МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение

высшего образования

САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Сырова Вера Ивановна

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ ИЗ ГАЛОГЕНИДОВ, КАРБОНАТОВ И СУЛЬФАТОВ НЕКОТОРЫХ \mathbf{s}^1 – Элементов

02.00.04 - физическая химия

диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор И.К. Гаркушин

ВВЕДЕНИЕ	5
1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР	11
1.1. Применение ионных расплавов	11
1.2. Методы исследования многокомпонентных систем	14
1.2.1. Теоретические методы исследования	14
1.2.2. Расчетно-экспериментальные методы изучения систем	16
1.2.3. Экспериментальные методы исследования	16
1.3. Анализ ликвидусов на основе рядов солевых систем	20
1.4. Особенности систем с неограниченной и ограниченной раствори-	
мостью компонентов в твердом состоянии	20
1.5. Анализ изученности систем входящих в объект исследования	21
1.5.1. Двукомпонентные системы	21
1.5.2. Трехкомопонентные системы	24
2. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	26
2.1. Геометрическое моделирование фазовых комплексов трехкомпо-	
нентных систем	26
2.2. Математическое моделирование составов эвтектик в трехкомпо-	
нентных системах	29
2.2.1. Расчет координат эвтектик в трехкомпонентных системах по ме-	
тоду Мартыновой-Сусарева	29
2.2.2. Расчетно-экспериментальный метод	36
2.3. Ряды трехкомпонентных систем, образованные последовательной	
заменой одного из анионов	43
2.4. Прогноз температур плавления эвтектик четырехкомпонентных	
систем	49
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	52
3.1. Инструментальное обеспечение исследований	52
3.1.1. Дифференциальный термический анализ	52
3.1.2. Рентгенофазовый анализ	54

3.1.2. Определение энтальпий фазовых превращений	54
3.2. Исходные вещества	55
3.3. Двухкомпонентные системы	56
3.4. Трехкомпонентные системы	60
3.5. Четырехкомпонентные системы	82
4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	94
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	115
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	117
ПРИЛОЖЕНИЕ	131

СОКРАЩЕНИЯ И УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

- ФХА физико-химический анализ.
- ХИТ химический источник тока.
- ДТА дифференциальный термический анализ.
- РФА рентгенофазовый анализ.
- ПТГМ проекционно-термографический метод.

ДФ – древо фаз.

НРТР – непрерывный ряд твердых растворов.

m – минимум твердых растворов на кривой моновариантных равновесий в двухкомпонентных системах.

М – минимум твердых растворов на кривой моновариантных равновесий в трехкомпонентных системах.

ОТР – граничный (ограниченный) твердый раствор.

—О— двойное соединение конгруэнтного плавления.

— двойное соединение инконгруэнтного плавления.

—×— е – двойная эвтектика.

△ Е – тройная эвтектика.

- ▲ P тройная перитектика.
- ▲ R точка выклинивания.
- □ Е[□] четверная эвтектика.

введение

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

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

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

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

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

5

Основные задачи исследования:

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

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

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

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

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

Научная новизна диссертационной работы. Проведено разбиение KF-KBr-K₂SO₄, трехкомпонентных $KF-KI-K_2SO_4$, систем: NaF–NaBr–Na₂SO₄, NaF–NaI–Na₂SO₄, RbF–RbBr–Rb₂SO₄ с квазибинарными соединениями конгрузнтного плавления. Построены модели древ фаз всех указанных систем. Проведен анализ топологии ликвидусов в рядах трехком- $Li^{+}(Na^{+},K^{+})||CO_{3}^{2^{-}},SO_{4}^{2^{-}},Hal^{-}$ систем: $(Hal^- - F^-, Cl^-, Br^-, I^-)$; понентных $Li^{+}(Na^{+},K^{+})||F^{-},CO_{3}^{2^{-}},Hal^{-}$ $Li^{+}(Na^{+},K^{+})||F,SO_{4}^{2},Ha|^{-}$ (Hal⁻ - Cl⁻,Br⁻,I⁻); (Hal⁻ – Cl⁻, Br⁻, I⁻), на основе которых осуществлен прогноз топологии ликвидусов неисследованных систем в указанных рядах. Предложен расчет температур плавления трехкомпонентных эвтектик систем LiI-LiF-Li₂SO₄, NaI-NaF-Na₂SO₄, KI-KF-K₂SO₄, LiF-LiI-Li₂CO₃, NaF-NaI-Na₂CO₃, $KF-KI-K_2CO_3$, $LiI-Li_2CO_3-Li_2SO_4$ однотипных соединений. В рядах

Экспериментально исследованы фазовые равновесия в четырех квазидвой-NaBr-Na₃FSO₄, NaI-Na₃FSO₄, $KBr-K_3FSO_4$, $KI-K_3FSO_4$, ных системах: в восьми трёхкомпонентных системах: LiF-LiBr-Li₂CO₃; NaF-NaBr-Na₂SO₄; NaBr-Na₂CO₃-Na₂SO₄; NaI-NaF-Na₂SO₄; KF-KBr-K₂SO₄; KBr-K₂CO₃-K₂SO₄; KI-KF-K₂SO₄; RbF-RbBr-Rb₂SO₄ и в трех четырёхкомпонентных системах LiF-LiBr-Li₂SO₄-Li₂CO₃; NaF-NaBr-Na₂SO₄-Na₂CO₃; KF-KBr-K₂SO₄-K₂CO₃. Экспериментально определены 16 составов эвтектических смесей и их температуры плавления, одна смесь состава минимума, а так же состав одной перитектической смеси. Доказано отсутствие точек нонвариантных равновев трехкомпонентной KBr-K₂CO₃-K₂SO₄ и четырехкомпонентной сий $KF-KBr-K_2CO_3-K_2SO_4$ системах.

Теоретическая и практическая значимость работы. Предложена методика прогнозирования ликвидусов неизученных систем в рядах $Li^+(Na^+,K^+)||CO_3^{2-},SO_4^{2-},Hal^-(Hal^- - F,Cl^,Br^,I^-); Li^+(Na^+,K^+)||F,CO_3^{2-},Hal^-(Hal^- - Cl^,Br^,I^-); Li^+(Na^+,K^+)||F^,SO_4^{2-},Hal^-(Hal^- - Cl^,Br^,I^-). Проведенный анализ топологии ликвидусов может быть использован для оптимизации экспериментальных исследований трех- и многокомпонентных солевых систем в других рядах. Описан диапазон верхней и нижней границ температур плавления четырехкомпонентных систем LiF-LiBr-Li₂SO₄-Li₂CO₃ и NaF-NaBr-Na₂SO₄-Na₂CO₃. Составы эвтектических смесей могут быть использованы в качестве теплоаккумулирующих смесей, электролитов в среднетемпературных химических источниках тока. Данные по фазовым равновесиям могут быть использованы в качестве справочного материала для пополнения баз данных.$

Методология и методы исследования. Диссертационная работа основана на общепринятых способах изучения фазовых равновесий солевых систем. В качестве источников информации использованы периодические издания, научные публикации, справочники и монографии. При проведении исследования и изложения материала применяли как общенаучные теоретические и эмпирические методы исследования, так и специальные методы исследования, среди которых дифференциальный термический анализ (ДТА), рентгенофазовый анализ (РФА). Прогнозирование температур плавления эвтектик проводили с помощью пакетов программ Table Curve 2D производства фирмы JandelScientificTM. Для определения координат эвтектик трехкомпонентных систем применяли расчетный метод Мартыновой-Сусарева и расчетно-экспериментальный метод исследования. Расчет по методу Мартыновой-Сусарева проводили с помощью программы Е.Ю. Мощенской «АС Моделирование фазовых диаграмм».

На защиту диссертационной работы выносятся следующие основные положения:

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

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

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

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

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

Степень разработанности темы. По теме исследования уже были изучены следующие трехкомпонентные системы: LiCl-LiF-Li₂SO₄, NaCl-NaF-Na₂SO₄, KCl-KF-K₂SO₄, LiBr-LiF-Li₂SO₄, LiCl-LiF-Li₂CO₃, NaCl-NaF-Na₂CO₃, KCl-KF-K₂CO₃, NaBr-NaF-Na₂CO₃, KBr-KF-K₂CO₃, LiF-Li₂CO₃-Li₂SO₄,

NaF-Na₂CO₃-Na₂SO₄, KF-K₂CO₃-K₂SO₄, LiCl-Li₂CO₃-Li₂SO₄, NaCl-Na₂CO₃-Na₂SO₄, KCl-K₂CO₃-K₂SO₄, LiBr-Li₂CO₃-Li₂SO₄. Несмотря на изученность большого количества систем, некоторые системы не изучены.

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

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

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

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

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

- описаны фазовые равновесные состояния для элементов фазовых диаграмм.

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

Публикации. По содержанию исследования опубликовано 8 работ, включая 3 статьи из перечня ВАК (Scopus, Web of Science) и 5 тезисов и материалов докладов научных конференций.

Объём и структура работы. Диссертационная работа включает введение, аналитический обзор, теоретическую часть, экспериментальную часть, обсуждение результатов, заключение, список литературы из 130 наименований и приложение. Диссертационная работа изложена на 134 страницах машинописного текста, включает 30 таблиц и 102 рисунка.

ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

1.1. Применение ионных расплавов

Ионные расплавы – это высокотемпературные жидкости, с высокими значениями электропроводности содержащие, кроме ионов, также ионно-ассоциированные группы и некоторый свободный объем [1-3].

Расплавы востребованы в качестве гальванических и диффузионных антикоррозионных покрытий, высокотемпературных химических источниках тока, как среды для проведения органических и неорганических реакций, для очистки промышленных газовых выбросов от вредных загрязнений [2].

Электролитическое получение активных металлов является традиционной областью применения солевых расплавов. В этих процессах солевые расплавы представляют собой смеси галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов [4,5]. В некоторых случаях применение ионных расплавов является единственным способом осуществления тех или иных процессов. Примером таких процессов является получение многих металлов (щелочные и щелочноземельные металлы, магний, алюминий, бериллий и др.) термическим или электрохимическим способом, а также неметаллов (бор, кремний, карбиды) [2]. Окислительно-восстановительные реакции осуществляются за счет электрической энергии на границах раздела фаз при прохождении тока через электролиты [6].

Ионные расплавы могут быть использованы для получения ряда неорганических веществ и выращивания монокристаллов [1]. Наиболее распространенным методом выращивания монокристаллов в многокомпонентных системах является кристаллизация из растворов в расплавах солей [7].

Солевые смеси применяются в качестве флюсов (галогениды металлов KBr, LiBr, NaBr, CsBr, KF, LiF, NaF) для следующих целей – очистки металлов и их сплавов; предохранение поверхности металлов от окисления; сварки и пайки металлов [7-13].

Солевые расплавы имеют большое значение при осуществлении процессов термической и химическо-термической обработки поверхности материалов: закалки, оксидирования, борирования, цианирования и др. [11].

Солевых расплавы используются в атомной энергетике в качестве топлива ядерных энергетических установок с активной зоной в виде расплава, а также в качестве оболочек для реакционного пространства в термоядерных водородных реакторах, в технологии пирохимической переработки облученного ядерного топлива [14-16].

Галогенидные составы применяются в качестве теплоаккумулирующих смесей для работы солнечных электростанций в пиковое, вечернее и ночное время [17].

Очистка и регенерация технологической воды является дорогостоящей и сложной процедурой, поэтому замена водных растворов на ионные расплавы актуальна для ряда производств [7].

Электродвижущая сила гальванического элемента, прежде всего, зависит от разности электродных потенциалов. Самыми отрицательными электродными потенциалами обладают щелочные металлы, а самыми положительными фтор и хлор. Поэтому самая высокая э.д.с. должна быть у гальванического элемента, одним электродом которого является щелочной металл, а другим – фтор или хлор. Водные электролиты для создания подобных элементов не подходят, так как и щелочные металлы, и галогены (фтор и хлор) с водой химически взаимодействуют. Поэтому для создания высокоэффективного химического источника тока в качестве электролита целесообразно использовать солевой расплав веществ [1].

Ионные расплавы давно применяются в качестве расплавляемых электролитов химических источников тока (ХИТ) [18-27] и теплоносителей [28-30]. Значительная часть высокотемпературных химических источников тока приходится на соли лития [18,24,31]. Химическим источником тока называется устройство для прямого превращения химической энергии в

электрическую. В простейшем виде ХИТ состоят из анода, катода и электролита между ними.

Электрохимические аккумуляторы преобразовывают химическую энергию в электрическую и обратно – электрическую энергию в химическую в регенеративном режиме. Электрохимические аккумуляторы – это ХИТ многократного действия, поэтому их также называют вторичными элементами [25].

Большой интерес представляют химические источники тока, имеющие высокий к.п.д., дающие минимальное загрязнение окружающей среды, работающие бесшумно и обладающие другими ценными свойствами.

В настоящее время XИТ нашли широкое применение на транспорте и авиации как источники тока для стартеров и питания электроаппаратуры на самолетах, автомобилях и других средствах; ХИТ применяют для освещения на транспорте, для сигнализаций, связи и автоблокировки на железных дорогах и метро, в качестве резервных источников тока в вагонах поездов, подводных лодках [25].

С точки зрения практики важно при выборе состава электролитов подбирать наиболее электропроводные смеси, поскольку в этом случае появляется возможность повысить силу тока на электролизере без нарушения его теплового равновесия, т.е. интенсифицировать процесс электролиза [32]. В связи с высокой температурой плавления индивидуальных расплавленных солей, они, как правило, не подвергаются электролизу, а преимущественно ванны для электролиза включают расплавы двух и более компонентов. Электропроводность расплавов значительно выше электропроводности водных растворов [33]. Проведение реакций в расплавах способствует их быстрому протеканию [34]. Электропроводность наиболее высока для солей лития и уменьшается с увеличением радиуса катиона [35]. Температуры плавления используемых электролитов и теплоаккумулирующих материалов обычно лежат в пределах 400-900 °C. Смеси солей применяют для снижения

13

температуры плавления. Обычно это расплавленные смеси галогенидов щелочных и щелочно-земельных металлов [36].

Аккумулирование тепловой энергии на основе фазовых переходов «твердое тело – жидкость» при постоянной температуре для многих потребителей является весьма ценным свойством [37]. Аккумуляторы имеют высокую удельную энтальпию плавления рабочего материала [38].

Изучение физико-химических свойств расплавленных солей, закономерностей их изменения при фазовом переходе (кристаллизация – плавление) представляется возможным с помощью диаграмм плавкости систем, что имеет важное теоретическое и технологическое значение для электрохимии расплавов [32].

1.2. Методы исследования многокомпонентных систем

Первым этапом изучения систем является моделирование толологии ликвидусов, расчет координат эвтектик. При изучении фазовых диаграмм солевых систем используются следующие методы исследования: расчетный [39], экспериментальный и комбинация этих двух методов [40], что позволяет минимизировать число экспериментальных данных, и, соответственно, сокращает время изучения систем.

1.2.1. Теоретические методы исследования

При исследовании многокомпонентных систем важную роль играет планирование эксперимента [41-43] и разработка операций, упрощающих изучение комбинаций фаз, получающихся при перераспределении вещества под влиянием внешних параметров [44,45]. Большое значение в исследовании играют методы физико-химического анализа, они позволяют построить диаграммы состояния и диаграммы состав-свойство солевых систем. Данные, связанные с развитием физико-химического анализа, можно найти в работах [46-55].

Описание химического взаимодействия позволяет определять стабильный комплекс системы. Это возможно с помощью разбиения многокопмонентных систем на геометрические фигуры, отделяющие физикохимические системы друг от друга, некоторыми «n-1»-мерными секущими элементами [56-59]. Результатом разбиения является древо фаз – соотношение фаз в твердом состоянии для самой низкой температуры их кристаллизации в системе.

Существует несколько теоретических методов разбиения и исследования многокомпонентных систем: геометрический, математический, термодинамический.

Геометрический метод разбиения многокомпонентных систем на симплексы. Применение геометрического метода возможно только для систем классов n||1, 1||n с образованием соединения на одной двойной стороне, так как при этом существует только один вариант разбиения [60,61]. Наличие одного соединения на боковой стороне увеличивает на единицу число симплексов, наличие двух соединений – на два симплекса, наличие n-соединений – на n симплексов. Таким образом, если на бинарной стороне одно соединение, то симплексов два, если два соединения, то симплексов три, если n соединений, то симплексов (n+1) [20].

Математический метод предполагает разбиение систем на симплексы с использованием теории графов – использует построение матрицы смежности и составление логического выражения на её основе.

В варианте разбиения многокомпонентных матрице смежности представляет собой квадратную таблицу компонентов, состоящую из единиц и нулей, где 1 показывает наличие связи между вершинами двух компонентов, а 0 - отсутствие связи [17]. Более подробно о матрицах смежности изложено в научных трудах Е.А. Алексеевой, А.Г. Краевой и Л.С. Давыдовой [62,63].

Термодинамический метод позволяет выявить вариант разбиения взаимной трехкомпонентной системы с помощью сравнения $\Delta_r G^o{}_{298}$. Стабильная секущая при этом определяется по минимальному значению энергии Гиббса.

1.2.2. Расчетно-экспериментальные методы изучения систем

Расчет для определения нонвариантных составов трехкомпонентных систем можно проводить расчетно-экспериментальным методом [64], который сопоставим с методами Мартыновой – Сусарева и формулой В.М. Воздвиженского, приведеными в работах [65,66]. Расчетные методы позволяют спрогнозировать температуру плавления и состав эвтектических точек.

Компьютерным моделированием [3] решаются проблемы расчета и объемого изображения фазовых равновесий для фазовых диаграмм. Основой для моделирования служат методы построения фазовых диаграмм, базирующиеся на изменениях температуры, энтальпии и энергии Гиббса [67-69].

Разработанные программные продукты (CALPHAD, FactSage, Thermo-Calc и др.) позволяют построить кристаллизацию в системах с учетом данных термодинамического прогнозирования [70–73].

1.2.3. Экспериментальные методы исследования

Следующим этапом после теоретического изучения является экспериментальное изучение систем, которое заключается в построении диаграмм «состав – свойство».

Диаграмма «состав-свойство» [74] изображает изменение свойств изучаемой системы в зависимости от её состава. Она отображает число, химическую природу и границы существования фаз, образующихся при взаимодействии компонентов системы [75].

Фазовые диаграммы для исследователей – создателей новых материалов, представляют фундаментальную информацию о характере взаимодействия компонентов в физико-химических системах. Информацию по фазовым диаграммам можно получить экспериментальным методом с использованием данных дифференциального термического анализа (ДТА) и данных расчетных методов [76,77].

Наиболее распространенным методом исследования фазовых диаграмм является экспериментальный метод, с помощью него изучаются отдельные элементы и по совокупности полученных данных строится фазовая диаграмма [78].

Проекционно-термографический метод (ПТГМ) исследования солевых систем основан на закономерности кристаллизации фаз в зависимости от положения полюсов кристаллизации компонентов и соединений исследуемой системы. При минимальном количестве эксперимента с высокой точностью можно определить характеристики ди-, моно- и нонвариантных равновесий в системе [79,80]. Методом ДТА изучаются одномерные политермические сечения, при этом диаграммы состояния выбранных сечений будут проекциями части фазового комплекса исследуемой системы по направлению кристаллизации последовательно выделяющихся фаз. Необходимое для изучения системы количество политермических сечений определяется особенностями строения ликвидусов систем, ограняющих исследуемую систему [20].

Определения нон- и моновариантных разрезов, которые используются при проведении исследований проекционно-термографическим методом, можно сформулировать следующим образом:

Нонвариантный разрез – это особое сечение системы, проходящее через поле (объемы) и полюс первично кристаллизующего компонента таким образом, чтобы после его выделения происходил процесс нонвариантного равновесия.

Моновариантный разрез – это любое сечение в системе, проходящее в поле (объеме) первично кристаллизующего компонента через его полюс и точку на одной из моновариантных кривых [81].

Можно выделить два основных направления при планировании эксперимента. Первое заключается в последовательном выборе по определенным критериям областей симплекса, подлежащих экспериментальному изучению. После того, как выбран и экспериментально исследован первый участок (сечение), планируется выбор следующего. Если двух сечений недостаточно для нахождения искомого состава, выбирают третью область и т.д. Второе направление включает построение математических моделей. Для области, в которой предполагается наличие эвтектики, стоят аналитическую или геометрическую модель, по которой рассчитывают состав и температуру эвтектики. Расчетные значения проверяют экспериментально [82].

Как известно [83], в трехкомпонентных системах процесс охлаждения произвольной солевой смеси состоит из трех стадий: 1) выделение кристаллов первого компонента (А) из расплава (первичная кристаллизация, дивариантное равновесие); 2) кристаллизация первого (А) и второго (В) компонентов (вторичная кристаллизация, моновариантное рановесие) и 3) совместная кристаллизация первого (А), второго (В) и третьего (С) компонентов (третичная кристаллизация, нонвариантное равновесие). Поверхности и линии совместной кристаллизации в тройной системе сходятся в искомой нонвариантой точке. Таким образом, состав нонвариантной точки при известной температуре плавления можно определить, составив аналитические модели первичной, вторичной и третичной кристаллизаций в виде уравнений. Экспериментально это осуществляют с помощью дифференциального термического анализа. Общий алгоритм нахождения составов нонвариантных точек описан [82].

Дифференциальный термический анализ (ДТА) [85-86]. В методе ДТА происходит сравнение термических свойств исследуемого образца и термически инертного вещества, принятого в качестве эталона. Регистрируется

разность их температур при нагревании или охлаждении образца с постоянной скоростью. Изменения температуры образца обусловлены фазовыми переходами или химическими реакциями, связанными с изменением энтальпии, в частности, энтальпии плавления [83]. К ним относятся фазовые переходы, плавление, перестройка кристаллической структуры, кипение, возгонка, испарение, реакции дегидратации, диссоциации и разложения, окисления и восстановления, разрушение кристаллической решетки и т.д. [20]. Фазовые переходы сопровождаются поглощением или выделением тепла, поэтому по площади пика на кривой ДТА можно рассчитать тепловой эффект.

Началом развития количественной термографии послужило наблюдение, что площадь пика, образованного отклонением дифференциальной термографической кривой от нулевого положения, возрастает по мере увеличесния содержания того или иного вещества [83]. Регистрируемым параметром является разность температур образца и эталона. Дифференциальный метод обладает повышенной чувствительностью, что позволяет исследовать образцы малой массы вплоть до нескольких миллиграммов. Площадь пика кривой ДТА пропорциональна изменению энтальпии (±∆H) и массе образца [76].

Рентгенофазовый анализ ($P\Phi A$). Метод базируется на основе анализа дифракционных картин смесей и исходных веществ в фазовом аспекте. Определение вещества в смеси проводится по набору его межплоскостных расстояний и относительным интенсивностям соответствующих линий на рентгенограмме [87, 88]. Рентгенофазовый анализ позволяет наглядно получить конкретные сведения о структуре и наличии всех фаз смеси.

В настоящей работе применены следующие методы исследования: разбиение систем на симплексы, метод Мартыновой – Сусарева, расчетно-экспериментальный метод, ПТГМ, ДТА, РФА.

1.3. Анализ ликвидусов на основе рядов солевых систем

Исследование рядов солевых систем позволяет осуществлять прогноз топологии ликвидусов систем и проводить ИХ качественный анализ. В настоящее время накоплен значительный экспериментальный материал по солевым системам и представляется возможным построение различных рядов для прогноза неисследованных систем. Множество работ российских и зарубежных исследователей посвящено теме анализа рядов солевых трех-И многокомпонентных систем [89-91]. Исследования проводили также по рядам двухкомпонентных систем: Na, Me $||\Gamma$ (Me – K, Rb, Cs, Fr; Γ – F, Cl, Br, I, At) [92] NaCl-MCl (M – K, Rb,Cs) [93], LiF-MF (M – Na, K, Rb, Cs) [94], MI (M – Li, Na, K, Rb, Cs) [95], LiBr-MBr (M – Na, K, Rb, Cs) [96].

В работе [8] сформулированы основные требования предъявляемые к анализу рядов систем, которые заключаются в следующем: ряды систем формируются в последовательности соответствующей расположению элементов в рядах Периодической таблицы Д.И. Менделеева путем последовательной замены химического элемента, образующего соль. Ряды формируются заменой одного компонента в системе, для анализа ликвидусов рассматриваются ряды с минимальными различиями ограняющих систем.

1.4. Особенности систем с неограниченной и ограниченной растворимостью компонентов в твердом состоянии

В природных условиях большинство кристаллических минералов являются не чистыми веществами, а сложными смесями – твердыми растворами [97]. Нарушение строго одинакового состава всех элементарных ячеек вследствие образования различных дефектов, является одним из наиболее часто встречающихся отклонений от идеального строения кристалла [98]. Если замещение происходит во всем диапазоне концентраций веществ, твердый раствор образует непрерывный ряд [99]. Плавление НРТР происходит в интервале температур из-за этого образуется «линза» между линиями ликвидуса и солидуса на фазовой диаграмме. При высокой температуре все п-компонентные сплавы системы состоят из жидкой фазы, а при низкой температуре, по окончании затвердевания – из твердой фазы α , представляющей собой непрерывный ряд твердого раствора исходных компонентов друг в друге и между этими поверхностями, соответственно двухфазный объем Ж+ α в котором, жидкие и твердые растворы насыщены друг относительно друга [100,101]. В системах с образованием непрерывных рядов твердых растворов существуют также диаграммы с минимумом и максимумом. Эти системы сохраняют все особенности систем с образованием НРТР за исключением экстремальных точек, в которых состав жидкой и твердой фаз одинаков, поэтому кривые ликвидуса и солидуса в этих точках соприкасаются [102]. Свойства твердых растворов существенно отличаются от свойств сотавляющих их компонентов.

1.5. Анализ изученности систем входящих в объект исследования

Bce двухкомпонентные системы, входящие объект В исследования, изучены В основном ранее. системы исследованы визуально-политермическим методом. Для изучения системы LiF-Li₂CO₃ применялся рентгенофазовый метод, система NaF-Na₂CO₃ исследована термическим методом.

1.5.1. Двухкомпонентные системы

LiF-LiBr [103]. Эвтектика (e₁) при температуре 467°С и LiF–23,0 мол.%, LiBr – 77,0 мол.%. Метод изучения: визуально-политермический.

LiBr-Li₂SO₄ [104]. Эвтектика (e₂) при температуре 480°С и LiBr – 75,0 мол.%, Li₂SO₄ – 25,0 мол.%. Перитектика (p₁) за счет полиморфного перехода сульфата лития (α_1 -Li₂SO₄ $\stackrel{\rightarrow}{\leftarrow} \beta_1$ -Li₂SO₄) при температуре 575°С и LiBr – 30,5 мол.%, Li₂SO₄ – 69,5 мол.%. Метод изучения: дифференциальный термический анализ.

LiF-Li₂SO₄ [106]. Эвтектика (e₃) при температуре 530°С и LiF – 41,0 мол.%, Li₂SO₄ – 59,0 мол.%. Перитектика (p₂) за счет полиморфного перехода сульфата лития (α_1 -Li₂SO₄ $\stackrel{\rightarrow}{\leftarrow}$ β_1 -Li₂SO₄) при температуре 575°С и LiF – 26,0 мол.%, Li₂SO₄ – 74,0 мол.%.

LiF-Li₂CO₃ [105]. Эвтектика (e₄) при температуре 600°С и LiF – 48,5 мол.%, Li₂CO₃ – 51,5 мол.%. Метод изучения: визуально-политермический, рентгенофазовый.

LiBr-Li₂CO₃ [107]. Эвтектика (e₅) при температуре 471°C и LiBr – 79,0 мол.%, Li₂CO₃ – 21,0 мол.%. Метод изучения: визуально-политермический.

Li₂SO₄-Li₂CO₃ [105]. Эвтектика (e₆) при температуре 530°С и Li₂SO₄ – 62,0 мол.%, Li₂CO₃ – 38,0 мол.%. Перитектика (p₃) за счет полиморфного перехода сульфата лития (α_1 -Li₂SO₄ $\stackrel{\rightarrow}{\leftarrow}$ β_1 -Li₂SO₄) при температуре 575°С и Li₂SO₄ – 67,0 мол.%, Li₂CO₃ – 33,0 мол.%. Метод изучения: визуально-политермический.

NaF-NaBr [105]. Эвтектика (e₇) при температуре 642°С и NaF – 27,0 мол.%, NaBr – 73,0 мол.%. Метод изучения: визуально-политермический, частично кривые нагревания.

NaBr-Na₂SO₄ [105]. Эвтектика (e₈) при температуре 625°С и NaBr – 62,0 мол.%, Na₂SO₄ – 38,0 мол.%. Метод изучения: визуально-политермический.

NaF-Na₂SO₄ [105]. Эвтектика (e₉) при температуре 747°C и NaF – 29,7 мол.%, Na₂SO₄ – 70,3 мол.%, дистектика Na₃FSO₄ (D₁) при температуре 784°C и NaF – 50,0 мол.%, Na₂SO₄ – 50,0 мол.%, эвтектика (e₁₀) при температуре 779°C и NaF – 61,0 мол.%, Na₂SO₄ – 39,0 мол.%. Метод изучения: визуально-политермический. **NaI-NaF** [105]. Эвтектика (e₁₁) при температуре 596°С и NaF – 18,5 мол.%, NaI – 81,5 мол.%. Метод изучения: термографический.

NaI-Na₂SO₄ [108]. Эвтектика (e₁₂) при температуре 598°С и NaI – 82,7 мол.%, Na₂SO₄ – 17,3 мол.%. Метод изучения: визуальнополитермический.

NaF–Na₂CO₃ [105]. Эвтектика (e₁₃) при температуре 690°С и NaF – 30,0 мол.%, Na₂CO₃ – 70,0 мол.%. Метод изучения: термографический.

NaBr-Na₂CO₃ [109]. Эвтектика (e_{14}) при температуре 613°С и NaBr – 62,5 мол.%, Na₂CO₃ – 37,5 мол.%. Метод исследования: визуальнополитермический. При проверке показала температуру эвтектики 630°С и NaBr – 55 мол.%, Na₂CO₃ – 45 мол.%. Принимаем проверочные данные.

 Na_2SO_4 - Na_2CO_3 [105]. НРТР с минимумом (m) при температуре 824°С и $Na_2SO_4 - 43,0$ мол.%, $Na_2CO_3 - 57,0$ мол.%. Метод исследования: визуально-политермический.

KF-KBr [109]. Эвтектика (e₁₅) при температуре 580°С и KF – 40,0 мол.%, KBr – 60,0 мол.%. Метод исследования: визуальнополитермический, частично кривые нагревания и охлаждения.

KF-K₂SO₄ [105]. Эвтектика (e₁₆) при температуре 776° и KF – 82,7 мол.%, K₂SO₄ – 17,3 мол.%, дистектика K₃FSO₄ (D₂) при температуре 871°C KF – 50,0 мол.%, K₂SO₄ – 50,0 мол.%, эвтектика (e₁₇) при температуре 865°C и KF – 43,1 мол.%, K₂SO₄ – 56,9 мол.%. Метод исследования: визуально-политермический.

KBr-K₂SO₄ [105]. Эвтектика (e₁₈) при температуре 682°С, метод исследования: визуально-политермический. При экспериментальной проверке температура эвтектической смеси составила 673°С, принимаем данные экспериментальной проверки: KBr –81,7 мол.%, K₂SO₄ – 18,3 мол.%.

KI-KF [109]. Эвтектика (e₁₉) при температуре 543°С и KF – 34,0 мол.%, KI – 66,0 мол.%. Метод исследования: визуально-политермический, частично кривые охлаждения и нагревания.

KI-K₂SO₄ [108]. Эвтектика (e₂₀) при температуре 648°С и KI – 86,4 мол.%, K₂SO₄ – 13,6 мол.%. Метод исследования: визуальнополитермический.

KBr-K₂CO₃ [105]. Эвтектика (e₂₁) при температуре 630°С и KBr – 47,0 мол.%, K₂CO₃ – 53,0 мол.%. Метод исследования: визуально-политермический.

KF-K₂CO₃ [105]. Эвтектика (e_{22}) при температуре 678°С и KF – 60,0 мол.%, K₂CO₃ – 40,0 мол.%, дистектика K₃FCO₃ (D₃) при температуре 684°С KF – 50,0 мол.%, K₂CO₃ – 50,0 мол.%, эвтектика (e_{23}) при температуре 686°С и KF – 48,5 мол.%, K₂CO₃ – 51,5 мол.%. Метод изучения: визуально-политермический.

K₂**SO**₄-**K**₂**CO**₃ [105]. Непрерывный ряд твердых растворов без экстремума на линии ликвидуса.

RbF-RbBr [105]. Эвтектика (e₂₄) при температуре 530°С и RbF – 50,0 мол.%, RbBr – 50,0 мол.%. Метод изучения: визуально-политермический.

RbF-Rb₂SO₄ [105]. Эвтектика (e_{25}) при температуре 726°С и RbF – 87,6 мол.%, Rb₂SO₄ – 12,4 мол.%, дистектика Rb₃FSO₄ (D₄) при темпеparype 854°С и RbF – 50,0 мол.%, Rb₂SO₄ – 50,0 мол.%, эвтектика (e_{26}) при температуре 842°С и RbF – 42,5 мол.%, Rb₂SO₄ – 57,5 мол.%. Метод изучения: визуально-политермический.

RbBr-Rb₂SO₄ [105]. Эвтектика (e₂₇) при температуре 632°С и RbBr – 83,0 мол.%, Rb₂SO₄ – 17,0 мол.%. Метод изучения: визуальнополитермический, термографический.

1.5.2. Трехкомпонентные системы

LiF-LiBr-Li₂SO₄ [110]. Эвтектика (E₁) при температуре 423°С и LiF – 21,45 мол.%, LiBr – 61,0 мол.%, Li₂SO₄ – 17,55 мол.%. Метод изучения: дифференциальный термический анализ.

LiBr-Li₂CO₃-Li₂SO₄ [107]. Эвтектика (E₂) при температуре 429°С и LiBr – 65,0 мол.%, Li₂CO₃ – 20,0 мол.%, Li₂SO₄ – 15,0 мол.%. Метод изучения: дифференциальный термический анализ.

LiF-Li₂CO₃-Li₂SO₄ [107]. Эвтектика (E₃) при температуре 483°С и LiF – 23,0 мол.%, Li₂CO₃ – 32,0 мол.%, Li₂SO₄ – 45,0 мол.%. Метод изучения: дифференциально-политермический анализ.

NaF-NaBr-Na₂CO₃ [111]. Эвтектика (E₄) при температуре 566°С и NaF – 12,4% мол.%, NaBr – 53,2% мол.%, Na₂CO₃ – 34,4 мол.%. Метод исследования: визуально-политермический.

NaF-Na₂CO₃-Na₂SO₄ [111]. Эвтектика (E₅) при температуре 658°С и NaF – 36,0% мол.%, Na₂CO₃ – 40,2 мол.%, Na₂SO₃ – 23,8 мол.%, точка выклинивания (R₁) при температуре 661°С и NaF – 37,4% мол.%, Na₂CO₃ – 37,4 мол.%, Na₂SO₄ – 25,2 мол.%. Метод исследования: визуальнополитермический.

KF-KBr-K₂CO₃[111]. Эвтектика (E₆) при температуре 514°С и KF – 33,7 мол.%, KBr – 41,3 мол.%, K₂CO₃ – 25 мол.%. Точка выклинивания (R₂) при температуре 558°С и KF – 35, 7 мол.% KBr – 36,9 мол.%, K₂CO₃– 27,4 мол.%. Метод исследования: визуально-политермический.

KF-K₂SO₄-K₂CO₃ [111]. Тройная эвтектика отсутствует, так как калиевые соли и их соединения с фторидами образуют непрерывный ряд твердых растворов без минимумов.

ГЛАВА 2. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Для планирования эксперимента, т.е. правильного выбора политермических разрезов, необходимо провести предварительное моделирование фазовых комплексов системы, рассчитать с помощью различных методов предварительную температуру плавления и составы эвтектик.

2.1. Геометрическое моделирование фазовых комплексов трехкомпонентных систем

Рассмотрим возможные варианты разбиения систем с соединениями конгруэнтного плавления. На рисунке 2.1 представлены варианты разбиения NaF-NaBr-Na₂SO₄, системы которые также подходят для систем: NaF-NaI-Na₂SO₄, KF-KBr-K₂SO₄, KF-KI-K₂SO₄, RbF-RbBr-Rb₂SO₄. На рисунке 2.1 а. стабильная секущая D₁-NaBr представляет квазибинарную систему с перевальной точкой e, поэтому В подсистемах NaF-NaBr-D₁ И D₁-NaBr-Na₂SO₄ прогнозируется образование эвтектик E₁ и E₂. Соединение D₁ в этом варианте не меняет конгрузнтный характер плавления внутри трехкомпонентной системы. В варианте 2.1 б соединение меняет конгрузнтный характер плавления внутри трехкомпонентной системы на инконгруэнтный, поэтому обе нонвариантные точки (эвтектика и перитектика) находятся в одном симплексе NaF-NaBr-D₁. В варианте 2.8 в также конгруэнтный характер плавления соединений D₁ изменяется внутри трехкомпонентной системы на инконгруэнтный. Обе нонвариантные точки Е и Р мигрируют в симплекс D₁-NaBr-Na₂SO₄. В вариантах 2.1. г, д возможно образование двух нонвариантых точек: эвтектической – Е и точки выклинивания R, которая обусловлена переходом конгрузнтного типа плавления соединения D₁ в инконгруэнтный.



Для первых трех вариантов (а,б,в) древо фаз одинаковое и представлено двумя симплексами, изображенными на рисунке 2.2.



Рисунок 2.2 – Древо фаз системы NaF-NaBr-Na₂SO₄ для вариантов ликвидусов а, б, в (рисунок 2.1)

Варианты г,д (рисунок 2.1) представлены одним симплексом, так как соединение образует точку выклинивания R и не участвует в разбиении треугольника составов (рисунок 2.3).



Рисунок 2.3 – Древо фаз системы NaF-NaBr-Na₂SO₄ для вариантов ликвидусов г, д (рисунок 2.1)

Рассмотрим варианты топологии ликвидусов систем с НРТР. На рисунке 2.4 а, б, в показаны возможные варианты ликвидусов системы NaBr-Na₂SO₄-Na₂CO₃. Если в системе бинарные твердые растворы между Na₂SO₄ и Na₂CO₃ устойчивы и не распадаются внутри тройной системы, то реализуются варианты а,б (рисунок 2.4), в котором проекция ликвидуса представлена двумя полями кристаллизации – NaBr и HPTP между Na₂SO₄ и Na₂CO₃: без минимума на моновариантной кривой e_8e_{14} (вариант а), с минимумом на моновариантной кривой e_8e_{14} (вариант б). В случае разрыва сплошности твердых растворов в системе возможно образование тройной эвтектики (вариант в, рисунок 2.4).



Рисунок 2.4 – Варианты ликвидусов системы NaBr-Na₂SO₄-Na₂CO₃

2.2. Математическое моделирование составов эвтектик в трехкомпонентных системах

2.2.1. Расчет координат эвтектик в трехкомпонентных системах по методу Мартыновой-Сусарева

Н.С. Мартынова и М.П. Сусарев [112] с учетом термодинамических свойств эвтектик в тройных системах применили взаимосвязь равновесия «жидкость – пар» на конденсированные системы, установив следующую зависимость между составами нонвариантных точек бинарных и тройных систем: тройная эвтектика по сравнению с двухкомпонентной эвтектикой относительно богаче тем из двух компонентов, на который третий компонент оказывает высаливающее действие в твердой фазе;

 концентрация компонента в тройной нонвариантной точке меньше или равна его концентрации в двойных эвтектиках;

 – состав тройной нонвариантной точки лежит внутри треугольника, вершинам которого отвечают составы двойных нонвариантных точек [113].

Метод Мартыновой–Сусарева основан на прогнозировании параметров тройных эвтектик по температурам плавления чистых компонентов и параметрам двойных систем. На расположение нонвариантных точек влияют характер и степень разделяющего действия, оказываемого компонентом на смеси двух других компонентов. Для оценки разделяющего действия компонента *k* в твердой фазе используется соотношение:

$$\left|\frac{d\ln(\frac{x_i}{x_j})^{(j)}}{dx_k^{(i)}}\right|_{P,\left(\frac{x_i}{x_j}\right)^{(i)}} = \frac{1}{x_k^{i-k}} \times \ln\frac{T_i^0 \times x_k^{i-k}}{T_s^{i-k}} - \frac{1}{x_k^{j-k}} \times \ln\frac{T_j^0 \times x_j^{j-k}}{T_s^{j-k}} = A_i - A_j$$
(2.1)

где $A_i - A_j$ – результаты оценки разности «химических» слагаемых производной, T_i^0 – абсолютная температура плавления компонента *i*, $T_3^{i\cdot k}$ – абсолютная температура плавления смеси *i-k*, $x_i^{i\cdot k}$ – молярная доля компонента *i* в указанной смеси компонентов *i* и *k*.

Для оценки характера разделяющего действия, оказываемого компонентом k на компоненты i и j, и связанного с ним расположения тройной эвтектики, сравниваются величины A_i и A_j .

Величина A_i рассчитывается по уравнению:

$$A_{i}^{ik} = \frac{1}{x_{k}^{ik}} \times \ln \frac{T_{i}^{0} \times x_{i}^{ik}}{T_{2}^{ik}}$$
(2.2)

где x_k^{ik} – молярная доля компонента, k; T_{g}^{ik} – абсолютная температура плавления бинарной эвтектики *i-k*, K, T_i^0 – температура плавления компонента *i*, K.

По формуле $\Pi = |(A_i^{ij} - A_k^{ij}) \times (A_i^{ik} + A_k^{ik})|$ уточняется меньше или больше 0,15 величина П, после чего содержание компонентов в эвтектике рассчитывается по одному из двух вариантов:

1.

$$X_{i}^{i-j-k} = \frac{X_{i}^{i-k} \times X_{k}^{j-k}}{X_{i}^{i-j} \times X_{k}^{j-k} + X_{j}^{i-j} \times X_{j}^{j-k} + X_{j}^{i-j} \times X_{k}^{j-k}}$$
$$X_{j}^{i-j-k} = \frac{X_{j}^{i-j} \times X_{k}^{j-k}}{X_{i}^{i-j} \times X_{k}^{j-k} + X_{j}^{i-j} \times X_{j}^{j-k} + X_{j}^{i-j} \times X_{k}^{j-k}}$$
$$X_{k}^{i-j-k} = \frac{X_{j}^{i-j} \times X_{k}^{j-k} + X_{j}^{i-j} \times X_{j}^{j-k} + X_{j}^{i-j} \times X_{k}^{j-k}}{X_{i}^{i-j} \times X_{k}^{j-k} + X_{j}^{i-j} \times X_{j}^{j-k} + X_{j}^{i-j} \times X_{k}^{j-k}}$$
(2.3)

где x_i^{i-k} и x_j^{j-k} – содержание компонентов *i* и *j* в двухкомпонентных системах i - k и j - k, x_i^{i-j-k} , x_j^{i-j-k} – мольные доли каждого из компонентов в трехкомпонентной эвтектике.

2.

$$X_{i}^{i-j-k} = (T_{i}^{0} - T_{3}^{j-k}) \times \left(\frac{(0, 5 - X_{i}^{i-k}) \times X_{k}^{j-k}}{T_{i}^{0} - T_{k}^{0}} + \frac{(0, 5 - X_{i}^{i-j}) \times X_{j}^{j-k}}{T_{i}^{0} - T_{j}^{0}}\right)$$

$$X_{i}^{i-j-k} = 0, 5 - X_{i}^{i-j-k}$$

$$X_{j}^{i-j-k} = 1 - (X_{i}^{i-j-k}) \times X_{j}^{j-k}$$

$$X_{k}^{i-j-k} = 1 - (X_{i}^{i-j-k}) \times X_{k}^{j-k}$$
(2.4)

Подробно рассмотрим расчет эвтектического состава трехкомпонентной системы LiBr(1)–LiF(2)–Li₂CO₃(3). Определим параметры разделяющего действия компонентов в системе:

$$A_{1}^{1-3} = \frac{1}{x_{3}^{1-3}} \cdot \ln \frac{T_{1}^{n\pi} \cdot x_{1}^{1-3}}{T_{e}^{1-3}} = \frac{1}{0,21} \cdot \ln \frac{823 \cdot 0,79}{744} = -0,6412$$

$$A_{3}^{1-3} = \frac{1}{x_{1}^{1-3}} \cdot \ln \frac{T_{3}^{n\pi} \cdot x_{3}^{1-3}}{T_{e}^{1-3}} = \frac{1}{0,79} \cdot \ln \frac{1005 \cdot 0,21}{744} = -1,5930$$

$$A_{1}^{1-2} = \frac{1}{x_{2}^{1-2}} \cdot \ln \frac{T_{1}^{n\pi} \cdot x_{1}^{1-2}}{T_{e}^{1-2}} = \frac{1}{0,23} \cdot \ln \frac{823 \cdot 0,77}{740} = -0,6734$$

$$A_{2}^{1-2} = \frac{1}{x_{1}^{1-2}} \cdot \ln \frac{T_{2}^{\pi\pi} \cdot x_{2}^{1-2}}{T_{e}^{1-2}} = \frac{1}{0,77} \cdot \ln \frac{1122 \cdot 0,23}{740} = -1,3665$$
$$A_{2}^{2-3} = \frac{1}{x_{3}^{2-3}} \cdot \ln \frac{T_{2}^{\pi\pi} \cdot x_{2}^{2-3}}{T_{e}^{2-3}} = \frac{1}{0,515} \cdot \ln \frac{1122 \cdot 0,485}{873} = -0,9167$$
$$A_{3}^{2-3} = \frac{1}{x_{2}^{2-3}} \cdot \ln \frac{T_{3}^{\pi\pi} \cdot x_{3}^{2-3}}{T_{e}^{2-3}} = \frac{1}{0,485} \cdot \ln \frac{1005 \cdot 0,515}{873} = -1,0766$$

Далее определяем наиболее устойчивую складку:

 $\begin{aligned} \Pi_1 &= |(A_2^{2-3} + A_3^{2-3}) \cdot (A_2^{1-2} - A_3^{1-3})| = |(-0,9167 - 1,0766) \cdot (-1,3665 + 1,5930)| = 0,451\\ \Pi_2 &= |(A_1^{1-3} + A_3^{1-3}) \cdot (A_3^{2-3} - A_1^{1-2})| = |(-0,6412 - 1,5930) \cdot (-1,0766 + 0,6734)| = 0,901\\ \Pi_3 &= |(A_1^{1-2} + A_2^{1-2}) \cdot (A_1^{1-3} - A_2^{2-3})| = |(-0,6734 - 1,3665) \cdot (-0,6412 + 0,9167)| = 0,562\end{aligned}$

Принимаем наименьший параметр, характеризующий устойчивость складки Π_1 . $\Pi_{\min} \ge 0,15$, поэтому определяем отклонение содержания первого компонента в тройной эвтектике от точки $x^{1-2-3}=0,5$:

$$\Delta X_1^{1-2-3} = (T_1^{n\pi} - T_3^{2-3}) \cdot \left(\frac{(0,5 - X_1^{1-3}) \cdot X_3^{2-3}}{T_1^{n\pi} - T_3^{n\pi}} + \frac{(0,5 - X_1^{1-2}) \cdot X_2^{2-3}}{T_1^{n\pi} - T_2^{n\pi}} \right)$$
$$= (823 - 873) \cdot \left(\frac{(0,5 - 0,79) \cdot 0,515}{823 - 1005} + \frac{(0,5 - 0,77) \cdot 0,485}{823 - 1122} \right) = -0,0629$$

Определяем содержание компонентов в тройной эвтектике: $X_1^{1-2-3} = 0,5 - (\Delta X_1^{1-2-3}) = 0,5 - (-0,0629) = 0,563$ $X_2^{1-2-3} = (1 - X_1^{1-2-3}) \cdot X_2^{2-3} = (1 - 0,563) \cdot 0,485 = 0,212$ $X_3^{1-2-3} = (1 - X_1^{1-2-3}) \cdot X_3^{2-3} = (1 - 0,563) \cdot 0,515 = 0,225$

Рассчитываем температуру плавления тройной эвтектики:

$$T_{3}^{1-2-3} = T_{3}^{n_{3}} - \frac{1 - x_{3}^{1-2-3}}{1 - x_{3}^{1-3}} \bullet (T_{3}^{n_{3}} - T_{e}^{1-3}) = 1005 - \frac{1 - 0.225}{1 - 0.21} \bullet (1005 - 744) = 749 \text{K}$$

Система NaF–NaBr–Na₂SO₄ разбивается в двухкомпонентной системе NaF–Na₂SO₄ дистектикой и образует две трехкомпонентные системы NaBr–D₁–Na₂SO₄ и NaF–NaBr–D₁. Рассмотрим применение метода на этой системе:

$$\begin{split} A_{1}^{1-3} &= \frac{1}{x_{3}^{1-3}} \cdot \ln \frac{T_{1}^{nn} \cdot x_{1}^{1-3}}{T_{e}^{1-3}} = \frac{1}{0,404} \cdot \ln \left(\frac{1057 \cdot 0,596}{1020}\right) = -1,1927 \\ A_{3}^{1-3} &= \frac{1}{x_{1}^{1-3}} \cdot \ln \frac{T_{3}^{nn} \cdot x_{3}^{1-3}}{T_{e}^{1-3}} = \frac{1}{0,596} \cdot \ln \left(\frac{1157 \cdot 0,404}{1020}\right) = -1,3087 \\ A_{1}^{1-2} &= \frac{1}{x_{2}^{1-2}} \cdot \ln \frac{T_{1}^{nn} \cdot x_{1}^{1-2}}{T_{e}^{1-2}} = \frac{1}{0,588} \cdot \ln \left(\frac{1057 \cdot 0,412}{868}\right) = -1,1729 \\ A_{2}^{1-2} &= \frac{1}{x_{1}^{1-2}} \cdot \ln \frac{T_{2}^{nn} \cdot x_{2}^{1-2}}{T_{e}^{1-2}} = \frac{1}{0,412} \cdot \ln \left(\frac{1020 \cdot 0,588}{868}\right) = -0,9004 \\ A_{2}^{2-3} &= \frac{1}{x_{3}^{2-3}} \cdot \ln \frac{T_{2}^{nn} \cdot x_{2}^{2-3}}{T_{e}^{2-3}} = \frac{1}{0,38} \cdot \ln \left(\frac{1020 \cdot 0,62}{898}\right) = -0,9380 \\ A_{3}^{2-3} &= \frac{1}{x_{2}^{2-3}} \cdot \ln \frac{T_{3}^{nn} \cdot x_{3}^{2-3}}{T_{e}^{2-3}} = \frac{1}{0,62} \cdot \ln \left(\frac{1157 \cdot 0,38}{898}\right) = -1,1532 \end{split}$$

Далее определяем наиболее устойчивую складку:

$$\Pi_{1} = |(A_{2}^{2-3} + A_{3}^{2-3}) \cdot (A_{2}^{1-2} - A_{3}^{1-3})| = |(-0,9380 - 1,1532) \cdot (-0,9004 + 1,3087)|$$

$$= 0,853$$

$$\Pi_{2} = |(A_{1}^{1-3} + A_{3}^{1-3}) \cdot (A_{3}^{2-3} - A_{1}^{1-2})| = |(-1,1927 - 1,3087) \cdot (-1,1532 + 1,1729)|$$

$$= 0,049$$

$$\Pi_{3} = |(A_{1}^{1-2} + A_{2}^{1-2}) \cdot (A_{1}^{1-3} - A_{2}^{2-3})| = |(-1,1729 - 0,9004) \cdot (-1,1927 + 0,9380)|$$

$$= 0,528$$

Принимаем наименьший параметр, характеризующий устойчивость складки Π_2 . $\Pi_{min} \leq 0,15$, поэтому определяем содержание компонентов в тройной эвтектике:

$$\Delta X_2^{1-2-3} = \frac{X_2^{2-3} \cdot X_1^{1-3}}{X_2^{2-3} \cdot X_1^{1-3} + X_3^{2-3} \cdot X_3^{1-3} + X_3^{2-3} \cdot X_1^{1-3}} = \frac{0,62 \cdot 0,596}{0,62 \cdot 0,596 + 0,38 \cdot 0,404 + 0,38 \cdot 0,596} = 0,493$$
$$\Delta X_3^{1-2-3} = \frac{X_3^{2-3} \cdot X_1^{1-3}}{X_2^{2-3} \cdot X_1^{1-3} + X_3^{2-3} \cdot X_1^{1-3}} = \frac{1}{X_2^{2-3} \cdot X_1^{2-3} \cdot X_1^{2-3} \cdot X_1^{2-3} \cdot X_1^{2-3}} = \frac{1}{X_2^{2-3} \cdot X_1^{2-3} \cdot X_1^{2-3} \cdot X_1^{2-3} \cdot X_1^{2-3} \cdot X_1^{2-3} \cdot X_1^{2-3}} = \frac{1}{X_2^{2-3} \cdot X_1^{2-3} \cdot X_1^{2-3} \cdot X_1^{2-3} \cdot X_1^{2-3} \cdot X_1^{2-3}} = \frac{1}{X_2^{2-3} \cdot X_1^{2-3} \cdot X_$$

$$= \frac{0,38 \cdot 0,596}{0,62 \cdot 0,596 + 0,38 \cdot 0,404 + 0,38 \cdot 0,596} = 0,302$$
$$\Delta X_1^{1-2-3} = \frac{X_3^{2-3} \cdot X_3^{1-3}}{X_2^{2-3} \cdot X_1^{1-3} + X_3^{2-3} \cdot X_3^{1-3} + X_3^{2-3} \cdot X_1^{1-3}} = \frac{0,38 \cdot 0,404}{0,62 \cdot 0,596 + 0,38 \cdot 0,404 + 0,38 \cdot 0,596} = 0,205$$

Находим температуру плавления тройной эвтектики:

$$T_{3}^{1-2-3} = T_{2}^{n_{1}} - \frac{1 - x_{2}^{1-2-3}}{1 - x_{2}^{2-3}} \bullet (T_{2}^{n_{2}} - T_{e}^{2-3}) = 1020 - \frac{1 - 0.493}{1 - 0.62} \bullet (1020 - 898) = 857 \text{ K}$$

Определим параметры разделяющего действия компонентов в подсистеме D₁(1)–NaBr(2)–NaF(3):

$$A_{3}^{1-3} = \frac{1}{x_{1}^{1-3}} \cdot \ln \frac{T_{3}^{nn} \cdot x_{3}^{1-3}}{T_{e}^{1-3}} = \frac{1}{0,778} \cdot \ln \left(\frac{1269 \cdot 0,222}{1052}\right) = -1,6915$$

$$A_{1}^{1-3} = \frac{1}{x_{3}^{1-3}} \cdot \ln \frac{T_{1}^{nn} \cdot x_{1}^{1-3}}{T_{e}^{1-3}} = \frac{1}{0,222} \cdot \ln \left(\frac{1057 \cdot 0,778}{1052}\right) = -1,1099$$

$$A_{1}^{1-2} = \frac{1}{x_{2}^{1-2}} \cdot \ln \frac{T_{1}^{nn} \cdot x_{1}^{1-2}}{T_{e}^{1-2}} = \frac{1}{0,588} \cdot \ln \left(\frac{1057 \cdot 0,412}{868}\right) = -1,1729$$

$$A_{2}^{1-2} = \frac{1}{x_{1}^{1-2}} \cdot \ln \frac{T_{2}^{nn} \cdot x_{2}^{1-2}}{T_{e}^{1-2}} = \frac{1}{0,412} \cdot \ln \left(\frac{1020 \cdot 0,588}{868}\right) = -0,8962$$

$$A_{2}^{2-3} = \frac{1}{x_{3}^{2-3}} \cdot \ln \frac{T_{2}^{nn} \cdot x_{2}^{2-3}}{T_{e}^{2-3}} = \frac{1}{0,27} \cdot \ln \left(\frac{1020 \cdot 0,73}{915}\right) = -0,7623$$

$$A_{3}^{2-3} = \frac{1}{x_{3}^{2-3}} \cdot \ln \frac{T_{3}^{nn} \cdot x_{3}^{2-3}}{T_{e}^{2-3}} = \frac{1}{0,73} \cdot \ln \left(\frac{1269 \cdot 0,27}{915}\right) = -1,3455$$

Далее определяем наиболее устойчивую складку:

$$\begin{aligned} \Pi_{1} &= \left| (A_{2}^{2-3} + A_{3}^{2-3}) \cdot (A_{2}^{1-2} - A_{3}^{1-3}) \right| = \left| (-0,7623 - 1,3455) \cdot (-0,8962 + 1,6915) \right| \\ &= 1,749 \\ \Pi_{2} &= \left| (A_{1}^{1-3} + A_{3}^{1-3}) \cdot (A_{3}^{2-3} - A_{1}^{1-2}) \right| = \left| (-1,1099 - 1,6915) \cdot (-1,3455 + 1,1729) \right| \\ &= 0,483 \\ \Pi_{3} &= \left| (A_{1}^{1-2} + A_{2}^{1-2}) \cdot (A_{1}^{1-3} - A_{2}^{2-3}) \right| = \left| (-1,1729 - 0,8962) \cdot (-1,1099 + 0,7623) \right| \\ &= 0,719 \end{aligned}$$

Принимаем наименьший параметр, характеризующий устойчивость складки Π_2 . $\Pi_{\min} \ge 0,15$, поэтому определяем отклонение содержания второго компонента в тройной эвтектике от точки $x^{1-2-3}=0,5$:

$$\Delta X_2^{1-2-3} = (T_2^{nn} - T_3^{1-3}) \cdot \left(\frac{(0.5 - X_2^{1-2}) \cdot X_1^{1-3}}{T_2^{nn} - T_3^{nn}}\right) + \left(\frac{(0.5 - X_2^{2-3}) \cdot X_3^{1-3}}{T_1^{nn} - T_2^{nn}}\right)$$
$$= (1020 - 1052) \cdot \left(\frac{(0.5 - 0.588) \cdot 0.778}{1020 - 1057}\right) + \left(\frac{(0.5 - 0.73) \cdot 0.222}{1020 - 1269}\right) = -0.0657$$

Определяем содержание компонентов в тройной эвтектике:

$$X_2^{1-2-3} = 0,5 - (\Delta X_2^{1-2-3}) = 0,5 - (-0,0657) = 0,566$$

$$X_1^{1-2-3} = (1 - X_2^{1-2-3}) \cdot X_1^{1-3} = (1 - 0,566) \cdot 0,778 = 0,338$$

$$X_3^{1-2-3} = (1 - X_2^{1-2-3}) \cdot X_3^{1-3} = (1 - 0,566) \cdot 0,222 = 0,096$$

Находим температуру плавления тройной эвтектики:

$$T_{3}^{1-2-3} = T_{1}^{n_{7}} - \frac{1 - x_{1}^{1-2-3}}{1 - x_{1}^{1-2}} \bullet (T_{1}^{n_{7}} - T_{e}^{1-2}) = 1057 - \frac{1 - 0.338}{1 - 0.412} \bullet (1057 - 868) = 844 \text{ K}$$

Метод Мартыновой – Сусарева реализован в среде визуального программированая Delphi «АС Моделирование фазовых диаграмм» [114]. Результаты расчета параметров эвтектик в трехкомпонентных, неизученных ранее, системах объекта исследования по методу Мартыновой – Сусарева представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Расчет составов сплавов и температур плавления эвтектик трехкомпонентных систем методом Мартыновой – Сусарева

N⁰	Система	Рассчитанные значения			
п/п		X_1	X_2	X ₃	Τ _э , К
1	LiBr-LiF-Li ₂ CO ₃	0,563	0,212	0,225	749
2	NaBr-D ₁ -Na ₂ SO ₄	0,493	0,205	0,302	857
3	NaBr-D ₁ -NaF	0,566	0,338	0,096	844
4	NaI-NaF-D ₁	0,696	0,067	0,237	847
5	NaI-D ₁ -Na ₂ SO ₄	0,647	0,210	0,143	833
6	KF-KBr-D ₂	0,304	0,455	0,241	808
7	KBr-D ₂ -K ₂ SO ₄	0,586	0,329	0,085	866
8	KI-KF-D ₂	0,489	0,252	0,259	774
9	KI-D ₂ -K ₂ SO ₄	0,631	0,188	0,181	862

Примечание: Компоненты указаны в порядке обозначения

2.2.2. Расчетно-экспериметальный метод

Авторами [64,104] предложен расчетно-экспериментальный метод определения состава эвтектик трехкомпонентных систем. Расчетноэкспериментальный метод использует данные по температурам плавления исходных компонентнов, координатам низкоплавкой двойной системы и найденной экспериментально предполагаемой температуре плавления трехкомпонентной эвтектики.

Температура плавления эвтектики трехкомпонентной системы определяется методом ДТА, далее строятся логарифмические зависимости изменения температуры и концентрации двух исходных компонентов и эвтектического состава ограняющей двухкомпонентной системы с минимальной температурой плавления. Прямолинейная функциональная зависимость имеет вид:

$$\ln T_{n\pi} = a \ln x + b \text{ ИЛИ } \ln x = \frac{\ln T_{n\pi} - b}{a} (0 \le x \le 100)$$
(2.5),

где T_{nn} – температура плавления сплава, отвечающего низкоплавкой бинарной эвтектике, К; *x* – мол. % исходных компонентов и содержание их в двойной низкоплавкой эвтектике;

– по известной температуре тройной эвтектики $t_{\rm E}$ рассчитываем концентрации двух компонентов в тройной эвтектике, используя зависимость (2.5);

– Концентрация третьего компонента расчитывается по разности:

$$x_3 = 100 - x_1 - x_2, \ \% \tag{2.6},$$

где *x*₁, *x*₂, *x*₃ – мол. % первого, второго и третьего компонентов.

С помощью программы «Microsoft Excel» выбираются уравнения lny=alnx + b или lnT_{пл} = alnx + b для каждого компонента низкоплавкой эвтектики, соответственно, определяется содержание двух компонентов в трехкомпонентной эвтектике. Содержание третьего компонента определяется по формуле (2.6).
Рассмотрим расчет на примере системы LiBr-LiF-Li₂CO₃. Экспериментально установленная температура плавления тройной эвтектики по ДТА одного состава LiF – 6 мол.%, LiBr – 80 мол.%, Li₂CO₃ – 14 мол.%, взятого в предполагаемом поле кристаллизации LiBr, равна 440°C.

Уравнения зависимостей логарифм «температуры» – логарифм «содержания компонента в эвтектике» показаны на рисунке 2.5 для системы LiBr-LiF-Li₂CO_{3.}



Рисунок 2.5 - Расчет состава LiF и LiBr в трехкомпонентной эвтектике системы LiBr-LiF-Li₂CO₃

Для дальнейшего расчета была выбрана из элементов огранения двухкомпонентная система с наименьшей температурой плавления – LiBr-LiF с температурой плавления сплава эвтектического состава 467°С и содержанием компонентов соответственно 77 и 23 мол.%. По температурам плавления исходных компонентов и двойной эвтектики строим линейную зависимость натурального логарифма температуры, взятой в градусах Кельвина, от натурального логарифма содержания компонентов. Первой точкой является логарифм содержания индивидуальных веществ LiF и LiBr (100%) и логарифм их температур плавления. Второй точкой являются логарифмы содержания LiF и LiBr при логарифме температуры плавления двойной эвтектики.Продолжая прямые до пересечения с логарифмом температуры плавления тройной эвтектики, определяем логарифмы содержания. LiBr и LiF в тройной эвтектике. Антилогарифмированием рассчитываем X_{LiBr} и X_{LiF} в тройной эвтектике (LiBr – 70,9%, LiF – 20,2%). Содержание Li₂CO₃ определяем по разности:

$$x=100-70,9-20,2=8,9\%$$

Рассмотрим метод на примере системы $KF-KBr-K_2SO_4$, с соединением конгруэнтного плавления K_3FSO_4 , которое разбивает её на две подсистемы $KF-KBr-D_2$, $KBr-K_2SO_4-D_2$:

1. По данным ДТА одного состава в каждой из тройных подсистем определили на кривой охлаждения температуры термоэффектов, отвечающих третичной (эвтектической) кристаллизации, которые составили 840K E_{13} (567°C) в симплексе KF–KBr–D₂: KF–38 %, KBr–60 %, D₂–2 % и 877K E_{12} (604°C) в симплексе KBr–K₂SO₄–D₂: KBr–70 %, K₂SO₄–22 %, D₂–8 %.

2.1. Используя логарифмические координаты, определены зависимости изменения температуры и концентрации двух исходных компонентов KF, KBr в эвтектическом составе с минимальной температурой плавления в симплексе KF–KBr–D₂. Получили прямолинейные зависимости следующего вида:

(KF)
$$\ln x = \frac{\ln T_{nn} - 5,613}{0,307} \quad (0 < x \le 100)$$
 (2.7),

(KBr)
$$\ln x = \frac{\ln T_{n\pi} - 5,418}{0,325} \quad (0 < x \le 100)$$
 (2.8).

2.2. Используя логарифмические координаты, определены зависимости изменения температуры и концентрации двух исходных компонентов KBr, D₂ в эвтектическом составе с минимальной температурой плавления в симплексе KBr–K₂SO₄–D₂. Получили прямолинейные зависимости следующего вида:

(KBr)
$$\ln x = \frac{\ln T_{nn} - 5,511}{0,304} \quad (0 < x \le 100)$$
 (2.9),

(D₂)
$$\ln x = \frac{\ln T_{nn} - 6,313}{0,132}$$
 (0

3.1. По известной температуре тройной эвтектики $T_E = 840$ K (567°C) рассчитаны концентрации двух компонентов в тройной эвтектике E_{13} при помощи зависимостей (2.7) и (2.8): KF – 38,4%; KBr – 57,2 %;

3.2. По известной температуре тройной эвтектики $T_E = 877 \text{K} (604^{\circ} \text{C})$ рассчитаны концентрации двух компонентов в тройной эвтектике E_{12} при помощи зависимостей (2.9) и (2.10): KBr – 64,2%; $D_2 - 33,5$ %;

4.1. Рассчитали концентрацию D₂ в эвтектике E₁₃ по формуле:

$$x=100-38, 4-57, 2=4,4\%$$
 (2.11).

4.2. Рассчитали концентрацию K_2SO_4 в эвтектике E_{12} по формуле:

$$x=100-64, 2-33, 5=2, 3\%$$
 (2.12).

Координаты эвтектик тройных систем по данным расчетно-экспериментального метода сведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Расчетные составы смесей и числовые значения температур плавления трехкомпонентных эвтектик

N⁰		Содержание			Эксперимен-	
п/п		комі	компонентов, %		тальные	Уравнения
	Сиотомо		мол.		значения	взаимосвязи для
	Система				температуры	отдельных
		X_1^*	X_2	X_3	плавления	компонентов
					эвтектик, К	
1	LiBr-LiF-Li ₂ CO ₃	70,9	20,2	8,9	713	для LiF: lnT=0,283lnx+5,718 для LiBr: lnT=0,406lnx+4,839
2	NaF–NaBr–D ₁	3,3	57,1	39,6	860	для NaBr: lnT=0,304lnx+5,527 для D: lnT =0,222lnx+5,94
3	D ₁ -NaBr-Na ₂ SO ₄	38,0	55,4	6,6	852	для NaBr: lnT=0,304lnx+5,527 для D: lnT=0,222lnx+5,94
4	KF–KBr–D ₂	38,4	57,2	4,4	840	для KF: lnT=0,307lnx+5,613 для KBr: lnT=0,325lnx+5,418
5	KBr–K ₂ SO ₄ –D ₂	64,2	2,3	33,5	877	для D: lnT=0,132lnx+6,313 для KBr: lnT=0,304lnx+5,511

	Окончание таолицы 2.2						
6	NaI–Na ₂ SO ₄ –D ₁	71,7	2,3	26,0	851	для NaI: lnT=0,273lnx+5,580 для D: lnT =0,160lnx+6,225	
7	NaI–NaF–D ₁	70,1	4,9	25,0	846	для NaI: lnT=0,273lnx+5,580 для D: lnT =0,160lnx+6,225	
8	KI–KF–D ₂	65,9	33,7	0,4	813	для KI: lnT=0,375lnx+5,129 для KF: lnT=0,302lnx+5,637	
9	KI–K ₂ SO ₄ –D ₂	74,1	4,5	21,4	863	для KI: lnT=0,321lnx+5,378 для D: lnT=0,180lnx+6,209	

Примечание: Компоненты указаны в порядке обозначения

На рисунках 2.6–2.10 представлено расположение эвтектик трехкомпонентных систем, нанесенных по данным расчета методов Мартыновой-Сусарева – 1 и расчетно-экспериментального – 2.



Рисунок 2.6 – Расположение эвтектик системы LiBr - LiF - Li₂CO₃ на основе данных расчета по методам Мартыновой-Сусарева – 1 и расчетно-экспериментальному – 2

 \sim



Рисунок 2.7 – Расположение эвтектик системы NaF-NaBr– Na₂SO₄ на основе данных расчета по методам Мартыновой-Сусарева – 1 и расчетно-экспериментальному – 2



Рисунок 2.8 – Расположение эвтектик системы NaI–NaF–Na₂SO₄ на основе данных расчета по методам Мартыновой-Сусарева – 1 и расчетно-экспериментальному – 2



Рисунок 2.9 – Расположение эвтектик системы KF-KBr– K₂SO₄ на основе данных расчета по методам Мартыновой-Сусарева – 1 и расчетно-экспериментальному – 2



Рисунок 2.10 – Расположение эвтектик системы KF-KI– K₂SO₄ на основе данных расчета по методам Мартыновой-Сусарева – 1 и расчетно-экспериментальному – 2

2.3. Ряды трехкомпонентных систем, образованные последовательной заменой одного из анионов

На рисунке 2.11 представлены ряды трехкомпонентных систем из сульфатов и галогенидов лития, натрия и калия, образованные последовательной заменой одного из анионов.



Большинство представленных систем исследованы, системы NaF-NaBr-Na₂SO₄ и KF-KBr-K₂SO₄ исследованы в данной диссертации (экспериментальное исследование описано в 3 главе). Неисследованным остался ряд Li⁺(Na⁺,K⁺)||F⁻, Γ , SO₄^{2⁻}. В этом ряду по двухкомпонентной системе LI-Li₂SO₄ имеются только расчетные данные [18]. Анализ рядов этих систем позволяет определить переход от эвтектических систем к системам с бинарными соединениями конгруэнтного плавления.

Проведен прогноз ликвидусов неисследованных систем с анионом йода. Результаты прогноза обозначены на диаграммах пунктирной линией.

Для систем I вертикального ряда характерно образование эвтектики в двух системах LiF-LiCl-Li₂SO₄ и LiF-LiBr-Li₂SO₄. Следовательно, можно предположить наличие эвтектики в системе LiF-LI-Li₂SO₄.

Ликвидусы систем представлены четырьмя полями кристаллизации LiF, LiHal(Cl,Br,I), α_1/β_1 модификациями Li₂SO₄. Максимальные поля кристаллизации принадлежат тугоплавким компонентам LiF и Li₂SO₄, а минимальные LiHal. С увеличением порядкового номера галогена температура плавления трехкомпонентных эвтектик в вертикальном ряду I снижается от LiCl до LiI E₁₇440 °C > E₁423 °C > E₁₈406°C (396°C), а содержание LiHal в эвтектиках увеличивается.

В системах II вертикального ряда отмечено образование соединения конгруэнтного плавления Na₃FSO₄ в бинарной системе NaF-Na₂SO₄. Поэтому изученная система NaF-NaCl-Na₂SO₄ представлена двумя симплексами NaF-D₁-NaCl и NaCl-D₁-Na₂SO₄. В каждом треугольнике выявлены эвтектические точки, следовательно, можно предположить наличие двух эвтектик в системе NaF-NaI-Na₂SO₄.

Ликвидусы систем представлены четырьмя полями кристаллизации NaF, NaHal(Cl,Br,I), Na₂SO₄ и соединением D₁ (Na₃FSO₄). Максимальные поля кристаллизации принадлежат тугоплавким компонентам NaF, Na₂SO₄, D₁, а минимальные NaHal. С увеличением порядкового номера галогена температура плавления трехкомпонентных эвтектик в вертикальном ряду II сни-

жается от NaCl до NaI $E_{19}624^{\circ}C > E_8587^{\circ}C > E_{11}550^{\circ}C$ (576°C), и $E_{20}602 \ ^{\circ}C > E_9579 \ ^{\circ}C > E_{10}556^{\circ}C$ (571°C), а содержание LiHal в эвтектиках ряда увеличивается.

В системах III вертикального ряда, также, как и во II ряду, присутствует соединение конгруэнтного плавления K₃FSO₄ на стороне KF-K₂SO₄. В каждом исследованном симплексе KF-KHal(Cl,Br)-D₂ и KHal(Cl,Br)-D₂-K₂SO₄ выявлены эвтектические точки, следовательно, можно предположить наличие двух эвтектик в системе KF-KI-K₂SO₄. Ликвидусы систем представлены четырьмя полями кристаллизации KF, KHal(Cl,Br,I), K₂SO₄ и соединением D₂(K₃FSO₄). Максимальные поля кристаллизации принадлежат тугоплавким компонентам KF, K₂SO₄, D₂, а минимальные KHal. С увеличением порядкового номера галогена температура плавления трехкомпонентных эвтектик в вертикальном ряду III снижается от KCl до KI E₂₁578°C > E₁₃567°C > E₁₅ 547°C (537°C), и E₂₂642°C > E₁₂604°C > E₁₄566°C (602°C), а содержание KHal в эвтектиках ряда увеличивается.

Температура плавления квазидвойных и трехкомпонентных эвтектик рядов I, II, III рассчитана с помощью прямолинейной зависимости порядкового номера галогена от температур плавления известных эвтектик квазидвойных и трехкомопонентных систем (таблица 2.3) в MO Excel.

№ п/п	Система	Температура плавления эвтектик, К /°С	Уравнения зависимости
1	NaI-D ₁	831/558	$T_E = -2,055Z+939,9$
2	KI-D ₂	841/568	$T_E = -2,111Z + 952,8$
3	LiF-LiI-Li ₂ SO ₄	679/406	$T_{\rm E}$ = -0,944Z+729,0
4	NaF-NaI-D ₁	823/550	$T_E = -2,055Z + 931,9$
5	D ₁ -NaI-Na ₂ SO ₄	829/556	$T_E = -1,277Z + 896,7$
6	KF-KI-D ₂	820/547	$T_E = -1,111Z + 878,8$
7	D ₂ -KI-K ₂ SO ₄	839/566	$T_E = -2,111Z + 950,8$

Таблица 2.3 – Данные расчета по прямолинейной зависимости температуры плавления квазидвойных и трехкомпонентных эвтектик неисследованных систем ряда Li⁺(Na⁺,K⁺)||F⁻,SO₄²⁻,Hal⁻ (Hal⁻ – Cl⁻,Br⁻,I⁻) от порядкового номера галогена

Примечание: Z – порядковый номер галогена

На рисунках 2.13–2.17. показана графически зависимость температуры плавления эвтектик от порядкового номера галогена для квазидвойных систем: NaI-D₁, KI-D₂, и трехкомпонентных систем: LiF-LiI-Li₂SO₄, NaF-NaI-Na₂SO₄, KF-KI-K₂SO₄.



Рисунок 2.13 – Зависимость температуры плавления трехкомпонентных эвтектик ряда LiF-LiHal(Cl,Br,I)-Li₂SO₄ от порядкового номера галогена



Рисунок 2.14 — Зависимость температуры плавления квазидвойных эвтектик ряда NaF-NaHal(Cl,Br,I)-Na₂SO₄ от порядкового номера галогена



Рисунок 2.15 – Зависимости температуры плавления трехкомпонентных эвтектик ряда NaF-NaHal(Cl,Br,I)-Na₂SO₄ от порядкового номера галогена



Рисунок 2.16 – Зависимость температуры плавления квазидвойных эвтектик ряда KF-KHal(Cl,Br,I)-K₂SO₄ от порядкового номера галогена



Рисунок 2.17 – Зависимости температуры плавления трехкомпонентных эвтектик ряда KF-KHal(Cl,Br,I)-K₂SO₄ от порядкового номера галогена

Температура плавления неисследованных трехкомпонентных эвтектик рядов I, II, III была также рассчитана в зависимости от температуры плавления эвтектик ограняющих двухкомпонентных систем с помощью построения прямолинейной зависимости (таблица 2.4) в МО Excel.

На рисунках 2.18–2.22. показана графически зависимость температуры плавления трехкомпонентных эвтектик от температуры плавления эвтектик ограняющих двухкомпонентных систем для трехкомпонентных систем: LiF-LiI-Li₂SO₄, NaF-NaI-Na₂SO₄, KF-KI-K₂SO₄.

Таблица 2.4 - Данные расчета по прямолинейной зависимости температуры плавления эвтектик неисследованных систем ряда Li⁺(Na⁺,K⁺)||F⁻,SO₄²⁻,Hal⁻ (Hal⁻ - Cl⁻,Br⁻,I⁻) от температуры плавления эвтектик ограняющих двухкомпонентных систем

№ п/п	Система	Ограняющие двухкомпонент- ные системы	Температура плавления эвтектик, К / °С	Уравнения зависимости
1	LiF-LiI-Li ₂ SO ₄	LiF-Li(Cl,Br,I)	669/396	$T_E = 0,5n+326$
2	NaF-NaI-D ₁	D ₁ -Na(Cl,Br,I)	849/576	$T_E = n-8$
3	D ₁ -NaI-Na ₂ SO ₄	D ₁ -Na(Cl,Br,I)	844/571	$T_E = 0,621n+312$
4	KF-KI-D ₂	KF-K(Cl,Br,I)	810/537	$T_E = 0.8n + 157.6$
5	D ₂ -KI-K ₂ SO ₄	D ₂ -K(Cl,Br,I)	875/602	$T_E = n-2$

Примечание: n – температура плавления эвтектики ограняющей двухкомпонентной системы



Рисунок 2.18 – Температура плавления трехкомпонентных эвтектик ряда LiF-LiHal(Cl,Br,I)-Li₂SO₄ в зависимости от температуры плавления эвтектик ограняющих двухкомпонентных систем



 $\begin{array}{c|c} H_{1}^{\text{H}} \\ H_{1}^{\text{H}} \\ H_{2}^{\text{H}} \\ H_{2}^{\text{H}}$

Рисунок 2.19 – Температура плавления трехкомпонентных эвтектик ряда NaF-NaHal(Cl,Br,I)-Na₂SO₄ в зависимости от температуры плавления эвтектик ограняющих двухкомпонентных систем

Рисунок 2.20 – Температура плавления трехкомпонентных эвтектик ряда NaF-NaHal(Cl,Br,I)-Na₂SO₄ в зависимости от температуры плавления эвтектик ограняющих двухкомпонентных систем



Рисунок 2.21 – Температура плавления трехкомпонентных эвтектик ряда KF-KHal(Cl,Br,I)-K₂SO₄ в зависимости от температуры плавления эвтектик ограняющих двухкомпонентных систем

Рисунок 2.22 – Температура плавления трехкомпонентных эвтектик ряда KF-KHal(Cl,Br,I)-K₂SO₄ в зависимости от температуры плавления эвтектик ограняющих двухкомпонентных систем

2.4. Прогноз температур плавления эвтектик четырехкомпонентных систем

Прогноз температур плавления эвтектик осуществлен для четырехкомпонентных систем NaF–NaBr–Na₂CO₃–Na₂SO₄ и LiF–LiBr–Li₂CO₃–Li₂SO₄.

Для четырехкомпонентных систем перед экспериментальным исследованием был рассчитан диапазон границ температур плавления искомых эвтектик. С помощью пакетов программ Table Curve 2D производства фирмы Jandel ScientificTM, CurveExpert 1,4 фирмы Hyams Development был проведен прогноз температур плавления эвтектических диапазона смесей LiF-LiBr-Li₂CO₃-Li₂SO₄ В четырехкомпонентных системах: И NaF-NaBr-Na₂CO₃-Na₂SO₄. Метод позволяет составить прогноз границы температуры эвтектик различной мерности с помощью температур плавления самого тугоплавкого и наиболее легкоплавкого компонентов входящих в исследуемую систему, наиболее тугоплавкой и легкоплавкой двухкомпонентых, трехкомпонентных и далее систем, в зависимости от мерности исследуемой системы. Данный метод позволяет изображать графически любую числовую зависимость y=f(x).

Расчет верхней и нижней границ температур плавления четырехкомпо-

нентых эвтектик показан в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Расчетные диапазоны температур плавления четырехкомпонентных эвтектик по уравнениям верхней и нижней границ

Система	Уравнение кривой	Расчетное	Коэффициэнт
		значение,	корреляции, R
		t°C	
LiF-LiBr-Li ₂ CO ₃ -	Верхняя граница	413	0,99999
Li_2SO_4	$t_e^2 = -17833,724 + \frac{754337,64}{n}$		
	Нижняя граница	392	0,99993
	$t_e^{0,5} = 23,447728 - 2,6309873 \cdot \ln n$		
NaF–NaBr–Na ₂ CO ₃ –	Верхняя граница	575	0,99997
Na_2SO_4	$t_{\rm e}^2 = -329989,18 + \frac{1322757,6}{n^{0.5}}$		
	Нижняя граница $t_{e}^{-1} = 0,0018683363 - \frac{0,00052967983}{n^{1,5}}$	555	0,99999

Примечание: п – число компонентов системы

Пакет программ Table Curve 2D CurveExpert выстраивает для каждой четырехкомпонентной системы свое уравнение верхней и нижней границ температур нонвариантных точек. По этим зависимостям выведены и отображены схематично графики (рисунки 2.23, 2.24) и диапазоны, в которых могут находиться температуры плавления эвтектических смесей. Как видно из таблицы 2.5. и рисунков 2.23 и 2.24 в системе LiF–LiBr–Li₂CO₃–Li₂SO₄ ожидаемый диапазон, в котором будет температура плавления эвтектики от 392 до 413°C, а в системе NaF–NaBr–Na₂CO₃–Na₂SO₄ от 555 до 575°C



Рисунок 2.23 – Расчетный диапазон температур, в котором ожидается температура плавления эвтектики четырехкомпонентной системы LiF–LiBr–Li₂CO₃–Li₂SO₄



Рисунок 2.24 – Расчетный диапазон температур, в котором ожидается температура плавления эвтектики четырехкомпонентной системы NaF–NaBr–Na₂CO₃–Na₂SO₄

ГЛАВА З. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Инструментальное обеспечение исследований

Исследование физико-химического взаимодействия в системах из двух и более компонентов осуществлялось с помощью комплекса методов: дифференциального термического анализа, проекционно-термографического метода и рентгенофазового анализа.

3.1.1. Дифференциальный термический анализ

Экспериментальное исследование серии образцов составов проводилось на установке ДТА с верхним подводом термопар (рисунок 3.1). Установка состоит из печи шахтного типа 2, в которой спираль нагрева 3 питается от ЛАТРа 1. В печь помещаются два платиновых микротигля: один с исследуемой навеской 4, другой – с эталоном 5 (свежепрокаленный оксид алюминия квалификации «чда»). В каждый тигель сверху опускается горячий спай комбинированной термопары 6 (ГОСТ 10821-64), а холодные спаи термостатируются при 0 °C в сосуде Дьюара 7 с тающим льдом. Сигнал от термопар поступает в виде аналогового сигнала на АЦП 8, где преобразовывается в цифровой сигнал и далее следует на компьютер 9. На компьютере данные фиксируются в виде температурных и дифференциальных кривых [115,116].

Градуировку термопар проводили по температурам плавления и полиморфных превращений безводных неорганических солей (реперных веществ, таблица 3.1). Точность измерения температуры составляла ±2,5 °C. Точность взвешивания составов ±0,0001г, на электронных аналитических весах HR 300. Масса навесок – 0,25 г. Гигроскопичные соли предварительно высушивали в сушильном шкафу, после переплавляли в печи и измельчали в агатовой ступке, затем помещали в бюксы. Бюксы хранили в эксикаторах с осушителем.

Составы всех смесей, приведенные в настоящей работе, представлены в мольных долях, выраженные в процентах, температура – в градусах Цельсия.



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.

N₂	Вещество	Фазовый переход	Температура, °С
1	LiNO ₃	плавление	253
2	$NaNO_3$	плавление	306.5
3	KNO_3	плавление	334.5
4	$K_2Cr_2O_7$	плавление	397
5	CsC1	полиморфное превращение	470
6	K_2SO_4	полиморфное превращение	584
7	LiCl	плавление	610
8	CsC1	плавление	645
9	RbCl	плавление	723
10	KC1	плавление	771
11	NaCl	плавление	801
12	LiF	плавление	849
13	KF	плавление	858
14	Na_2SO_4	плавление	884
15	BaCl ₂	плавление	961
16	NaF	плавление	996
17	K_2SO_4	плавление	1069

Таблица 3.1 – Эталонные вещества для калибровки установки ДТА [81,117,118]

3.1.2. Рентгенофазовый анализ

Образцы для анализа массой 3 г отжигали четыре часа в платиновых тиглях при температуре на 10-20 °С ниже эвтектических температур, после закаляли во льду, перетирали в агатовой ступке и запрессовывали в кюветы. РФА проводили на дифрактометре ДРОН-3, дифрактограммы снимались на излучении Cu-K_a, с режимами съемки образцов: напряжение на трубке 30 кВ, ток рентгеновской трубки 20мА, шаг по оси 0,020 град. Идентификацию фаз осуществляли по межплоскостным расстояниям d (нм) и относительным интенсивностям I (%). Съемка ренгенограмм проведена в лаборатории «Структурной минералогии» Самарского государственного технического университета.

3.1.3. Определение энтальпий фазовых превращений

Для измерения удельной энтальпии плавления использовали дифференциально-термический анализ. Снимали не менее трех кривых охлаждения и нагревания исследуемого эвтектического состава и эталонного вещества. Площади пиков дифференциальных кривых ДТА ограничивали в соответствии с рекомендациями Международного комитета по стандартизации в термическом анализе [78]. Расчет удельной энтальпии плавления состава проводили по формуле [83]:

$$\Delta_t H_E = \Delta_t H_{\mathfrak{I}} \cdot \frac{S_E}{S_{\mathfrak{I}}} \cdot \frac{T_E}{T_{\mathfrak{I}}}, \, \kappa \mathfrak{I} \mathfrak{K}/\mathfrak{K}, \qquad (3.1)$$

где $\Delta_t H_{\mathfrak{st}}$ – удельная энтальпия фазового перехода эталонного вещества, близкого по температуре фазового перехода к исследуемому составу, кДж/кг;

 S_E , S_{3T} – площади пиков дифференциальных кривых, отвечающие плавлению эвтектического состава и фазовому переходу эталонного вещества соответственно, мм²;

Т_{*E*}, Т_{эт} – температуры плавления эвтектического состава и фазового перехода эталонного вещества соответственно, К.

Окончательное значение энтальпии усредняли по результатам нескольких измерений. Точность определения удельных энтальпий плавления составляет ±5 %.

3.2. Исходные вещества

В таблицах 3.2. и 3.3. приведены данные по маркам веществ, термодинамическим и термическим свойствам веществ.

Вещество	ТУ/ГОСТ [119]	Квалификация	Содерж	ание основного
			веще	ства, масс %
			по ГОСТу	по квалификации
LiF	ТУ 6-09-3529-84	чда	≥99,0 %	не менее 99,0 %
LiBr	ТУ 24.1-05444552-	ХЧ	≥99,0 %	более 99,0 %
	042-2004			
Li ₂ SO ₄	ТУ 6-09-3358-84	ХЧ	≥99,0 %	более 99,0 %
Li ₂ CO ₃	ТУ 6-09-3728-83	ХЧ	≥99,0 %	более 99,0 %
NaF	ГОСТ 4463-66	чда	≥99,0 %	не менее 99,0 %
NaBr	ТУ 6-09-5331-87	Ч	≥99,0 %	не менее 99,0 %
Na ₂ SO ₄	ГОСТ 4166-76	ХЧ	≥99,5 %	более 99,0 %
Na ₂ CO ₃	ГОСТ 83-79	ХЧ	≥99,5%	более 99,0 %
NaI	ГОСТ 8422-76	чда	≥99,0 %	более 99,0%
KF	ГОСТ 20848-75	чда	≥99,0 %	не менее 99,0 %
KBr	ГОСТ 4160-74	Ч	≥98,5 %	98,0 % и выше
K ₂ SO ₄	ГОСТ 4145-74	ХЧ	≥99,0 %	не менее 99,0 %
K ₂ CO ₃	ТУ 2621-005-	ХЧ	≥99,0 %	не менее 99,0 %
	53249260-2000			
KI	ГОСТ 4232-74	ХЧ	≥99,5 %	не менее 99,5 %
RbBr	ТУ 6-09-04-232-83	Ч	≥98,5 %	98,0 % и выше
RbF	ТУ 6-09-04-229-83	Ч	≥98,5 %	98,0 % и выше
Rb_2SO_4	ТУ 6-09-04-230-82	Ч	≥99,0 %	не менее 99,0 %

Таблица 3.2 – Квалификация исходных веществ объекта исследования

	T		
I аблица 3.3 –	 Гермодинамические и те 	рмические своиства	исходных веществ

Douroom	Плавление			Фазовый і	Литература	
во	t, ^o C	Δ _m H, кДж/моль	t, ^o C		∆ _{фп} Н, кДж∕моль	
LiF	849±1	27,070±0,209	-		_	[118,120]
LiBr	550±2	17,656±0,418	_		—	[118]
Li ₂ SO ₄	858	9,330±0,627	α_1/β_1	575±3	25,522±0,627	[118]
Li ₂ CO ₃	732±3	37,656±2,092	α_2/β_2	410±5	2,510±0,209	[118]
NaF	996±1	33,472±0,209	-	-	-	[118]
NaBr	747±2	26,233±0,209	-	-	-	[118]
NaI	661±1	$23,723\pm0,209$	-	-	-	[118]

Na ₂ SO ₄	884±1	23,430±0,418	α_7/β_7	241±2	10,920±0,627	[118]
Na ₂ CO ₃	858±1	28,032±0,836	α_3/β_3	593±30	-	[118]
			β_3/γ	480±5	1,882±0,418	[118]
KF	858±1	29,371±0,418	-	-	-	[118]
KBr	734±1	25,522±0,418	-	-	-	[118]
KI	681±1	24,016±0,418	-	-	-	[118]
K_2SO_4	1069±3	36,819±0,836	α_4/β_4	584±3	8,953±0,627	[118,120]
K ₂ CO ₃	900±1	27,865±0,209	α_5/β_5	420±5	-	[118]
RbF	795±3	25,815±0,418	_	-	-	[118,121]
RbBr	692±2	23,304±0,418	_	-	-	[118]
Rb_2SO_4	1070±4	38,409±0,836	α_6/β_6	655±4	4,184±0,836	[118]

3.3. Двухкомпонентные системы

В настоящей работе автором были исследованы четыре квазибинарные системы: NaBr–Na₃FSO₄ входящая в систему NaF–NaBr–Na₂SO₄, NaI–Na₃FSO₄ входящая в систему NaI–NaF–Na₂SO₄, KBr–K₃FSO₄ входящая в систему KF–KBr–K₂SO₄, KI–K₃FSO₄ входящая в систему KI–KF–K₂SO₄.

В квазибинарной системе NaBr–Na₃FSO₄ (рисунок 3.2) исследованы два граничных и 8 составов внутри системы, по совокупности которых построена фазовая фиаграмма. На фазовой диаграмме отмечается одна область однофазного равновесия (выше линии ликвидуса $ae_{28}e$ – жидкость), т.е. D₁ и NaBr неограниченно растворяются в жидкой фазе, и три области двухфазных равновесий: Ж+D₁, Ж+NaBr, NaBr+D₁. Кривые нонвариантных равновесий ae_{28} и $e_{28}e$ пересекаются в эвтектике e_{28} с координатами: NaBr – 58,8%; Na₃FSO₄ – 41,2% и температурой плавления 595°C.

Кристаллизующиеся фазы эвтектической смеси подтверждены рентгенофазовым анализом (рисунок 3.3). Квазидвойной эвтектике отвечают фазы: NaBr (фаза 1) и Na₃FSO₄ (фаза 2). Данные по межплоскостному расстоянию и относительной интенсивности РФА смеси приведены в приложении 1 (таблица 1, Пр.1).

Окончание таблицы 3.3



Рисунок 3.2 – Т-х-диаграмма квазибинарной системы NaBr-Na₃FSO₄



Рисунок 3.3 – Рентгенофазовый анализ образца эвтектического состава. Фазы: 1 – NaBr, 2 – Na₃FSO₄

В квазибинарной системе NaI–Na₃FSO₄ (рисунок 3.4), построенной по совокупности ДТА семи составов, образуется эвтектика с температурой плавления 584°C. Эвтектический состав e_{29} квазибинарной системы, полученный пересечением кривых моновариантных равновесий ce_{29} (Ж $\overrightarrow{\leftarrow}$ D₁) и

57

 $e_{29}d$ (Ж → NaJ), отвечает следующему содержанию компонентов: NaI – 73,0%; Na₃FSO₄ – 27,0%. Трехфазному равновесию в эвтектике e_{29} соответствует реакция Ж → D₁ + NaJ. Кривая охлаждения эвтектического состава квазибинарной системы NaI–Na₃FSO₄ показана в приложении 1. (рисунок 1. Пр. 1).



Рисунок 3.4 – Т-х-диаграмма квазибинарной системы NaI–Na₃FSO₄

В квазибинарной системе KBr–K₃FSO₄ (рисунок 3.5) образуется эвтектика с температурой плавления 606°С, получаемая пересечением кривых моновариантных равновесий de₃₀ и e₃₀f и отвечающая следующему содержанию компонентов: KBr – 64,0%; K₃FSO₄ – 36,0%. Моновариатным линиям de_{30} и e₃₀f отвечают двухфазные равновесия: $\mathcal{K} \rightleftharpoons D_2$ и $\mathcal{K} \rightleftharpoons \mathsf{K} Br$, соответственно. Квазидвойной эвтектике e₃₀ соответствует трехфазное равновесие $\mathcal{K} \rightleftharpoons D_2 + \mathsf{K} Br$.



Квазибинарная система KI–K₃FSO₄ (рисунок 3.6), в которой методом ДТА изучено 10 составов, аналогична трем квазидвойным системам, приведенным выше. Кривые моновариантых равновесий $\mathcal{K} \rightleftharpoons D_2$ (ke_{31}) $\mathcal{K} \rightleftarrows KI$ ($e_{31}s$) пересекаются в эвтектике с трехфазным равновесием $\mathcal{K} \rightleftarrows D_2+KI$ и координатами: 604°C и KI – 77,0%; K₃FSO₄ – 23,0%. Вследствие большой разницы в температурах плавления D₂ 871°C и KJ 681°C ($\Delta T=190$ °C) ветвь кристаллизации D₂ доминирует на фазовой диаграмме квазидвойной системы.



Рисунок 3.6 – Т-х-диаграмма квазибинарной системы KI–K₃FSO₄

3.4. Трехкомпонентные системы

Трехкомпонентная система LiF – LiBr – Li₂CO₃ [122] включает три исходные соли и три двухкомпонентные системы LiF – LiBr, LiBr – Li₂CO₃, LiF – Li₂CO₃ простого эвтектического типа (рисунок 3.7).

В трехкомпонентной системе LiF – LiBr – Li₂CO₃ выбран и исследован методом ДТА политермический разрез A [LiBr–80 %; LiF – 20 %] – B [LiBr – 80 %; Li₂CO₃ – 20 %], T-х-диаграмма которого приведена на рисунке 3.8. Из Т-х-диаграммы разреза AB определена проекция \overline{E}_7 тройной эвтектической точки на плоскость выбранного разреза AB, соотношение концентраций компонентов LiF:Li₂CO₃ в тройной эвтектике и температура плавления эвтектики $E_7 444^{\circ}$ C.

60

Исследованием нонвариантного разреза $LiBr - \overline{E}_7 - E_7$ (рисунок 3.9) определено содержание компонентов в эвтектике E_7 (мол. %): LiF – 16,1; LiBr – 70,0; Li₂CO₃ – 13,9.

Удельная энтальпия плавления сплава эвтектического состава в системе, определенная путем сравнения с удельной энтальпией плавления эталонного вещества (K₂Cr₂O₇ с известным значением удельной энтальпии плавления – 125,1 кДж/кг), составила 185,6 кДж/кг, 13,9 кДж/моль.



Рисунок 3.7 – Расположение политермического разреза AB и фазовый комплекс системы LiF – LiBr – Li₂CO₃



Рисунок 3.8 – Т-х-диаграмма разреза AB системы $LiF - LiBr - Li_2CO_3$



Рисунок 3.9 – Т-х-диаграмма разреза $LiBr - \overline{E}_7 - E_7$

Кристаллизующиеся фазы эвтектической смеси подтверждены рентгенофазовым анализом (рисунок 3.10). Трехкомпонентной эвтектике отвечают следующие фазы: LiBr (фаза 1), β₂-Li₂CO₃, (фаза 2), LiF (фаза 3). Данные по межплоскостному расстоянию и относительной интенсивности РФА смеси приведены в приложении 1 (таблица 2. Пр. 1).



Рисунок 3.10 – Рентгенофазовый анализ образца эвтектического состава. Фазы: 1 – LiBr, 2 – β₂-Li₂CO₃, 3 – LiF

Для каждых элементов ликвидуса описаны фазовые реакции (таблица 3.4).

Элемент диаграммы	Равновесное	Фазовая реакция
Поролиности	состояние	
поверхности.		
LiF-e ₁ -E ₇ -e ₄ -LiF	дивариантное	Ж ़ LiF
LiBr-e ₅ -E ₇ -e ₁ -LiBr	дивариантное	Ж ़ LiBr
Li_2CO_3 - e_4 - E_7 - e_5 - Li_2CO_3	дивариантное	$\mathfrak{K} \rightleftharpoons \beta_2$ -Li ₂ CO ₃
Линии:		
e_1E_7	моновариантное	Ж ़ LiF + LiBr
e ₅ E ₇	моновариантное	$\mathfrak{K} \rightleftharpoons \mathrm{LiBr} + \beta_2 \mathrm{-Li}_2\mathrm{CO}_3$
e_4E_7	моновариантное	$\mathfrak{K} \rightleftharpoons \mathrm{LiF} + \beta_2 - \mathrm{Li}_2 \mathrm{CO}_3$
Точки:		
Эвтектика Е7	нонвариантное	$\mathfrak{K} \rightleftharpoons \mathrm{LiF} + \mathrm{LiBr} + \beta_2 \mathrm{-Li}_2 \mathrm{CO}_3$

Таблица 3.4 – Фазовые реакции для элементов ликвидуса системы LiF – LiBr – Li₂CO₃

Трехкомпонентная система NaF – NaBr – Na₂SO₄ [123,124] включает исходные соли И три двухкомпонентные системы NaF-NaBr, три NaB-Na₂SO₄, NaF-Na₂SO₄ (рисунок 3.11). Системы NaF-NaBr, NaBr-Na₂SO₄ простого эвтектического типа. В двухкомпонентной системе NaF-Na₂SO₄, образуется кроме эвтектики, соединение конгруэнтного плавления NaF·Na₂SO₄ (Na₃FSO₄). Экспериментально подтверждено, что трехкомпонентная система разбивается на два симплекса квазибинарной системой NaBr $-D_1$ (рисунок 3.11): NaF- NaBr $-D_1$, NaBr $-Na_2SO_4 - D_1$.

Из исходных веществ трехкомпонентной системы самая низкая температура плавления у NaBr, поэтому для нахождения точек нонвариантных равновесий в трехкомпонентной системе NaF–NaBr–Na₂SO₄ выбран и исследован методом ДТА политермический разрез С [NaBr – 75%; NaF – 25%] – F [NaBr – 75%; Na₂SO₄ – 25 %] в поле кристаллизации бромида натрия. T-х-диаграмма разреза CF приведена на рисунке 3.12. Из T-х-диаграммы разреза CF определены проекции \overline{E}_8 и \overline{E}_9 тройных эвтектических точек на плоскость выбранного разреза CF, соотношение концентраций компонентов Na₂SO₄:NaF в тройных эвтектиках и температура плавления эвтектик $E_8 587$ °C и $E_9 579$ °C.



Рисунок 3.12 – Т-х-диаграмма разреза CF системы NaF – NaBr – Na₂SO₄

Исследованием нонвариантных разрезов (рисунки 3.13, 3.14), соединяющих полюс кристаллизации NaBr с проекциями трехкомпонентных эвтектик \overline{E}_8 и \overline{E}_9 в продолжении до тройных эвтектик определены составы эвтектических точек (мол. %): E₈ (587 °C) NaF – 25,4; NaBr – 61,0; Na₂SO₄ – 13,6 и E₉ (579 °C) NaF – 11,5; NaBr – 52,0; Na₂SO₄ – 36,5.

Для каждых элементов ликвидуса описаны фазовые реакции (таблица 3.5). Максимальное поле кристаллизации соответствует наиболее тугоплавкому компоненту – фториду натрия.

Удельная энтальпия плавления сплавов эвтектических составов в трехкомпонентной системе, определенная путем сравнения с удельной энтальпией плавления эталонного вещества (CsCl с известным значением удельной энтальпии плавления – 120,5 кДж/кг), составила в E₈ – 284 кДж/кг, 26,3 кДж/моль, в E₉–266 кДж/кг, 29,2 кДж/моль.



Таблица 3.5 – Фазовые реакции для элементов ликвидуса системы NaF–NaBr–Na₂SO₄

Элемент лиаграммы	Равновесное	Фазовая реакция	
Элемент диа раммы	состояние		
Поверхности:			
NaBr-e ₈ -E ₉ -e ₂₈ -E ₈ -e ₇ -NaBr	дивариантное	Ж ़ NaBr	
$Na_2SO_4-e_9-E_9-e_8-Na_2SO_4$	дивариантное	$\mathfrak{K} \rightleftharpoons \beta_7$ -Na ₂ SO ₄	
$D_1-e_{10}-E_8-e_{28}-E_9-e_9-D_1$	дивариантное	$\mathfrak{X} \rightleftharpoons D_1$	
NaF-e ₇ -E ₈ -e ₁₀ -NaF	дивариантное	Ж ़ NaF	
Линии:			

		Окончание таблицы 3.5
e ₈ E ₉	моновариантное	$\mathfrak{X} \rightleftharpoons \mathrm{NaBr} + \beta_7 - \mathrm{Na}_2 \mathrm{SO}_4$
e ₉ E ₉	моновариантное	$\mathfrak{K} \rightleftharpoons \beta_7$ -Na ₂ SO ₄ +D ₁
$E_{9}-e_{28}-E_{8}$	моновариантное	$\mathfrak{X} \rightleftharpoons \mathrm{NaBr} + \mathrm{D}_1$
$e_{10}E_{8}$	моновариантное	$\mathfrak{K} \rightleftharpoons \mathrm{NaF} + \mathrm{D}_1$
e_7E_8	моновариантное	Ж ़ NaF+NaBr
Точки:		
E_8	нонвариантное	$\mathfrak{X} \rightleftharpoons \mathrm{NaF+NaBr+D}_1$
E ₉	нонвариантное	$\mathfrak{K} \rightleftharpoons \mathrm{NaBr} + \beta_7 \mathrm{-Na}_2 \mathrm{SO}_4 \mathrm{+} \mathrm{D}_1$

Кристаллизующиеся фазы эвтектической смеси подтверждены рентгенофазовым анализом (рисунки 3.15, 3.16). Трехкопонентным эвтектикам отвечают следующие фазы: в первом составе: Na₂SO₄ (фаза 1), D₁ (Na₃FSO₄) (фаза 2), NaBr (фаза 3); во втором составе: D₁ (Na₃FSO₄) (фаза 1), NaBr (фаза 2), NaF (фаза 1). Данные по межплоскостному расстоянию и относительной интенсивности РФА смеси приведены в приложении 1 (таблицы 3,4 Пр.1).



Рисунок 3.16 – Рентгенофазовый анализ образца эвтектического состава. Фазы: 1 - D₁ (Na₃FSO₄), 2 – NaBr, 3 – NaF

Трехкомпонентная система NaI – NaF – Na₂SO₄ включает три исходные соли и три двухкомпонентные системы NaI-NaF, NaI-Na₂SO₄, NaF-Na₂SO₄ (рисунок 3.17). Системы NaI–NaF, NaI–Na₂SO₄ простого эвтектического типа. В двухкомпонентной системе NaF–Na₂SO₄, кроме эвтектики, образуется соединение конгруэнтного плавления NaF·Na₂SO₄ (Na₃FSO₄). Экспериментально подтверждено, что трехкомпонентная система разбивается на два симплекса квазибинарной системой NaI–D₁ (рисунок 3.4): NaI–NaF–D₁, NaI–Na₂SO₄–D₁.



Рисунок 3.17 – Расположение политермического разреза LN и фазовый комплекс системы NaI – NaF – Na₂SO₄

Из исходных веществ трехкомпонентной системы самая низкая температура плавления у NaI, поэтому для нахождения точек нонвариантных равновесий в трехкомпонентной системе NaI–NaF–Na₂SO₄ выбран и исследован методом ДТА политермический разрез L [NaI – 82 %; NaF – 18 %] – N [NaI – 82 %; Na₂SO₄ – 18 %] в поле кристаллизации иодида натрия (рисунок 3.18). Из Т-х-диаграммы разреза LN определены проекции \overline{E}_{11} и \overline{E}_{10}

тройных эвтектических точек на плоскость выбранного разреза LN, соотношение концентраций компонентов $Na_2SO_4:NaF$ в тройных эвтектиках и температура плавления эвтектик $E_{11}574^{\circ}C$ и $E_{10}578^{\circ}C$



Рисунок 3.18 – Т-х-диаграмма разреза LN в системе NaI – NaF – Na₂SO₄

Исследованием нонвариантных разрезов (рисунки 3.19, 3.20), соединяющих полюс кристаллизации NaI с проекциями трехкомпонентных эвтектик \overline{E}_{11} и \overline{E}_{12} в продолжении до тройных эвтектик определены составы эвтектических точек (мол. %): E₁₁ (574 °C) NaI – 74,0; NaF – 18,7; Na₂SO₄ – 7,3 и E₁₀ (578 °C) NaI – 73,0; NaF – 9,0; Na₂SO₄ – 18,0. Для каждых элементов ликвидуса описаны реакции (таблица 3.6).



Элемент диаграммы	Равновесное	Фазовая реакция
	состояние	
Поверхности:		
NaI-e ₁₂ -E ₁₀ -e ₂₉ -E ₁₁ -e ₁₁ -NaBr	дивариантное	Ж ≈ NaI
Na ₂ SO ₄ -e ₉ -E ₁₀ -e ₁₂ -Na ₂ SO ₄	дивариантное	$\mathfrak{K} \rightleftharpoons \beta_7$ -Na ₂ SO ₄
$D_1-e_{10}-E_{11}-e_{29}-E_{10}-e_{9}-D_1$	дивариантное	$\mathfrak{X} \rightleftharpoons D_1$
NaF-e ₁₁ -E ₁₁ -e ₁₀ -NaF	дивариантное	Ж ़ NaF
Линии:		
e ₁₂ E ₁₀	моновариантное	$\mathfrak{K} \rightleftharpoons \mathrm{NaI} + \beta_7 \mathrm{-Na}_2 \mathrm{SO}_4$
e ₉ E ₁₀	моновариантное	$\mathfrak{K} \rightleftharpoons \beta_7$ -Na ₂ SO ₄ +D ₁
$E_{11}e_{29}E_{10}$	моновариантное	$\mathfrak{X} \rightleftharpoons \mathrm{NaI+D_1}$
$e_{10}E_{11}$	моновариантное	$\mathfrak{K} \rightleftharpoons \mathrm{NaF} + \mathrm{D}_1$
$e_{11}E_{11}$	моновариантное	Ж ़ NaF+NaBr
Точки:		
Эвтектика Е ₁₁	нонвариантное	$\mathfrak{K} \rightleftharpoons \mathrm{NaI+NaF+D}_1$
Эвтектика Е ₁₂	нонвариантное	$\mathfrak{K} \rightleftharpoons \mathrm{NaI} + \beta_7 \mathrm{-Na}_2 \mathrm{SO}_4 \mathrm{+} \mathrm{D}_1$

Таблица 3.6 – Фазовые реакции для элементов ликвидуса системы NaI – NaF – Na₂SO₄

Кривая охлаждения эвтектического состава E₁₀ трехкомпонентной системы NaI–NaF–Na₂SO₄ показана в приложении 1 (Рисунок 1. Пр.1).

Трехкомпонентная система NaBr–Na₂SO₄–Na₂CO₃ включает три исходные соли и три двухкомпонентные системы NaBr– Na₂SO₄, NaBr–Na₂CO₃ – эвтектического типа, в системе Na₂SO₄–Na₂CO₃ образуется непрерывный ряд твердых растворов с минимумом (рисунок 3.21).

Для определения координат минимальной точки в трехкомпонентной системе NaBr Na₂SO₄–Na₂CO₃ был выбран и исследован методом ДТА политермический разрез S [Na₂CO₃ – 30%, NaBr – 70%] – F [Na₂SO₄ – 30%, NaBr – 70%], T-х-диаграмма которого приведена на рисунке 3.22.

Необходимо отметить, что, так как в боковой системе Na₂CO₃–Na₂SO₄ образуется непрерывный ряд твердых растворов с минимумом, то и в трехкомпонентной системе NaBr–Na₂SO₄–Na₂CO₃ образуется минимум. Из T-х-диаграммы разреза SF определена проекцияминимума трехкомпонентной системы на плоскость выбранного разреза SF. Исследованием разреза с постоянным соотношением Na₂SO₄:Na₂CO₃ в точке минимума, соединяющего полюс кристаллизации NaBr с проекцией на минимум, определен состав смеси отвечающей минимуму M (мол. %): NaBr -55,0; Na₂SO₄ -8,0; Na₂CO₃-37,0 и его температура плавления 591°C. Т-х-диаграмма разреза *NaBr* $-\overline{M}$ -M изображена на рисунке 3.23.



Рисунок 3.22 – Т-х-диаграмма разреза SF в системе NaBr- Na₂SO₄-Na₂CO₃



Рисунок 3.23 – Т-х-диаграмма разреза $NaBr - \overline{M} - M$

Трехкомпонентная система КF–KBr–K₂SO₄ [125,126] образована тремя двухкомпонентными системами: KF-KBr, KBr-K₂SO₄, KF-K₂SO₄. На рисунке 3.24 представлена проекция фазового комплекса на треугольник составов трехкомпонентной системы. В двухкомпонентной системе KF–K₂SO₄ образуется соединение конгруэнтного плавления KF·K₂SO₄ (D₂). Поэтому трехкомпонентная система разбивается на две подсистемы (два симплекса) квазибинарной системой KBr–D₂ (рисунок 3.5): KF–D₂–KBr, KBr–D₂–K₂SO₄.

Для построения ликвидуса системы KF – KBr – K₂SO₄ были выбраны и экспериментально изучены разрезы Z [KF – 40%; KBr – 60%] – X [D₂ – 40%; KBr – 60%] и J[KBr – 70%; D₂ – 30%] – H [KBr – 70%; K₂SO₄ – 30%] в поле кристаллизации наименее тугоплавкого компонента – бромида калия. Из T-х-диаграмм политермических разрезов ZX и JH представленых на рисунках 3.25, 3.26 определены проекции \overline{E}_{13} и \overline{E}_{12} тройных эвтектических точек на плоскости выбранных разрезов ZX и JH, соотношение концентраций компонентов KF:K₂SO₄ в тройных эвтектиках и температура плавления эвтектик E₁₃ 567°C, E₁₂ 604°C

Исследованием нонвариантных разрезов, соединяющих полюс кристаллизации KBr с проекциями трехкомпонентных эвтектик \overline{E}_{13} и \overline{E}_{12} в

продолжении до тройных эвтектик, определены составы эвтектических точек (мол. %): E_{13} (567°C) KF – 37,7; KBr – 57,6; $K_2SO_4 - 4,7$ и E_{12} (604 °C) KF – 16,0; KBr – 66,0; $K_2SO_4 - 18,0$. Кривые охлаждения составов эвтектик представлены на рисунках 3.27, 3.28.

Фазовые реакции для элементов ликвидуса системы KF–KBr–K₂SO₄ представлены в таблице 3.7.




Рисунок 3.27 – Т-х-диаграмма разреза $KBr - \overline{E}_{13} - E_{13}$



Рисунок 3.28 – Т-х-диаграмма разреза $KBr - \overline{E}_{12} - E_{12}$

Таблица 3.7 – Фазовые реа	акции для элементов ликвидуса	а системы KF–KBr–K	$_2SO_4$
---------------------------	-------------------------------	--------------------	----------

DENOUT THOTPONUM	Равновесное	Фарорая роакция
Элемент диаграммы	состояние	Фазовая реакция
Поверхности:		
KBr-e ₁₈ -E ₁₂ -e ₃₀ -E ₁₃ -e ₁₅ -KBr	дивариантное	Ж ़ KBr
$K_2SO_4-e_{17}-E_{12}-e_{18}-K_2SO_4$	дивариантное	$\mathfrak{K} \rightleftharpoons \beta_4 \operatorname{-} K_2 \operatorname{SO}_4$
$D_2 - e_{16} - E_{13} - e_{30} - E_{12} - e_{17} - D_2$	дивариантное	$\mathfrak{K} \rightleftharpoons D_2$
KF-e ₁₅ -E ₁₃ -e ₁₆ -KF	дивариантное	Ж ← КF
Линии:		
e ₁₅ E ₁₃	моновариантное	$\mathfrak{X} \rightleftharpoons \mathrm{KF} + \mathrm{KBr}$
e ₁₆ E ₁₃	моновариантное	$\mathfrak{K} KF + D_2$
e ₃₀ E ₁₃	моновариантное	$\mathfrak{K} \rightleftharpoons D_2 + \mathbf{KBr}$
e ₃₀ E ₁₂	моновариантное	$\mathfrak{K} \rightleftharpoons \mathrm{KBr} + \mathrm{D}_2$
e ₁₇ E ₁₂	моновариантное	$\mathfrak{K} \rightleftharpoons \mathrm{D}_2 + \beta_4 - \mathrm{K}_2 \mathrm{SO}_4$
e ₁₈ E ₁₂	моновариантное	$\mathfrak{K} \rightleftarrows \beta_4 \text{-} K_2 SO_4 \text{+} KBr$
Точки:		·
Эвтектика Е ₁₃	нонвариантное	$\mathfrak{K} \mathrm{KF} + \mathrm{KBr} + \mathrm{D}_2$
Эвтектика Е ₁₂	нонвариантное	$\mathfrak{X} \mathrm{KBr} + \beta_4 - \mathrm{K}_2 \mathrm{SO}_4 + \mathrm{D}_2$

Трехкомпонентная система КF–KI–K₂SO₄ образована тремя двухкомпонентными системами: KF-KI, KI-K₂SO₄, KF-K₂SO₄ – эвтектического типа плавления. На рисунке 3.29 представлена проекция фазового комплекса на треугольник составов трехкомпонентной системы. В двухкомпонентной системе KF–K₂SO₄ образуется соединение конгруэнтного плавления

 $KF \cdot K_2 SO_4$ (D₂). Поэтому трехкомпонентная система разбивается на две подсистемы (два симплекса) квазибинарной системой KI–D₂: KF–D₂–KI, KI–D₂–K₂SO₄.

У исходных веществ трехкомпонентной системы самая низкая температура плавления у KI, поэтому для нахождения точек нонвариантных равновесий в трехкомпонентной системе KI–KF–K₂SO₄ выбран и исследован методом ДТА политермический разрез Т [KI – 80 %; KF – 20 %] – K [KI – 80 %; K₂SO₄ – 20 %], Т-х-диаграмма которого приведена на рисунке 3.30.

Из Т-х-диаграммы разреза ТК определены проекции \overline{E}_{14} и \overline{E}_{15} тройных эвтектических точек на плоскость выбранного разреза, соотношение концентраций компонентов K₂SO₄:KF в тройных эвтектиках и температуры плавления эвтектик E₁₄ 540 °C и E₁₅ 591 °C.





Рисунок 3.30 – Т-х-диаграмма разреза ТК системы KF-KI-K₂SO₄

Исследованием нонвариантных разрезов (рисунки 3.31, 3.32), соединяющих полюс кристаллизации KI с проекциями трехкомпонентных эвтектик \overline{E}_{14} и \overline{E}_{15} в продолжении до тройных эвтектик, определены составы эвтектических точек (мол. %): E₁₄ KI – 66,0; KF – 32,3; K₂SO₄ – 1,7 и E₁₅ KI – 55,0; KF – 14,0; K₂SO₄ – 31,0.



Рисунок 3.31 – Т-х-диаграммы разрезов $KI - \overline{E}_{14} - E_{14}$



Рис. 3.32. Т-х-диаграммы разрезов $KI - \overline{E}_{15} - E_{15}$

Фазовые реакции для элементов ликвидуса системы KF–KI–K₂SO₄ представлены в таблице 3.8.

	Равновесное	Decored peaking	
Элемент диаграммы	состояние	Фазовая реакция	
Поверхности:			
KI-e ₂₀ -E ₁₅ -e ₃₁ -E ₁₄ -e ₁₉ -KI	дивариантное	Ж ़ КІ	
K ₂ SO ₄ -e ₁₇ -E ₁₅ -e ₂₀ -K ₂ SO ₄	дивариантное	$\mathfrak{K} \rightleftharpoons \beta_4 \operatorname{-} K_2 \operatorname{SO}_4$	
$D_2-e_{16}-E_{14}-e_{31}-E_{15}-e_{17}-D_2$	дивариантное	$\mathfrak{K} \rightleftharpoons D_2$	
KF-e ₁₉ -E ₁₄ -e ₁₆ -KF	дивариантное	Ж с КF	
Линии:			
$e_{19}E_{14}$	моновариантное	Ж ← KF+KI	
$e_{16}E_{14}$	моновариантное	$\mathfrak{X} \mathrm{KF} + \mathrm{D}_2$	
e ₃₁ E ₁₄	моновариантное	$\mathfrak{K} \rightleftharpoons D_2 + KI$	
e ₃₁ E ₁₅	моновариантное	$\mathfrak{K} \rightleftharpoons \mathrm{KI} + \mathrm{D}_2$	
e ₁₇ E ₁₅	Моновариантное	$\mathfrak{K} \rightleftharpoons D_2 + \beta_4 - K_2 SO_4$	
e ₂₀ E ₁₅	моновариантное	$\mathfrak{K} \rightleftarrows \beta_4 \text{-} K_2 SO_4 \text{+} KI$	
Точки:			
E ₁₄	нонвариантное	$\mathfrak{K} \mathrm{KF} + \mathrm{KI} + \mathrm{D}_2$	
E ₁₅	нонвариантное	$\mathfrak{K} KI + \beta_4 \text{-} K_2 SO_4 + D_2$	

Кривая охлаждения эвтектического состава E₁₄ трехкомпонентной системы KI–KF–K₂SO₄ показана в приложении 1 (Рисунок 3. Пр. 1)

Трехкомпонентная система KBr– K_2CO_3 – K_2SO_4 включает три исходные соли и три двухкомпонентные системы KBr – K_2CO_3 , K_2CO_3 – K_2SO_4 , KBr – K_2SO_4 . Системы KBr – K_2CO_3 , KBr – K_2SO_4 ,эвтектического типа, в системе K_2CO_3 – K_2SO_4 образуется непрерывный ряд твердых растворов (рисунок 3.33).



Рисунок 3.33 – Расположение политермического разреза SQ и фазовый комплекс системы KBr – K₂CO₃ – K₂SO₄

Для подтверждения отсутствия нонвариантного равновесия в трехкомпонентной системе KBr – $K_2CO_3 - K_2SO_4$ был выбран и исследован методом ДТА политермический разрез S [$K_2CO_3 - 20\%$, KBr – 80%] – Q [$K_2SO_4 - 20\%$, KBr – 80%], T-х-диаграмма которого приведена на рисунке 3.34. Изучение разреза доказало отсутствие точек нонвариантного равновесия и устойчивость бинарных твердых растворов между K_2CO_3 и K_2SO_4 . Необходимо отметить, что в боковой системе $K_2CO_3 - K_2SO_4$ непрерывные твердые ряды не образуют минимума. Соответственно и кривые совместной кристаллизации твердых растворов компонентов и KBr также не имеют минимумов.



Рисунок 3.34 – T-х-диаграмма разреза SQ системы $KBr - K_2CO_3 - K_2SO_4$

Трехкомпонентная система RbF–RbBr–Rb $_2$ **SO** $_4$ [127,128] включает три исходные соли и три двухкомпонентные системы RbF-RbBr, RbBr-Rb} $_2$ SO} $_4$, RbF-Rb} $_2$ SO}_{4}, RbF-Rb} $_{2}$ SO}_{4}, Rb} $_{2}$ SO}_{4}

Для нахождения точек нонвариантных равновесий в трехкомпонентной системе RbF–RbBr–Rb₂SO₄, был выбран и исследован политермический разрез V [RbF – 20%; RbBr – 80%] – M [Rb₂SO₄ – 20%; RbBr – 80%], Т-х-диаграмма которого приведена на рисунке 3.36.

Из Т-х-диаграммы разреза VM определены проекции тройной эвтектической \overline{E}_{16} и тройной перитектической \overline{P}_1 точек на плоскость выбранного разреза VM, соотношение концентраций компонентов RbF:Rb₂SO₄ в них и температуры плавления эвтектики 526 °C и перитектики 599 °C.

Исследованием разрезов $RbBr - \overline{E}_{16} - E_{16}$ и $RbBr - \overline{P}_1 - P_1$ определены составы эвтектики и перитектики (мол. %): E_{16} (RbF – 40,0; RbBr – 59,0; Rb₂SO₄ – 1,0) и P₁ (RbF – 21,0; RbBr – 65,0; Rb₂SO₄ – 14,0) (рисунки 3.37, 3.38). Точка с' на кривой моновариантных равновесий, отвечающая α_6/β_6 – переходу Rb₂SO₄, определена приближенно.



Рисунок 3.35 – Расположение политермического разреза и фазовый комплекс системы RbF-RbBr-Rb₂SO₄



Рисунок 3.36 – Т-х-диаграмма разреза VM системы RbF–RbBr–Rb₂SO₄

Фазовые реакции для элементов ликвидуса системы RbF-RbBr-Rb₂SO₄ представлены в таблице 3.9.



Рисунок 3.37 — 1-х-диаграмма ра $RbBr - \overline{E}_{16} - E_{16}$ системы RbF-RbBr-Rb₂SO₄

 $RbBr - \overline{P}_1 - P_1$ системы RbF-RbBr-RbBr-Rb2SO4

Таблица 3.9 – Фазовые	зеакции для элементов ликвидуса с	системы RbF–RbBr–Rb ₂ SO ₄
	/ • ···································	

Элемент диаграммы	Равновесное состояние	Фазовая реакция
Поверхности:		
RbBr-e ₂₇ -P ₁ -E ₁₆ -e ₂₄ -RbBr	дивариантное	Ж ← RbBr
$Rb_2SO_4-e_{27}-P_1-e_{26}-Rb_2SO_4$	дивариантное	$\mathfrak{K} \mathbf{Rb}_2 \mathbf{SO}_4(\beta_6/\alpha_6)$
$D_4-e_{25}-E_{16}-P_1-e_{26}-D_4$	дивариантное	$\mathfrak{K} \rightleftharpoons \mathrm{D}_4$
RbF-e ₁ -E ₁₆ -e ₄ -RbF	дивариантное	Ж ़ RbF
$e_{27}-P_1-c-c-e_{27}$	дивариантное	$\mathfrak{K} \rightleftharpoons \mathfrak{a}_{6}\text{-}Rb_{2}SO_{4}$
Линии:		
e ₂₄ E ₁₆	моновариантное	$\mathfrak{X} \rightleftharpoons RbF + RbBr$
e ₂₅ E ₁₆	моновариантное	$\mathfrak{K} \rightleftharpoons RbF+D_4$
$E_{16}P_1$	моновариантное	$\mathfrak{K} \rightleftharpoons RbBr + D_4$
e ₂₆ c'	моновариантное	$\mathfrak{K} \rightleftharpoons \mathrm{D}_4 + \beta_6 - \mathrm{Rb}_2 \mathrm{SO}_4$
c'P1	моновариантное	$\mathfrak{K} \rightleftharpoons \mathrm{D}_4 + \alpha_6 - \mathrm{Rb}_2 \mathrm{SO}_4$
e ₂₇ P ₁	моновариантное	$\mathcal{K} \overrightarrow{\leftarrow} \mathbf{R}\mathbf{b}\mathbf{B}\mathbf{r}\mathbf{-}\alpha_{6}\mathbf{-}\mathbf{R}\mathbf{b}_{2}\mathbf{S}\mathbf{O}_{4}$
Точки:		
Эвтектика E ₁₆	нонвариантное	$\mathcal{K} RbF + RbBr + D_4$
Перитектика Р ₁	нонвариантное	α_6 -Rb ₂ SO ₄ + $\mathcal{K} \rightleftharpoons D_4$ +RbBr

3.5. Четырехкомпонентные системы

Четырехкомпонентная система LiF–LiBr–Li₂CO₃–Li₂SO₄ представляет собой тетраэдр, его элементами огранения являются четыре трехкомпонентные системы LiF–LiBr–Li₂CO₃, LiF–LiBr–Li₂SO₄, LiBr–Li₂CO₃–Li₂SO₄, LiF–Li₂CO₃–Li₂SO₄, LiF–Li₂CO₃–Li₂SO₄, LiF–Li₂CO₃–Li₂SO₄. На рис. 3.39 приведена развертка граневых элементов четырехкомпонентной системы LiF–LiBr–Li₂CO₃–Li₂SO₄. Все граневые элементы были изучены ранее.

Для оптимизации планирования эксперимента состав и температура плавления четырехкомпонентной системы были предварительно расчитаны в программе «AC Моделирование фазовых диаграмм» [114]. Расчет показал следующие ожидаемые характеристики эвтектик: LiF–12,3 %, LiBr–36,8 %, Li₂CO₃–26,4 %, Li₂SO₄ – 24,6% с предполагаемой температурой плавления 407,8°C.



Рисунок 3.39 – Развертка граневых элементов четырехкомпонентной системы LiF–LiBr–Li₂CO₃–Li₂SO₄ и выбор политермического сечения *авс*

Далее в объеме фторида лития для экспериментального изучения было выбрано двумерное политермическое сечение *авс (a* [LiF–50 %, Li₂SO₄ – 50%], *в* [LiF–50 %, LiBr –50%], *c* [LiF–50 %, Li₂CO₃ –50%]), представленное на рисунке 3.40.

Точки \overline{E}_1 , \overline{E}_3 , \overline{E}_7 (рисунок 3.41) являются проекциями соответствующих тройных эвтектик, нанесенных из вершины фторида лития на стороны *авс*. В двумерном политермическом сечении *авс* выбран для экспериментального исследования одномерный политермический разрез LF: F [LiF–50 %, LiBr–15%, Li₂SO₄–35 %], L [LiF–50 %, Li₂CO₃–15%, Li₂SO₄–35%]. Исследование разреза позволило определить соотношение бромида лития и карбоната лития в эвтектике.

Изучением политермического разреза $a - \bar{E}_1^{\circ}$, проходящего через точку \bar{E}_1° , выявлена проекция четверной эвтектики \bar{E}_1° на двумерное сечение *авс* и определено соотношение сульфата лития, бромида лития и карбоната лития в четверной эвтектике E_1° (рисунок 3.42)

Далее постепенно уменьшали концентрацию фторида лития без изменения известных соотношений остальных компонентов по разрезу, выходящему из вершины фторида лития через точку \bar{E}_1° (рисунок 3.43). В результате экспериментальных исследований выявлен состав, отвечающий четверной эвтектике E_1° с температурой плавления 394 °C.

На рисунке 3.44 представлен эскиз объемов кристаллизации тетраэдра четырехкомпонентной системы LiF–LiBr–Li₂CO₃–Li₂SO₄. Для объемов, дивариантных плоскостей, линий моновариантного равновесия и эвтектики четырехкомпонентной системы в таблице 3.10 приведены фазовые реакции.

Удельная энтальпия плавления сплава эвтектического состава в системе, определенная путем сравнения с удельной энтальпией плавления эталонного вещества (K₂Cr₂O₇ с известным значением удельной энтальпии плавления – 125,1 кДж/кг), составила 218 кДж/кг, 17,1 кДж/моль.



Рисунок 3.40 – Расположение политермического разреза LF в сечении *авс* четырехкомпонентной системы LiF–LiBr–Li₂CO₃–Li₂SO₄ и расположение разреза LF





Рисунок 3.43 – Т-х-диаграмма разреза $LiF - \overline{\overline{E}}_1^{\Box} - E_1^{\Box}$

Таолица 5.10 – Фазовые равновесия в системе LIF-LIDI-LI ₂ CO ₃ -LI ₂ SC	Таблица 3.10 -	Фазовые	равновесия в	в системе Li	iF–LiBr–	Li ₂ CO ₃	$-Li_2SO$
--	----------------	---------	--------------	--------------	----------	---------------------------------	-----------

Элемент лиаграмми	Равновесное	Фазовая реакция	
Элемент диаграммы	состояние	Фазовая реакция	
Объемы:			
LiF e_4 - E_7 - E_1^{\Box} - E_1 - e_3 - E_3 - e_4	тривариантное	Ж ़ стіг	
$Li_2SO_4 e_3-E_3-E_1^{\Box}-E_2-e_2-E_1-e_3$	3 тривариантное	$\mathfrak{K} \rightleftharpoons \alpha_1$ -Li ₂ SO ₄	
$Li_2CO_3 e_4-E_3-E_1^{\Box}-E_2-e_5-E_7-e_5$	4 тривариантное	$\mathfrak{K} \rightleftharpoons \mathfrak{a}_2$ -Li ₂ CO ₃	
LiBr $e_5-E_2 - E_1^{\Box} - E_1 - e_2 - E_2 - e_5$	тривариантное	Ж ़ LiBr	
Поверхности:			
$e_2-E_1-E_1^{\Box}-E_2-e_2$	дивариантное	$\mathfrak{K} \rightleftharpoons \mathrm{LiBr} + \alpha_1 - \mathrm{Li}_2 \mathrm{SO}_4$	
$e_5-E_2-E_1^{\Box}-E_7-e_2$	дивариантное	$\mathfrak{K} \rightleftharpoons \mathrm{LiBr} + \alpha_2 \mathrm{-Li}_2\mathrm{CO}_3$	
$e_4-E_3-E_1^{\Box}-E_7-e_4$	дивариантное	$\mathfrak{K} \rightleftharpoons \mathrm{LiF} + \alpha_2 \mathrm{-Li}_2\mathrm{CO}_3$	
$e_3-E_1-E_1^{\Box}-E_3-e_3$	дивариантное	$\mathfrak{K} \rightleftharpoons \mathrm{LiF} + \alpha_1 \mathrm{-Li}_2 \mathrm{SO}_4$	
$e_6-E_3-E_1^{\Box}-E_2-e_6$	дивариантное	$\mathfrak{K} \rightleftharpoons \alpha_2\text{-}Li_2CO_3 + \alpha_1\text{-}Li_2SO_4$	
$e_1-E_1 - E_1^{\Box}-E_7-e_1$	дивариантное	₩ ⇄ LiF+LiBr	
Линии:			
E_1^{\Box} - E_3	моновариантное	$\mathfrak{K} \rightleftharpoons LiF + \alpha_2 \text{-}Li_2CO_3 + \alpha_1 \text{-}Li_2SO_4$	
$E_1^{\Box}-E_1$	моновариантное	$\mathcal{K} \rightleftharpoons \text{LiF+LiBr+} \alpha_1\text{-Li}_2\text{SO}_4$	
$E_1^{\Box}-E_7$	моновариантное	$\mathfrak{K} \rightleftharpoons \mathrm{LiF} + \mathrm{LiBr} + \alpha_2 - \mathrm{Li}_2\mathrm{CO}_3$	
E_1^{\Box} - E_2	моновариантное	$\mathfrak{K} \overrightarrow{\leftarrow} LiBr + \alpha_2 \text{-} Li_2CO_3 + \alpha_1 \text{-} Li_2SO_4$	
Точки:			
	HOUDODHOUTHOO	$\mathfrak{K} \rightleftharpoons \mathrm{LiF} + \mathrm{LiBr} + \alpha_2 - \mathrm{Li}_2 \mathrm{CO}_3 +$	
	нонвариантное	α_1 -Li ₂ SO ₄	



LiBr 550

Рисунок 3.44 – Эскиз объемов кристаллизации четырехкомпонентной системы LiF–LiBr–Li₂CO₃–Li₂SO₄

Четырехкомпонентная система NaF–NaBr–Na₂CO₃–Na₂SO₄ представляет собой тетраэдр, его элементами огранения являются четыре трехкомпонентные системы NaF–NaBr–Na₂SO₄, NaF–NaBr–Na₂CO₃, NaF-Na₂CO₃-Na₂SO₄, NaBr–Na₂CO₃–Na₂SO₄. На рисунке 3. 45 приведена развертка граневых элементов четырехкомпонентной системы NaF–NaBr–Na₂CO₃–Na₂SO₄.

Для экспериментального изучения четырехкомпонентной системы в объеме бромида натрия было выбрано двумерное политермическое сечение *sdf* (*s* [NaBr–70 %, NaF–30%], *f* [NaBr–70 %, Na₂CO₃–30%], *d* [NaBr-70%, Na₂SO₄–30%]), представленное на рисунке 3.46.

Точки $\overline{E_4}$, $\overline{E_8}$, $\overline{E_9}$, $\overline{M_1}$, являются проекциями соответствующих тройных эвтектик и минимума, нанесенных из вершины бромида натрия на стороны *sdf*.

В двумерном политермическом сечении *sdf* выбран для экспериментального исследования одномерный политермический разрез Т [NaBr – 70 %, NaF – 21 %, Na₂SO₄ – 9 %], H [NaBr – 70 %, NaF – 21%, Na₂CO₃ – 9%] (рисунок 3.47).

Изучением политермического разреза а $-\overline{E_2^{\Box}}$, проходящего через точку $\overline{E_2^{\Box}}$, выявлена проекция четверной эвтектики ($\overline{E_2^{\Box}}$) на двумерное сечение *sdf* и определено соотношение компонентнов фторида натрия, карбоната натрия и сульфата натрия в четверной эвтектике E_2^{\Box} (рисунок 3.48).



Рисунок 3.45 - Развертка граневых элементов четырехкомпонентной системы NaF–NaBr–Na₂CO₃–Na₂SO₄ и расположение политермического разреза *sdf*



Рисунок 3.46 – Расположение политермического разреза ТН в сечении sdf четырехкомпонентной системы NaF-NaBr-Na₂CO₃-Na₂SO₄



Рисунок 3.47 – Т-х-диаграмма разреза ТН системы NaF-NaBr-Na₂CO₃-Na₂SO₄

 $(\alpha' - OTP$ на основе β_7 -Na₂SO₄, $\beta' - OTP$ на основе β_3 -Na₂CO₃)



Далее постепенно уменьшали концентрацию бромида натрия без изменения известных соотношений остальных компонентов по разрезу, выходящему вершины бромида натрия ИЗ через точку $\overline{E_2^{\Box}}$ (рисунок 3.49). В результате экспериментальных исследований выявлен состав, отвечающий четверной эвтектике E[□]₂ (мол.%): NaF – 20,3; NaBr – 47,0;

Na₂SO₄ – 14,5; Na₂CO₃ – 18,2 с температурой плавления 547 °C. На рисунке 3.50 представлен эскиз объемов кристаллизации тетраэдра четырехкомпонентной системы NaF–NaBr–Na₂CO₃–Na₂SO₄.

В тетраэдре кристаллизуются следующие фазы: NaF, NaBr, α' - OTP на основе β_7 -Na₂SO₄, β' -OTP на основе β_3 -Na₂CO₃. При температуре плавления эвтектической смеси осуществляется следующее фазовое равновесие: Ж $\overrightarrow{\leftarrow}$ NaF+NaBr+ α' + β' .

Кривая охлаждения эвтектического состава четырехкомпонентной системы NaF–NaBr– Na₂CO₃–Na₂SO₄ показана в приложении 1 (Рисунок 4. Пр. 1).





Рисунок 3.50 – Схема объемов кристаллизации четырехкомпонентной системы NaF–NaBr–Na₂CO₃–Na₂SO₄

Четырехкомпонентная система КF–КBr–К₂CO₃–К₂SO₄ представляет собой тетраэдр, элементами огранения являются четыре трехкомпонентные системы KF–KBr–K₂CO₃, KF–KBr–K₂SO₄, KBr–K₂CO₃–K₂SO₄, KF–K₂CO₃–K₂SO₄. На рисунке 3.51 приведена развертка граневых элементов четырехкомпонентной системы KF–KBr–K₂CO₃–K₂SO₄. Все граневые элементы были изучены ранее.

Для экспериментального изучения в объеме бромида калия было выбрано двумерное политермическое сечение dnk (d [KBr–70 %, KF–30%], n [KBr–70 %, K₂SO₄ –30%]), k [KBr–70 %, K₂CO₃ –30%], представлено на рисунке 3.52 в котором выбран и исследован методом ДТА политермический разрез.

В двумерном политермическом сечении *dnk* выбран для экспериментального исследования одномерный политермический разрез К [KBr–70 %, KF–26,4 %, K₂CO₃–3,6 %], L [KBr–70 %, KF–26,4%, K₂SO₄–3,6%] рисунок 3.53.

Из Т-х-диаграммы разреза KL видно, что отсутствует прямая, отвечающая эвтектической кристаллизации, т.е. в системе конечными продуктами кристаллизации являются твердые фазы – KF, KBr и α – твердый раствор на основе β₅-K₂CO₃ и α₄-K₂SO₄.

Выше линии ликвидуса (рисунок 3.53) находится однофазное поле жидкости, ниже линии солидуса расположено однофазное поле твердых растворов α. Между однофазными полями лежат двухфазное поле (Ж+КВr), трехфазное поле (Ж+КВr+КF) и четырехфазное поле (Ж+КBr+КF+α). На рисунке 3.54 представлен эскиз объемов кристаллизации тетраэдра четырехкомпонентной системы KF–KBr–K₂CO₃–K₂SO₄.



Рисунок 3.51 – Развертка граневых элементов четырехкомпонентной системы КF–KBr–K₂CO₃–K₂SO₄ и расположение политермического сечения *bnk*



Рисунок 3.52 – Расположение политермического разреза LK в сечении *bnk* четырехкомпонентной системы KF–KBr–K₂CO₃–K₂SO₄



Рисунок 3.53 – Т-х-диаграмма разреза NL системы КF–КBr–К₂CO₃–К₂SO₄



Рисунок 3.54 - Схема объемов кристаллизации четырехкомпонентной системы КF–KBr–K₂CO₃–K₂SO₄

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

После экспериментального определения составов эвтектических смесей было проведено сравнение содержания компонентов и температур плавления, полученных экспериментальным способом с расчетным. В таблицах 4.1. и 4.2. приведены значения экспериментальных и расчетных данных по трехкомпонентным системам.

Таблица 4.1 – Сравнение расчетных данных координат эвтектик по методу Мартыновой-Сусарева и экспериментальных данных трехкомпонентных систем

Система		Содержание компонентов				Температура, К		
	Компоненты систем	Эксперимент	Расчет	Погреш ность абсо- лютная Δ ,%	Среднее отклоне- ние, %	Эксперимент	Расчет	Погреш- ность абсо- лютная Δ Т (от- носи- тельная δ,%)
LiBr-LiF-	LiBr	70,0	56,3	13,7	9,1	717	749	32 (4,4)
Li ₂ CO ₃	LiF	16,1	21,2	5,1				
	Li ₂ CO ₃	13,9	22,5	8,6				
NaBr-D ₁ -	NaBr	52,0	49,3	2,7	3,4	852	857	5 (0,5)
Na_2SO_4	D ₁	23,0	20,5	2,5				
	Na ₂ SO ₄	25,0	30,2	5,2				
NaBr-D ₁ -NaF	NaBr	61,0	56,6	4,4	4,4	860	844	16 (1,8)
	D ₁	27,2	33,8	6,6				
	NaF	11,8	9,6	2,2				
NaI-NaF-D ₁	NaI	74,0	69,6	4,4	6,0	847	847	0
	NaF	11,4	6,7	4,7				
	D_1	14,6	23,7	9,1				
NaI-D ₁ -	NaI	73,0	64,7	8,3	5,5	851	833	18 (2,1)
Na_2SO_4	D ₁	18,0	21,0	3,0				
	Na ₂ SO ₄	9,0	14,3	5,3				
KF-KBr-D ₂	KF	33,0	30,4	0,4	9,0	840	808	32 (3,8)
	KBr	57,6	45,5	12,1				
	D_2	9,4	24,1	14,7				

KBr-D ₂ -	KBr	66,0	58,6	7,4	4,9	877	866	11 (1,2)
K_2SO_4	D ₂	32,0	32,9	0,9				
	K ₂ SO ₄	2,0	8,5	6,5				
KI-KF-D ₂	KI	66,0	48,9	17,1	15,0	813	774	39 (4,8)
	KF	30,6	25,2	5,4				
	D ₂	3,4	25,9	22,5				
KI-D ₂ -K ₂ SO ₄	KI	55,0	63,1	8,1	6,1	864	862	2 (0,2)
	D ₂	28,0	18,8	9,2				
	K ₂ SO ₄	17,0	18,1	1,1				

Окончание таблицы 4.1

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

Максимальное абсолютное отклонение $|\Delta|$ по температуре плавления эвтектических смесей составляет 39 градуса в системе KI-KF-D₂ и максимальное относительное отклонение – 4,8 % в этой же системе.

Таблица 4.2. Сравнение расчетных данных расчетно-экспериментального метода и экспериментальных данных трехкомпонентных систем

Система	CTEN	Содержание компонентов				
	сис	HT		Погрешность	Среднее	
	Компоненты	Экспериме	Расчет	абсолютная Δ ,%	отклонение, %	
LiBr-LiF-Li ₂ CO ₃	LiBr	70,0	70,9	0,9	3,3	
	LiF	16,1	20,2	4,1		
	Li ₂ CO ₃	13,9	8,9	5,0		
NaBr-D ₁ -Na ₂ SO ₄	NaBr	52,0	55,4	3,4	12,3	
	D ₁	23,0	38,0	15,0		
	Na ₂ SO ₄	25,0	6,6	18,4		
NaBr-D ₁ -NaF	NaBr	61,0	57,1	3,9	8,2	
	D ₁	27,2	39,6	12,4		
	NaF	11,8	3,3	8,5		
NaI-NaF-D ₁	NaI	74,0	70,1	3,9	6,9	
	NaF	11,4	4,9	6,5		
	D ₁	14,6	25,0	10,4		

NaI-D ₁ -Na ₂ SO ₄	NaI	73,0	71,7	1,3	5,3
	D ₁	18,0	26,0	8,0	
	Na ₂ SO ₄	9,0	2,3	6,7	
KF-KBr-D ₂	KF	33,0	38,4	5,4	3,6
	KBr	57,6	57,2	0,4	
	D ₂	9,4	4,4	5,0	
KBr-D ₂ -K ₂ SO ₄	KBr	66,0	64,2	1,8	1,2
	D ₂	32,0	33,5	1,5	
	K ₂ SO ₄	2,0	2,3	0,3	
KI-KF-D ₂	KI	66,0	65,9	0,1	2,0
	KF	30,6	33,7	3,1	
	D ₂	3,4	0,4	3,0	
KI-D ₂ -K ₂ SO ₄	KI	55,0	74,1	19,1	12,7
	D ₂	28,0	21,4	6,6	
	K ₂ SO ₄	17,0	4,5	12,5	

Окончание таблицы 4.2

Максимальное среднее отклонение наблюдается в системах $KI-D_2-K_2SO_4 - 12,7\%$ и NaBr-D₁-Na₂SO₄ - 12,3 %.

Экспериментальные данные позволяют провести сравнительный анализ рядов трехкомпонентных систем. Следовательно, прогноз ликвидусов неисследованных систем, содержащих анион йода, показанный на рисунке 2.11, оказался верным. Экспериментальные данные ранее неисследованных систем ряда Li⁺(Na⁺,K⁺)||F⁻, Г, SO₄²⁻ показаны на рисунке 4.1. Также проведен сравнительный анализ температур плавления эвтектических смесей систем ряда Li⁺(Na⁺,K⁺)||F⁻, Г, SO₄²⁻ по зависимости от порядкового номера галогена (таблица 4.3) и по зависимости от температуры плавления эвтектик ограняющих двухкомпонентных систем (таблица 4.4). На рисунках 4.2. – 4.7. показана разница температур плавления ожидаемых и найденных эвтектических смесей.



Из данных в таблице 4.3 видно, что максимальное относительное отклонение по температуре плавления эвтектических смесей квазидвойных систем $\delta = 4,1$ % в системе KI-K₃FSO₄. Максимальное относительное отклонение по температуре плавления эвтектических смесей трехкомпонентных систем составляет $\delta = 2,8$ % в системе KI-D₂-K₂SO₄.

Таблица 4.3 – Сравнение расчетных и экспериментальных данных в ряде систем $Li^+(Na^+,K^+)||F^-, SO_4^{2^-}, Hal^-(Hal^- - Cl^-Br^-,I^-)$ по зависимости от порядкового номера галогена

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



Рисунок 4.2 – Сравнение зависимости температуры плавления квазидвойных эвтектик ряда NaF-NaHal(Cl,Br,I)-Na₂SO₄ от порядкового номера галогена с экспериментальными данными



Рисунок 4.3 – Сравнение зависимости температуры плавления трехкомпонентных эвтектик ряда NaF-NaHal(Cl,Br,I)-Na₂SO₄ от порядкового номера галогена с экспериментальными данными



Рисунок 4.4 – Сравнение зависимости температуры плавления квазидвойных эвтектик ряда KF-KHal(Cl,Br,I)-K₂SO₄ от порядкового номера галогена



Рисунок 4.5 – Сравнение зависимости температуры плавления трехкомпонентных эвтектик ряда KF-KHal(Cl,Br,I)-K₂SO₄ от порядкового номера галогена с экспериментальными данными

Таблица 4.4 – Сравнение расчетных и экспериментальных данных в ряде систем $Li^+(Na^+,K^+)||F^-, SO_4^{-2-}, Hal^-(Hal^- - Cl^-,Br^-,I^-)$ по зависимости от температуры плавления эвтектик ограняющих двухкомпонентных систем

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

Из данных в таблице 4.4 видно, что максимальное относительное отклонение по температуре плавления эвтектических смесей трехкомпонентных систем составляет $\delta = 1,3$ % в системе KI-D₂-K₂SO₄.



Рисунок 4.6 – Сравнение зависимости температуры плавления трехкомпонентных эвтектик ряда NaF-KHal(Cl,Br,I)-Na₂SO₄ от температуры плавления эвтектик ограняющих двухкомпонентных систем с экспериментальными данными



Рисунок 4.7 – Сравнение зависимости температуры плавления трехкомпонентных эвтектик ряда KF-KHal(Cl,Br,I)-K₂SO₄ от температуры плавления эвтектик ограняющих двухкомпонентных систем с экспериментальными данными

После экспериментального исследования и анализа топологии ликвидусов систем ряда $\text{Li}^+(\text{Na}^+,\text{K}^+) \parallel \text{F}^-, \text{SO}_4^{-2-}, \text{Hal}^- (\text{Hal}^- - \text{Cl}^-,\text{Br}^-,\text{I}^-)$, изображенного на рисунке 4.1, стало возможным продлить горизонтальные ряды и провести предварительный прогноз ликвидусов систем RbF-Rb₂SO₄-RbHal (Hal – Cl,Br,I) и CsF-Cs₂SO₄-CsHal (Hal – Cl,Br,I), рисунок 4.8.

В IV вертикальном ряду в системе RbF-Rb₂SO₄-RbBr образуется эвтектика и перитектика. Ликвидусы систем представлены полями кристаллизации: RbF, RbHal (Hal – Cl,Br,I), соединение D₄, α_6/β_6 модификацией Rb₂SO₄. Следовательно, можно предположить наличие эвтектики и перитектики в неисследованных системах RbF-RbCl-Rb₂SO₄ и RbF-RbI-Rb₂SO₄.

Исходя из данных по известным двухкомпонентным и трехкомпонентным системам, можно предположить, что максимальные поля кристаллизации принадлежат тугоплавким компонентам Rb_2SO_4 и соединению D_4 , а минимальные RbHal и RbF. С увеличением порядкового номера галогена ожидается снижение температуры плавления трехкомпонентных эвтектик в вертикальном ряду IV от системы RbF-Rb₂SO₄-RbCl к системе RbF-Rb₂SO₄-RbI.

В V вертикальном ряду в системе CsF-CsCl-Cs₂SO₄ образуется эвтектика и перитектика. Ликвидусы систем представлены полями кристаллизации CsF, CsHal (Hal – Cl,Br,I), соединением D₅, α_6/β_6 модификацией Cs₂SO₄. Следовательно, можно предположить наличие эвтектики и перитектики в неисследованных системах CsF-Cs₂SO₄-CsBr и CsF-Cs₂SO₄-CsI.

Исходя из данных по известным двухкомпонентным и трехкомпонентным системам, можно предположить, что максимальные поля кристаллизации принадлежат тугоплавким компонентам Cs_2SO_4 и соединению D_5 , а минимальные CsHal и CsF. С увеличением порядкового номера галогена ожидается снижение температуры плавления трехкомпонентных эвтектик в вертикальном ряду V от системы CsF-CsCl-Cs₂SO₄ к системе CsF-CsI-Cs₂SO₄.





На рисунке 4.9 представлены ряды трехкомпонентных систем из карбонатов и галогенидов лития, натрия и калия, образованные последовательной заменой одного из анионов. Большинство представленных систем исследованы, система LiF-LiBr-Li₂CO₃ исследована в диссертации.



Неисследованным остался ряд Li⁺(Na⁺,K+) ||F⁻, I⁻, CO₃²⁻. В этом ряду неисследованной является также двухкомпонентная система LI-Li₂CO₃. Данные по ней указаны из расчета прямолинейной зависимости от порядко-

вого номера галогена. Анализ горизонтальных рядов этих систем позволяет определить переход от эвтектических систем к системам с эвтектикой и перитектикой (или точкой выклинивания). Можно провести прогноз ликвидусов неисследованных систем с йодид-анионом. Результаты прогноза обозначены на диаграммах пунктирной линией.

Температура плавления трехкомпонентных эвтектик рассчитана с помощью построения прямолинейной зависимости (таблица 4.5) температур плавления эвтектик трехкомпонентных систем от порядкового номера галогена, рассчитанной в MO Excel, а также с помощью расчета прямолинейной зависимости температур плавления эвтектик трехкомпонентных систем от температур плавления эвтектик ограняющих двухкомпонентных систем (таблица 4.6).

Таблица 4.5 - Данные расчета по прямолинейной зависимости температуры плавления эвтектик неисследованных систем ряда Li⁺(Na⁺,K⁺)||F⁻,CO₃⁻²⁻,Hal⁻(Hal⁻ - Cl⁻,Br⁻,I⁻) от порядкового номера галогена

№ п/п	Система	Температура плавления эвтектик, К / °С	Уравнения прямолинейной зависимости
1	LiF-LiI-Li ₂ CO ₃ .	701/428	$T_E = -0,888Z + 748,1$
2	NaF-NaI-Na ₂ CO ₃	824/551	$T_E = -0,833Z + 868,1$
3	KF-KI-K ₂ CO ₃	773/500	$T_E = -0,777Z + 814,2$

Z - порядковый номер галогена

Таблица 4.6 - Данные расчета по прямолинейной зависимости температуры плавления эвтектик неисследованных систем ряда Li⁺(Na⁺,K⁺)||F⁻,CO₃²⁻, Hal⁻ (Hal⁻–Cl⁻,Br⁻,I⁻) от температуры плавления эвтектик ограняющих двухкомпонентных систем

№ п/п	Система	Ограняющие двухкомпонентные системы	Температуры плавления эвтектик, К/°С	Уравнения зависимости
1	LiF-LiI-Li ₂ CO ₃	LiF-Li(Cl,Br,I)	691/418	$T_E = 0,470n+368,7$
2	NaF-NaI-Na ₂ CO ₃	NaF-Na(Cl,Br,I)	820/547	$T_E = 0,384n+487,0$
3	KF-KI-K ₂ CO ₃	KF-K(Cl,Br,I)	766/493	$T_E = 0,56n+309,3$

n – температура плавления ограняющей двухкомпонентной системы

Для систем I вертикального ряда характерно образование эвтектики в двух системах LiF-LiCl-Li₂CO₃ и LiF-LiBr-Li₂CO₃. Следовательно, можно предположить наличие эвтектики в системе LiF-LiI-Li₂CO₃. Ликвидусы систем представлены тремя полями кристаллизации LiF, LiHal(Cl,Br), Li₂CO₃. Максимальные поля кристаллизации принадлежат тугоплавким компонентам LiF и Li₂CO₃, а минимальные LiHal.

С увеличением порядкового номера галогена температура плавления трехкомпонентных эвтектик в вертикальном ряду I снижается LiCl до LiI $E_{23}460^{\circ}C > E_{7}444^{\circ}C > E_{26}428$ (418)°C, а содержание LiHal в эвтектиках ряда увеличивается. На рисунках 4.10, 4.11 показана графически зависимость температуры плавления эвтектик ряда I от порядкового номера галогена и от температуры плавления эвтектик ограняющих двухкомпонентных систем.







Рисунок 4.11 – Температура плавления трехкомпонентных эвтектик ряда LiF-LiHal(Cl,Br,I)-Li₂CO₃ в зависимости от температуры плавления эвтектик ограняющих двухкомпонентных систем

Для систем II вертикального ряда характерно образование эвтектик в трехкомпонентных системах NaF-NaCl-Na₂CO₃ и NaF-NaBr-Na₂CO₃, следовательно, в системе NaF-NaI-Na₂CO₃ также ожидается наличие эвтектики.

Ликвидусы систем представлены тремя полями кристаллизации: NaF, NaHal (Cl,Br,I), Na₂CO₃. Максимальные поля кристаллизации принадлежат тугоплавким компонентам NaF, Na₂CO₃, а минимальные NaHal.

С увеличением порядкового номера галогена температура плавления трехкомпонентных эвтектик в вертикальном ряду II снижается от NaCl к NaI $E_{24}581^{\circ}$ C > $E_{4}566^{\circ}$ C > $E_{27}551$ (547)°C, а содержание NaHal в эвтектиках ряда увеличивается.

Температура плавления эвтектики трехкомпонентной системы NaF-NaI-Na₂CO₃ расчитана с помощью построения прямолинейной зависимости (таблицы 4.4, 4.5). На рисунках 4.12, 4.13 показана графически зависимость температуры плавления эвтектик ряда II от порядкового номера галогена и от температуры плавления эвтектик ограняющих двухкомпонентных систем.



Рисунок 4.12 – Зависимость температуры плавления трехкомпонентных эвтектик ряда NaF-NaHal(Cl,Br,I)-Na₂CO₃ от порядкового номера галогена

Рисунок 4.13 – Температура плавления трехкомпонентных эвтектик ряда NaF-Na-Hal(Cl,Br,I)-Na₂CO₃ в зависимости от температуры плавления эвтектик ограняющих двухкомпонентных систем

Для систем III вертикального ряда характерно образование соединения конгруэнтного плавления. В системе KF-KCl-K₂CO₃ образуются эвтектика и перитектика, в системе KF-KBr-K₂CO₃ – эвтектика и точка выклинивания. В системе KI-KF-K₂CO₃ можно предположить наличие эвтектической точки и точки выклинивания (рисунок 4.9). Ликвидусы систем представлены тремя полями кристаллизации: KF, KHal(Cl,Br,I), K₂CO₃. Максимальные поля кристаллизации принадлежат тугоплавким компонентам KF, K₂CO₃, а мини-

мальные KHal. С увеличением порядкового номера галогена температура плавления трехкомпонентных эвтектик в вертикальном ряду III снижается от KCl к KI $E_{25}528$ °C > E_6514 °C> $E_{28}500$ (493) °C, а содержание KHal в эвтектиках ряда увеличивается. Температура плавления эвтектики трехкомпонентной системы KF-KI-K₂CO₃ рассчитана с помощью прямолинейной зависимости (таблицы 4.4, 4.5).

На рисунках 4.14, 4.15 показаны графически зависимость температуры плавления эвтектик ряда III от порядкового номера галогена и от температуры плавления эвтектик ограняющих двухкомпонентных систем.



Рисунок 4.14 – Зависимость температуры плавления трехкомпонентных эвтектик ряда

КF-KHal(Cl,Br,I)-К₂СО₃ от порядкового номера галогена



Рисунок 4.15 – Температура плавления трехкомпонентных эвтектик ряда KF-KHal(Cl,Br,I)-K₂CO₃ в зависимости от температуры плавления эвтектик ограняющих двухкомпонентных систем

На рисунке 4.16 представлены ряды трехкомпонентных систем из карбонатов, сульфатов и галогенидов лития, натрия и калия, образованные последовательной заменой одного из анионов. Большинство представленных систем исследованы, системы NaBr-Na₂CO₃-Na₂SO₄ и KBr-K₂CO₃-K₂SO₄ исследованы в диссертации. Неисследованным остался ряд Li⁺(Na⁺,K⁺)||Г,CO₃²⁻,SO₄²⁻.

Анализ горизонтальных рядов этих систем позволяет определить плавный переход от эвтектических систем к системам с непрывными рядами твердых растворов.



 $Li^{+}(Na^{+}, K^{+}) \parallel CO_{3}^{2^{-}}, SO_{4}^{2^{-}}, Hal^{-}(Hal^{-} - F^{-}, Cl^{-}, Br^{-}, I^{-})$

Можно провести прогноз ликвидусов неисследованных систем, содержащих йодид-анион: LiI-Li₂CO₃-Li₂SO₄, NaI-Na₂CO₃-Na₂SO₄, KI-K₂CO₃-K₂SO₄. Результаты прогноза обозначены на диаграммах пунктирной линией (рисунок 4.16).
Температура плавления трехкомпонентной эвтектики LiI-Li₂CO₃-Li₂SO₄, (ряд I) рассчитана с помощью построения прямолинейной зависимости (таблица 4.7) температур плавления эвтектик от порядкового номера галогена (таблица 4.8) и от температуры плавления эвтектик ограняющих двухкомпонентных систем.

Таблица 4.7 - Данные расчета температуры плавления эвтектик неисследованных систем ряда $Li^+(Na^+,K^+)||SO_4^{2^-},CO_3^{2^-},Hal^-(Hal^- - F^-,Cl^-,Br^-,I^-)$ от порядкового номера галогена

№ п/п	Система	Температура плавления эвтектики, К /°С	Уравнение зависимости	Коэффициэнт корреляции, R
1	LiI-Li ₂ CO ₃ -Li ₂ SO ₄	671/398	$T_E = 694,69864 + (-0,015270779 \bullet Z^2) + (253,19102 \bullet \ln Z / Z)$	0,9999

Z - порядковый номер галогена

Таблица 4.8 - Данные расчета температуры плавления эвтектик неисследованных систем ряда Li⁺(Na⁺,K⁺)||SO₄²⁻,CO₃²⁻, Hal⁻(Hal⁻ – F⁻,Cl⁻,Br⁻,Г) от температуры плавления эвтектик ограняющих двухкомпонентных систем

№ п/п	Система	Ограняющие двухкомпо- нентные системы	Темпе- ратуры плавле- ния эв- тектик, К/ °С	Уравнения зависимости	Коэффи- циэнт кор- реляции, R
1	LiI-Li ₂ CO ₃ - Li ₂ SO ₄	Li ₂ CO ₃ - Li(F,Cl,Br,I)	671/398	$T_{E}^{-1} = 0,0030421 + (-4,8014718e - 10 \cdot n^{2,5}) + 1,366599e - 11 \cdot n^{3}$	0,9986

n – температура плавления ограняющей двухкомпонентной системы

Для систем I вертикального ряда характерно образование эвтектики в трех системах LiF-Li₂CO₃-Li₂SO₄, LiCl-Li₂CO₃-Li₂SO₄, LiBr-Li₂CO₃-Li₂SO₄. Следовательно, можно предположить наличие эвтектики в системе LiI-Li₂CO₃-Li₂SO₄.

Ликвидусы систем представлены четырьмя полями кристаллизации LiHal(F,Cl,Br), Li₂CO₃ и α_1/β_1 модификацией Li₂SO₄. Максимальные поля кристаллизации принадлежат тугоплавким компонентам Li₂SO₄ и Li₂CO₃, а минимальные LiHal. С увеличением порядкового номера галогена темпера-

тура плавления трехкомпонентных эвтектик в вертикальном ряду I снижается LiF к LiI от E_3483 °C > $E_{29}460$ °C> E_2429 °C> E_{30} 398°C, а содержание LiHal в эвтектиках ряда увеличивается. На рисунках 4.17, 4.18 показана графически зависимость температуры плавления эвтектик ряда I от порядкового номера галогена и от температуры плавления эвтектик ограняющих двухкомпонентных систем.



Рисунок 4.17 – Зависимость температуры плавления трехкомпонентных эвтектик ряда LiHal(F,Cl,Br,I)-Li₂CO₃-Li₂SO₄ от порядкового номера галогена



Рисунок 4.18 – Температура плавления трехкомпонентных эвтектик ряда LiHal (F,Cl,Br,I)-Li₂CO₃-Li₂SO₄ в зависимости от температуры плавления эвтектик ограняющих двухкомпонентных систем

Во II вертикальном ряду на стороне двухкомпонентной системы Na₂CO₃-Na₂SO₄ характерно образование минимума на кривой моновариантных равновесий. В системе NaF-Na₂CO₃-Na₂SO₄ присутствует соединение конгруэнтного плавления Na₃FSO₄, что приводит к образованию в трехкомпонентной системе точки выклинивания. В остальных системах NaCl-Na₂CO₃-Na₂SO₄ и NaBr-Na₂CO₃-Na₂SO₄ образуются минимумы на кривых моновариантных равновесий, что позволяет предположить, что и в системе NaI-Na₂CO₃-Na₂SO₄ будет образовываться минимум.

Для систем III вертикального ряда характерно образование HPTP на стороне K_2CO_3 - K_2SO_4 . В системе KF- K_2CO_3 - K_2SO_4 присутствуют два соединения конгруэнтного плавления K_3FSO_4 , K_3FCO_3 , что приводит к разбиению системы и образованию двух симплексов, в каждом из которых по две фазы. В остальных системах KC1- K_2CO_3 - K_2SO_4 и KBr- K_2CO_3 - K_2SO_4 образуются HPTP, что позволяет предположить HPTP в системе KI- K_2CO_3 - K_2SO_4

Для апробации предложенных методов расчета температуры плавления эвтектик по прямолинейной зависимости от порядкового номера галогена и от температуры плавления эвтектик ограняющих двухкомпонентных систем было рассмотрено несколько рядов трехкомпонентных систем, таблица 4.9.

Данные по системам, необходимые для расчета были взяты из [89].

Таблица 4.9 - Сравнение расчетных и экспериментальных данных в рядах трехкомпонентных систем

Ряд	Система	Me-	Расчет темпера-	Литера-	Погрешность
трехкомпонентных		тод*	туры плавления	тура	абсолютная
систем			эвтектики, К/°С	Ќ/°С	$ \Delta $ Т (относи-
					тельная б,%)
NaF-Na ₂ CrO ₄ -NaHal	NaF-	1	781/508	769/496	12 (1,5)
(Hal – Cl,Br,I)	Na ₂ CrO ₄ -	2	778/505		9 (1,1)
	NaI				
NaF-Na ₂ WO ₄ -NaHal	NaF-	1	759/486	811/538	52 (6,4)
(Hal – Cl,Br,I)	Na_2WO_4 -	2	807/534		4 (0,5)
	NaI				
KF-K ₂ CrO ₄ -KHal	KF-	1	808/535	796/523	12 (1,5)
(Hal – Cl,Br,I)	K_2CrO_4 -	2	801,8/528,8		5,8 (0,7)
	KI				
KF-K ₂ WO ₄ -KHal	KF-	1	787/514	815/542	28 (3,4)
(Hal – Cl,Br,I)	K_2WO_4 -	2	808/535		7 (0,8)
	KI	1	784/511	803/530	19 (2,3)
		2	800,6/527,6		2,4(0,3)

*1 – расчет температуры плавления эвтектик по прямолинейной зависимости от порядкового номера галогена

2 – расчет температуры плавления эвтектик от температуры плавления эвтектик ограняющих двухкомпонентных систем

Как видно из таблицы 4.9. наибольшее относительное отклонение наблюдается по методу расчета температуры плавления эвтектик по прямолинейной зависимости от порядкового номера галогена в системе NaF-Na₂WO₄-NaI – 6,4%. Наибольшее относительное отклонение наблюдается по методу расчета температуры плавления трехкомпонентных эвтектик от температуры плавления эвтектик ограняющих двухкомпонентных систем 1,2% в системе NaF-Na₂CrO₄-NaI.

Следовательно, метод расчета температуры плавления эвтектик по зависимости от температуры плавления эвтектик ограняющих двухкомпонентных систем сильнее коррелирует с экспериметальными данными и при расчетах других рядов более эффективен по сравнению с методом расчета температуры плавления эвтектик по прямолинейной зависимости от порядкового номера галогена.

Проведено сравнение температур плавления эвтектик четырехкомпонентных систем: LiF–LiBr–Li₂CO₃–Li₂SO₄ и NaF–NaBr–Na₂CO₃–Na₂SO₄ полученных экспериментально, с рассчитанным диапазоном границ температур плавления. В таблице 4.10 приведены уравнения верхних и нижних кривых.

Таблица 4.10 – Уравнения кривых границ, описывающие расчетные и экспериментальные температуры плавления эвтектических смесей четырехкомпонентных систем LiF–LiBr–Li₂CO₃–Li₂SO₄ и NaF–NaBr–Na₂CO₃–Na₂SO₄

Система	Уравнение кривой	Расчет-	Экспери-
		ное зна-	ментальное
		чение,	значение,
		t°C	t°C, ∆t
LiF–LiBr–	Верхняя граница:	413	
Li ₂ CO ₃ -Li ₂ SO ₄	$t_{e}^{2} = -17833,724 + \frac{754337,64}{n}$		
	Нижняя граница:	392	394
	$t_e^{0.5} = 23,447728 - 2,6309873 \cdot \ln n$		$\leftarrow \Delta t = 2$
	Уточненное уравнение нижней грани-		
	цы с данными эксперимента: $t^{-1} = 0,00068660764 + (-0,00024847358) \cdot n^{0,5} \cdot \ln n + 0,0011315716n^{0,5}$		

		Экончание	таблицы 4.10
NaF–NaBr–	Верхняя граница:	575	
Na ₂ CO ₃ -Na ₂ SO ₄	$t^2 = -329989,18 + \frac{1322757,6}{n^{0.5}}$		
	Нижняя граница:	555	547
	$t^{-1} = 0,0018683363 - \frac{0,00052967983}{n^{1,5}}$		$\leftarrow \Delta t = 8$
	Уточненное уравнение нижней гра-		
	ницы с данными эксперимента:		
	$lnt = 6,6160662 + (-0,020224149) \bullet$		
	• $n \cdot lnn + \frac{-0,57559439 \cdot lnn}{-0,57559439 \cdot lnn}$		
	n		

Примечание: п – число компонентов системы

Из таблицы 4.10 видно, что минимальное значение абсолютной погрешности температур расчетных и экспериментальных данных эвтектик $\Delta t = 2$ ($\delta = 0,5$ %) в четырехкомпонентной системе LiF–LiBr–Li₂CO₃–Li₂SO₄, $\Delta t = 8$ ($\delta = 1,4$ %) в четырехкомпонентной системе NaF–NaBr–Na₂CO₃–Na₂SO₄, рассчитывается по нижней границе кривых, поэтому можно сделать вывод: при проведении прогноза следует ориентироваться на нижнюю границу кривой, так как расчетные значения лучше согласуются с данными эксперимента. По полученным уравнениям построены графические зависимости, представленные на рисунках 4.19 и 4.20



Рисунок 4.19 – Изменение температуры плавления эвтектики четырехкомпонентной системы LiF–LiBr–Li₂CO₃–Li₂SO₄



Рисунок 4.20 – Изменение температуры плавления эвтектики четырехкомпонентной системы NaF–NaBr–Na₂CO₃–Na₂SO₄

В таблице 4.11 приведены составы и температуры плавления нонвариантных смесей изученных систем.

T C 111	T			U	
1.00 mm $1.0 / 1.1 = -$	$-1 \Delta M \Pi \Delta \Omega \Omega$	οπριπικά τι αρατροτι τι τιρ	μπαηματιττή τν ανιθά		$\alpha u a \alpha \tau \alpha u a v$
1 a u u u u a + 1 1 - 1	- томпоратуры пла	סוטרמסט מערמאנא איז איז או	הסמטייומה ו הסוא טאיט		систсиал
				· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	

N⁰	Наименование	Содерж	кание в	сомпон	ентов,	Характер	Температура
п/п	системы	-	мол	. %		точки	плавления,
							t _{пл} °С
]	Квазидво	ойные с	системн	Ы		
1	KBr –K ₃ FSO ₄	64,0	36,0	-	-	e ₃₀	606
2	KI – K ₃ FSO ₄	77,0	23,0	-	-	e ₃₁	604
3	NaBr–Na ₃ FSO ₄	58,8	41,2	-	-	e ₂₈	595
4	NaI–Na ₃ FSO ₄	73,0	27,0	-	-	e ₂₉	584
	Тре	ехкомпо	нентны	е систе	мы		
5	KF–KBr–K ₂ SO ₄	16,0	66,0	18,0	-	E ₁₂	604
		37,7	57,6	4,7	-	E ₁₃	567
6	KF–KI–K ₂ SO ₄	14,0	55,0	31,0	-	E ₁₅	591
		32,3	66,0	1,7	-	E ₁₄	540
7	NaBr-Na ₂ SO ₄ -Na ₂ CO ₃	55,0	8,0	37,0		М	591
8	NaF–NaBr–Na ₂ SO ₄	25,4	61,0	13,6	-	E_8	587
		11,5	52,0	36,5	-	E9	579
9	NaF–NaI–Na ₂ SO ₄	9,0	73,0	18,0	-	E ₁₀	578
		18,7	74,0	7,3	-	E ₁₁	574
10	RbF–RbBr–Rb ₂ SO ₄	40,0	59,0	1,0		E ₁₆	526
		21,0	65,0	14,0	-	P ₁	599
11	LiF–LiBr–Li ₂ CO ₃	16,1	70,0	13,9	-	E_7	444
12	KBr–K ₂ CO ₃ –K ₂ SO ₄	-	-	-	-	HPTP	
	Четырехкомпонентные системы						
13	NaF–NaBr–Na ₂ CO ₃ –Na ₂ SO ₄	20,3	47,0	18,2	14,5	E_2^{\Box}	547
14	LiF-LiBr-Li ₂ CO ₃ -Li ₂ SO ₄ *	-	-	-	-	E_1^{\Box}	394
15	KF-KBr-K ₂ CO ₃ -K ₂ SO ₄	-	-	-	-	HPTP	

*На эвтектику системы LiF-LiBr-Li₂CO₃-Li₂SO₄ подана заявка на патент,

регистрационный № 2019122526, поэтому эвтектический состав не указан

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

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

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

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

4. Рассчитаны диапазоны плавления эвтектик в двух четырехкомпонентных системах. Показано, что рассчитанные по уравнениям нижних границ температуры плавления эвтектик в системах $LiF-LiBr-Li_2CO_3-Li_2SO_4$ и NaF-NaBr-Na₂CO₃-Na₂SO₄ близки по значениям к экспериментальным данным, с относительным отклонением в 0,5% и 1,4%.

5. Впервые экспериментально исследованы четыре квазидвойные системы, восемь трехкомпонентных систем и три четырехкомпонентные системы. Экспериментально выявлены шестнадцать составов эвтектических смесей и их температуры плавления, одна смесь состава минимума. Доказано трехкомпонентной отсутствие точек нонвариантых равновесий В $KBr-K_2CO_3-K_2SO_4$ и четырехкомпонентной $KF-KBr-K_2CO_3-K_2SO_4$ системах. Для четырех эвтектических смесей определена удельная энтальпия плавления. Самые низкоплавкие эвтектики систем LiF-LiBr-Li₂CO₃ (444°C), LiF–LiBr–Li₂CO₃–Li₂SO₄ (394°С) могут быть рекомендованы для возможного использования в качестве основы расплавляемых электролитов ХИТ или теплоаккумулирующих материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Делимарский, Ю.К. Ионные расплавы в современной технике / Ю.К. Делимарский. – М.: Металлургия, 1981. – 112 с.

 Делимарский, Ю.К. Химия ионных расплавов / Ю.К. Делимарский. – Киев: Наук. думка, 1980. – С.5-7.

3. Бурчаков А.В. Моделирование фазового комплекса многокомпонентных систем с учатием хроматов и галогенидов щелочных металлов. Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Бурчаков Александр Владимирович. – Самара: СамГТУ, 2015. – 195 с.

4. Гасаналиев, А.М. Применение расплавов в современной науке и технике / А.М.Гасаналиев, И.К.Гаркушин, М.А.Дибиров, А.С. Трунин. – Махачкала: Деловой мир, 2011. – 160 с.

5. Исхаков, Р.А. Литий-тионилхлоридные батареи для энергопитания средств радиосвязи / Р.А. Исхаков, М.Ю. Асфацадурьян, М.С.Плешаков, В.А. Кузнецов // Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики: Материалы IV Междун. конф. – Саратов: Изд-во Сартовского университета, 1999. – С. 50-51.

6. Коровин, С.С. Редкие и рассеянные элементы: химия и технология / С.С. Коровин, Д.В. Дробот, П.И. Федоров. – М.: МИСИС, 1996. Кн.1. – 376 с

7. Делимарский, Ю.К. Прикладная химия ионных расплавов / Ю.К. Делимарский, Л.П. Барчук.– Киев: Наукова думка, 1988. – 192 с.

 Каркушин, И.К. Химическое взаимодействие и равновесие смесей фаз
 в многокомпонентных системах из галогенидов и метаванадатов лития, натрия и калия / И.К. Гаркушин, Т.В. Губанова, Е.В. Дорошева, И.Н. Самсонова – Самара: Самар. Гос. техн. ун-т. – 2015. – С 3-7.

9. Гаркушин, И.К. Анализ, прогнозирование и экспериментальное исследование рядов систем из галогенидов щелочных и щелочноземельных элементов / И.К. Гаркушин, И.М. Кондратюк, Е.М. Дворянова, Е.Г., Данилушкина. – Екатеринбург: УрО РАН, 2006. – С 3-4. Краткий справочник паяльщика. Под общ. ред. И.Е. Петрунина. –
 М.: Машиностроение, 1991. – 224 с.

Кочергин, В.П. Защита металлов от коррозии в ионных расплавов и растворах электролитов / В.П. Кочергин. – Екатеринбург: Изд-во УрГУ, 1991. – 309 с.

 Сторчай, Е.Н. Механизм процесса флюсования при пайке алюминиевых сплавов погружением в расплавы хлоридно-фторидных солей / Е.Н.
 Сторчай // Сварочное производство. – 1975. – № 4. – С. 55.

13. Лашко, С.В. Экзотермическая пайка (сварка) проводов в расплавленных галогенидах / С.В. Лашко, В.И. Павлов, В.П. Парамонова // Сварочное проводство. – 1973. – № 5. – С. 38.

14. Соколова, Д.И. Усовершенствование, перспектиные альтернативные технологии ядерного топливного цикла / Д.И. Соколова, Н.А. Шульга // Атомная техника за рубежом. – 2004. – №10. – С. 3-15.

15. Sun, Yimin. Optimization and calculation of the NdCl3-M Cl (M = Li, Na, K, Rb, Cs) phase diagrams / Sun Yimin, Xinyu Ye, Yu Wang, Junjun Tan // Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. $-2004. - N_{2} 28. - P. 109-114.$

16. Grimes, W.R. Molten fluorides as nuclear fuel in reactors / W.R. Grimes // Nucl. Appl. and Technol. – 1970. – №2. – P. 8-20.

17. 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: Самар. гос. техн. ун-т, 2012. – 125 с.

18. Гаркушин И.К. Фазовые равновесия в системах с участием солей лития / И.К. Гаркушин, Т.В. Губанова, Е.И. Фролов. – Екатеринбург: УрО РАН, 2010. – С.5-7.

19. Зарецкий, С.А. Электрохимическая технология неорганических веществ и химические источники тока: учебник для учащихся техникумов /

С.А. Зарецкий, В.Н. Сучков, П.Б. Животинский. – М.: Высш. школа, 1980. – С.211-213.

20. Гаркушин, И.К. Фазовые равновесия и химическое взаимодействие в многокомпонентных системах из фторидов, бромидов, молибдатов и вольфраматов лития и калия / И.К. Гаркушин, М.А. Радзиховская, Е.Г. Данилушкина. – Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2013. – С.4-13.

21. Blomgren, G.E. Electrolytes for advanced batteries / G.E. Blomgren // J. Power. Sources. – 1999. – N81. – P. 112-118.

22. Fan, L. Potential low-temperature application and hybrid-ionic conducting property of ceria-carbonate composite electrolytes for solid oxide fuel cells / L.
Fan, C. Wanga, M. Chen, et al. // International journal of hydrogen energy. – 2011.
V. 36. – P. 9987 – 9993.

23. Stephan, A.M. Electrolytes Gel / A.M. Stephan, S. Thomas // Encyclopedia of Electrochemical Power Sources. – 2009. – V.31. – P. 140-152.

24. Сербиновский, М.Ю. Литиевые источники тока: конструкции, электроды, материалы, способы изготовления и устройства для изготовления электродов / М.Ю. Сербиновский. – Ростов-на-Дону: Изд-во Ростов. ун-та, 2001. – 156 с.

25. Коровин Н.В. Новые химические источники тока / Н.В. Коровин. –
 М.: Энергия, 1978. – 194 с.

26. Коровин Н.В. Электрохимическая энергетика / Н.В. Коровин. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 264 с.

 Химические источники тока: Справочник / Под ред. Коровина Н.В., Скундина А.М. – М.: Издательство МЭИ, 2003. – 740 с.

28. Белоусова А.П. Рубидия галогениды [Электронный ресурс] // Портал естественных наук. URL: http://e-science.ru/node/149346 (Дата обращения 12.12.2016).

29. Гаркушин, И.К. Функциональные материалы на основе многокомпонентных солевых систем / И.К. Гаркушин, Т.В. Губанова, Е.И. Фролов, Е.М. Дворянова, М.А. Истомова, А.И. Гаркушин // Журн. неорган. химии. – 2015. – Т.60. – №3. – С. 374-391.

30. Магомедова Г.А. / Ионные расплавы: структура, свойства, применение / Г.А. Магомедова, Б.Ю. Гаматаева, А.М. Гасаналиев // Известия ДГПУ. – 2009.-№2.

Кедринский, И.Я. Li-ионные аккумуляторы / И.Я. Кедринский, В.Г.
 Яковлев. – Саратов: ИПК «Платина», 2002. – 268 с.

Баймаков, Ю.В. Электролиз расплавленных солей / Ю.В. Баймаков,
 М.М. Ветюков. – М.: Металлургия, 1966. – 256 с.

33. Кромптон, Т. Первичные источники тока. Пер. с англ. / Т. Кромптон.
 – М.: Мир, 1986. – С. 286.

34. Делимарский, Ю.К. Электрохимия ионных расплавов / Ю.К. Делимарский. – М.: Металлургия, 1978. – С. 3.

35. Девис С. Электрохимический словарь / Девис С., Джеймс А. – М.: Мир, 1979. – 288 с.

36. Rosenthal, M. W. Advances in the development of molten-salt breeder reactors / M.W. Rosenthal, E.S. Bettis, B.R. Briggs, W.R. Grimes // Peaceful uses of atomic energy. – 1972. – V. 5. – P. 225-237.

Лидоренко, Н. Аккумулирование плавлением / Н. Лидоренко, Г.
 Мучник, С. Трушевский // Наука и жизнь. – 1974. – № 3. – С. 19-21.

38. Акционерное общество «НПП «Квант» [Электронный ресурс]. URL: http:// npp-kvant. ru (Дата обращения 20.12.2017).

39. Трунин, А.С. Алгоритм моделирования характеристик эвтектик по методу Мартыновой – Сусарева / А.С. Трунин, А.В. Будкин, Е.Ю. Мощенская // Труды 4-й Междун. конференции молодых ученых «Актуальные проблемы современной науки». – Самара, – 2003. Ч.9. – С. 44-48.

40. Гаркушин, И.К. Расчёт составов низкоплавких электролитов в тройных солевых системах / И.К. Гаркушин, Т.В. Губанова, Е.И. Фролов, Е.Ю. Мощенская, Н.Н. Баталов, В.В. Захаров – Электрохимическая энергетика, 2010. – Т.10, №3. – С. 147-152. 41. Зедгинидзе, И.Г. Планирование эксперимента для исследования многокомпонентных систем / И.Г. Зедгинидзе. – М.: Наука, 1976. – 390 с.

42. Зедгинидзе, И.Г. Применение математических методов для исследования многокомпонентных систем / И.Г. Зедгинидзе, Ф.С. Новик, Т.А. Чемлева. – М.: Металлургия, 1974. – 174 с.

43. Чемлева, Т.А. Планирование эксперимента при исследоваии многокомпонентных систем / Т.А. Чемлева, Б.И. Покровский, Л.И. Комиссарова. // Материалы Всесоюзной конференции. – Тбилиси, 1972. – С. 84.

44. Афиногенов, Ю.П. Физико-химический анализ многокомпонентных систем / Ю.П. Афиногенов, Е.Г. Гончаров, Г.В. Семенова, В.П. Зломанов. – М.: МФТИ, 2006. – 332 с.

45. Посыпайко, В.И. Методы исследования многокомпонентных систем / В.И. Посыпайко. – М.: Наука, 1978. – 256 с.

46. Берг, Л.Г. Практическое руководство по термографии / Л.Г. Берг, В.Я. Аносов.– Казань: Казанский гос. ун-т, 1976. – 222 с.

47. Гаркушин, И.К.Физико-химическое взаимодействие в многокомпонентных системах из галогенидов, хроматов, молибдатов и вольфраматов лития и калия: / И.К. Гаркушин, М.А. Дёмина, Е.М. Дворянова.–Самара: Сам-ГТУ, 2014.–135с.

48. Гаркушин, И.К. Физико-химический анализ в материаловедении: учебное пособие. / И.К. Гаркушин, М.А. Сухаренко, М.А. Дёмина. – Самара: Сам. гос. техн. ун-тет – 2015. – Т.1. – 370 с.

49. Гаркушин, И.К. Словарь-справочник по физико-химическому анализу: учебное пособие / И.К Гаркушин, М.А. Истомова. – Самара: Сам. гос. техн. ун-тет. – 2012. – 216 с.

50. Гаркушин, И.К. Минералогия и фазовые равновесия драгоценных камней: учебное пособие для вузов / И.К. Гаркушин, О.В. Лаврентьева, А.В. Бурчаков. – Самара: СамГТУ. – 2016. – 370 с. 51. Ильин, К.К. Топология фазовых диаграмм трех и четырехкомпонентных систем с равновесиями конденсированных фаз: дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.04 / Ильин Константин Кузьмич. – Саратов, 2000. – 383 с.

52. Космынин, А.С. Аномальная растворимость в эвтектических системах/А.С.Космынин, А.С. Трунин.–Тр. Самарской школы по физикохимическому анализу многокомпонентных систем. СамГТУ, 2006. Т.13. – 92 с.

53. Космынин, А.С. Оптимизация экспериментального исследования гетерогенных многокомпонентных систем / А.С. Космынин, А.С. Трунин. – Тр. Самарской школы по физико-химическому анализу многокомпонентных систем. СамГТУ, 2007. Т.14. –160 с.

54. Лупейко, Т.Г. Моделирование фазовых систем / Т. Г. Лупейко, Н.И. Тарасов, В.Н. Зяблин. – Ростов-на-Дону.: Изд-во Южного федерального унта, 2010. – 175 с.

55. Черкасов, Д.Г. Топология фазовых диаграмм трех и четырехкомпонентных конденсированных систем с всаливанием – высаливанием: дис. ... дра хим. наук: 02.00.04 / Черкасов Дмитрий Геннадиевич. – Саратов, 2013.– 383 с.

56. Понтрягин, Л.С. Основы комбинаторной топологии / Л.С. Понтрягин – 4-е Изд-е. – М.: Эдиториал УРСС, 2004. – 136 с.

57. Курнаков, Н.С. Избранные труды: В 3-х томах / Н.С. Курнаков // – М.: АН СССР. – 1960. Т.1. – 596 с.

58. Курнаков Н.С. Избранные труды: В 3-х томах / Н.С. Курнаков // – М.: АН СССР. – 1960. Т.2. – 611 с.

59. Курнаков Н.С. Избранные труды: В 3-х томах / Н.С. Курнаков // – М.: АН СССР. 1960. Т.3. – 567 с.

60. Сечной, А.И. Моделирование стабильного фазового комплекса многокомпонентных солевых систем. Дис...канд. хим. наук. – Куйбышев, 1989. – 133 с. 61. Сечной, А.И. Дифференциация четырехкомпонентной взаимной системы из шести солей Na, K, Ca || Cl, MoO4 и схема описания химического взаимодействия / А.И. Сечной, И.К. Гаркушин, А.С. Трунин. // Журн. неорг. химии. – 1988. – Т. 33. – №. 3. – С. 752-755.

62. 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.

63. Краева, А.Г. О комбинаторной геометрии многокомпонентных систем / А.Г. Краева // Журн. геол. и геофиз. – 1970. – №7. – С. 121-123.

64. 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, 2013. – 112 с.

65. 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.

66. Воздвиженский, В. А. Прогноз двойных диаграмм состояния / В. А. Воздвиженский. – М.: Металлургия, 1975. – 224 с.

67. Белов, Н.А. Диаграммы состояния тройных и четверных систем: учебное пособие для вузов / Н.А. Белов. – М.: МИСИС, 2007. – 360 с.

68. Урусов, В.С. ЭВМ - моделирование структуры и свойств минералов / В.С. Урусов, Л.С. Дубровинский. – М.: Изд-во МГУ, 1989. – 200 с.

69. 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.

70. Lukas, H. Computational Thermodynamics: The Calphad Method / H. Lukas, G. Suzana. – Cambridge University Press, 2007. – 324 p.

71. Saunders, N. Calphad Calculation of Phase Diagrams: A Comprehensive Guide / N. Saunders, A.P. Miodownik. – Volume 1 Pergamon, 1998/2005. – 497 p.

72. Liu, Z.–K. Computational Thermodynamics of Materials / Z.–K. Liu, Y. Wang. – Cambridge University Press, UK, 2016. – 259 p.

73. 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.

74. Новоселова, А.В. Фазовые диаграммы, их построение и методы исследования / А.В. Новоселова. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1987. – 152 с.

75. Введение в физико-химический анализ: учеб. пособие / А.С. Трунин, Г.Е. Штер, А.С. Космынин. – Самар. гос. техн. ун-т. Самара, 1998. – 44 с. С.7

76. Уэндландт, У. Термические методы анализа – Thermal Methods of Analysis / У. Уэндландт. Пер. с англ. Под ред. В.А. Степанова и В.А. Берштейна. – М.: Мир, 1978. – 526 с.

77. Замалдинова, Г.И. Свойства s¹- элементов, простых веществ, галоганидов и их смесей: аналитическое описание, расчет и взаимосвязь / Г.И. Замалдинова, С.Н. Парфенова, А.И.Гаркушин, И.К. Гаркушин, В.В. Слепушкин. – Самара: Самар. гос. гехн. ун-т, 2012. – С. 22.

78. Егунов, В.П. Введение в термический анализ / В.П. Егунов – Самара: СамВен, 1997. – 216 с.

79. Петров, Д.А. Двойные и тройные системы / Д.А. Петров. – М.: Металлургия. – 1986. – 256 с.

80. Гаркушин, И.К. Поиск электролитов для химических источников тока на основе древа фаз (древ кристаллизации) солевых систем / И.К. Гаркушин, Г.Е. Егорцев, М.А. Истомова. – Электрохимическая энергетика, 2009. – Т.9, №2. – С. 95-109.

81. Трунин, А.С. Комплексная методология исследования многокомпонентныхсистем / Трунин А.С. – Самара: СамГТУ, 1997. – 308 с

82. Космынин, А.С. Проекционно-термографический метод исследования гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентных системах / А.С. Космынин, А.С. Трунин // Труды Самарской научной школы по физико-химическому анализу многокомпонентных солевых систем. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, – 2006. Т.9. – 184 с.

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

84. Аносов, В.Я. Основы физико-химического анализа / В.Я. Аносов,
М.И. Озерова, Ю.А. Фиалков. – М.: Наука, 1976. – 503 с.

85. Бугурмистова, Н.П. Комплексный термический анализ / Н.П. Бугурмистова, К.П. Прибылов, В.П. Савельев. – Казань: Изд-во КГУ, 1981. – 110 с.

86. Альмяшев, В.И. Термические методы анализа: учеб. пособие / В.И. Альмяшев, В.В. Гусаров. – СПбГЭТУ (ЛЭТИ): СПб., 1999. – 40 с.

87. Ковба, Л.М. Ренгенофазовый анализ / Л.М. Ковба, В.К. Трунов. – М.: Изд-во МГУ, 1976. – 321 с.

88. Ковба, Л.М. Ренгенография в неорганической химии / Л.М. Ковба. – М.: Изд-во МГУ, 1991. – 256 с.

89. Гаркушин И.К. Физико-химическое взаимодействие в системах из галогенидов, хроматов, молибдатов и вольфраматов лития, натрия и калия / И.К. Гаркушин, Е.О. Игнатьева, Е.М. Бехтерева, В.Г. Бамбуров. – Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2013. – 169 с.

90. Громаков С.Д. О некоторых закономерностях равновесных систем / С.Д. Громаков. – Казань: Изд-во КГУ, 1961. 602 с.

91. Воздвиженский В.М. Общие закономерности в строении диаграмм состояния металлических систем / В.М. Воздвиженский. – М.: Наука – 1973. С. 103–109.

92. Кондратюк, И.М. Анализ рядов систем Na, Me || Г (Me – K, Rb, Cs, Fr; Г – F, Cl, Br, I, At) / И.М. Кондратюк, И.К. Гаркушин, Г.И. Замалдинова и др. // В сб.: Хим. Науки – 2006. – Вып. 3. – Саратов: Изд-во «Научная книга». – 2006. – С. 75-78.

93. Гаркушин, А.И. Аналитическое описание характеристик низкоплавких составов ряда NaCl-MCl (M – K, Rb,Cs) и расчет характеристик эвтектики в системе NaCl-FrCl / А.И. Гаркушин, И.К. Гаркушин, Г.И. Замалдинова, С.Н. Парфенова // Изв. вузов. Химия и хим. Технология. – 2011. – Т.54. – Вып. 10. – С. 50-53.

94. Замалдинова, Г.И. Аналитическое описание температур и составов низкоплавких эвтектик в ряду LiF-MF (M – Na, K, Rb, Cs) и прогнозирование характеристик в системе LiF-FrF / Г.И. Замалдинова, И.К. Гаркушин, А.И. Гаркушин, С.Н. Парфенова // Журн. неорг. химии. – 2012. – Т. 57. – Вып. 6. – С. 961-965.

95. Гаркушин, А.И. Аналитическое описание удельной электрической проводимости расплавов МІ (M – Li, Na, K, Rb, Cs) и прогнозирование её для расплава FrI / А.И. Гаркушин, Е.Г. Данилушкина, И. К. Гаркушин, С.Н. Парфенова // Расплавы. – 2012. – Вып. 5. – С. 23-26.

96. Гаркушин И.К. Расчет эвтектики в двухкомпонентной системе LiBr-FrBr с учетом данных по ряду LiBr-MBr (M – Na, K, Rb,Cs) / И.К. Гаркушин, Г.И. Замалдинова, Р.Т. Мифтахов и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2004. – Т.47. – Вып. 9. – С.28-31.

97. Костов, И.К. Кристаллография / И.К. Костов. – М.: Мир. – 1965. – С. 236.

98. Урусов, В.С. Теория изоморфозной смесимости / В.С. Урусов. – М.: Наука, 1977. – С. 453.

99. Хачатурян, А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов / А.Г. Хачатурян. – М.: Наука, 1974. – С. 328.

100. Захаров, А.М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем / А.М. Захаров. – М.: Металлургия, 1990. – 240 с.

101. Козырева М.С. Физико-химический анализ системы Li,Na,K,Cs||F,Cl. Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Козырева Мария Сергеевна. – Самара: СамГТУ, 2018. – 185 с.

102. Минделькорн, Л. Нестехиометрические соединения / Л. Миндельконр. – М.: Химия, 1971. – С.608.

103. Егорцев, Г.Е.Трехкомпонентная взаимная система из фторидов и бромидов лития и натрия // Г.Е. Егорцев, И.К. Гаркушин, И.М. Кондратюк // Материалы VI Межд. конф. «Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики». – Саратов, 2005. – С. 512 – 515.

104. Фролов Е.И. Фазовые равновесия в пятикомпонентной системе LiF-LiBr-LiVO₃-Li₂MoO₄-Li₂SO₄. Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Фролов Евгений Игоревич. – Самара: СамГТУ, 2010. – 156 с.

105. Диаграммы плавкости солевых систем. Под ред. Посыпайко В.И., Алексеевой Е.А. Ч. III. – М.: Металлургия, 1977. – 204 с.

106. Губанова, Т.В. Фазовые равновесия в шестикомпонентной системе LillF, Cl, VO₃, SO₄, CrO₄, MoO₄ и элементах ее огранения. Дис. ... канд. хим. наук. – Самара: Самарский государственный технический университет, 2003. – 125 с.

107. Финогенов, А.А. Фазовые равновесия в трехкомпонентных солевых системах LiBr-Li₂CO₃-Li₂SO₄ и LiF-Li₂CO₃-Li₂SO₄ /A.A. Финогенов, Е.И. Фролов // Междун. молодеж. научн. конф. «XIV Королёвские чтения» – Самара: Издательство Самарского университета, 2017. Т.2. – С.153-154.

108. Нянковская, Р.Н. Необратимо-взаимная система из сульфатов и иодидов натрия и калия / Р.Н. Нянковская // Журн. неорг. химии. – 1956. Т.1. – Вып. 4. – С. 783-790.

109. Воскресенская, Н.К. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей / Н.К. Воскресенская, Н.Н. Евсеева, С.И. Беруль, И.П. Верещетина. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1961. – Т. І. – 845 с.

110. Фролов Е.И. Трехкомпонентная система LiF-LiBr-Li₂SO₄ / Е.И. Фролов, Т.В. Губанова, И.К. Гаркушин, О.Ю. Афанасьева // Известия ВУЗов, химия и химическая технология. – 2009. – Т. 52, №12. – С. 129-131.

111. Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные системы. Под. ред. Посыпайко В.И. и Алексеевой Е.А. – М.: Химия, 1977. – 328 с.

112. Мартынова Н.С. Оценка концентрационной области расположения тройной эвтектики в простых эвтектических системах по данным о бинарных эвтектиках и компонентов / Н.С. Мартынова, И.В. Василькова, М.П. Сусарев // Вестник ЛГУ. – 1965. – Т. 22, № 4. – С. 96-100.

113. Калинина И.П. Фазовые равновесия в двух- и трехкомпонентных системах с участием н-алканов и циклогексана. Автореф... дис. канд. хим. наук. – Самара: СамГТУ, 2004. – 2 с.

114. Мощенская Е.Ю. Программный комплекс для моделирования фазовых диаграмм «состав – температура» и «состав – ток» в физикохимическом анализе солевых и металлических систем. Свидетельство об официальной регистрации программы ЭВМ № 2006612377 от 05.09.2006.

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

116. Федотов, С.В. Интерфейсное программное обеспечение DSC Tool.: методическое указание / С.В. Федотов, Ю.В. Мощенский. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2004. – 23 с.

117. Берг, Л.Г. Введение в термографию. Изд. 2-е доп. / Л.Г. Берг. – М.: Наука, 1969. – 396 с.

118. База данных ТКВ. Термодинамические данные. [Электронный ресурс] // Институт теплофизики экстремальных состояний РАН объединенного института высоких температур РАН. Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова. URL: http://www.chem.msu.ru (Дата обращения 14.06.2017).

119. Быковская, А.С. Химические реактивы и высокочистые химические вещества: каталог / А.С. Быковская, Д.В. Светлов. – 4-е изд. перераб. – М.: Росхимреактив, 2005. – 576 с.

120. Термические константы веществ. Под. ред. В.П. Глушко. Вып. Х. Ч.1. – М.: ВИНИТИ, 1981. – 300 с.

121. Термические константы веществ. Под. ред. В.П. Глушко. Вып. Х. Ч.2. – М.: ВИНИТИ, 1981. – 441 с.

122. Сырова, В.И. Экспериментальное исследование трехкомпонентной системы LiF – LiBr – Li₂CO₃ / В.И. Сырова, Е.И. Фролов, И.К. Гаркушин // Материалы V-ой Междун. Бергмановской конф. – Махачкала: АЛЕФ, 2017. – С. 34-35.

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

124. Сырова, В.И. Нахождение методом ДТА эвтектических составов и их характеристик в трехкомпонентной системе NaF-NaBr-Na₂SO₄ / В.И. Сырова, Е.И.Фролов // Материалы VII Междун. научн. конф. «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии». – Иваново, 2015. – С. 69.

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

126. Сырова, В.И. Поиск нонвариантных составов в трехкомпонентной системе KF–KBr–K₂SO₄ / В.И. Сырова, Е.И. Фролов, И.К. Гаркушин // Первая Междун. молодеж. научн. конф., посвященная 65-летию основания Физикотехнологического института. – Екатеринбург, 2014. – С. 204-205.

127. Сырова, В.И. Экспериментальное исследование трехкомпонентной системы RbF–RbBr–Rb₂SO₄ / В.И. Сырова, Е.И. Фролов // XX Всероссийская конференция молодых учёных химиков. – Нижний новгород. Изд-во ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2017. – С. 450-451.

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

129. Михеев, В.И. Рентгенометрический определитель минералов / В.И. Михеев. – М.: Гос. научно-техн. изд-во литературы по геологии и охране недр, 1957. – 870 с.

130. Китайгородский, А.И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел / А.И. Китайгородский. – М.-Л.: Гостехиздат, 1952. – 589 с.

Гаолица I Пр.1. Результаты РФА%: D_1 (Na ₃ FSO ₄) – 41.2 %, NaBr – 58.8%					
Межплоскостное	Относительная интенсив-	Вещество			
расстояние	ность				
d, Å	I/I ₀ , % [129, 130]				
3,8087	8	D_1 (Na ₃ FSO ₄)			
3,4447	25	NaBr			
3,3005	4	D_1 (Na ₃ FSO ₄)			
2,9804	80	NaBr			
2,7153	10	D_1 (Na ₃ FSO ₄)			
2,4351	4	D_1 (Na ₃ FSO ₄)			
2,2752	6	D_1 (Na ₃ FSO ₄)			
2,1091	100	NaBr			
	8	D_1 (Na ₃ FSO ₄)			
1,9912	6	D_1 (Na ₃ FSO ₄)			
1,7989	30	NaBr			
1,7229	30	NaBr			
1,4918	10	NaBr			
1,3691	10	NaBr			
1,3346	2	D_1 (Na ₃ FSO ₄)			
1,2185	20	NaBr			
h					

Таблица 1 Пр.1. Результаты РФА%: D₁ (Na₃FSO₄) – 41.2 %, NaBr – 58.8%

Таблица 2 Пр.1. Результаты РФА%: LiF- 16.1%, LiBr - 70%, а₂-Li₂CO₃ - 13.9%

Межплоскостное	Относительная интенсив-	Вещество
расстояние	ность	
d, Å	I/I ₀ , % [130]	
3,1444	100	LiBr
3,0172	5	α_2 -Li ₂ CO ₃
2,9024	50	α_2 -Li ₂ CO ₃
2,8688	100	α_2 -Li ₂ CO ₃
2,8291	67	LiF
2,7269	75	LiBr
2,6651	25	α_2 -Li ₂ CO ₃
2,4097	88	α_2 -Li ₂ CO ₃
2,3067	67	LiF
2,141	3	α_2 -Li ₂ CO ₃
2,0038	100	LiF
1,9339	40	LiBr
1,827	3	α_2 -Li ₂ CO ₃
1,6511	100	LiBr
1,5806	20	LiBr
1,5184	5	α_2 -Li ₂ CO ₃
1,3917	3	α_2 -Li ₂ CO ₃
1,371	8	LiBr
1,2584	40	LiBr
1,2266	20	LiBr

Межплоскостное рас-	Относительная интенсив-	Вещество
стояние d Å	ность І/І. % [129 130]	Бещеетве
4.6523	40	Na ₂ SO ₄
3,8129	13	Na ₂ SO ₄
,	8	D_1 (Na ₃ FSO ₄)
3,4435	45	NaBr
3,3038	4	D_1 (Na ₃ FSO ₄)
3,1774	33	Na_2SO_4
2,9824	80	NaBr
2,7905	4	D_1 (Na ₃ FSO ₄)
2,7153	10	D_1 (Na ₃ FSO ₄)
2,6375	40	Na_2SO_4
2,3357	27	Na_2SO_4
2,1099	100	NaBr
1,9924	6	D_1 (Na ₃ FSO ₄)
1,7997	30	NaBr
1,7231	30	NaBr
1,4925	10	NaBr
1,4772	8	D_1 (Na ₃ FSO ₄)
1,3696	10	NaBr
1,3351	30	NaBr
	2	D_1 (Na ₃ FSO ₄)
1,2189	20	NaBr

Таблица 3 Пр.1. Результаты РФА%: NaF – 11.5%, NaBr – 52.00%, Na₂SO₄ – 36.5%.

Таблица 4 Пр.1. Результаты РФА%: NaF – 25.3%, NaBr – 61.00%, Na₂SO₄ – 13.6%.

		,
Межплоскостное	Относительная интенсивность	Вещество
расстояние d, Å	I/I ₀ , % [129, 130]	
3,8029	8	D_1 (Na ₃ FSO ₄)
3,4364	45	NaBr
3,2967	4	D_1 (Na ₃ FSO ₄)
2,9782	100	NaBr
2,7108	10	D_1 (Na ₃ FSO ₄)
2,5632	8	D_1 (Na ₃ FSO ₄)
2,4351	4	D_1 (Na ₃ FSO ₄)
2,3338	100	NaF
2,1081	100	NaBr
1,9908	6	D_1 (Na ₃ FSO ₄)
1,8826	6	D_1 (Na ₃ FSO ₄)
1,798	30	NaBr
1,7224	30	NaBr
1,4916	10	NaBr
1,369	10	NaBr
1,3345	13	NaF
1,2185	20	NaBr



Рисунок 1 – Термограмма кривой охлаждения эвтектического состава квазибинарной системы NaI–Na₃FSO₄



Рисунок 2 – Термограмма кривой охлаждения эвтектического состава трехкомпонентной системы NaI–NaF–Na₂SO₄



Рисунок 3 – Термограмма кривой охлаждения эвтектического состава трехкомпонентной системы KI–KF–K₂SO₄



Рисунок 4 – Термограмма кривой охлаждения эвтектического состава четырехкомпонентной системы NaF–NaBr–Na₂CO₃–Na₂SO₄