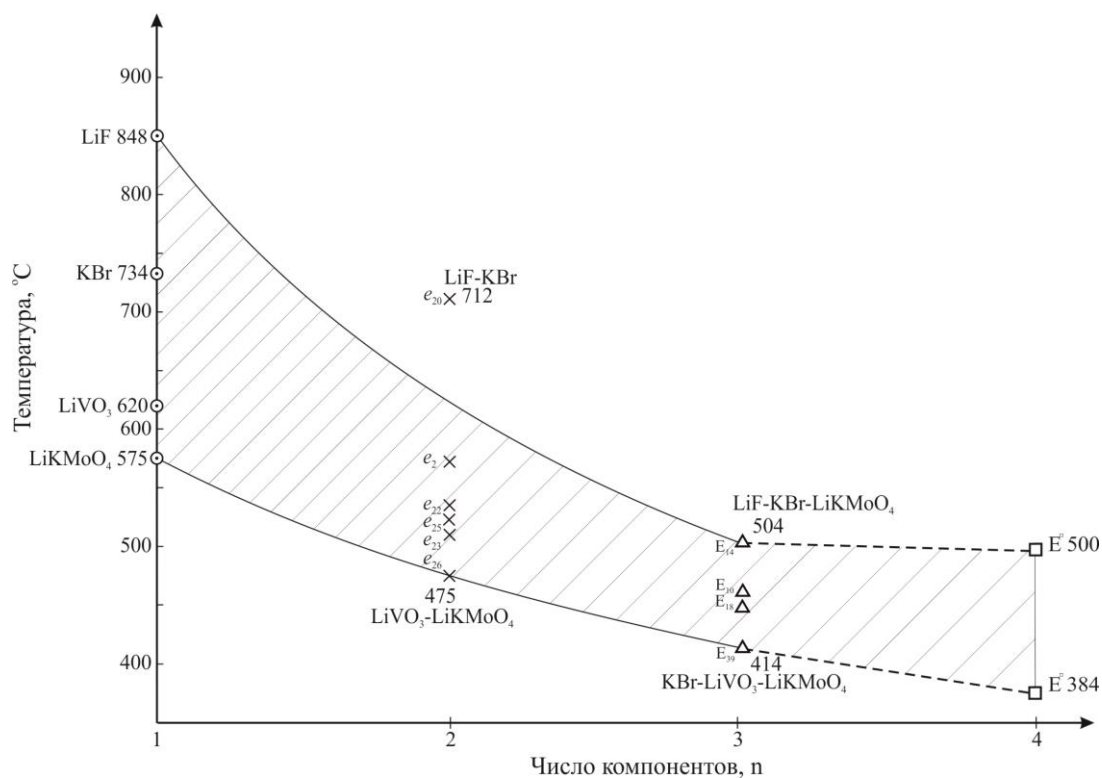


Рисунок 2.17 - Диапазон расчетной температуры эвтектики стабильного тетраэдра $\text{LiF-LiVO}_3\text{-KBr-LiKMoO}_4$

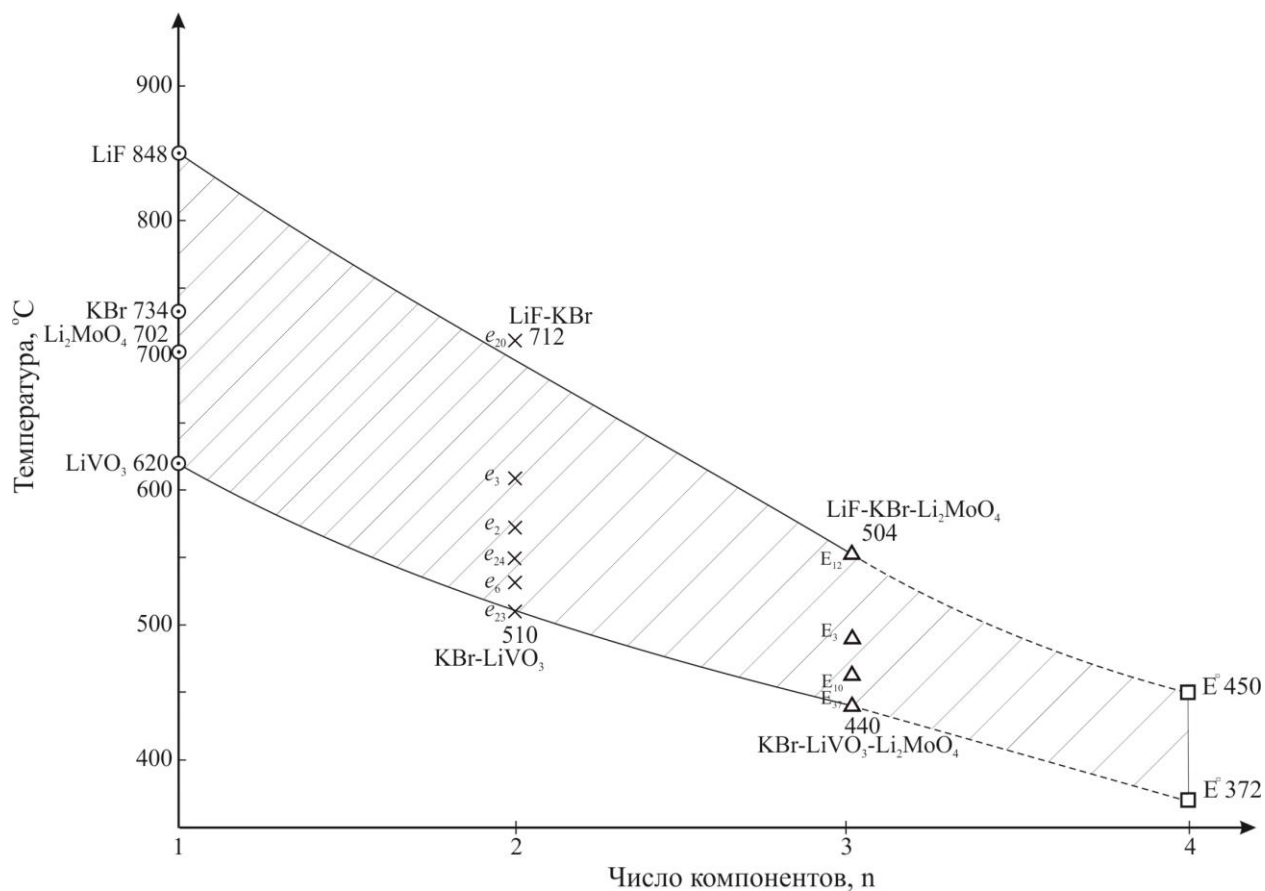


Рисунок 2.18 - Диапазон расчетной температуры эвтектики стабильного тетраэдра $\text{LiF-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KBr}$

2.6. Прогноз температур плавления эвтектик по данным систем ограничения в четырехкомпонентной взаимной системе



Границы прогноза представлены на рисунке 2.19. Помимо информации, взятой из литературного обзора, на рисунок нанесены данные полученные в данной работе (главы 3.2, 3.3) Верхнюю и нижнюю границы можно описать следующими степенными зависимостями, соответственно:

$$(t_e^{-1})_B = 0.00059 + 0.00048 \cdot n \quad (2.5)$$

$$(t_e^{-1})_H = 0.00309 + \frac{0.00107}{n^2} \quad (2.6)$$

где $(t_e)_B$, $(t_e)_H$ – температуры плавления тугоплавких и низкоплавких эвтектик, соответственно; n – количество компонентов в составе.

Величина искомого диапазона температур для эвтектик, состоящих из четырех компонентов, равна 320–398°C.

2.7. Прогноз температур плавления эвтектик систем ограничения в пятикомпонентной взаимной системе $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, VO}_3, \text{MoO}_4$

С помощью пакетов программ Table Curve 2D также возможно спрогнозировать диапазон температур для стабильных тетраэдров и пентатопов, зная только значения эвтектик в двух и трехкомпонентных системах. На рисунке 2.20 нанесены известные значения по температурам плавления индивидуальных компонентов, двойных и тройных эвтектических композиций, входящих в остов исследуемого объекта. Верхнюю и нижнюю границы можно описать следующими уравнениями кривых, соответственно:

$$(t_e^{0,5})_B = 30,4784 - 5,7201 \cdot \ln n \quad (2.7)$$

$$(t_e^{0,5})_H = 17,0717 - \frac{5,7521}{n^2}, \quad (2.8)$$

Величина прогнозируемого диапазона температур для эвтектик, состоящих из четырех компонентов составляет 280–509°C, а для пяти 279–454°C.

На рисунке 2.21 показаны значения температур плавления полученные из обзора литературы и в ходе исследования (разделы 3.2, 3.3) индивидуальных компонентов двойных, тройных и четырехкомпонентных эвтектических систем. Верхнюю и нижнюю границы можно описать следующими уравнениями кривых, соответственно:

$$(t_e^{-1})_B = 0,00107 + 0,00033 \cdot n^{0,5} \cdot \ln n \quad (2.9)$$

$$(t_e^{-1})_H = 0,0033 - \frac{0,00138}{n^2}, \quad (2.10)$$

Величина диапазона температур плавления для эвтектик, состоящих из пяти компонентов, системы Li, K || F, Br, VO₃, MoO₄ составляет: 301 – 427°C.

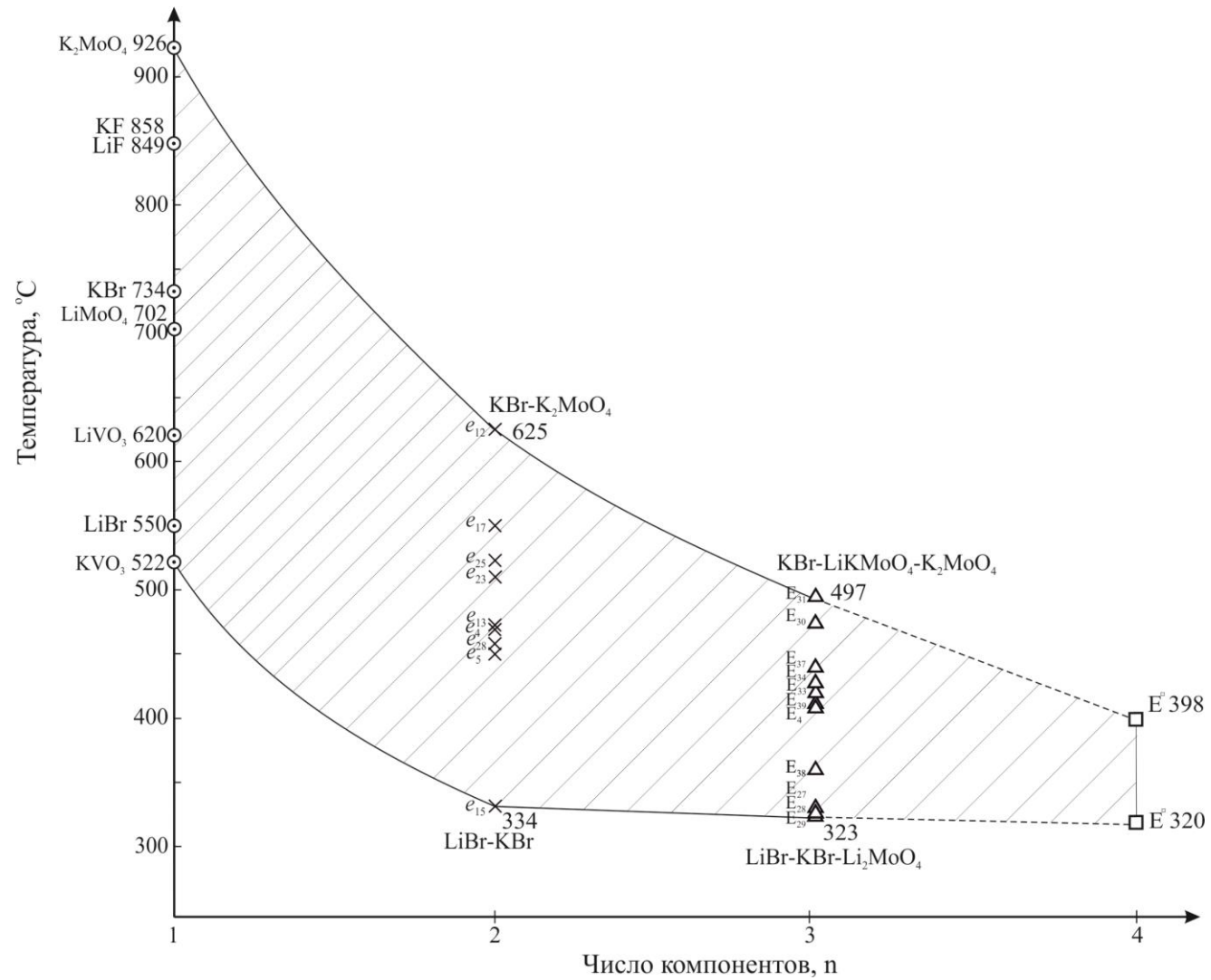


Рисунок 2.19 - Диапазон температур четырёхкомпонентных эвтектик, входящих в систему Li, K || Br, VO₃, MoO₄

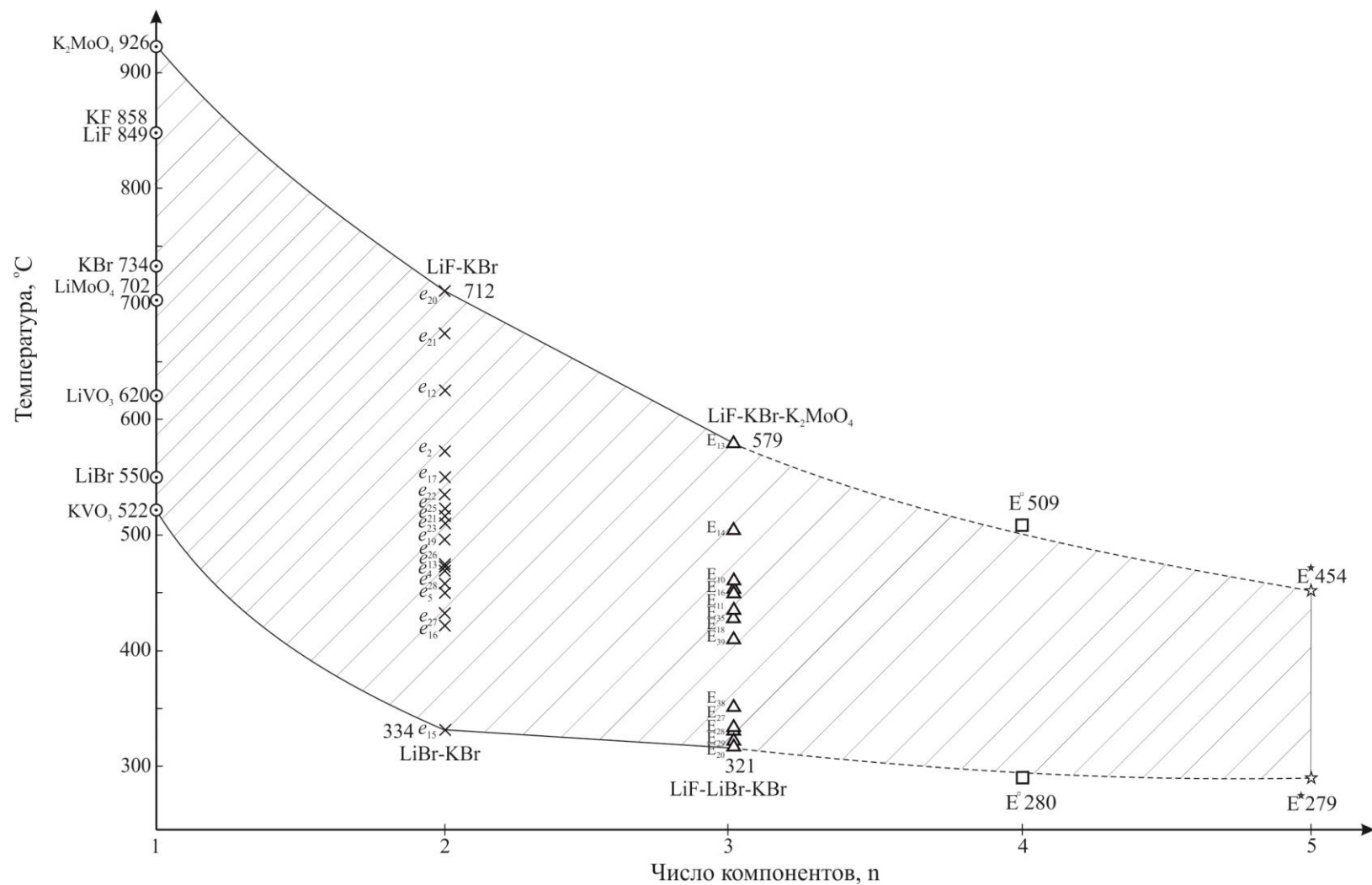


Рисунок 2.20 - Диапазон температур четырех- и пятикомпонентных эвтектик, входящих в систему $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, VO}_3, \text{MoO}_4$

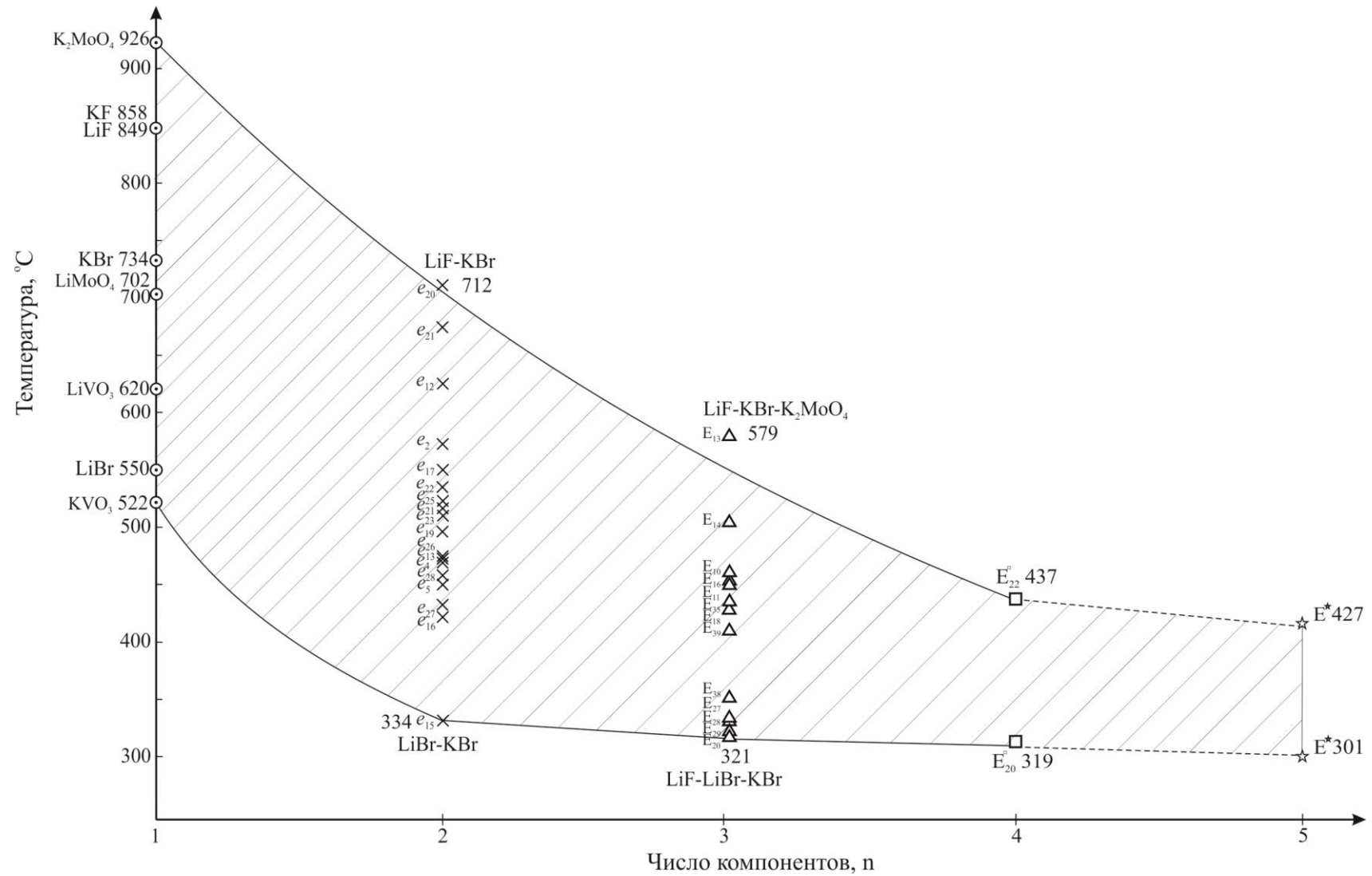


Рисунок 2.21 - Диапазон температур пятикомпонентных эвтектик, входящих в систему $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, VO}_3, \text{MoO}_4$

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Инструментальное обеспечение исследований

3.1.1. Дифференциальный термический анализ

Используя метод ДТА [77-79] и ПТГМ [57] можно экспериментально исследовать серии проб на установке ДТА с верхним подводом термопар (рис. 3.1). Конструкция установки включает в себя: печь шахтного типа 2, в которой ЛАТР 1 является источником нагрева спирали 3. Внутри печи находятся два платиновых микротигля: один с эталоном 5 (свежепрокаленный Al_2O_3 квалификации "чда"), другой – с исследуемой композицией 4. Термические и аналитические исследования проводили в платиновых микротиглях изготовленных по ГОСТ 13498-2010 (изделия № 108-1, № 108-2, № 108-3). Рабочий спай платина–платинородиевой термопары 6 (ГОСТ 10821-2007) помещался в каждый тигель сверху так, чтобы она оказывалась визуально в середине тигля. Свободные спаи термостатируются при 0°C в сосуде Дьюара 7 с помещенным туда льдом. Создающийся электрический импульс от термической пары поступает в виде аналогового сигнала в аналого-цифровой преобразователь (АЦП) 8, где трансформируется в цифровой сигнал и далее поступает на интерфейс DSC Tool 2.0 9. На ПК данные фиксируются в виде кривых: температурных и дифференциальных [124]. Нагрев и охлаждение пробы осуществляли со скоростью 10...15°C/мин. При экспериментальном исследовании образцов взвешивали и прописывали не менее трех кривых охлаждения и нагрева исследуемого состава и оксида алюминия.

Калибровку термической пары проводили по температурам плавления чистых веществ с известными термодинамическими функциями их фазовых переходов (в данном случае температур плавления) (таблица 3.1) [77, 125]. Построение диаграмм состояния осуществлялось в компьютерной среде

Corel Corporation CD X8, расчеты производились в МО Excel 2007. Точность измерения температур составляла $\pm 3,0^{\circ}\text{C}$, точность взвешивания навесок $\pm 0,0001$ г на электронных весах Shimadzu AUX 220. Составы всех смесей, приведенные в настоящей работе, – % мол., температура – $^{\circ}\text{C}$.

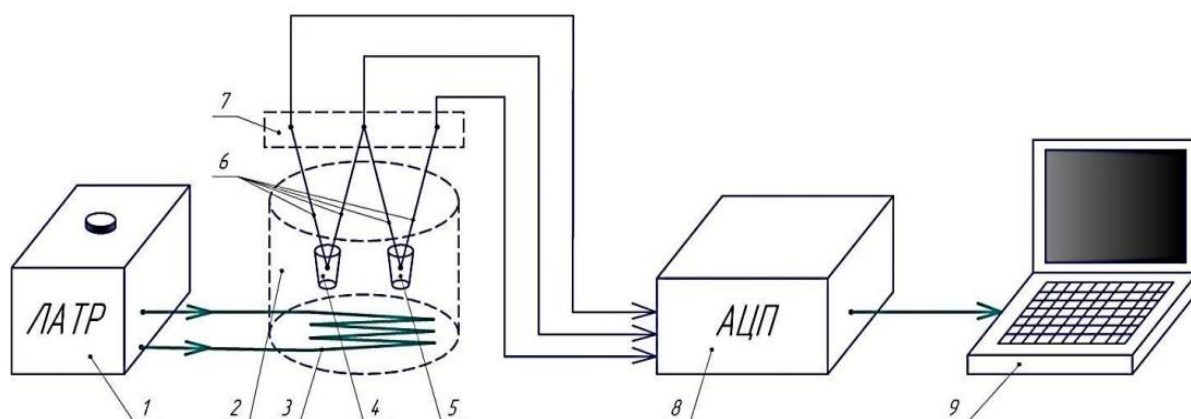


Рисунок. 3.1 - Принципиальная схема установки ДТА с верхним подводом термопар и с выводом данных на компьютер: 1 – лабораторный автотрансформатор (ЛАТР), 2 – блок нагрева (печи шахтного типа), 3 – спираль нагрева, 4 – тигель с образцом, 5 – тигель с эталоном, 6 – комбинированная термопара; 7 – холодный спай термопар (сосуд Дьюара с тающим льдом), 8 – аналого-цифровой преобразователь (АЦП) – интерфейс ДТА, 9 – компьютер с установленной программой DSC Tool 2.0

Таблица 3.1 - Реперные вещества для калибровки установки ДТА [77, 120]

№	Вещество	Фазовый переход	Температура, $^{\circ}\text{C}$
1	KNO_3	полиморфное превращение	128.9
2	LiNO_3	плавление	253
3	NaNO_3	плавление	306.5
4	KNO_3	плавление	334.5
5	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	плавление	397
6	CsCl	полиморфное превращение	470
7	K_2SO_4	полиморфное превращение	584
8	LiCl	плавление	610
9	CsCl	плавление	645
10	RbCl	плавление	723
11	KCl	плавление	771
12	NaCl	плавление	801
13	Na_2SO_4	плавление	884
14	BaCl_2	плавление	961
15	NaF	плавление	996
16	K_2SO_4	плавление	1069

3.1.2. Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ [81, 126, 127] проб осуществлен на дифрактометрах ARLX'TRA и ДРОН-3.0. Использовалось излучение $\text{CuK}\alpha$, монохроматизация осуществлялась с использованием β -никелевого фильтра ($I=15 \text{ mA}$, $U=30 \text{ kV}$). Дифрактограммы получали при следующих настройках: скорость регистрации 1 град/мин., пределы измерения – $2 \cdot 10^3$ имп/сек, постоянная времени – 2.

Пробы готовили ниже температур конечного затвердевания расплавов на $10\text{--}20^\circ\text{C}$ в течение 4 часов, помещали их в платиновые тигли, закаляли во льду с водой, перетирали в фарфоровой ступке и помещали в стеклянные бюксы. Идентификацию максимумов проводили по межплоскостным расстояниям d (нм) и относительным интенсивностям J/J_0 (%) рефлексов с использованием картотеки ASTM и программы XRAYAN™ 1.80.

3.1.3. Определение энтальпий фазовых превращений

Калькуляцию удельных энтальпий плавления, полученных эвтектических составов проводили по выражению [81, 128]:

$$\Delta H_1 = \Delta H_0 \cdot \frac{T_1}{T_0} \cdot \frac{S_1}{S_0}, \text{ кДж/кг}, \quad (3.1)$$

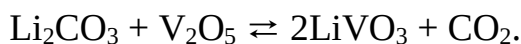
где S_1 и S_0 – площади термоэффектов, эвтектического состава и реперного вещества соответственно; ΔH_1 , ΔH_0 – удельная энтальпия реперного вещества, близкого по температуре фазового перехода к исследуемому составу и удельная энтальпия фазового перехода исследуемого состава, кДж/кг; T_1 и T_0 – температуры плавления эвтектического состава и реперного вещества.

Точность определения удельных энтальпий плавления составляет $\pm 5 \%$

3.1.4. Исходные вещества

Применяемые в эксперименте химические вещества имели следующие квалификации: "хч" (LiBr, Li₂CO₃, V₂O₅, K₂MoO₄), "чда" (LiF, Li₂MoO₄, KBr, KF) и "ч" (KVO₃).

Триоксованадат лития получали по реакции:



Условия для синтеза соблюдали исходя из данных [129]. Температуру полученного соединения определяли по системе Li₂O–V₂O₅ и по ДТА нагревания стехиометрической смеси гомогенизированных порошков Li₂CO₃ и V₂O₅. Квалификации используемых для анализа реактивов приведены в таблице 3.2.

Предварительно был проведен рентгенофазовый анализ солей, используемых в данной работе. При работе с гигроскопичными солями использовались сухие нагретые бюксы.

Таблица 3.2. - Квалификации используемых для анализа реактивов

Исходный реактив	ТУ/ГОСТ	Квалификация	Содержание основного вещества, %	
			по ГОСТу	по квалификации
LiF	ТУ 6-09-3529-84	чда	99,0	не менее 99,0
LiBr	ТУ 24.1-05444552-042-2004	хч	99,0	более 99,0
Li ₂ CO ₃	ТУ 95.1951-89	хч	99,04	не менее 99,04
V ₂ O ₅	ТУ 6-09-02-466-88	хч	99,0	не менее 99,0
KF	ГОСТ 20848-75	чда	99,0	не менее 99,0
KBr	ГОСТ 4160-74	ч	98,5	98,0 и выше
KVO ₃	ТУ 6-09-02-193-85	ч	98,5	98,0 и выше
K ₂ MoO ₄	ТУ 6-09-01-428-77	ч	98,0	не менее 98,0
Li ₂ MoO ₄	СТП ТУ КОМП 2-746-16	чда	99,0	не менее 99,0

3.2. Двухкомпонентные системы

Системы, которые состоят из двух компонентов, входящие в пятикомпонентную взаимную систему $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, VO}_3, \text{MoO}_4$, проработаны ранее разными учеными [61, 92–98]. Сплавы исследованы ДТА или визуально-политермическим методом. В ходе эксперимента установлено, что лишь в одной системе KBr–KVO_3 наблюдалось сильное расхождение с исходными данными [93]. Поэтому система была изучена повторно методом ДТА (рисунок 3.2).

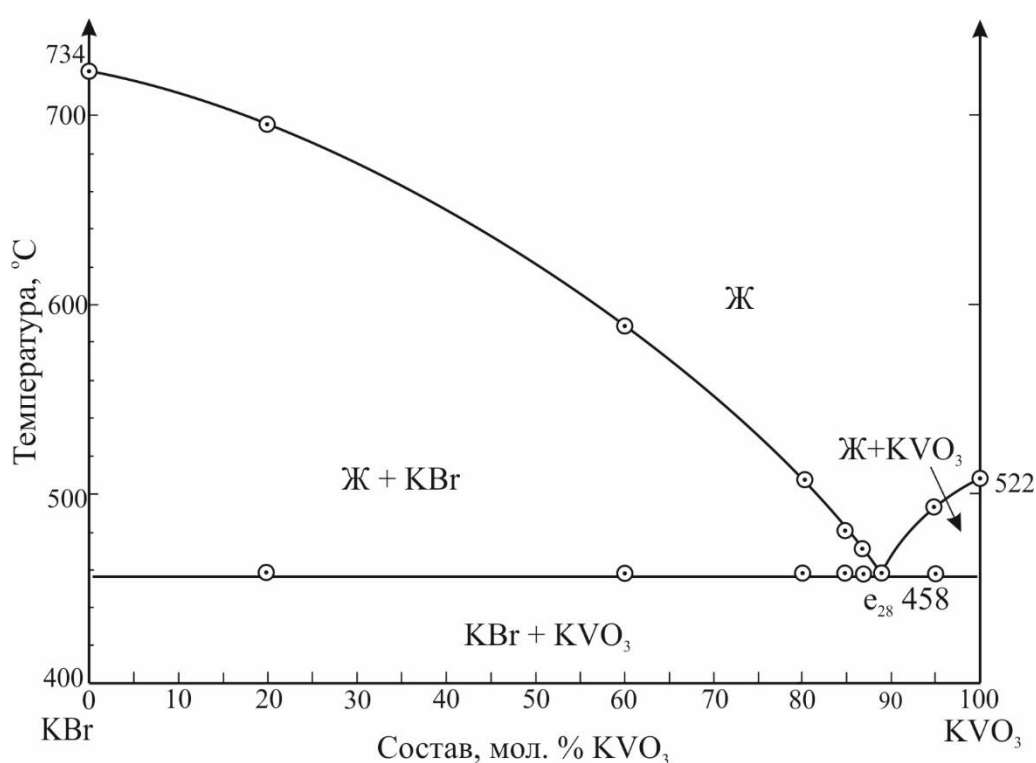


Рисунок 3.2 - Двухкомпонентная система KBr–KVO_3

3.3. Трехкомпонентные системы

Система $\text{K} \parallel \text{Br, VO}_3, \text{MoO}_4$ исследована впервые в данной работе [130]. Изображение диаграммы составов комплекса на треугольник составов системы $\text{KBr–KVO}_3\text{–K}_2\text{MoO}_4$ представлено на рисунке 3.3. Все двухкомпонентные системы, являющиеся элементами ограничения, исследованы в работах [61, 99] и проверены.

Для нахождения тройной эвтектики и точек на моновариантных кривых, отвечающих полиморфным переходам K_2MoO_4 (δ/γ , γ/β) трехкомпонентной системы $KBr-KVO_3-K_2MoO_4$ в соответствии с правилами проекционно-термографического метода (ПТГМ) [57] выбраны политермические разрезы А [KBr – 40 %; K_2MoO_4 – 60 %] – В [KBr – 40 %; KVO_3 – 39 %; K_2MoO_4 – 21 %] (рисунок 3.3) и С [KBr – 65 %; K_2MoO_4 – 35 %] – D [KVO_3 – 65 %; K_2MoO_4 – 35 %] (рисунок 3.3).

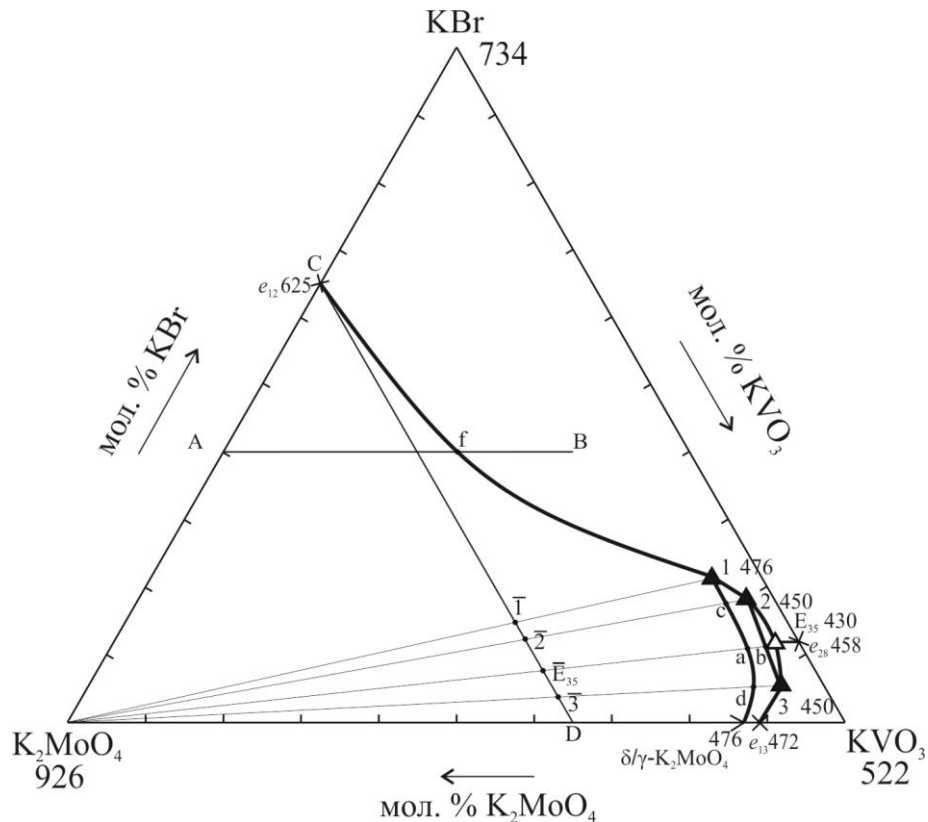


Рисунок 3.3 - Диаграмма составов системы $KBr-KVO_3-K_2MoO_4$ и расположение политермических разрезов AB и CD

Экспериментальное исследование разреза AB позволило определить состав сплава точки f (KBr – 40 %; KVO_3 – 40 %; K_2MoO_4 – 30 %) на моновариантной кривой (рисунок 3.4 точка f).

Изучением разреза CD были определены направления $\bar{E}$, $\bar{1}(\delta/\gamma)$, $\bar{2}(\gamma/\beta)$ и $\bar{3}(\gamma/\beta)$ на тройную эвтектику E_{35} и составы 1, 2, 3, отвечающие полиморфным переходам K_2MoO_4 . Также были установлены температуры плавления

составов сплавов, принадлежащих точкам E_{35} , 1, 2, 3. Далее исследованием разрезов, выходящих из полюса кристаллизации-вершины K_2MoO_4 , проходящих через проекции направления $\bar{E}$, $\bar{1}$, $\bar{2}$ и $\bar{3}$ на разрезе CD (рисунок 3.3). Были определены составы сплавов, отвечающих тройной эвтектике E_{35} и точкам 1, 2, 3. Эвтектике отвечает состав (мол. %): KBr –12,8%; KVO_3 –84,7%; K_2MoO_4 –2,5%; температура плавления $430^\circ C$, а также выявлены три состава, отвечающие полиморфным переходам K_2MoO_4 : 1(δ/γ) – KBr –21,7%; KVO_3 –72,3%; K_2MoO_4 –6%; температура плавления $476^\circ C$; 2(γ/β) – KBr –19%; KVO_3 –78%; K_2MoO_4 –3%; температура плавления $450^\circ C$; 3(γ/β) – KBr –6%; KVO_3 –89%; K_2MoO_4 –5%; температура плавления $450^\circ C$.

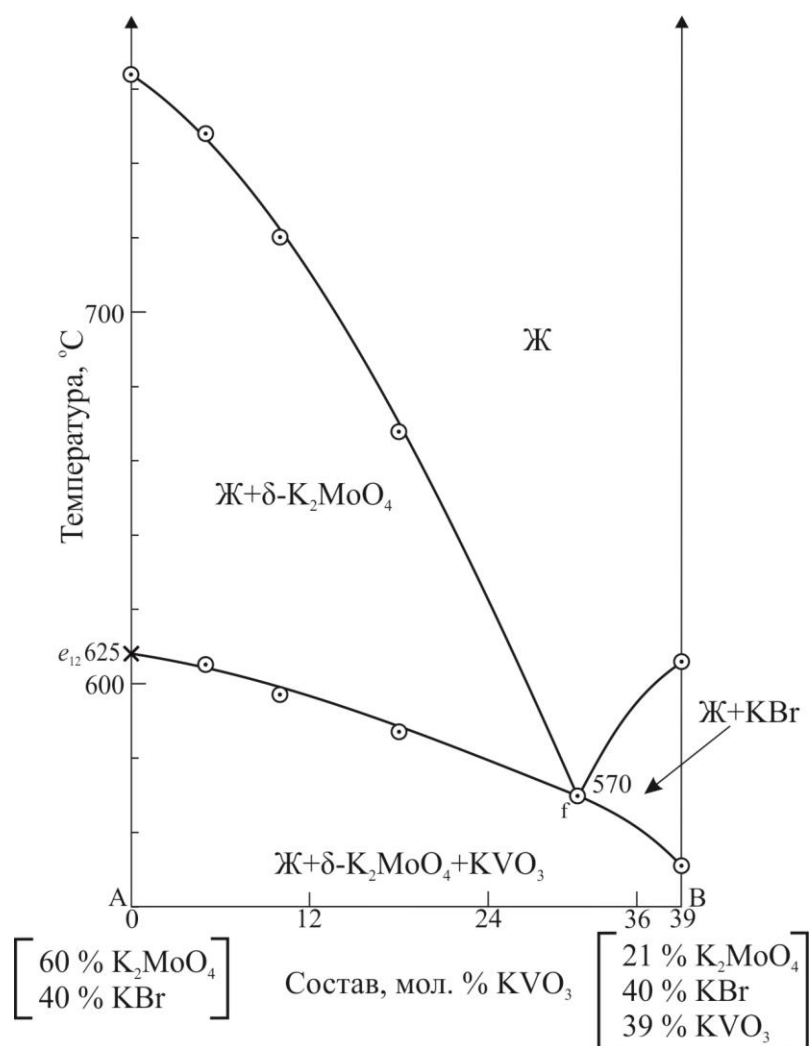


Рисунок 3.4 - Т-х-диаграмма разреза АВ системы KBr – KVO_3 – K_2MoO_4

Проекция фазового комплекса на треугольник составов показана на рисунке 3.3. Максимальное поле кристаллизации принадлежит фазе $(\delta+\gamma+\beta)$ - K_2MoO_4 , минимальное - KVO_3 . В системе отмечаются следующие фазовые равновесия: дивариантное - $\text{ж} \rightleftharpoons \delta\text{-K}_2\text{MoO}_4$ (поле $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{e}_{12}\text{d}$), $\text{ж} \rightleftharpoons \gamma\text{-K}_2\text{MoO}_4$ (поле d123e_{13}), $\text{ж} \rightleftharpoons \beta\text{-K}_2\text{MoO}_4$ (поле $2\text{E}_{35}\text{3}$), $\text{ж} \rightleftharpoons \text{KBr}$ (поле $\text{e}_{12}\text{KBr}\text{e}_{28}\text{21}$), $\text{ж} \rightleftharpoons \text{KVO}_3$ (поле $\text{e}_{28}\text{E}_{35}\text{23e}_{13}\text{KVO}_3$); моновариантные - $\text{ж} \rightleftharpoons \delta\text{-K}_2\text{MoO}_4 + \text{KBr}$ (кривая $\text{e}_{12}\text{1}$), $\text{ж} \rightleftharpoons \gamma\text{-K}_2\text{MoO}_4 + \text{KBr}$ (кривая 12), $\text{ж} \rightleftharpoons \beta\text{-K}_2\text{MoO}_4 + \text{KBr}$ (кривая 2E_{35}), $\text{ж} \rightleftharpoons \text{KBr} + \text{KVO}_3$ (кривая $\text{e}_{28}\text{E}_{35}$), $\text{ж} \rightleftharpoons \beta\text{-K}_2\text{MoO}_4 + \text{KVO}_3$ (кривая $\text{E}_{35}\text{3}$), $\text{ж} \rightleftharpoons \delta\text{-K}_2\text{MoO}_4 + \text{KVO}_3$ (кривая 3e_{13}); невариантное - $\text{ж} \rightleftharpoons \beta\text{-K}_2\text{MoO}_4 + \text{KBr} + \text{KVO}_3$. Удельная теплота фазового превращения эвтектического состава по окончании пяти независимых друг от друга измерений составила 35 кДж/кг.

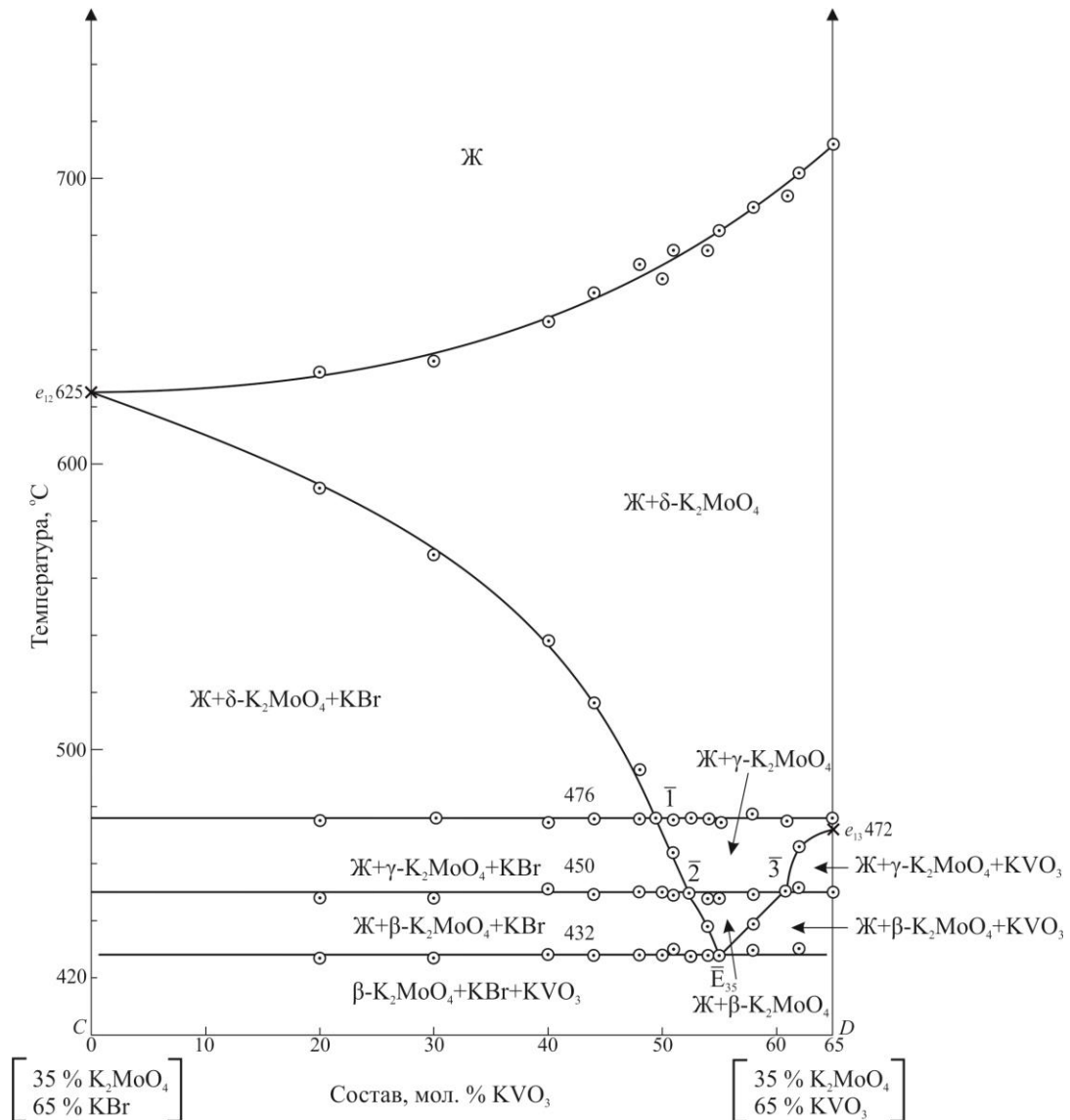


Рисунок 3.5 - Т-х-диаграмма разреза CD системы $\text{KBr-KVO}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4$

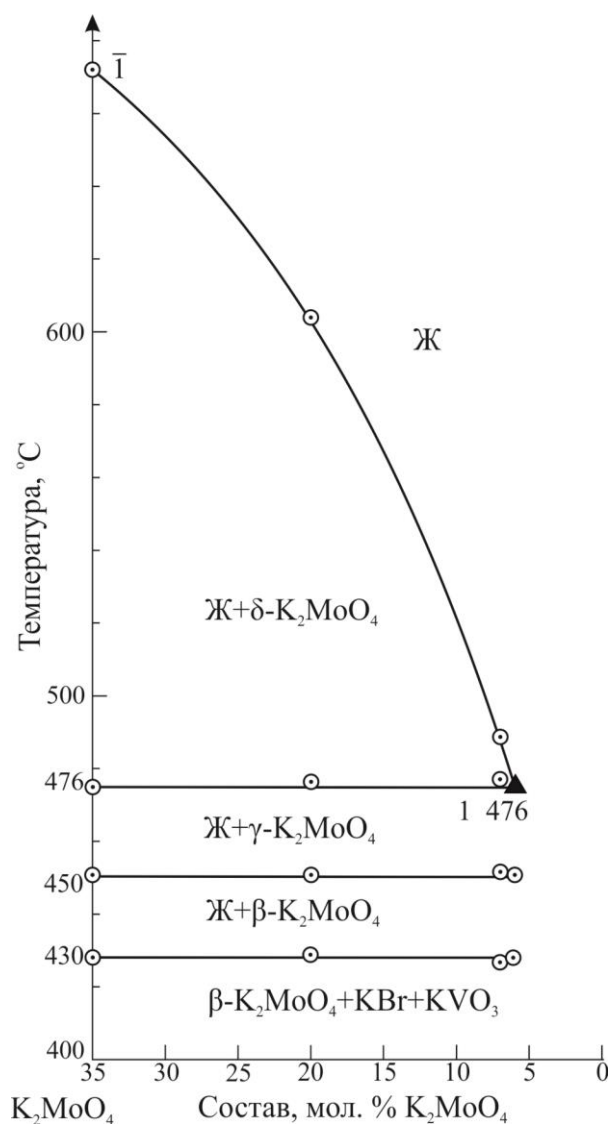


Рисунок 3.6 - Т-х-диаграмма разреза $K_2MoO_4 \rightarrow \bar{1} \rightarrow 1$ системы $KBr-KVO_3-K_2MoO_4$

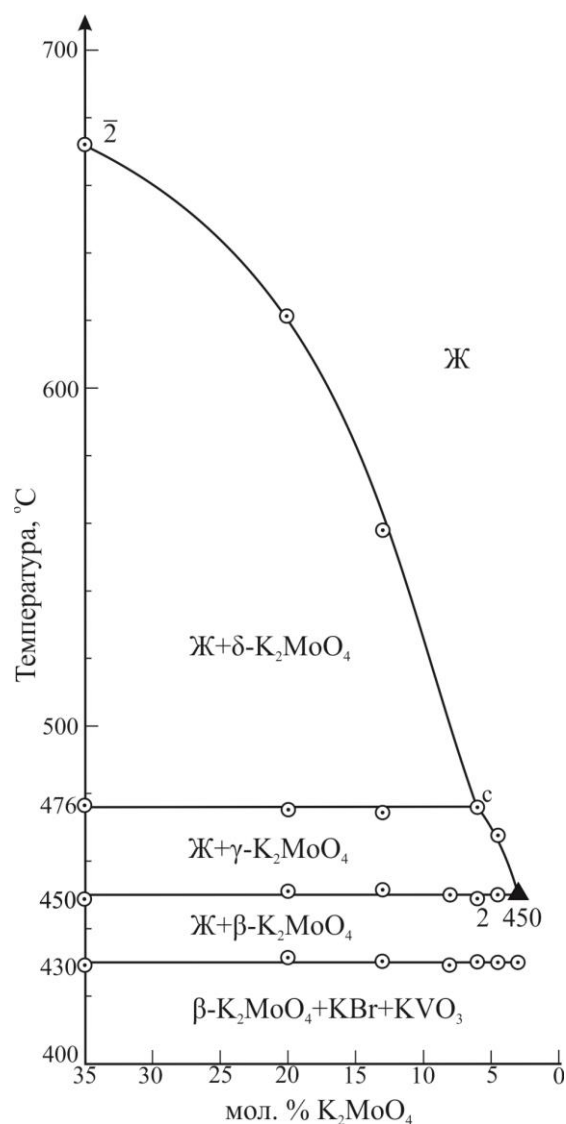


Рисунок 3.7 - Т-х-диаграмма разреза $K_2MoO_4 \rightarrow \bar{2} \rightarrow 2$ системы $KBr-KVO_3-K_2MoO_4$

Таблица 3.3 - Характеристики невариантных точек трехкомпонентной системы $KBr-KVO_3-K_2MoO_4$

Обозначение (характер точки)	Содержание компонентов, мол. %			Температура плавления, °C
	1	2	3	
Е ₃₅ (эвтектика)	12.8	84.7	2.5	430
1 (δ/γ) (полиморфный переход δ/γ- K_2MoO_4)	21.7	72.3	6	476
2 (γ/β) (полиморфный переход γ/β- K_2MoO_4)	19	78	3	450
3 (γ/β) (полиморфный переход γ/β- K_2MoO_4)	6	89	5	450

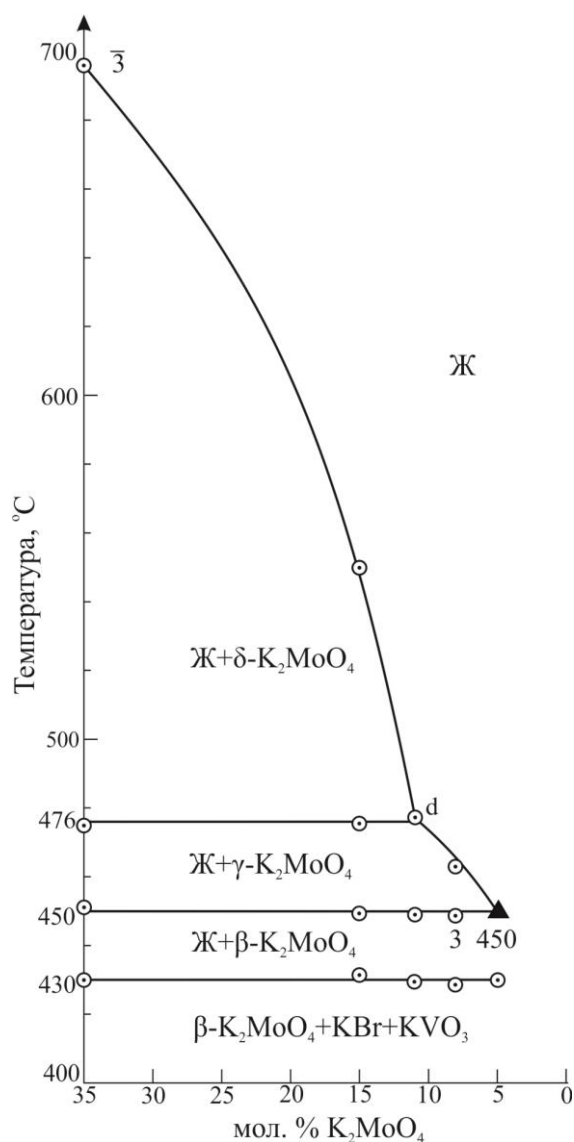


Рисунок 3.8 - Т-х-диаграмма разреза
 $K_2MoO_4 \rightarrow \bar{3} \rightarrow 3$ системы
 $KBr-KVO_3-K_2MoO_4$

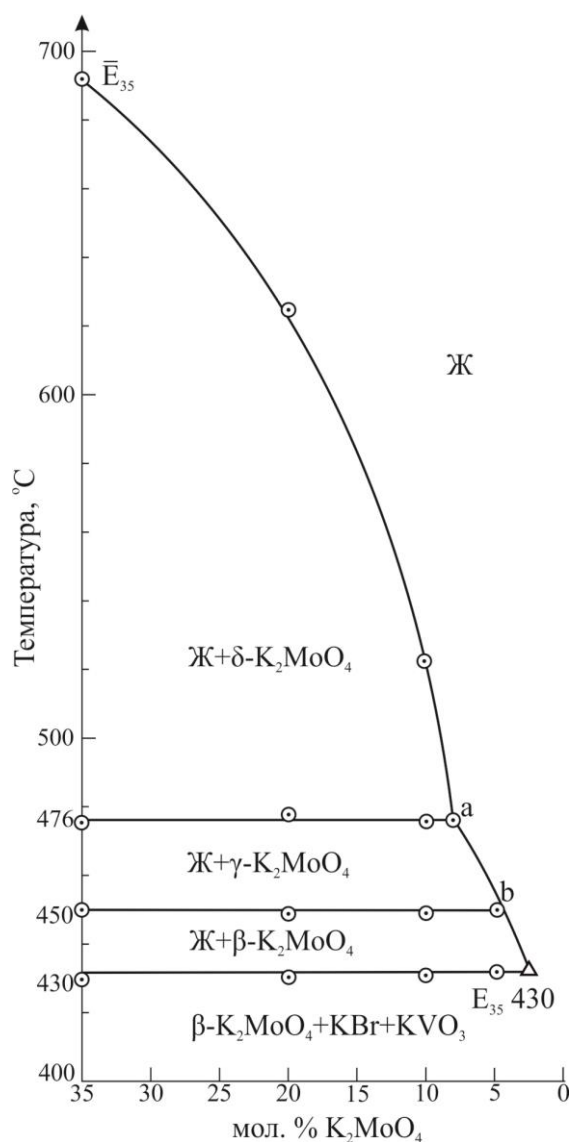


Рисунок 3.9 - Т-х-диаграмма разреза
 $K_2MoO_4 \rightarrow \bar{E}_{35} \rightarrow E_{35}$ системы
 $KBr-KVO_3-K_2MoO_4$

3.4. Четырехкомпонентная система $K \parallel F, Br, VO_3, MoO_4$

Система $K \parallel F, Br, VO_3, MoO_4$. После нанесения значений известных соединений и устойчивых диагоналей визуально заметно (рисунок 3.10), что тетраэдр четырехкомпонентной системы $K \parallel F, Br, VO_3, MoO_4$ делится на два симплекса $KF-KBr-K_2MoO_4-D_2$ (рисунок 3.11) и $KBr-KVO_3-K_2MoO_4-D_2$ (рисунок 3.12) с общим объединяющим стабильным треугольником $KBr-K_2MoO_4-D_2$.

Рисунок 3.11 – Диаграмма составов стабильного тетраэдра $\text{KF-KBr-K}_2\text{MoO}_4\text{-D}_2$

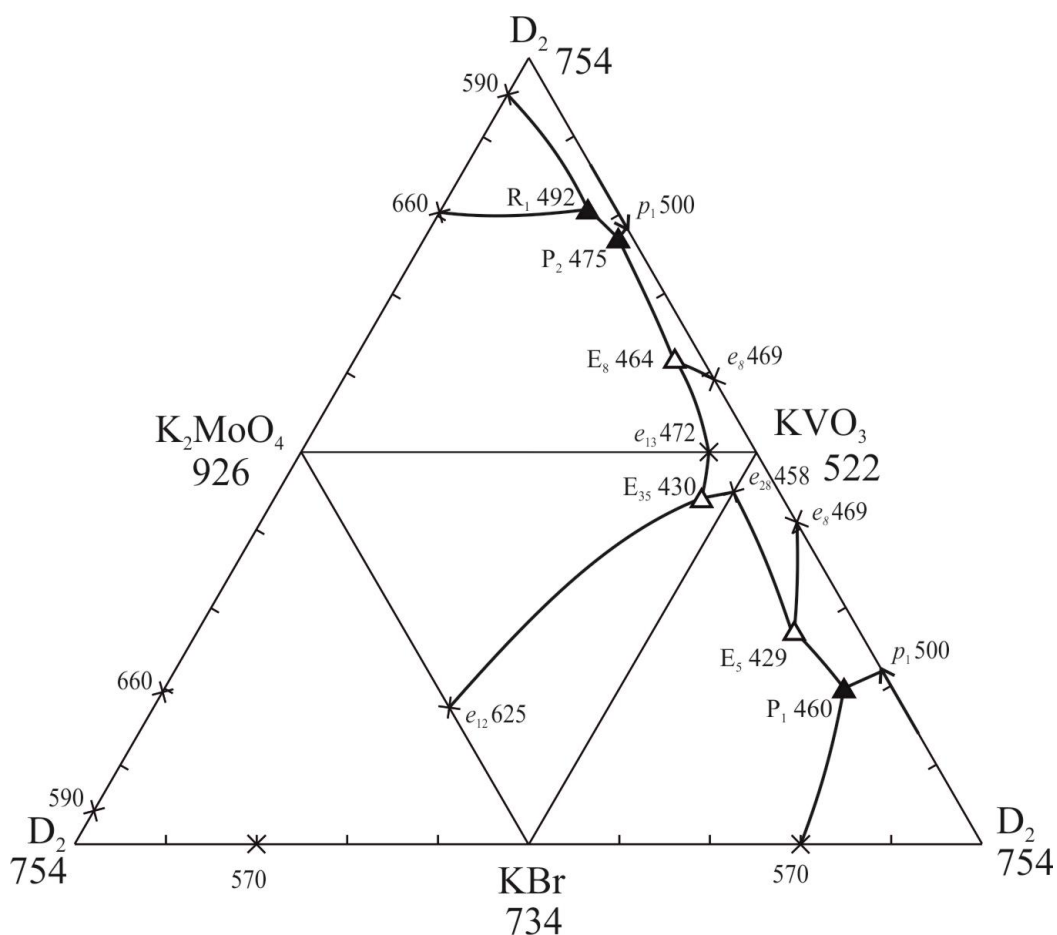


Рисунок 3.12 - Диаграмма составов стабильного тетраэдра KBr-KVO₃-K₂MoO₄-D₂

По приведенным выше рисункам, можно сказать, что для поиска неинвариантных точек системы KF-KBr-KVO₃-K₂MoO₄ правильным будет следующий ход эксперимента: сначала необходимо определить значение эвтектики в секущем треугольнике KBr-K₂MoO₄-D₂, затем изучить тетраэдр KBr-KVO₃-K₂MoO₄-D₂ эвтектика которого будет являться неинвариантной точкой всей четырехкомпонентной системы KF-KBr-KVO₃-K₂MoO₄, т.к. тетраэдр KF-KBr-K₂MoO₄-D₂ является «пустым».

Объединяющий треугольник **KBr-K₂MoO₄-K₃F₂VO₃**. Проекция на плоскую диаграмму состояния треугольника составов системы изображена на рисунке 3.13. Двухкомпонентные системы KBr-K₂MoO₄, KBr-D₂, K₂MoO₄-D₂ являющимися элементами ограничения, исследованы в работах [91–94] и проверены. Далее при описании все квазидвойные и квазитройные системы будут указываться как двойные.

Для нахождения тройной эвтектики выбран политермический разрез G [KBr – 80 %; $K_3F_2VO_3$ – 20 %] – H [KBr – 80 %; K_2MoO_4 – 20%] (рисунок 3.14). Изучение других разрезов для нахождения перетектической точки не проводилось, т.к. главной целью является нахождение эвтектики.

Изучением разреза GH было определено направление на тройную эвтектику. Далее исследованием направления, выходящего вершины KBr, проходящего через проекцию $\bar{E}_{36}$ на разрезе GH (рисунок 3.15), был определен состав, отвечающей эвтектике E: KBr–47,7%; K_2MoO_4 –17,7%; $K_3F_2VO_3$ –35,3%; температура плавления 522°C.

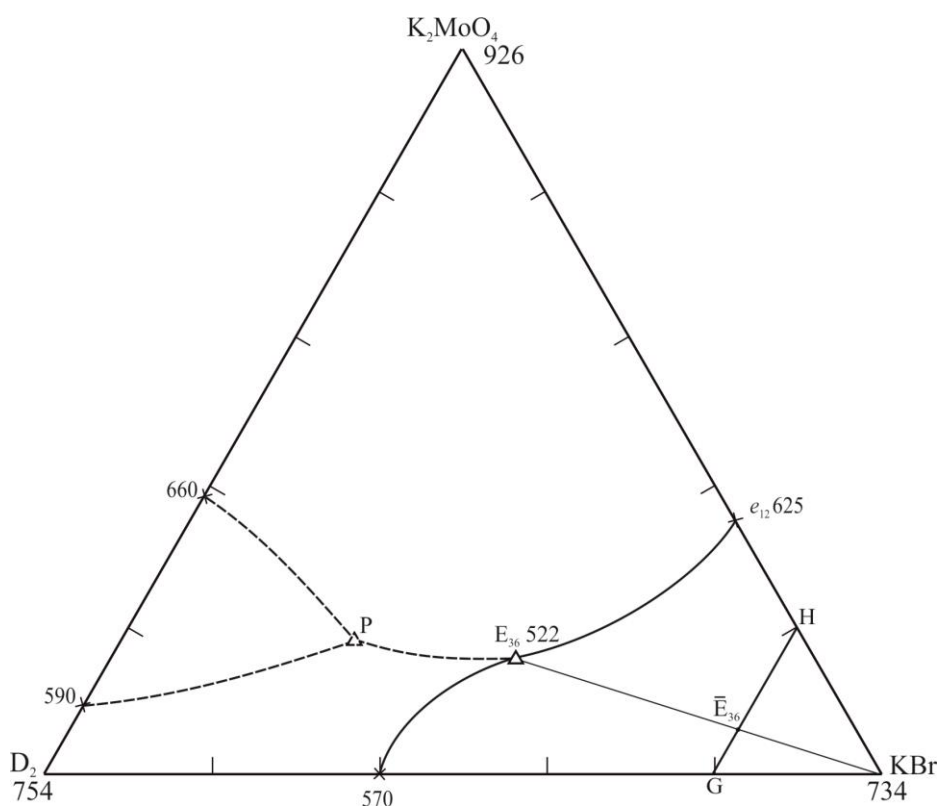


Рисунок 3.13 - Треугольник составов системы KBr– K_2MoO_4 – $K_3F_2VO_3$ и расположение политермического разреза GH

Тетраэдр **KBr– KVO_3 – K_2MoO_4 – $K_3F_2VO_3$** . Информация по двух и трехкомпонентным системам нанесена на диаграмму составов элементов тетраэдра KBr– KVO_3 – K_2MoO_4 – $K_3F_2VO_3$ (рисунок 3.16). Как видно из рисунка, двойные и трехкомпонентные системы характеризуются эвтектическим типом плавления. Можно спрогнозировать эвтектический характер плавления четырехкомпонентной системы.

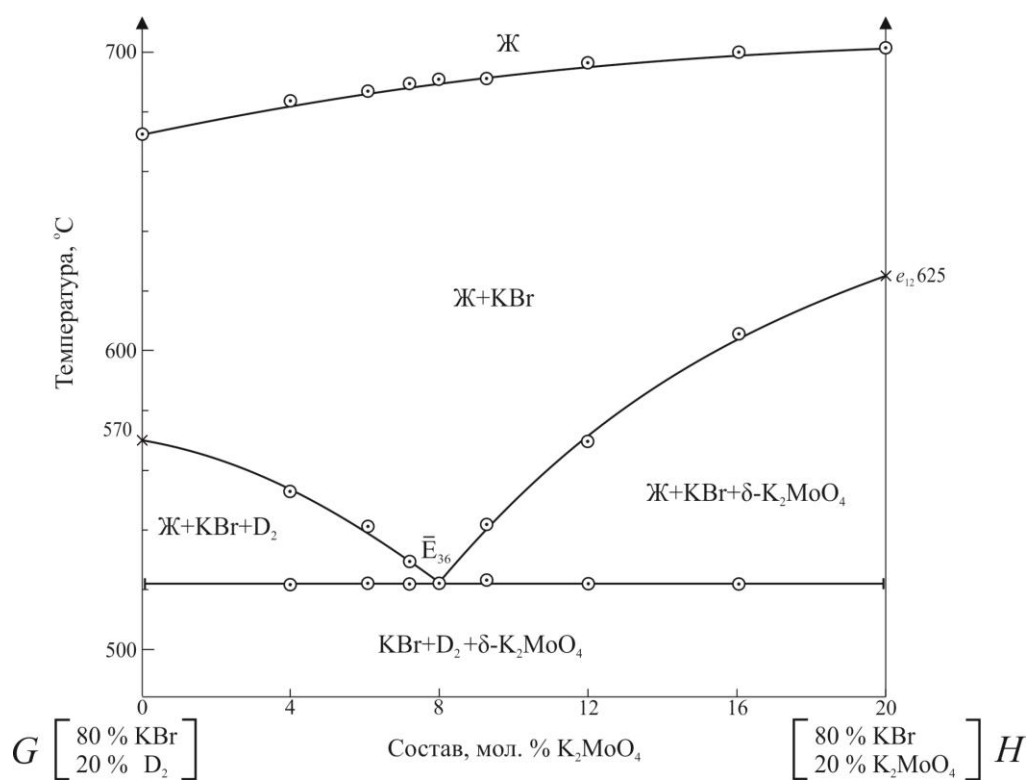


Рисунок 3.14 - Т-х-диаграмма разреза GH системы KBr–K₂MoO₄–K₃F₂VO₃

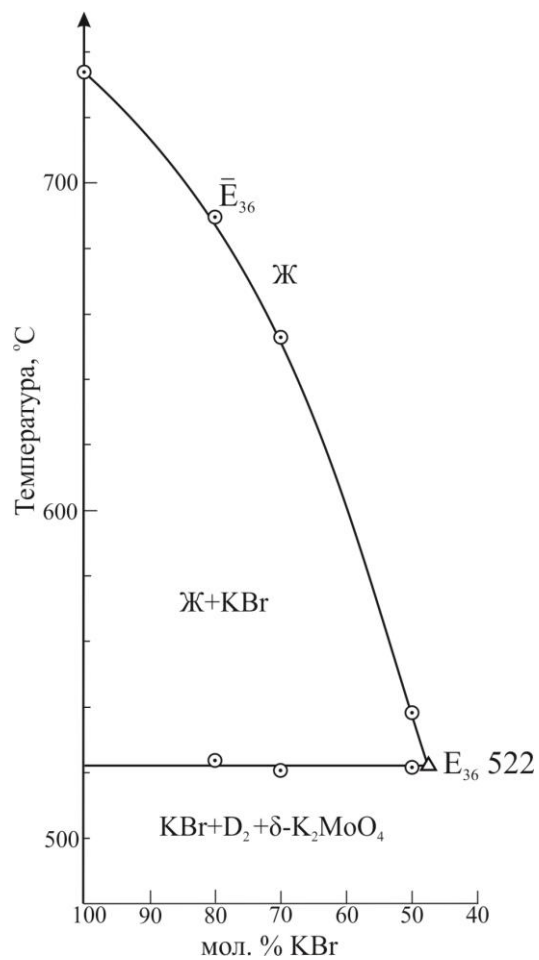


Рисунок 3.15 - Диаграмма состояния политерического разреза $KBr \rightarrow \bar{E}_{36} \rightarrow E_{36}$

Анализируя системы низшей мерности и положение точек неинвариантного равновесия в них, можно ожидать малую растворимость высокоплавкого фторида калия. Опираясь на это, для изучения выбран разрез $\text{KF}-E_{35}$, где E_{35} – самая низкоплавкая тройная эвтектика. Таким образом увеличивая количество фторида калия в составе низкоплавкой эвтектики системы $\text{KBr}-\text{KVO}_3-\text{K}_2\text{MoO}_4$ от 0,5 до 5,1% найдена температура плавления 425°C и состав четверной эвтектики E_{14} [□]. В ходе эксперимента было установлено, что эвтектическая кристаллизация компонентов на всех термограммах характеризовалась ровной площадкой на температурной кривой с постоянной температурой 425°C (рисунок 3.17). Состав четверной эвтектики: $\text{KF}-5,1\%$; $\text{KBr}-75,0\%$; $\text{KVO}_3-17,9\%$; $\text{K}_2\text{MoO}_4-2,0\%$.

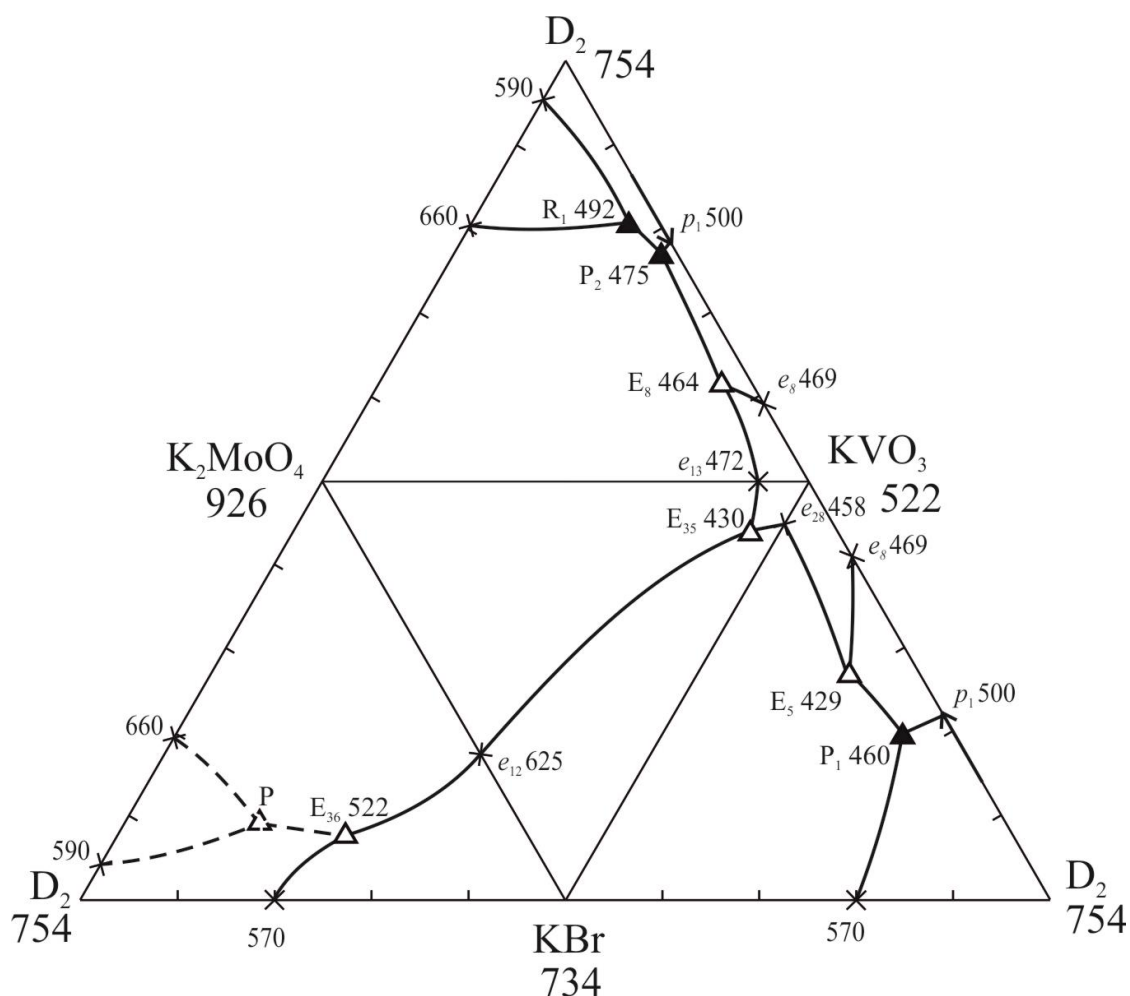


Рисунок 3.16 - Диаграмма составов тетраэдра $\text{KBr}-\text{KVO}_3-\text{K}_2\text{MoO}_4-\text{K}_3\text{F}_2\text{VO}_3$

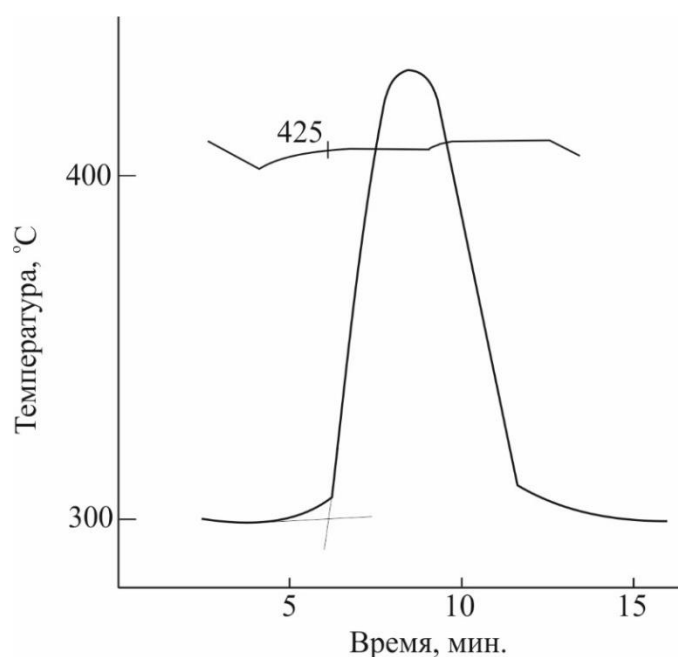


Рисунок 3.17 - Термограмма охлаждения состава, отвечающего эвтектике четырехкомпонентной системы $\text{KBr-KVO}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4\text{-K}_3\text{F}_2\text{VO}_3$

Удельная теплота фазового превращения эвтектического состава, по окончании пяти независимых друг от друга измерений составила 144 кДж/кг.

3.5. Четырехкомпонентная взаимная система $\text{Li, K} \parallel \text{Br, VO}_3, \text{MoO}_4$

Четырехкомпонентная взаимная система $\text{Li, K} \parallel \text{Br, VO}_3, \text{MoO}_4$ разбивается тремя стабильными треугольниками на четыре симплекса, все являются стабильными тетраэдрами: $\text{KBr-KVO}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4\text{-D}_1$, $\text{LiVO}_3\text{-KBr-KVO}_3\text{-D}_1$, $\text{LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KBr-D}_1$ и $\text{LiBr-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KBr}$ (рисунок 3.18). Во всех стабильных тетраэдрах прогнозируется по четыре кристаллизующиеся фазы, соответствующие солям, расположенных в вершинах тетраэдра.

Стабильный треугольник $\text{KBr-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4$ [131]. Все двухкомпонентные системы, являющиеся элементами ограничения, исследованы в следующих работах [61, 100, 101]. Эти три двухкомпонентные системы: KBr-LiVO_3 , $\text{KBr-Li}_2\text{MoO}_4$ и $\text{LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4$. По всем системам приняты данные авторов. Системы являются эвтектическими, расхождений по температурам и составам не выявлено.

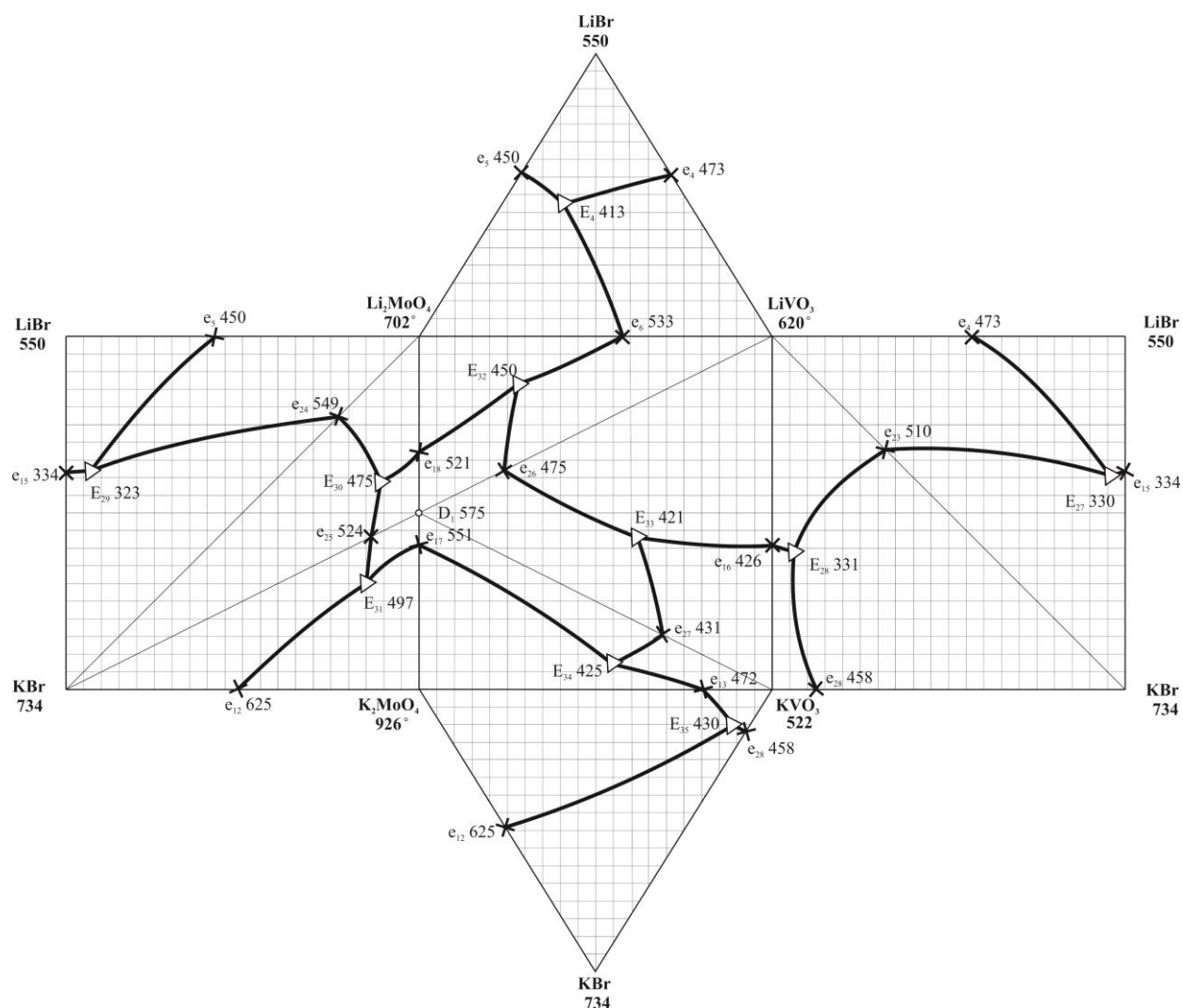


Рисунок 3.18 - Развертка призмы составов четырехкомпонентной взаимной системы
Li, K || Br, VO₃, MoO₄

Для нахождения тройной эвтектики в трехкомпонентной системе KBr–LiVO₃–Li₂MoO₄ в соответствии с правилами проекционно-термографического метода (ПТГМ) выбран политермический разрез I [KBr – 40 %; LiVO₃ – 60 %] – J [KBr – 40 %; Li₂MoO₄ – 60 %] (рисунок 3.19).

Изучением разреза II было определено направление $\bar{E}_{37}$ на тройную эвтектику. Также была определена температура плавления состава, отвечающего эвтектике E₃₇ (рисунок 3.20). Далее исследованием разреза, выходящего из полюса кристаллизации-вершины KBr, проходящего через проекцию $\bar{E}_{37}$ на разрезе II (рисунок 3.21), был определен состав, отвечающей эвтектике $\bar{E}_{37}$ (мол. %): KBr–21,0%; LiVO₃–61,2%; Li₂MoO₄–

17,8%; температура плавления 440°C (см. таблица 3.7). Удельная теплота фазового превращения эвтектического состава, по окончании пяти независимых друг от друга измерений составила 166 кДж/кг.

Проведен рентгенофазовый анализ продуктов реакции $3\text{LiBr} + \text{KVO}_3 + \text{K}_2\text{MoO}_4 \rightleftharpoons 3\text{KBr} + \text{LiVO}_3 + \text{Li}_2\text{MoO}_4$, отвечающего квазитройной эвтектике E_{37} 440°C (рисунок 3.22). На дифрактограмме показано, что образец содержит три фазы KBr, LiVO_3 и Li_2MoO_4 .

Максимальное поле кристаллизации принадлежит фазе – KBr, минимальное – LiVO_3 . В системе отмечаются следующие фазовые равновесия: дивариантное – $\text{ж} \rightleftharpoons \text{KBr}$ (поле $e_{25}\text{KBr}e_{24}E_{37}$), $\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiVO}_3$ (поле $e_6\text{LiVO}_3e_{23}E_{37}$), $\text{ж} \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{MoO}_4$ (поле $e_{24}\text{Li}_2\text{MoO}_4e_6E_{37}$); моновариантные – $\text{ж} \rightleftharpoons \text{KBr} + \text{LiVO}_3$ (кривая $e_{23}E_{37}$), $\text{ж} \rightleftharpoons \text{KBr} + \text{Li}_2\text{MoO}_4$ (кривая $e_{24}E_{37}$), $\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiVO}_3 + \text{Li}_2\text{MoO}_4$ (кривая e_6E_{37}); невариантное – $\text{ж} \rightleftharpoons \text{KBr} + \text{LiVO}_3 + \text{Li}_2\text{MoO}_4$.

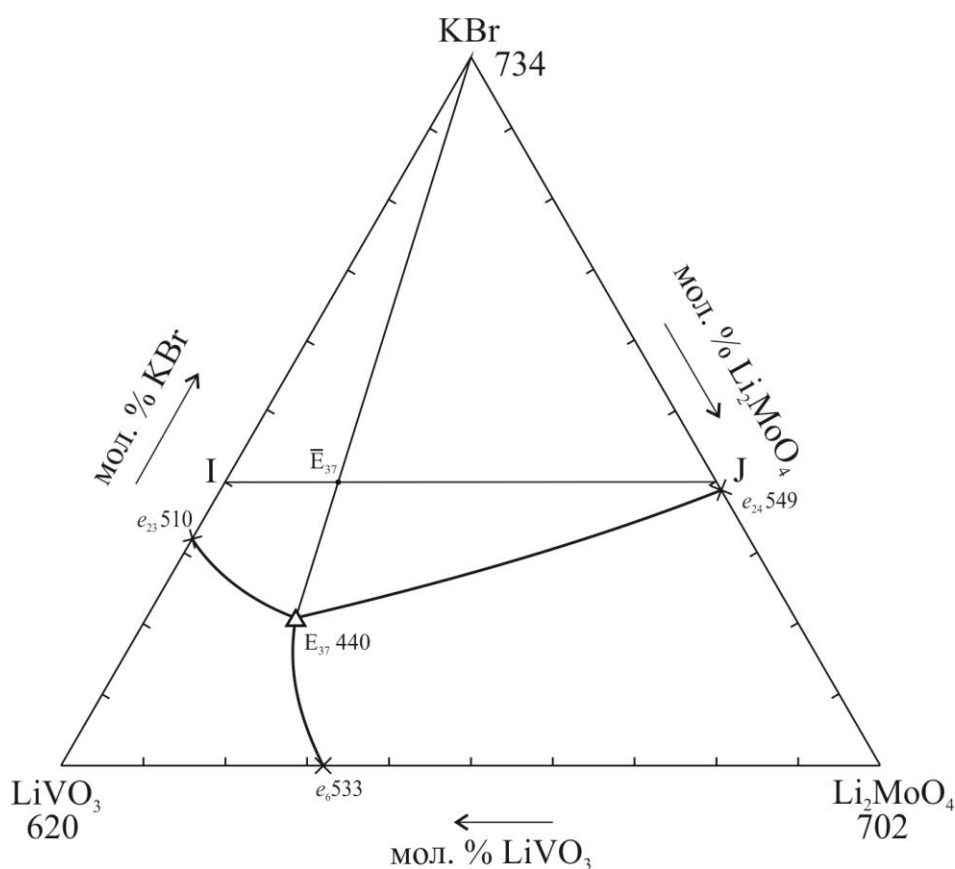


Рисунок 3.19 - Диаграмма составов системы KBr–LiVO₃–Li₂MoO₄ и расположение политемического разреза АВ

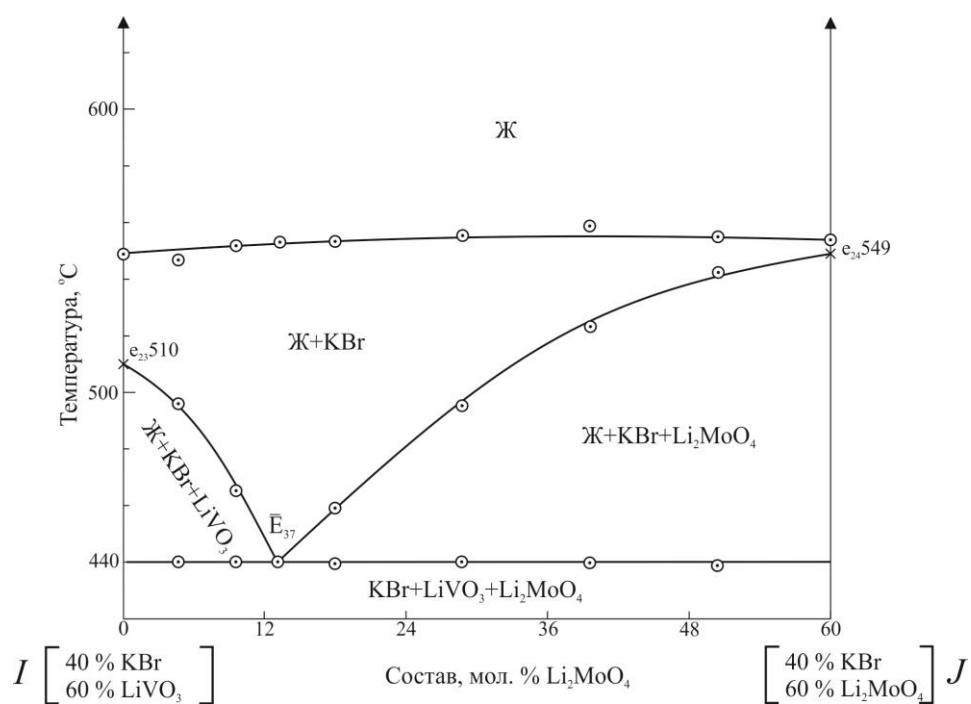


Рисунок 3.20 - Диаграмма состояния политермического разреза IJ системы $\text{KBr-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4$

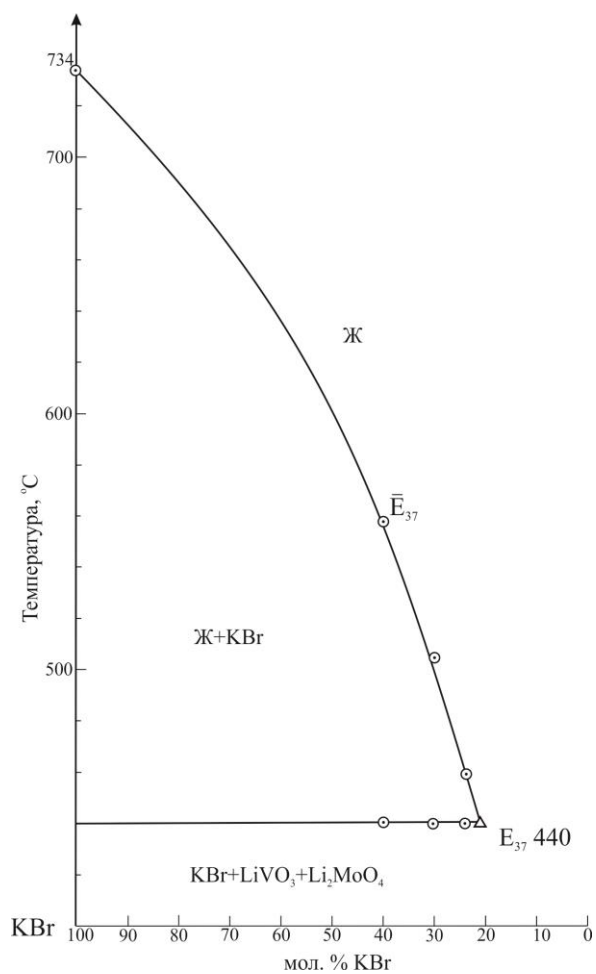


Рисунок 3.21 - Диаграмма состояния политермического разреза $\text{KBr} \rightarrow \bar{E}_{37} \rightarrow E_{37}$ системы $\text{KBr-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4$

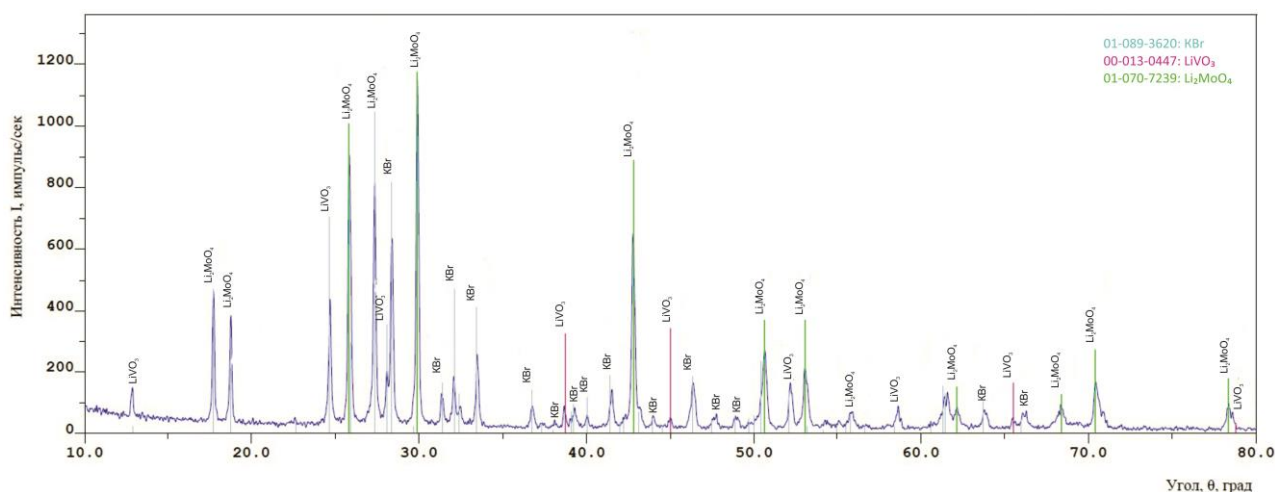


Рисунок 3.22 - Дифрактограмма продуктов реакции
 $3\text{LiBr} + \text{KVO}_3 + \text{K}_2\text{MoO}_4 \rightleftharpoons 3\text{KBr} + \text{LiVO}_3 + \text{Li}_2\text{MoO}_4$

Стабильный треугольник **KBr–KVO₃–LiKMoO₄** [132]. Для нахождения тройной эвтектики в системе KBr–KVO₃–LiKMoO₄ в соответствии с известной методикой [57] выбран политермический разрез К [KBr – 40 %; KVO₃ – 60 %] – L [KVO₃ – 60 %; LiKMoO₄ – 40 %] (рисунок 3.23). Изучением разреза KL были определены направления $\bar{E}_{38-1}$ и $\bar{E}_{38-2}$ на тройную эвтектику и ее температура плавления (рисунок 3.24). На пересечении двух прямых KBr– $\bar{E}_{38-1}$ и LiKMoO₄– $\bar{E}_{38-2}$, проходящих через проекции эвтектических точек E₃₈ на разрез KL, был определен состав квазитройной эвтектики E₃₈ (мол. %): KBr–8,3%; KVO₃–71,6%; K₂MoO₄–20,2%; температура плавления 362°C. Максимальное поле кристаллизации принадлежит фазе – KBr, минимальное – KVO₃. В системе отмечаются следующие фазовые равновесия: дивариантное – $\text{ж} \rightleftharpoons \text{KBr}$ (поле $e_{12}\text{KBr}e_{28}E_{38}$), $\text{ж} \rightleftharpoons \text{KVO}_3$ (поле $e_{28}\text{KVO}_3e_{27}E_{38}$), $\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiKMoO}_4$ (поле $e_{27}\text{LiKMoO}_4e_{12}E_{38}$); моновариантные – $\text{ж} \rightleftharpoons \text{KBr} + \text{KVO}_3$ (кривая $e_{28}E_{38}$), $\text{ж} \rightleftharpoons \text{KBr} + \text{LiKMoO}_4$ (кривая $e_{12}E_{38}$), $\text{ж} \rightleftharpoons \text{KVO}_3 + \text{LiKMoO}_4$ (кривая $e_{27}E_{38}$); невариантное – $\text{ж} \rightleftharpoons \text{KBr} + \text{KVO}_3 + \text{LiKMoO}_4$. Удельная теплота фазового превращения эвтектического состава, по окончании пяти независимых друг от друга измерений составила 77 кДж/кг.

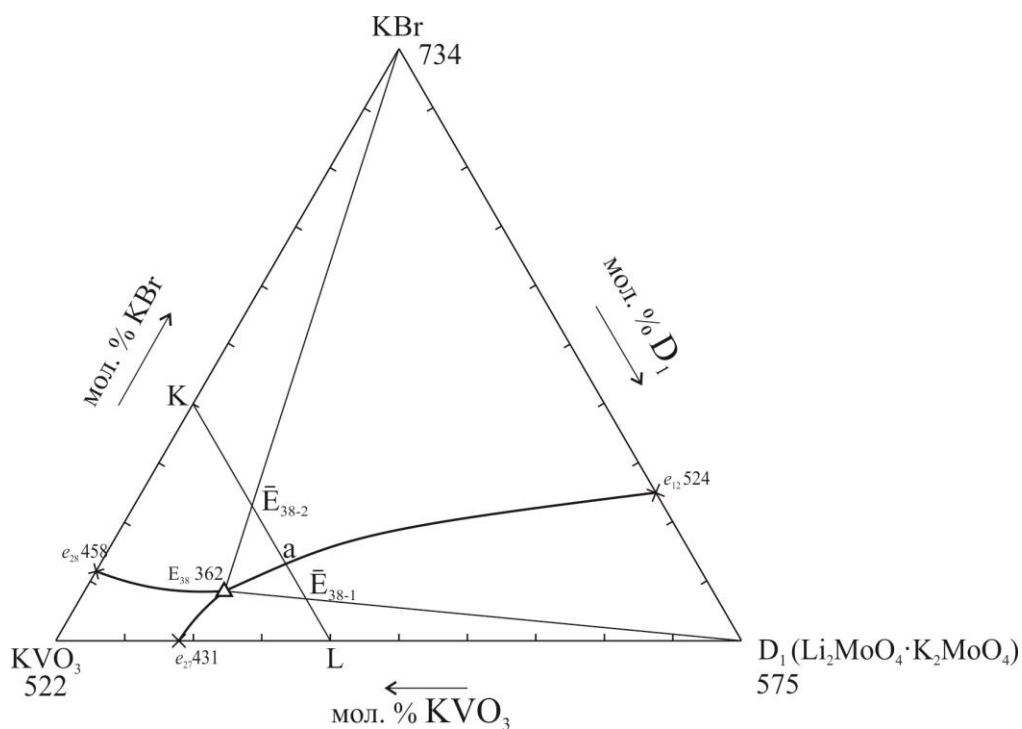


Рисунок 3.23 - Диаграмма составов системы KBr–KVO₃–LiKMoO₄ и расположение политермического разреза KL

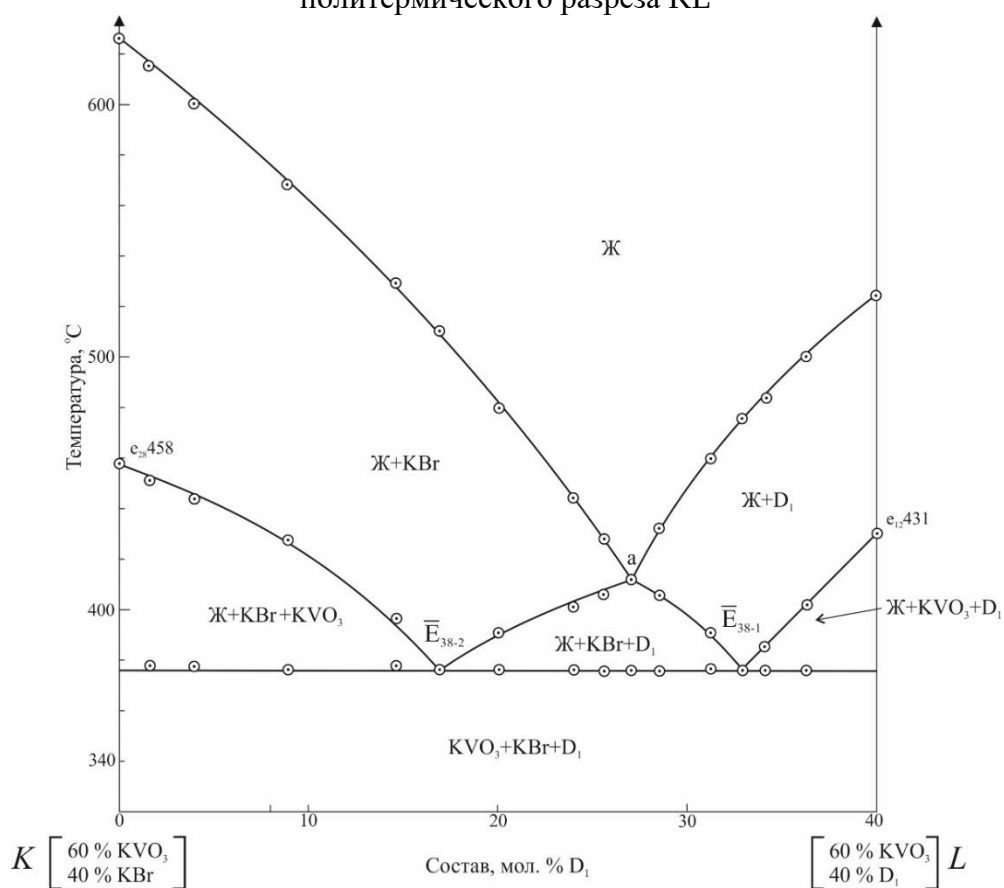


Рисунок 3.24 - Диаграмма состояния политермического разреза KL системы KBr–KVO₃–LiKMoO₄

Стабильный треугольник **KBr–LiVO₃–LiKMoO₄** [132]. Для определения характеристик трехкомпонентной эвтектики, образующейся в

квазитройной системе $\text{KBr-LiVO}_3\text{-LiKMoO}_4$ выбран политермический разрез MN: М [$\text{KBr} - 60 \%$; $\text{KVO}_3 - 40 \%$] – N [$\text{KBr} - 60 \%$; $\text{LiKMoO}_4 - 40 \%$] (рисунок 3.25).

Изучением разреза MN было определено направление $\bar{E}_{39}$ на тройную эвтектику, с постоянным в ней соотношением LiVO_3 : LiKMoO_4 и температура плавления эвтектики E_{39} (414°C). Далее исследованием разреза, выходящего из полюса кристаллизации–вершины KBr , проходящего через проекцию $\bar{E}_{39}$ на разрезе MN (рисунок 3.27), был определен состав, отвечающей эвтектике E_{39} (мол. %): $\text{KBr}-14,0\%$; $\text{LiVO}_3-34,4\%$; $\text{LiKMoO}_4-51,6\%$; температура плавления 414°C (рисунки 3.26, 3.27).

Удельная теплота фазового превращения эвтектического состава, по результатам трех измерений составила $64,2 \text{ кДж/кг}$.

Максимальное поле кристаллизации принадлежит фазе – KBr , минимальное – LiKMoO_4 . В системе отмечаются следующие фазовые равновесия: дивариантное - $\text{ж} \rightleftharpoons \text{KBr}$ (поле $e_{25}\text{KBr}e_{23}E_{39}$), $\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiVO}_3$ (поле $e_{23}\text{LiVO}_3e_{26}E_{39}$), $\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiKMoO}_4$ (поле $e_{25}\text{LiKMoO}_4e_{26}E_{39}$); моновариантные - $\text{ж} \rightleftharpoons \text{KBr} + \text{LiVO}_3$ (кривая $e_{23}E_{39}$), $\text{ж} \rightleftharpoons \text{KBr} + \text{LiKMoO}_4$ (кривая $e_{25}E_{39}$), $\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiVO}_3 + \text{LiKMoO}_4$ (кривая $e_{26}E_{39}$); невариантное - $\text{ж} \rightleftharpoons \text{KBr} + \text{LiVO}_3 + \text{LiKMoO}_4$.

Стабильный тетраэдр $\text{KBr-LiBr-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4$ исследован впервые в [133]. Исследования в тетраэдре $\text{KBr-LiBr-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4$ проведены предложенным нами вариантом проекционно-термографического метода (ПТГМ) [57]. Данные по фазовым превращениям индивидуальных веществ взяты из [89-91]. Двух- и трехкомпонентные системы, образующие грани квазичетверной системы $\text{KBr-LiBr-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4$, исследованы в работах [61, 94, 95, 101, 105, 106, 107]. Перед экспериментальными исследованиями эта информация была проверена ДТА, данные нанесены на развертку граней концентрационного тетраэдра (рисунок 3.28).

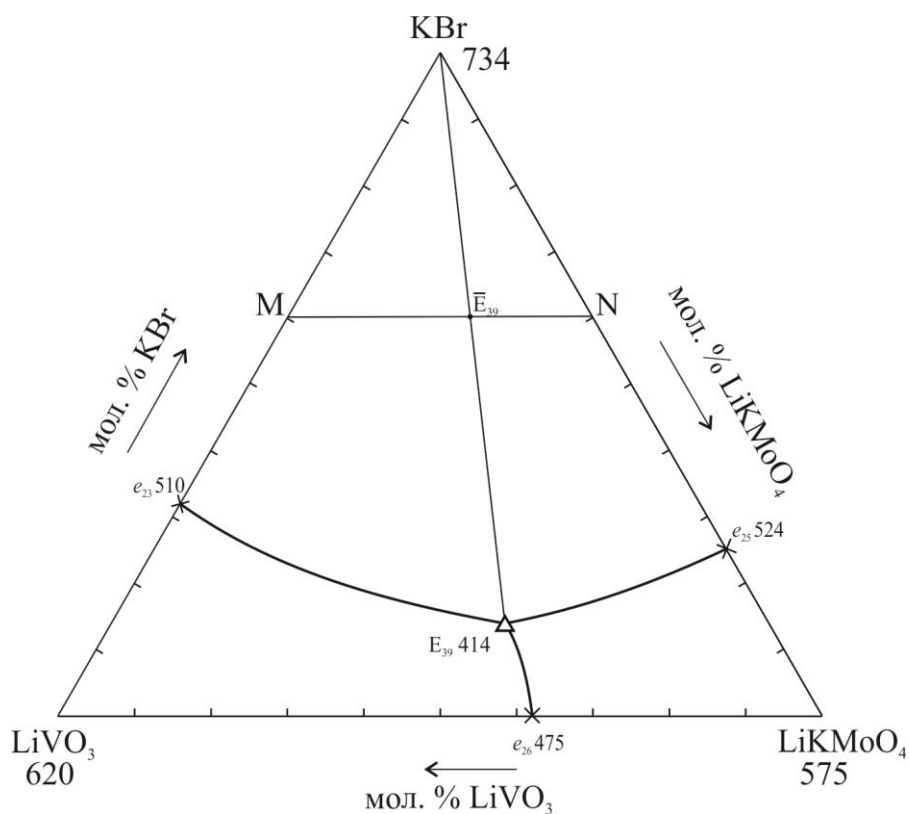


Рисунок 3.25 - Диаграмма составов системы $\text{KBr-LiVO}_3\text{-LiKMoO}_4$ и расположение политермического разреза MN

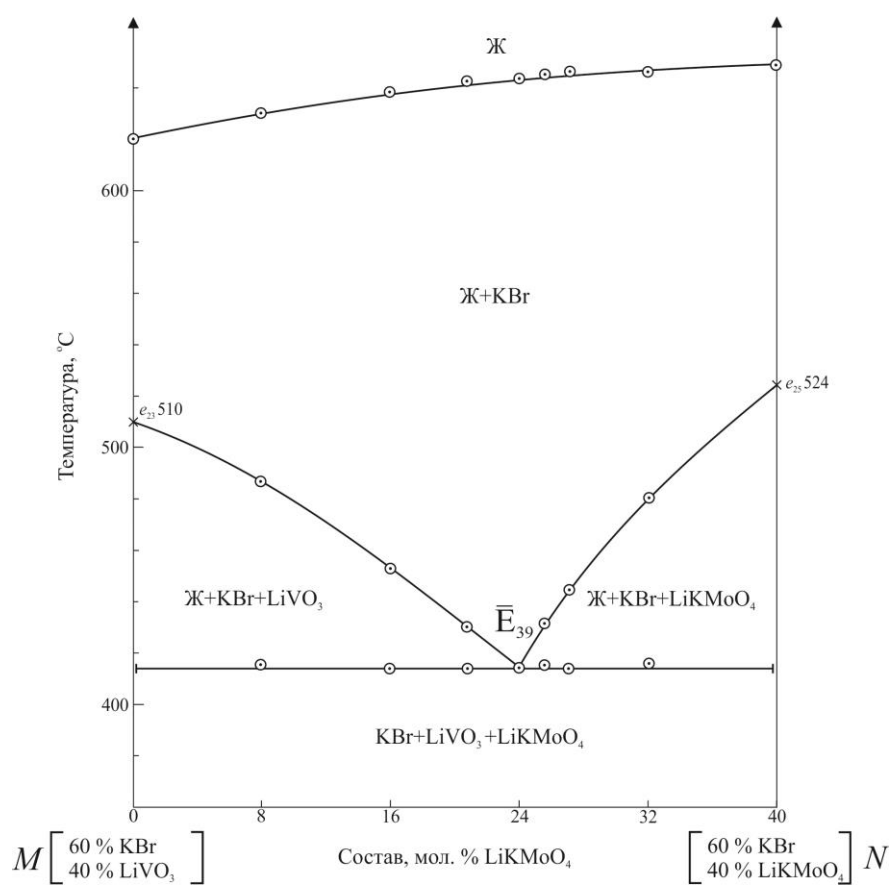


Рисунок 3.26 - Диаграмма состояния политермического разреза MN системы $\text{KBr-LiVO}_3\text{-LiKMoO}_4$

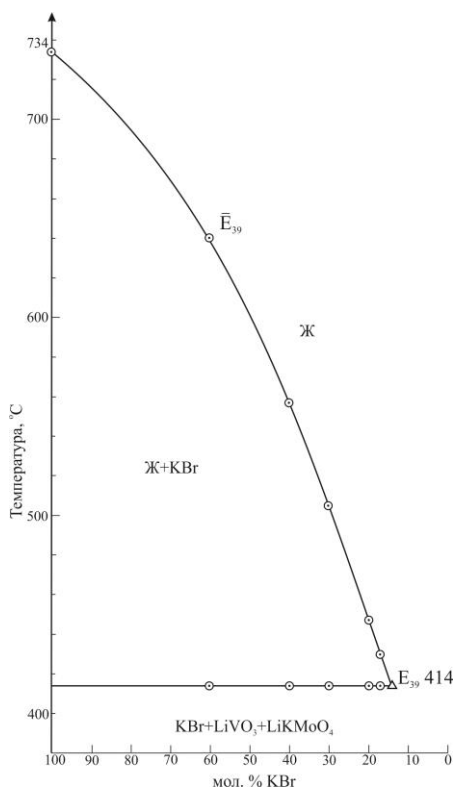


Рисунок 3.27.- Диаграмма состояния политерического разреза $KBr \rightarrow \bar{E}_{39} \rightarrow E_{39}$ системы $KBr-LiVO_3-LiKMoO_4$

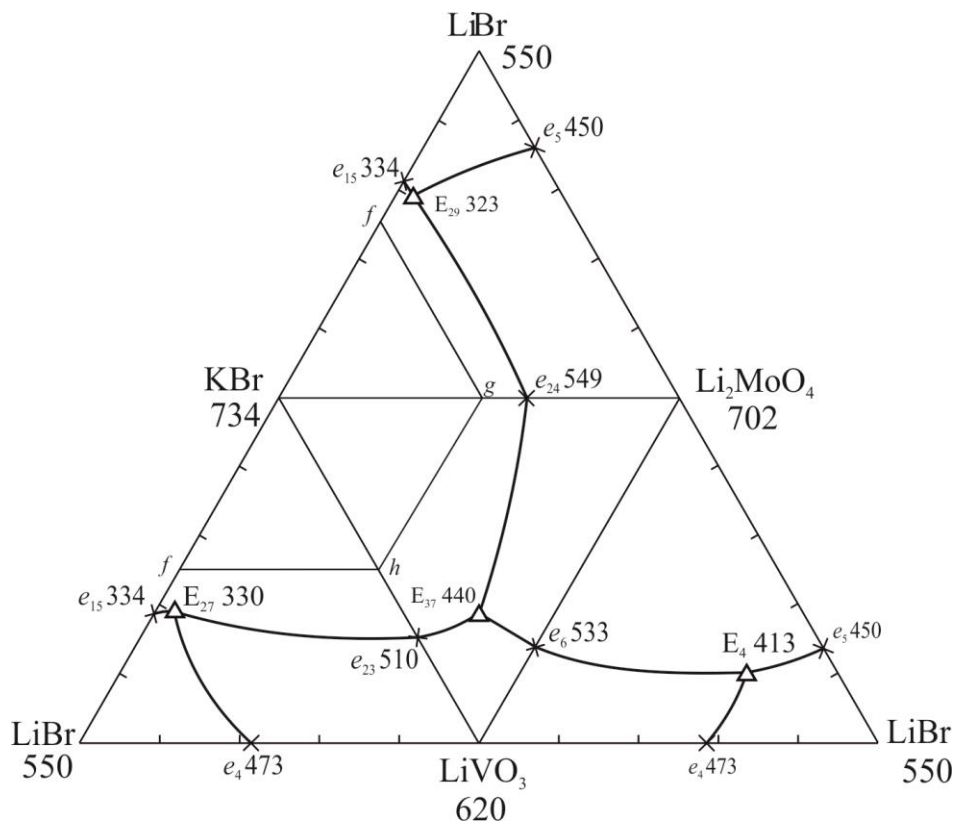


Рисунок 3.28 - Ограничивающие элементы концентрационного тетраэдра $\text{KBr}-\text{LiBr}-\text{LiVO}_3-\text{Li}_2\text{MoO}_4$ и расположение сечения fgh .

Первоначально в объеме кристаллизации бромида калия выбрано двумерное политермическое сечение fgh : f – [50.0% KBr + 50.0% LiBr], g – [50.0% KBr + 50.0% Li₂MoO₄], h – [50.0% KBr + 50.0% LiVO₃] (рисунок 3.28). На стороны сечения были нанесены проекции тройных эвтектик, попадающих в это политермическое сечение. Сечение fgh выбрано как можно ближе к двухкомпонентным эвтектикам находящимся на гранях стабильного тетраэдра.

Рассматривая данное сечение как псевдочетырёхкомпонентную систему, на нем был выбран одномерный политермический разрез PQ : P – 50.0 % KBr + 30.0% LiVO₃ + 20.0% Li₂MoO₄; Q – 50.0 % KBr + 30.0 % LiBr + 20.0 % Li₂MoO₄ (рисунок 3.29).

Изучением ДТА разреза PQ определили соотношение метаванадата лития и бромида лития в четверной эвтектике $\overline{E}^{\square}_{15}$. Диаграмма состояния разреза PQ характеризуется четырьмя плавно изменяющимися пиками. Изучением разреза $g - \overline{E}^{\square}_{15} - \overline{E}^{\square}_{15}$ (рисунки 3.29, 3.31) выявлено проекционное направления $\overline{E}^{\square}_{15}$, четверной эвтектики на двумерное сечение fgh . Следовательно, определено соотношение компонентов бромида, метаванадата и молибдата лития в четверной эвтектике. Определен состав четверной эвтектики (мол. %): KBr–36,9%; LiBr–56,7%; LiVO₃–1,5%; LiKMoO₄–4,9%; путем поэтапного снижения концентрации бромида калия от 50 до 36,9%, оставляя постоянным соотношение уже рассчитанных величин в эвтектической точке, указанных выше трех компонентов по политермическому сечению, выходящему из вершины бромида калия через точку $\overline{E}^{\square}_{15}$ (рисунок 3.32). Схема расположения объемов кристаллизации системы KBr–LiBr–LiVO₃–Li₂MoO₄ представлена на рисунке 3.33.

Удельная теплота фазового превращения эвтектического состава, по окончании пяти независимых друг от друга измерений составила 93,6 кДж/кг. В таблице 3.4 представлены фазовые равновесия в элементах тетраэдра KBr–LiBr–LiVO₃–Li₂MoO₄.

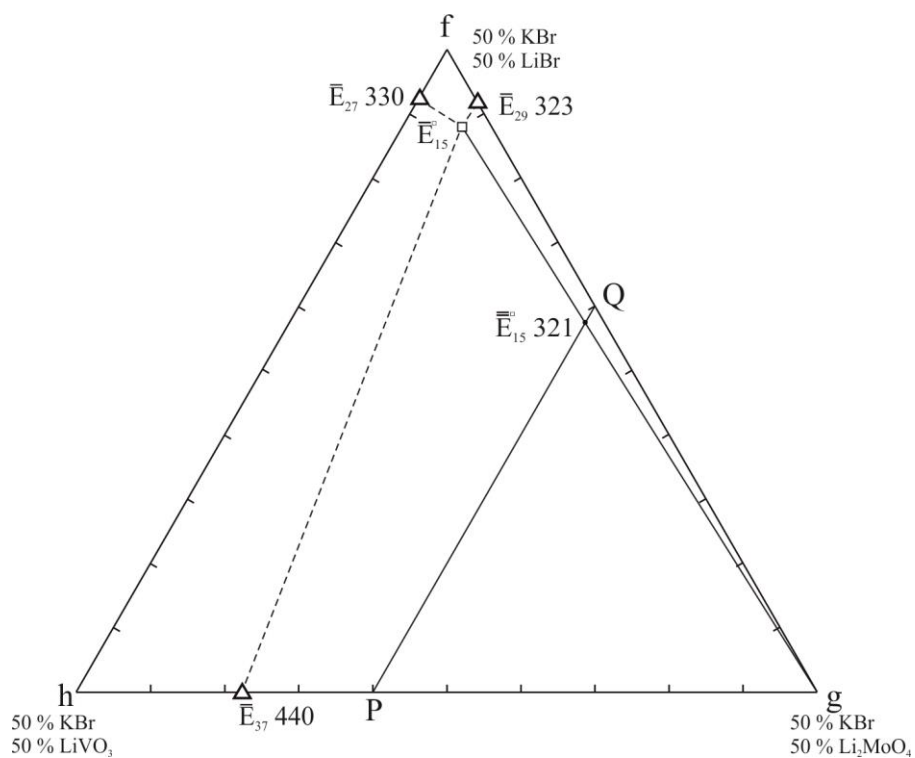


Рисунок 3.29 - Сечение fgh и политермический разрез PQ концентрационного тетраэдра $\text{KBr-LiBr-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4$

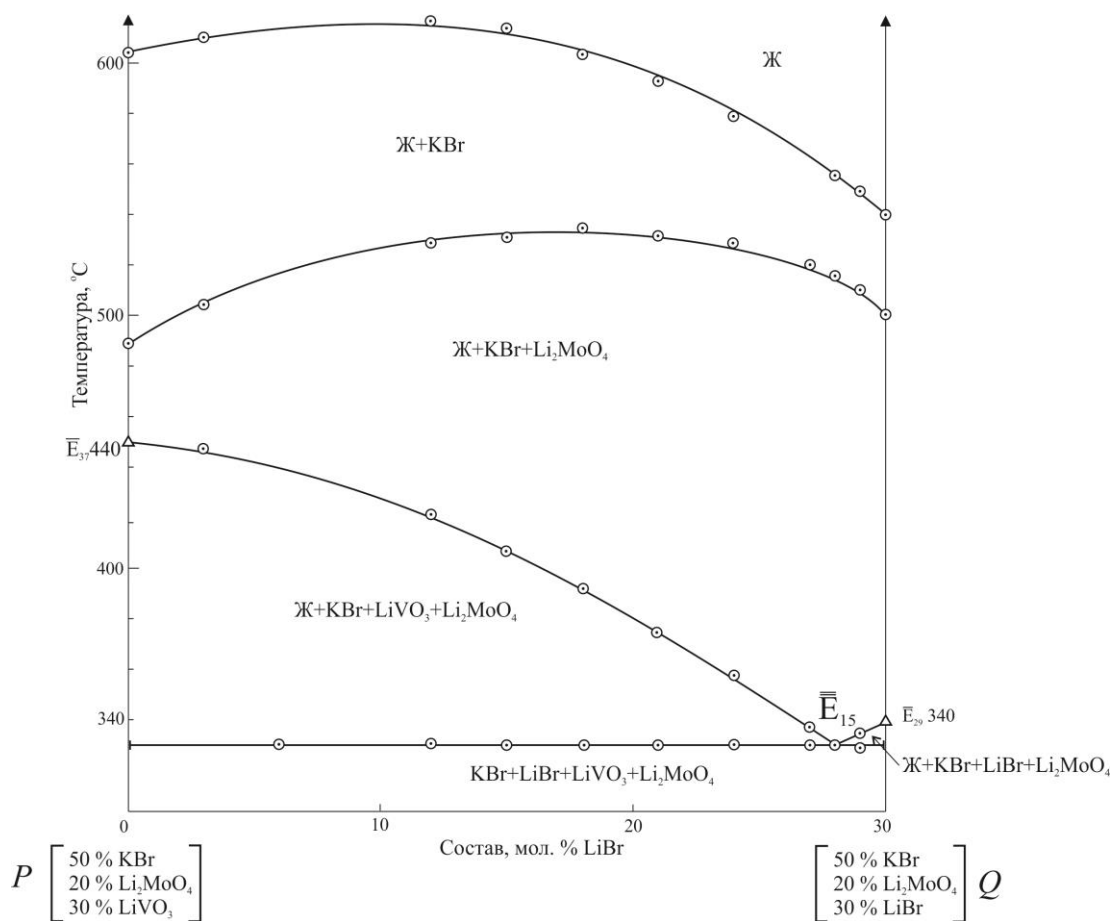


Рисунок 3.30 - Диаграмма состояния разреза PQ системы $\text{KBr-LiBr-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4$.

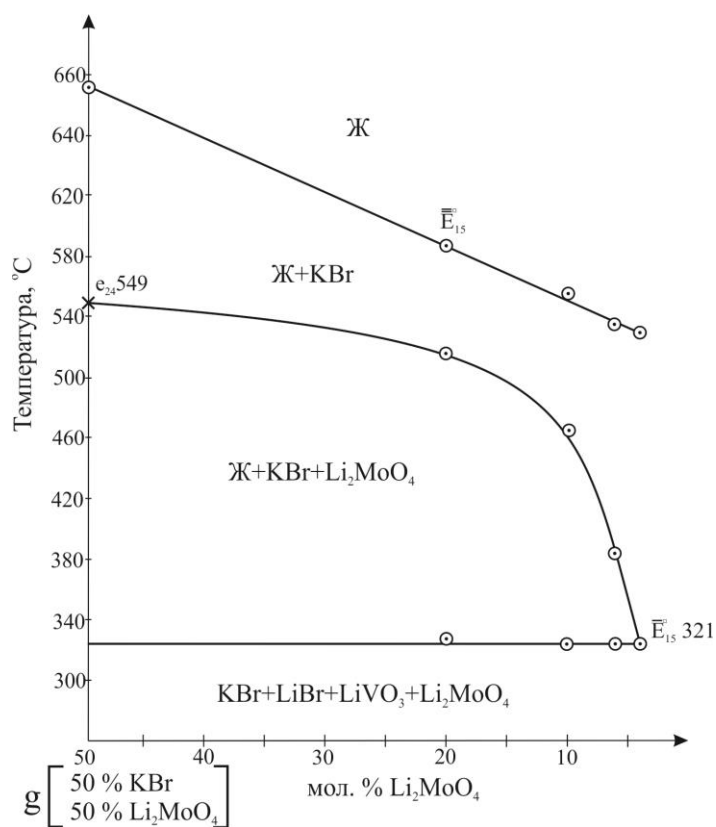


Рисунок 3.31 - Диаграмма состояния разреза $g-\bar{E}_{15}-\bar{E}_{15}$ системы $\text{KBr-LiBr-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4$

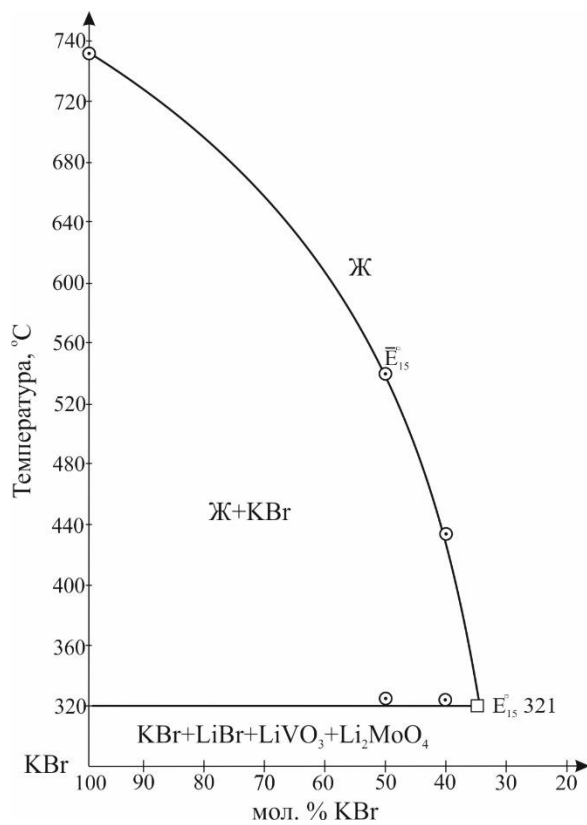


Рисунок 3.32 - Диаграмма состояния разреза $\text{KBr}-\bar{E}_{15}-E_{15}$ системы $\text{KBr-LiBr-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4$

Таблица 3.4 - Фазовые равновесия в элементах тетраэдра KBr–LiBr–LiVO₃–Li₂MoO₄

Элемент тетраэдра	Фазовые реакции	Равновесное состояние
Объемы:		тривариантное
LiBr _{e15} E ₂₉ e ₅ E ₄ E [□] E ₂₇ e ₄	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiBr}$	-/-
Li ₂ MoO ₄ e ₆ E ₄ e ₅ E ₂₉ E [□] E ₃₇ e ₂₄	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{MoO}_4$	-/-
KBr _{e24} E ₃₇ e ₂₃ E ₂₇ E [□] E ₂₉ e ₁₅	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{KBr}$	-/-
LiVO ₃ e ₄ E ₂₇ e ₂₃ E ₃₇ E [□] E ₄ e ₆	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiVO}_3$	-/-
Плоскости:		дивариантное
e ₂₄ E ₂₉ E [□] E ₃₇	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{KBr} + \text{Li}_2\text{MoO}_4$	-/-
e ₆ E ₃₇ E [□] E ₂₇	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiVO}_3 + \text{Li}_2\text{MoO}_4$	-/-
e ₂₃ E ₃₇ E [□] E ₂₇	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{KBr} + \text{LiVO}_3$	-/-
e ₄ E ₂₇ E [□] E ₄	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiBr} + \text{LiVO}_3$	-/-
e ₁₅ E ₂₉ E [□] E ₂₇	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiBr} + \text{KBr}$	-/-
e ₅ E ₄ E [□] E ₂₉	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiBr} + \text{Li}_2\text{MoO}_4$	-/-
Линии:		моновариантное
E ₂₇ E [□]	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiBr} + \text{KBr} + \text{LiVO}_3$	-/-
E ₄ E [□]	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiBr} + \text{LiVO}_3 + \text{Li}_2\text{MoO}_4$	-/-
E ₂₉ E [□]	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiBr} + \text{KBr} + \text{Li}_2\text{MoO}_4$	-/-
E ₃₇ E [□]	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{KBr} + \text{LiVO}_3 + \text{Li}_2\text{MoO}_4$	-/-
Эвтектика:		нонвариантное
E [□]	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{KBr} + \text{LiBr} + \text{LiVO}_3 + \text{Li}_2\text{MoO}_4$	-/-

Стабильный тетраэдр **LiVO₃–KBr–KVO₃–LiKMoO₄** [139]. Определение состава и температуры четверной эвтектики стабильного тетраэдра LiVO₃–KBr–KVO₃–LiKMoO₄ проведено предложенным нами вариантом проекционно-термографического метода (ПТГМ) [57]. При выполнении работы были подтверждены известные величины нонвариантных точек и составов, отвечающие точкам нонвариантных равновесий, которые представлены на развертке ограничивающих элементов стабильного тетраэдра (рисунок 3.34).

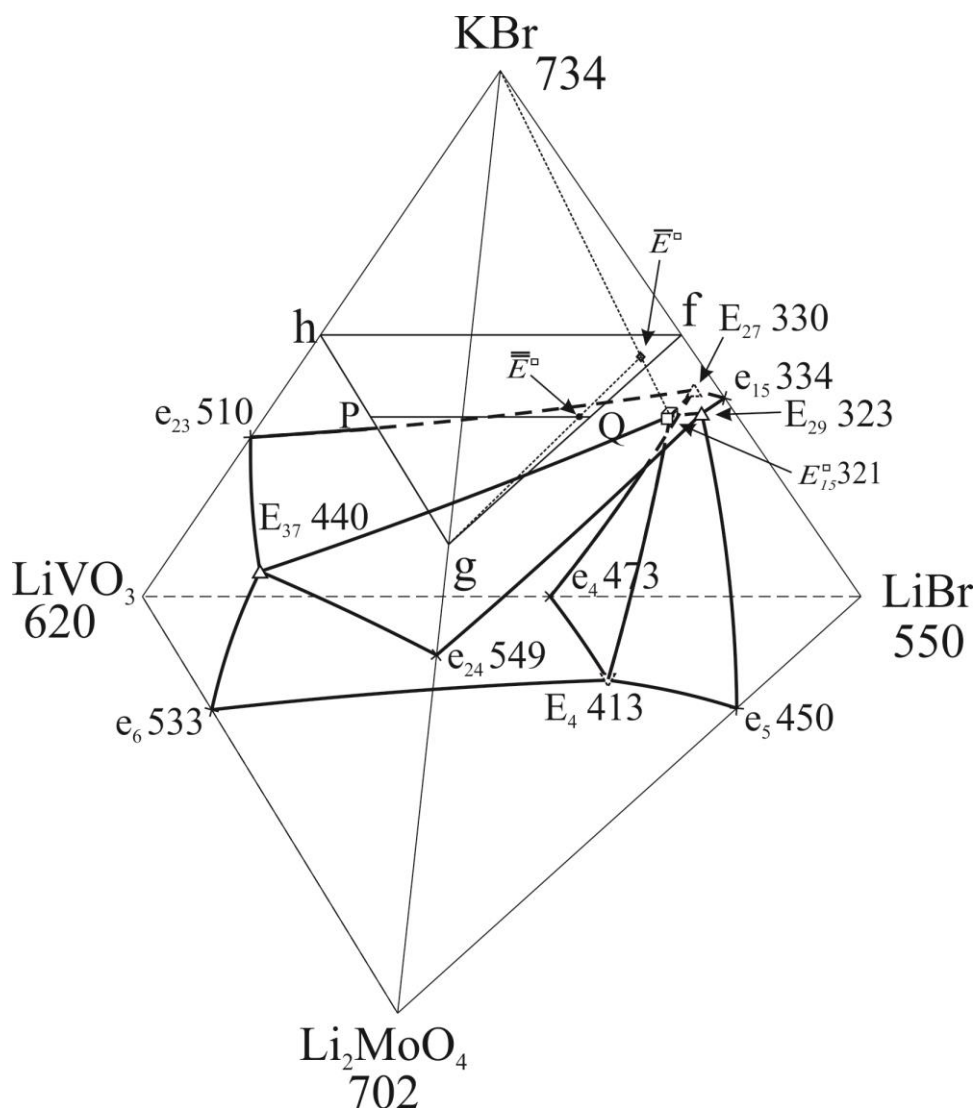


Рисунок 3.33 - Схема расположения объемов кристаллизации системы KBr-LiBr-LiVO₃-Li₂MoO₄

Первоначально в объеме кристаллизации бромида калия выбрано двумерное политермическое сечение klm : k – [40.0 % KVO₃ + 60.0 % KBr], l – [40.0 % LiVO₃ + 60.0 % KBr], m – [40.0 % LiKMoO₄ + 60.0 % KBr] (рисунки 3.34, 3.35).

Далее в этом сечении был выбран политермический разрез RS : R –18.0 % KVO₃+40.0 % KBr+42.0 % LiKMoO₄; S –18.0 % LiVO₃+40.0 % KBr + 40.0 % LiKMoO₄.

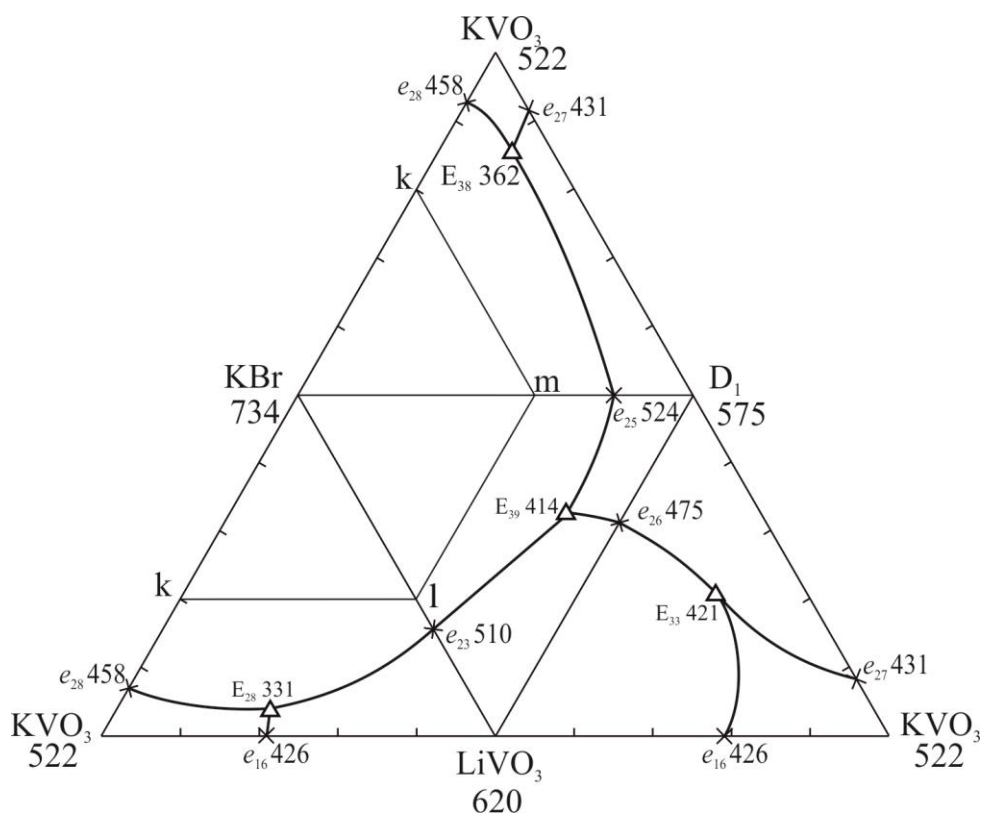


Рисунок 3.34 - Ограничающие элементы стабильного тетраэдра $\text{LiVO}_3\text{--KBr--KVO}_3\text{--LiKMoO}_4$ и сечение klm

В результате экспериментального изучения разреза RS (рисунок 3.36) была определена температура плавления четверной эвтектики (318°C) и проекция $\overline{E}^{\square}_{16}$ четверной эвтектики на плоскости разреза klm с постоянным соотношением в нем двух компонентов $\text{LiVO}_3\text{:KVO}_3$. Последующим изучением политермического направления $m - \overline{\overline{E}}^{\square}_{16} - \overline{E}^{\square}_{16}$ (рисунки 3.35, 3.37) определена проекция $\overline{E}^{\square}_{16}$ на двумерное политермическое сечение klm с постоянным соотношением в эвтектике $\text{LiVO}_3\text{:KVO}_3\text{:LiKMoO}_4$.

Уменьшая концентрацию бромида калия (рисунок 3.38) без изменения известных соотношений трех других солей по разрезу $\text{KBr} - \overline{\overline{E}}^{\square}_{16} - \overline{E}^{\square}_{16}$ определяли состав четверной эвтектики (мол. %): $\text{LiVO}_3 - 11.3$, $\text{KBr} - 18.0$, $\text{KVO}_3 - 57.0$, $\text{LiKMoO}_4 - 13.7$. Фазовая реакция, отвечающая эвтектике: $\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiVO}_3 + \text{KVO}_3 + \text{LiKMoO}_4 + \text{KBr}$. Схема расположения объемов кристаллизации системы $\text{LiVO}_3\text{--KBr--KVO}_3\text{--LiKMoO}_4$ представлена на рисунке 3.39. В таблице 3.5 приведены фазовые равновесия для элементов тетраэдра.

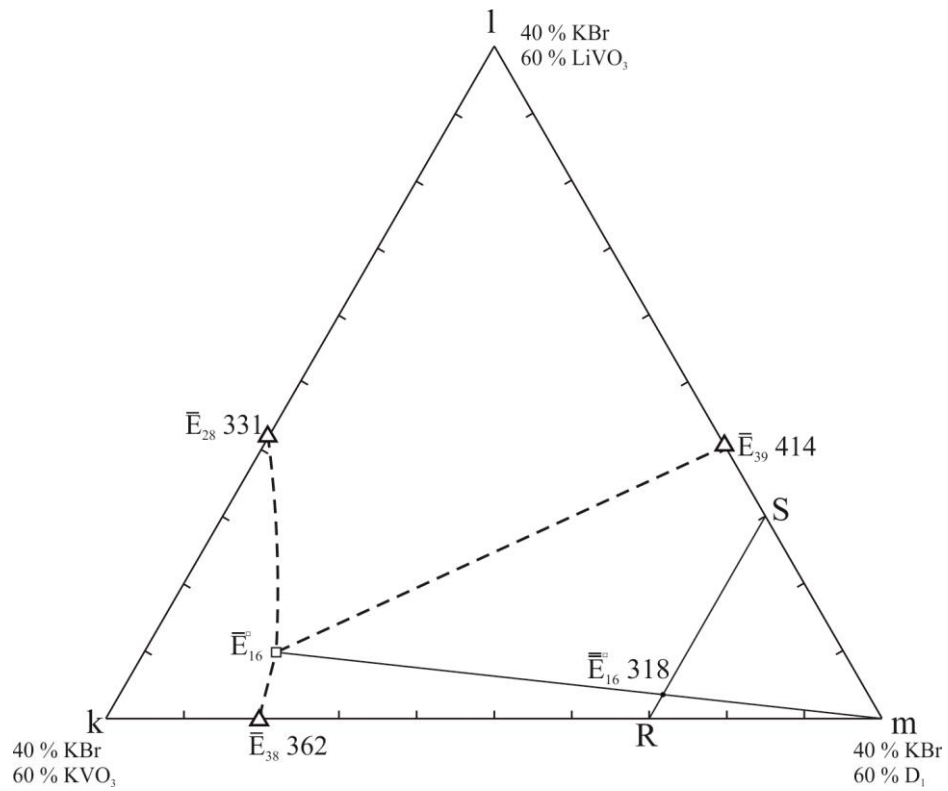


Рисунок 3.35 - Политермическое сечение klm системы $\text{LiVO}_3\text{--KBr--KVO}_3\text{--LiKMoO}_4$

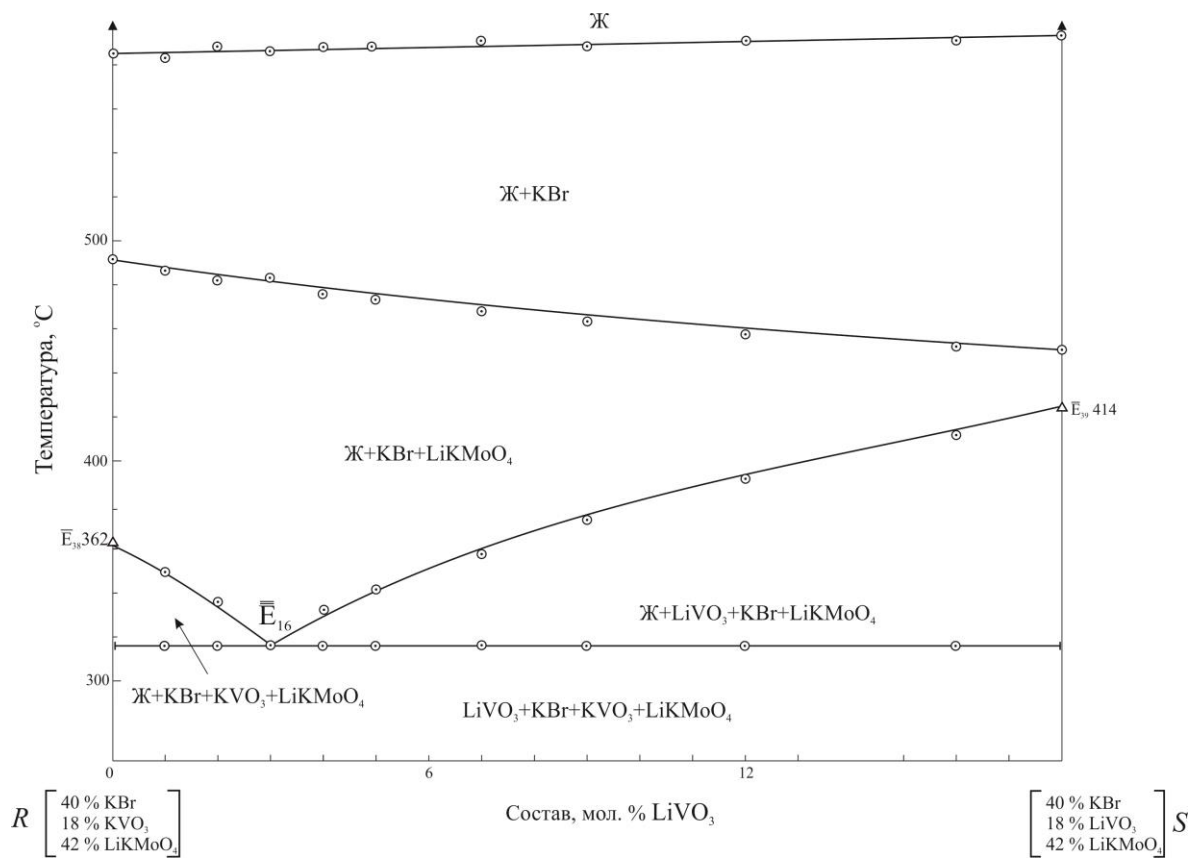


Рисунок 3.36 - Диаграмма состояния разреза RS тетраэдра $\text{LiVO}_3\text{--KBr--KVO}_3\text{--LiKMoO}_4$

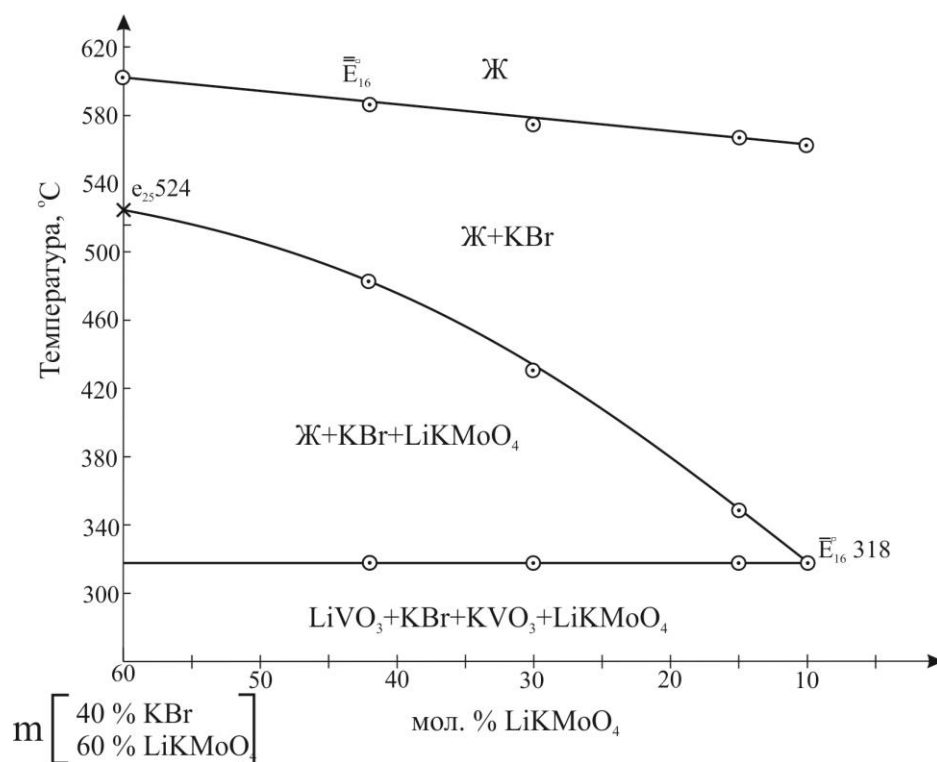


Рисунок 3.37 - Диаграмма состояния разреза $m - \bar{E}_{16} - \bar{E}_{16}$ сечения klm.

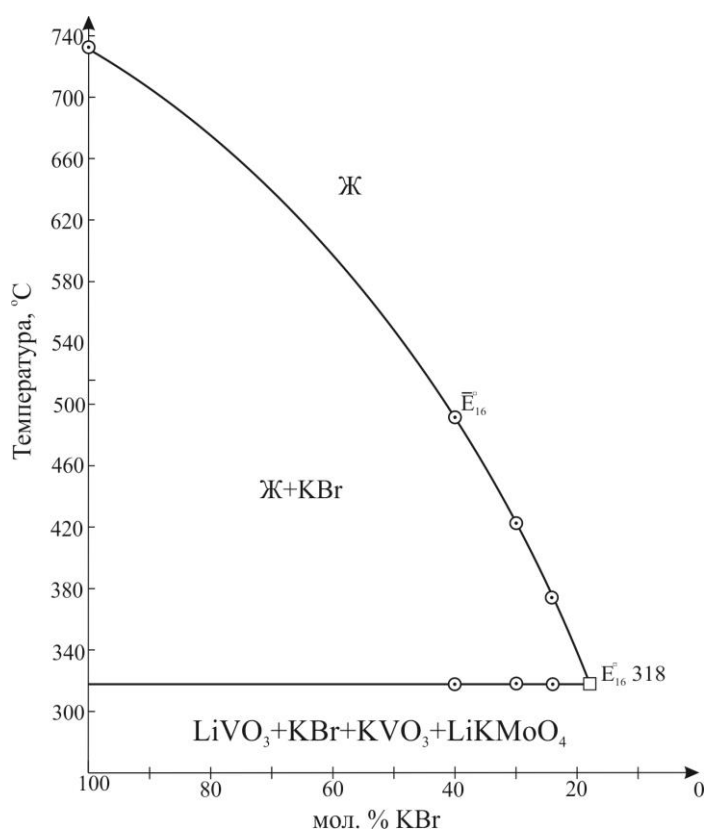


Рисунок 3.38 - Диаграмма состояния KBr - $\bar{E}_{16} - \bar{E}_{16}$ системы
LiVO₃-KBr-KVO₃-LiKMoO₄

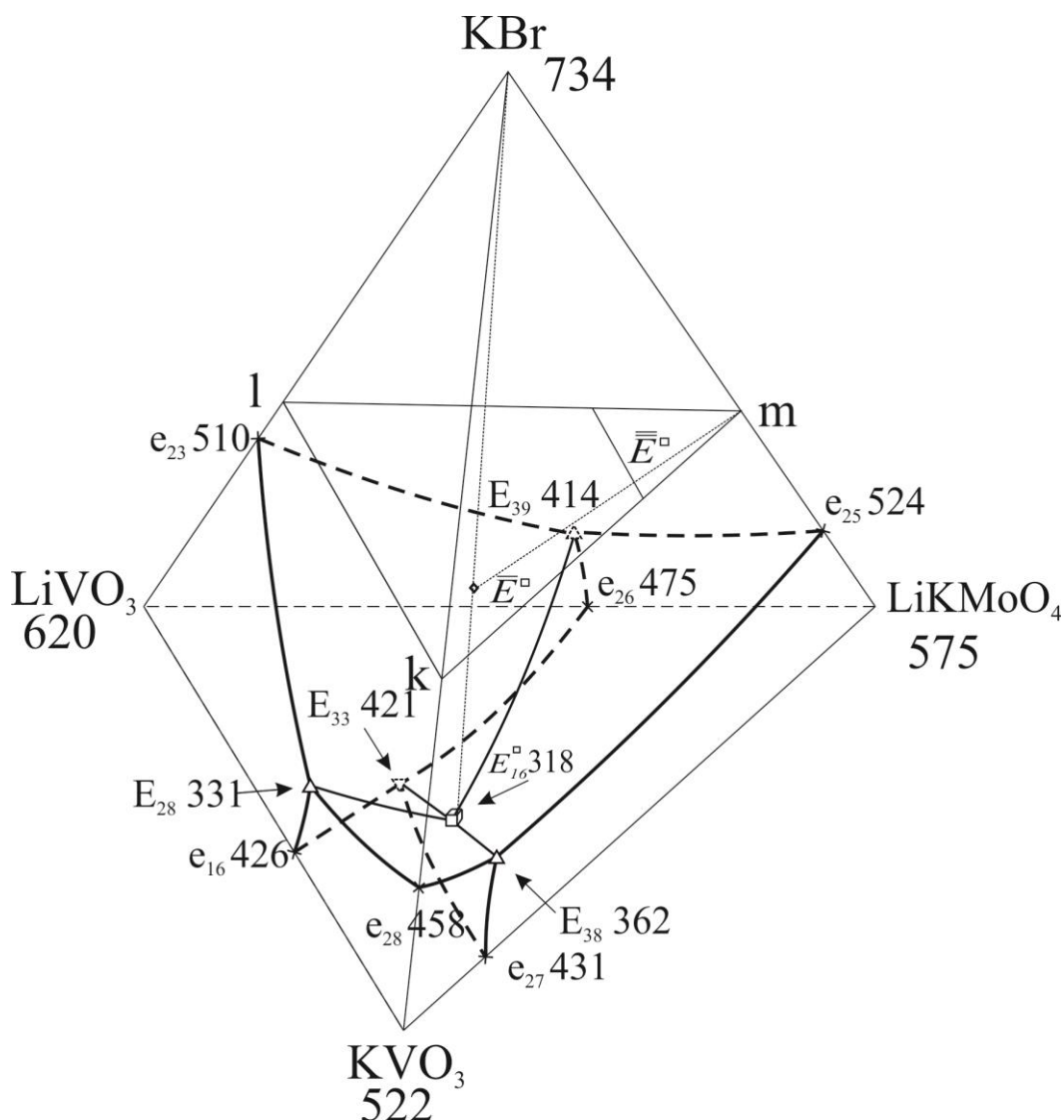


Рисунок 3.39 – Схема расположения объемов кристаллизации системы $\text{LiVO}_3\text{--KBr--KVO}_3\text{--LiKMoO}_4$.

Стабильный тетраэдр $\text{KBr--KVO}_3\text{--K}_2\text{MoO}_4\text{--LiKMoO}_4$. Исследование, осуществлено сочетанием ДТА и ПТГМ. Данные по известным составам, включенным в стабильный элемент, нанесены на развертку стабильного тетраэдра (рисунок 3.40).

Первоначально в объеме кристаллизации бромида калия выбрано двумерное политермическое сечение пор, где наблюдается более быстрая растворимость компонентов в расплавленном состоянии: n – [75.0% KBr + 25.0% LiKMoO₄], o – [75.0% KBr + 25.0% KVO₃], p – [75.0% KBr + 25.0% K₂MoO₄] (рисунок 3.40).

Таблица 3.5 - Фазовые равновесия в элементах тетраэдра $\text{LiVO}_3\text{--KVO}_3\text{--LiKMoO}_4\text{--KBr}$

Элемент тетраэдра	Фазовые реакции	Равновесное состояние
Объемы:		тривариантное
$\text{KBr}_{\text{e}25}\text{E}_{38}\text{e}_{28}\text{E}_{28}\text{E}^{\square}\text{E}_{39}\text{e}_{23}$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{KBr}$	-//-
$\text{KVO}_{3\text{e}16}\text{E}_{28}\text{e}_{28}\text{E}_{38}\text{E}^{\square}\text{E}_{33}\text{e}_{27}$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{KVO}_3$	-//-
$\text{LiKMoO}_{4\text{e}27}\text{E}_{33}\text{e}_{26}\text{E}_{39}\text{E}^{\square}\text{E}_{38}\text{e}_{25}$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiKMoO}_4$	-//-
$\text{LiVO}_{3\text{e}23}\text{E}_{39}\text{e}_{26}\text{E}_{33}\text{E}^{\square}\text{E}_{28}\text{e}_{16}$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiVO}_3$	-//-
Плоскости:		дивариантное
$\text{e}_{27}\text{E}_{38}\text{E}^{\square}\text{E}_{33}$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{KVO}_3 + \text{LiKMoO}_4$	-//-
$\text{e}_{16}\text{E}_{33}\text{E}^{\square}\text{E}_{39}$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiVO}_3 + \text{KVO}_3$	-//-
$\text{e}_{26}\text{E}_{33}\text{E}^{\square}\text{E}_{39}$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiVO}_3 + \text{LiKMoO}_4$	-//-
$\text{e}_{23}\text{E}_{39}\text{E}^{\square}\text{E}_{28}$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{KBr} + \text{LiVO}_3$	-//-
$\text{e}_{25}\text{E}_{38}\text{E}^{\square}\text{E}_{39}$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{KBr} + \text{LiKMoO}_4$	-//-
$\text{e}_{28}\text{E}_{28}\text{E}^{\square}\text{E}_{38}$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{KBr} + \text{KVO}_3$	-//-
Линии:		моновариантное
$\text{E}_{33}\text{E}^{\square}$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiVO}_3 + \text{LiKMoO}_4 + \text{KVO}_3$	-//-
$\text{E}_{28}\text{E}^{\square}$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiVO}_3 + \text{KVO}_3 + \text{KBr}$	-//-
$\text{E}_{38}\text{E}^{\square}$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{KBr} + \text{KVO}_3 + \text{LiKMoO}_4$	-//-
$\text{E}_{39}\text{E}^{\square}$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiVO}_3 + \text{LiKMoO}_4 + \text{KBr}$	-//-
Эвтектика:		нонвариантное
$\text{E}^{\square}$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiVO}_3 + \text{KVO}_3 + \text{LiKMoO}_4 + \text{KBr}$	-//-

Далее в этом сечении был выбран политермический разрез TU : T – 75.0 % KBr + 17.5% LiKMoO_4 + 7.5% K_2MoO_4 ; U – 75.0 % KBr + 17.5 % KVO_3 + 7.5 % K_2MoO_4 (рис. 3.41).

Из диаграммы состояния TU (рисунок 3.42) определили числовое значение нонвариантной точки четверной эвтектики (360°C) и ее проекцию $\overline{\overline{\text{E}}}_{17}$ на плоскость разреза TU . Далее изучением разреза $p - \overline{\overline{\text{E}}}_{17} - \overline{\text{E}}_{17}$ (рисунок 3.43) обнаружена проекция $\overline{\text{E}}_{17}$ на двумерное политермическое сечение $пор$.

Уменьшая концентрацию бромида калия, оставляя неизменным уже определенные соотношения $\text{KVO}_3 : \text{K}_2\text{MoO}_4 : \text{LiKMoO}_4$: по разрезу $\text{KBr} - \overline{\overline{E}}_{17} - \overline{E}_{17}$ определен состав четверной эвтектики (мол. %): $\text{KVO}_3 - 67.1$, $\text{K}_2\text{MoO}_4 - 3.3$, $\text{KBr} - 12.1$, $\text{LiKMoO}_4 - 17.5$ (рисунок 3.44). Схема расположения объемов кристаллизации системы $\text{KBr-KVO}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4\text{-LiKMoO}_4$ представлена на рисунке 3.45. Фазовая реакция эвтектической точки: $\text{ж} \rightleftharpoons \text{KVO}_3 + \beta\text{-K}_2\text{MoO}_4 + \text{KBr} + \text{LiKMoO}_4$

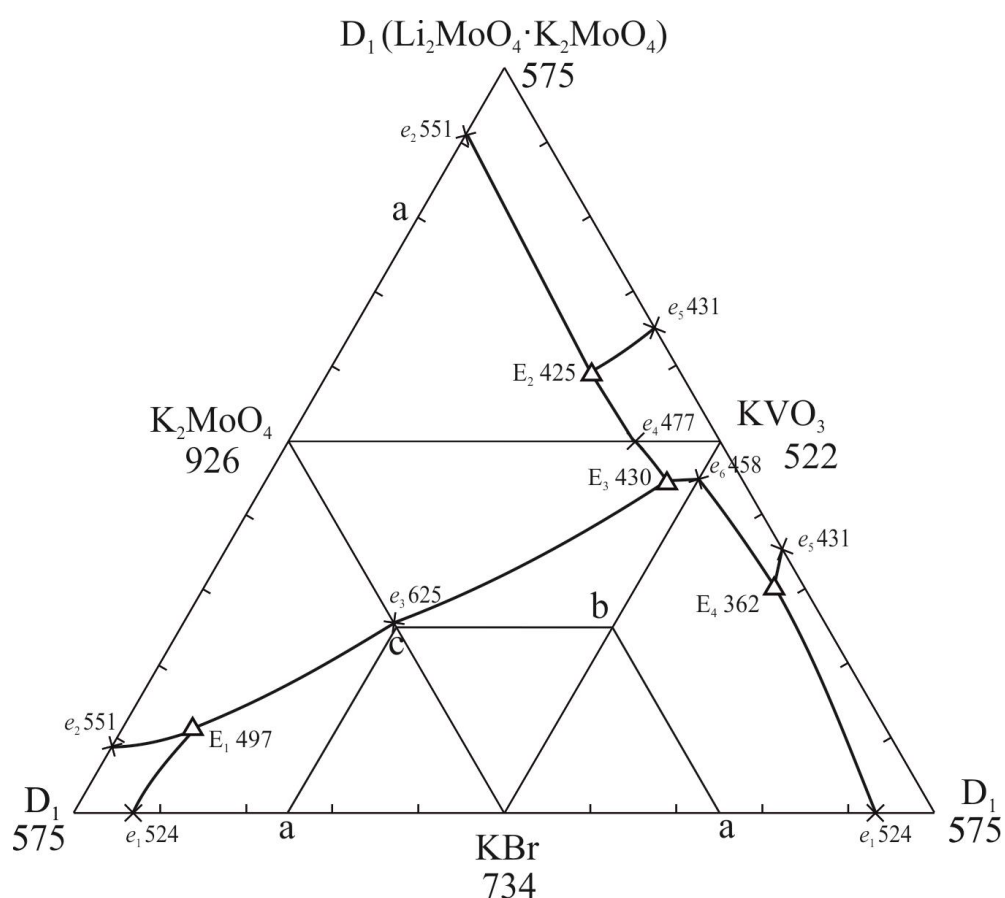


Рисунок 3.40 - Ограничающие элементы стабильного тетраэдра $\text{KBr-KVO}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4\text{-LiKMoO}_4$ и сечение пор

Удельная теплота фазового превращения эвтектического состава, по окончании пяти независимых друг от друга измерений составила 85 кДж/кг.

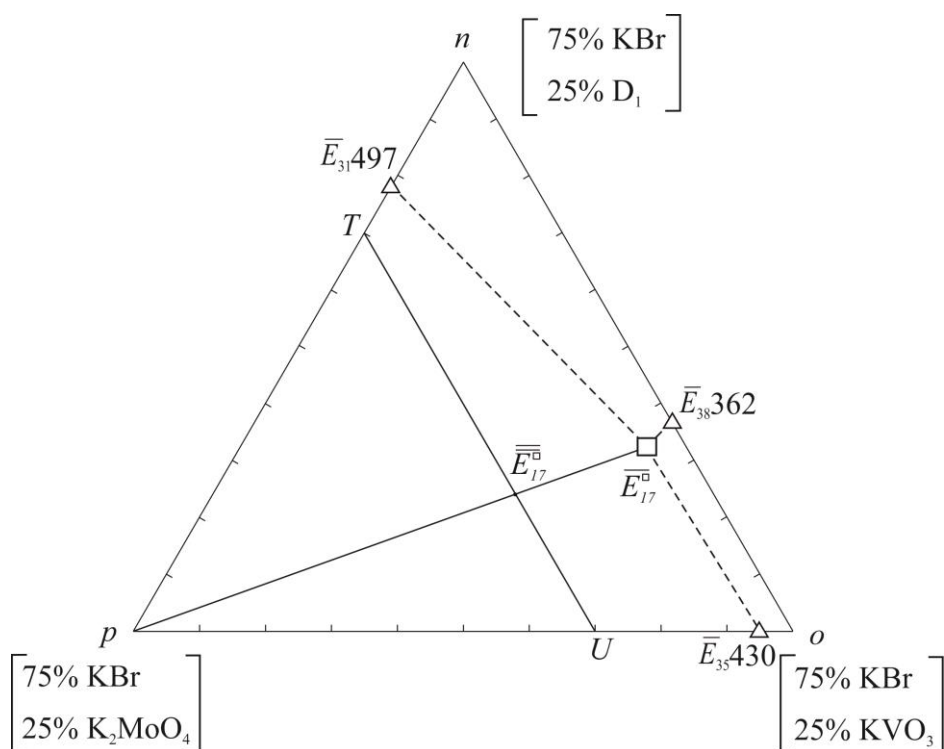


Рисунок 3.41 - Политермическое сечение пор системы
KBr-KVO₃-K₂MoO₄-LiKMoO₄

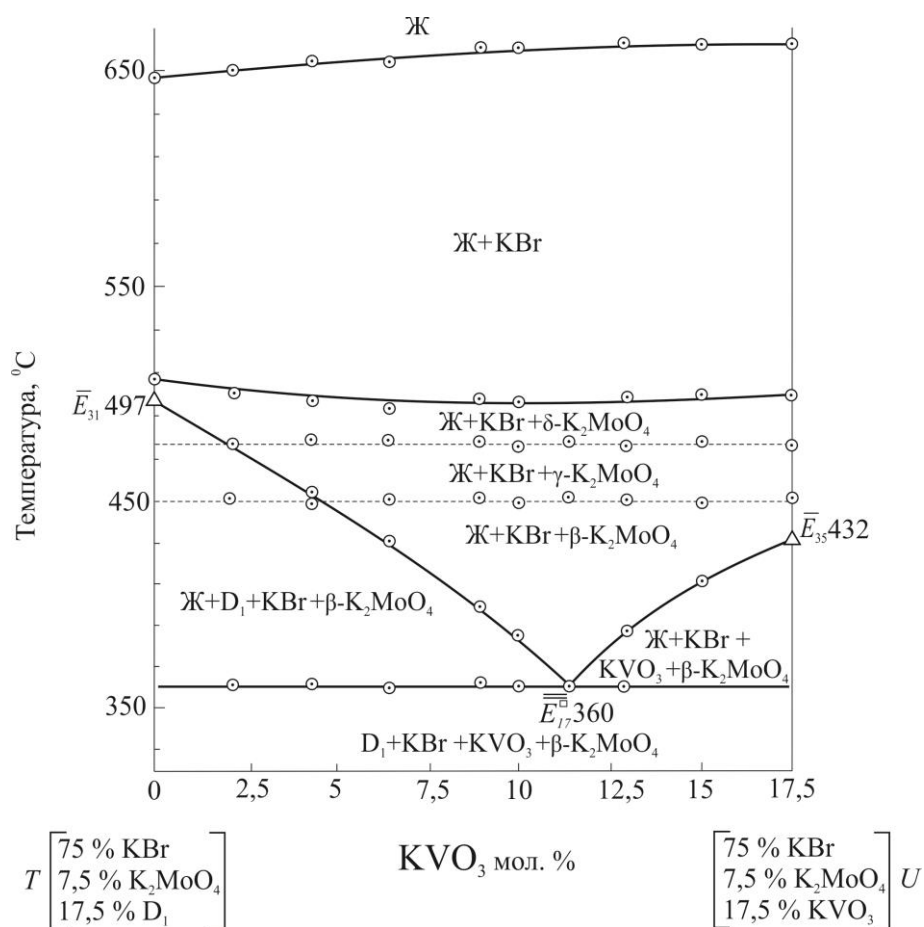


Рисунок 3.42 - Диаграмма состояния разреза TU тетраэдра
KBr-KVO₃-K₂MoO₄-LiKMoO₄

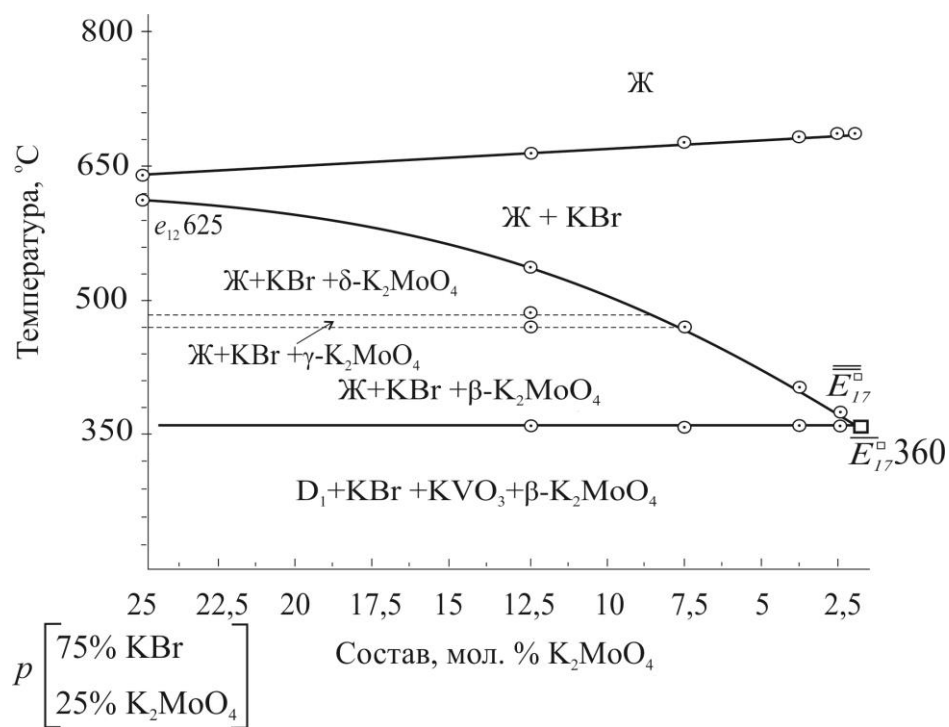


Рисунок 3.43 - Диаграмма состояния разреза $p - \overline{E}_{17}^{\square} - E_{17}^{\square}$ сечения пор

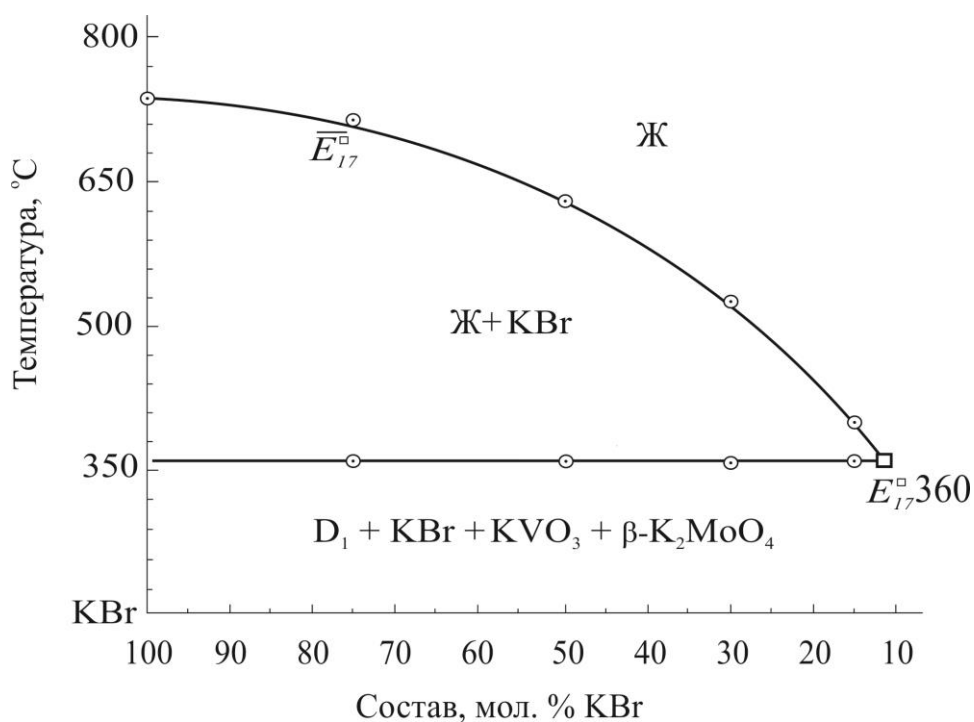


Рисунок 3.44 - Диаграмма состояния направления KBr - $\overline{E}_{17}^{\square} - E_{17}^{\square}$ системы
KBr-KVO₃-K₂MoO₄-LiKMoO₄

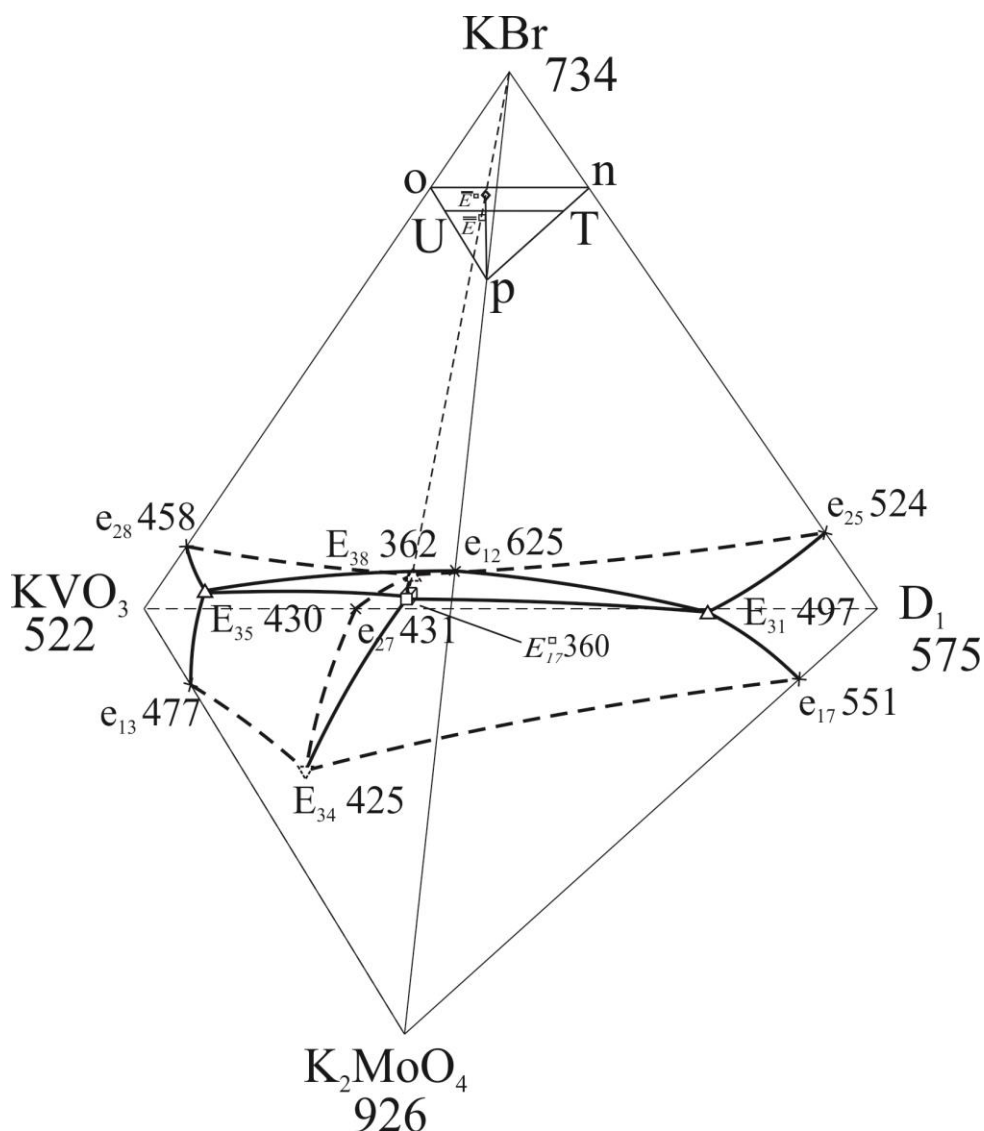


Рисунок 3.45 – Схема расположения объемов кристаллизации системы KBr-KVO₃-K₂MoO₄-LiKMoO₄

Стабильный тетраэдр **LiVO₃-Li₂MoO₄-KBr-LiKMoO₄** [134].

Первоначально в объеме кристаллизации бромида калия выбрано двумерное политермическое сечение *qrs*: *q* – [40.0% KBr + 60.0% LiKMoO₄], *r* – [40.0% KBr + 60.0% Li₂MoO₄], *s* – [40.0% KBr + 60.0% LiVO₃] (рисунок 3.46).

Далее в этом сечении был выбран одномерный политермический разрез VW: V – 40.0 % KBr + 15.0% Li₂MoO₄ + 45.0% LiKMoO₄; W – 40.0 % KBr + 15.0 % LiVO₃+45.0 % LiKMoO₄ (рисунок 3.47).

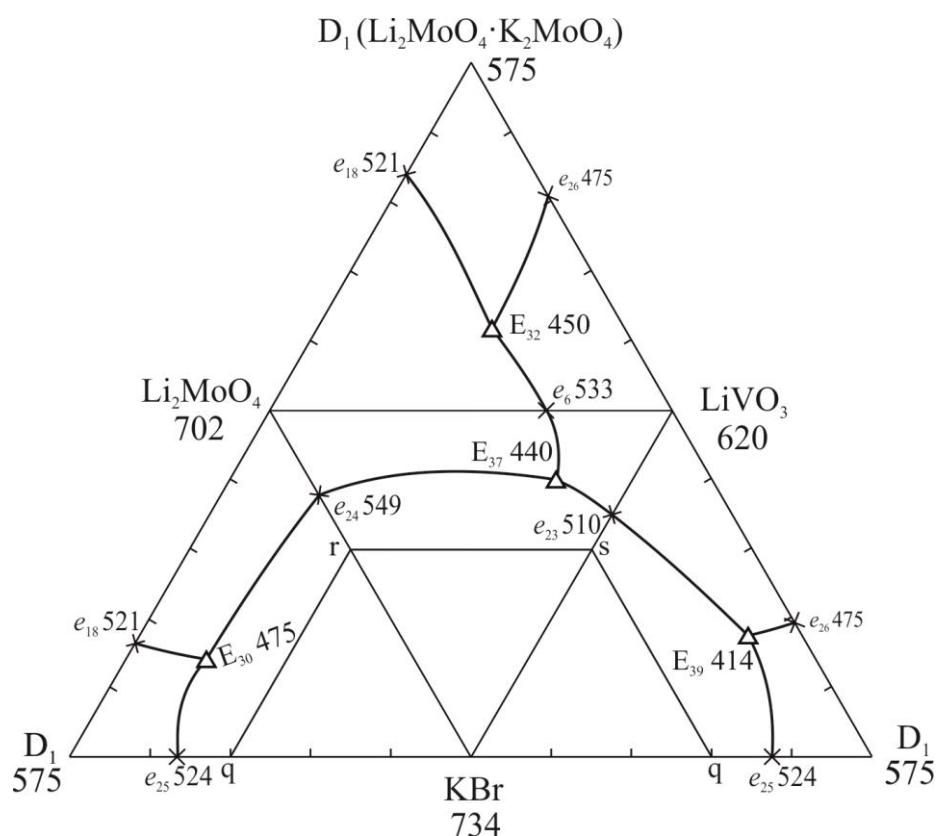


Рисунок 3.46 - Ограничающие элементы стабильного тетраэдра $\text{LiVO}_3\text{--Li}_2\text{MoO}_4\text{--KBr--LiKMoO}_4$ и расположение сечения qrs .

Из диаграммы состояния разреза VW (рисунок 3.48) определили температуру плавления четверной эвтектики (407°C) и ее проекцию $\overline{E}^{\square}_{18}$ на плоскость разреза VW . Далее изучением разреза $q - \overline{E}^{\square}_{18} - \overline{E}^{\square}_{18}$ (рисунок 3.49) определена проекция $\overline{E}^{\square}_{18}$ четверной эвтектики на двумерное политермическое сечение qrs .

Уменьшая концентрацию бромида калия, оставляя неизменным уже определенные соотношения $\text{LiVO}_3 : \text{Li}_2\text{MoO}_4 : \text{LiKMoO}_4$: по разрезу $\text{KBr} - \overline{E}^{\square}_{18} - \overline{E}^{\square}_{18}$ определен компонентный состав четверной невариантной точки (мол. %): $\text{LiVO}_3 - 24.2$, $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - 10.4$, $\text{KBr} - 13.5$, $\text{LiKMoO}_4 - 51.9$ (рис. 3.50). Схема расположения объемов кристаллизации системы $\text{LiVO}_3\text{--Li}_2\text{MoO}_4\text{--KBr--LiKMoO}_4$ представлена на рисунке 3.51. В таблице 3.6 приведены фазовые равновесия для элементов тетраэдра.

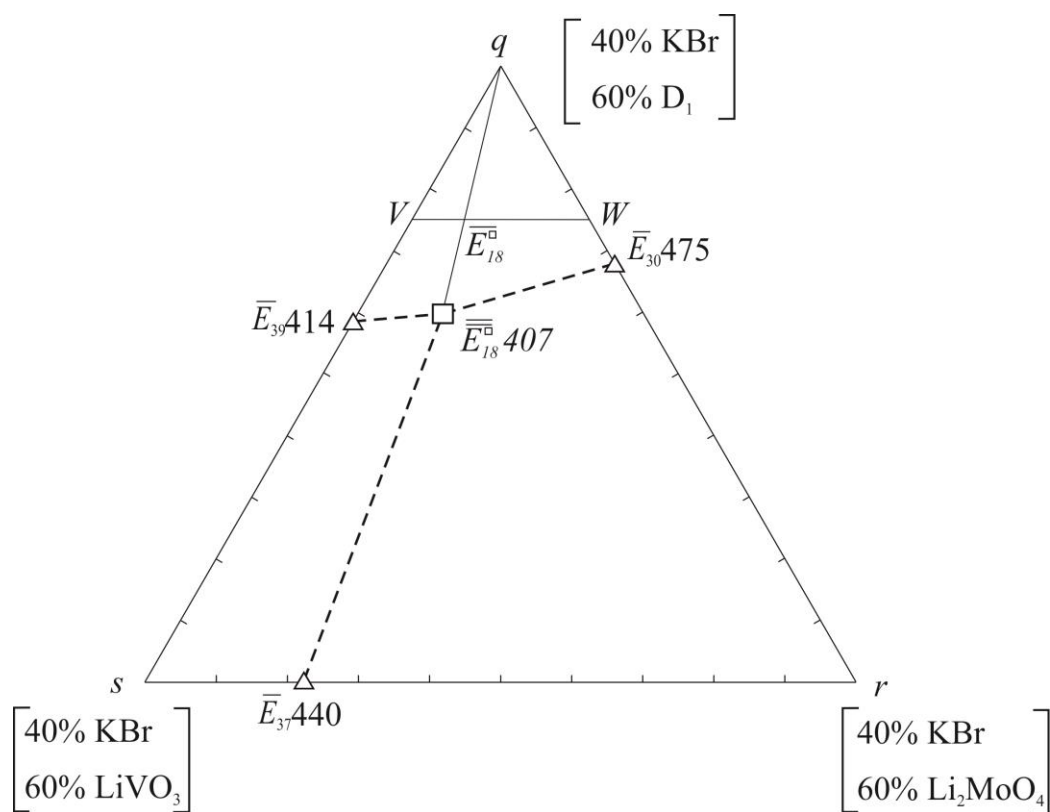


Рисунок 3.47 - Сечение qrs концентрационного тетраэдра $\text{KBr-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-LiKMoO}_4$.

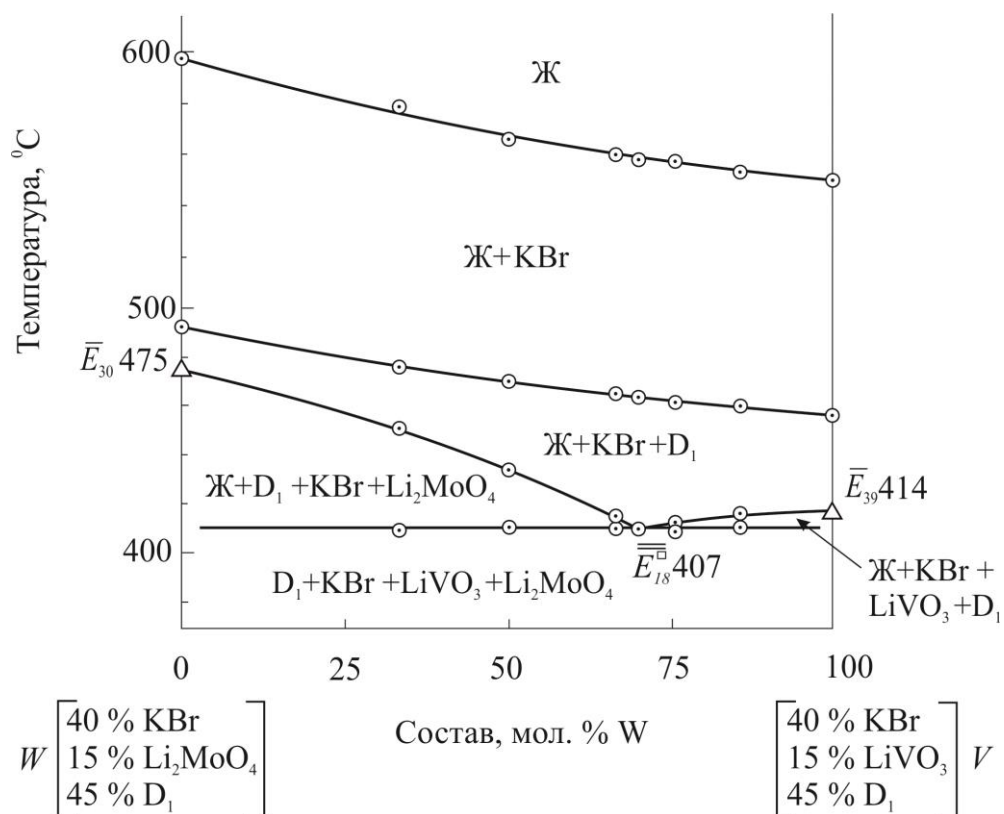


Рисунок 3.48 - Диаграмма состояния разреза VW системы $\text{KBr-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-LiKMoO}_4$.

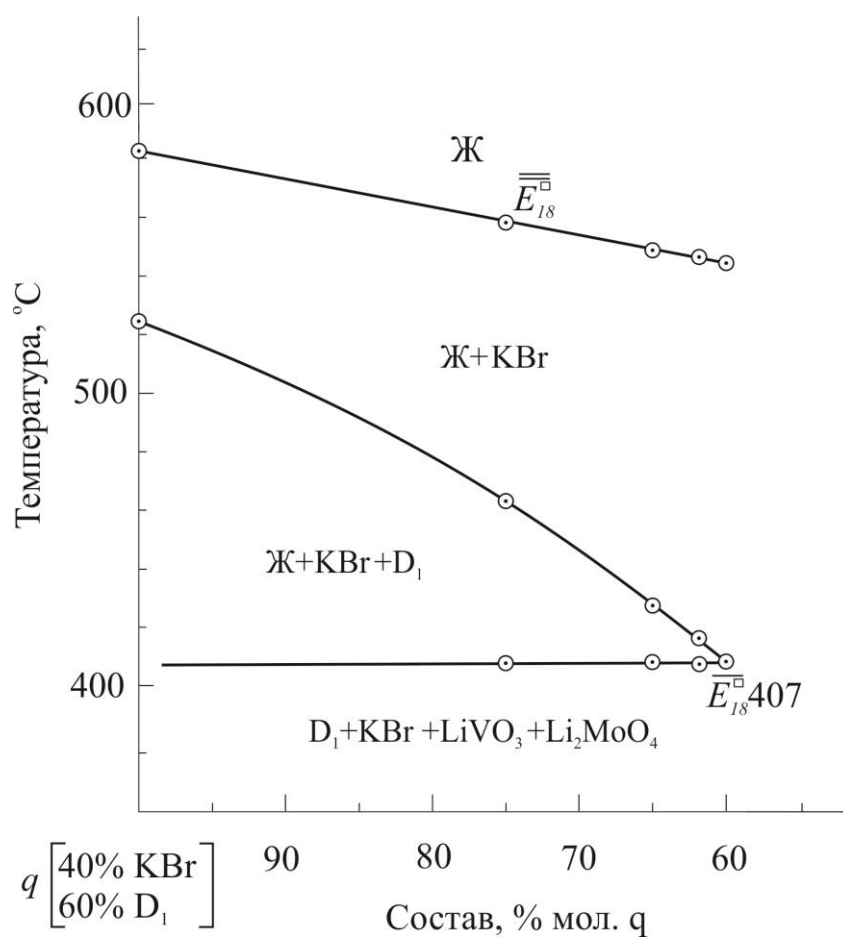


Рисунок 3.49 - Диаграмма состояния $q - \overline{E}_{18} - \overline{E}_{18}$ системы KBr-LiVO₃-Li₂MoO₄-LiKMoO₄.

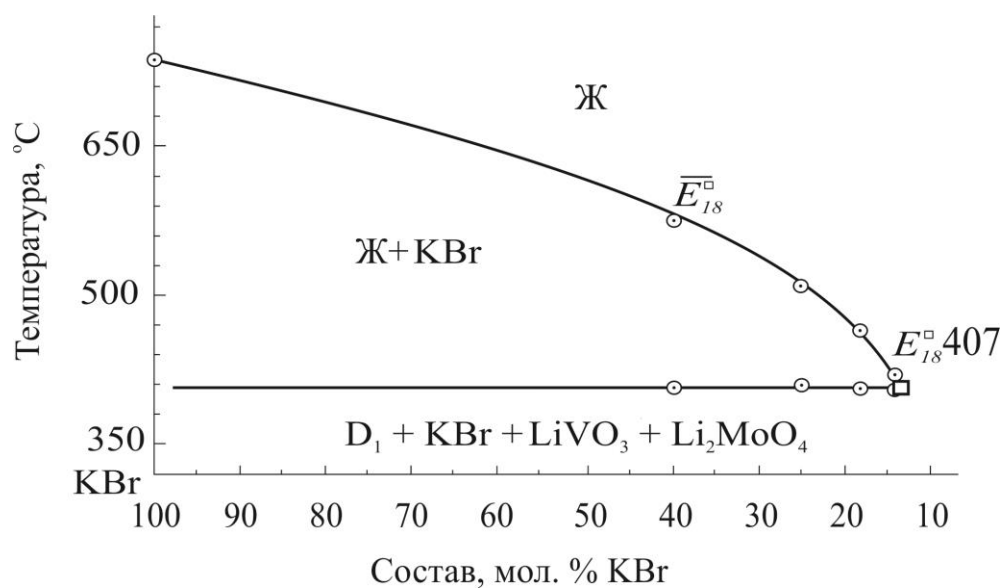


Рисунок 3.50 - Диаграмма состояния разреза KBr - $\overline{E}_{18} - \overline{E}_{18}$ системы KBr-LiVO₃-Li₂MoO₄-LiKMoO₄.

Таблица 3.6 - Фазовые равновесия в элементах тетраэдра $\text{LiVO}_3\text{--Li}_2\text{MoO}_4\text{--KBr--LiKMoO}_4$

Элемент тетраэдра	Фазовые реакции	Равновесное состояние
Объемы:		тривариантное
$\text{KBr}e_{25}E_{30}e_{24}E_{37}E^{\square}E_{39}e_{23}$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{KBr}$	-/-
$\text{Li}_2\text{MoO}_4e_6E_{37}e_{24}E_{30}E^{\square}E_{32}e_{18}$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{MoO}_4$	-/-
$\text{LiKMoO}_4e_{18}E_{32}e_{26}E_{39}E^{\square}E_{30}e_{25}$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiKMoO}_4$	-/-
$\text{LiVO}_3e_{23}E_{39}e_{26}E_{32}E^{\square}E_{37}e_6$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiVO}_3$	-/-
Плоскости:		дивариантное
$e_{18}E_{30}E^{\square}E_{32}$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{MoO}_4 + \text{LiKMoO}_4$	-/-
$e_6E_{37}E^{\square}E_{32}$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiVO}_3 + \text{Li}_2\text{MoO}_4$	-/-
$e_{26}E_{32}E^{\square}E_{39}$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiVO}_3 + \text{LiKMoO}_4$	-/-
$e_{23}E_{39}E^{\square}E_{37}$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiVO}_3 + \text{KBr}$	-/-
$e_{25}E_{30}E^{\square}E_{39}$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{KBr} + \text{LiKMoO}_4$	-/-
$e_{24}E_{37}E^{\square}E_{30}$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{MoO}_4 + \text{KBr}$	-/-
Линии:		моновариантное
$E_{37}E^{\square}$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiVO}_3 + \text{Li}_2\text{MoO}_4 + \text{KBr}$	-/-
$E_{39}E^{\square}$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiVO}_3 + \text{KBr} + \text{LiKMoO}_4$	-/-
$E_{30}E^{\square}$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{MoO}_4 + \text{KBr} + \text{LiKMoO}_4$	-/-
$E_{32}E^{\square}$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiVO}_3 + \text{Li}_2\text{MoO}_4 + \text{LiKMoO}_4$	-/-
Эвтектика:		нонвариантное
$E^{\square}$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiVO}_3 + \text{Li}_2\text{MoO}_4 + \text{KBr} + \text{LiKMoO}_4$	-/-

Удельная теплота фазового превращения эвтектического состава, по окончании пяти независимых друг от друга измерений составила 81 кДж/кг.

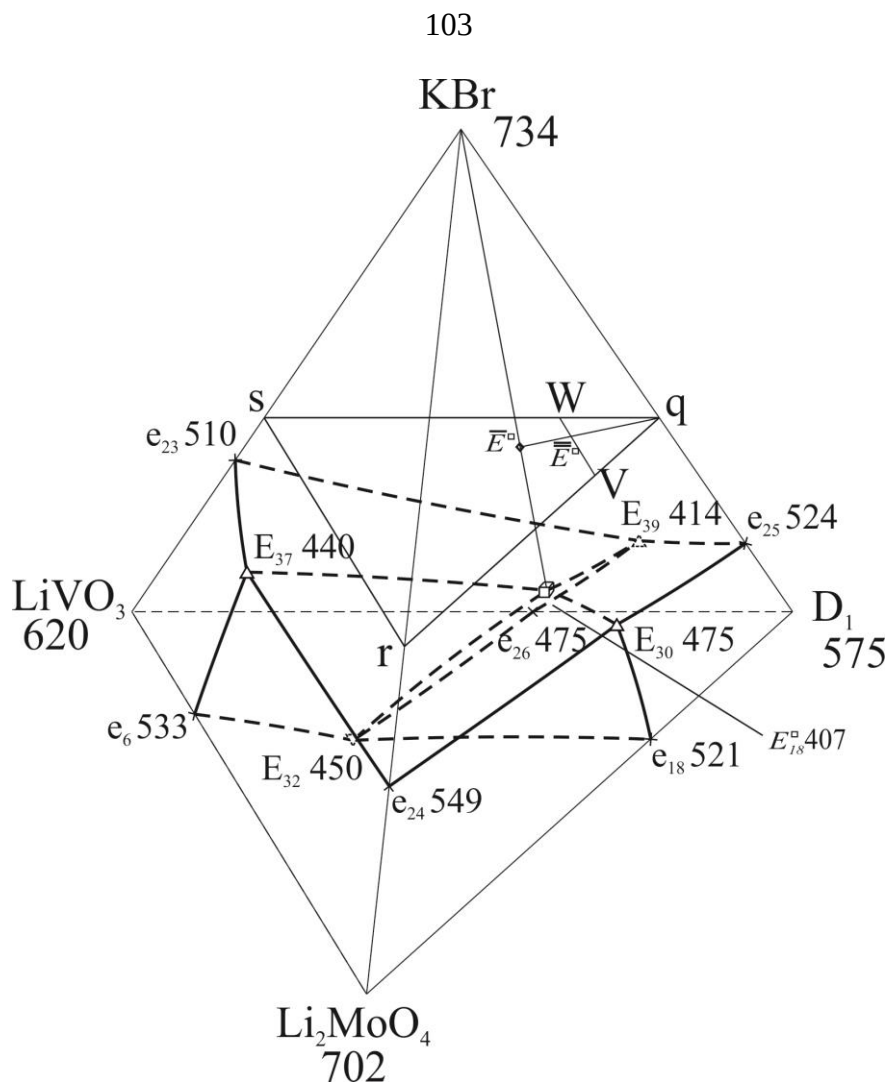


Рисунок 3.51 - Схема расположения объемов кристаллизации системы $\text{LiVO}_3\text{--Li}_2\text{MoO}_4\text{--KBr--LiKMoO}_4$.

Таблица 3.7 - Характеристики точек невариантного равновесия в четырехкомпонентной взаимной системе $\text{Li, K} \parallel \text{Br, VO}_3, \text{MoO}_4$

Система	Характер точки	Содержание компонентов, мол. %				T _{пл} , °C	Δ _m H ⁰ ₂₉₈ , кДж/кг
		1	2	3	4		
Стабильные треугольники							
KBr-LiVO ₃ -Li ₂ MoO ₄	E ₃₇	21.0	61.2	17.8		440	166
KBr-KVO ₃ -LiKMoO ₄	E ₃₈	8.3	71.6	20.2		362	77
KBr-LiVO ₃ -LiKMoO ₄	E ₃₉	14	34.4	51.6		414	64
Стабильные тетраэдры							
KBr-LiBr-LiVO ₃ -Li ₂ MoO ₄	E ₁₅ [□]	36,9	56,7	1,5	4,9	321	93
LiVO ₃ -KBr-KVO ₃ -LiKMoO ₄	E ₁₆ [□]	11.3	18.0	57.0	13.7	318	84
KBr-KVO ₃ -K ₂ MoO ₄ -LiKMoO ₄	E ₁₇ [□]	12.1	67.1	3.3	17.5	360	85
LiVO ₃ -Li ₂ MoO ₄ -KBr-LiKMoO ₄	E ₁₈ [□]	24.2	10.4	13.5	51.9	407	81

3.6. Пятикомпонентная взаимная система Li, K || F, Br, V₂O₅, MoO₃

Выбор предложенного объекта исследования обоснован во введении, состоит из восьми солей и трех двойных соединений. Адекватность модели древа фаз составленного в разделе 2.2 и состоящего из шести стабильных пентатопов, четыре являются эвтектическими (LiF-KBr-KVO₃-K₂MoO₄-D₁, LiF-LiVO₃-KBr-KVO₃-D₁, LiF-LiVO₃-LiMoO₄-KBr-D₁, LiF-LiBr-LiVO₃-Li₂MoO₄-KBr) и четырех стабильных эвтектических тетраэдров (LiF-KBr-KVO₃-K₂MoO₄, LiF-KBr-KVO₃-D₁, LiF-KBr-LiVO₃-KBr-D₁, LiF-LiVO₃-Li₂MoO₄-KBr), подтверждена рентгенофазовым анализом.

Стабильный тетраэдр **LiF-KBr-KVO₃-K₂MoO₄** [135]. Экспериментальное изучение стабильного тетраэдра LiF-KBr-KVO₃-K₂MoO₄ проведено в соответствии с методическими указаниями проекционно-термографического метода (ПТГМ) [57]. Данные по известным составам, включенным в стабильный элемент нанесены на развертку стабильного тетраэдра (рисунок 3.52).

Первоначально в объеме кристаллизации молибдата калия выбрано двумерное политермическое сечение uvw: *u* – [40.0% K₂MoO₄ + 60.0% LiF], *v* – [40.0% K₂MoO₄ + 60.0% KVO₃], *w* – [40.0% K₂MoO₄ + 60.0% KBr] (рисунок 3.52, 3.53).

Далее в этом сечении был выбран политермический разрез XY: X – 18.0 % LiF + 42.0% KVO₃ + 40.0% K₂MoO₄; Y – 18.0 % LiF + 42.0 % KBr+40.0 % K₂MoO₄ (рисунок 3.53).

В результате экспериментального изучения разреза XY была определена температура плавления четверной эвтектики (419°C) и проекция $\overline{E}^{\square}_{19}$ четверной эвтектики на плоскости разреза uvw. Далее прописывая составы направления $u - \overline{E}^{\square}_{19} - \overline{E}^{\square}_{19}$ (рисунок 3.53, 3.55) определена проекция $\overline{E}^{\square}_{19}$ четверной эвтектики на двумерное политермическое сечение uvw.

Уменьшая концентрацию молибдата калия, оставляя неизменным уже определенные соотношения $\text{LiF} : \text{KBr} : \text{KVO}_3$ по направлению $\text{K}_2\text{MoO}_4 - \bar{E}_{19} - E_{19}$ (рисунок 3.56) определен состав четверной эвтектики (мол. %): $\text{LiF} - 7.2$, $\text{KBr} - 16.9$, $\text{KVO}_3 - 66.5$, $\text{K}_2\text{MoO}_4 - 9.5$. Фазовая реакция, отвечающая эвтектике: $ж \rightleftharpoons \text{LiF-KBr-KVO}_3 - \beta - \text{K}_2\text{MoO}_4$.

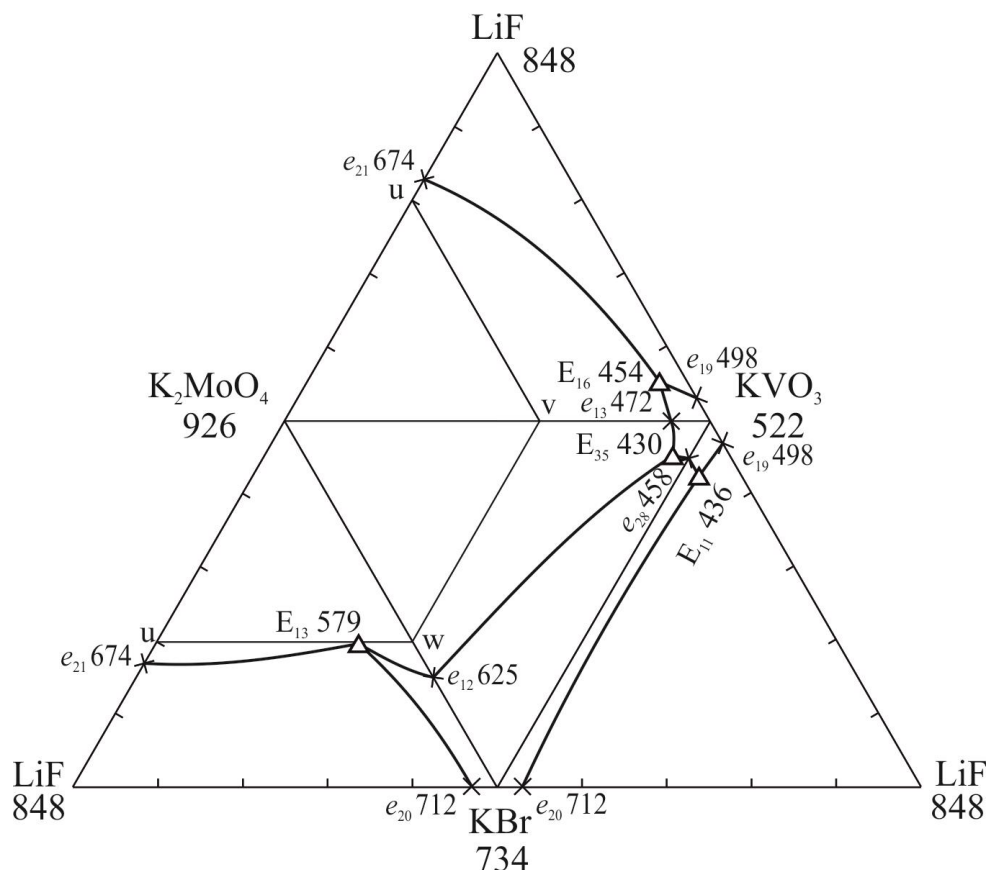


Рисунок 3.52 - Ограничающие элементы стабильного тетраэдра $\text{LiF-KBr-KVO}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4$ и сечение uvw .

Удельная теплота фазового превращения эвтектического состава, по результатам трех измерений составила 96,5 кДж/кг.

Изучение данного тетраэдра значительно осложнено наличием на диаграммах состояния трех полиморфных переходов молибдата калия. Характерным оказалось, что, взяв двумерное политермическое в объеме молибдата калия, только тогда стало возможным обнаружить направление на эвтектику. Дифрактограмма состава представлена на рисунке 3.57. В таблице 3.8 приведены фазовые равновесия для элементов тетраэдра.

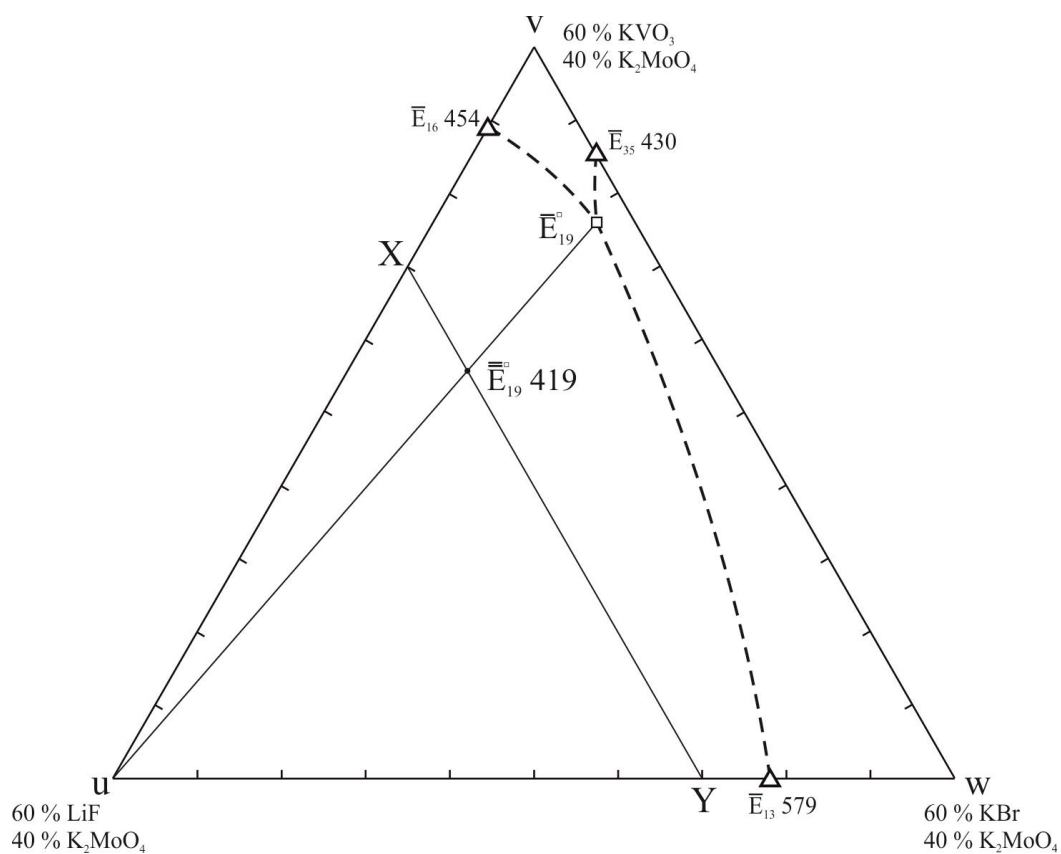


Рисунок 3.53 - Политермическое сечение uvw системы LiF-KBr-KVO₃-K₂MoO₄

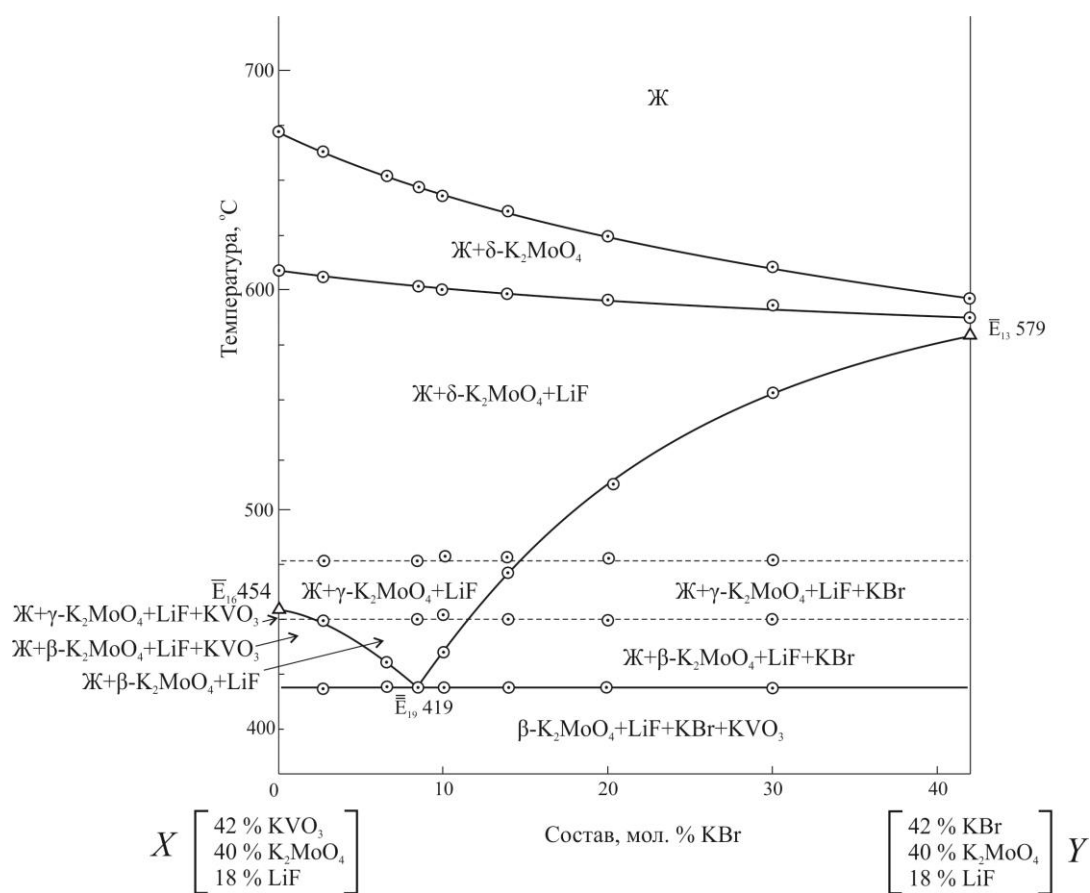


Рисунок 3.54 - Диаграмма состояния разреза XY тетраэдра LiF-KBr-KVO₃-K₂MoO₄

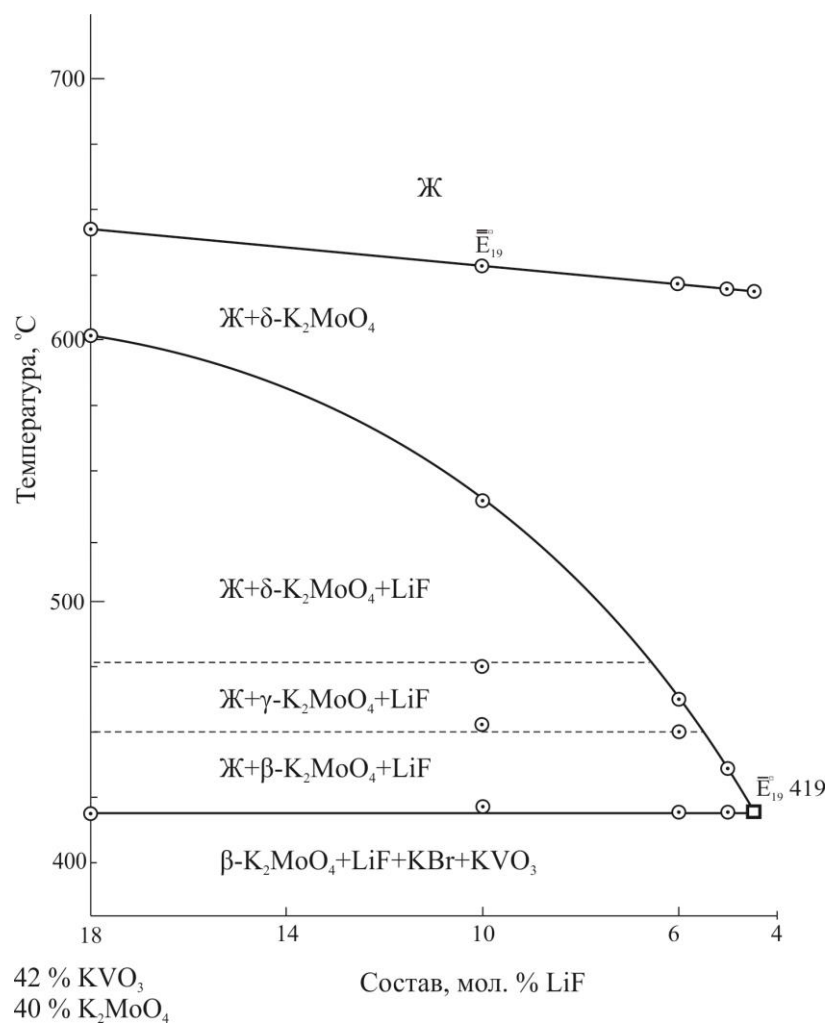


Рисунок 3.55 - Диаграмма состояния разреза и $\overline{E}_{19} - \overline{E}_{19}$ системы $\text{LiF-KBr-KVO}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4$

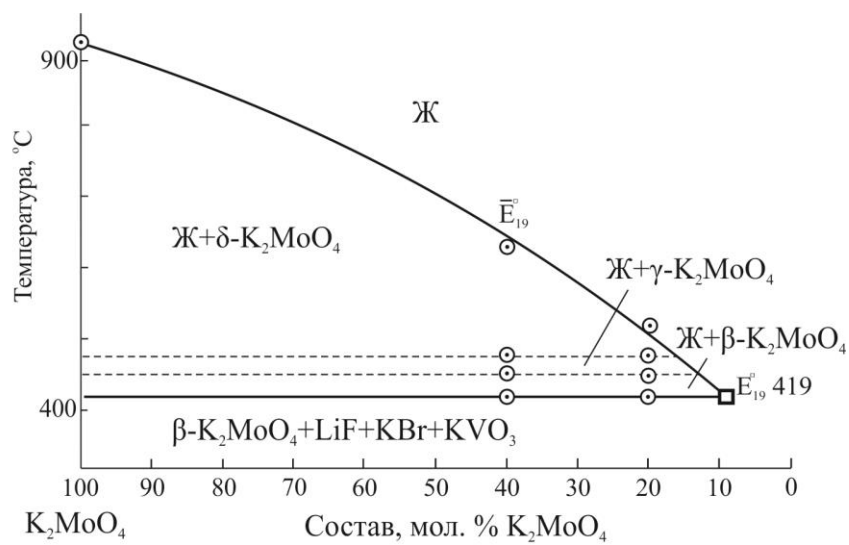
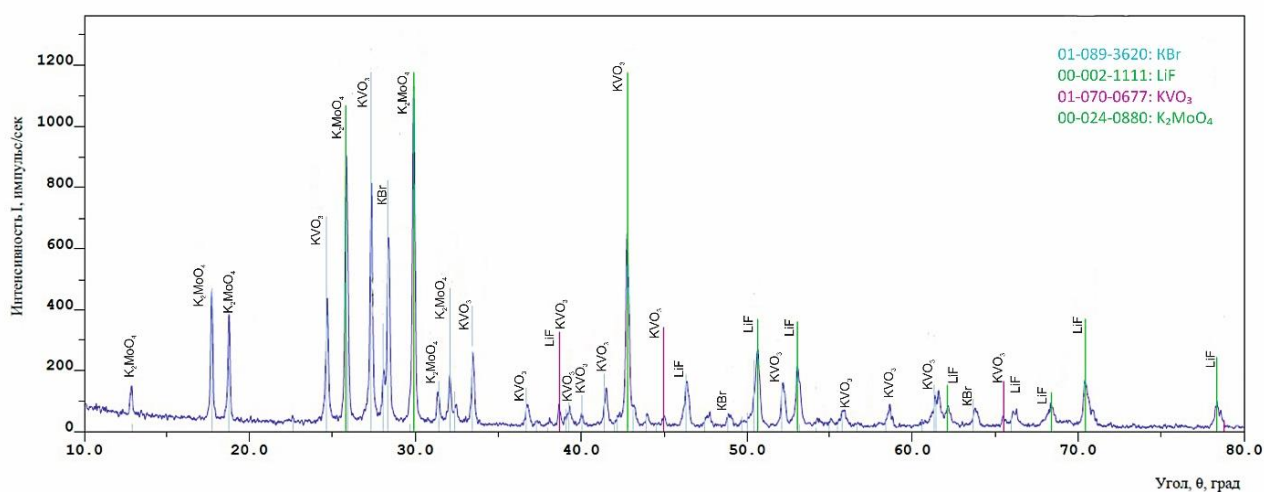


Рисунок 3.56 - Нонвариантный разрез $\text{K}_2\text{MoO}_4 - \overline{E}_{19} - \overline{E}_{19}$ системы $\text{LiF-KBr-KVO}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4$

Таблица 3.8 - Фазовые равновесия в элементах тетраэдра LiF–KBr–KVO₃–K₂MoO₄

Элемент тетраэдра	Фазовые реакции	Равновесное состояние
Объемы:		тривариантное
KBr _{e28} E ₃₅ E ₁₂ E ₁₃ E ₁₉ [□] E ₁₁ e ₂₀	$ж \rightleftharpoons KBr$	-//-
KVO ₃ e ₁₃ E ₁₆ e ₁₉ E ₁₁ E ₁₉ [□] E ₃₅ e ₂₈	$ж \rightleftharpoons KVO_3$	-//-
K ₂ MoO ₄ e ₂₁ E ₁₃ e ₁₂ E ₃₅ E ₁₉ [□] E ₁₆ e ₁₃	$ж \rightleftharpoons \beta\text{-}K_2MoO_4$	-//-
LiFe ₂₀ E ₁₁ e ₁₉ E ₁₆ E ₁₉ [□] E ₁₃ e ₂₁	$ж \rightleftharpoons LiF$	-//-
Плоскости:		дивариантное
e ₁₃ E ₃₅ E ₁₉ [□] E ₁₆	$ж \rightleftharpoons KVO_3 + \beta\text{-}K_2MoO_4$	-//-
e ₂₁ E ₁₆ E ₁₉ [□] E ₁₃	$ж \rightleftharpoons LiF + \beta\text{-}K_2MoO_4$	-//-
e ₁₉ E ₁₆ E ₁₉ [□] E ₁₁	$ж \rightleftharpoons LiF + KVO_3$	-//-
e ₂₀ E ₁₃ E ₁₉ [□] E ₁₁	$ж \rightleftharpoons LiF + KBr$	-//-
e ₁₂ E ₁₃ E ₁₉ [□] E ₃₅	$ж \rightleftharpoons KBr + \beta\text{-}K_2MoO_4$	-//-
e ₂₈ E ₁₁ E ₁₉ [□] E ₃₅	$ж \rightleftharpoons KVO_3 + KBr$	-//-
Линии:		моновариантное
E ₁₆ E ₁₉ [□]	$ж \rightleftharpoons LiF + KVO_3 + \beta\text{-}K_2MoO_4$	-//-
E ₁₃ E ₁₉ [□]	$ж \rightleftharpoons LiF + KBr + \beta\text{-}K_2MoO_4$	-//-
E ₁₁ E ₁₉ [□]	$ж \rightleftharpoons LiF + KBr + KVO_3$	-//-
E ₃₅ E ₁₉ [□]	$ж \rightleftharpoons KBr + KVO_3 + \beta\text{-}K_2MoO_4$	-//-
Эвтектика:		нонвариантное
E ₁₉ [□]	$ж \rightleftharpoons LiF + KBr + KVO_3 + \beta\text{-}K_2MoO_4$	-//-

Рисунок 3.57 - Дифрактограмма состава (мол. %): LiF – 7.2, KBr – 16.9, KVO₃ – 66.5, β-K₂MoO₄ – 9.5

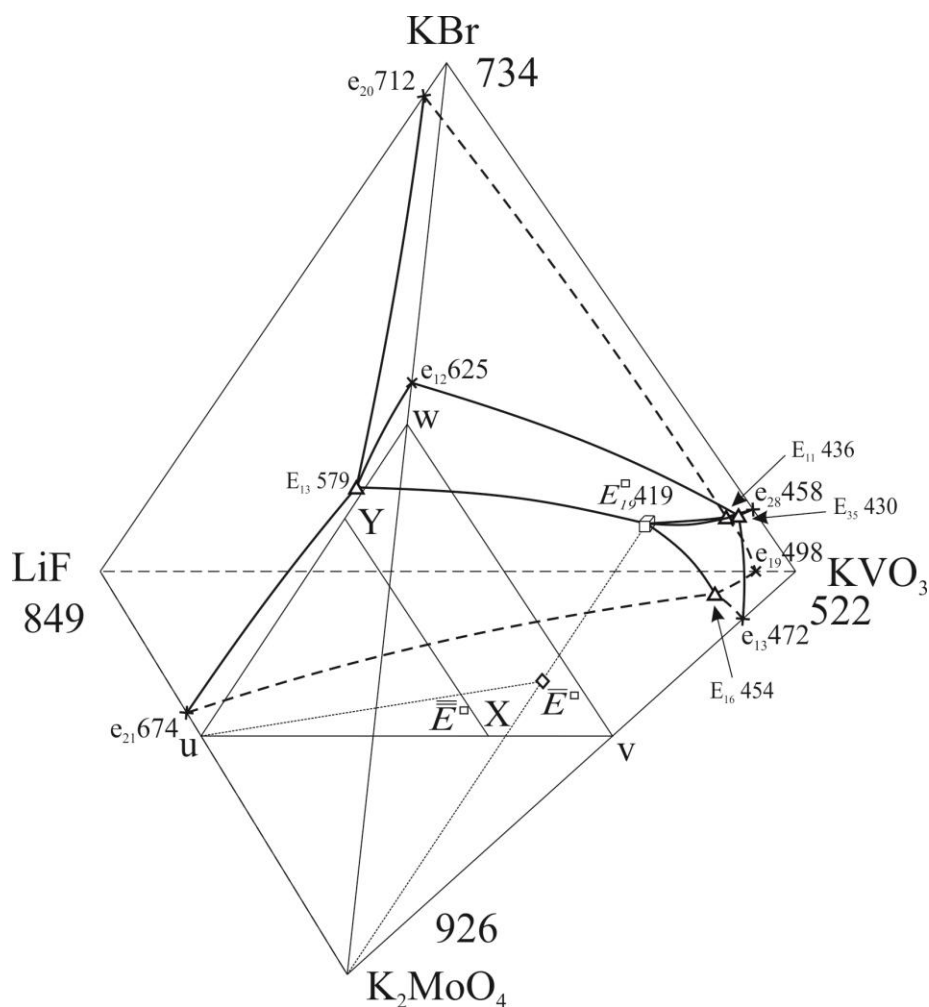


Рисунок 3.58 - Схема расположения объемов кристаллизации системы LiF-KBr-KVO₃-K₂MoO₄

Стабильный тетраэдр **LiF-KBr-KVO₃-LiKMoO₄**. Известная информация о ограничивающих элементы стабильного тетраэдра изображена на рисунке 3.59. Все композиции низшей мерности представляют собой эвтектические системы.

Первоначально в объеме кристаллизации фторида лития выбрано двумерное политермическое сечение хуз: x – [70.0% LiKMoO₄ + 30.0% LiF], y – [70.0% LiVO₃ + 30.0% LiF], z – [70.0% KBr + 30.0% LiF] (рисунок 3.59, 3.60).

Далее в этом сечении был выбран политермический разрез A_1B_1 : A_1 – 30.0 % LiF + 28.0% KBr + 42.0% LiKMoO₄; B_1 – 30.0 % LiF + 28.0 % KBr+42.0 % LiVO₃ (рисунок 3.60).

В результате экспериментального изучения разреза A_1B_1 была определена температура плавления четверной эвтектики (319°C) и проекция $\overline{E}^{\square}_{20}$ четверной эвтектики на плоскости разреза xuz . Разрез $y - \overline{E}^{\square}_{20} - \overline{E}^{\square}_{20}$ (рисунок 3.61, 3.62) показал проекцию $\overline{E}^{\square}_{20}$ на двумерное политермическое сечение xuz .

Уменьшая концентрацию фторида лития, оставляя неизменным уже определенные соотношения $\text{KBr} : \text{LiVO}_3 : \text{LiKMoO}_4$ по направлению $\text{LiF} - \overline{E}^{\square}_{20} - E^{\square}_{20}$ (рисунок 3.63) определен состав четверной эвтектики (мол. %): $\text{LiF} - 7.0$, $\text{KBr} - 13.0$, $\text{LiVO}_3 - 32.0$, $\text{LiKMoO}_4 - 48.0$. Фазовая реакция, отвечающая эвтектике: $ж \rightleftharpoons \text{LiF-KBr-LiVO}_3\text{-LiKMoO}_4$. Схема расположения объемов кристаллизации системы $\text{LiF-KBr-KVO}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4$ представлена на рисунке 3.64. В таблице 3.9 приведены фазовые равновесия для элементов тетраэдра.

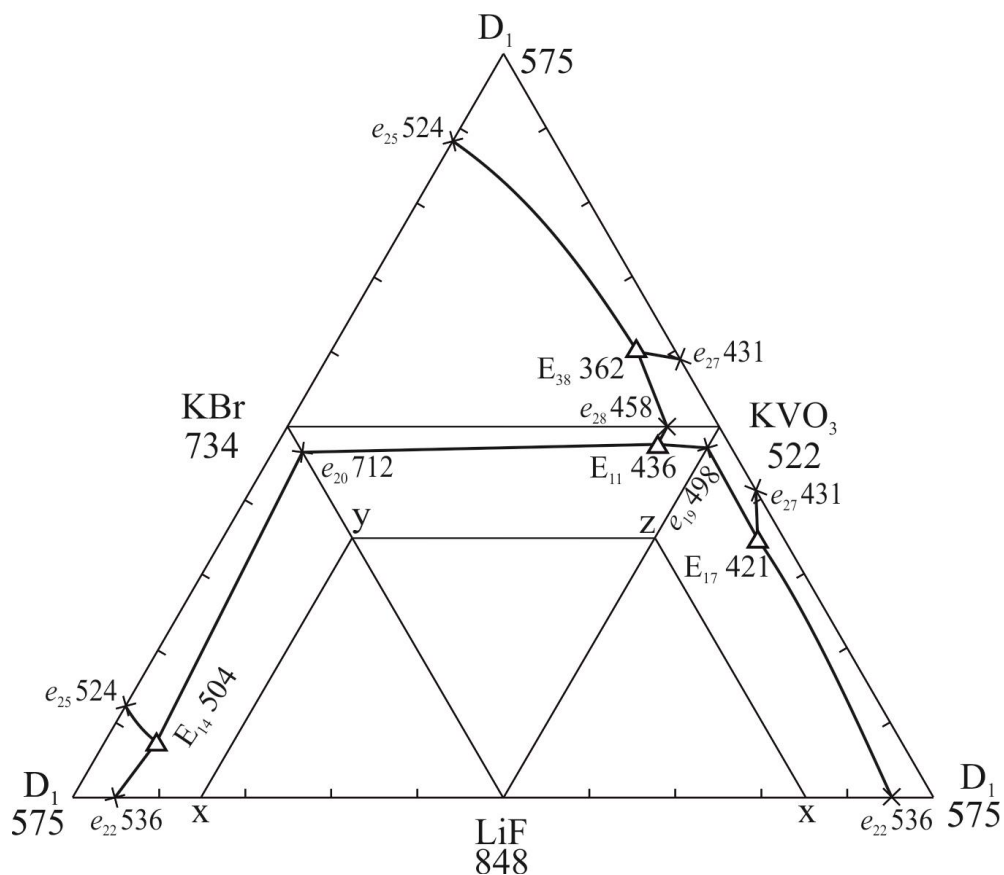


Рисунок 3.59 - Ограничающие элементы стабильного тетраэдра $\text{LiF-KBr-KVO}_3\text{-LiKMoO}_4$ и сечение xuz .

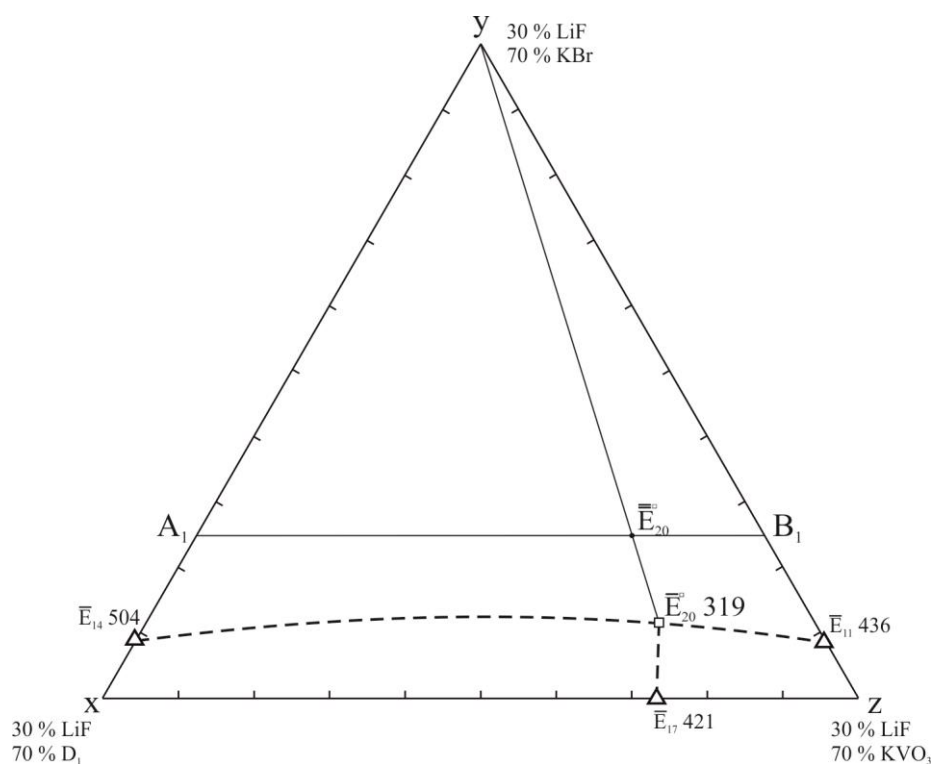


Рисунок 3.60 - Политермическое сечение хуз системы LiF-KBr-KVO₃-LiKMoO₄

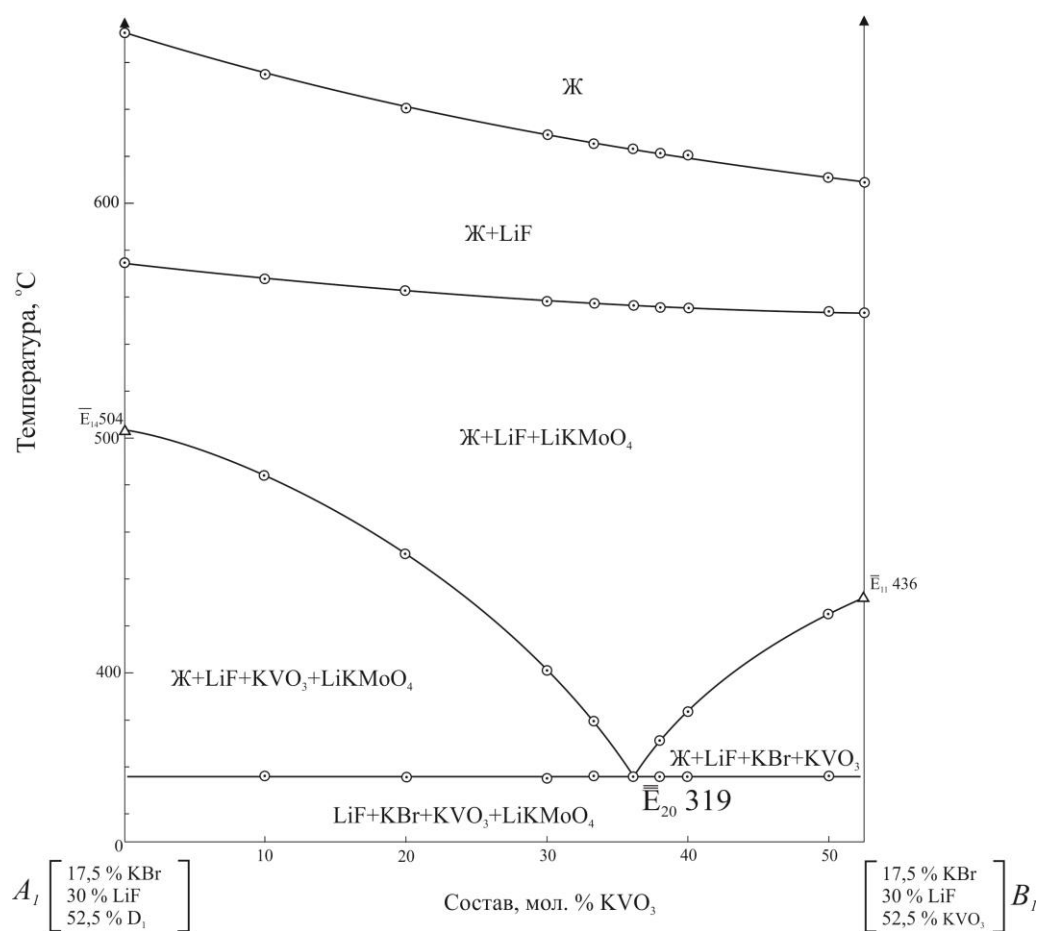


Рисунок 3.61 - Диаграмма состояния разреза A_1B_1 тетраэдра LiF-KBr-KVO₃-LiKMoO₄

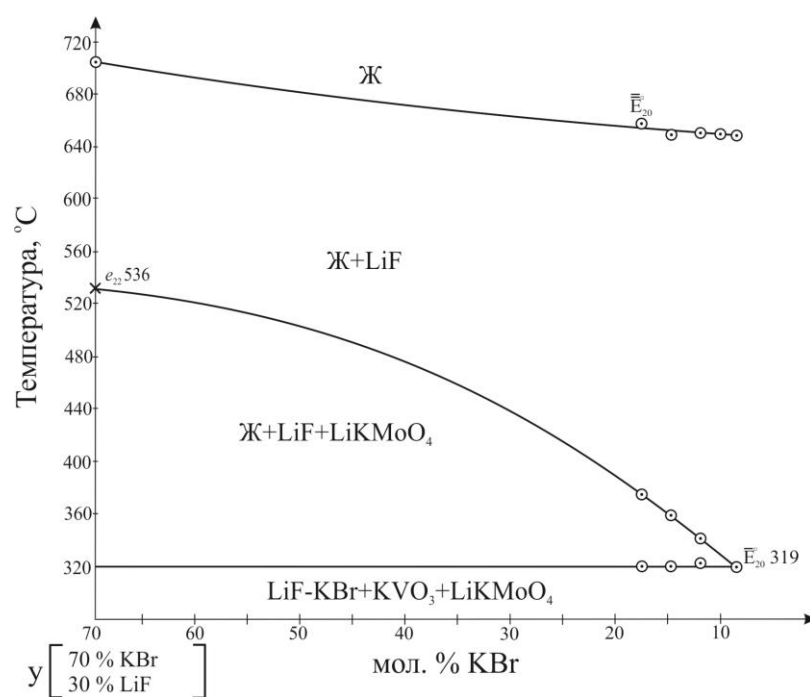


Рисунок 3.62 - Диаграмма состояния разреза $y - \bar{E}_{20} - \bar{E}_{20}$ системы LiF-KBr-KVO₃-LiKMoO₄

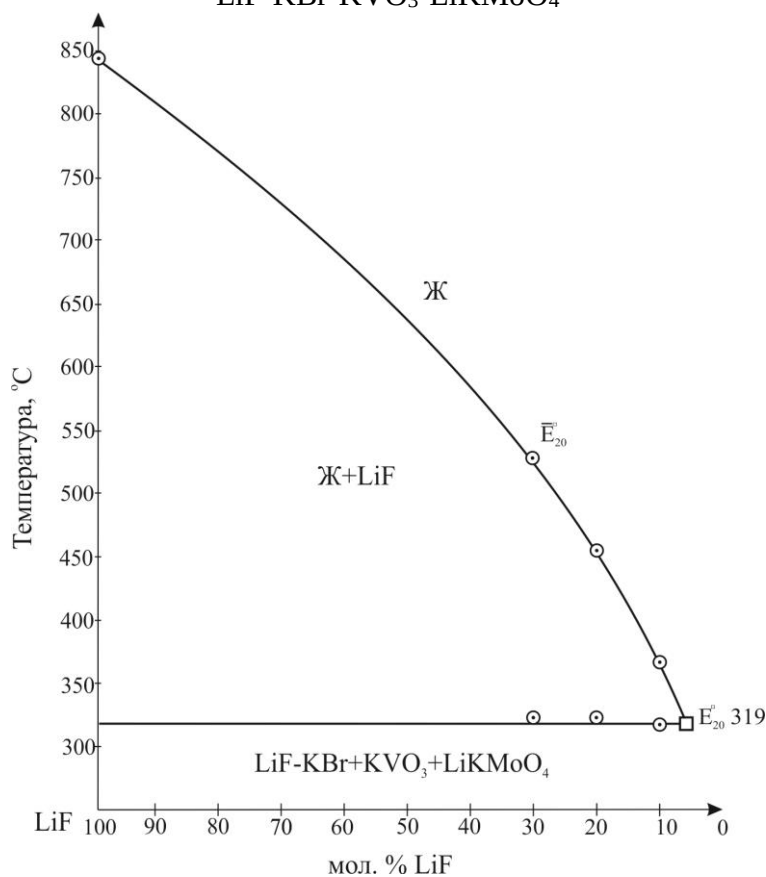


Рисунок 3.63 - Нонвариантный разрез LiF - $\bar{E}_{20} - \bar{E}_{20}$ системы LiF-KBr-KVO₃-LiKMoO₄

Таблица 3.9 - Фазовые равновесия в элементах тетраэдра LiF–KBr–KVO₃–LiKMoO₄

Элемент тетраэдра	Фазовые реакции	Равновесное состояние
Объемы:		тривариантное
$\text{KBr}_{\text{e}28}\text{E}_{11}\text{e}_{20}\text{E}_{14}\text{E}_{20}^{\square}\text{E}_{38}\text{e}_{25}$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{KBr}$	-//-
$\text{KVO}_{3\text{e}19}\text{E}_{17}\text{e}_{27}\text{E}_{38}\text{E}_{20}^{\square}\text{E}_{11}\text{e}_{28}$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{KVO}_3$	-//-
$\text{LiFe}_{22}\text{E}_{14}\text{e}_{20}\text{E}_{11}\text{E}_{20}^{\square}\text{E}_{17}\text{e}_{19}$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiF}$	-//-
$\text{LiKMoO}_{4\text{e}25}\text{E}_{38}\text{e}_{27}\text{E}_{17}\text{E}_{20}^{\square}\text{E}_{14}\text{e}_{22}$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiKMoO}_4$	-//-
Плоскости:		дивариантное
$\text{e}_{19}\text{E}_{11}\text{E}_{20}^{\square}\text{E}_{17}$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{KVO}_3$	-//-
$\text{e}_{22}\text{E}_{17}\text{E}_{20}^{\square}\text{E}_{14}$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{LiKMoO}_4$	-//-
$\text{e}_{27}\text{E}_{38}\text{E}_{20}^{\square}\text{E}_{17}$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{KVO}_3 + \text{LiKMoO}_4$	-//-
$\text{e}_{20}\text{E}_{14}\text{E}_{20}^{\square}\text{E}_{11}$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{KBr} + \text{LiF}$	-//-
$\text{e}_{25}\text{E}_{14}\text{E}_{20}^{\square}\text{E}_{38}$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{KBr} + \text{LiKMoO}_4$	-//-
$\text{e}_{28}\text{E}_{38}\text{E}_{20}^{\square}\text{E}_{11}$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{KBr} + \text{KVO}_3$	-//-
Линии:		моновариантное
$\text{E}_{17}\text{E}_{20}^{\square}$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{KVO}_3 + \text{LiKMoO}_4$	-//-
$\text{E}_{14}\text{E}_{20}^{\square}$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{KBr} + \text{LiKMoO}_4$	-//-
$\text{E}_{38}\text{E}_{20}^{\square}$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{KBr} + \text{KVO}_3 + \text{LiKMoO}_4$	-//-
$\text{E}_{11}\text{E}_{20}^{\square}$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{KBr} + \text{KVO}_3$	-//-
Эвтектика:		нонвариантное
$\text{E}_{20}^{\square}$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{LiKMoO}_4 + \text{LiVO}_3 + \text{KBr}$	-//-

Стабильный тетраэдр **LiF–LiVO₃–LiKMoO₄–KBr** [138]. На рисунке 3.65 приведена информация по ограничивающим элементам стабильного тетраэдра.

Первоначально в объеме кристаллизации фторида лития выбрано двумерное политермическое сечение $a_1b_1c_1$: a_1 – [70.0% LiKMoO₄ + 30.0% LiF], b_1 – [70.0% LiVO₃ + 30.0% LiF], c_1 – [70.0% KBr + 30.0% LiF] (рисунок 3.65). В этом объеме выбран политермический разрез C_1D_1 : C_1 – 30.0% LiF + 28.0% KBr + 42.0% LiKMoO₄; D_1 – 30.0% LiF + 28.0% KBr + 42.0% LiVO₃ (рисунок 3.66).

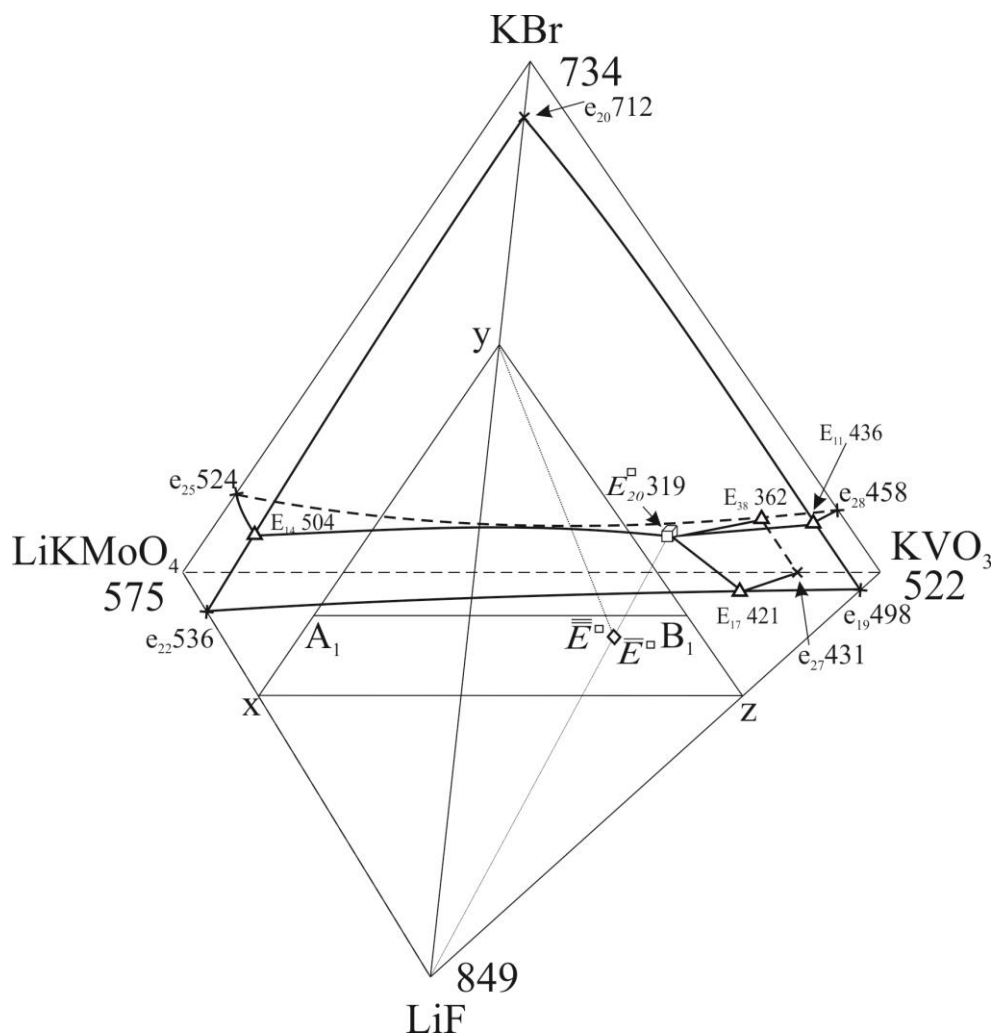


Рисунок 3.64 - Схема расположения объемов кристаллизации системы LiF-KBr-KVO₃-LiKMoO₄

Разреза C_1D_1 показал температуру плавления четверной эвтектики (410°C) и проекцию $\overline{\overline{E}}_{21}^{\square}$ четверной эвтектики на плоскость разреза $a_1b_1c_1$. При изучении разреза $c_1 - \overline{\overline{E}}_{21}^{\square} - \overline{E}_{21}^{\square}$ (рисунок 3.68) определена точка, которая является проекцией четверной эвтектики на двумерное политермическое сечение $a_1b_1c_1$.

Уменьшая концентрацию фторида лития, оставляя неизменным уже определенные соотношения LiVO₃ : LiKMoO₄ : KBr по направлению LiF – $\overline{\overline{E}}_{21}^{\square} - E_{21}^{\square}$ (рисунок 3.69), определили состав четверной эвтектики (мол. %): LiF – 7.0, LiVO₃ – 32.0, LiKMoO₄ – 47.7, KBr – 12.3.

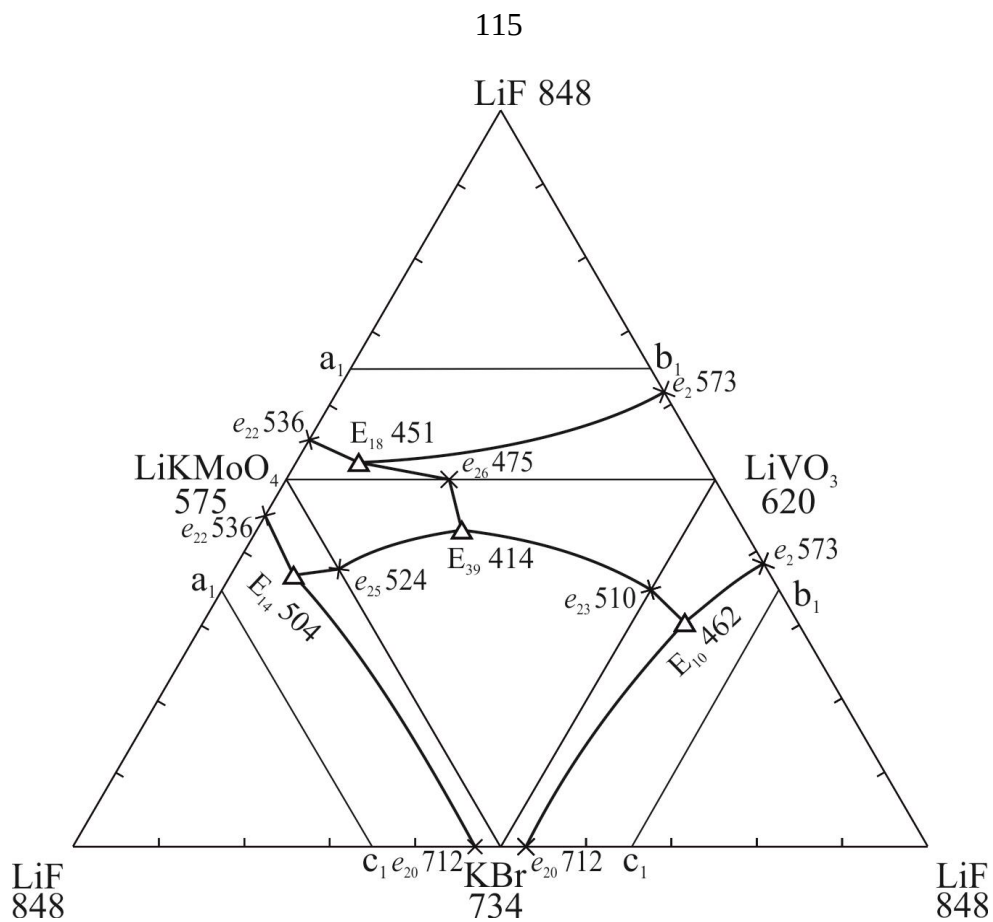


Рисунок 3.65 - Ограничивающие элементы стабильного тетраэдра LiF-LiVO₃-LiKMoO₄-KBr и сечение a₁b₁c₁

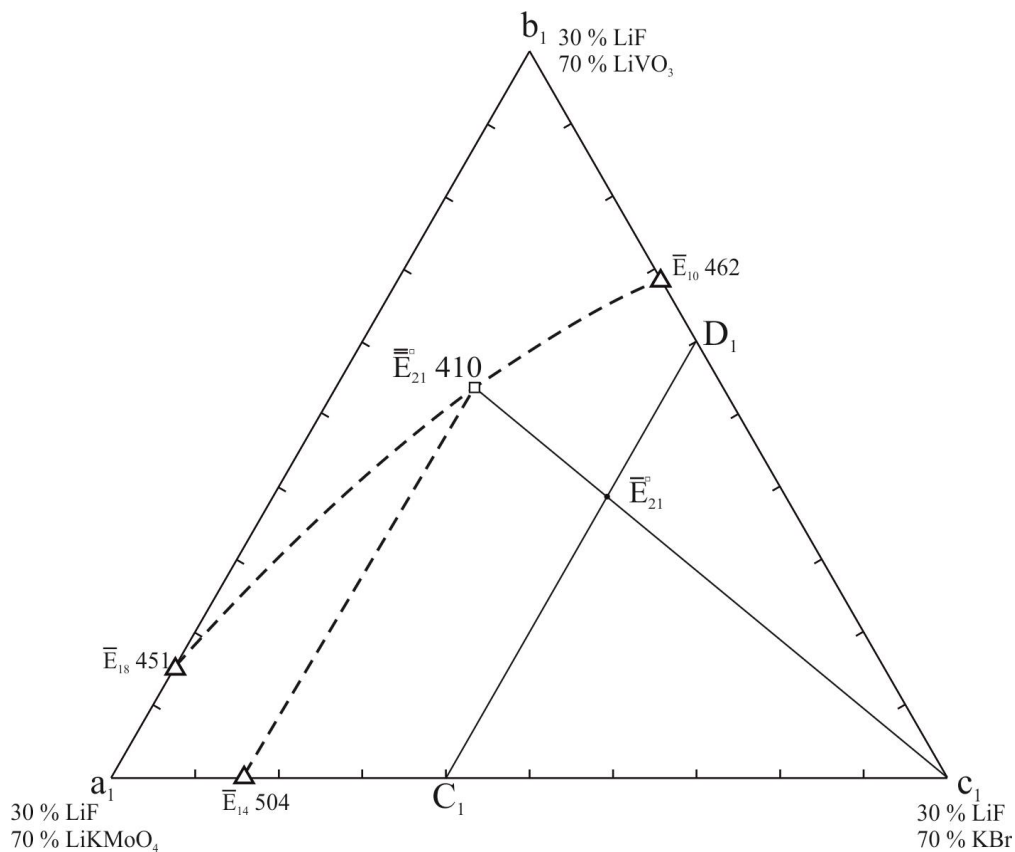


Рисунок 3.66 - Политермическое сечение abc системы LiF-LiVO₃-LiKMoO₄-KBr

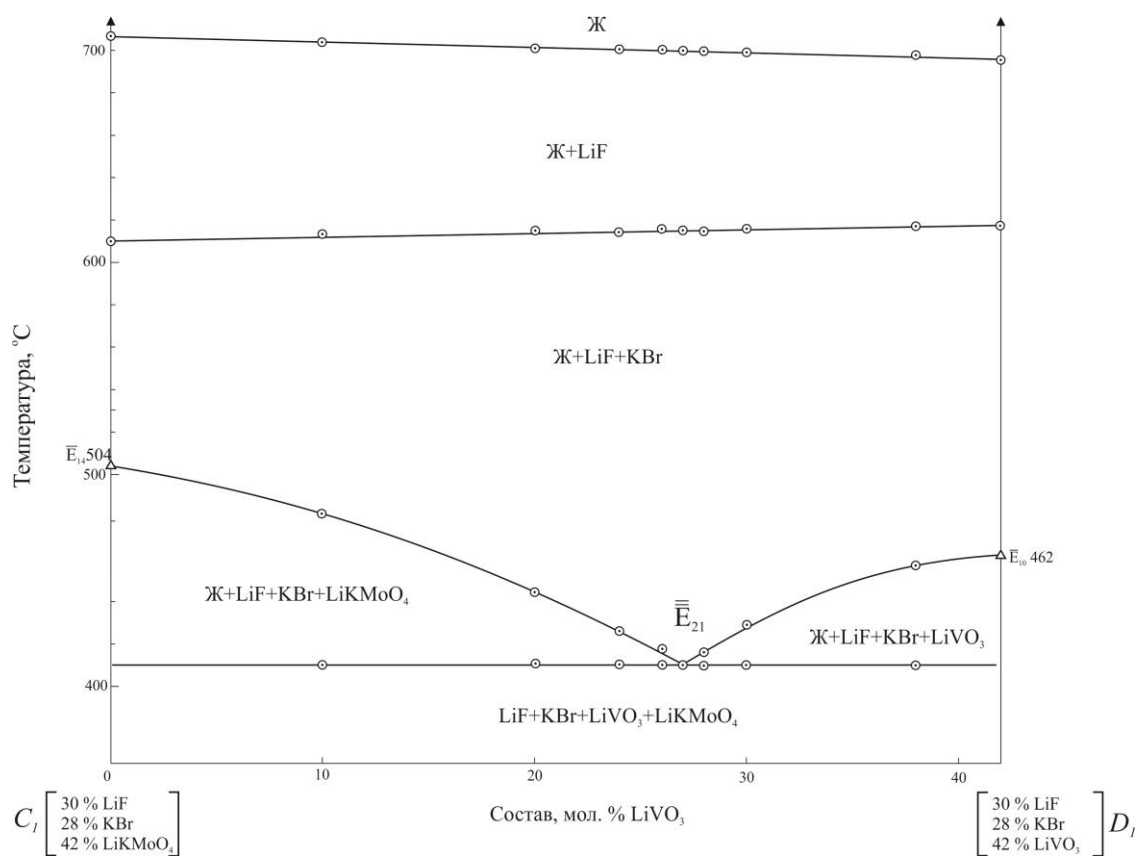


Рисунок 3.67 - Диаграмма состояния разреза C_1D_1 тетраэдра LiF–LiVO₃–LiKMoO₄–KBr

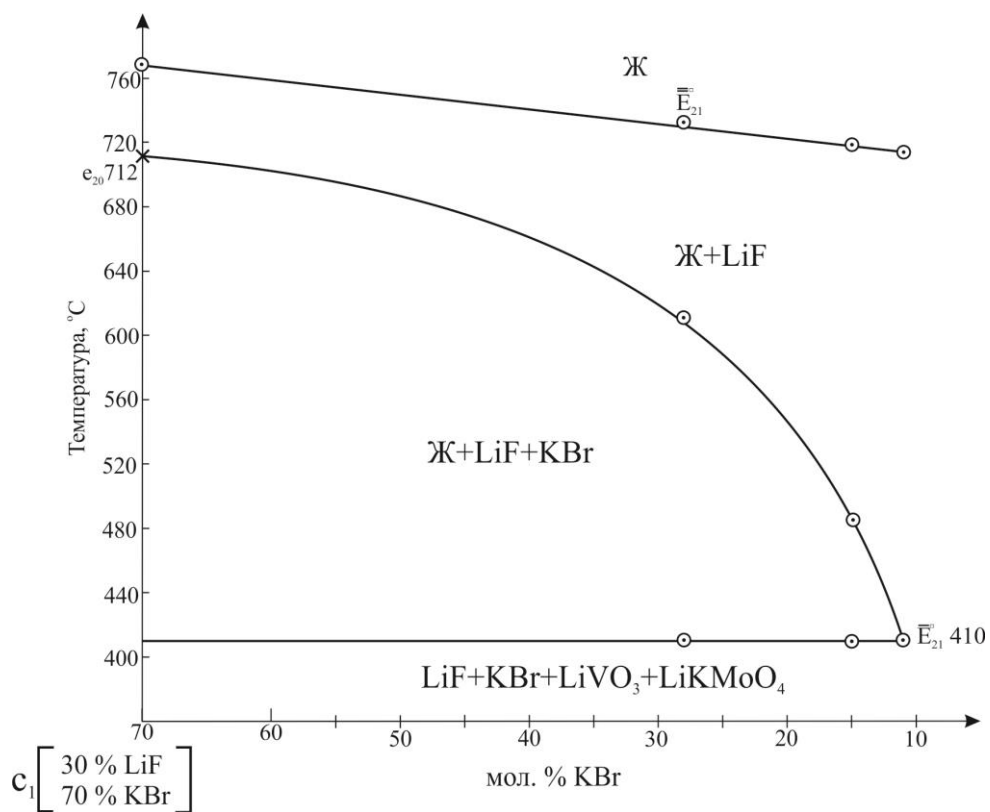


Рисунок 3.68 - Диаграмма состояния разреза с $\bar{E} \square - \bar{E} \square$ сечения абс.

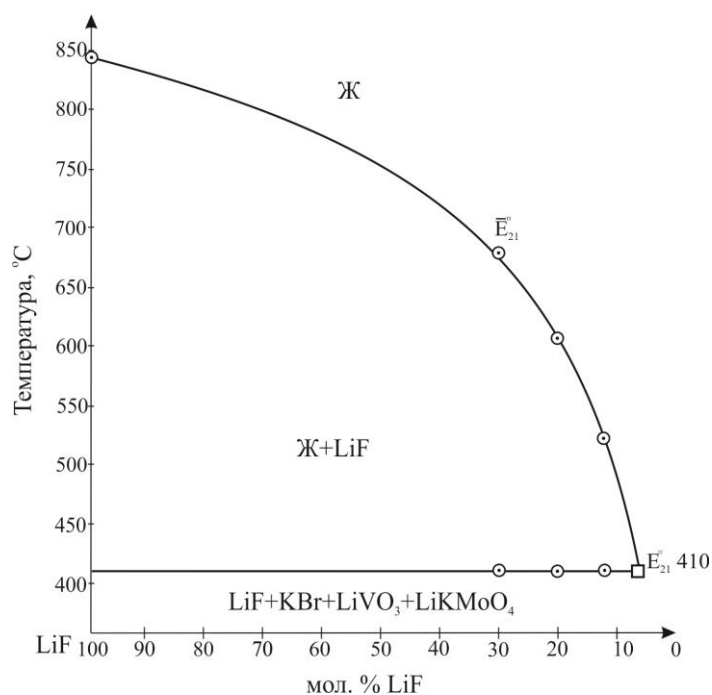


Рисунок 3.69 - Диаграмма состояния направления LiF – $\bar{E}^{\square}$ - $E^{\square}$ системы LiF-LiVO₃-LiKMoO₄-KBr

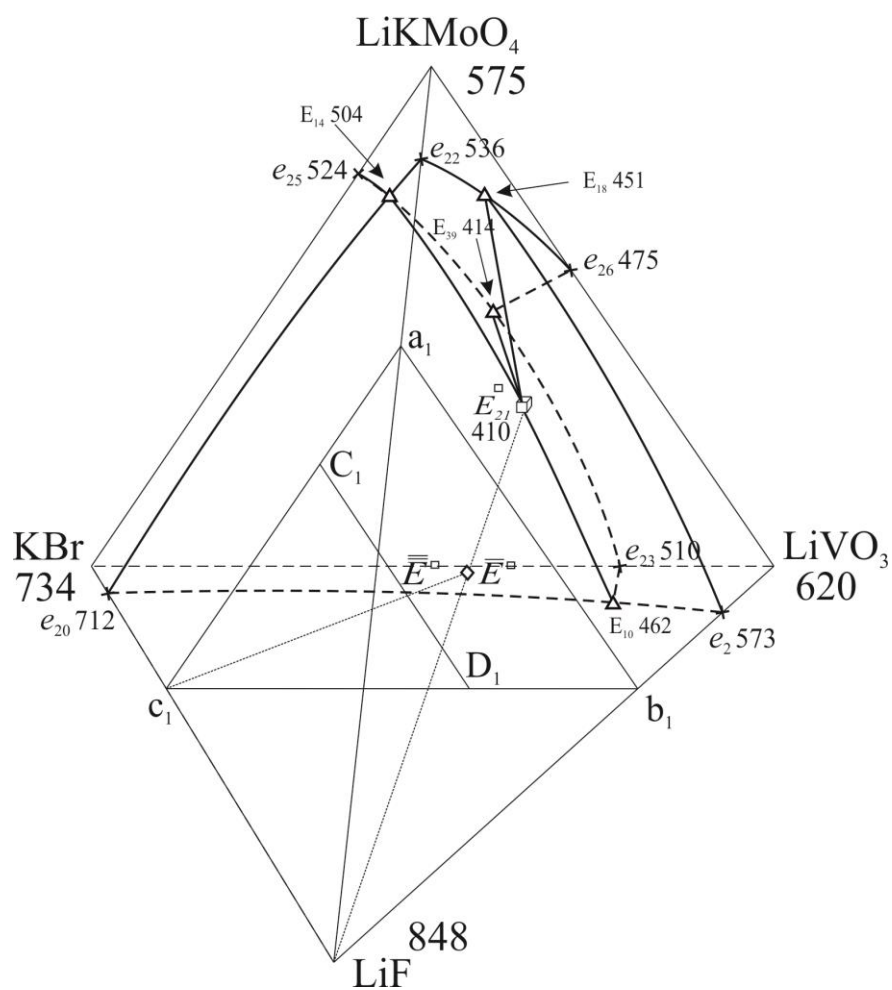


Рисунок 3.70 - Схема расположения объемов кристаллизации системы LiF-LiVO₃-LiKMoO₄-KBr.

Таблица 3.10 - Фазовые равновесия в элементах тетраэдра $\text{LiF-LiVO}_3\text{-LiKMoO}_4\text{-KBr}$

Элемент тетраэдра	Фазовые реакции	Равновесное состояние
Объемы:		Тривариантное
$\text{LiKMoO}_4\text{e}_{26}\text{E}_{18}\text{e}_{22}\text{E}_{14}\text{E}_{21}^{\square}\text{E}_{39}\text{e}_{25}$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiKMoO}_4$	-//-
$\text{LiVO}_3\text{e}_2\text{E}_{10}\text{e}_{23}\text{E}_{39}\text{E}_{21}^{\square}\text{E}_{18}\text{e}_{26}$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiVO}_3$	-//-
$\text{LiFe}_{20}\text{E}_{14}\text{e}_{22}\text{E}_{18}\text{E}_{21}^{\square}\text{E}_{10}\text{e}_2$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiF}$	-//-
$\text{KBr}\text{e}_{25}\text{E}_{39}\text{e}_{23}\text{E}_{10}\text{E}_{21}^{\square}\text{E}_{14}\text{e}_{20}$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{KBr}$	-//-
Плоскости:		Дивариантное
$\text{e}_2\text{E}_{18}\text{E}_{21}^{\square}\text{E}_{10}$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{LiVO}_3$	-//-
$\text{e}_{20}\text{E}_{14}\text{E}_{21}^{\square}\text{E}_{10}$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{KBr}$	-//-
$\text{e}_{23}\text{E}_{10}\text{E}_{21}^{\square}\text{E}_{39}$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{KBr} + \text{LiVO}_3$	-//-
$\text{e}_{25}\text{E}_{14}\text{E}_{21}^{\square}\text{E}_{39}$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{KBr} + \text{LiKMoO}_4$	-//-
$\text{e}_{26}\text{E}_{39}\text{E}_{21}^{\square}\text{E}_{18}$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiVO}_3 + \text{LiKMoO}_4$	-//-
$\text{e}_{22}\text{E}_{14}\text{E}_{21}^{\square}\text{E}_{18}$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{LiKMoO}_4$	-//-
Линии:		Моновариантное
$\text{E}_{14}\text{E}_{21}^{\square}$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{KBr} + \text{LiKMoO}_4$	-//-
$\text{E}_{18}\text{E}_{21}^{\square}$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{LiVO}_3 + \text{LiKMoO}_4$	-//-
$\text{E}_{39}\text{E}_{21}^{\square}$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{KBr} + \text{LiVO}_3 + \text{LiKMoO}_4$	-//-
$\text{E}_{10}\text{E}_{21}^{\square}$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{KBr} + \text{LiVO}_3$	-//-
Эвтектика:		Нонвариантное
$\text{E}_{21}^{\square}$	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{LiKMoO}_4 + \text{LiVO}_3 + \text{KBr}$	-//-

Фазовая реакция, отвечающая эвтектике: $\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{LiKMoO}_4 + \text{LiVO}_3 + \text{KBr}$. Схема расположения объемов кристаллизации системы $\text{LiF-LiVO}_3\text{-LiKMoO}_4\text{-KBr}$ представлена на рисунке 3.70. В таблице 3.10 приведены фазовые равновесия для элементов тетраэдра.

Удельная теплота фазового превращения эвтектического состава, по окончании пяти независимых друг от друга измерений составила 167,3 кДж/кг.

Стабильный тетраэдр $\text{LiF-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KBr}$. Определение состава и температуры четверной эвтектики стабильного тетраэдра $\text{LiF-LiVO}_3\text{-}$

$\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{--KBr}$ проведено предложенным нами вариантом проекционно-термографического метода (ПТГМ) [57]. При выполнении работы были подтверждены известные величины невариантных точек и составов, отвечающие точкам невариантных равновесий, которые представлены на развертке ограничивающих элементов стабильного тетраэдра (рисунок 3.71).

Первоначально в объеме кристаллизации фторида лития выбрано двумерное политермическое сечение $d_1f_1g_1$: $d_1 - [60.0\% \text{Li}_2\text{MoO}_4 + 40.0\% \text{LiF}]$, $f_1 - [60.0\% \text{LiVO}_3 + 40.0\% \text{LiF}]$, $g_1 - [60.0\% \text{KBr} + 40.0\% \text{LiF}]$ (рисунок 3.71).

По этому сечению произведено изучение политермического разреза F_1G_1 : $F_1 - 40.0\% \text{LiF} + 24.0\% \text{KBr} + 36.0\% \text{Li}_2\text{MoO}_4$; $G_1 - 40.0\% \text{LiF} + 24.0\% \text{KBr} + 36.0\% \text{LiVO}_3$ (рисунок 3.72).

Результатом экспериментального изучения разреза F_1G_1 является установление температуры плавления четверной эвтектики (437°C) и проекции $\overline{\overline{E}}_{22}$ четверной эвтектики на плоскость разреза $d_1f_1g_1$. При изучении разреза $g_1 - \overline{\overline{E}}_{22} - \overline{E}_{22}$ (рисунок 3.74) выявлена проекционная точка $\overline{E}_{22}$, квазичетверной эвтектики на двумерное политермическое сечение $d_1f_1g_1$.

Уменьшая концентрацию фторида лития, оставляя неизменным уже определенные соотношения $\text{LiVO}_3 : \text{Li}_2\text{MoO}_4 : \text{KBr}$ по направлению $\text{LiF} - \overline{\overline{E}}_{22} - \overline{E}_{22}$ (рисунок 3.75), определили состав четверной эвтектики (мол. %): $\text{LiF} - 8.0$, $\text{LiVO}_3 - 63.8$, $\text{Li}_2\text{MoO}_4 - 3.7$, $\text{KBr} - 24.5$. Фазовая реакция, отвечающая эвтектике: $\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{Li}_2\text{MoO}_4 + \text{LiVO}_3 + \text{KBr}$. Схема расположения объемов кристаллизации системы $\text{LiF--LiVO}_3\text{--Li}_2\text{MoO}_4\text{--KBr}$ представлена на рисунке 3.76. В таблице 3.11 приведены фазовые равновесия для элементов тетраэдра.

Удельная теплота фазового превращения эвтектического состава, по окончании пяти независимых друг от друга измерений составила $112,8$ кДж/кг.

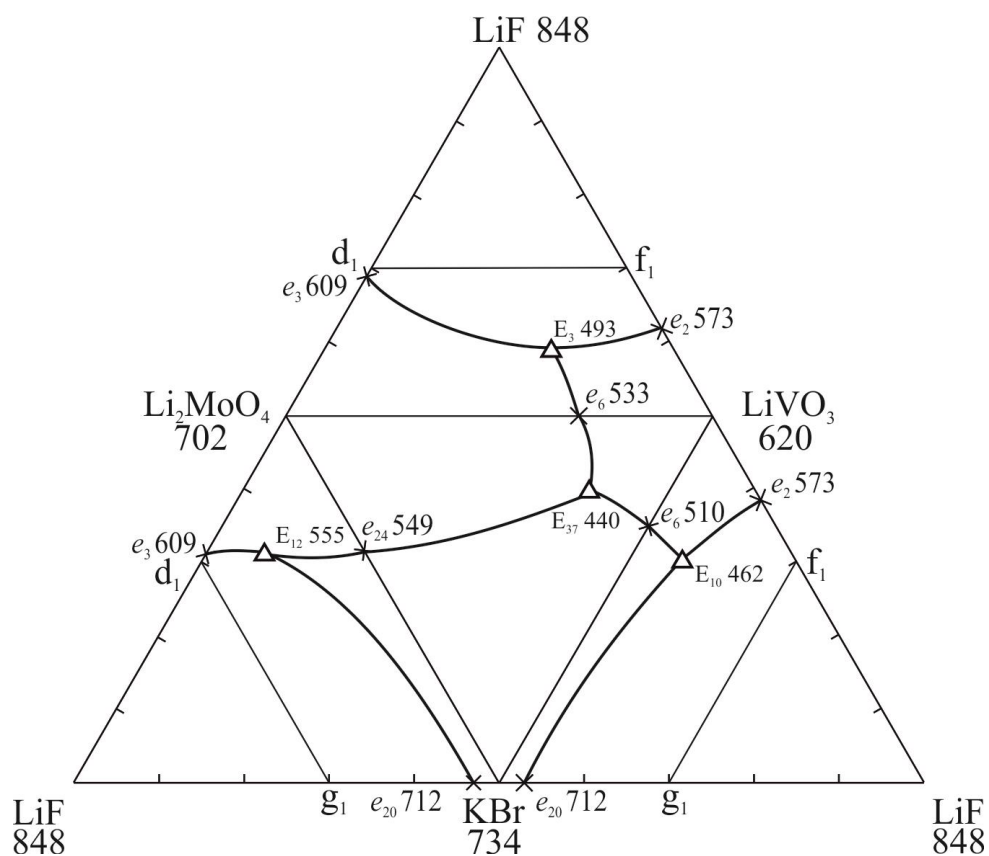


Рисунок 3.71 - Ограничивающие элементы стабильного тетраэдра LiF–LiVO₃–Li₂MoO₄–KBr и сечение abc

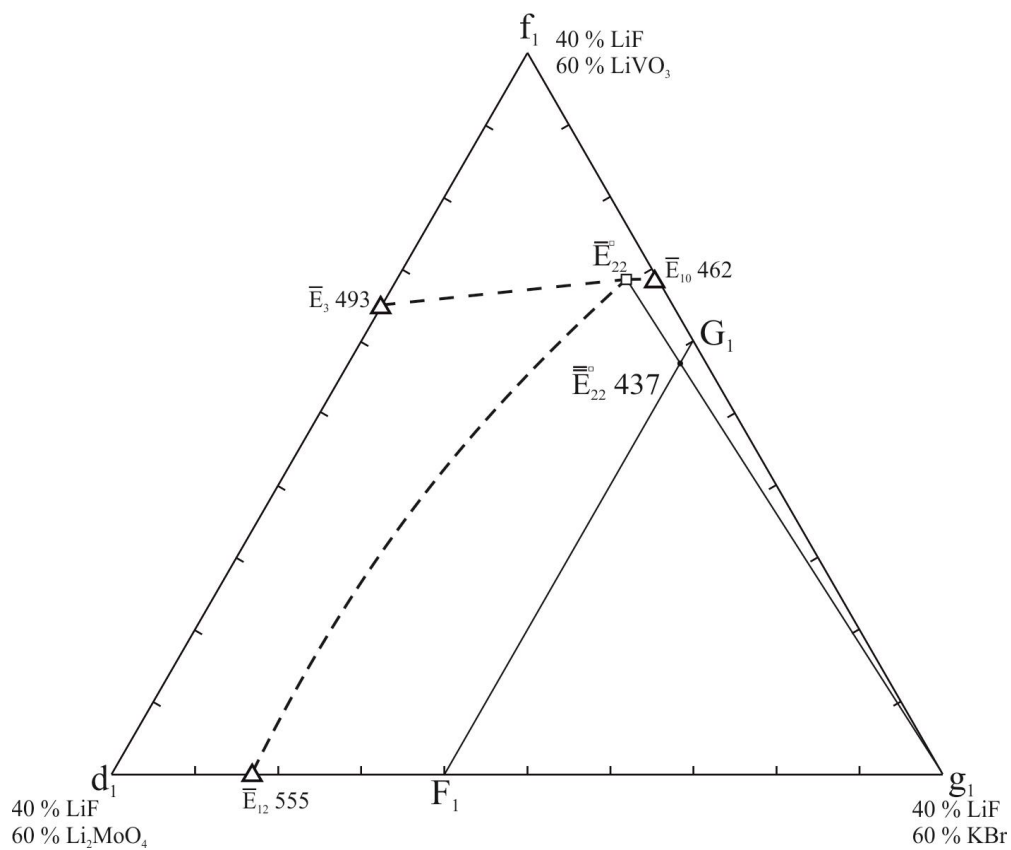


Рисунок 3.72 - Политермическое сечение $d_1f_1g_1$ системы LiF–LiVO₃–Li₂MoO₄–KBr

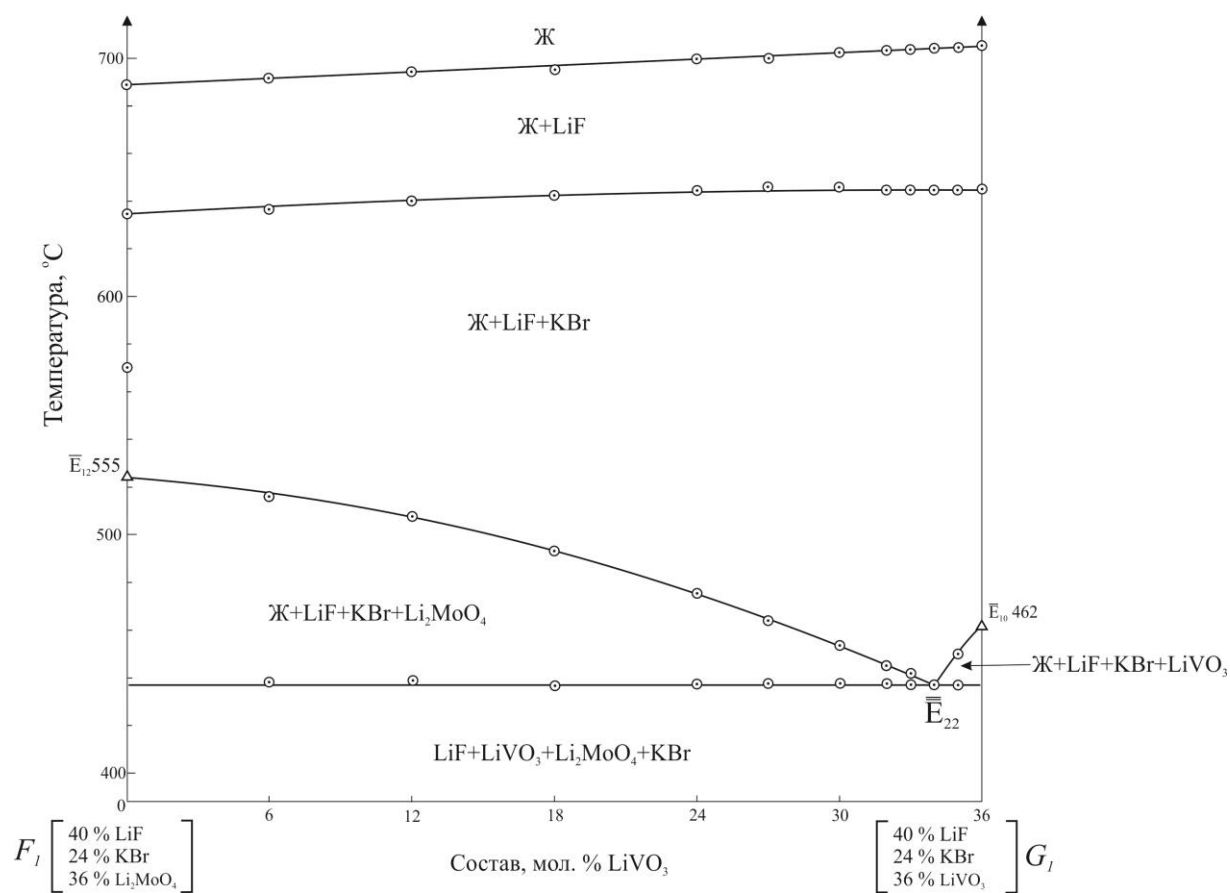


Рисунок 3.73 - Диаграмма состояния разреза F_1G_1 тетраэдра LiF-LiVO₃-Li₂MoO₄-KBr

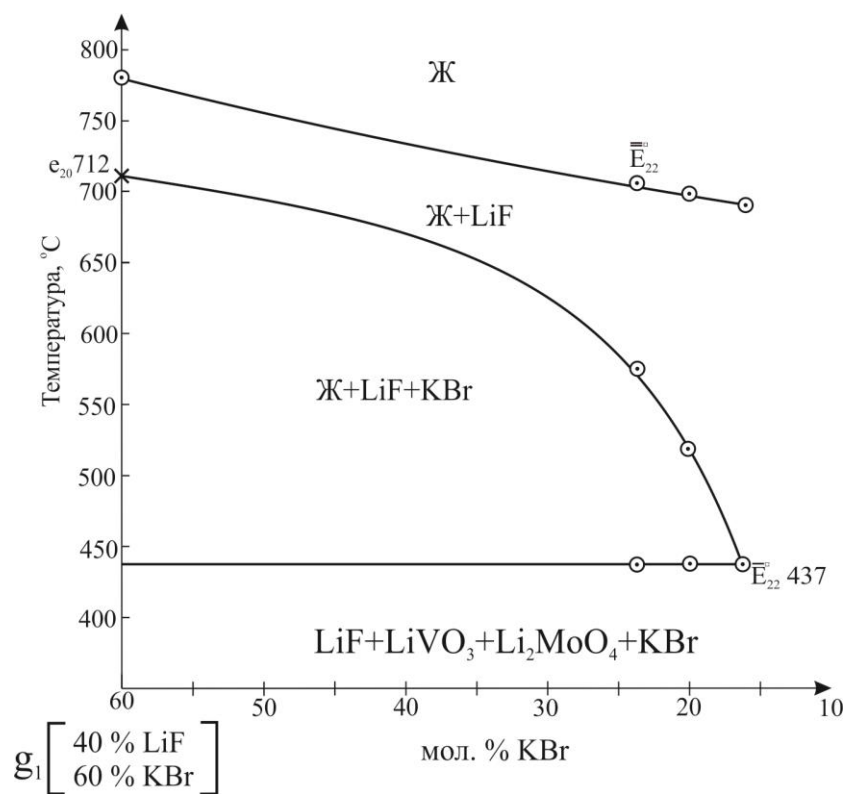


Рисунок 3.74 - Диаграмма состояния разреза $g_1 - \bar{E}_{22} - \bar{E}_{22}$ сечения $d_1f_1g_1$

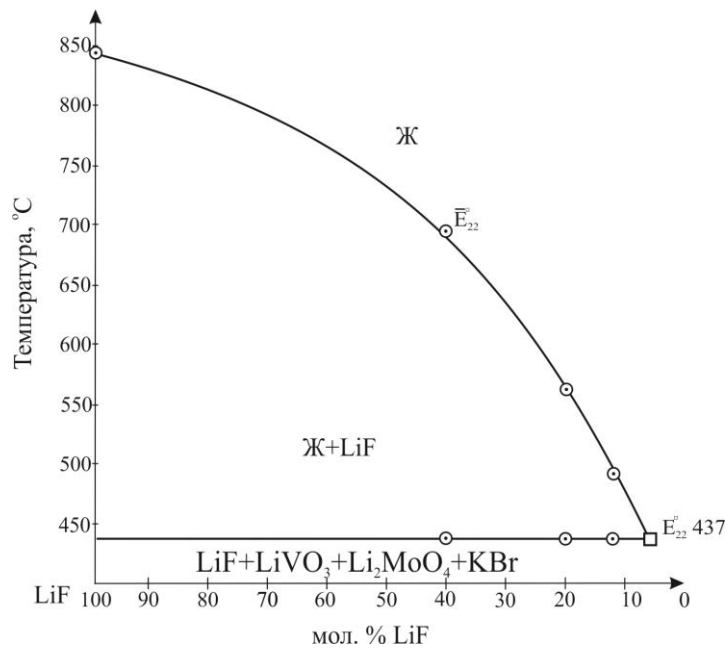


Рисунок 3.75 - Диаграмма состояния разреза LiF – $\bar{E}_{22}^{\square}$ – $E_{22}^{\square}$ системы LiF–LiVO₃–Li₂MoO₄–KBr

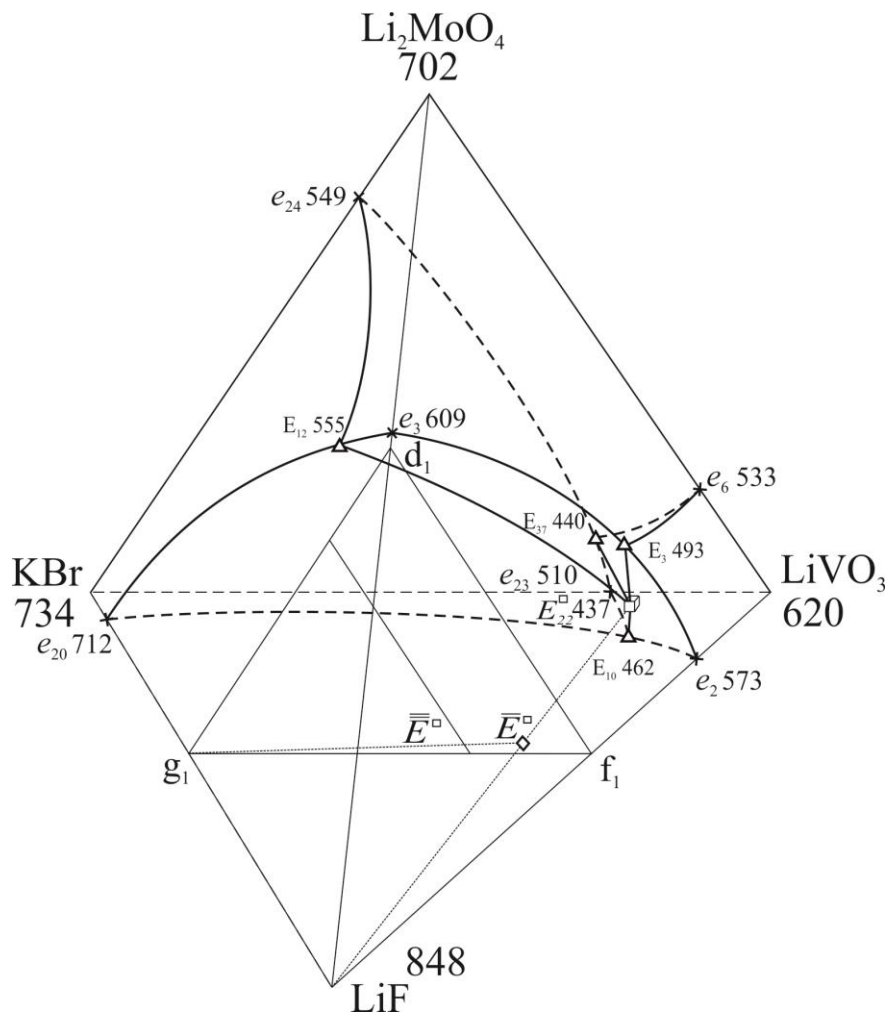


Рисунок 3.76 - Схема расположения объемов кристаллизации системы LiF–LiVO₃–Li₂MoO₄–KBr

Таблица 3.11 - Фазовые равновесия в элементах тетраэдра LiF–Li₂MoO₄–LiVO₃–KBr

Элемент тетраэдра	Фазовые реакции	Равновесное состояние
Объемы:		тривариантное
Li ₂ MoO ₄ e ₆ E ₃ e ₃ E ₁₂ E ₂₂ [□] E ₃₇ e ₂₄	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{MoO}_4$	-//-
LiVO ₃ e ₂ E ₁₀ e ₂₃ E ₃₇ E ₂₂ [□] E ₃ e ₆	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiVO}_3$	-//-
LiFe ₂₀ E ₁₂ e ₃ E ₃ E ₂₂ [□] E ₁₀ e ₂	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiF}$	-//-
KBr e ₂₄ E ₃₇ e ₂₃ E ₃₇ E ₂₂ [□] E ₁₂ e ₂₀	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{KBr}$	-//-
Плоскости:		дивариантное
e ₂ E ₃ E ₂₂ [□] E ₁₀	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{LiVO}_3$	-//-
e ₂₀ E ₁₂ E ₂₂ [□] E ₁₀	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{KBr}$	-//-
e ₂₃ E ₁₀ E ₂₂ [□] E ₃₇	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{KBr} + \text{LiVO}_3$	-//-
e ₂₄ E ₃₇ E ₂₂ [□] E ₁₂	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{KBr} + \text{Li}_2\text{MoO}_4$	-//-
e ₆ E ₃ E ₂₂ [□] E ₃₇	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiVO}_3 + \text{Li}_2\text{MoO}_4$	-//-
e ₃ E ₁₂ E ₂₂ [□] E ₃	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{Li}_2\text{MoO}_4$	-//-
Линии:		моновариантное
E ₁₂ E ₂₂ [□]	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{KBr} + \text{Li}_2\text{MoO}_4$	-//-
E ₃ E ₂₂ [□]	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{LiVO}_3 + \text{Li}_2\text{MoO}_4$	-//-
E ₃₇ E ₂₂ [□]	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{KBr} + \text{LiVO}_3 + \text{Li}_2\text{MoO}_4$	-//-
E ₁₀ E ₂₂ [□]	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{KBr} + \text{LiVO}_3$	-//-
Эвтектика:		нонвариантное
E ₂₂ [□]	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{Li}_2\text{MoO}_4 + \text{LiVO}_3 + \text{KBr}$	-//-

Стабильный пентатоп LiF–KBr–KVO₃–LiKMoO₄–K₂MoO₄.

Информация по элементам нижней мерности позволяет судить о низком содержании молибдата калия в эвтектическом сплаве. На рисунке 3.77 продемонстрирована развертка граневых элементов нижней размерности стабильного пентатопа LiF–KBr–KVO₃–LiKMoO₄–K₂MoO₄. Для точного определения концентраций всех пяти компонентов пентатопа, изучено политермическое направление выходящие из вершины молибдата калия: K₂MoO₄–E₂₀[□], где E₂₀[□] – самая близкая к предполагаемой пятерной эвтектике четверная эвтектика. Поэтапным увеличением молибдата калия (с шагом в

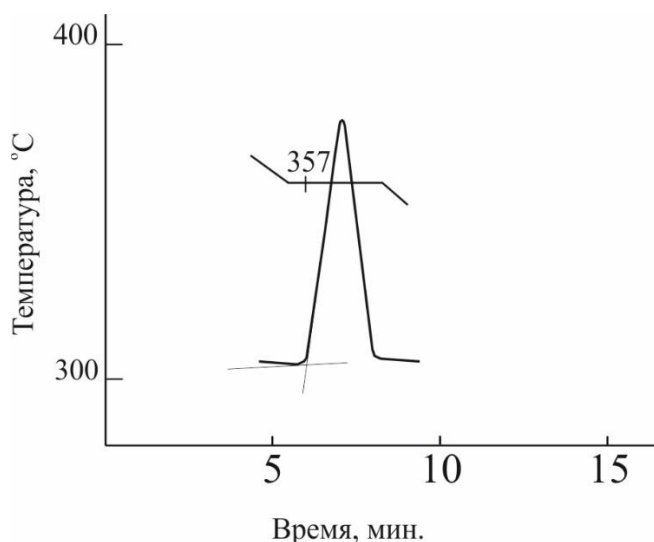


Рисунок 3.78 - Кривая охлаждения состава, отвечающего эвтектике пятикомпонентной системы $\text{LiF-KBr-KVO}_3\text{-LiKMoO}_4\text{-K}_2\text{MoO}_4$

Стабильный пентатоп $\text{LiF-LiVO}_3\text{-KBr-KVO}_3\text{-LiKMoO}_4$.

Информация по элементам низшей мерности позволяет судить о низком содержании молибдата калия в эвтектическом сплаве. На рисунке 3.79 продемонстрирована развертка граневых элементов низшей размерности стабильного пентатопа $\text{LiF-LiVO}_3\text{-KBr-KVO}_3\text{-LiKMoO}_4$.

Для точного определения концентраций всех пяти компонентов пентатопа, изучено политермическое направление выходящие из вершины соединения LiKMoO_4 : $\text{LiKMoO}_4 - E_4^\square$, где $E_4^\square$ – самая близкая к предполагаемой пятерной эвтектике четверная эвтектика. Поэтапным увеличением соединения (с шагом в 0,1%) к составу квазичетверной эвтектики определена температура плавления и состав пятикомпонентного эвтектического сплава E_2^* (мол. %): $\text{LiF} - 2.0$, $\text{LiVO}_3 - 11.1$, $\text{KBr} - 17.6$, $\text{KVO}_3 - 55.9$, $\text{LiKMoO}_4 - 13.4$ с температурой плавления 302°C . При исследовании разреза эвтектическая кристаллизация компонентов на всех термограммах фиксировалась ровной площадкой на температурной кривой с постоянной температурой 302°C . При добавлении LiKMoO_4 на термограмме отмечен один симметричный пик (рисунок 3.80), соответствующий невариантному превращению: $\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{LiVO}_3 + \text{KBr} + \text{KVO}_3 + \text{LiKMoO}_4$.

Удельная теплота фазового превращения эвтектического состава, по окончании пяти независимых друг от друга измерений составила $90,7 \text{ кДж/кг}$.

25.0 % Li_2MoO_4], m_1 – [50.0 % LiF + 25.0 % KBr + 25.0 % LiVO_3] (рисунки 3.82, 3.83). На котором изучен политермический разрез HJ (H – 50.0 % LiF + 25.0 % KBr + 15.0 % LiKMoO_4 + 10.0 % Li_2MoO_4 ; J – 50.0 % LiF + 25.0 % KBr + 15.0 % LiVO_3 + 10.0 % Li_2MoO_4) (рисунок 3.82).

Диаграмма состояния разреза HJ характеризуется наличием плавных кривых первичной, вторичной, третичной и четверичной кристаллизации компонентов пентатопа. Содержание фторида лития, бромида калия и молибдата калия определено последовательным изучением одномерных разрезов: $l_1 - \overline{\overline{E}}_3^* - \overline{\overline{E}}_3^*$ (рисунок 3.85); $\overline{\overline{E}}_3^* - \overline{E}_3^*$ (рисунок 3.86); $\text{LiF} - \overline{E}_3^* - E_3^*$ (рисунок 3.87).

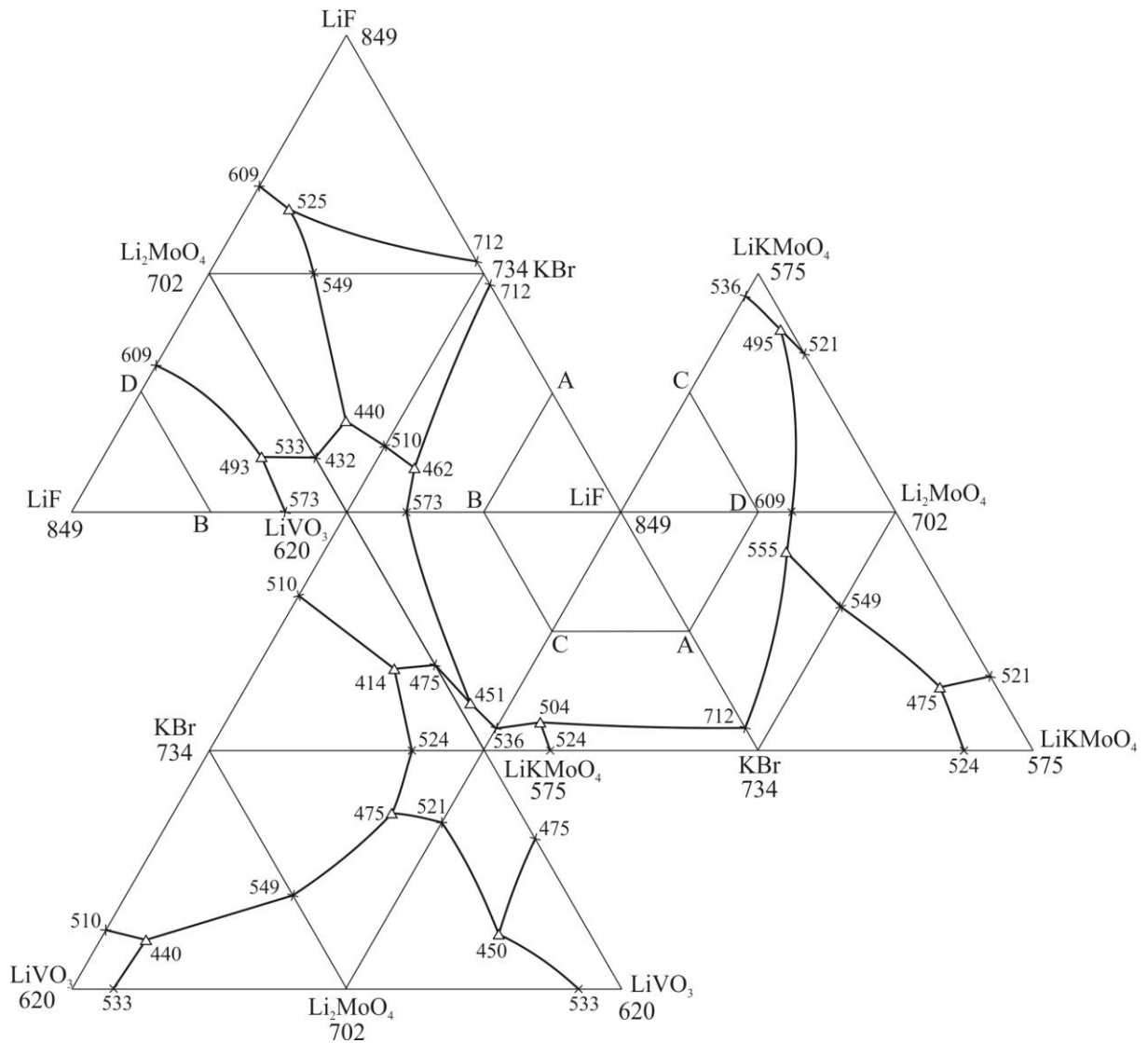


Рисунок 3.81 - Развертка граневых элементов стабильного пентатопа $\text{LiF-KBr-KVO}_3\text{-LiKMoO}_4\text{-Li}_2\text{MoO}_4$

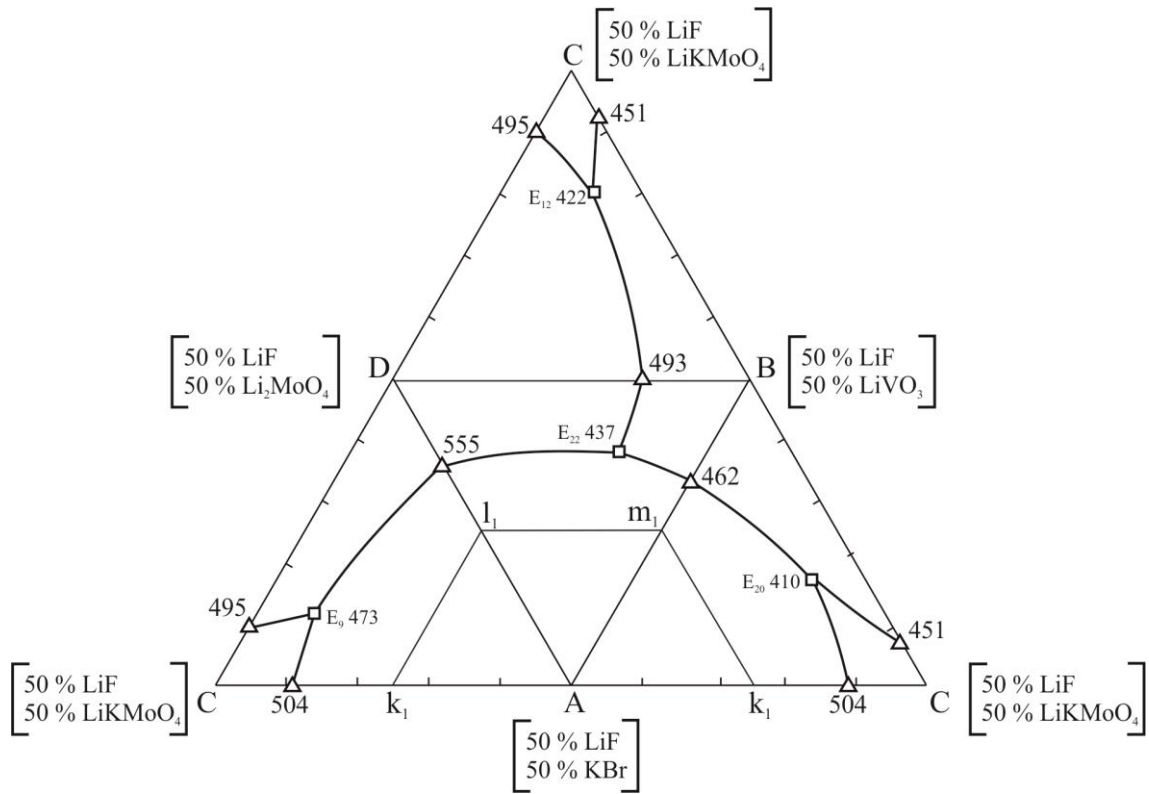


Рисунок 3.82 - Разрез $ABCD$ стабильного пентатона $\text{LiF-KBr-KVO}_3\text{-LiKMoO}_4\text{-Li}_2\text{MoO}_4$

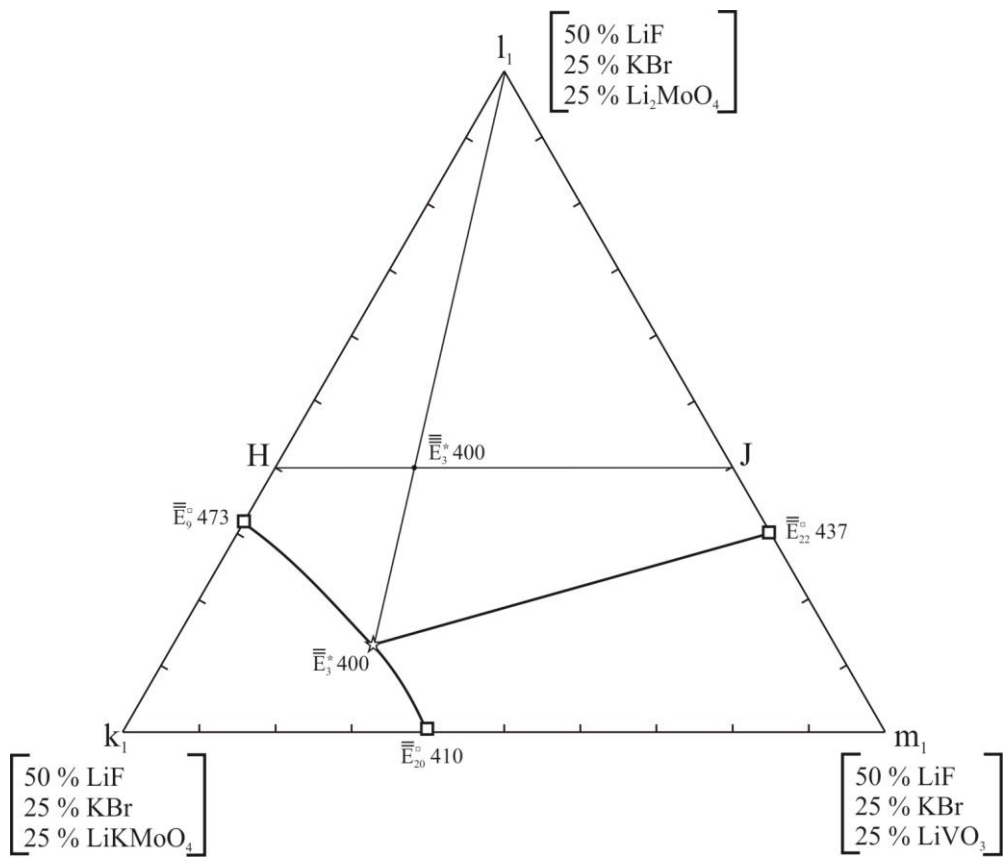


Рисунок 3.83 - Разрез $k_1l_1m_1$ системы $\text{LiF-KBr-KVO}_3\text{-LiKMoO}_4\text{-Li}_2\text{MoO}_4$

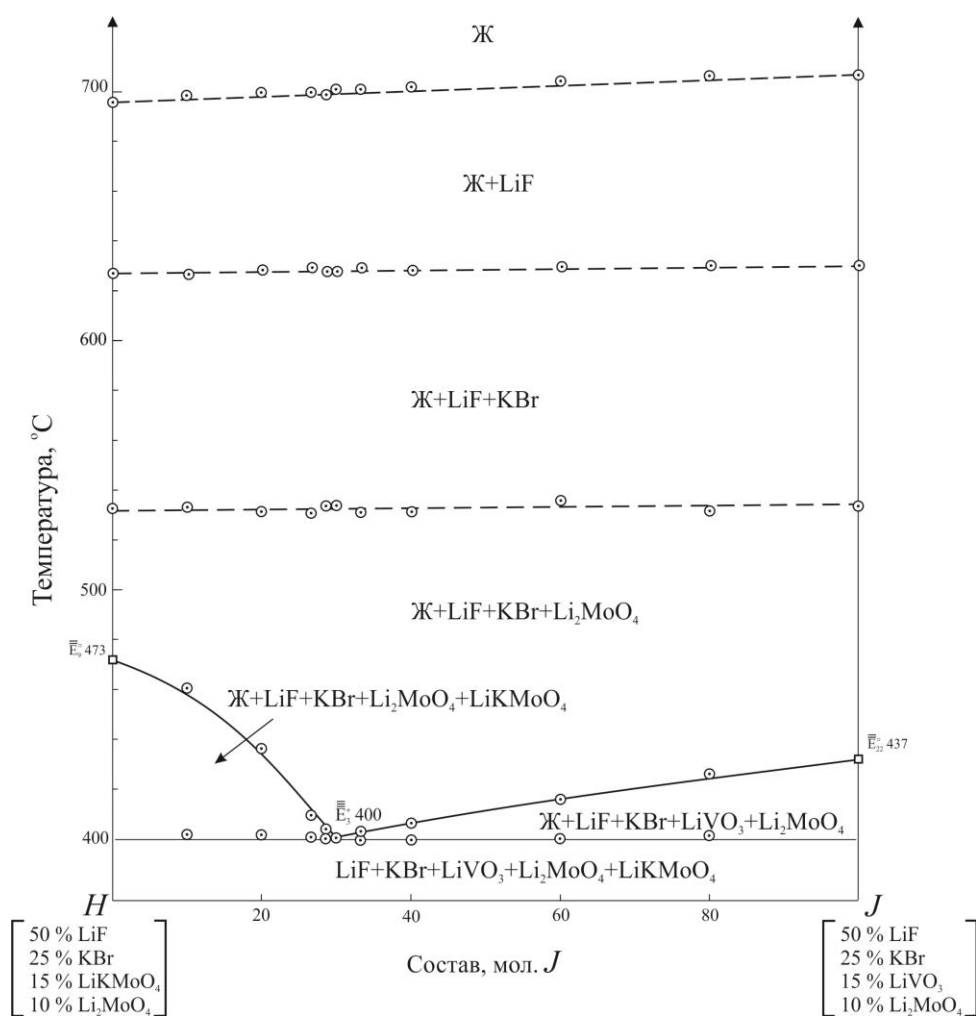


Рисунок 3.84 - Диаграмма состояния разреза HJ системы
LiF-KBr-KVO₃-LiKMoO₄-Li₂MoO₄

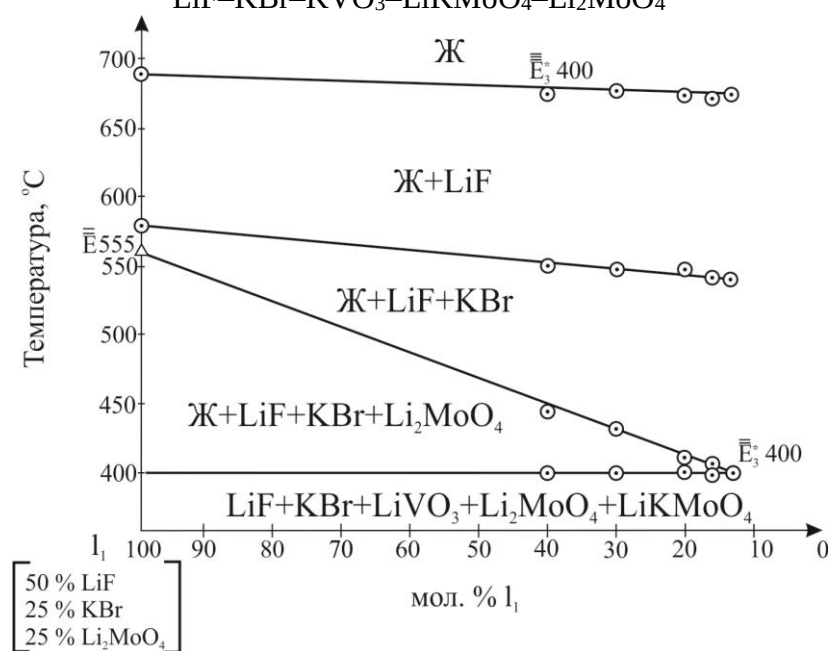


Рисунок 3.85 - Диаграмма состояния разреза $I_1 - \bar{E}_3^* - \bar{E}_3^*$
LiF-KBr-KVO₃-LiKMoO₄-Li₂MoO₄

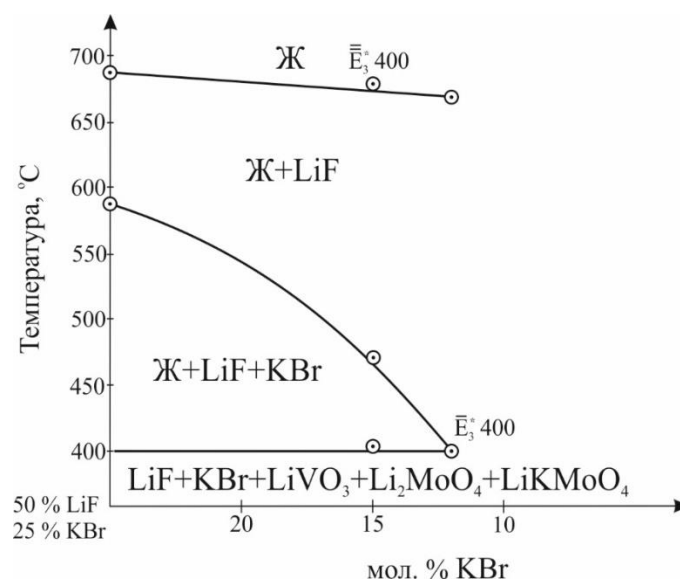


Рисунок 3.86 - Диаграмма состояния разреза $\overline{E}_3^* - \overline{E}_3^*$ системы
LiF-KBr-KVO₃-LiKMoO₄-Li₂MoO₄

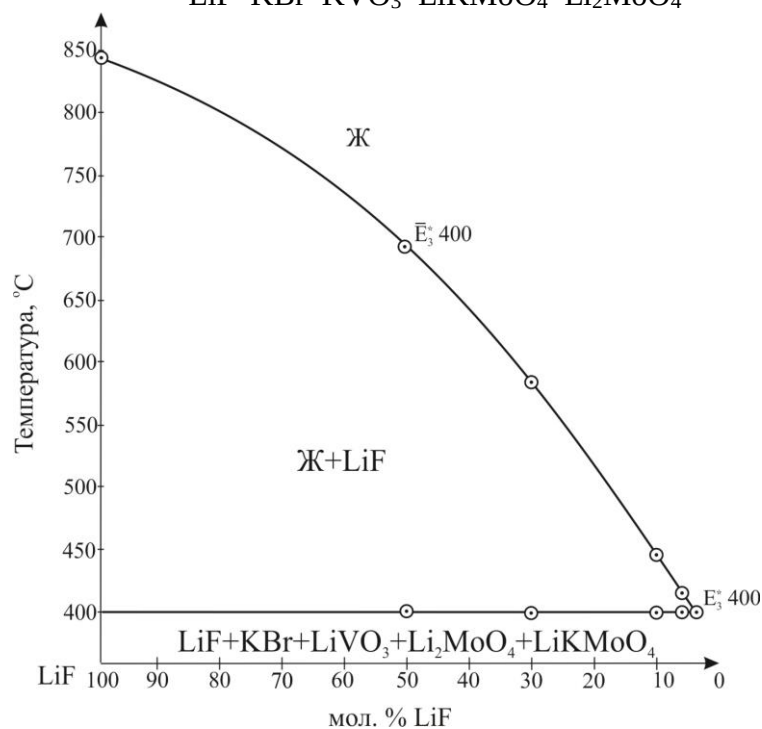


Рисунок 3.87 - Диаграмма состояния разреза LiF - $\overline{E}_3^* - E_3^*$ системы
LiF-KBr-KVO₃-LiKMoO₄-Li₂MoO₄

Выявлена таким образом эвтектика плавится при 400 °C и содержит:
(мол. %): LiF – 3.5, KBr – 13.0, LiVO₃ – 23.4, Li₂MoO₄ – 10.0, LiKMoO₄ – 50.1.

Удельная теплота фазового превращения эвтектического состава, по окончании пяти независимых друг от друга измерений составила 151,1 кДж/кг.

Стабильный пентатоп $\text{LiF-LiBr-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KBr}$. В тетраэдре FGHI: F – [50.0 % LiBr +50.0 % LiF], G – [50.0 % Li_2MoO_4 + 50.0 % LiF], H – [50.0 % KBr + 50.0 % LiF], I – [50.0 % LiVO_3 + 50.0 % LiF] (рисунки 3.88, 3.89), выбрано двумерное политермическое сечение $n_1o_1p_1$: $k_1 - n_1$ – [50.0 % LiF + 20.0 % KBr + 30.0 % LiVO_3], o_1 – 50.0 % LiF + 20.0 % KBr + 30.0 % LiBr , p_1 – [50.0 % LiF + 20.0 % KBr + 30.0 % Li_2MoO_4] (рисунки 3.89, 3.90). На котором изучен политермический разрез KL (K – 50.0 % LiF + 20.0 % KBr + 18.0 % LiVO_3 + 12.0 % Li_2MoO_4 ; L – 50.0 % LiF + 20.0 % KBr + 18.0 % LiBr + 12.0 % Li_2MoO_4) (рисунок 3.91).

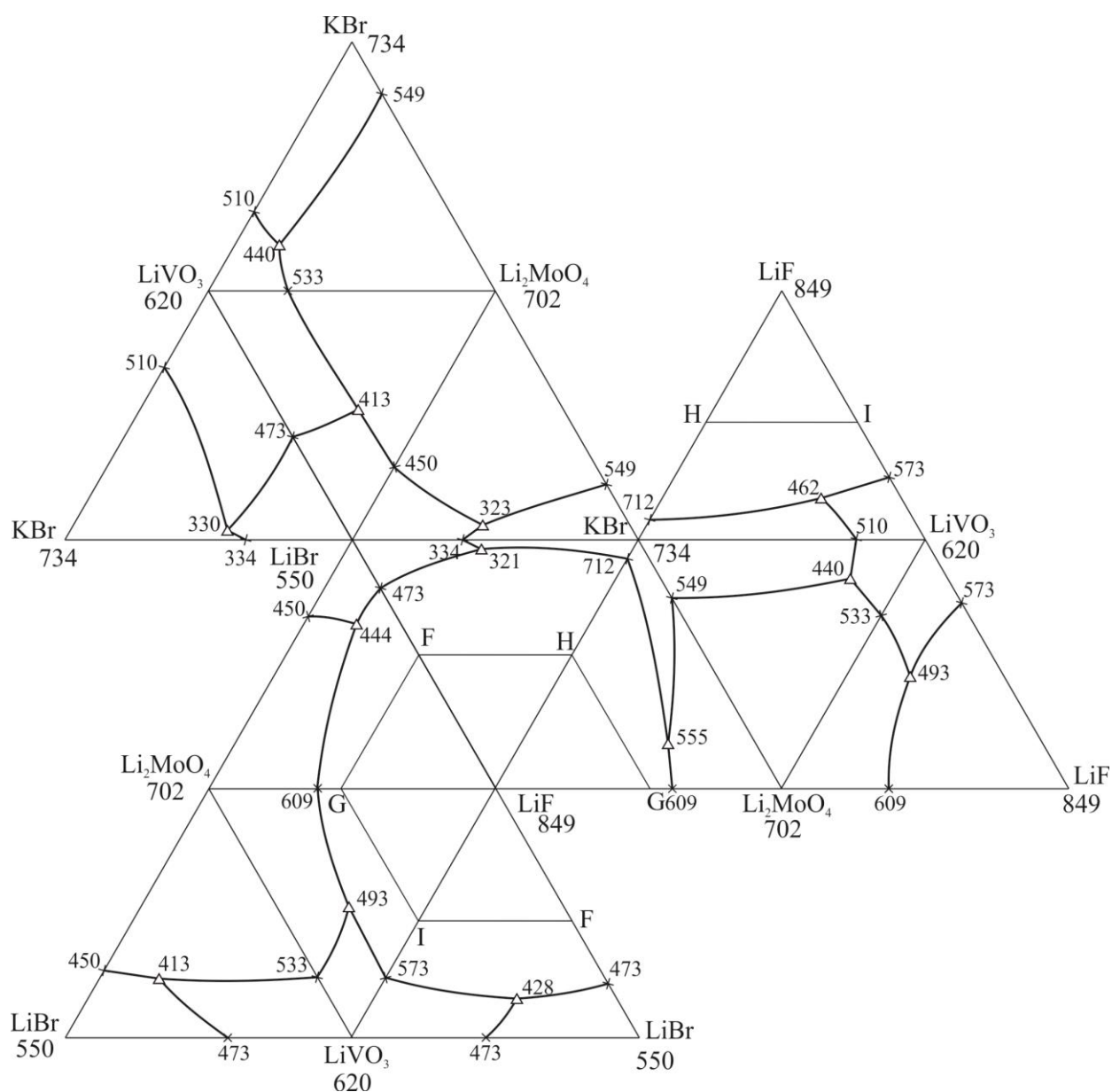


Рисунок 3.88 - Развертка граневых элементов стабильного пентатопы $\text{LiF-LiBr-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KBr}$

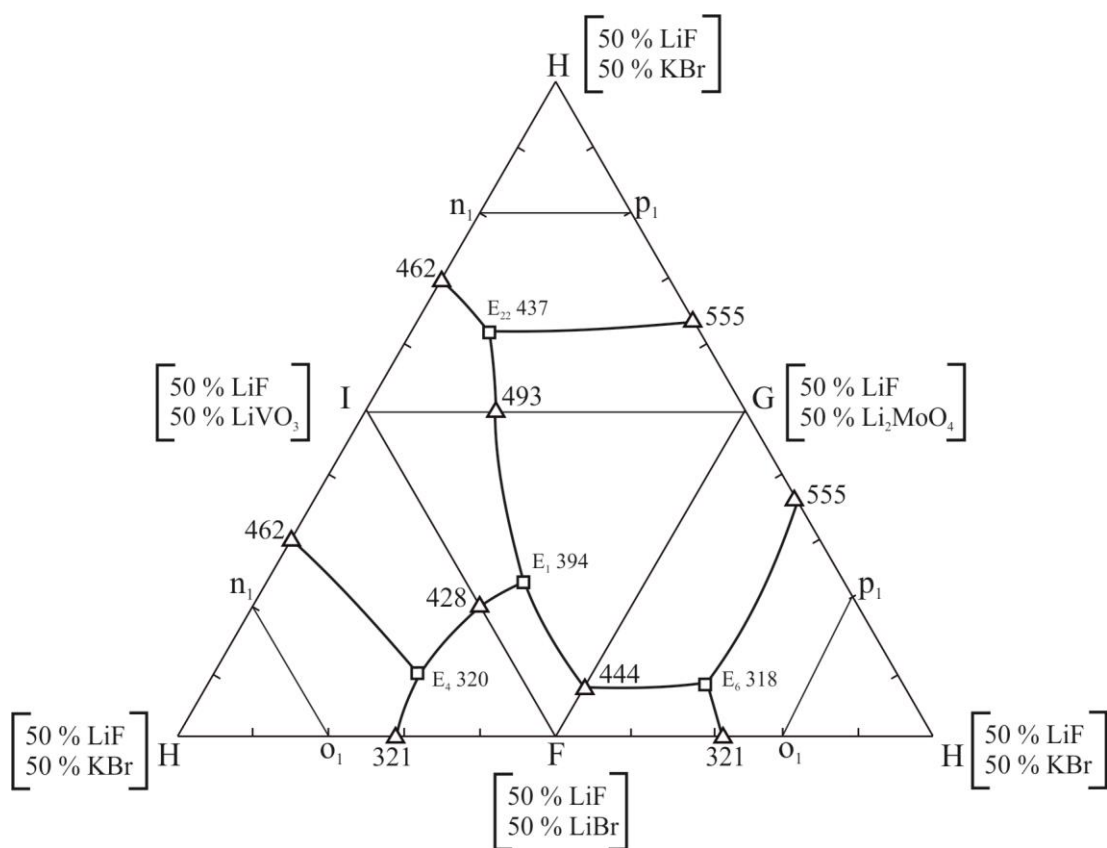


Рисунок 3.89 - Разрез $FGHI$ стабильного пентатопы $\text{LiF-LiBr-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KBr}$

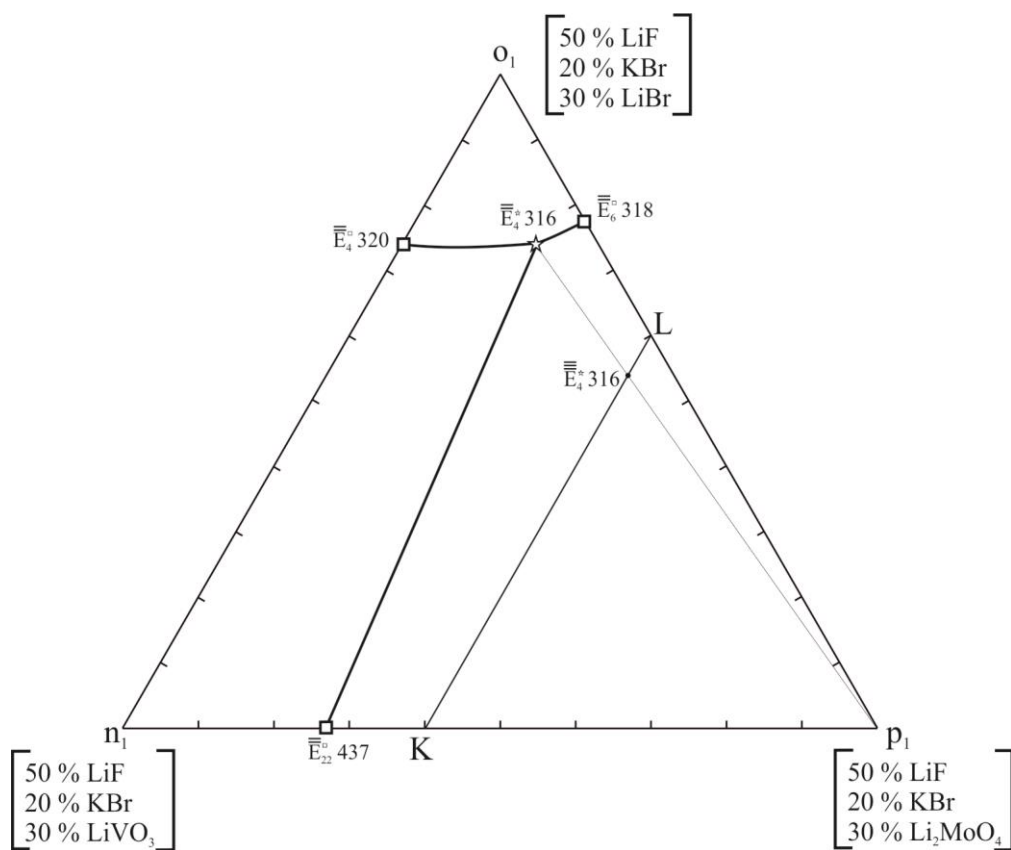


Рисунок 3.90 - Разрез $n_1O_1p_1$ системы $\text{LiF-LiBr-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KBr}$

Диаграмма состояния разреза KL характеризуется наличием плавных кривых первичной, вторичной, третичной и четверичной кристаллизации компонентов пентатопа. Содержание фторида лития, бромида калия и молибдата лития определено последовательным изучением одномерных разрезов: $p_1 - \overline{\overline{E}}_4^* - \overline{\overline{E}}_4^*$ (рисунок 3.92); $\overline{\overline{E}}_4^* - \overline{E}_4^*$ (рисунок 3.93); $\text{LiF} - \overline{E}_4^* - E_4^*$ (рисунок 3.94).

Выявлена таким образом эвтектика плавится при 310 °С и содержит: (мол. %): LiF – 1.6, LiBr – 55.8, LiVO_3 – 1.5, Li_2MoO_4 – 4.8, KBr – 36.3.

Удельная теплота фазового превращения эвтектического состава, по окончании пяти независимых друг от друга измерений составила 219,7 кДж/кг.

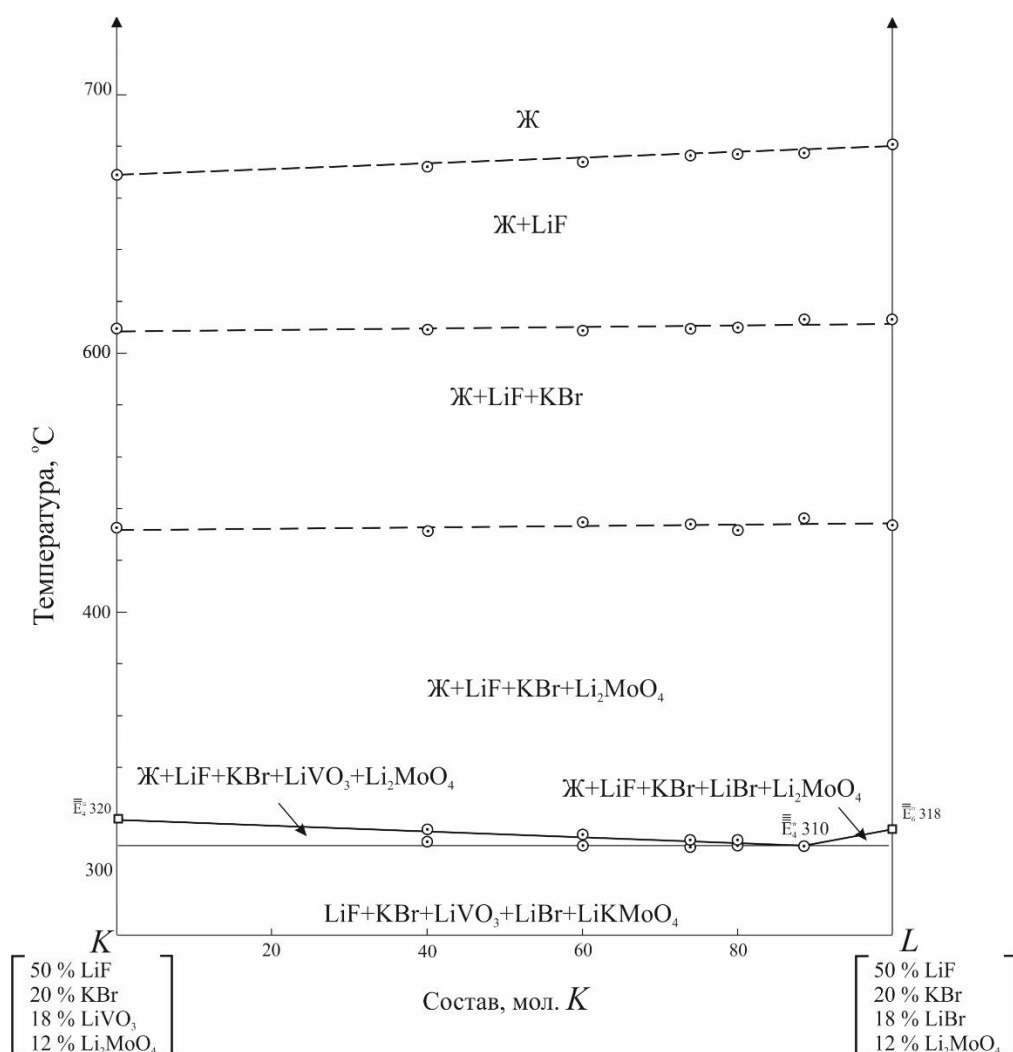


Рисунок 3.91 - Диаграмма состояния разреза KL системы LiF–LiBr–LiVO₃–Li₂MoO₄–KBr

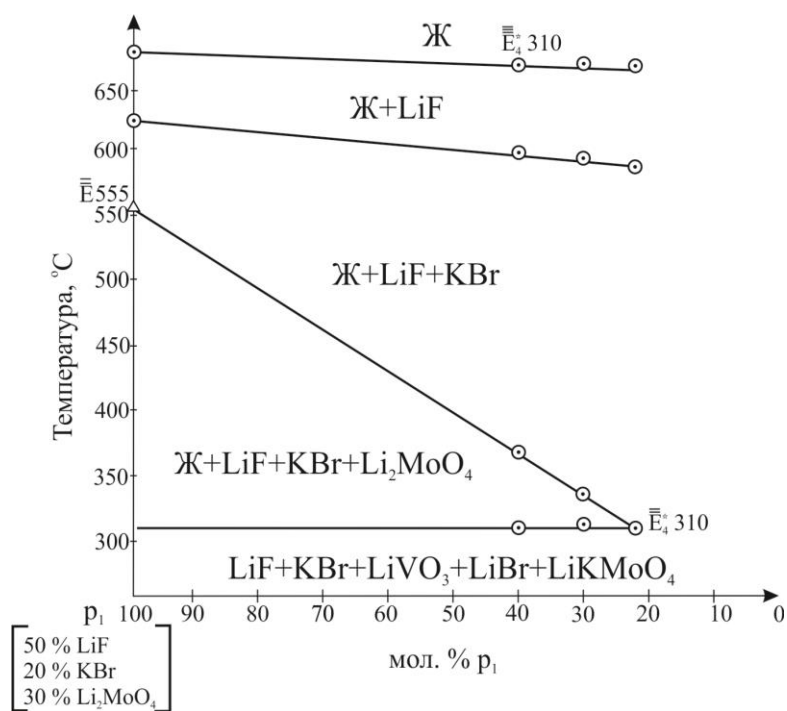


Рисунок 3.92 - Диаграмма состояния разреза $p_1 - \bar{E}_4^* - \bar{E}_4^*$
 $\text{LiF-LiBr-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KBr}$

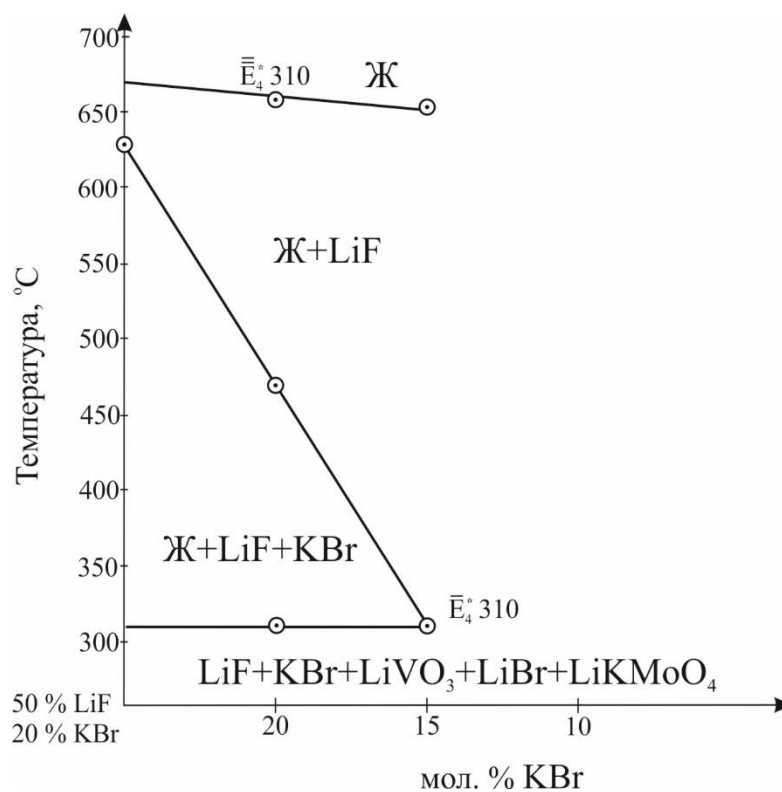


Рисунок 3.93 - Диаграмма состояния разреза $\bar{E}_4^* - \bar{E}_4^*$ системы
 $\text{LiF-LiBr-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KBr}$

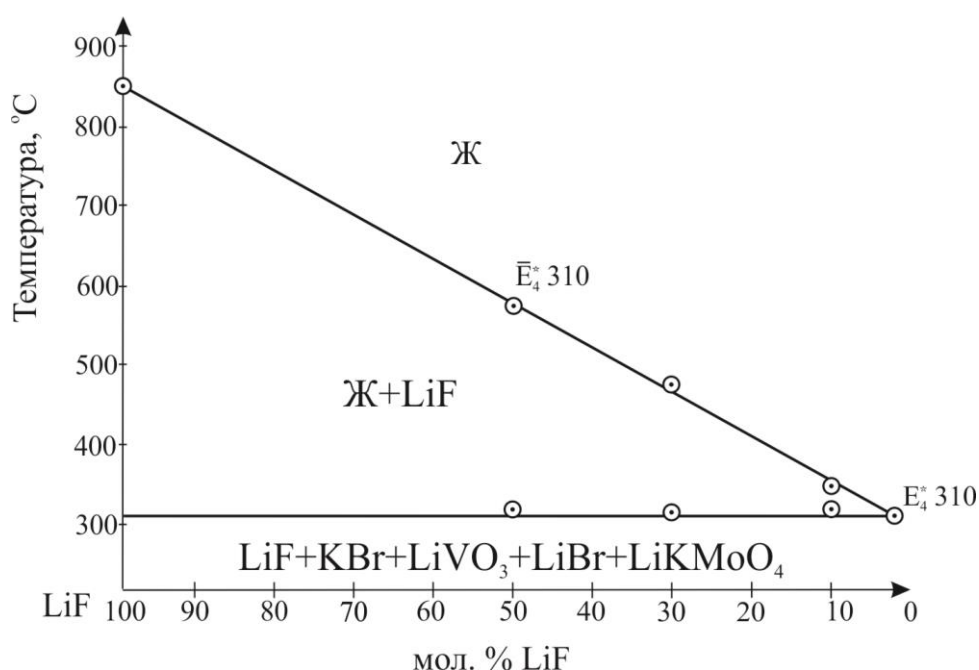


Рисунок 3.94 - Диаграмма состояния разреза $\text{LiF} - \bar{E}_4^* - E_4^*$ системы $\text{LiF-LiBr-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KBr}$

Объединённый стабильный пентатоп $\text{LiF-KBr-KF-K}_2\text{MoO}_4\text{-KVO}_3$.

Данный пентатоп образован двумя пентатопами $\text{LiF-K}_2\text{MoO}_4\text{-KVO}_3\text{-KBr-K}_3\text{F}_2\text{VO}_3$ и $\text{LiF-KF-K}_3\text{F}_2\text{VO}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4\text{-KBr}$. Информация по элементам низшей мерности позволяет судить о низком содержании фторида калия в эвтектическом сплаве. На рисунке 3.95 продемонстрирована развертка граневых элементов низшей размерности стабильного пентатопа $\text{LiF-KBr-KF-K}_2\text{MoO}_4\text{-KVO}_3$. Для точного определения концентраций всех пяти компонентов пентатопа, изучено политермическое направление выходящие из вершины фторида калия: $\text{KF-E}_{19}^\square$, где $E_{19}^\square$ – самая близкая к предполагаемой пятерной эвтектике четверная эвтектика. Поэтапным увеличением фторида калия (с шагом в 0,1%) к составу квазичетверной эвтектики определена температура плавления и состав пятикомпонентного эвтектического сплава E_5^* (мол. %): $\text{LiF} - 6.9$, $\text{KBr} - 16.2$, $\text{KVO}_3 - 64.1$, $\text{KF} - 3.6$, $\text{K}_2\text{MoO}_4 - 9.2$ с температурой плавления 416°C . При добавлении KF на термограмме отмечен один симметричный пик (рисунок 3.96), соответствующий неинвариантному превращению: $\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{KBr} + \text{KVO}_3 + \text{LiKMoO}_4 + \delta\text{-K}_2\text{MoO}_4$.

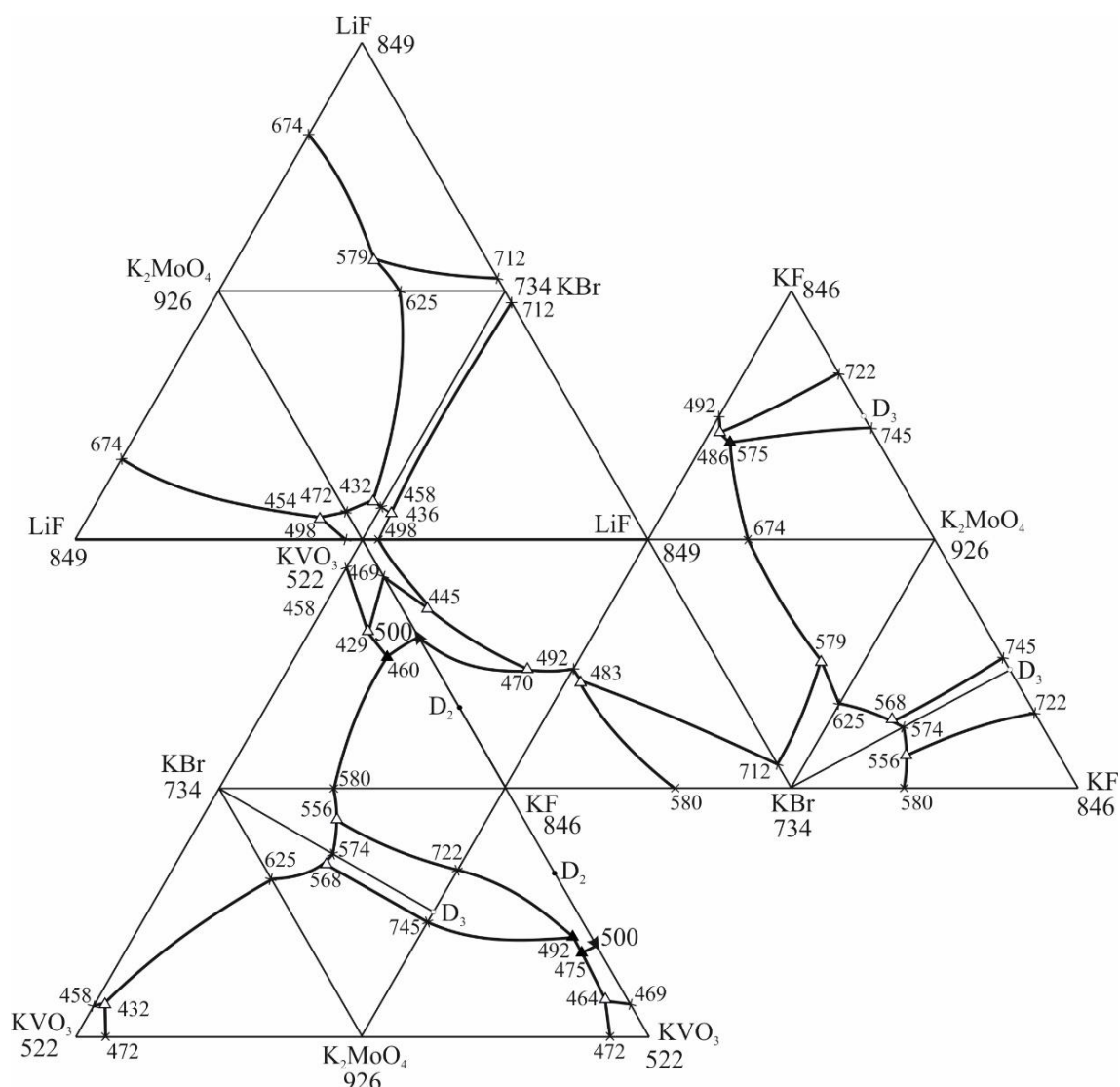


Рисунок 3.95 - Развертка граневых элементов объединённого стабильного пентатопы $\text{LiF-KBr-KF-K}_2\text{MoO}_4\text{-KVO}_3$ пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, VO}_3, \text{MoO}_4$

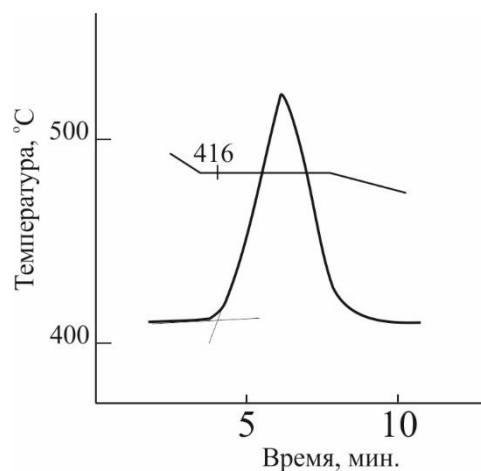


Рисунок 3.96 - Кривая охлаждения состава, отвечающего эвтектике пятикомпонентной системы $\text{LiF-KBr-KF-K}_2\text{MoO}_4\text{-KVO}_3$

Удельная теплота фазового превращения эвтектического состава, по окончании пяти независимых друг от друга измерений составила 163 кДж/кг.

Таблица 3.12 - Составы, температуры плавления и удельные энтальпии плавления эвтектических смесей пятикомпонентной взаимной системы Li, K || F, Br, VO₃, MoO₄

Система	Характер точки	Содержание компонентов, мол.%					Т _{пл} , °С	$\Delta_m H_{298}^0$, кДж/кг
		1	2	3	4	5		
	Стабильные тетраэдры							
LiF-KBr-KVO ₃ -K ₂ MoO ₄	E ₁₉ [□]	7.2	16.8	66.5	9.5	-	419	96
LiF-KBr-KVO ₃ -LiKMoO ₄	E ₂₀ [□]	6.0	11.4	57.0	25.6	-	319	116
LiF-LiVO ₃ -KBr-LiKMoO ₄	E ₂₁ [□]	7.0	32.0	12.3	47.7	-	410	167
LiF-LiVO ₃ -Li ₂ MoO ₄ -KBr	E ₂₂ [□]	8.0	63.8	3.7	24.5	-	437	112
	Стабильные пентатопы							
LiF-KBr-KVO ₃ -LiKMoO ₄ -K ₂ MoO ₄	E ₁ [*]	6.0	11.3	56.7	25.5	0.5	357	111
LiF-LiVO ₃ -KBr-KVO ₃ -LiKMoO ₄	E ₂ [*]	2.0	11.1	17.6	55.9	13.4	302	90
LiF-LiVO ₃ -KBr-Li ₂ MoO ₄ -LiKMoO ₄	E ₃ [*]	3.5	23.4	13.0	10.0	50.1	400	151
LiF-LiBr-LiVO ₃ -Li ₂ MoO ₄ -KBr	E ₄ [*]	1.6	55.8	1.5	4.8	36.3	310	204
LiF-KBr-KF-K ₂ MoO ₄ -KVO ₃	E ₅ [*]	6.9	16.2	3.6	9.2	64.1	416	163

ГЛАВА 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Пятикомпонентная взаимная система, содержащая в своем составе фториды, бромиды, метаванадаты и молибдаты лития и калия была выбрана для изучения по причине, что некоторые элементы ее ограничения не были ранее исследованы, а именно трехкомпонентная система $\text{KBr-KVO}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4$ и четырехкомпонентная система $\text{KF-KBr-KVO}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4$. Также оставались неисследованными одна четырехкомпонентная взаимная система и сама пятикомпонентная взаимная система в целом. Кроме того, соли лития и калия остаются перспективными для исследований, так как они недороги и имеют достаточно низкие температуры плавления для дальнейшего их применения на практике.

Весь объем компонентов низшей мерности, входящих в состав пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, VO}_3, \text{MoO}_4$ характеризуются эвтектическим типом плавления. На образование фазового комплекса сильное влияние оказывают двойные системы $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-K}_2\text{MoO}_4$, KF-KVO_3 и $\text{KF-K}_2\text{MoO}_4$, в которых происходит образование двух соединений конгруэнтного плавления LiKMoO_4 и K_3FMoO_4 , и соединения инконгруэнтного плавления $\text{K}_3\text{F}_2\text{VO}_3$. Разбиение пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, VO}_3, \text{MoO}_4$ проделано без учета соединения K_3FMoO_4 , которое выклинивается в трехкомпонентной системе $\text{KF-KVO}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4$. Геометрический объем изучаемого объекта пятикомпонентной взаимной системы можно представить восьмивершинным политопом или треугольной бипризмой (рисунок 2.1), основания которой правильные пирамиды (четырехкомпонентные системы), а пять боковых граней – правильные треугольные призмы (четырехкомпонентные взаимные системы).

Достаточно интересным оказался фазовый комплекс трехкомпонентной системы $\text{KBr-KVO}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4$ (рисунок 3.3); экспериментально определены составы и температура плавления эвтектики и установлено наличие трех

полиморфных переходов в ликвидусе системы. Было произведено повторное изучение двухкомпонентной системы KBr-KVO_3 , из-за расхождения с данными литературы.

Четырехкомпонентная взаимная система $\text{Li, K} \parallel \text{Br, VO}_3, \text{MoO}_4$ (рисунок 3.18) характеризуется линейным деревом кристаллизации (рисунок 2.4) и включает в свой состав 7 стабильных элементов (в их числе 4 тетраэдра и 3 стабильных секущих треугольника с наличием эвтектик). На рисунке 4.1 приведено дерево кристаллизации четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, K} \parallel \text{Br, VO}_3, \text{MoO}_4$, во всех симплексах образуются эвтектики.

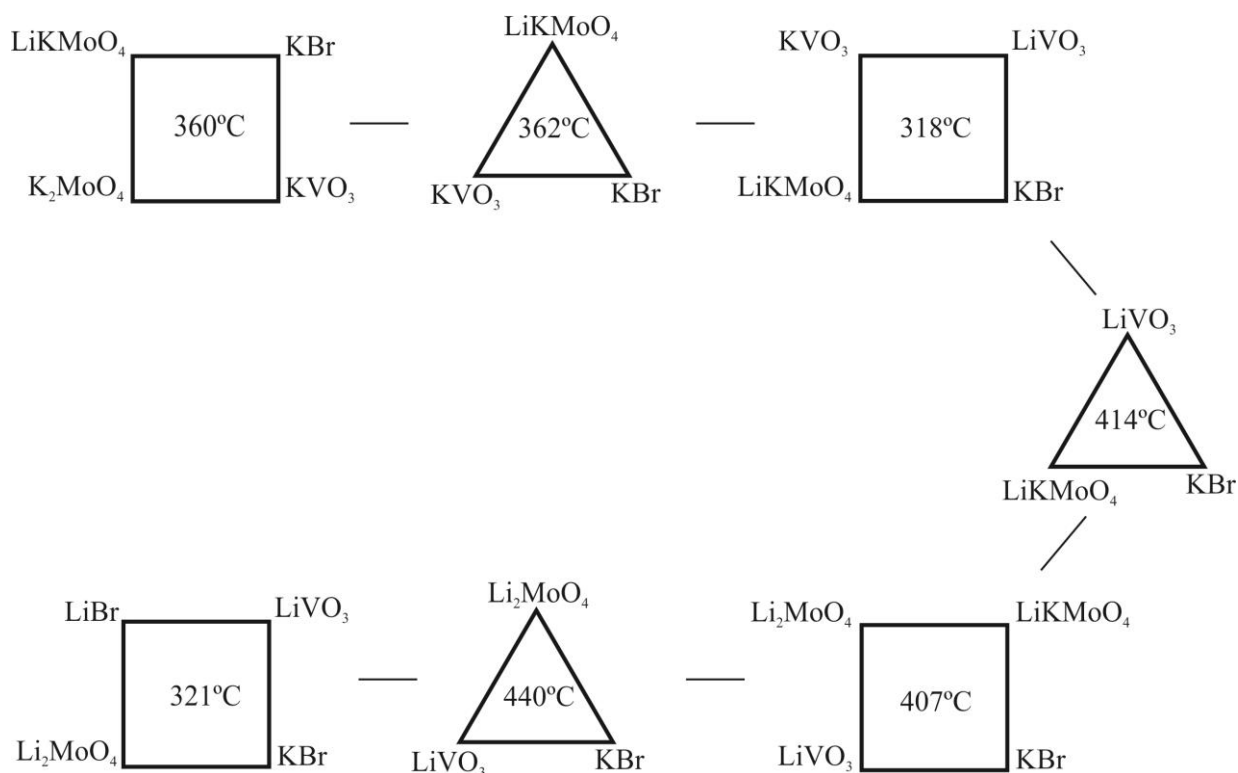


Рисунок 4.1 - Дерево кристаллизации четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, K} \parallel \text{Br, VO}_3, \text{MoO}_4$ с температурами плавления

Рисунок 4.1 демонстрирует, что самая низкоплавкая трехкомпонентная эвтектика образуется в секущем треугольнике $\text{KBr-LiKMoO}_4\text{-KVO}_3$ ($E_{38} 362^\circ\text{C}$), среди тетраэдров $\text{LiVO}_3\text{-KBr-KVO}_3\text{-LiKMoO}_4$ ($E_{16} 318^\circ\text{C}$).

Из рисунка 4.2 можно увидеть, что самое большое поле кристаллизации принадлежит бромиду калия, меньшим объемом кристаллизации обладает метаванадат калия.

Итогом лабораторного изучения древа кристаллизации пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, VO}_3$, стало доказательство линейности и состава стабильных элементов (рисунок 2.6). Образующие древо 6 стабильных пентатопов, 4 из которых эвтектические, соединены 5 стабильными секущими эвтектическими тетраэдрами. По итогам реализованного эксперимента сконструировано древо кристаллизации данной системы, представленное на рисунке 4.3.

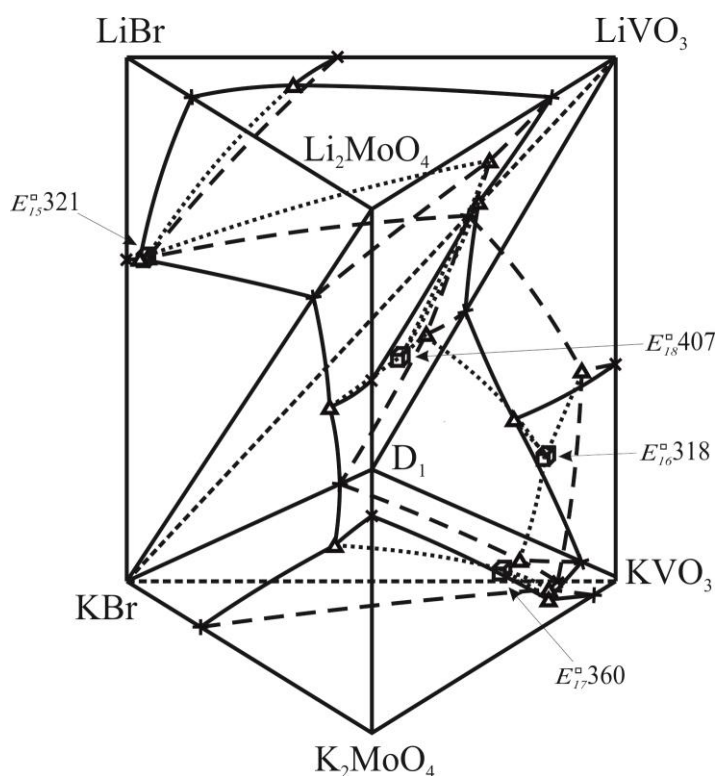


Рисунок 4.2 - Схема расположения объемов кристаллизации четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, K} \parallel \text{Br, VO}_3, \text{MoO}_4$

Из древа кристаллизации видно, что для пятикомпонентных эвтектик самым легкоплавким составом является пентатоп $\text{LiF-LiVO}_3\text{-LiKMoO}_4\text{-KBr-KVO}_3$ ($E_2^*302^\circ\text{C}$), самый тугоплавкий – объединённый пентатоп $\text{LiF-KBr-KF-K}_2\text{MoO}_4\text{-KVO}_3$ ($E_5^*416^\circ\text{C}$). Самая низкая температура плавления четырехкомпонентной эвтектики в секущем тетраэдре $\text{LiF-LiKMoO}_4\text{-KVO}_3\text{-KBr}$ ($E_{20}^\square 319^\circ\text{C}$), самая высокая температура плавления в секущем тетраэдре $\text{LiF-K}_2\text{MoO}_4\text{-KVO}_3\text{-KBr}$ ($E_{19}^\square 419^\circ\text{C}$). Изучение стабильных пентатопов $\text{LiF-K}_3\text{F}_2\text{VO}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4\text{-KF-KBr}$, $\text{LiF-K}_3\text{F}_2\text{VO}_3\text{-KVO}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4\text{-KBr}$ не

проводилось, так как в системе KF-KVO_3 происходит образование соединения инконгруэнтного плавления с образованием точки выклинивания в тройной системе $\text{KF-KVO}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4$, вследствие чего происходит объединение двух пентатопов $\text{LiF-K}_2\text{MoO}_4\text{-KVO}_3\text{-KBr-K}_3\text{F}_2\text{VO}_3$ и $\text{LiF-KF-K}_3\text{F}_2\text{VO}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4\text{-KBr}$ в один $\text{LiF-KBr-KF-K}_2\text{MoO}_4\text{-KVO}_3$.

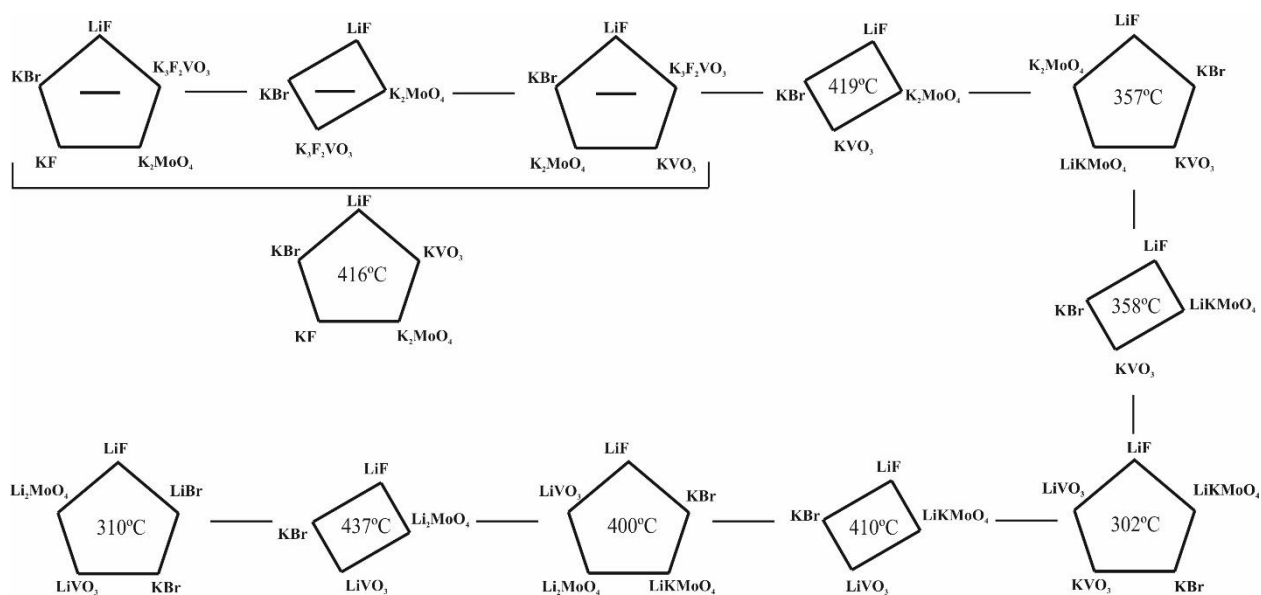


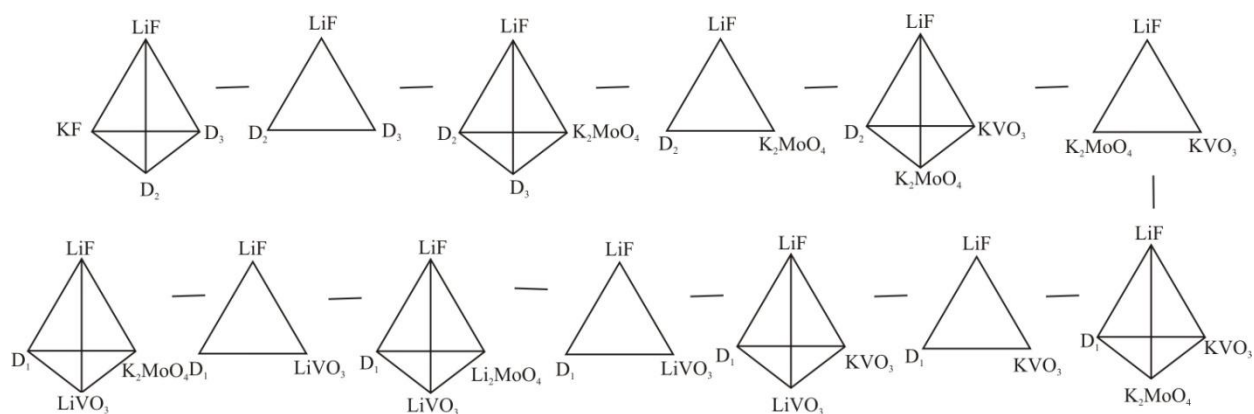
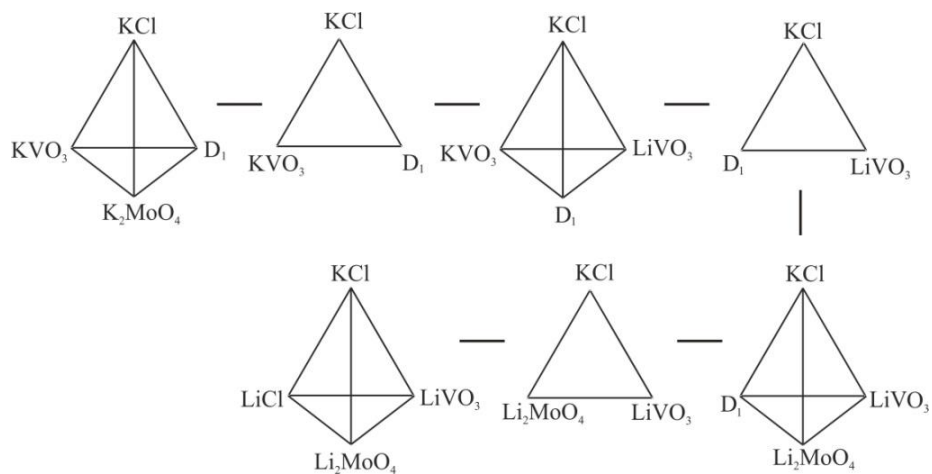
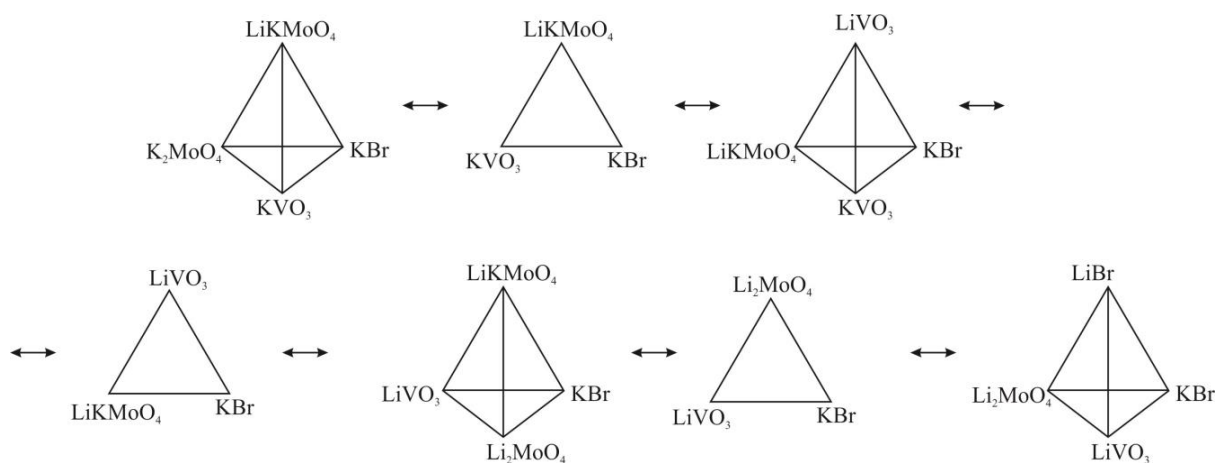
Рисунок 4.3 - Древо кристаллизации пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, VO}_3, \text{MoO}_4$

Исследование и описание химического взаимодействия МКС в работе проведено методом ионного баланса. Были взяты начальные смеси от трех до восьми солей и, реализуя перебор всех симплексов, полученных в результате разбиения, до уравнивания коэффициентов в обеих частях химической реакции. Для небольшого количества составов взаимных МКС были составлены брутто-реакции и представлены более простыми химическими превращениями, соответствующих обмену, растворению, образованию и накоплению вещества.

Описание химического взаимодействия в четырехкомпонентной взаимной системе $\text{Li, K} \parallel \text{Br, VO}_3, \text{MoO}_4$ экспериментально подтверждено данными РФА на примере дифрактограммы продуктов реакции $3\text{LiBr} + \text{KVO}_3 + \text{K}_2\text{MoO}_4 \rightleftharpoons 3\text{KBr} + \text{LiVO}_3 + \text{Li}_2\text{MoO}_4$ (рисунок 3.22).

Стало возможным сравнить структуры дерева фаз и температуры плавления стабильных элементов, ранее изученных четырехкомпонентных взаимных систем [29, 85-88], с четырехкомпонентной взаимной системой $\text{Li, K} \parallel \text{Br, VO}_3, \text{MoO}_4$.

Рассмотрим ряд $\text{Li, K} \parallel \Gamma, \text{VO}_3, \text{MoO}_4$ (где Γ — F, Cl, Br). Из рисунков 4.4-4.6 можно увидеть, что четырехкомпонентные взаимные системы с участием галогенидов, метаванадатов, молибдатов лития и калия характеризуется линейными деревьями фаз. Дерево фаз системы $\text{Li, K} \parallel \text{F, VO}_3, \text{MoO}_4$ включает в себя 7 стабильных тетраэдров и 6 секущих треугольников. В объеме тройной взаимной системы $\text{Li, K} \parallel \text{F, MoO}_4$ конгруэнтный характер плавления соединения D_3 (K_3FMoO_4) переходит в инконгруэнтный, в конечном итоге вместо четырех эвтектик в системе образуется три эвтектики и перитектическая точка. В связи с этим не во всех симплексах данной системы образуются эвтектики. Результатом этого является то, что в ряде систем отсутствуют неинвариантные точки, несмотря на их стабильность. Деревя фаз систем $\text{Li, K} \parallel \text{Cl, VO}_3, \text{MoO}_4$ и $\text{Li, K} \parallel \text{Br, VO}_3, \text{MoO}_4$ разбиваются на 4 стабильных тетраэдра и 3 секущих треугольника соответственно. Во всех симплексах данных систем образуются эвтектики. Исходя из выше сказанного, можно спрогнозировать в системе $\text{Li, K} \parallel \text{I, VO}_3, \text{MoO}_4$, линейную структуру дерева фаз и эвтектический тип плавления стабильных элементов. Что касается температур плавления, самую высокую температуру плавления среди систем ряда $\text{Li, K} \parallel \Gamma, \text{VO}_3, \text{MoO}_4$ (Γ — F, Cl, Br) имеют: стабильный тетраэдр - $\text{LiF-KVO}_3\text{-K}_3\text{F}_2\text{VO}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4$ (447°C); секущий треугольник - $\text{LiF-LiVO}_3\text{-LiKMoO}_4$ (451°C). Самую низкую температуру имеют эвтектики в стабильном тетраэдре - $\text{LiVO}_3\text{-KBr-KVO}_3\text{-LiKMoO}_4$ (318°C); в секущем треугольнике - $\text{KBr-LiKMoO}_4\text{-KVO}_3$ (362°C).

Рисунок 4.4 - Древо фаз системы $\text{Li}, \text{K} \parallel \text{F}, \text{VO}_3, \text{MoO}_4$ Рисунок 4.5 - Древо фаз системы $\text{Li}, \text{K} \parallel \text{Cl}, \text{VO}_3, \text{MoO}_4$ Рисунок 4.6 - Древо фаз системы $\text{Li}, \text{K} \parallel \text{Br}, \text{VO}_3, \text{MoO}_4$

Рассматривая пятикомпонентные взаимные системы для сравнения, были взяты следующие системы [85-88]: $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, MoO}_4, \text{WO}_4$; $\text{Li, K} \parallel \text{F, Cl, Br, MoO}_4$; $\text{Li, K} \parallel \text{F, Cl, Br, VO}_3$; $\text{Li, K} \parallel \text{F, Cl, VO}_3, \text{MoO}_4$; $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, VO}_3, \text{MoO}_4$. Древа фаз систем носят линейный характер, они представлены на рисунках 4.7-4.11. На разбиение систем $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, MoO}_4, \text{WO}_4$ и $\text{Li, K} \parallel \text{F, Cl, Br, MoO}_4$ оказывают влияние соединения конгруэнтного плавления LiKMoO_4 , LiKW_4 , K_3FW_4 , K_3FMO_4 , которые образуют непрерывные ряды твердых растворов. Во всех системах точки невариантных равновесий отсутствуют. Твердые растворы молибдатных и вольфраматных соединений являются стабильными и не разлагаются. В симплексах, где одним из элементов ограничения является квазибинарная система LiF-KBr , существует область расслоения в жидкой фазе.

Пятикомпонентные взаимные системы $\text{Li, K} \parallel \text{F, Cl, VO}_3, \text{MoO}_4$ и $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, VO}_3, \text{MoO}_4$ характеризуются идентичными древами фаз, они содержат в своем составе по шесть стабильных пентатопов, связанных между собой пятью секущими тетраэдрами.

Анализируя полученные данные можно предположить, что в неизученных литий-калиевых пятикомпонентных взаимных системах типа $\text{Li, K} \parallel \Gamma_1, \Gamma_2, \text{K}_1, \text{K}_2$ ($\Gamma\text{-F, Cl, Br, I}$; $\text{K-MoO}_4, \text{WO}_4, \text{VO}_3$); $\text{Li, K} \parallel \Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3, \text{K}_1$ ($\Gamma\text{-F, Cl, Br, I}$; $\text{K-MoO}_4, \text{WO}_4, \text{VO}_3$) характер древа фаз будет линейным.

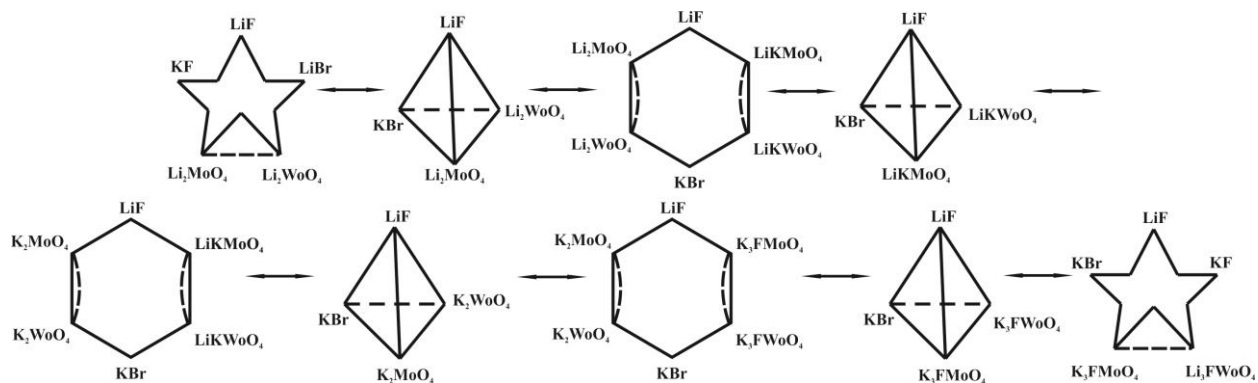
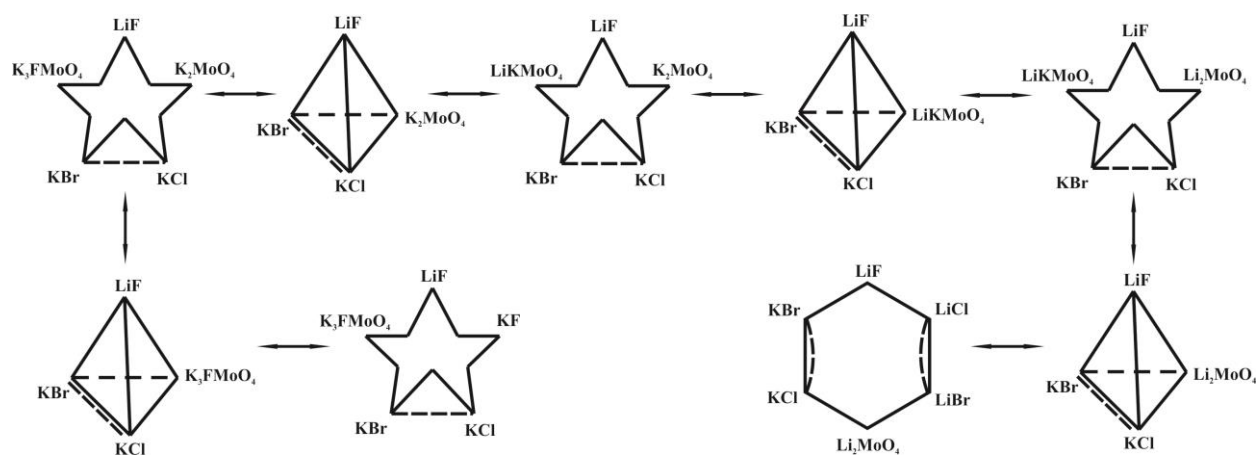
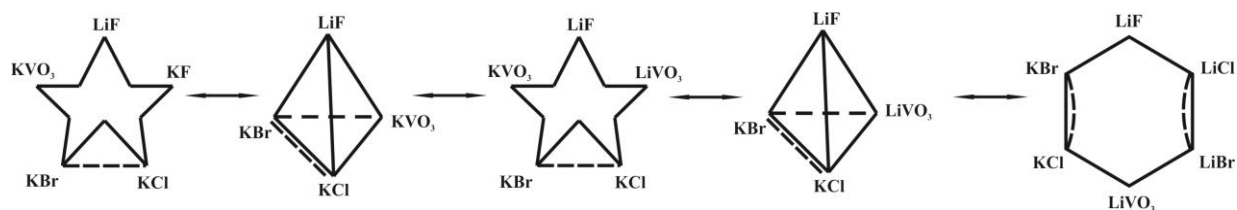
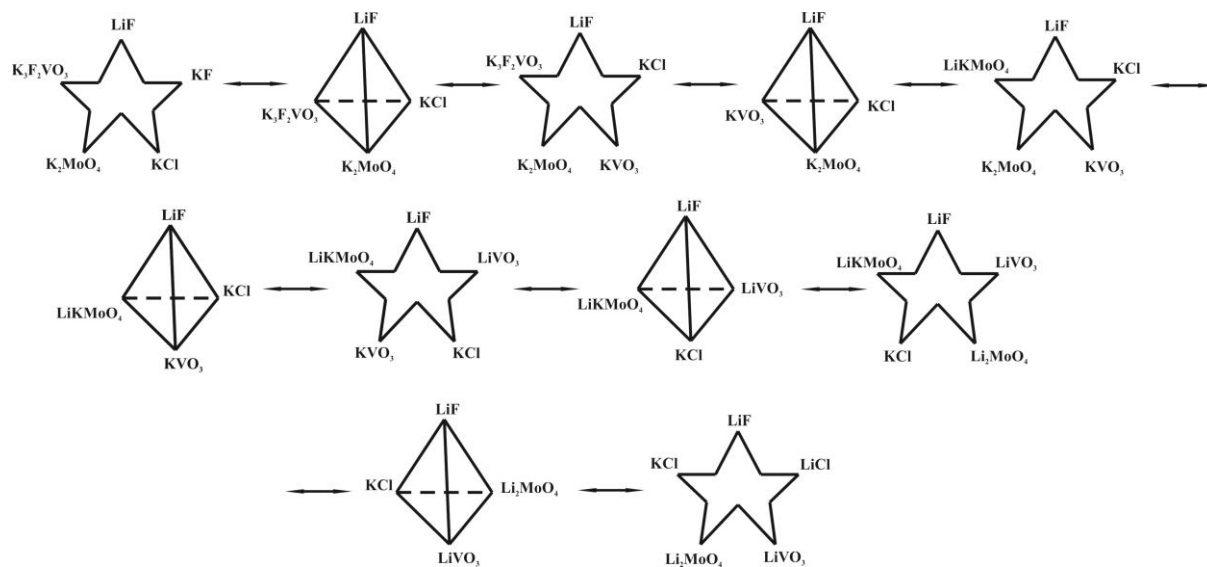


Рисунок 4.7 - Древо фаз системы $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, MoO}_4, \text{WO}_4$ [86]

Рисунок 4.8 - Древо фаз системы $\text{Li}, \text{K} \parallel \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{MoO}_4$ [88]Рисунок 4.9 - Древо фаз системы $\text{Li}, \text{K} \parallel \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{VO}_3$ [87]Рисунок 4.10 - Древо фаз системы $\text{Li}, \text{K} \parallel \text{F}, \text{Cl}, \text{VO}_3, \text{MoO}_4$ [85]

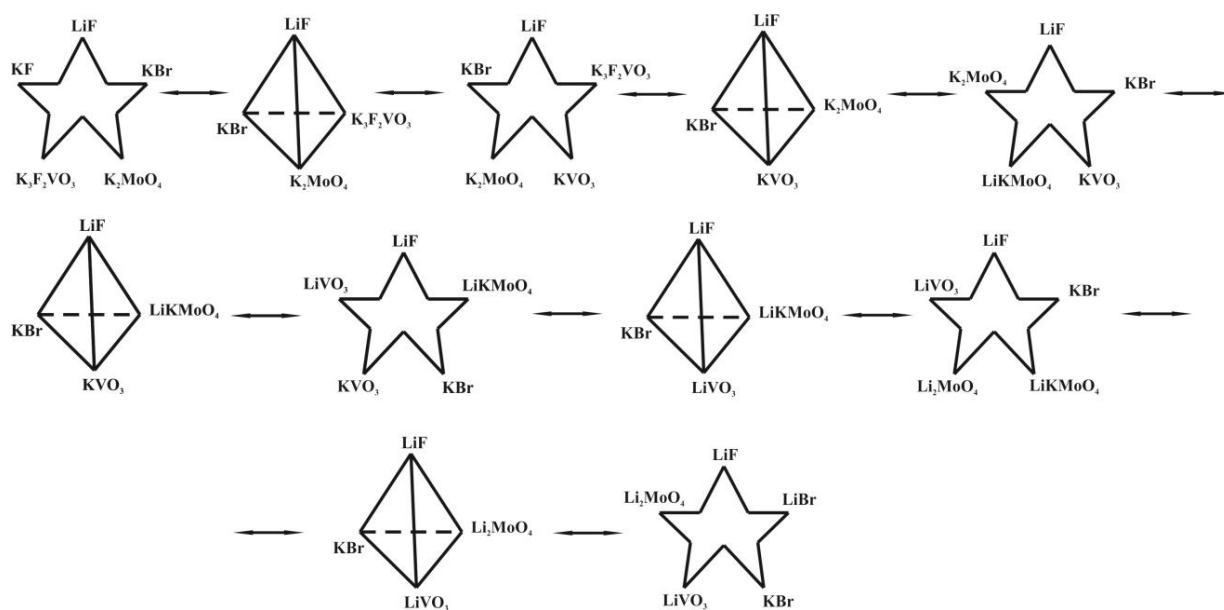


Рисунок 4.11 - Древо фаз системы $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, VO}_3, \text{MoO}_4$

После экспериментального определения эвтектических составов в четырехкомпонентной взаимной и пятикомпонентной взаимной системах, стало возможным провести сравнение температур плавления полученных теоретическим способом с экспериментальными. В таблице 4.1 приведены значения экспериментальных и расчетных данных по стабильным треугольникам системы $\text{Li, K} \parallel \text{Br, VO}_3, \text{MoO}_4$. Разность в содержании компонентов составов колеблется от 0,1 в треугольнике $\text{KBr-LiVO}_3\text{-LiKMoO}_4$ до 20,6% в $\text{KBr-KVO}_3\text{-LiKMoO}_4$, что можно считать удовлетворительным и использовать программный комплекс «АС Моделирование фазовых диаграмм» при изучении других объектов. Минимально расхождение по температуре неинвариантной точки и составу наблюдается в стабильном треугольнике $\text{KBr-LiVO}_3\text{-LiKMoO}_4$. Относительная погрешность в определении температур плавления эвтектических составов колеблется от 3,51 до 17,79%.

Используя пакеты программ Table Curve 2D производства фирмы Jandel ScientificTM, CurveExpert 1.4 фирмы Hyams Development были построены тугоплавкие и легкоплавкие диапазоны температур плавления

составов для стабильных тетраэдров взаимных систем Li, K || Br, VO₃, MoO₄ и Li, K || F, Br, VO₃, MoO₄. В таблицах 4.2 и 4.3 приведены уравнения верхних и нижних кривых стабильных тетраэдров, а также полученные экспериментально температуры плавления эвтектик. На рисунках 4.12-4.19 нанесены искомые эвтектические температуры внутри расчетного диапазона.

Таблица 4.1 - Экспериментальные и расчетные координат эвтектических точек стабильных треугольников системы Li, K || Br, VO₃, MoO₄

Системы		Содержание компонентов, мол. %			Т _{плав.} эвтектик, °К	Относительная погрешность %
		1	2	3		
KBr-LiVO ₃ -Li ₂ MoO ₄	Расчет	14,7	62,3	23,0	780	-9,39
	Эксперимент	21,0	61,2	17,8	713	
KBr-KVO ₃ -LiKMoO ₄	Расчет	12,2	51,0	36,7	748	-17,79
	Эксперимент	8,3	71,6	20,2	635	
KBr-LiVO ₃ -LiKMoO ₄	Расчет	9,2	34,5	56,3	711	-3,51
	Эксперимент	14	34,4	51,6	687	

Таблица 4.2 - Расчетные и экспериментальные температуры плавления эвтектических смесей и уравнения кривых границ стабильных тетраэдров в четырехкомпонентной взаимной системе Li, K || Br, VO₃, MoO₄

Стабильный элемент	Уравнение кривой	Расчетное значение	Экспериментальное значение
<i>Верхняя граница</i>			
KBr-KVO ₃ -K ₂ MoO ₄ -LiKMoO ₄	$t_e^{0,5} = 30,3838 - 7,4986 \cdot \ln n$	401	360
LiVO ₃ -KBr-KVO ₃ -LiKMoO ₄	$t_e^{-1} = 0,0013 + 0,0005 \cdot n^{0,5} \cdot \ln n$	373	318
LiVO ₃ -Li ₂ MoO ₄ -KBr-LiKMoO ₄	$t_e^2 = 68047 + \frac{469977}{n}$	430	407
KBr-LiBr-LiVO ₃ -Li ₂ MoO ₄	$t_e^{0,5} = 27,1264 - 5,5098 \cdot \ln n$	381	321
<i>Нижняя граница</i>			
KBr-KVO ₃ -K ₂ MoO ₄ -LiKMoO ₄	$t_e = 740,4852 - 218,6198 \cdot n^{0,5}$	304	360
LiVO ₃ -KBr-KVO ₃ -LiKMoO ₄	$t_e^{-1} = 0,0017 + 0,0001 \cdot n^2$	303	318
LiVO ₃ -Li ₂ MoO ₄ -KBr-LiKMoO ₄	$t_e^{0,5} = 23,9999 - 3,2801 \cdot \ln n$	379	407
KBr-LiBr-LiVO ₃ -Li ₂ MoO ₄	$t_e^{-1} = 0,0033 - \frac{0,0014}{n^2}$	312	321

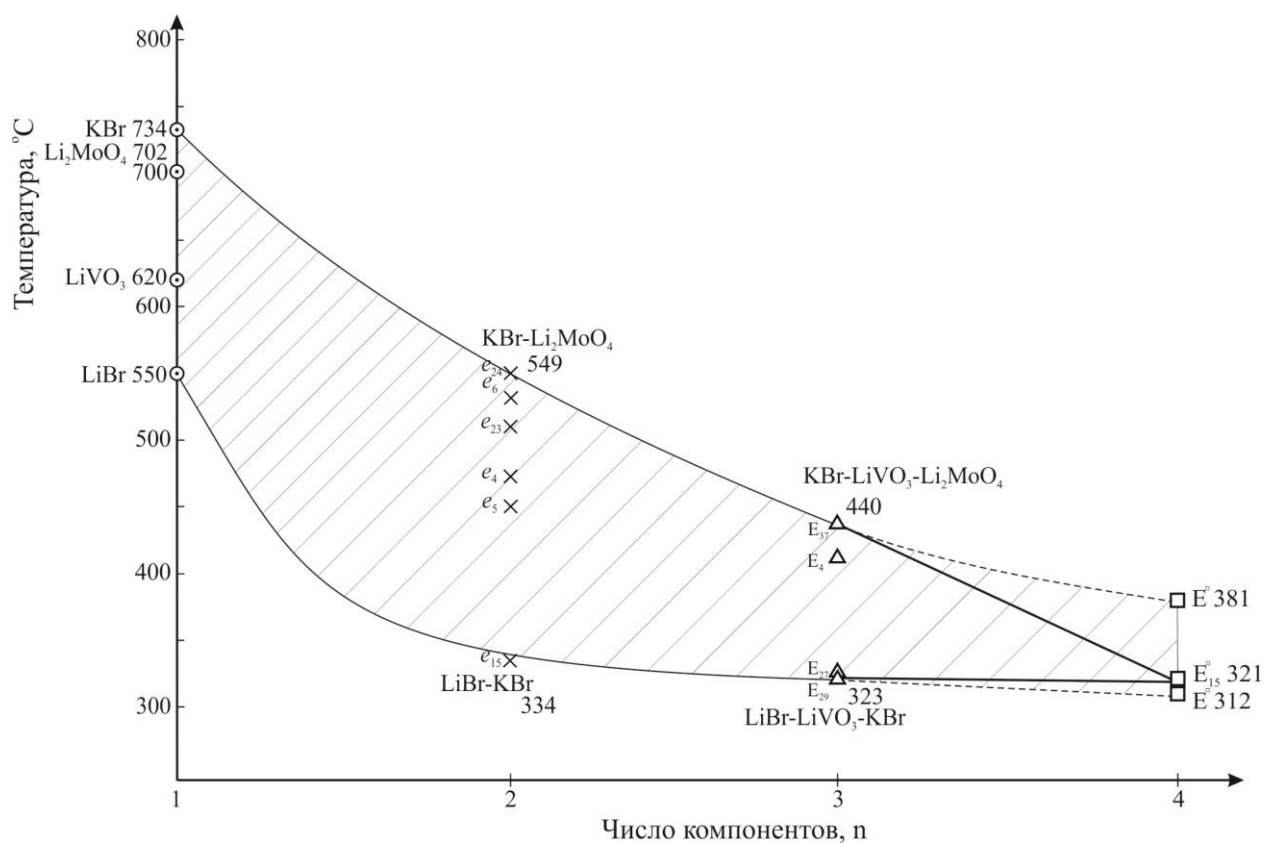


Рисунок 4.12 - Изменение температуры плавления эвтектики стабильного тетраэдра KBr-LiBr-LiVO₃-Li₂MoO₄

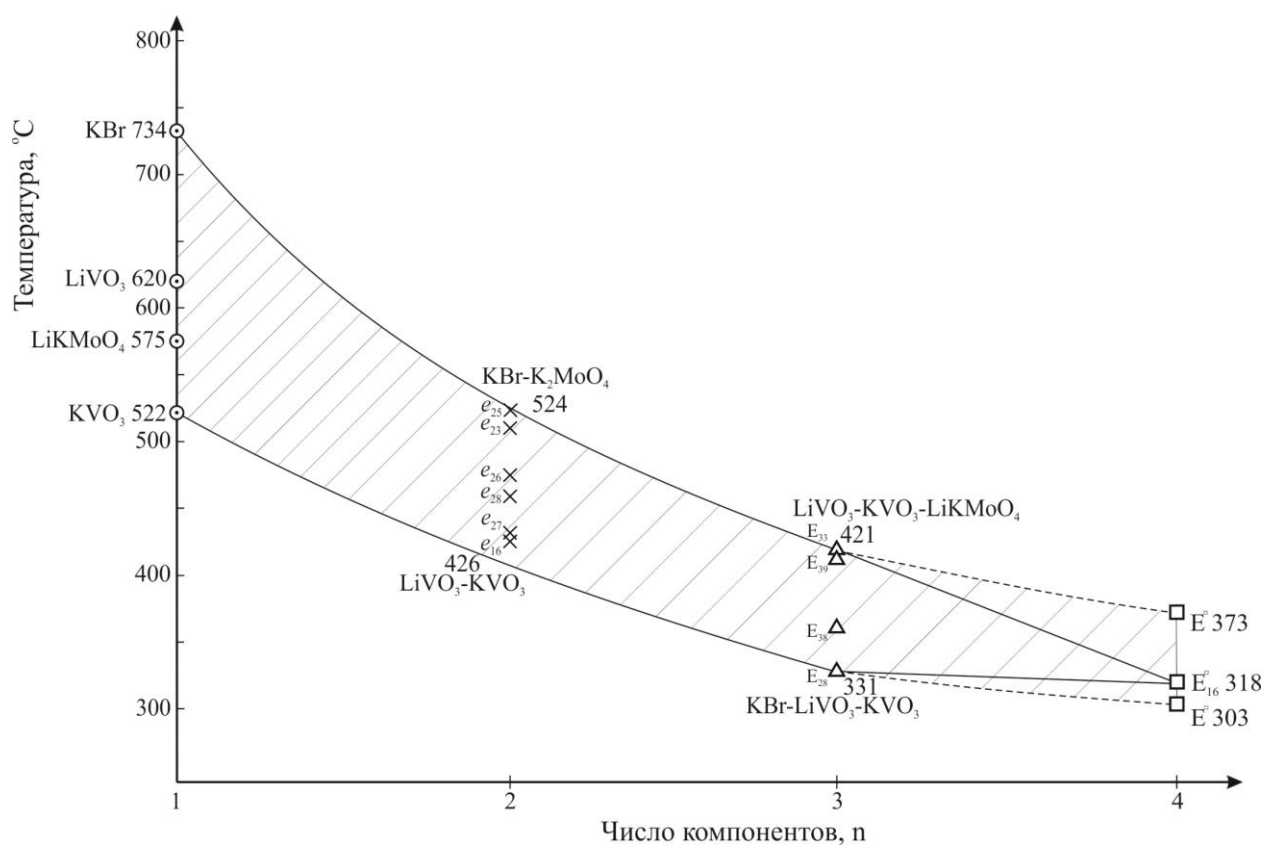


Рисунок 4.13 - Изменение температуры плавления эвтектики стабильного тетраэдра LiVO₃-KBr-KVO₃-LiKMoO₄

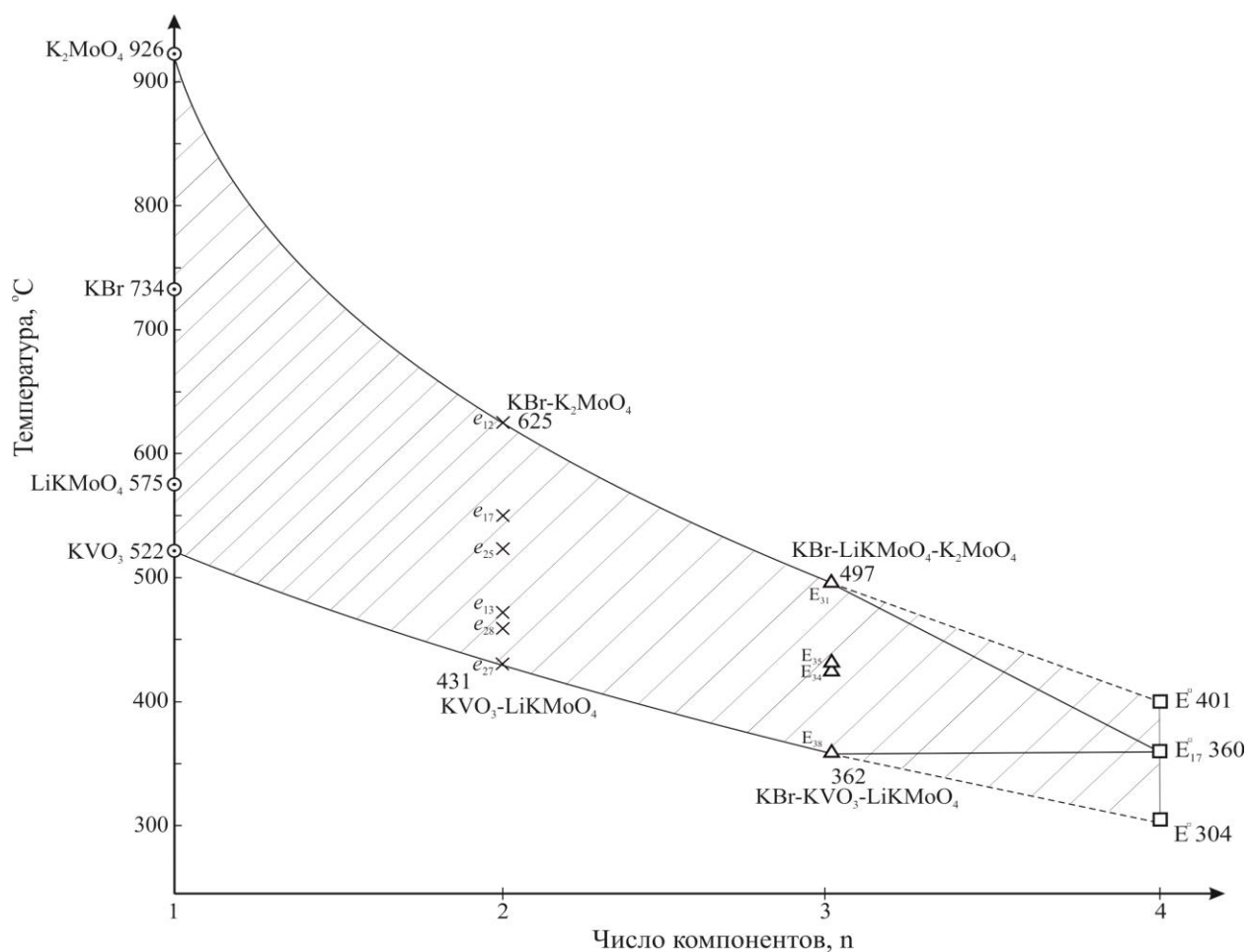


Рисунок 4.14 - Изменение температуры плавления эвтектики стабильного тетраэдра $\text{KBr-KVO}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4\text{-LiKMoO}_4$

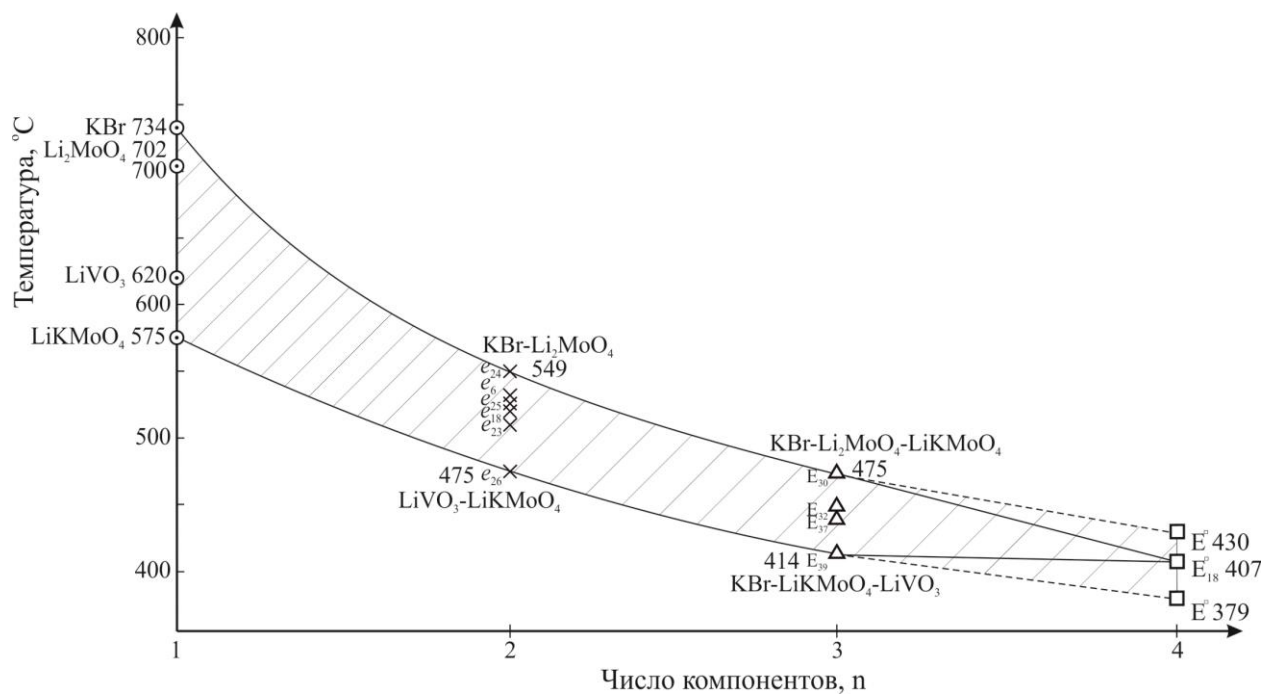


Рисунок 4.15 - Изменение температуры плавления эвтектики стабильного тетраэдра $\text{LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KBr-LiKMoO}_4$

Рисунок 4.16 - Изменение температуры плавления эвтектики стабильного тетраэдра
LiF-KBr-KVO₃-K₂MoO₄

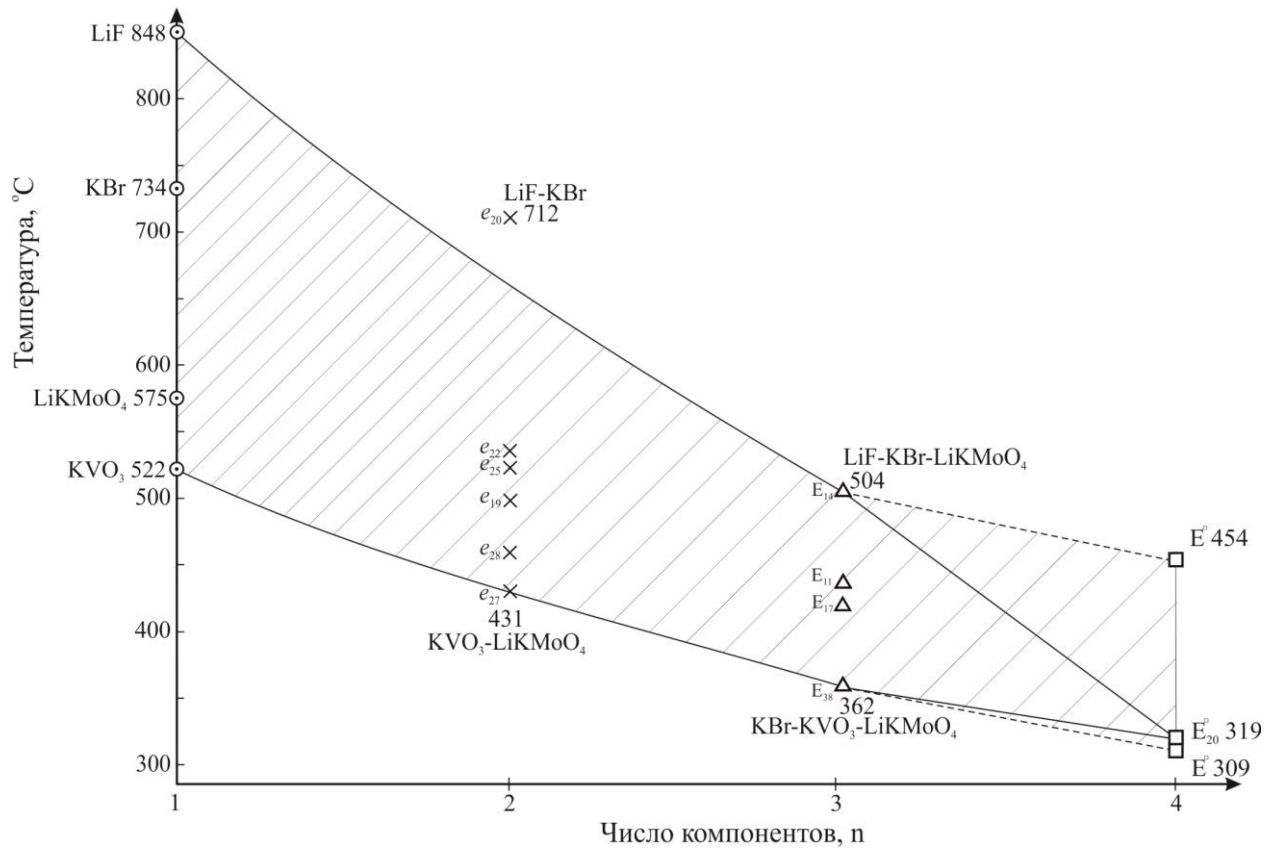


Рисунок 4.17 - Изменение температуры плавления эвтектики стабильного тетраэдра LiF-KBr-KVO₃-LiKMoO₄

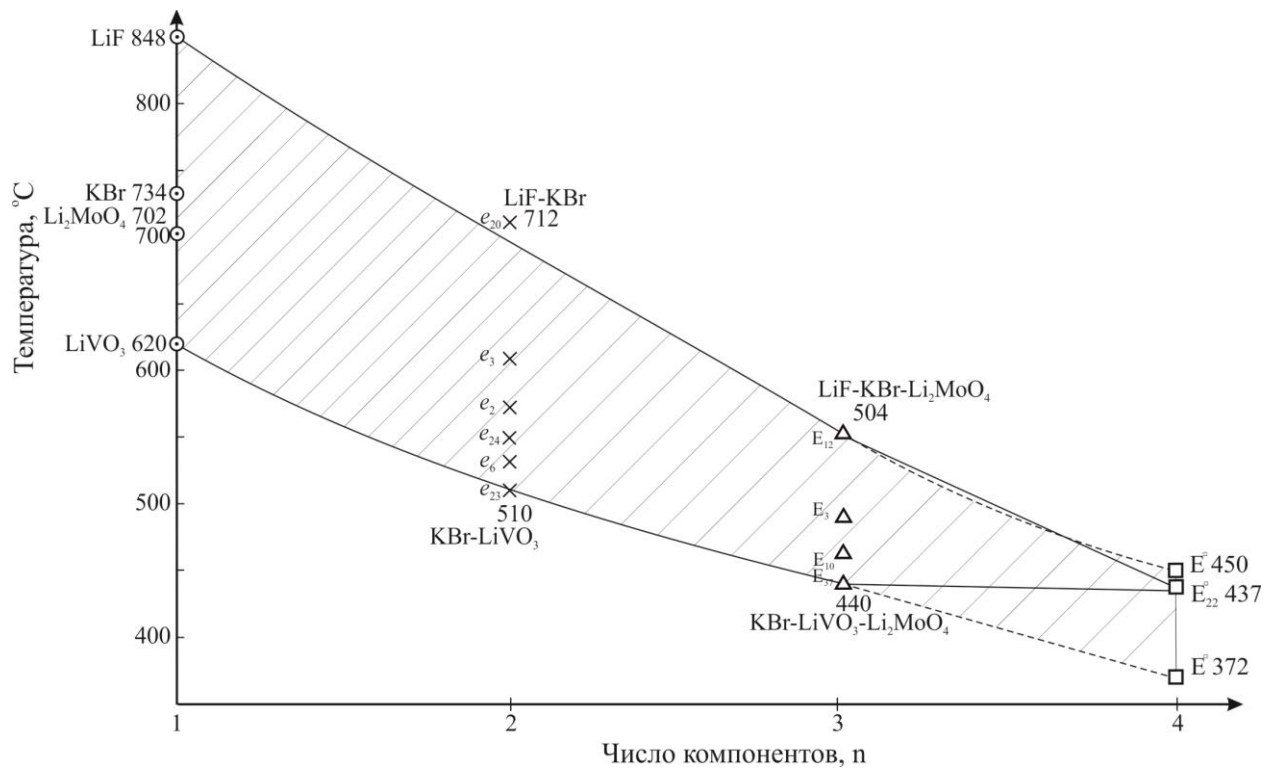


Рисунок 4.18 - Изменение температуры плавления эвтектики стабильного тетраэдра LiF-LiVO₃-KBr-LiKMoO₄

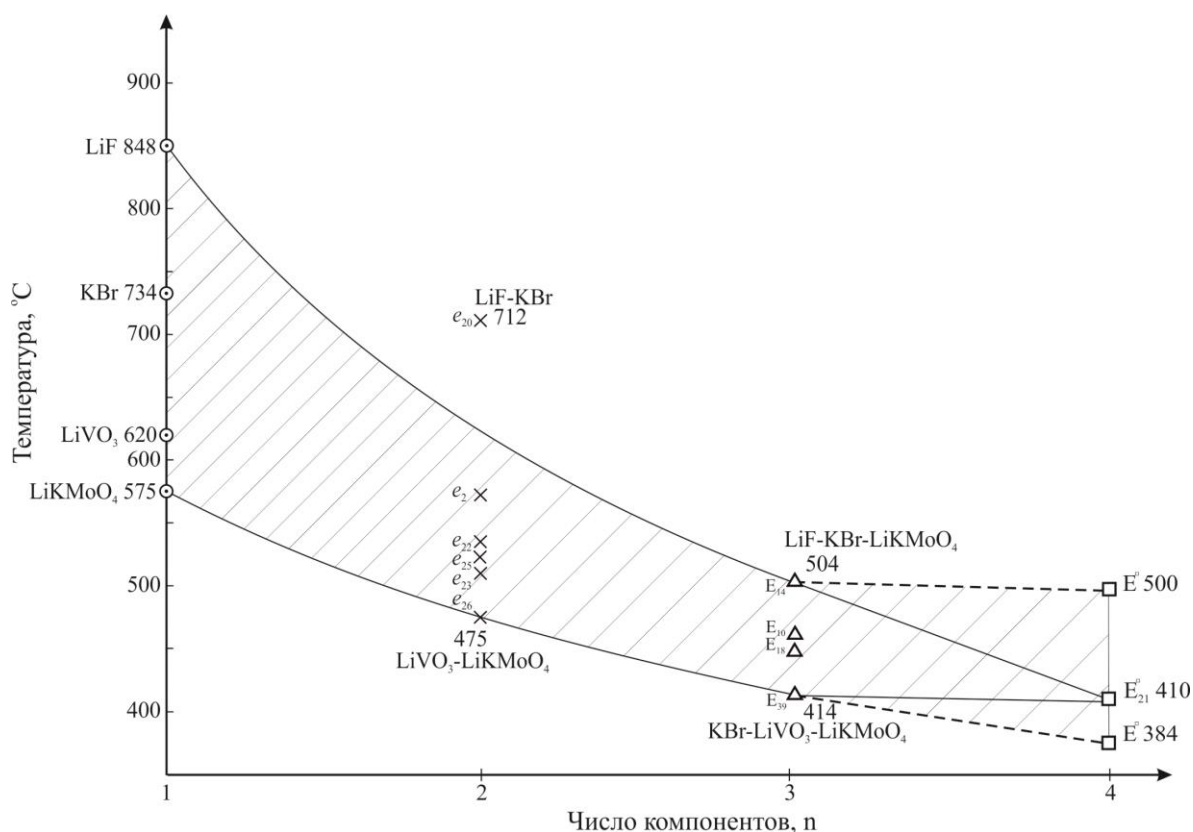


Рисунок 4.19 - Изменение температуры плавления эвтектики стабильного тетраэдра $\text{LiF-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KBr}$

На рисунке 4.20 графически представлен температурный диапазон плавления сплавов различной мерности с полученным экспериментально данными по системам, состоящим из четырех компонентов. Установлено, что самый тугоплавкий состав эвтектических сплавов среди стабильных тетраэдров в четырехкомпонентной взаимной системе $\text{Li, K} \parallel \text{Br, VO}_3, \text{MoO}_4$, полученный опытным путем, составляет 407°C в тетраэдре – $\text{LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KBr-LiKMoO}_4$. Самую низкую температуру имеет эвтектика в тетраэдре $\text{LiVO}_3\text{-KBr-KVO}_3\text{-LiKMoO}_4$ – 318°C .

Прогноз максимального значения температуры по уравнению для четверной эвтектики имеет вид:

$$(\ln t_e)_B = 6,8308 - 0,6536 \cdot n^{0,5} \cdot \ln n + 0,5150 \cdot (\ln n)^2 \quad (4.1)$$

Прогноз минимального значения температуры будет иметь вид (экспериментальные данные):

$$(t_e^{-1})_H = 0,0019 + 3,1843 \cdot e^n + \frac{0,0030 \cdot \ln n}{n} \quad (4.2)$$

Ожидаемая максимальная t_e четверной эвтектики по уравнению 4.1 406°C, по уравнению 2.5 данное значение составляло 398°C, в то время как экспериментальное значение 407°C. Относительная погрешность расчета по уравнению 2.5 2,2%, а по уравнению 4.1 0,2%. Подобным образом рассчитана относительная погрешность для нижней границы по уравнению: 2.6 0,6%, а по уравнению 4.2 0,3% (расчетное значение 320°C).

Максимальная температура четырехкомпонентного эвтектического состава в пятикомпонентной взаимной системе Li, K || F, Br, VO₃, MoO₄, изученного в данной работе, равна 437°C (стабильный тетраэдр LiF–LiVO₃–Li₂MoO₄–KBr), что ниже на 48–72°C от рассчитанной в разделе 2.4. температуры верхней границы (по уравнению 2.7 относительная погрешность 14,15%; по уравнению 2.9 относительная погрешность 10,98%).

При этом (4.1) меняет свой вид на:

$$\ln t_e = 7,5326 - 0,6934 \cdot n^{0,5} \quad (4.3)$$

Прогноз максимальной t_e для пятерной инвариантной точки по этому равенству 466°C, по уравнениям 2.7 и 2.9 составляло 454°C и 427°C соответственно, а экспериментальное значение 400°C. Отсюда следует, что относительная погрешность расчета по уравнению 4.3 = 16,5%.

Из исследования стало известно значение самой низкой температуры плавления эвтектического сплава LiF–KBr–KVO₃–LiKMoO₄ 358°C, что больше от подсчитанной по уравнениям 2.8 и 2.10 на 47-79°C (относительная погрешность 13,1%). Уравнение кривой, описывающей нижнюю границу, будет иметь вид:

$$t_e^{-1} = 0,0034 - \frac{0,0015}{n^{1,5}}, \quad (4.4)$$

Числовое показание температуры плавления для самой легкоплавкой пятерной эвтектики по (4.4) составит 300°C при ее истинном значении 302 °C (пентатоп LiF–LiVO₃–KBr–KVO₃–LiKMoO₄). Относительная погрешность измерений при этом 0,6%, в то время как по уравнению 2.8 она будет равна 7,6% (расчетные значения 279°C и 301°C).

На рисунках 4.20–4.22 представлены зависимости температур плавления эвтектических составов от 2 до 5 компонентов с учетом данных по температурам плавления исходных компонентов, литературных и экспериментальных данных. Также пунктиром нанесены границы максимальных и минимальных температур плавления исходных веществ и эвтектических составов, они построены по данным, приведенным в разделах 2.3., 2.4., а также рассчитаны из уравнений 4.1–4.4.

В таблице 4.1 приведены характеристики составов МКС исследованных в данной работе.

Из представленных рисунков, установлен температурный диапазон плавления стабильных тетраэдров четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, K} \parallel \text{Br, VO}_3, \text{MoO}_4$, он составляет 318–407°C, температурный диапазон плавления пятикомпонентных эвтектик, входящих в систему $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, VO}_3, \text{MoO}_4$ исследованных экспериментально, 302–416°C.

Используя данные по составам эвтектик, можно произвести сравнение энтальпий плавления полученных экспериментально с рассчитанными по правилу аддитивности. Из данных таблицы 4.1 следует, что экспериментальное значение энтальпии плавления всегда несколько ниже, чем расчетное. Наибольшая разница в значениях наблюдалась в квазитройной системе $\text{KBr–LiVO}_3\text{–LiKMoO}_4$ равная 130 кДж/кг. Это может быть связано с происходящим химическим взаимодействием внутри системы.

При увеличении мерности системы от 1 до 5 во всех случаях наблюдается снижение температуры плавления. Это явление можно отнести к принципу нивелирования эвтектических систем.

В работе показаны достаточно перспективные составы для использования их в качестве среднетемпературных химических источников тока или теплоаккумулирующих материалов. Эвтектические составы систем $\text{KBr–KVO}_3\text{–K}_2\text{MoO}_4\text{–LiKMoO}_4$ и $\text{LiVO}_3\text{–Li}_2\text{MoO}_4\text{–KBr–LiKMoO}_4$, могут быть использованы в качестве электролитов ХИТ [136, 137].

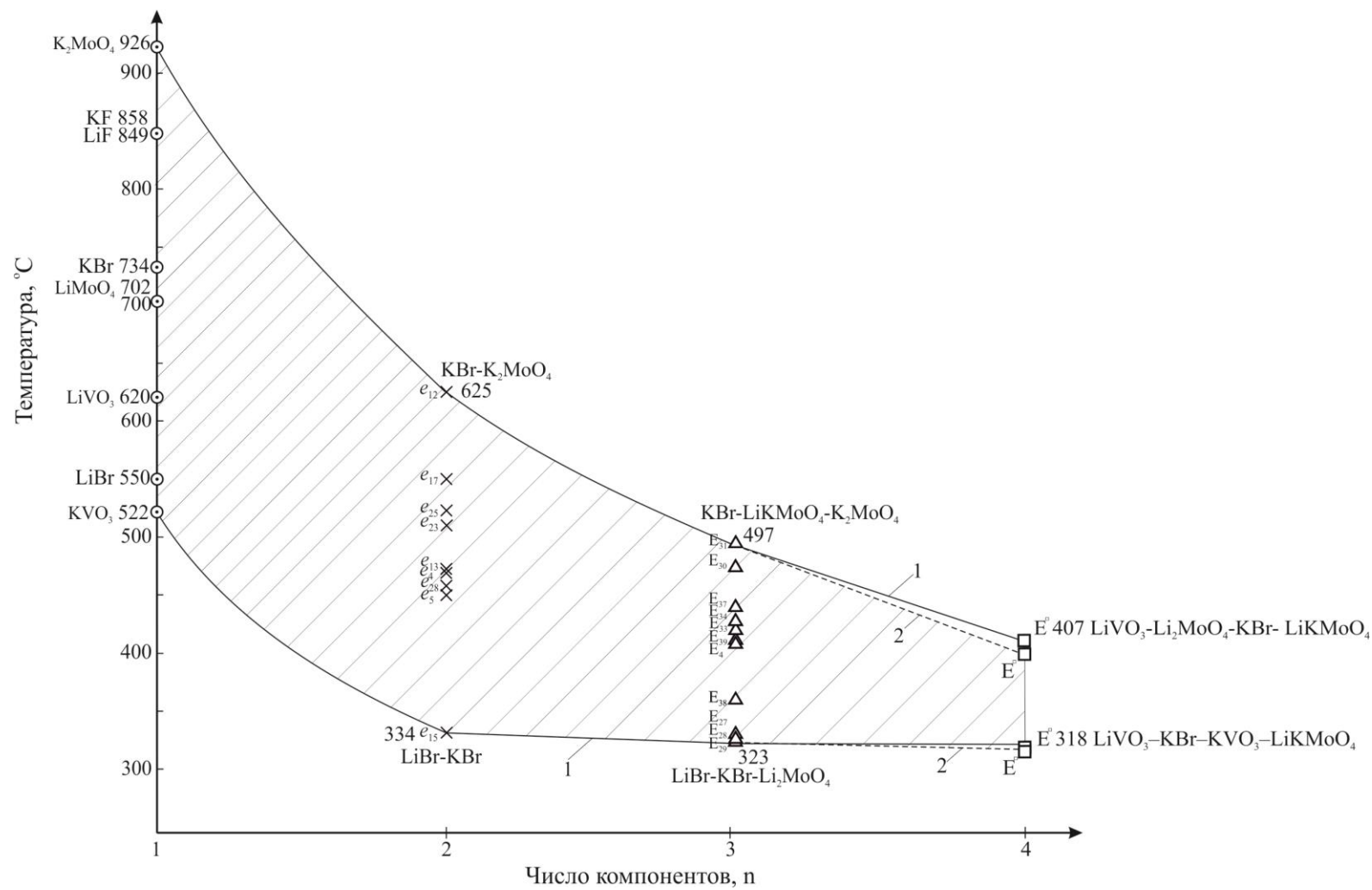


Рисунок 4.20 - Графическая зависимость температур плавления эвтектических составов в системах комплекса Li, K || Br, VO_3 , MoO_4 ,

- 1- с учетом экспериментальных данных от одного до 4 компонентов;
 2- с учетом экспериментальных данных от одного до 3 компонентов;

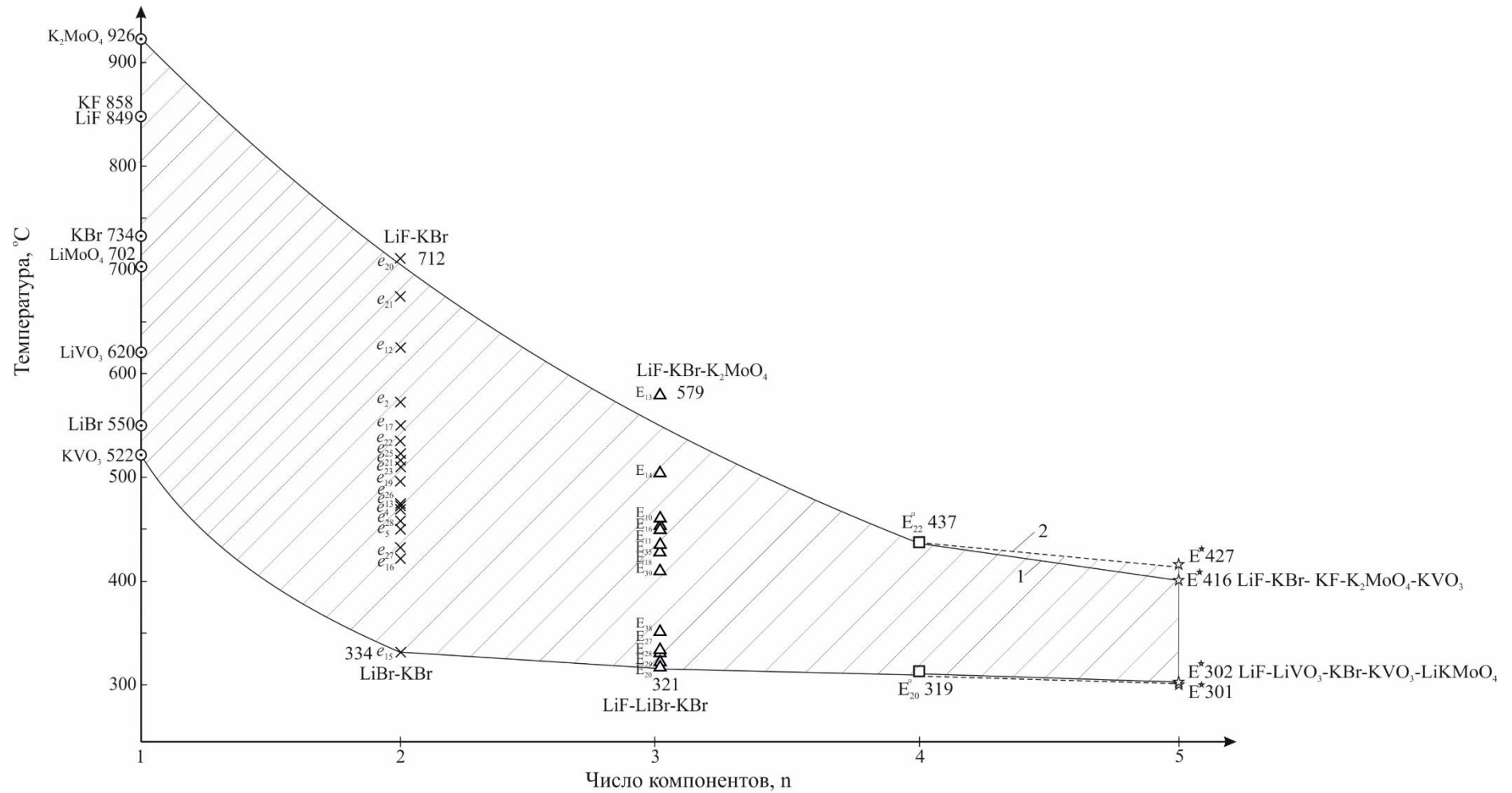


Рисунок 4.21 - Графическая зависимость температур плавления эвтектических составов пятикомпонентной системы,
Li, K || F, Br, VO₃, MoO₄,

- 1- по экспериментальным данным от одного до 5 компонентов;
2- по экспериментальным данным от одного до 4 компонентов;

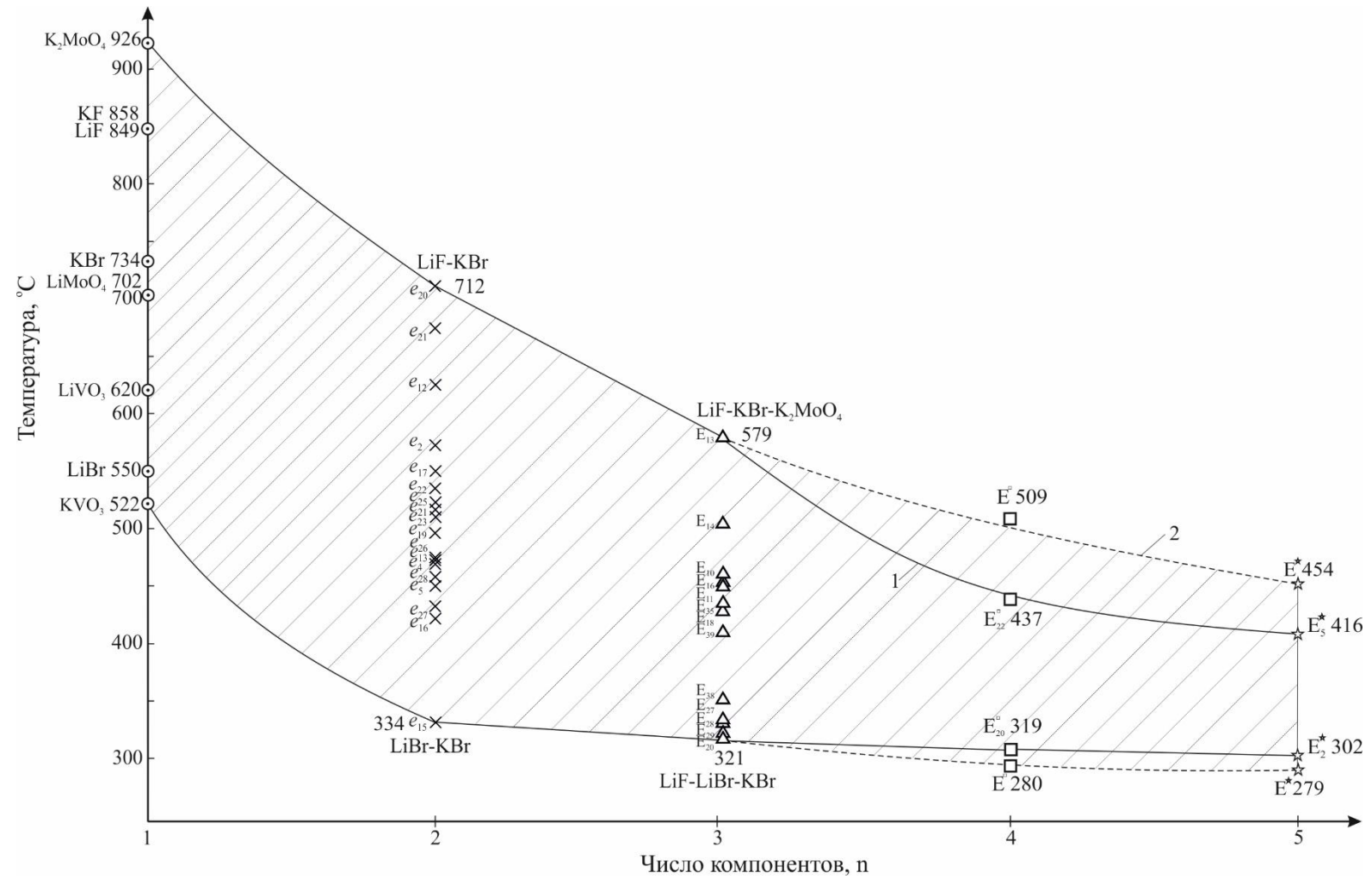


Рисунок 4.22 - Графическая зависимость температур плавления эвтектических составов пятикомпонентной системы, Li, K || F, Br, VO₃, MoO₄,

1- по экспериментальным данным от одного до 5 компонентов;

2- по экспериментальным данным от одного до 4 компонентов;

Таблица 4.4 - Температуры плавления, составы эвтектических смесей и удельные энтальпии плавления

Система	Хар-тер точки	Содержание компонентов, мол. %					Т _{пл} , °С	$\Delta_m H_T$ кДж/кг (эксп.)	$\Delta_m H_T$ кДж/кг (аддит.)	$\Delta_m H_T$ кДж/моль (эксп.)
		1	2	3	4	5				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Двухкомпонентные системы										
KBr–KVO ₃	e ₂₈	12	88	-	-	-	458	-	-	-
Трехкомпонентные системы										
KBr–KVO ₃ –K ₂ MoO ₄	E ₃₅	12.8	84.7	2.5	-	-	430	35	47	4.83
Стабильные треугольники										
KBr–K ₂ MoO ₄ –K ₃ F ₂ VO ₃	E ₃₆	47	17.7	35.3	-	-	522	-	-	-
KBr–LiVO ₃ –Li ₂ MoO ₄	E ₃₇	21.0	61.2	17.8	-	-	440	166	176	20.03
KBr–KVO ₃ –LiKMoO ₄	E ₃₈	8.3	71.6	20.2	-	-	362	77	85	11.57
KBr–LiVO ₃ –LiKMoO ₄	E ₃₉	14	34.4	51.6	-	-	414	64	194	10.19
Четырехкомпонентные системы										
KF–KBr–KVO ₃ –K ₂ MoO ₄	E ₁₄ [□]	5.1	75.0	17.9	2.0	-	425	-	-	-

Система	Хар-тер точки	Содержание компонентов, мол. %					Т _{пл} , °С	$\Delta_m H_T$ кДж/кг (эксп.)	$\Delta_m H_T$ кДж/кг (аддит.)	$\Delta_m H_T$ кДж/моль (эксп.)
		1	2	3	4	5				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Стабильные тетраэдры										
KBr–LiBr–LiVO ₃ –Li ₂ MoO ₄	E ₁₅ [□]	36.9	56.7	1.5	4.9	-	321	93	213	9.6
LiVO ₃ –KBr–KVO ₃ –LiKMoO ₄	E ₁₆ [□]	11.3	18.0	57.0	13.7	-	318	84	98	11.78
KBr–KVO ₃ –K ₂ MoO ₄ –LiKMoO ₄	E ₁₇ [□]	12.1	67.1	3.3	17.5	-	360	85	91	12.82
LiVO ₃ –Li ₂ MoO ₄ –KBr–LiKMoO ₄	E ₁₈ [□]	24.2	10.4	13.5	51.9	-	407	81	207	13.49
LiF–KBr–KVO ₃ –K ₂ MoO ₄	E ₁₉ [□]	7.2	16.8	66.5	9.5	-	419	96	127	13.08
LiF–KBr–KVO ₃ –LiKMoO ₄	E ₂₀ [□]	6.0	11.4	57.0	25.6	-	319	116	117	16.99
LiF–LiVO ₃ –KBr–LiKMoO ₄	E ₂₁ [□]	7.0	32.0	12.3	47.7	-	410	167	204	24.8
LiF–LiVO ₃ –Li ₂ MoO ₄ –KBr	E ₂₂ [□]	8.0	63.8	3.7	24.5	-	437	112	182	11.78
Стабильные пентатопы										
LiF–KBr–KVO ₃ –LiKMoO ₄ –K ₂ MoO ₄	E ₁ [*]	6.0	11.3	56.7	25.5	0.5	357	111	118	16.31
LiF–LiVO ₃ –KBr–KVO ₃ –LiKMoO ₄	E ₂ [*]	2.0	11.1	17.6	55.9	13.4	302	90	101	12.41
LiF–LiVO ₃ –KBr–Li ₂ MoO ₄ –LiKMoO ₄	E ₃ [*]	3.5	23.4	13.0	10.0	50.1	400	151	212	24.41
LiF–LiBr–LiVO ₃ –Li ₂ MoO ₄ –KBr	E ₄ [*]	1.6	55.8	1.5	4.8	36.3	310	204	216	20.8
LiF–KBr–KF–K ₂ MoO ₄ –KVO ₃	E ₅ [*]	6.9	16.2	3.6	9.2	64.1	416	163	174	23.2

В таблице 4.5 указаны фазовые реакции, отвечающие эвтектическим сплавам изученных систем.

Таблица 4.5 - Фазовые реакции в эвтектиках исследованных систем

Система	Символ	Фазовая реакция
KBr-KVO ₃	e ₂₈	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{KBr} + \text{KVO}_3$
KBr-KVO ₃ -K ₂ MoO ₄	E ₃₅	$\text{ж} \rightleftharpoons \beta\text{-K}_2\text{MoO}_4 + \text{KBr} + \text{KVO}_3.$
KBr-K ₂ MoO ₄ -K ₃ F ₂ VO ₃	E ₃₆	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{KBr} + \delta\text{-K}_2\text{MoO}_4 + \text{K}_3\text{F}_2\text{VO}_3$
KBr-LiVO ₃ -Li ₂ MoO ₄	E ₃₇	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{KBr} + \text{LiVO}_3 + \text{Li}_2\text{MoO}_4$
KBr-KVO ₃ -LiKMoO ₄	E ₃₈	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{KBr} + \text{KVO}_3 + \text{LiKMoO}_4.$
KBr-LiVO ₃ -LiKMoO ₄	E ₃₉	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{KBr} + \text{LiVO}_3 + \text{LiKMoO}_4.$
K F, Br, VO ₃ , MoO ₄	E ₁₄ [□]	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{KBr} + \text{KVO}_3 + \delta\text{-K}_2\text{MoO}_4 + \text{K}_3\text{F}_2\text{VO}_3$
KBr-LiBr-LiVO ₃ -Li ₂ MoO ₄	E ₁₅ [□]	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{KBr} + \text{LiBr} + \text{LiVO}_3 + \text{Li}_2\text{MoO}_4$
LiVO ₃ -KBr-KVO ₃ -LiKMoO ₄	E ₁₆ [□]	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiVO}_3 + \text{KVO}_3 + \text{LiKMoO}_4 + \text{KBr}$
KBr-KVO ₃ -K ₂ MoO ₄ -LiKMoO ₄	E ₁₇ [□]	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{KVO}_3 + \beta\text{-K}_2\text{MoO}_4 + \text{KBr} + \text{LiKMoO}_4$
LiVO ₃ -Li ₂ MoO ₄ -KBr-LiKMoO ₄	E ₁₈ [□]	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiVO}_3 + \text{Li}_2\text{MoO}_4 + \text{KBr} + \text{LiKMoO}_4$
LiF-KBr-KVO ₃ -K ₂ MoO ₄	E ₁₉ [□]	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiF} - \text{KBr} - \text{KVO}_3 - \beta\text{-K}_2\text{MoO}_4.$
LiF-KBr-KVO ₃ -LiKMoO ₄	E ₂₀ [□]	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiF} - \text{KBr} - \text{LiVO}_3 - \text{LiKMoO}_4$
LiF-LiVO ₃ -KBr-LiKMoO ₄	E ₂₁ [□]	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{LiKMoO}_4 + \text{LiVO}_3 + \text{KBr}$
LiF-LiVO ₃ -Li ₂ MoO ₄ -KBr	E ₂₂ [□]	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{Li}_2\text{MoO}_4 + \text{LiVO}_3 + \text{KBr}$
LiF-KBr-KVO ₃ -LiKMoO ₄ -K ₂ MoO ₄	E ₁ [*]	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{KBr} + \text{KVO}_3 + \text{LiKMoO}_4 + \delta\text{-K}_2\text{MoO}_4.$
LiF-LiVO ₃ -KBr-KVO ₃ -LiKMoO ₄	E ₂ [*]	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{LiVO}_3 + \text{KBr} + \text{KVO}_3 + \text{LiKMoO}_4.$
LiF-LiVO ₃ -KBr-Li ₂ MoO ₄ -LiKMoO ₄	E ₃ [*]	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{LiVO}_3 + \text{KBr} + \text{Li}_2\text{MoO}_4 + \text{LiKMoO}_4$
LiF-LiBr-LiVO ₃ -Li ₂ MoO ₄ -KBr	E ₄ [*]	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{LiBr} + \text{LiVO}_3 + \text{Li}_2\text{MoO}_4 + \text{KBr}$
LiF-KBr-KF-K ₂ MoO ₄ -KVO ₃	E ₅ [*]	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{KBr} + \text{KF} + \text{K}_2\text{MoO}_4 + \text{KVO}_3$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведено разбиение полиэдров систем $\text{Li, K} \parallel \text{Br, VO}_3, \text{MoO}_4$ и $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, VO}_3, \text{MoO}_4$, в результате которого сформированы древа фаз и кристаллизации, имеющие линейное строение и включающие: 4 стабильных тетраэдра, соединяющихся тремя стабильными секущими треугольниками; 5 стабильных пентатопов соединяющихся четырьмя стабильными секущими тетраэдрами соответственно. Строение древ фаз систем подтверждено экспериментальными данными РФА и ДТА.

2. В системах $\text{Li, K} \parallel \text{Br, VO}_3, \text{MoO}_4$ и $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, VO}_3, \text{MoO}_4$ методом ионного баланса выведены уравнения брутто-реакций из 3–6 и 4–8 исходных солей соответственно, которые включают ряд простых реакций. Химическое взаимодействие экспериментально подтверждено данными РФА. Метод ионного баланса позволил определить симплексы, в которых оказываются продукты химического взаимодействия после расплавления и кристаллизации.

3. Для трех стабильных треугольников четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, K} \parallel \text{Br, VO}_3, \text{MoO}_4$ проведен расчет содержания компонентов и температур плавления эвтектических сплавов. Показана удовлетворительная сходимость расчётных данных по концентрациям компонентов и температурам плавления эвтектических смесей с экспериментальными. Было произведено аналитическое описание и построение графических зависимостей верхней и нижней границ значений температур плавления от одного до трех и от одного до четырех компонентов в эвтектических сплавах и проведен прогноз диапазонов температур плавления эвтектических смесей в тетраэдрах и пентатопах.

4. Экспериментально изучены фазовые равновесия в одной трехкомпонентной системе, в трех стабильных треугольниках, одной четырехкомпонентной системах, девяти тетраэдрах и четырех пентатопах. В целом определены координаты (составы и температуры плавления) 19 эвтектических точек. Экспериментальные значения температур плавления

эвтектик в системах $\text{Li, K} \parallel \text{Br, VO}_3, \text{MoO}_4$ и $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, VO}_3, \text{MoO}_4$ входят в расчетных диапазон при аналитическом описании. Тройная низкотемпературная эвтектика выявлена в стабильном треугольнике $\text{KBr-KVO}_3\text{-LiKMoO}_4$ (362°C), самая тугоплавкая квазитройная эвтектика выявлена в системе $\text{KBr-K}_2\text{MoO}_4\text{-K}_3\text{F}_2\text{VO}_3$ (522°C). Низкотемпературный четырехкомпонентный эвтектический состав выявлен в стабильном тетраэдре $\text{LiVO}_3\text{-KBr-KVO}_3\text{-LiKMoO}_4$ (318°C), тугоплавкий – в стабильном тетраэдре $\text{LiF-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KBr}$ (437°C).

5. Количественным ДТА определены удельные энтальпии плавления некоторых эвтектических составов. Самой низкой энтальпией плавления из изученных обладает эвтектический состав секущего треугольника $\text{KBr-KVO}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4$ (4.83 кДж/моль), самое высокое значение - эвтектический состав пентатопы $\text{LiF-LiBr-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KBr}$ (24.41 кДж/моль). Два эвтектических состава, на основе систем $\text{KBr-KVO}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4\text{-LiKMoO}_4$ и $\text{LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KBr-LiKMoO}_4$ можно использовать в качестве расплавленных электролитов в среднетемпературных химических источниках тока.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кедринский, И.А. Химические источники тока с литиевым электродом / И.А. Кедринский, В.Е. Дмитренко, Ю.М. Поваров, И.И. Грудянов. – Красноярск: Изд-во Красноярск. ун-та, 1983. – 247 с.
2. Багоцкий, В.С. Химические источники тока / В.С. Багоцкий, А.М. Скундин. – М.: Энергоиздат, 1981. – 360 с.
3. Багоцкий, В.С. Проблемы в области литиевых источников тока / В.С. Багоцкий, А.М. Скундин // Электрохимия. – 1995. – Т. 31, № 4. – С. 340.
4. Кедринский, И.А. Литиевые источники тока / И.А. Кедринский, П.Е. Дмитриенко, И.И. Грудяков. — М.: Энергоатомиздат, 1992. – 240 с.
5. Kwon, S.J. Synthesis and electrochemical properties of olivine LiFePO_4 as a cathode material prepared by mechanical alloying / S.J. Kwon, C.W. Kim, W.T. Jeong, K.S. Lee // J. Power Sources. — 2005. – V. 1-2 – № 146. – P. 534-538.
6. Kamienski, C. W. Lithium and Lithium Compounds / C. W. Kamienski, D. P. McDonald, M. W. Stark, J. R. Papcun. // Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. 2004. – V. 15. – P. 139-140.
7. Плешаков, М.С. Литий-тионилхлоридные батареи для разгонных блоков космической техники / М.С. Плешаков, К.А. Тышлангов, М.Ю. Асфацадурьян, А-Р. Исхаков. // Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики: Материалы IV Международной конф. – Саратов, 1999. – С. 18.
8. Коровин, Н.В. Электрохимическая энергетика / Н.В. Коровин. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 264 с.
9. Делимарский, Ю.К. Прикладная химия ионных расплавов / Ю.К. Делимарский, Л.П. Барчук. – Киев: Наукова думка, 1988. – 192 с.
10. Friend, R. H. Electroluminescence in conjugated polymers / R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C.

- Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Brédas, M. Lögdlund, W. R. Salaneck. // Nature. – 1999. – V. 397. – N. 6715. – P. 121-128.
11. Bennion, D. N. Mathematical Model of a Lithium-Water Electrochemical Power Cell / D. N. Bennion, E. L. Littauer. // J. Electrochemical Society. – 1976. – V. 123. – P. 1462-1469.
12. Padua, A. A. Molecular solutes in ionic liquids: a structural perspective / A. A. Padua, M. F. Costa Gomes, J. N. Canongia Lopes. // Acc. Chem. Res. – 2007. – V. 40. – N. 11. – P. 1087-1096.
13. Samanta, A. Solvation Dynamics in Ionic Liquids: What We Have Learned from the Dynamic Fluorescence Stokes Shift Studies / A. Samanta. // J. Phys. Chem. Lett. – 2010. – V. 1. – N. 10. – P. 1557-1562.
14. Сорокина, Е.В. Применение фторидных расплавов для получения титана методом электролиза / Е.В. Сорокина, В.А. Карелин. // Успехи современного естествознания. – 2014. – № 8. – С. 134-138.
15. Брейтуэйт, Е.Р. Твердые смазочные материалы и антифрикционные покрытия / Е.Р. Брейтуэйт. – М.: Химия, 1967. – 320 с.
16. Чертавских, А.К. Трение и смазка при обработке металлов / А.К. Чертавских. – М.: Металлургиздат, 1955. – 176 с.
17. Кочергин, В.П. Защита металлов от коррозии в ионных расплавах и растворах электролитов / В.П. Кочергин. – Екатеринбург: Изд-во УрГУ, 1991. – 309 с.
18. Большаков, К. А. Химия и технология малых металлов: учеб. пособие / К. А. Большаков, П. И. Федоров. – М: МИХМ, 1984. – 86 с.
19. Делимарский, Ю.К. Рафинирование тяжелых легкоплавких металлов из солевых расплавов / Ю.К. Делимарский – В кн.: Электрохимическое рафинирование тяжелых легкоплавких металлов из расплавленных солей. – Киев: Наукова думка, 1971. – С. 3-15.
20. Бородин, В.И. Исследование временных и пространственных распределений параметров многокомпонентной плазмы закрытой дуги высокого давления / В.И. Бородин, Л.А. Луизова, А.Д. Хахаев, В.А.

Трухачева. – Петрозаводск: Межвуз. Сб. Оптика неоднородных сред, 1981. – С. 117-141.

21. Кожушко, Г.М. Характеристики металлогалогенных ламп с различным наполнением / Г.М. Кожушко, Г.Н. Рохлин. // Светотехника. – 1982. – № 11. – С.1-3.

22. Дементьев, Б.А. Кинетика и регулирование ядерных реакторов / Б.А. Дементьев. – М.: Энергоатомиздат, 1986. – 272 с.

23. Гримс, У.Р. Проблемы подбора материалов для реакторов с расплавленными солями. Материалы и горючее для высокотемпературных ядерных энергетических установок / У.Р. Гримс. – М.: Атомиздат, 1966. – С. 69-98.

24. Волков, С.В. Использование расплавов в реакциях хлорирования и фторирования органических соединений. Ионные расплавы и их применения в науке и технике / С.В. Волков, В.А. Бандур, Н.И. Буряк. – Сб. науч. тр. – Киев: Наукова думка, 1984. – С. 3–18.

25. Колесников, И.М. Катализ и производство катализаторов / И.М. Колесников. – М.: Техника, 2004. – 400 с.

26. Чекрышкин, Ю.С. Неорганические расплавы – катализаторы превращения органических веществ / Ю.С. Чекрышкин, Е.В. Пантелеев, И.В. Шакиров, А.П. Хайменов. – М.: Наука, 1989. – 134 с.

27. Пугин, К.Г. Снижение экологической нагрузки при обращении со шлаками черной металлургии: монография / К.Г. Пугин, Я.И. Вайсман. Б.С. Юшков. Н.Г. Максимович. – Пермь: Изд-во Перм. гос. техн. ун-та., 2008. – 316 с.

28. Кожемякин, В.А. Малоотходные процессы и охрана окружающей среды в металлургии редких металлов / В.А. Кожемякин, Г.В. Зубченко – М.: Металлургия, 1991. – 159 с.

29. Леонова, Г.А. Физико-химическая модель очистки сточных вод на искусственных щелочных геохимических барьерах / Г.А. Леонова, В. А.

- Бычинский // Геохимические барьеры в зоне гипергенеза: тез. докл. междунар. симпоз. – М.: Изд-во Моск. гос. ун-та., 1999. – С. 311-314.
30. Donald, T. J. Handbook of Crystal Growth: Fundamentals / T. J. Donald. – Oxford, United Kingdom: Elsevier science & Technology, 1994. – 1352 p.
31. Мак, А. А. Лазеры на неодимовом стекле / А. А. Мак, Л. Н. Сомс, В. А. Фромзель, В. Е. Яшин. – М.: Наука, 1990. – С. 103.
32. Spassky, D.A. Peculiarities of energy transfer to the luminescence centers and its relation to the electronic structure in Li_2MoO_4 , CaMoO_4 and SrMoO_4 / D.A. Spassky, V.V. Mikhailin, A.E. Savon, L.Yu. Berezovskaya, L.I. Ivleva, Yu.A. Hizhnyi, S.G. Nedilko, O.P. Barinova, S.V. Kirsanova. // Book of Abstracts of 11th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials. PÉCS, Hungary 2010. – p. A94. 10.
33. Сашина, Е.С. Влияние строения ионных жидкостей на их растворяющие свойства по отношению к природным полимерам / Е.С. Сашина Е.С., Н.П. Новоселов Н. П. // Журнал общей химии.– 2009. – Т. 79. – № 6. – С. 885–890.
34. Chen, H.-Y. Decomposition mechanism of an artemisinin-type compound via hemin-electrocatalysis / H.-Y. Chen, Y. Chen, S.-M. Zhu, N.-S. Bian, F. Shan, Y.Li. // Talanta. – 1999. – V. 48. – № 1. – P. 143–150.
35. Измайлова, М.Ю. Электрохимический суперконденсатор с электролитом на основе ионной жидкости. / М.Ю. Измайлова, А.Ю. Рычагов, К.К. Деньщиков, Ю.М. Вольфович, Е.И. Лозинская, А.С. Шаплов. // Электрохимия. – 2009. – Т. 45. – №8. – С.1014 -1015.
36. Gibbs, J. W. Graphical methods in the thermodynamics of fluids / J. W. Gibbs // Trans. Connecticut Acad. Arts and Sciences. – 1873. – V. II. – P. 309–342.
37. Gibbs, J. W. On the fundamental formulae of dynamics / J. W. Gibbs // Amer. J. Month. –1879. – V. 2. – № 1. – P. 49–64.

38. Gibbs, J. W. On the equilibrium of heterogeneous substances / J. W. Gibbs // Trans. Connecticut Acad. Arts and Sciences. – 1878. – V. III. – P. 108–248.
39. Курнаков, Н.С. Избранные труды: В 3-х томах / Н.С. Курнаков // – М.: АН СССР, – 1960. Т.1. – 596 с.
40. Курнаков, Н.С. Избранные труды: В 3-х томах / Н.С. Курнаков // – М.: АН СССР, – 1960. Т.2. – 611 с.
41. Курнаков, Н.С. Избранные труды: В 3-х томах / Н.С. Курнаков // – М.: АН СССР, – 1960. Т.3. – 567 с.
42. Аносов, В. Я. Основы физико-химического анализа / В. Я. Аносов, М.И. Озерова, Ю.А. Фиалков. – М.: Наука, 1976. – 503 с.
43. Оре, О. Теория графов / О. Оре. – М.: Наука, 1980. – 336 с.
44. Зефирова, Н.С. Применение теории графов в химии / Н.С. Зефирова, С.И. Кучанова. – Новосибирск: Наука, 1988. – 306 с.
45. Посыпайко, В.И. Новый метод триангуляции (разбиения) диаграмм состава многокомпонентных взаимных систем с комплексными соединениями с применением теории графов / В.И. Посыпайко, Е.А. Алексеева, В.Н. Первикова, А.Г. Краева, Л.С. Давыдова // Журн. неорг. химии. – 1973. – Т. 17, № 11. – С. 3051-3056.
46. Краева, А.Г. О комбинаторной геометрии многокомпонентных систем / А.Г. Краева // Журн. геол. и геофиз. – 1970. – №7. – С. 121-123.
47. Гаркушин, И.К. Теоретические и экспериментальные методы исследования многокомпонентных систем: учеб. пособие / И.К. Гаркушин, И.М. Кондратюк, Г.Е. Егорцев, М.А. Истомова. – Самара: Изд-во Самар. гос. тех. ун-та, 2012. – 125 с.
48. Посыпайко, В.И. Методы исследования многокомпонентных систем / В.И. Посыпайко – М.: Наука, 1978. – 255 с.
49. Посыпайко, В.И. Конверсионный метод исследования многокомпонентных взаимных солевых систем / В.И. Посыпайко, Н.А.

Васина, Е.С. Грызлова // Доклады АН СССР – 1975. – Т. 223. – № 5. – С. 1191-1194.

50. Бергман, А.Г. Термодинамические взаимоотношения в тройных взаимных системах с комплексообразованием / А.Г. Бергман, Г.А. Бухалова. // Изв. Сектора физ.-хим. анализа. – 1952. – Т. 21. – С. 228-249.

51. Бухалова, Г. А. Проблемы современной химии координационных соединений: Сб. по химии / Г. А. Бухалова, Е. С Ягубян. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1968. – №. 2. – С. 101-103.

52. Сечной, А.И. Фазовый комплекс многокомпонентных систем и химическое взаимодействие: учеб. пособие / А.И. Сечной, И.К. Гаркушин. – Самара: Изд-во Самар. гос. тех. ун-та, 1999. – 116 с.

53. Радищев, В.П. Многокомпонентные системы / В.П. Радищев – М.: 1963. – 502 с. – Деп. в ВИНТИ АН СССР, № 15616-63.

54. Трунин, А.С. Комплексная методология исследования многокомпонентных систем / А.С. Трунин. – Самара: Изд-во Самар. гос. тех. ун-та, 1997. – 308 с.

55. Кудрявцев, А. А. Составление химических уравнений / А. А Кудрявцев. – 4-е издание, перераб. и доп., – 1968. – 359 с.

56. Крестов, Г. А. Теоретические основы неорганической химии / Г. А. Крестов. – М.: Высшая школа, 1982. – 296 с.

57. Трунин, А.С. Проекционно-термографический метод исследования гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентных системах / А.С. Трунин, А.С. Космынин. – Куйбышев, 1977. – 68 с. Деп. в ВИНТИ 12.04.77, № 1372-77.

58. Мощенская, Е.Ю. Расчет составов и температур плавления эвтектик в тройных системах: учеб. пособие. / Е.Ю. Мощенская, И.К. Гаркушин, Е.И. Фролов. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2012. – 112 с.

59. Мартынова, Н.С. Расчет состава тройной эвтектики простой эвтектической системы по данным о бинарных эвтектиках и компонентах /

- Н.С. Мартынова, М.П. Сусарев. // Журн. прикл. химии. – 1971. – Т. 44. – № 12. – С. 2643–2646.
60. Воздвиженский, В. А. Прогноз двойных диаграмм состояния / В. А. Воздвиженский. – М.: Металлургия, 1975. – 224 с.
61. Гаркушин, И.К. Фазовые равновесия в системах с участием метаванадатов некоторых щелочных металлов / И.К. Гаркушин, Т.В. Губанова, А.С. Петров, Б.В. Анипченко. – М.: Машиностроение-1, 2005. – 118 с.
62. Бережной, А.С. Многокомпонентные системы окислов / А.С. Бережной. – Киев: Наукова думка, 1970. – 544 с.
63. Бережной, А.С. Оценка температурной границы субсолидусного состояния многокомпонентных систем / А.С. Бережной // Изв. АН СССР. Неорган. матер. – 1970. – Т. 6. – № 8. – С. 1396–1400.
64. Гаркушин, И.К. Физико-химические принципы синтеза многокомпонентных солевых композиций / И.К. Гаркушин, Т.Т. Мифтахов, Б.В. Анипченко, И.М. Кондратюк // Журн. неорг. химии. – 1998 – Т. 43, № 4. – С. 657–661.
65. Белов, Н.А. Диаграммы состояния тройных и четверных систем Учебное пособие для вузов / Н.А. Белов. – М.: МИСИС, 2007. – 360 с.
66. Урусов, В.С. ЭВМ - моделирование структуры и свойств минералов / В.С. Урусов, Л.С. Дубровинский. – М.: Изд-во МГУ, 1989. – 200 с.
67. Урусов, В.С. Атомистическое компьютерное моделирование структуры и свойств неорганических кристаллов и минералов, их дефектов и твердых растворов / В.С. Урусов, Н.Н. Еремин. – М.: ГЕОС, 2012. – 428 с.
68. Кауфман, Л. Расчет диаграмм состояния с помощью ЭВМ / Л. Кауфман, Х. Берштейн. – М.: Мир, 1972. – 328 с.
69. Lukas, H. Computational Thermodynamics: The Calphad Method / H. Lukas, G. Suzana. – Cambridge University Press, 2007. – 324 p.
70. Saunders, N. Calphad Calculation of Phase Diagrams: A Comprehensive Guide / N. Saunders, A.P. Miodownik. – Volume 1 Pergamon, 1998/2005. – 497 p.

71. Liu, Z.-K. Computational Thermodynamics of Materials / Z.-K. Liu, Y. Wang. – Cambridge University Press, UK, 2016. – 259 p.
72. Gao, M.C. High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications / M.C. Gao, J.-W. Yeh, P.K. Liaw, Y. Zhang. – Springer International Publishing, Switzerland, 2016. – 524 p.
73. Lalena, J.N. Principles of Inorganic Materials Design 2nd Edition / J.N. Lalena, D.A. Cleary. – Wiley, 2010. – 613 p.
74. Трунин, А.С. Визуально-политермический метод / А.С. Трунин, Д.Г. Петрова. – Куйбышев, 1977. – 93 с. – Деп. в ВИНТИ 20.02.78, № 584-78.
75. Берг Л. Введение в термографию / Л. Берг. – М.: Наука, 1969. – 395 с.
76. Логвиненко, В.А. Квазиравновесная термогравиметрия в современной неорганической химии / В.А. Логвиненко, Ф. Паулик, И. Паулик. – Новосибирск: Наука. Сибирское отделение, 1989. – 111 с.
77. Уэндландт, У. Термические методы анализа / У. Уэндландт. – М.: Мир, 1978. – 528 с.
78. Бурмистрова, Н.П. Комплексный термический анализ / Н.П. Бурмистрова, К.П. Прибылов, В.П. Савельев. – Казань: Изд-во КГУ, 1981. – 110 с.
79. Альмяшев, В.И. Методы термического анализа материалов. Электронное учебное пособие / В.И. Альмяшев, С.А. Кириллова, В.В. Гусаров. – Санкт-Петербург: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2011. – 48 с.
80. Харитонова, Е.П., Задача. Основы дифференциальной сканирующей калориметрии, метод.пособ / Е.П. Харитонова. – МГУ, 2010. – 17 с.
81. Ковба, Л.М. Рентгенография в неорганической химии / Л.М. Ковба. – М.: Изд. МГУ. 1991. – 256 с.
82. Латыпов, З.М. Рентгенография как метод исследования гетерогенных равновесий / З.М. Латыпов, Р.Г. Фицева, З.З. Ибрагимова. – Казань: Изд-во КГУ, 2006. – 38 с.

83. Горелик, С.С. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. Учеб. пособие для вузов / С.С Горелик, Ю.А. Скаков, Л.Н. Расторгуев. – 3-е изд. доп. и перераб. – М.: МИСИС, 1994. – 328 с.
84. Фролов, Е.И. Фазовые равновесия в пятикомпонентной системе $\text{LiF-LiBr-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4$ Автореф... дис. канд. хим. наук. – Самара: СамГТУ, 2010. – 24 с.
85. Сорокина, Е.И. Физико-химическое взаимодействие в пятикомпонентной взаимной системе $\text{Li, K} \parallel \text{F, Cl, VO}_3, \text{MoO}_4$ Автореф... дис. канд. хим. наук. – Самара: СамГТУ, 2013. – 24 с.
86. Радзиховская, М.А. Физико-химическое взаимодействие в пятикомпонентной взаимной системе $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, MoO}_4, \text{WO}_4$ Автореф... дис. канд. хим. наук. – Самара: СамГТУ, 2013. – 24 с.
87. Дорошева, Е.В. Физико-химическое взаимодействие в пятикомпонентной взаимной системе $\text{Li, K} \parallel \text{F, Cl, Br, VO}_3$ Автореф... дис. канд. хим. наук. – Самара: СамГТУ, 2013. – 24 с.
88. Демина, М.А. Физико-химическое взаимодействие в пятикомпонентной взаимной системе $\text{Li, K} \parallel \text{F, Cl, Br, MoO}_4$ Автореф... дис. канд. хим. наук. – Самара: СамГТУ, 2014. – 24 с.
89. Термические константы веществ. Под ред. Глушко В.П.. Вып. X, Ч. 1. – М.: ВИНТИ, 1981. – 300 с.
90. Термические константы веществ. Под ред. Глушко В.П.. Вып. X, Ч. 2. – М.: ВИНТИ, 1981. – 441 с.
91. Рабинович, В. А. Краткий химический справочник. Изд. 2-е, испр. и доп. / В. А. Рабинович, З. Я. Хавин. – Л.: Химия, 1978. – 392 с.
92. Егорцев, Г.Е. Трехкомпонентная взаимная система из фторидов и бромидов лития и натрия / Г.Е. Егорцев, И.К. Гаркушин, И.М. Кондратюк // Мат. VI межд. конф. «Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики» – Саратов, 2005. – С. 512-515.

93. Schmitz-Dumont, O. Über die Systeme Alkalidititanat-Alkalifluorid / O. Schmitz-Dumont, A. Hildegard Schulz. // Z. A. Chem. – 1952. – Bd. 83. – H. 3. – S. 638-649.
94. Кошкарров, Ж.А. Ликвидус систем $\text{Li}||\text{WO}_4$, F, $\text{Cl}(\text{VO}_3)$ и $\text{Li}||\text{WO}_4$, VO_3 , $\text{Cl}(\text{Br})$ / Ж.А. Кошкарров, В.И. Луцык, М.В. Мохосоев. // Журн. неорг. химии. – 1987. – Т. 32. № 6. – С. 1480-1483.
95. Губанова, Т.В. Трехкомпонентные системы $\text{LiBr-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4$ и $\text{LiBr-Li}_2\text{SO}_4\text{-Li}_2\text{MoO}_4$. / Т.В. Губанова, Е.И. Фролов, И.К. Гаркушин. // Журн. неорг. химии. – 2007 – Т.52. – № 12. – С. 2095-2098.
96. Волков, Н. Н. Тройная взаимная система из фторидов и бромидов лития и калия / Н. Н. Волков, Л. А. Дубинская. // Изв. физ.-хим. науч.-исслед. ин-та при Иркут. гос. ун-те. – 1953. – Т. 2. – №. 1. – С. 45–47.
97. Сорокина, Е.И. Трехкомпонентная система $\text{KF-KVO}_3\text{-}\alpha/\beta\text{K}_2\text{MoO}_4$ / Е.И. Сорокина, И.К. Гаркушин, Т.В. Губанова, Е.И. Фролов. // «Вектор науки Тольяттинского государственного университета» – 2011. – Т.2. – №16. – С. 23-25.
98. Диаграммы плавкости солевых систем. Под ред. Посыпайко В.И., Алексеевой Е.А. Ч.III. – М.: Металлургия, 1977. – 204 с.
99. Вердиев, Н.Н. Фазовые равновесия в системе $\text{KBr-K}_2\text{MoO}_4$ / Н.Н. Вердиев, Э.Г. Искандеров, П.А. Арбуханова, А.М. Амадзиев. // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технол. – 2006. –Т. 49, вып. 9. – С. 26-28.
100. Воскресенская, Н.К. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. Двойные системы. / Н.К. Воскресенская, Н.Н. Евсеева, С.И. Беруль, И.П. Верещитина. М.–Л.: АН СССР, 1961. – Т. 2 – 848 с.
101. Арабаджан, А. С. Диаграмма плавкости тройной системы из бромидов лития, натрия, калия / А. С. Арабаджан, А.Г. Бергман. // Журн. неорг. химии. –1963. – Т.VIII. – №. 3. – С. 720.
102. Петров, А.С. Исследование тройных взаимных систем $\text{Li,M}||\text{Cl,VO}_3$ ($\text{M}=\text{Na,K}$) / А.С. Петров, И.К. Гаркушин, А.С. Трунин. // VII Всеросконф. по

химии и технолог. редких щелочных элем. тез. докл. – Апатиты, 1988. – С. 23-24.

103. Гаркушин, И.К. Трёхкомпонентная взаимная система Li,K||F,Br с расслоением в жидкой фазе / И.К. Гаркушин, Г.Е. Егорцев, И.М. Кондратюк. // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технол. – 2005. – Т.48. – №. 10. – С. 99-101.

104. Сорокина, Е.И. Фазовый комплекс системы Li,K||F,Cl,MoO_4 / Е.И. Сорокина, Т.В. Губанова, И.К. Гаркушин // Неорганич. соединения и функциональные материалы: сб. материалов Всеросс. конф. с элементами научн. школы для молодежи. – Казань, КГТУ: 2010. – С.38.

105. Золотухина, Е.В. Трёхкомпонентная взаимная система Li,K//Br,VO_3 / Е.В. Золотухина, Т.В. Губанова, И.К. Гаркушин. // Журн. неорг. химии. – 2013. – Т.52. – № 12. – С. 2095-2098.

106. Радзиховская, М.А. Изучение фазовых превращений в системе Li,K||Br,MoO_4 / М.А. Радзиховская, И.К. Гаркушин, Е.Г. Данилушкина. // Неорган. и функциональные материалы: сб. матер. Всеросс. конф. с элементами научной школы для молодежи. – Казань, КГТУ: 2010. – С. 38.

107. Сорокина, Е.И. Трёхкомпонентная взаимная система $\text{Li;K||VO}_3;\text{MoO}_4$ / Е.И. Малышева (Сорокина), И.К. Гаркушин, Т.В. Губанова, Е.И. Фролов. // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технол. – 2011. – Т.54. – №.12. – С. 26-29.

108. Фролов, Е.И. Трёхкомпонентные системы LiF-LiBr-LiVO_3 и $\text{LiBr-Li}_2\text{SO}_4\text{-LiVO}_3$ / Е.И. Фролов, Т.В. Губанова, И.К. Гаркушин // Журн. неорг. химии. – 2009. – Т. 54. – №6. – С.1037-1043.

109. Фролов, Е.И. Исследование трехкомпонентной системы $\text{LiF-LiBr-Li}_2\text{MoO}_4$ / Е.И. Фролов, Т.В. Губанова, Е.Г. Данилушкина. // Инновационный потенциал естественных наук: В 2 т. Труды междунар. науч. конф. Т.1. Новые материалы и химические технологии. – Пермь, 2006. – 314 с.

110. Фролов, Е.И. Расплавленный электролит на основе эвтектического состава системы $\text{LiBr-LiVO}_3\text{-LiMoO}_4$ / Е.И. Фролов, Т.В. Губанова, И.К. Гаркушин. // Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и

на межфазных границах (ФАГРАН-2006). В 2 т.: Материалы III Всерос. конф. – Воронеж, 2006. – С. 243-244.

111. Золотухина, Е.В. Трехкомпонентная система KF-KBr-KVO_3 / Е.В. Золотухина, Т.В. Губанова, И.К. Гаркушин. // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технол. – 2012. – Т.55. – № 11. – С. 124-126.

112. Вердиев, Н.Н. Трехкомпонентная система $\text{KF-KBr-K}_2\text{MoO}_4$ / Н.Н. Вердиев, П.А. Арбуханова, Э.Г. Искандеров, М.Ш. Зейналов. // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технол. – 2007. – Т. 50 – №. 12. – С. 15-18.

113. Марков, Б.Ф. Термодинамика расплавленных солевых смесей / Б.Ф. Марков – Киев: Наук. думка, 1974. – 160 с.

114. Золотухина, Е.В. Стабильный треугольник $\text{LiF-LiVO}_3\text{-KBr}$. / Е.В. Золотухина, Т.В. Губанова, И.К. Гаркушин. // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – № 14. – С. 20-23.

115. Золотухина, Е.В. Исследование стабильного треугольника LiF-KBr-KVO_3 четырехкомпонентной взаимной системы из фторидов, бромидов и метаванадатов лития и калия / Е.В. Золотухина, Т.В. Губанова. // В сб.: Менделеев-2012. Физическая химия. Шестая Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием. Тез. докл. – СПб.: Издательство, 2012. – С. 311-312.

116. Радзиховская, М.А. Исследование секущих треугольников $\text{LiF-KBr-Li}_2\text{MoO}_4$, $\text{LiF-KBr-K}_2\text{MoO}_4$ и LiF-KBr-LiKMoO_4 / М.А. Радзиховская, И.К. Гаркушин, Е.Г. Данилушкина. // Химия под знаком сигма: исследования инновации, технологии. Матер. Всерос. молодеж. конф. Казань: КНИТУ, 2012. – С. 96-97.

117. Сухаренко, М. А. Исследование стабильных тетраэдров $\text{LiF-KBr-LiKMoO}_4\text{-LiKWO}_4$ и $\text{LiF-KBr-K}_2\text{MoO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$ пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, MoO}_4, \text{WO}_4$ / М. А. Сухаренко, И. К. Гаркушин. // Журн. неорг. химии. – 2016. – Т.61. – № 4. – С. 541-548.

118. Гаркушин, И.К. Фазовые равновесия и химическое взаимодействие в многокомпонентных системах из солей лития и калия: монография /

И.К. Гаркушин, Е.И. Сорокина, Т.В. Губанова, В.Г. Бамбуров – Екатеринбург: УрО РАН. – 2012. – 164 с.

119. Дорошева, Е.В. Стабильный тетраэдр $\text{LiF-LiVO}_3\text{-KVO}_3\text{-KBr}$ четырехкомпонентной взаимной системы Li;K||Br,VO_3 / Е. В. Дорошева, Т. В. Губанова, И. К. Гаркушин. // Баш. Хим. журн. – 2013. – Т.20. – №.1. – С.42-44.

120. Золотухина, Е.В. Исследование стабильного тетраэдра $\text{LiF-LiBr-LiVO}_3\text{-KBr}$ четырехкомпонентной взаимной системы Li,K||F,Br,VO_3 . / Е.В. Золотухина, Т.В. Губанова, И.К. Гаркушин // В сб.: Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН-2012): материалы VI Всероссийской конференции. – Воронеж, 2012. – С. 327-328.

121. Золотухина, Е.В. Стабильный тетраэдр LiF-KF-KBr-KVO_3 . / Е.В. Золотухина, Т.В. Губанова, И.К. Гаркушин. // Химическая физика и актуальные проблемы энергетики: сборник тезисов и статей Всероссийской молодежной конференции. Томск. Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2012. – С 119-120.

122. Радзиховская, М.А. Стабильный тетраэдр $\text{LiF-LiBr-Li}_2\text{MoO}_4\text{-KBr}$ четырехкомпонентной взаимной системы Li,K||F,Br,MoO_4 . / М.А. Радзиховская, И.К. Гаркушин, Е.Г. Данилушкина. // Физико-химические процессы в конденсированных средах и межфазных границах (ФАГРАН – 2012): матер. VI Всеросс. конф. – Воронеж, 2012. – С.488.

123. Радзиховская, М.А. Исследование объединенного стабильного тетраэдра $\text{LiF-KBr-Li}_2\text{MoO}_4\text{-K}_2\text{MoO}_4$ четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li,K||F, Br, MoO}_4$. / М.А. Радзиховская, И.К. Гаркушин, Е.Г. Данилушкина. // Бутлеровские сообщения. – 2012. – Т. 31. – №8. – С.132-138.

124. Мощенский, Ю.В. Дифференциальный сканирующий калориметр ДСК-500. / Ю.В. Мощенский. // Приборы и техника эксперимента. – 2003. – №6. – С.143.

125. Термические константы веществ. База данных. Институт теплофизики экстремальных состояний РАН Объединенного института высоких

температур РАН. Химический факультет Московского Государственного Университета им. М.В. Ломоносова. [Электронный ресурс] URL: <http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv.pl?show=welcom.html> (Дата обращения 10.08.16).

126. Гинье, А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика. Перевод с французского Е. Н. Беловой, С.С. Квитки, В.П. Тарасовой, под редакцией академика Н.В. Белова. / А. Гинье – М: Наука, 1961. – 604 с.

127. Уманский, Я.С. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков. – М.:Металлургия, 1982. – 632 с.

128. Васина, Н.А. Теплофизические свойства многокомпонентных солевых систем / Н.А. Васина, Е.С. Грызлова, С.Г. Шапошникова. – М.: Химия, 1984. – 112 с.

129. Фотиев, А.А. Ванадаты. Состав, синтез, структура, свойства. / А.А. Фотиев, Б.В. Слободин, М.Я. Ходос. – М.: Наука, 1988. – 272 с.

130. Фролов, Е. И. Изучение фазовых равновесий и элементов ограничения трехкомпонентной системы $\text{KBr-KVO}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4$. / Е. И. Фролов, М. О. Шашков, И. К. Гаркушин. // Журн. неорг. химии. – 2014 – Т. 59 – № 3 – С. 415–420.

131. Фролов, Е. И. Изучение стабильного секущего треугольника $\text{KBr-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4$ в четырехкомпонентной взаимной системе $\text{Li, K} \parallel \text{Br, VO}_3, \text{MoO}_4$. / Е. И. Фролов, М. О. Шашков, И. К. Гаркушин. // Журн. неорг. химии. – 2015. – Т.60. – № 3. – С. 392-396.

132. Шашков, М.О. Нахождение низкоплавких эвтектических составов в четырехкомпонентной взаимной системе $\text{Li, K} \parallel \text{Br, VO}_3, \text{MoO}_4$. / М.О. Шашков. // XXIV Менделеевская конференция молодых ученых: материалы конференции. – Волгоград: Изд-во ВолГТУ, – 2014. – 120 с. – С. 37.

133. Фролов, Е. И. Стабильный тетраэдр из бромида, метаванадата, молибдата лития и бромида калия четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, K} \parallel \text{Br, VO}_3, \text{MoO}_4$. / Е. И. Фролов, М. О. Шашков, И. К. Гаркушин. // Журн. неорг. химии. – 2016. – Т.61. – № 3. – С. 382-387.

134. Фролов, Е. И. Исследование стабильного тетраэдра $\text{LiVO}_3\text{--Li}_2\text{MoO}_4\text{--KBr--LiKMoO}_4$ четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, K} \parallel \text{Br, VO}_3, \text{MoO}_4$. / Е. И. Фролов, М. О. Шашков, И. К. Гаркушин. // Журн. неорг. химии. – 2016. – Т.61. – № 5. – С.1-6.
135. Шашков, М. О. Секущий элемент пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, VO}_3, \text{MoO}_4$. / М. О. Шашков, Е. И. Фролов, И. К. Гаркушин. // Журн. неорг. химии. – 2017. – Т.62. – № 5. – С. 1-6.
136. Пат. RU 2555369 С1. Расплавляемый электролит для химического источника тока / Е.И. Фролов, М.О. Шашков, И.К. Гаркушин // Бюл. — 2015. — № 19. – 4 с.
137. Пат. RU 2612721 С2. Расплавляемый электролит для химического источника тока / Е.И. Фролов, М.О. Шашков, И.К. Гаркушин // Бюл. — 2017. — № 8. – 4 с.
138. Фролов, Е. И. Секущий элемент $\text{LiF--LiVO}_3\text{--LiKMoO}_4\text{--KBr}$ пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, VO}_3, \text{MoO}_4$. / Е. И. Фролов, М. О. Шашков, И. К. Гаркушин. // Журн. неорг. химии. – 2018. – Т.63. – № 3. – С. 350-353.
139. Шашков, М. О. Секущий тетраэдр $\text{LiVO}_3\text{--KBr--KVO}_3\text{--LiKMoO}_4$ пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li, K} \parallel \text{F, Br, VO}_3, \text{MoO}_4$ / М. О. Шашков, Е. И. Фролов, И. К. Гаркушин. // Журн. неорг. химии. – 2018. – Т.63. – № 3. – С. 354-357.