

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
ДАГЕСТАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Вердиева Заира Надинбеговна

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ С УЧАСТИЕМ ГАЛОГЕНИДОВ,
СУЛЬФАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

02.00.04 – Физическая химия

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук,

профессор Магомедбеков У.Г.

Махачкала – 2018

СОДЕРЖАНИЕ

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ.....	5
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.....	6
<u>ГЛАВА 1.</u> АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР.	12
1.1. Теплоаккумулирующие материалы на основе фазопереходных материалов.....	12
1.2. Разбиение диаграмм составов многокомпонентных систем на симплексы.....	15
1.3. Выявление химического взаимодействия во взаимных многокомпонентных системах.....	21
1.4. Методология исследования многокомпонентных систем	26
1.5. Проекционно-термографический метод исследования МКС.....	28
1.6. Расчётные методы исследования многокомпонентных систем.....	34
<u>ГЛАВА 2.</u> ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	36
2.1. Анализ элементов ограничения системы Li, Na, K, Ca, Ba // F.....	36
2.2. Моделирование древа фаз четырехкомпонентной системы Li, K, Ca, Ba // F.....	40
2.3. Моделирование древа фаз пятикомпонентной системы Li, Na, K, Ca, Ba // F.....	50
2.4. Определение параметров эвтектических составов двух- и трехкомпонентных систем, ограничивающих систему Li,Na,K,Ca,Ba//F расчётными методами.....	53
2.5. Моделирование систем с участием фторидов ЦМ и ЦЗМ и компонентов, обладающих высокими значениями теплот фазовых превращений.....	54
2.5.1. Моделирование температуры плавления и эвтектики в секущем сечении LiF – NaF – KCl четырехкомпонентной взаимной системы Li, Na, K // F, Cl.....	55
2.5.2. Моделирование температуры плавления и эвтектики в секущем сечении LiF – NaCl – Na ₃ FSO ₄ четырехкомпонентной взаимной	

системы Li, Na, K // F, Cl.....	57
2.5.3. Моделирование температуры плавления и эвтектики в трехкомпонентной системе LiF–Li ₂ SO ₄ –Li ₂ CO ₃	59
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМ.....	61
3.1. Экспериментальные методы исследования	61
3.1.1. Дифференциальный термический анализ.....	61
3.1.2. Дифференциальная сканирующая калориметрия.....	63
3.1.3. Рентгенофазовый анализ.....	63
3.1.4. Комплексный дифференциальный термический анализ.....	64
3.1.5. Визуально - политермический анализ.....	66
3.2. Система Li, K, Ca, Ba // F.....	66
3.3. Определение характеристик невариантных равновесий в системе Li, Na, K, Ca, Ba // F	73
3.4. Теплоаккумулирующие смеси на основе систем из галогенидов, сульфатов, карбонатов щелочных и щелочноземельных металлов.....	82
3.4.1. Квазидвойная система LiF – Na ₃ FSO ₄ трехкомпонентной взаимной системы Li, Na // F, SO ₄	82
3.4.2. Секущий треугольник LiF – NaF – KCl четырехкомпонентной взаимной системы Li, Na, K // F, Cl	84
3.4.3. Секущий треугольник (LiF) ₂ –(NaCl) ₂ –Na ₃ FSO ₄ четырехкомпонентной взаимной системы Li,Na//F,Cl,SO ₄	91
3.4.4. Система (LiF) ₂ – Li ₂ CO ₃ – Li ₂ SO ₄	94
3.5. Определение энтальпий плавления.....	98
ГЛАВА 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.....	105
4.1. Древо кристаллизации системы Li,K,Ca,Ba//F.....	105
4.2. Древо кристаллизации системы Li,Na,K,Ca,Ba//F.....	106
4.3. Алгоритм моделирования схем кристаллизации моно- и невариантных фазовых равновесий в МКС.....	107
4.4. Сравнительный анализ расчетных и экспериментальных исследований.....	113

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	118
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	120
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	137

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В работе приняты следующие обозначения и сокращения:

 e – двойная эвтектика;

 p – двойная перитектика;

Δ E – тройная эвтектика;

\blacktriangle P – тройная перитектика;

 D – дистектика, двойное соединение конгруэнтного плавления;

 – двойное соединение инконгруэнтного плавления;

E^{\square} – четырехкомпонентная эвтектика;

P^{\square} – четырехкомпонентная перитектика;

ФХА – физико-химический анализ

ДТА – дифференциальный термический анализ

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

РФА – рентгенофазовый анализ

ВИЭ – возобновляемые источники энергии

КРС – композиции с регламентируемыми свойствами

МКС – многокомпонентная система

КМИМС – комплексная методология исследования многокомпонентных систем

ДФ – древо фаз

ДК – древо кристаллизаций

ПТГМ – проекционно-термографический метод

ВПА – визуально-политермический анализ

Т.р. – твердые растворы

М – минимум твердых растворов

ЩМ – щелочные металлы

ЩЗМ – щелочноземельные металлы

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследований и степень ее разработанности темы.

Эвтектические смеси на основе многокомпонентных солевых систем нашли широкое применение в разных отраслях науки и техники, так как в общем случае являются многофункциональными материалами. Одним из важнейших применений является использование их в качестве высокотемпературных теплоаккумулирующих материалов. При этом к ним предъявляют ряд требований: малая токсичность, высокие значения теплот фазовых переходов, широкий спектр рабочих температур, легкодоступность, дешевизна. Этим требованиям отвечают эвтектические смеси на основе фторидов щелочных и щелочноземельных металлов. Именно они обладают большими значениями энтальпий плавления, и на базе этих ингредиентов перспективно разрабатывать энергоемкие эвтектические смеси, способные аккумулировать максимальное количество тепловой энергии. Однако системы только на основе фторидов ЩМ и ЩЗМ ограничивают спектр этих материалов в плане температурного диапазона, но его расширение, например, за счет введения хлоридов, как правило, приводит к уменьшению энергоемкости. Для разработки материалов, применяемых в широком температурном диапазоне, предложено использовать, в комплексе с галогенидами, ингредиенты, имеющие высокие теплоты полиморфных превращений. Например, сульфаты лития и натрия обладают рядом полиморфных переходов, которые позволяют ступенчато аккумулировать тепловую энергию. К тому же у сульфата лития энтальпия полиморфного перехода (25,5 кДж/моль) выше, чем энтальпия плавления (9,33 кДж/моль), это позволит аккумулировать тепловую энергию, как при фазовом переходе жидкость↔твердая фаза, так и в твердой фазе. Совместное использование галогенидов ЩМ и ЩЗМ с сульфатами лития и натрия позволит расширить спектр энергоемких материалов за счет увеличения компонентности и подбирать составы, имеющие высокие теплоты фазовых переходов, кристаллизующиеся в заданном температурном диапазоне.

Именно поэтому актуально изучение многокомпонентных систем с числом солей три и более, в том числе и взаимных.

Разработка энергоёмких композитов связана с анализом целого ряда физико-химических процессов, протекающих в твердой фазе или с участием твердой и жидкой фаз, и требует использования самых современных методов теоретического и экспериментального изучения многокомпонентных систем (МКС). В общем случае, такой подход позволит получать фазопереходные теплоаккумулирующие материалы с комплексом заданных характеристик.

Степень разработанности темы.

Обзор литературы показал, что в настоящее время наблюдается повышенный интерес к разработке энергоёмких теплоаккумулирующих материалов и их исследованием занимаются как в России, так и за её пределами. Солевые эвтектические смеси из неорганических веществ обладают относительно высокими значениями скрытой теплоты фазового перехода, и поэтому используются при проектировании устройств, предназначенных для аккумулирования тепла возобновляемых источников энергии. Из проведённого обзора публикаций и патентов следует, что разработка энергоёмких солевых композиций с требуемым температурным диапазоном является востребованной в научном и прикладном отношении.

Цель настоящей работы заключалась в исследовании фазового комплекса систем с участием фторидов, хлоридов, сульфатов, лития, натрия, калия, кальция и бария для поиска энергоёмких эвтектических составов.

Поставленная цель достигалась решением следующих задач:

1. Формирование многокомпонентной системы из фторидов, хлоридов, сульфатов ЩМ и ЩЗМ, что сопровождается:

- сбором и анализом данных по элементам ограничения;
- использованием расчетных методов для определения параметров эвтектических составов;
- созданием базы данных по исследованным системам.

2. Разбиением диаграммы составов и граневых элементов низшей размерности на единичные составляющие, формированием древ фаз и кристаллизации

3. Изучением фазовых равновесных состояний в системах, скомбинированных из фторидов, хлоридов, сульфатов ЩМ и ЩЗМ для возможного использования их в качестве энергоёмких композитов.

4. Экспериментальным определением энтальпии плавления эвтектических составов рекомендованных, в качестве основы теплоаккумулирующих материалов.

Научная новизна:

1. Проведено разбиение диаграмм составов систем Li,K,Ca,Ba//F и Li,Na,K,Ca,Ba//F на стабильные фазовые ячейки, сформированы древа фаз, кристаллизаций, подтверждена их правомерность.

2. Впервые получена информация по фазовым равновесным состояниям четырех- и пятикомпонентных систем: Li,K,Ca,Ba//F; Li,Na,K,Ca,Ba//F, а также систем Li,Na,Mg,Sr//F; $(LiF)_2-Na_3FSO_4$; $(LiF)_2-(NaF)_2-(KCl)_2$; $(LiF)_2-Li_2CO_3-Li_2SO_4$; $(LiF)_2-(NaCl)_2-Na_3FSO_4$.

3. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии определены величины энтальпий плавления 11 эвтектических смесей трехкомпонентных систем, входящих в элементы ограничения системы Li,Na,K,Ca,Ba//F, трехкомпонентной системы Li//F,CO₃,SO₄ и стабильных сечений четырехкомпонентных взаимных систем: Li,Na,K//F,Cl; Li,Na//F,Cl,SO₄.

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. Выявлены концентрации исходных ингредиентов, величины энтальпий плавления эвтектических составов в двух, трех-, четырех- и пятикомпонентной системах, сформированных из фторидов, хлоридов, сульфатов щелочных и щелочноземельных металлов.

2. Подтверждено, что использованные расчётные методы определения составов эвтектик согласуются с полученными экспериментальными данными и

могут быть рекомендованы для сокращения времени проведения экспериментальных исследований.

3. Разработанные низкоплавкие энергоемкие эвтектические составы могут быть рекомендованы к использованию в качестве теплоносителей, теплонакопителей в устройствах аккумулирующих тепловую энергию. Кроме того, при проведении соответствующих испытаний, они могут найти применение как электролиты химических источников тока, для электрохимического извлечения металлов из расплавов, как флюсы при электросварке цветных металлов и нанесении антикоррозийных покрытий.

4. Результаты исследований представляют интерес в качестве справочного материала.

Методология и методы исследований.

Исследования проводились с использованием общих алгоритмов комплексной методологии исследования многокомпонентных систем в сочетании с применением расчётных методов обработки результатов эксперимента. Источниками информации служили научные публикации, справочные материалы и монографии по теме проводимых исследований.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Впервые полученные результаты экспериментальных исследований по фазовым равновесным состояниям одной квазибинарной, двух квазитройных, одной трехкомпонентной, одной четырехкомпонентной и одной пятикомпонентной системах.

2. Результаты экспериментальных исследований по выявлению энтальпии плавления эвтектических составов трех- и четырехкомпонентных систем, сформированных из фторидов, хлоридов, сульфатов щелочных и щелочноземельных элементов.

3. Закономерности моделирования моно- и невариантных фазовых реакций в многокомпонентных системах, позволяющих прогнозировать принадлежность невариантного состава к соответствующей фазовой ячейке.

4. Рекомендованные к практическому использованию энергоемкие низкоплавкие эвтектические составы из фторидов, хлоридов и сульфатов щелочных и щелочноземельных металлов.

Достоверность результатов исследований подтверждается использованием широкого спектра методов физико-химического анализа: ДТА, ДСК синхронного термического анализа, РФА, проводимых на установке STA 449 F3 Phoenix, фирмы Netzsch и дифрактометре «Empyrean» с обеспечением воспроизводимости получаемых данных и непротиворечивости их общим положениям теории и практики физико-химического анализа.

Личный вклад автора. Планирование экспериментальных исследований, обработка теоретических положений и систематизацию результатов диссертационной работы автором сделаны самостоятельно. Направление, цель и задачи исследований сформированы совместно с научным руководителем.

Диссертантом получены следующие наиболее существенные научные результаты:

- проведено разбиение систем на фазовые ячейки;
- сформированы древа фаз и кристаллизаций;
- экспериментально изучены фазовые равновесные состояния в системах: Li, K, Ca, Ba//F ; $\text{Li, Na, K, Ca, Ba//F}$; $(\text{LiF})_2\text{--Na}_3\text{FSO}_4$; $(\text{LiF})_2\text{--}(\text{NaF})_2\text{--}(\text{KCl})_2$; $(\text{LiF})_2\text{--}(\text{NaCl})_2\text{--Na}_3\text{FSO}_4$; $\text{Li//F, CO}_3, \text{SO}_4$; Li, Na, Mg, Sr//F ;
- проведены исследования по определению энтальпий плавления эвтектических составов двух-, трех-, четырех- и пятикомпонентных систем.

Апробация работы. Материалы работы докладывались на научных конференциях и совещаниях: Российская научная конференция «Современные проблемы химии и материаловедения» (Махачкала, 2008); IV Международной конференция «Фундаментальные и прикладные проблемы получения новых материалов: исследования, инновации и технологии» (Астрахань, 2010); IX Международном Курнаковском совещании по физико-химическому анализу (Пермь, 2010); Международной конференции «Фазовые переходы, критические и нелинейные явления в конденсированных средах» (Махачкала, 2010); IV школа

молодых ученых им. Э.Э. Шпильрайна «Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов» (Махачкала, 2011); XIV конференции молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: «Перспективные методы синтеза веществ и материалов» (Москва. МГУ, 2015); Региональная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы химической науки и образования» (Махачкала, 2016). III, IV, V Международных конференциях «Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы». (Махачкала, 2010, 2015, 2017, 2018). Международной научно-практической конференции и школе молодых ученых «Химия, химические технологии и экология: наука, производство, образование». (Махачкала, 2018).

Публикации. Основное содержание диссертационной работы опубликовано в 21 печатных работах, включая 5 статей в изданиях из перечня ВАК, 4 патента РФ, и 12 в трудах, тезисах докладов научных конференций.

Объем и структура работы. Диссертация изложена на 136 страницах машинописного текста, включая 15 таблиц, 66 рисунков. Состоит из введения, четырех глав, списка литературы из 144 наименований и приложения.

ГЛАВА 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

1.1. Теплоаккумулирующие материалы на основе фазопереходных материалов

Неравномерное получение и потребление тепловой энергии требует сглаживания пиковых нагрузок, что является важной задачей при энергосбережении и экономии топливных и иных ресурсов. Например, использование солнечной энергии в народном хозяйстве сопряжено с рядом проблем. В первую очередь это связано с необходимостью ее аккумулирования, так чтобы запасённую тепловую энергию можно было использовать в период отсутствия солнечной радиации. В этой связи при создании установок на базе ВИЭ, возникает необходимость аккумулирования тепловой энергии, в период интенсивного солнечного излучения, с целью обеспечения непрерывной подачи вырабатываемой ими тепловой энергии потребителю.

Для накопления тепловой энергии, в существующих настоящее время гелиоустановках, предназначенных для горячего водоснабжения и отопления жилых помещений, используют баки аккумуляторы (термосы). В качестве теплонакопителя и теплоносителя в них используют воду [1, 2]. Однако, в таких устройствах используется только теплоемкостный эффект воды. Баки аккумуляторы, где теплонакопителем является вода, занимают большие объёмы, создают неудобства при их эксплуатации.

Известно, что наибольшее количество тепла поглощается или выделяется при фазовых переходах твердое тело \leftrightarrow жидкость, поэтому, для этих целей, целесообразнее использовать скрытую теплоту фазового перехода различных композиционных материалов. Использование фазопереходных материалов на основе неорганических солевых систем позволит значительно уменьшить объемы тепловых аккумуляторов.

В теплоаккумулирующих установках с фазопереходным материалом можно использовать и теплоемкостный эффект теплонакопителя и энергию фазового перехода. Это способствует увеличению плотности аккумулируемой

энергии и постоянству температурной зарядки, зависящей от температуры кристаллизации теплонакопительного материала.

Для аккумуляирования низкопотенциального тепла наиболее подходящими считаются кристаллогидраты. Это объясняется тем, что в их состав входит вода с хорошим теплоемкостным эффектом и у кристаллогидратов высокие значения удельных энтальпий плавления, претерпевают фазовый переход в большинстве случаев до 100 °С.

К теплоаккумулирующим материалам на основе кристаллогидратов предъявляют ряд требований: большие величины энтальпий плавления; небольшое переохлаждение; стабильность при большом количестве фазовых переходов, доступность, дешевизна и безвредность. В качестве рабочих тел тепловых аккумуляторов, для аккумуляирования низкопотенциального тепла, могут быть использованы и смеси кристаллогидратов, эвтектические водные растворы солей [3 – 8].

Для аккумуляирования средне- и высокотемпературной тепловой энергии в качестве теплонакопителей тепловых аккумуляторов предлагают использовать солевые эвтектические смеси, так как максимальное количество теплоты поглощается (выделяется) при фазовых переходах [9-12].

Приоритетными в этом направлении являются исследования, посвящённые разработке композиций как можно с большими значениями скрытой теплоты фазового перехода твердое тело ↔ жидкость, твердое тело ↔ твердое тело (полиморфные переходы).

Из проведённых нами исследований, следует, что эвтектические смеси, расположенные на секущих элементах солевых взаимных систем, обладают такими значениями энтальпий плавления. Это объясняется, тем, что вершинами любого стабильного сечения (стабильные диагонали тройных взаимных систем с перевальными эвтектическими точками, секущий треугольник четверной взаимной систем и т.д.) служат продукты реакций взаимного обмена, с наибольшими значениями энтальпий образования и в состав таких секущих сечений входят все ионы образующие систему [13].

Исследование диаграмм фазовых равновесий таких систем позволит расширить области применения эвтектических составов.

Основным методом исследования многокомпонентных систем является физико-химический анализ.

Большой вклад в развитие физико-химического анализа внесли отечественные ученые Г.Г. Уразов [14], В.П. Радищев [15], Л.Г. Берг [16, 17], Д.А. Петров [18, 19], А.Г. Бергман [20], Ю.К. Делимарский [21, 22], А.Н. Барабошкин [23], В.И. Посыпайко [24], В.М. Скориков [25], К.К. Ильин [26], Д.Г. Черкасов [27], Т.Г. Лупейко [28-30], В.Н. Данилин [31], А.С. Трунин [32, 33], А.С. Космынин [34-37], И.К. Гаркушин [38-43], В.П. Егунов [44], В.И. Луцык [45], С.А. Мазунин [46] и многие другие отечественные и зарубежные ученые.

Для облегчения трудоёмкого процесса экспериментального исследования МКС, поиску закономерностей строения диаграмм состояний уделяется большое внимание. Параметрами, позволяющими рассчитывать диаграммы состояния двух- и более компонентных систем могут служить ионные радиусы, межплоскостные расстояния кристаллических решеток, составы и температуры кристаллизаций двухкомпонентных эвтектик и многие другие термодинамические константы индивидуальных соединений и эвтектических смесей низшей мерности [47–49].

На основании проведенного обзора сделан вывод о том, что теплоаккумулирующие материалы с участием фторида лития, как наиболее энергоёмкого компонента, перспективны для создания многокомпонентных теплоаккумулирующих материалов, вплоть до 5 компонентных. Хотя ряд таких систем уже изучены и перечислены ниже в разделе 2.1 и в литературе, но необходимы дальнейшие исследования для выявления перспективных композиций.

1.2. Разбиение диаграмм составов многокомпонентных систем на симплексы

Триангуляции системы является начальным этапом исследования любой многокомпонентной системы, так как правильное разбиение исследуемого объекта предотвращает возможность протекания обменных химических реакций.

Увеличение компонентности систем сопряжено с появлением новых соединений, которые способствуют усложнению процесса симплециального разбиения. Это связано с тем, что вновь образовавшиеся соединения способствуют формированию новых фазовых ячеек, что способствовало развитию существующих и разработке новых методов триангуляции систем с использованием элементов теории многомерной геометрии [24,25, 47].

Несмотря на разнообразие методов разбиения диаграмм составов многокомпонентных систем, к наиболее применяемым методам, для разбиения трехкомпонентных взаимных систем, при отсутствии термодинамических данных о двойных, смешанных и более сложных соединениях, можно отнести, метод разбиения систем в фазовом аспекте [50].

Для разбиения систем методом, предложенным в [50] необходимо проводить следующие операции:

1. РФА выявляют фазовый состав расплава с равномассовым содержанием компонентов, образующих систему.
2. По результатам анализа п. 1 определяют совокупность соединений, образующих исследуемый симплекс.
3. По координатам ингредиентов выявляют концентрационную область симплекса.
4. Выявленный в п.3 симплекс исключается из координатного комплекса системы.
5. Выявляются вершины диаграммы составов смежных с исключенным симплексом из координатного комплекса системы.

6. Исследуются равномассовые составы расплава из компонентов вершин полиэдров в п.5.

Операции 1 – 6 являются этапами данного алгоритма и повторяются до тех пор, пока фазовый состав закристаллизованного сплава не будет отвечать совокупности исходных ингредиентов, составляющих этот сплав.

Шаг алгоритма считается завершённым, если фазовый состав закристаллизованного расплава соответствует в совокупности исходным ингредиентам выявляемого симплекса.

Следует, отметить, что метод имеет ограничения. Это связано с тем, что в четырехкомпонентных, четырёхкомпонентных взаимных и в пятикомпонентных системах наличие двойных и более сложных соединений приводит к образованию внутренних секущих, не отражающиеся на развертках их граневых элементов, как правило, они и способствуют формированию циклической формы древа фаз.

Для симплицимального разбиения систем с соединениями, в последние годы, в ряде работ [51 - 56], использован метод, предложенный в [57].

Входными данными для реализации данного алгоритма, является информация о разбиении трехкомпонентных систем, направленность сдвига химического равновесия в трехкомпонентных взаимных системах и наличие (отсутствие) внутренних секущих в четырехкомпонентных взаимных системах.

В качестве примера для реализации данного алгоритма выбрана четырехкомпонентная взаимная система $A, B // X, Y, Z$, с одним двойным соединением конгруэнтного плавления на боковой стороне (рисунки 1.1, 1.2).

Опираясь на данные о симплицимальном разбиении трех- и трехкомпонентных взаимных систем, строят произвольную матрицу смежности вершин исследуемой системы (таблица 1.1).

В первую строку и столбец матрицы, в одинаковой последовательности размещают индивидуальные системы и соединения. Наличие связи между ингредиентами (призмы составов системы) обозначают «1», отсутствие – «0».

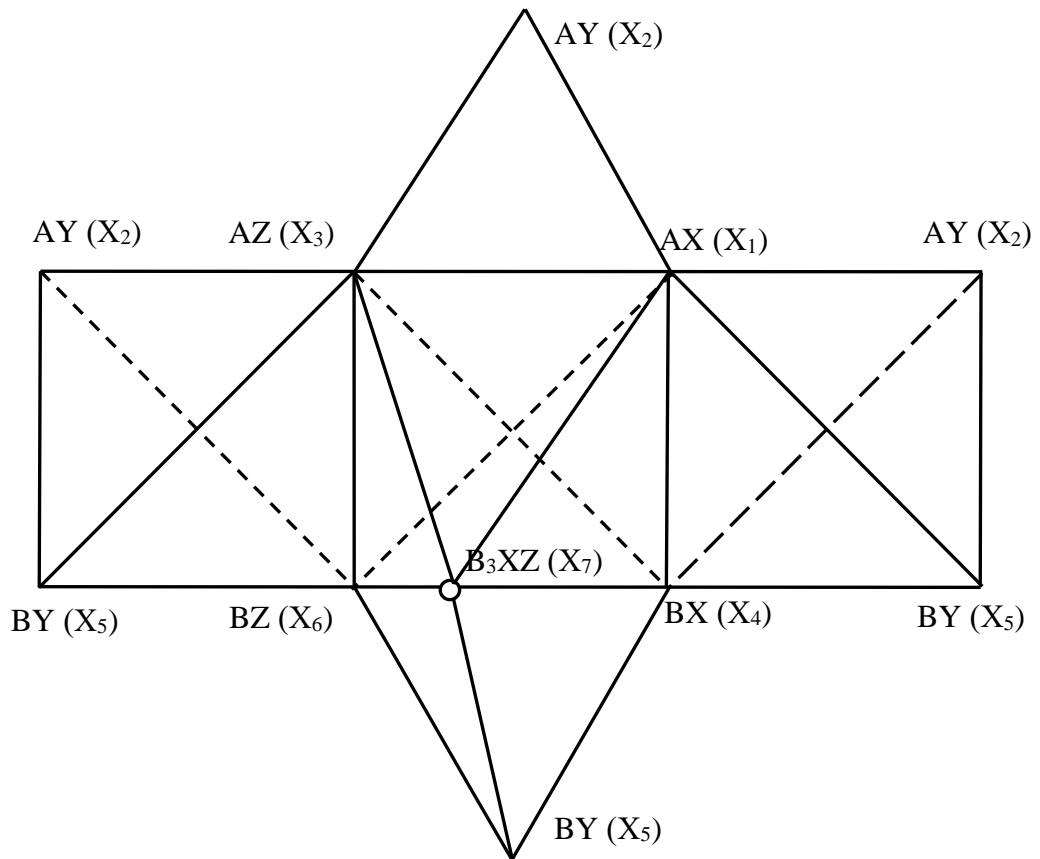


Рисунок 1.1. Развертка граневых элементов четырехкомпонентной взаимной системы $A, B // X, Y, Z$

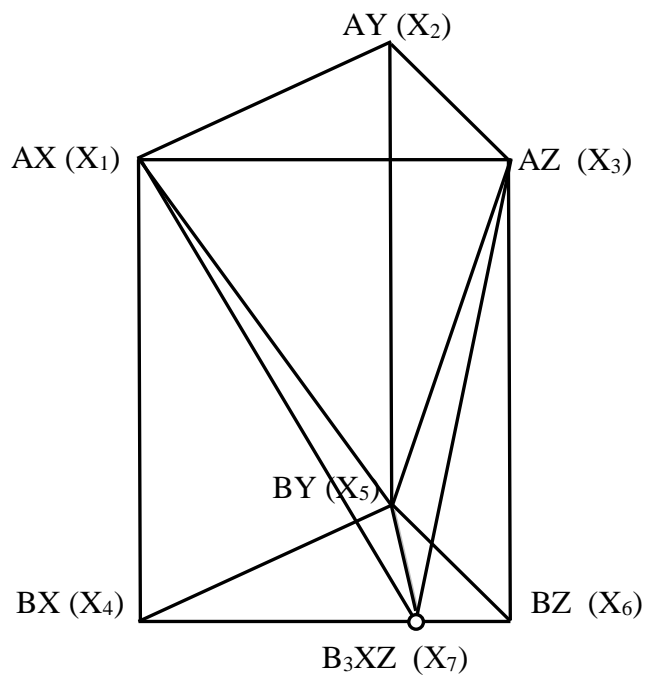


Рисунок 1.2. Призма составов системы $A, B // X, Y, Z$.

На базе рациональной матрицы смежности вершин составляется логического уравнения:

$$(X_2 + X_4X_6X_1) \cdot (X_4 + X_6X_3) \cdot (X_6 + X_1)$$

Логическое уравнение решается, используя законы булевой алгебры с учетом закона поглощения [58]. В результате решения логического уравнения получают набор графов метастабильного комплекса системы $A, B // X, Y, Z$:

1. $X_1X_2X_4$; 2. $X_2X_3X_6$; 3. $X_2X_4X_6$; 4. $X_4X_6X_7$. Далее проводится операция логического вычитания, т.е. выписываются все недостающие вершины полного графа и получают набор графов стабильного комплекса, соответствующих стабильным ячейкам, которые делится остов составов исследуемой системы:

$$1. X_1X_2X_4; - 1. X_3X_5X_6X_7 - 1. AZ - BY - BZ - B_3XY$$

$$2. X_2X_3X_6; - 2. X_1X_4X_5X_7 - 2. AX - BX - BY - B_3XY$$

$$3. X_2X_4X_6; - 3. X_1X_3X_5X_7 - 3. AY - AZ - BY - B_3XY$$

$$4. X_4X_6X_7 - 4. X_1X_2X_3X_5 - 4. AX - AY - AZ - BY.$$

Таким образом, диаграмма составов системы $A, B // X, Y, Z$, тремя секущими треугольниками: $X_1X_3X_5$; $X_1X_5X_7$; $X_3X_5X_7$ делится на четыре тетраэдра, из которых только один тетраэдр состоит из индивидуальных ингредиентов ($AX - AY - AZ - BY$), в состав всех остальных тетраэдров входит двойное соединение B_3XY .

Из полученного набора ячеек системы формируют фазовое древо (рисунок 1.3).

Фазовое древо системы $A, B // X, Y, Z$ имеет разветвленную структуру, это объясняется тем, что одна из трехкомпонентных систем ограничения $A, B // X, Z$ ограничения адиагонального типа разбиения (рисунок 1.1).

Для разбиения четырехкомпонентных взаимных систем разработан алгоритм и предложена программа ее реализации [59, 60]. В этом методе объединены четырехкомпонентные взаимные системы с основными типами химического взаимодействия способствующие формированию четырёх групп морфологических типов древ фаз:

В первую группу входят взаимные системы с линейными типами древ фаз и твердыми растворами;

Во вторую объединены системы без твердых растворов с линейной формой древ фаз;

В третью группу входят системы, в которых образуются соединения, способствующие образованию разветвленных форм древ фаз;

В четвертую группу объединены системы с соединениями, способствующими формированию циклических форм древ фаз. Метод апробирован на исследованных ранее четверных взаимных системах [33].

Процесс разбиения многокомпонентной системы завершается построением древа фаз, где показана взаимосвязь всех элементов стабильного комплекса исследуемой системы, между, которыми не должно быть химического взаимодействия (рисунок 1.3).

Правомерность фазового древа подтверждают, при наличии данных о соединениях термодинамически, при их отсутствии рентгенофазовым анализом.

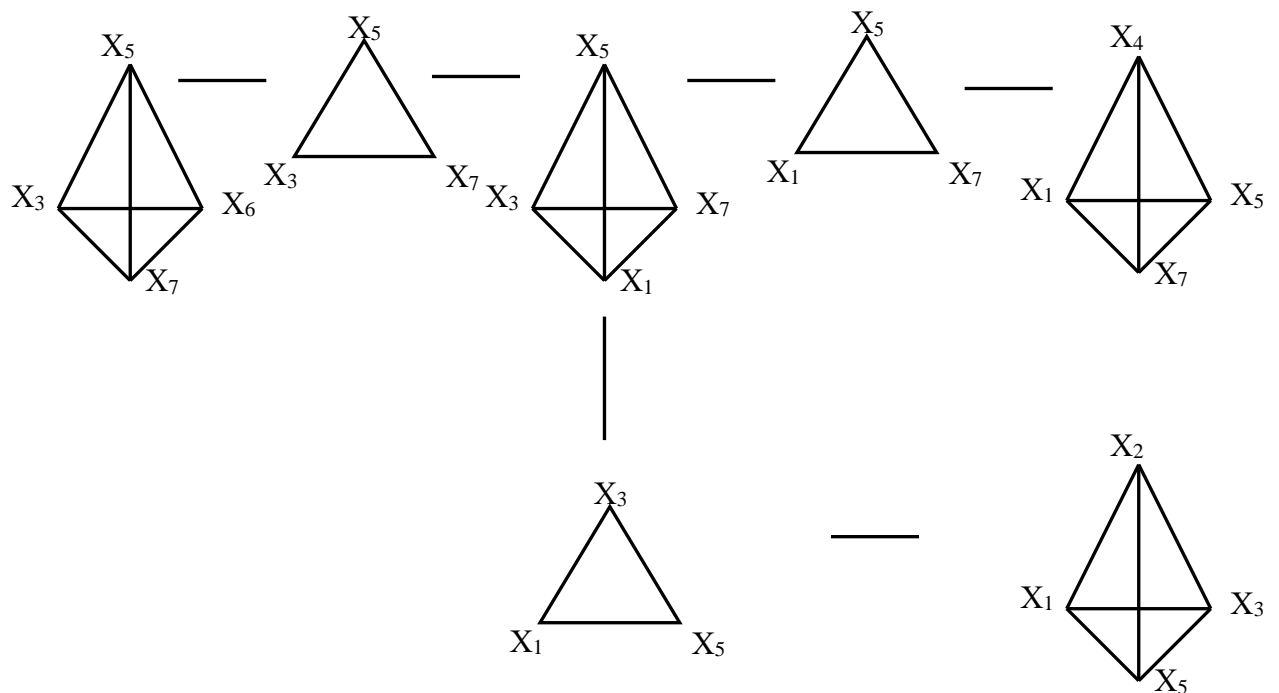


Рисунок 1.3. Модель древа фаз четырехкомпонентной взаимной системы А, В // X, Y, Z.

1.3. Выявление химического взаимодействия во взаимных многокомпонентных системах

Следующим этапом исследований, после проведения процедуры разбиения диаграммы составов и формирования фазового дерева, является выявление химического взаимодействия во взаимных системах.

Взаимные системы начинаются с трехкомпонентных, диаграмму составов, которых изображают квадратом (рисунок 1.4). Квадрат составов трехкомпонентной взаимной системы диагональю (сплошной линией) делят на два треугольника, т.е. на две трехкомпонентные системы. Деление диаграммы составов трехкомпонентной взаимной системы на две трехкомпонентные системы (симплексы) производят согласно направлению реакции взаимного обмена. Эту диагональ называют стабильной, на ее вершинах расположены продукты реакции взаимного обмена, вторую диагональ на вершинах, которого расположены реагенты обменной реакции, называют метастабильной и обозначают пунктирной линией (рисунок 1.4).

Согласно правилу фаз Гиббса, взаимные системы являются тройными, исходя из того, что в их состав входят три независимых компонента, т.е. здесь в равновесном состоянии в присутствии жидкой и газообразной фаз присутствуют только три твердые фазы.

Если в системе не образуются двойные, тройные, гетеросоединения, твердые растворы или непрерывные ряды твердых растворов между двумя или всеми тремя компонентами, диаграмма составов трехкомпонентной взаимной системы делится на два фазовых треугольника, при этом, каждый конденсированный расплав, в фазовых треугольниках, должен состояться из трех ингредиентов.

В ряде случаев, при кристаллизации расплавов, происходит смещение химического равновесия в ту или иную сторону. Это привело к созданию классификации взаимных систем на обратимо-взаимные, необратимо-взаимные и сингулярные необратимо-взаимные системы (рисунок 1.4) [25, 61, 62].

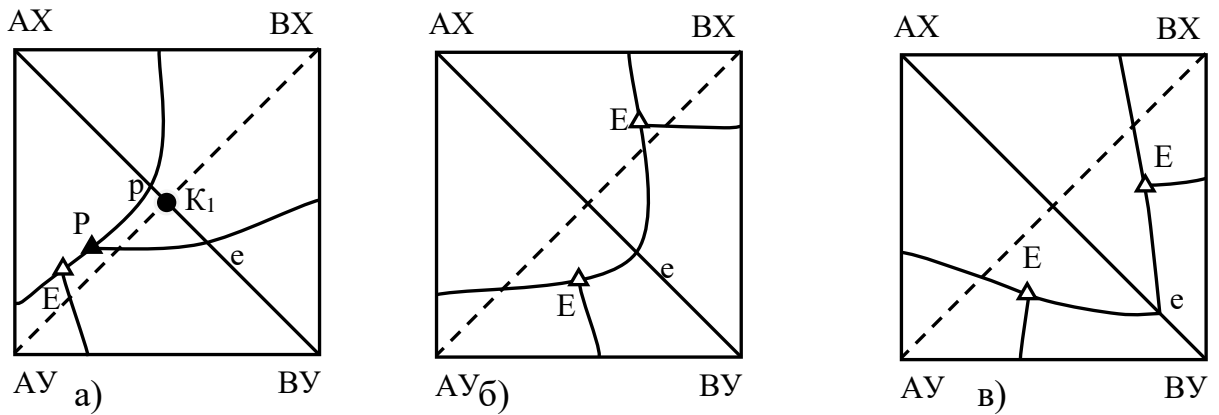
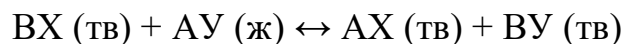


Рисунок 1.4. Классификация тройных взаимных систем: а) обратимо-взаимная; б) необратимо-взаимная; в) сингулярная необратимо-взаимная.

Если на диагональной линии обратимо-взаимной системы, заключенной между линиями моновариантного равновесия (фигуративная точка K_1 , рисунок 1.4а), исследовать состав, то на кривой плавкости этого состава вначале выделяются кристаллы ВХ, в поле кристаллизации которого расположен исследуемый образец. Если изначально из расплава и выделяются кристаллы ВХ, то в процессе остывания расплава до температуры перитектики, вследствие обратной реакции, начинается и заканчивается реакция между кристаллами ВХ и имеющимися в расплаве компонентом АУ по уравнению:



Учитывая, что исследуемый образец расположен на диагональном сечении АХ-ВУ и взаимодействуют между собой и находятся в эквивалентных соотношениях, реакция протекает до полного исчезновения реагентов, и в застывшем сплаве будут присутствовать АХ и ВУ. Эта реакция протекает при постоянной перитектической температуре, следует отметить, что здесь присутствуют три кристаллические фазы, исчезающие кристаллы ВХ и увеличивающиеся кристаллы АХ и ВУ.

В обратимо-взаимных системах может образоваться и эвтектика, и перитектика.

Необратимо-взаимным системам, как правило, характерны эвтектические составы. Это связано с образованием на стабильной диагонали перевальной

эвтектической точки и из расплава смеси солей стабильной диагонали не выделяются реагенты обменной реакции, хотя они и в малых количествах могут присутствовать в расплавах солей (рисунок 1. 4б).

В сингулярных необратимо-взаимных системах в расплавах реагенты обменной химической реакции практически отсутствуют. Здесь два условно независимых фазовых треугольника. Это отражают и линии моновариантного равновесия, в отличие от моновариантных кривых плавно исходящих из перевальной точки необратимо-взаимных систем, здесь наблюдается их преломление (рисунок 1. 4в).

Классификация тройных взаимных систем, приведенная в [20, 63, 64] произведена, в зависимости от величин термохимических эффектов обменных химических реакций и имеет ряд условностей:

1. Отсутствие параллелизма в изменении термодинамических констант с повышением температуры (теплоемкость в твердом и жидком состоянии, величины энтальпий фазовых переходов полиморфных превращений);
2. Образование твердых растворов;
3. Образование бинарных и более сложных соединений в расплавах, которые не всегда выделяются в виде твердых фаз;
4. Отсутствие термодинамических констант по промежуточным соединениям.

Не смотря на эти условности, если термохимический эффект обменной реакции от 0 до 2 Ккал/экв, систему относят к обратимо-взаимным. В обратимо-взаимных системах продукты обмена выделяются на обеих диагоналях и диагонали не имеют характер двухкомпонентных систем.

К необратимо-взаимным относятся системы с величиной термохимического эффекта обменной реакции от 2 до 10 Ккал/экв. В необратимо-взаимных системах стабильная диагональ имеет характер бинарной системы с перевальной эвтектической точкой.

Если термический эффект реакции выше 10 Ккал/экв, то система относится к сингулярным необратимо-взаимным системам.

Отправной точкой для описания химического взаимодействия в многокомпонентных взаимных системах является разбиение системы и формирование древ фаз и кристаллизаций. Так, как формирование древа кристаллизаций практически является подтверждением направления химического взаимодействия.

В практику физико-химического анализа В.П. Радищевым [15] введен конверсионный метод [24, 58], а также термины точка конверсии и фигуры конверсии. Сущность конверсионного метода заключается в выявлении стехиометрических реакций характерных для точек и фигур конверсий взаимных систем. В трехкомпонентных взаимных системах экспериментально исследуют точку полной конверсии, в четырехкомпонентных взаимных системах - фигуративные точки, расположенные на линии конверсии. Следует отметить, что во взаимных системах с появлением бинарных соединений, резко увеличиваются число пересечений элементов стабильного и метастабильного комплексов, и всем этим пересечениям соответствуют стехиометрические обменные реакции. Отсутствие термодинамических констант по вновь образовавшимся бинарным соединениям, не позволяет определить направленность химической реакции в термодинамическом аспекте. Что касается четырехкомпонентных взаимных систем с соединениями, наличие даже одного бинарного соединений, может привести к образованию внутреннего сечения, отображающий полный ионный состав исследуемой системы, при этом, это сечение не отражается на развертке граневых элементов. Стехиометрические реакции, соответствующие четырехкомпонентной взаимной системе без соединений, выводятся сложением реакций характерных для точек конверсий трехкомпонентных взаимных систем ограничения. При наличии соединения, способствующего образованию внутреннего сечения отображающий полный ионный состав четырёхкомпонентной взаимной системы, выявлять обменные реакции характерные для линии конверсии практически невозможно.

Алгоритм описания химизма во взаимных системах с комплексообразованием, позволяет выявлять уравнения химических реакций,

соответствующие практически для любой фигуративной точки трехкомпонентной взаимной системы [32].

В трехкомпонентной взаимной системе без соединений присутствует одна точка полной конверсии, в которой протекает обменная реакция, а появление соединений увеличивает число конверсионных точек, и каждому пересечению элементов метастабильного и стабильного комплексов, т.е. каждой точке конверсии, соответствует обменная реакция. Алгоритм, предложенный в работе [32], позволяет выявлять все эти реакции, однако процедура весьма трудоемка. Для реализации этого метода, необходима информация по составам исходных солей, соединений, разбиение системы, матрица составов, матрица индексов фаз, реакционно способные ассоциации, определитель пересечений элементов стабильного и метастабильного комплексов и т.д. Метод применим только к трехкомпонентным взаимным системам.

В работе [65], предложен алгоритм описания химизма в многокомпонентных взаимных солевых системах с развитым комплексообразованием. Метод применим к взаимным системам любой мерности. Входными данными здесь являются матрица смежности вершин исследуемой системы и «матрица ионных индексов», предложенная самими авторами. Метод позволяет выявлять уравнения химических реакций характерных только для точек, линий и фигур конверсий.

В [66] предложен алгоритм описания химического взаимодействия в многокомпонентных взаимных системах. Метод применим и к четырехкомпонентным взаимным системам, операции аналогичны, алгоритму, предложенному в [32].

Методы, предложенные в [32,58,65,66], хотя позволяют выявлять обменные химические процессы, соответствующие взаимным системам, имеют ряд ограничений.

Наиболее полную картину химического взаимодействия во взаимных системах с двойными или смешанными соединениями позволяют выявлять методы, предложенные в [61, 62, 67 - 70]

1.4. Методология исследования многокомпонентных систем

Исследование многокомпонентной системы является многоэтапным процессом. Экспериментальному выявлению параметров невариантных и моновариантных равновесий предшествует ряд этапов: выбор объекта исследований; обзор по состоянию изученности элементов низшей размерности системы, нанесение данных на модель системы; разбиение диаграммы составов на единичные составляющие, формирование древ фаз и кристаллизаций, планирование и проведение экспериментальных исследований. Для оптимизации трудоемкого процесса исследования МКС, в последние годы пользуются алгоритмами комплексной методологии исследования многокомпонентных систем [32].

Алгоритм состоит из трех информационных уровней: «Нулевой информационный уровень»; «Первый информационный уровень»; «Второй информационный уровень» (таблица 1.3).

На нулевом информационном уровне формируется база данных, определяют направленность реакций взаимного обмена и образования соединений, и завершается нанесением выявленной информации на плоские комплексные развертки систем.

Первый информационный уровень – разбиение системы на единичные составляющие (симплексы), формирование древа фаз и древа кристаллизаций, описание химического взаимодействия в системе.

Второй информационный уровень – планирование и проведение эксперимента по выявлению характеристик невариантных составов. Здесь с целью оптимизации экспериментальных исследований, предлагают использовать и расчетные, расчетно-экспериментальные методы исследования.

В данной работе исследования проведены согласно общим алгоритмам комплексной методологии (таблица 1.3).

Общий алгоритм комплексной методологии исследования

МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ

Этапы	Содержание этапа
1	2
Нулевой информационный уровень	
0.1.	Формирование физико-химической системы и ее моделирование из объекта исследований
1	2
0.1.1.	Выявление катионно-анионного состава объекта
0.1.2.	Определение компонентов, классификация системы и ее моделирование
0.1.3.	Определение составляющих системы
0.2.	Обзор литературы
0.2.1.	Состояние изученности системы и элементов низшей размерности
0.2.2.	Критический анализ данных литературы
0.3.	Кодирование информации по системе и ее низшей размерности
0.3.1.	Формирование банка данных по системе и ее элементам низшей размерности
0.3.2.	Введение данных на модель системы
0.3.3.	Нанесение данных на плоские комплексные чертежи разверток граневых элементов системы
Первый информационный уровень	
1.1.	Дифференциация системы на фазовые единичные блоки (ФЕБы)
1.1.1.	Получение недостающих данных по двойным системам (состав соединения, их энтальпии образования и другие характеристики)
1.1.2.	Теоретическое выявление ФЕБов
1.1.2.1.	Априорное выявление стабильного текущего комплекса системы
1.1.2.2.	Экспериментальное подтверждение теоретически выявленной дифференциации

В практике физико-химического анализа при выявлении единичных составляющих диаграммы составов системы используются термины: клетка, ячейка, симплекс, тетраэдр, политоп, а процесс их разбиения на единичные составляющие – триангуляция, симплециальное разбиение, тетраэдрация и т.д. [71 - 74].

В общем алгоритме комплексной методологии исследования многокомпонентных систем, в качестве единичной составляющей системы предлагается принять обобщенное понятие - фазовый единичный блок (ФЕБ).

ФЕБ – концентрационная область системы, отличающаяся только ей присущей совокупностью совместно кристаллизующихся фаз при отсутствии жидкости. Иными словами, ФЕБы – это концентрационные области системы, конечными продуктами, кристаллизации любого состава которых являются фазы, однозначные индивидуальным веществам, образующим блок или твердым растворам на их основе [32]. А также в качестве разбиения использован термин дифференциация.

1.5. Проекционно-термографический метод исследования МКС

Одним из основных методов исследования поверхности ликвидуса систем до 80 г XX в. служил визуально-политермический метод (ВПМ) [75, 76]. В 80 г XIX в. Самарской школой физико-химического анализа, был разработан проекционно-термографическим методом исследования гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентных системах (ПТГМ) [35, 37]. Это привело к резкому увеличению числа исследованных многокомпонентных систем. ПТГМ успешно пользуются и в настоящее время. По сравнению с остальными методами исследования, ПТГМ многократно снижает трудозатраты необходимые для проведения эксперимента в 300 и более раз.

Для исследования системы ПТГМ, дифференциальным термическим методом физико-химического анализа исследуются серия составов, расположенных на одномерных политермических сечениях. Каждое исследуемое

сечение рассматривается как отдельная система. При этом политермические разрезы, сечения выбираются не произвольно, а в соответствии с общими правилами [35, 37]:

1. Политермическое сечение должно быть параллельно одному из элементов ограничения системы и не должно пересекать полюса кристаллизаций исходных компонентов и их соединений.

2. Политермическое сечение мерностью больше единицы должно лежать в объеме кристаллизации одного из компонентов системы.

3. Политермическое сечение должно пересекать все симплексные элементы системы, выявленные предварительным топологическим анализом.

В работах [32, 34], даны определения нон- и моновариантным разрезам, которыми пользуются при планировании и проведении исследований проекционно-термографическим методом:

«Нонвариантный разрез» - носитель нонвариантной точки – 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.

Простую эвтектическую трехкомпонентную систему ABC проекционно-термографическим методом можно исследовать двумя вариантами (рисунок 1.5).

1. Первоначально согласно общим правилам ПТГМ выбирается разрез MN в поле кристаллизации компонента A (рисунок 1.5).

Исследованием ДТА разреза MN выявляют точку, a , являющаяся центральной проекцией трехкомпонентной эвтектики E^A и разрез проведенный из полюса компонента A , через точку a , является нонвариантным разрезом. Диаграмма состояния разреза MN характеризуется плавной кривой первичной кристаллизации и пересечением ветвей вторичной кристаллизации в точке a ,

показывающей постоянное соотношение компонентов A и C в трехкомпонентной эвтектике E^Δ (рисунок 1.6).

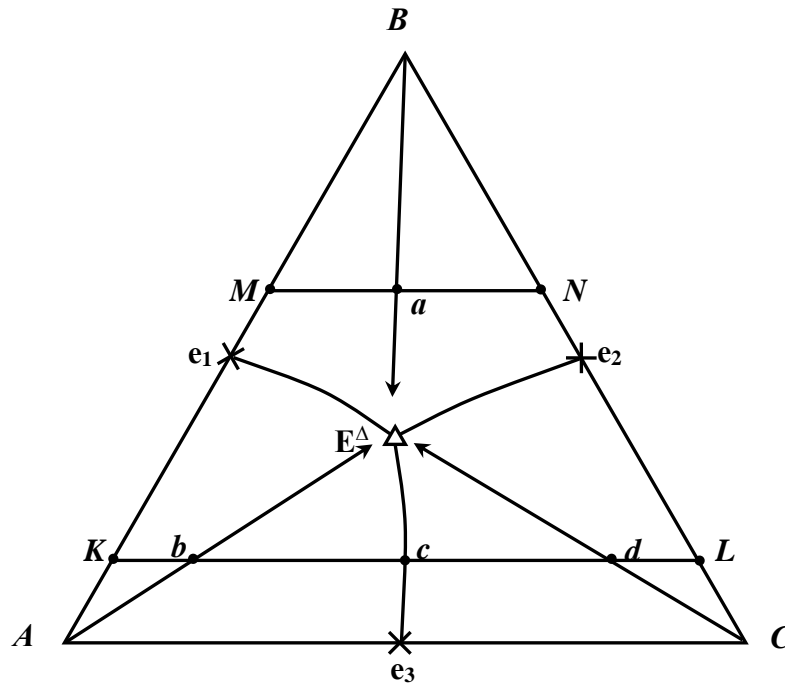


Рисунок 1.5. Диаграмма составов системы ABC и расположение политермических разрезов: MN ; $B - a - E^\Delta$; KL .

Для определения соотношения третьего компонента (A) ДТА исследуют неинвариантный разрез, проведенный из полюса кристаллизации компонента A через точку, a , т.е. разрез $B - a - E^\Delta$.

На диаграмме состояния разреза $B - a - E^\Delta$, линия первичной кристаллизации пересекается с эвтектической прямой в точке соответствующей трехкомпонентной эвтектике E^Δ (рисунок 1.7).

2. Если для экспериментального исследования выбрать политермический разрез KL , пересекающий поля кристаллизаций двух компонентов A и C , то тройную эвтектику можно фиксировать с полюсов кристаллизаций обоих компонентов, т.е. исследованием одного политермического разреза, можно определить месторасположение эвтектического состава (рисунок 1.5).

Точка, a на диаграмме состояния политермического разреза KL соответствует пересечению исследуемым разрезом линии моновариантного

равновесия, точки b и d расположены на неинвариантных разрезах $A-b-E^{\Delta}$ и $C-d-E^{\Delta}$, проведенных из полюсов A и C , соответственно (рисунок 1.5).

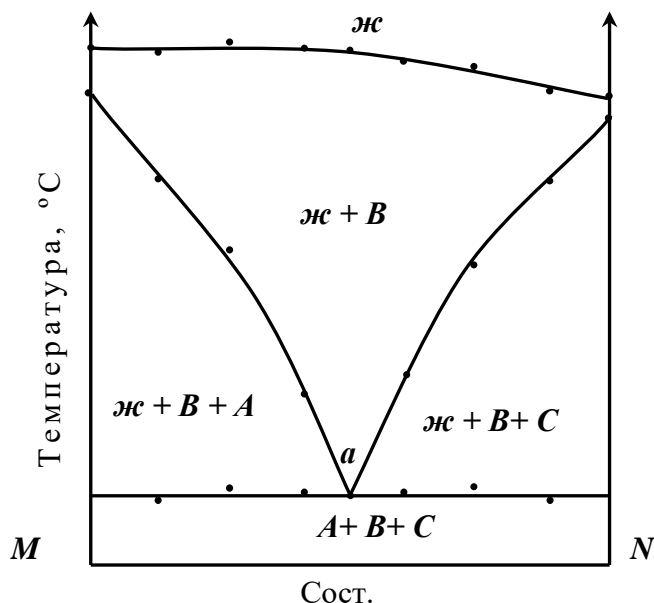


Рисунок 1.6. Т - х диаграмма политермического разреза MN системы ABC .

Состав трехкомпонентной эвтектики определяют, геометрически, как точка пересечения неинвариантных разрезов $A-b-E^{\Delta}$ и $C-d-E^{\Delta}$ (рисунок 1.5).

Таким образом, исследованием ДТА одного политермического разреза и дополнительными геометрическими построениями, можно выявить состав неинвариантной точки проекционно-термографическим методом.

Исследование четырех- и более компонентных систем проводят аналогичным образом.

Экспериментальные исследования в работе проведены в соответствии с общими правилами ПТГМ.

Изучение гетерогенных равновесных состояний в многокомпонентных системах связано с использованием экспериментальных методов исследования, несмотря на то, что расчетные математические методы значительно сокращают количество экспериментально исследуемых составов, позволяют моделировать диаграммы состояния.

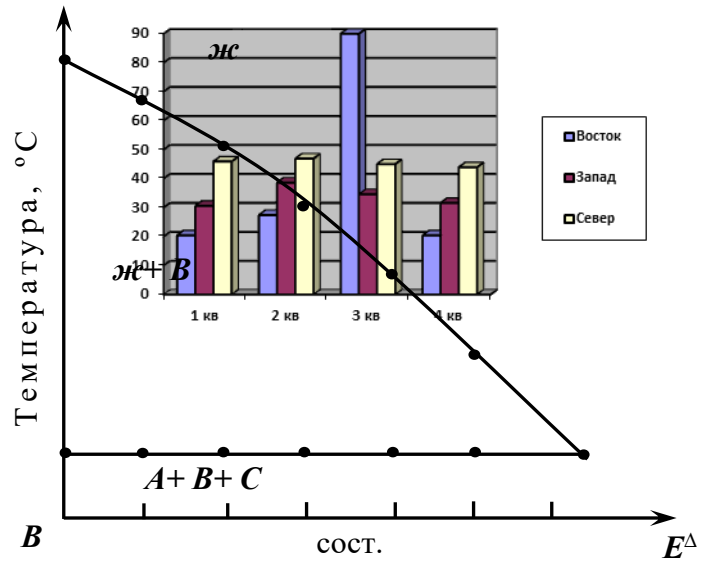


Рисунок 1.7. Т-х диаграмма политермического разреза $B - a - E^\Delta$ системы ABC .

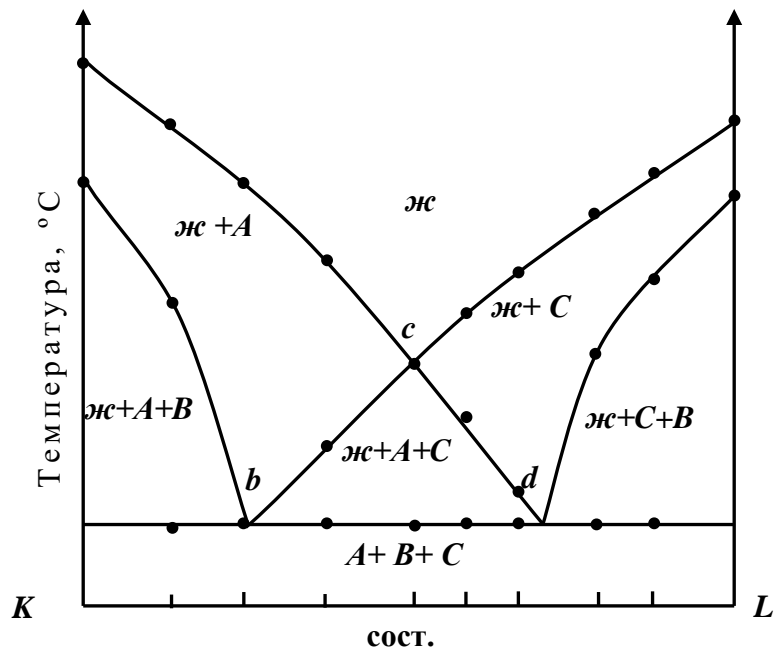


Рисунок 1.8. Т-х диаграмма политермического разреза KL системы ABC .

Разработке экспрессных экспериментальных методов исследования, позволяющих минимизировать экспериментальные исследования, посвящено много работ, анализ таких исследований обобщен в [24, 35, 77].

До середины 80-х годов прошлого столетия, в основном многокомпонентные системы исследовались визуально-политермическим методом физико-химического анализа. После разработка проекционно-термографического метода резко возросло число исследованных многокомпонентных систем, т.е. основным экспериментальным методом исследований является ПТГМ и в настоящее время. Проекционно-термографический метод по скорости проведения эксперимента имеет существенные преимущества по сравнению с визуально-политермическим методом, т.е. исследование многокомпонентной системы многократно ускоряется.

Несмотря на то, что метод позволяет оперативно выявлять параметры нон-и моновариантных равновесных состояний, метод имеет и недостатки. Одним из главных недостатков является то, что в методе, хотя и получают информацию о величинах тепловых эффектов первичных, вторичных и т.д. кристаллизаций, эта информация не используется. Это связано с тем, что исследования на ДТА проводились не программным нагревом и охлаждением, а величина теплового эффекта находится в зависимости от скорости нагрева или охлаждения.

В конце XX А.С. Космыниным автором проекционно-термографического метода исследования гетерогенных равновесных состояний был разработан метод оптимизации экспериментальных исследований гетерогенных многокомпонентных систем, где этот недостаток и был устранен [35].

В основе метода лежат калориметрические измерения, нагрев и охлаждение заданные, помимо информации о фазовых переходах, здесь учитываются и величины тепловых эффектов всех кристаллизующихся фаз. Этим методом, для исследования трехкомпонентной эвтектической системы всего необходимо изучить экспериментально всего три состава [78]. Однако, метод не получил широкого распространения.

1.6. Расчётные методы исследования многокомпонентных систем

Выявления фазовых равновесных состояний многокомпонентных систем экспериментальными методами исследования является многоэтапным и трудоемким процессом. Для оптимизации экспериментальных изысканий используют расчетные и расчетно-экспериментальные методы [79, 80].

Расчётные и расчётно-экспериментальные методы, в которых заложены термодинамические константы индивидуальных веществ, составы и температуры кристаллизаций граничных элементов, позволяют рассчитывать составы, температуры кристаллизаций неинвариантных точек и получить информацию о моно- и дивариантных равновесиях приближенно. Т.е. использование этих методов позволяет прогнозировать область нахождения неинвариантного состава и температуру его плавления.

Одним из таких методов является метод Мартынова-Сусаревой, позволяющий рассчитывать температуры кристаллизации и составы эвтектик в трехкомпонентных системах. Входной информацией при этом служат термодинамические константы однокомпонентных систем и данные о составах и температурах кристаллизаций двухкомпонентных эвтектик, являющихся элементами ограничения исследуемого объекта.

В последние годы широкое распространение получают методы прогнозирования, основанные на компьютерных технологиях. В настоящее время существует большое количество коммерческих программ прогнозирования параметров неинвариантных составов, позволяющие сокращать время проведения экспериментальных исследований [81- 91].

Например, на базе метода Мартынова-Сусаревой создана программа, позволяющая рассчитывать составы и температуры кристаллизаций в трехкомпонентных, трёхкомпонентных взаимных и четырехкомпонентных системах [49, 92, 93].

В данной работе использованы расчётные методы, предложенные в [49, 92, 93].

Метод, предложенный в [49, 93] позволяет рассчитывать температуры кристаллизаций и составы эвтектических точек от двух до n-компонентных. Входными данными для реализации алгоритма метода МЕТА являются данные по температурам кристаллизаций и составам элементов низшей размерности исследуемой системы. Согласно алгоритму, МЕТА состав эвтектики рассчитывают по формулам 3.1 – 3.3, а температуру – 3.4 – 3.6:

$$h_3 = x_{(1-2)}^1 \cdot x_{(1-3)}^3 \quad (3.1);$$

$$h_1 = 1 - h_2 - h_3 \quad (3.2);$$

$$h_2 = (1 - h_3) \cdot x_{(1-2)}^2 \quad (3.3),$$

где h_1, h_2, h_3 – мольные доли каждого из компонентов в тройной эвтектике, соответственно; $x_{(1-2)}^1$ и $x_{(1-2)}^2$ – мольные доли каждого компонента в порядке убывания температуры кристаллизации

$$T'_{E^{\Delta}} = t_{e(2-3)} - (t_{e(2-3)})^{h_1} \quad (3.4) ;$$

$$T''_{E^{\Delta}} = t_{e(2-3)} - t_{e(2-3)} \cdot h_1 \quad (3.5);$$

$$T_{E^{\Delta}} = (T'_{\Delta} - T''_{\Delta}) / 2, \quad (3.6),$$

где $t_{e(2-3)}$ – температура двухкомпонентной эвтектики e_2 , $T_{E^{\Delta}}$ – температура кристаллизации трехкомпонентной эвтектики.

ГЛАВА 2. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1. Анализ элементов ограничения системы Li, Na, K, Ca, Ba // F [94]

В элементы ограничения системы Li,Na,K,Ca,Ba//F входят пять индивидуальных солей, два бинарных соединения конгруэнтного (KCaF₃), инконгруэнтного (LiBaF₃) плавления (таблица 2.1).

Таблица 2.1

Термодинамические характеристики исходных ингредиентов исследуемого объекта

Вещество / квалификация	Температура фазового перехода	Стандартная энтальпия образования ΔH_{298} , кДж/моль	Энергия Гиббса ΔG°_{298} кДж/моль	Стандартная энтальпия плавления $\Delta_m H^{\circ}_{298}$, кДж/моль	Стандартная энтропия образования ΔS_{298} , кДж/моль·К	Теплоемкость C°_{p298} , Дж/моль·К
LiF хч	848 °С плавление	- 614,671	- 586,400	27,070	35,660	41,798
LiCl хч	610 °С плавление	- 408,358	- 384,112	19,748	59,287	48,032
KCl хч	771 °С плавление	- 436,558	- 408,642	26,317	82,550	51,295
KF хч	858 °С плавление	- 566,095	- 536,426	29,371	66,525	49,036
NaCl хч	800 °С плавление	- 411,412	- 384,384	28,200	72,132	50,500
NaF хч	996 °С плавление	- 572,831	- 542,572	33,472	51,170	46,818
CaF ₂ чда	1418 плавление	-1220,891	-1168,461	29,706	68,450	67,027
BaF ₂ чда	1368°С плавление	1187		17,5	96,4	71,0
KCaF ₃	1070 °С плавление	-	-	-	-	-
Li ₂ SO ₄ чда	858°С плавление	-1437,204	-1322,039	9,330	133,972	177,570
Na ₂ SO ₄ чда	884 плавление	-1389,506	-1271,735	23,430	149,578	128,030
Li ₂ CO ₃ хч	732 плавление	-1215,452	1131,562	37,656	90,165	98,324

Данные по 10 двух-, 10 трех- и пяти четырехкомпонентным системам приведены ниже:

- двухкомпонентные системы:

1. Li, Na // F [100]. Эвтектика при 652 °С и 39 экв. % фторида натрия. Твердые фазы: NaF + α (α – ограниченные твердые растворы на основе фторида лития). Метод исследования: дифференциальный термический анализ.

2. Li, K // F [100]. Эвтектика при 492 °С и 50 экв. % фторида калия. Твердые фазы: LiF, KF. Метод исследования: визуально-политермический.

3. Li, Ca // F [100]. Эвтектика при 766 °С и 34 экв.% фторида кальция. Твердые фазы CaF₂, LiF. Метод исследования: Визуально-политермический.

4. Li, Ba // F [100]. Эвтектика 765°С и 31 экв. % фторида бария. Твердые фазы: LiF, LiBaF₃. Перитектика при 850 °С и 62 экв. % фторида бария. Твердые фазы: BaF₂, LiBaF₃. Метод исследования: визуально-политермический.

5. Na, K // F [100]. Эвтектика при 716 °С и при экв. 40% фторида натрия. Твердые фазы: NaF, α_1 , (α_1 – ограниченные твердые растворы на основе фторида калия с содержанием 5 экв. % фторида натрия). Метод исследования: визуально-политермический.

6. Na, Ca // F [100]. Эвтектика при 818 °С и при 52 экв. % фторида натрия. Твердые фазы: NaF, CaF₂. Метод исследования: визуально-политермический.

7. Na, Ba // F [100]. Эвтектика при 812 °С и при 54 экв. % фторида бария. Твердые фазы: NaF, BaF₂. Метод исследования: визуально-политермический.

8. K, Ca // F [100]. Эвтектики при 782 °С и 1054°С и 24 экв. % и 70,5экв.% фторида кальция, соответственно. Образуется соединение (KCaF₃) конгруэнтного плавления при 1070 °С 33,33 экв.% фторида калия.

9. K, Ba // F [100]. Эвтектика при 729 °С и 42 экв. % фторида бария. Твердые фазы: KF, BaF₂. Метод исследования: термографический.

10. Ca, Ba // F [100]. Непрерывный ряд твердых растворов Ca_xBa_{1-x} с минимумом при 1022° С и 50 экв. % фторида кальция. Метод исследования: визуально-политермический.

- трехкомпонентные системы:

1. Li, Na, K // F [101]. Эвтектика при 454 °С и $(\text{LiF})_2$ – 46,5 экв. %, $(\text{NaF})_2$ – 11,5 экв. %, $(\text{KF})_2$ – 42 экв.%. Твердые фазы: LiF, α , α_1 . (α – ограниченные твердые растворы на основе LiF; α_1 – ограниченные твердые растворы на основе KF). Метод исследования визуально-политермический.

2. Li, Na, Ca // F [101]. Эвтектика при 607 °С и CaF_2 – 20 экв. %, $(\text{LiF})_2$ – 46,5 экв. %, $(\text{NaF})_2$ – 33,5 экв. %. Твердые фазы: LiF, α_1 , CaF_2 . Метод исследования визуально-политермический.

3. Li, Na, Ba // F [101]. Эвтектика при 621 °С и $(\text{NaF})_2$ – 36 экв. %, $(\text{LiF})_2$ – 51 экв. %, BaF_2 – 13 экв. %. Перитектика при 694 °С и $(\text{NaF})_2$ – 34 экв. %, $(\text{LiF})_2$ – 31 экв. %, BaF_2 – 35%. Метод исследования визуально-политермический.

4. Li, K, Ca // F [101]. Эвтектика при 490 °С и CaF_2 – 4,5 экв. %, $(\text{KF})_2$ – 47,5 экв. %, $(\text{LiF})_2$ – 48 экв. %. Перитектика при 684 °С и CaF_2 – 22 экв. %, $(\text{KF})_2$ – 23 экв. %, $(\text{LiF})_2$ – 55 экв. %. Поверхность ликвидуса системы состоит из полей кристаллизаций LiF, KF, CaF_2 и поля соединения конгруэнтного плавления KCaF_3 . Метод исследования: визуально-политермический.

5. Li, K, Ba // F [101]. Эвтектика при 472 °С и $(\text{KF})_2$ – 46 экв. %, $(\text{LiF})_2$ – 49 экв. %, BaF_2 – 5 экв. %. Перитектика при 588 °С и $(\text{KF})_2$ – 49 экв. %, $(\text{LiF})_2$ – 21 экв. %, BaF_2 – 22 экв. %. Поверхность ликвидуса системы состоит из полей кристаллизаций LiF, KF, BaF_2 и соединения инконгруэнтного плавления LiBaF_3 . Метод исследования: визуально-политермический.

6. Li, Ca, Ba // F [101]. Эвтектика при 710 °С и CaF_2 – 25,5 экв. %, BaF_2 – 24 экв. %, $(\text{LiF})_2$ – 50,5 экв. %. Перитектика 758 °С и CaF_2 – 32,8 экв. %, BaF_2 – 37,2 экв. %, $(\text{LiF})_2$ – 30 экв. %. Поверхность ликвидуса системы состоит из полей кристаллизаций LiF, LiBaF_3 и поля твердого раствора CaF_2 – BaF_2 . Метод исследования: визуально-политермический.

7. Na, K, Ca // F [101]. Сечение KCaF_3 – NaF стабильное, эвтектика при 770 °С и 44 экв. % $(\text{NaF})_2$. Наличие соединения KCaF_3 конгруэнтного плавления триангулирует систему на две подсистемы: NaF–KF – KCaF_3 ; NaF – CaF_2 – KCaF_3 с нонвариантными точками эвтектического типа. E_1 при 676 °С и $(\text{NaF})_2$ – 31 экв.

%, CaF_2 – 19 экв. %, $(\text{KF})_2$ – 50 экв. %, E_2 при 759 °С и $(\text{NaF})_2$ – 42 экв.%, CaF_2 – 47 экв.%, $(\text{KF})_2$ – 11 экв.%. Метод исследования: визуально-политермический.

8. Na, K, Ba // F [101]. Эвтектика при 658 °С и $(\text{NaF})_2$ – 23 экв. %, $(\text{KF})_2$ – 45 экв. %, BaF_2 – 32 экв. %.

9. Na, Ca, Ba // F [101]. Эвтектика при 738 °С и BaF_2 – 33 экв. %, CaF_2 – 34 экв. %, $(\text{NaF})_2$ – 33 экв.%. Твердые фазы: NaF, α_2 , α_3 (α_2 – ограниченные твердые растворы на основе CaF_2 , α_3 – ограниченные твердые растворы на основе BaF_2). Метод исследования: визуально-политермический.

10. K, Ca, Ba // F [101]. Эвтектика при 680 °С и CaF_2 – 19 экв. %, $(\text{KF})_2$ – 36 экв. %, BaF_2 – 45 экв. %. Перитектика при 876 °С, CaF_2 – 38,5 экв. %, $(\text{KF})_2$ – 10 экв. %, BaF_2 – 51,5 экв. %. Метод исследования: визуально-политермический.

- четырехкомпонентные системы:

1. Li, Na, K, Ca // F [102]. Эвтектика 444 °С и при $(\text{LiF})_2$ – 44,9 экв. %, $(\text{KF})_2$ – 40,6 экв. %, $(\text{NaF})_2$ – 11,5 экв. %, CaF_2 – 3 экв. %. Твердые фазы: LiF, NaF, KF, KCaF_3 . Перитектика при 566 °С и $(\text{LiF})_2$ – 45,5 экв. %, $(\text{NaF})_2$ – 25 экв. %, $(\text{KF})_2$ – 10,6 экв. %, CaF_2 – 18,9 экв. %. Твердые фазы: α , NaF, CaF_2 , KCaF_3 . Метод исследования: визуально-политермический.

2. Li, Na, K, Ba // F [102]. Эвтектика при 438 °С и $(\text{LiF})_2$ – 44,93 экв. %, $(\text{NaF})_2$ – 11,09 экв. %, $(\text{KF})_2$ – 40,48 экв. %, BaF_2 – 3,5 экв. %. Твердые фазы: LiF, NaF, KF, LiBaF_3 . Перитектика при 538 °С и $(\text{LiF})_2$ – 29 экв. %, $(\text{NaF})_2$ – 15,5 экв. %, $(\text{KF})_2$ – 41,5 экв.%, BaF_2 – 16 экв.%. Твердые фазы: NaF, α_1 , BaF_2 , LiBaF_3 . Метод исследования: визуально-политермический.

3. Li, Na, Ca, Ba // F [102]. Эвтектика при 555 °С и $(\text{LiF})_2$ – 42,8 экв. %, $(\text{NaF})_2$ – 31,15 экв. %, CaF_2 – 15,98 экв. %, BaF_2 – 10,07 экв. %. Твердые фазы: LiF, NaF, CaF_2 , LiBaF_3 . Перитектика при 684 °С и $(\text{LiF})_2$ – 22,7 экв. %, $(\text{NaF})_2$ – 27,3 экв. %, CaF_2 – 24,10 экв. %, BaF_2 – 25,90 экв. %. Метод исследования: визуально-политермический.

4. Li, K, Ca, Ba // F [102]. Исследовано внутреннее секущее KCaF_3 – LiBaF_3 , эвтектика при 703 °С и 32,5 экв. % KCaF_3 . Твердые фазы: KCaF_3 , LiBaF_3 . Метод исследования: визуально-политермический.

5. Na, K, Ca, Ba // F [102]. Соединение конгруэнтного плавления KCaF_3 разбивает систему на два вторичных тетраэдра: $\text{NaF} - \text{KF} - \text{BaF}_2 - \text{KCaF}_3$; $\text{NaF} - \text{CaF}_2 - \text{BaF}_2 - \text{KCaF}_3$. Эвтектики: E_1 при 606°C и $(\text{NaF})_2 - 23,5$ экв. %, $(\text{KF})_2 - 37,8$ экв. %, $\text{CaF}_2 - 11,5$ экв. %, $\text{BaF}_2 - 27,2$ экв. %. Твердые фазы: NaF ; α_1 ; BaF_2 ; KCaF_3 . E_2 при 684°C и $(\text{NaF})_2 - 31,3$ экв. %, $(\text{KF})_2 - 6,5$ экв. %, $\text{CaF}_2 - 32,3$ экв. %, $\text{BaF}_2 - 29,9$ экв. %. Твердые фазы: NaF ; CaF_2 ; BaF_2 ; KCaF_3 . Метод исследования: визуально-политермический.

2.2. Моделирование древа фаз четырехкомпонентной системы

Li, K, Ca, Ba // F [103, 104]

Система $\text{Li, K, Ca, Ba // F}$ характеризуется наличием двух соединений, дистектики KCaF_3 и соединения LiBaF_3 инконгруэнтного плавления. Соединения образуют внутреннюю секущую $\text{KCaF}_3 - \text{LiBaF}_3$ имеющую характер двухкомпонентной системы.

Согласно общему алгоритму КМИМС, после формирования базы данных по исследуемой системе, следующим этапом является разбиение диаграммы составов системы на симплексы [32].

Входными данными для тетраэдрации диаграммы составов системы $\text{Li, K, Ca, Ba // F}$ на единичные составляющие, послужила информация о разбиении трехкомпонентных систем. Разбиение произведено с использованием теории графов, по методу, предложенному в [105].

Эта процедура осуществляется построением изначально произвольной матрицы смежности вершин системы $\text{Li, K, Ca, Ba // F}$. Для формирования произвольной матрицы смежности вершин исследуемой многокомпонентной системы, необходимо все составляющие компоненты системы и промежуточные соединения расположить в одинаковой последовательности по горизонтали и вертикали. Ноль в пересечении компонента строки и столбца означает, что на диаграмме составов компоненты системы не связаны между собой элементом

стабильного комплекса, единица – ингредиенты системы связаны между собой элементом стабильного комплекса.

Далее, формируется рациональная матрица смежности вершин системы. Для этого необходимо, чтобы наименее связанные вершины тетраэдра оказались в верхних строках матрицы, что значительно сокращает число сомножителей в логическом уравнении. В данном случае нет необходимости в построении рациональной матрицы смежности вершин, так как в приведенной таблице наименее связанные вершины расположены в верхних строках, т.е. такая матрица и является рациональной (таблица 2.2).

Таблица 2.2.

Рациональная матрица смежности вершин системы Li,K,Ca,Ba//F

Ингредиенты	LiF (x ₁)	KF (x ₃)	CaF ₂ (x ₄)	BaF ₂ (x ₅)	KCaF ₃ (x ₆)	LiBaF ₃ (x ₇)	Σ ⁰
LiF (x ₁)	1	1	1	0	1	1	1
KF(x ₃)		1	0	1	1	1	1
CaF ₂ (x ₄)			1	1	1	1	1
BaF ₂ (x ₅)				1	1	1	1
KCaF ₃ (x ₆)					1	1	0
LiBaF ₃ (x ₇)						1	0

По данным матрицы смежности вершин составлено логическое уравнение $(X_1+X_5) \cdot (X_3+X_4)$, представляющее собой произведение сумм индексов несмежных вершин, решением которого получен набор графов $(X_1X_3 + X_1X_4 + X_3X_5 + X_4X_5)$ метастабильного комплекса системы Li, K, Ca, Ba // F. Выписав недостающие вершины, для каждого графа метастабильного комплекса, получены четыре тетраэдра, разделённые четырьмя секущими треугольниками (таблица 2.3).

Элементы метастабильного комплекса, стабильные тетраэдры и секущие треугольные сечения системы Li, K, Ca, Ba // F

№ п.п	Символы элементов метастабильного комплекса	Символы элементов стабильного комплекса и секущих сечений	Стабильные тетраэдры и секущие треугольные сечения
1	X ₄ X ₅	X ₁ X ₃ X ₆ X ₇	(LiF) ₂ –(KF) ₂ –KCaF ₃ –LiBaF ₃
		X ₃ X ₆ X ₇	(KF) ₂ –KCaF ₃ –LiBaF ₃
2	X ₁ X ₄	X ₃ X ₅ X ₆ X ₇	(KF) ₂ –BaF ₂ –KCaF ₃ –LiBaF ₃
		X ₅ X ₆ X ₇	BaF ₂ –KCaF ₃ –LiBaF ₃
3	X ₁ X ₃	X ₄ X ₅ X ₆ X ₇	CaF ₂ –BaF ₂ –KCaF ₃ –LiBaF ₃
		X ₄ X ₆ X ₇	(LiF) ₂ –KCaF ₃ –LiBaF ₃
4	X ₃ X ₅	X ₁ X ₄ X ₆ X ₇	(LiF) ₂ –CaF ₂ –KCaF ₃ –LiBaF ₃
		X ₁ X ₆ X ₇	(LiF) ₂ –KCaF ₃ –LiBaF ₃

При разбиении многокомпонентной системы, число секущих элементов на единицу меньше, числа симплексов, то фазовое дерево имеет линейную форму. Если же в системе число симплексов (тетраэдров), равно числу секущих треугольников, то фазовое дерево имеет циклическую структуру строения. В данном случае, четыре тетраэдра и четыре секущих треугольника, следовательно, фазовое дерево имеет циклическую структуру.

Из выявленных тетраэдров и секущих треугольников сформировано фазовое дерево, имеющее циклическую структуру строения (рисунок 2.1).

Следует отметить, что правомерность фазового дерева, при отсутствии термодинамических данных (ΔH°_{298} ; ΔG°_{298}) промежуточных соединений в практике физико-химического анализа подтверждают РФА.

В нашем случае правомерность фазового дерева системы Li,K,Ca,Ba//F, подтверждена ДТА, хотя в литературных источниках нет данных по ΔH°_{298} и ΔG°_{298} соединений KCaF₃ и LiBaF₃. Это объясняется тем, что боковыми сторонами всех секущих элементов и тетраэдров, выявленных в процессе разбиения диаграммы составов системы Li,K,Ca,Ba//F, являются

двухкомпонентными или квазибинарными системами. Исключение здесь составляет система $\text{KCaF}_3 - \text{LiBaF}_3$ образованная двумя соединениями конгруэнтного и инконгруэнтного плавления. Эта система исследована ранее [102] и подтверждено, что является квазибинарной системой.

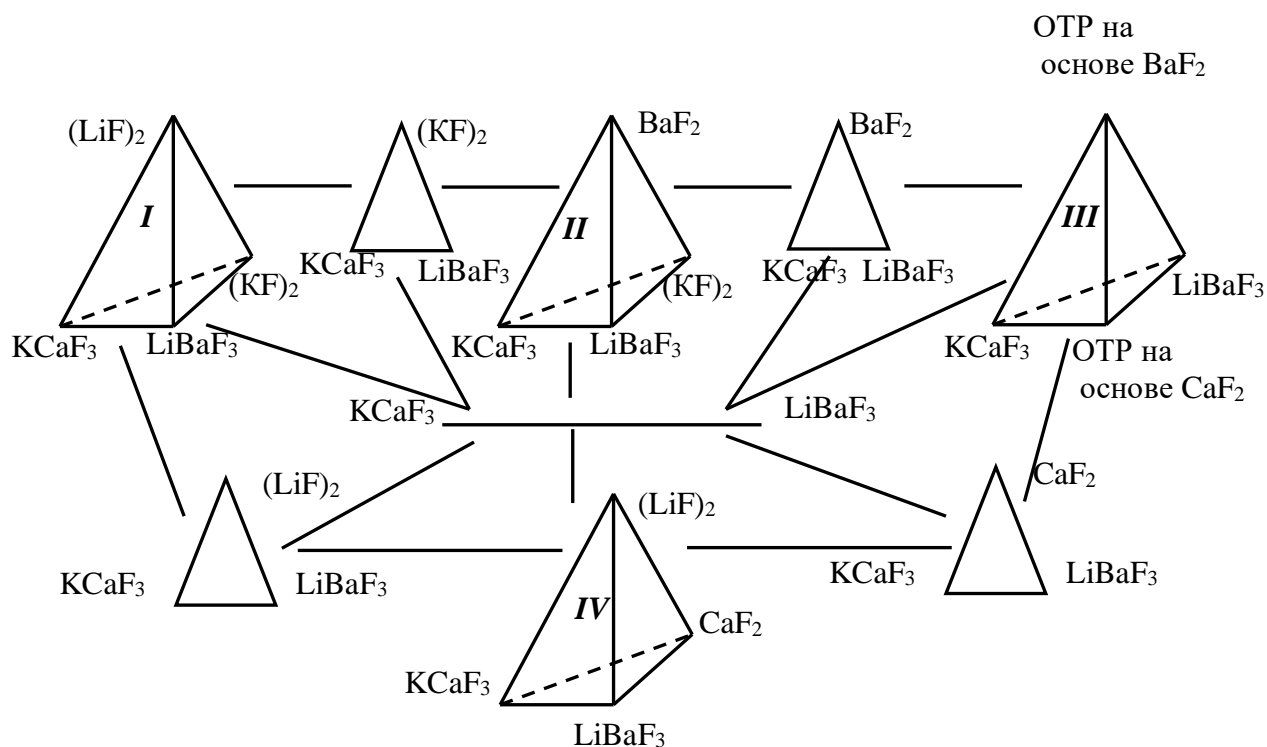


Рисунок 2.1. Древо фаз системы $\text{Li, K, Ca, Ba // F}$

Фазовое древо имеет циклическую форму строения, образованию, которого способствует система $\text{KCaF}_3 - \text{LiBaF}_3$. Взаимосвязь этих двух компонентов не отражается на развёртке граневых элементов так, как отражают полный ионный состав четырехкомпонентной системы, а развёртка граневых элементов состоит из четырех трехкомпонентных систем, в составе, которых не может быть пять ионов. Сопряженность этих соединений очевидна на диаграмме составов системы (рисунок 2.2).

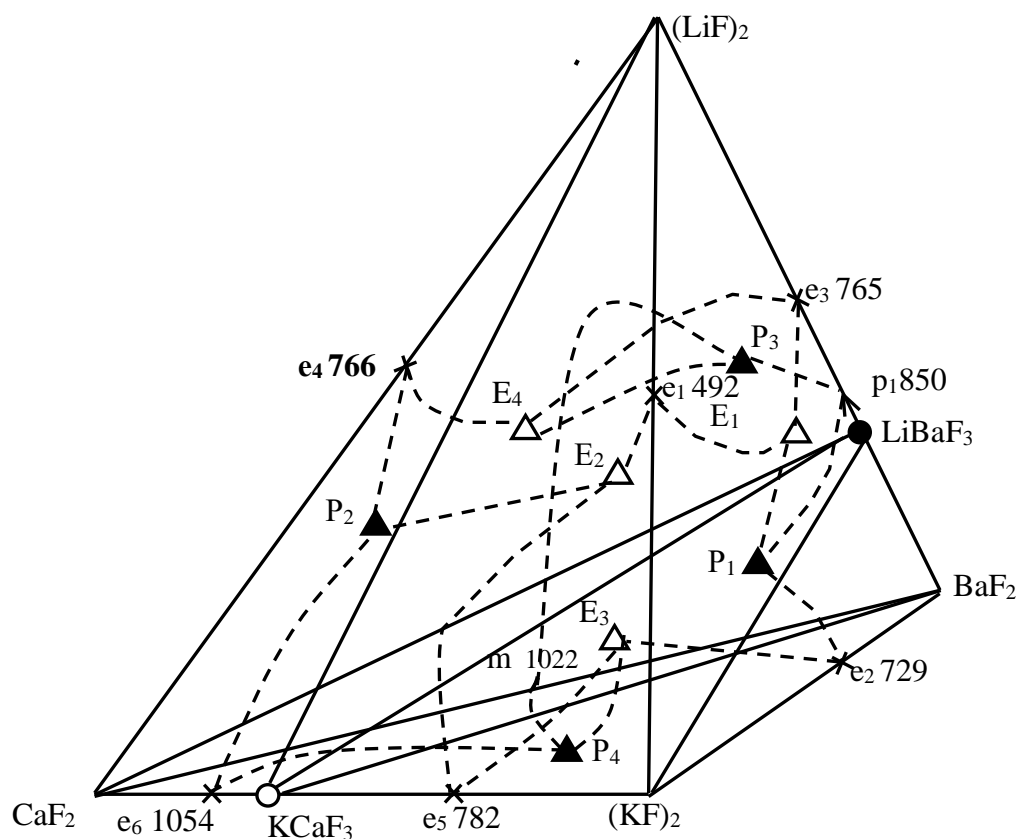


Рисунок 2.2. Диаграмма составов четырехкомпонентной системы Li, K, Ca, Ba // F

Как сказано выше, фазовый комплекс четырехкомпонентной системы LiF-KF-BaF₂-CaF₂ имеет циклическое древо фаз в связи с образованием в системе двух соединений LiBaF₃ и KCaF₃ и состоит из четырёх стабильных тетраэдров, разделённых четырьмя секущими треугольниками – рисунок 2.3.

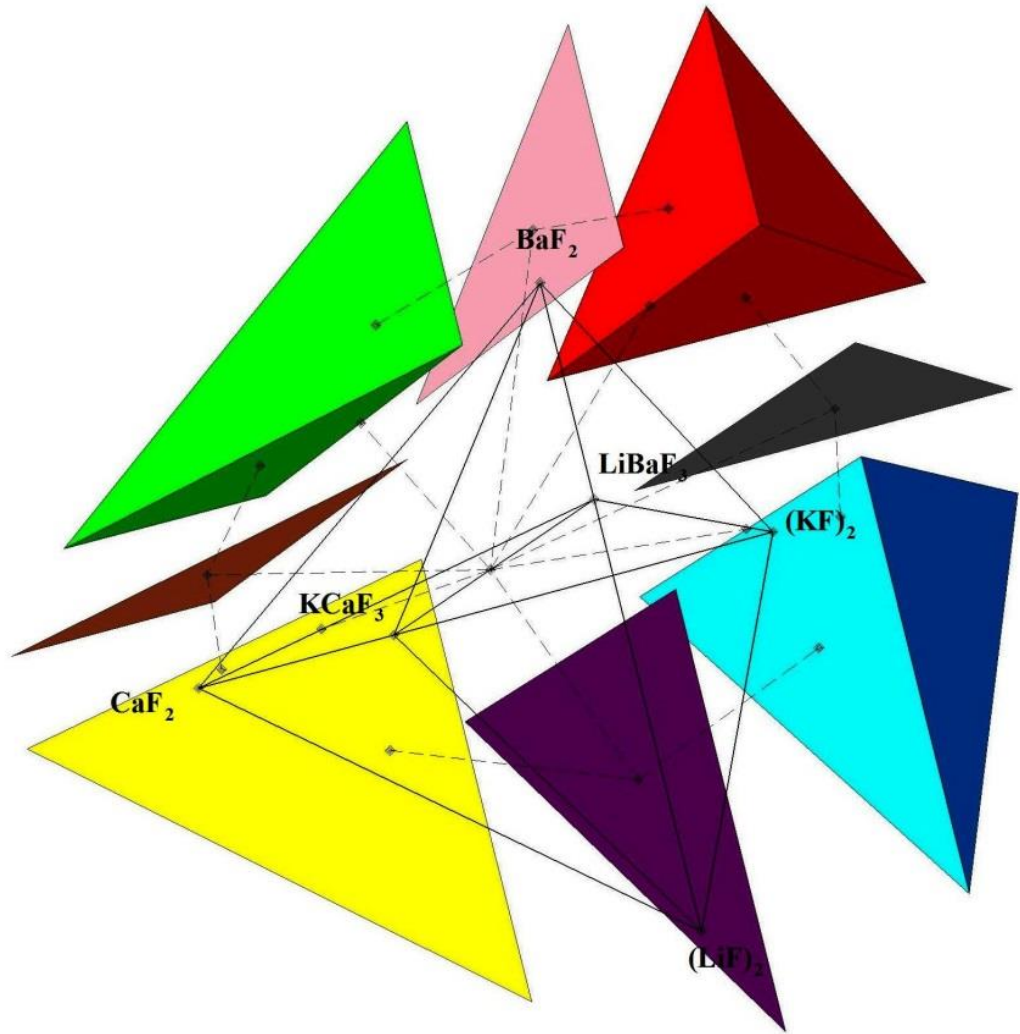


Рисунок. 2.3. Совокупность стабильных элементов, описывающих стабильные кристаллизующие фазы в системе $\text{LiF-KF-BaF}_2\text{-CaF}_2$

В соответствии со строением древа фаз в системе прогнозируется существование четырёх невариантных точек. Для выявления характера (типа) этих точек, определения физико-химических реакций, описывающих невариантные равновесия в них, а также положения в пространстве тетраэдра составов системы (фазовой диаграммы) составлены два возможных варианта схем кристаллизации. Схема кристаллизации описывает моно- и невариантные равновесия в системе для поверхности ликвидуса и последовательность соединения невариантных точек моновариантными линиями.

По первому варианту в системе образуются две четверные эвтектики и две четверные перитектики (рисунок 2.4). Моновариантные равновесия $P^{\square}_2^*$ – $E^{\square}_2^*$ и $P^{\square}_1^*$ – $E^{\square}_1^*$ в системе реализоваться не могут, поскольку согласно модели (рисунок 2.5) в системе отсутствуют концентрационные области, в которых осуществлялись бы неинвариантные равновесия по двум этим точкам.

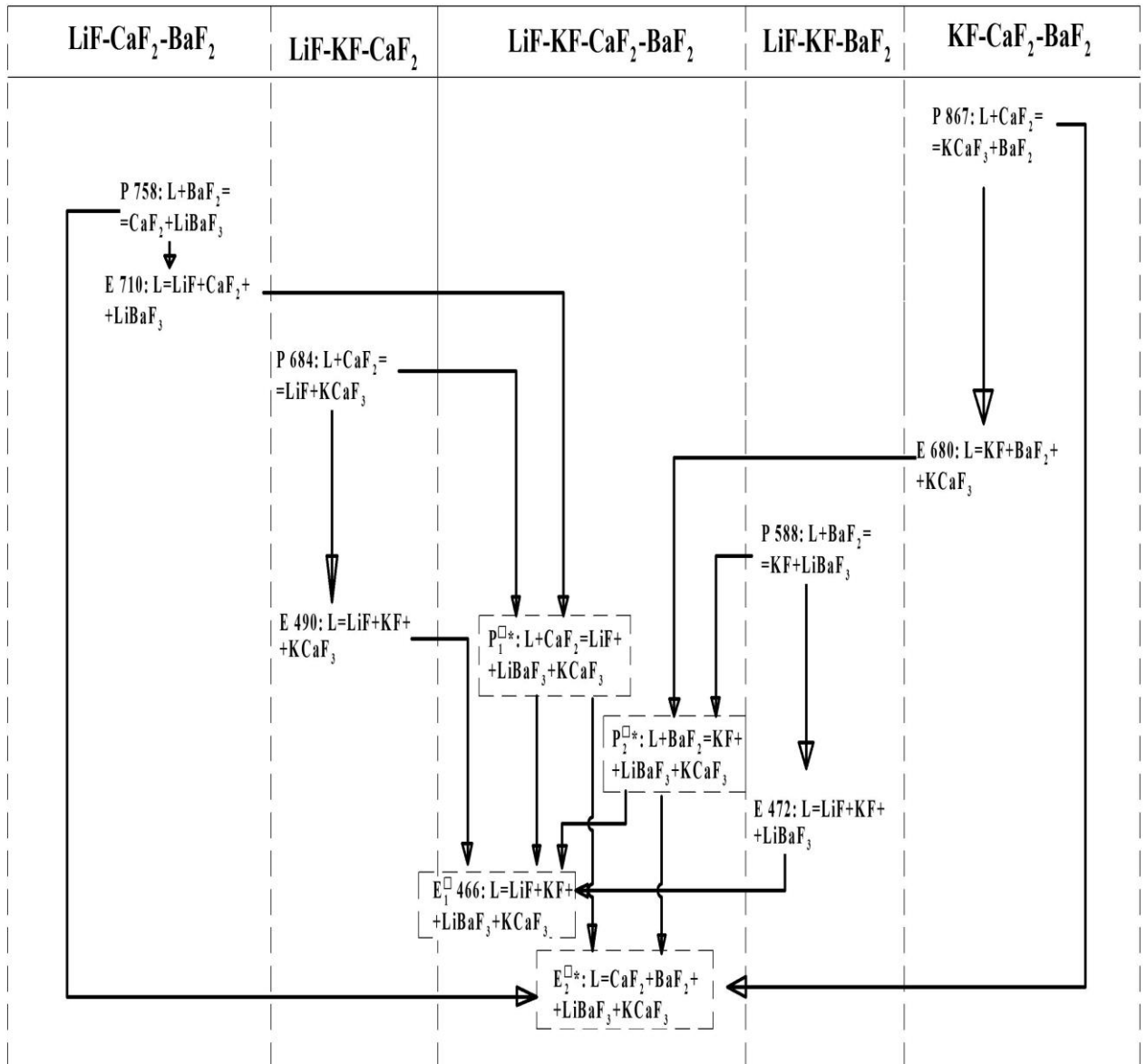


Рисунок 2.4. Первый вариант схемы кристаллизации системы LiF-KF-BaF₂-CaF₂

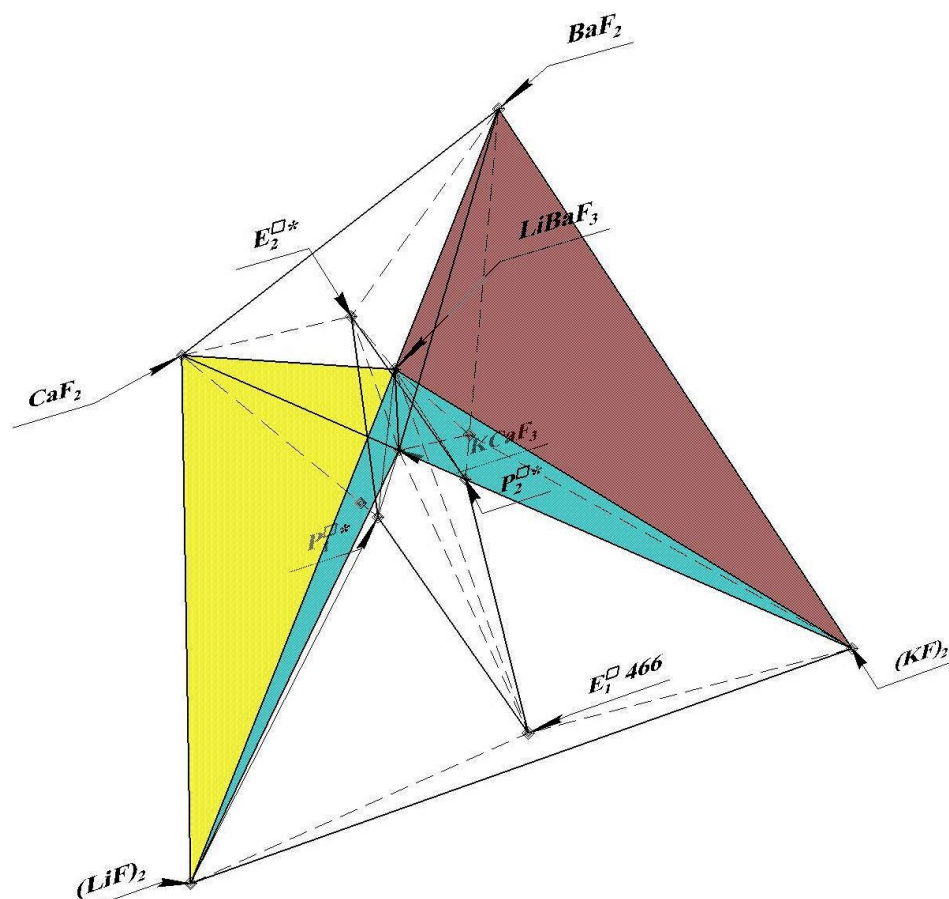


Рисунок. 2.5. Первый вариант модели, описывающий области концентрации компонентов системы LiF-KF-BaF₂-CaF₂, в которых прогнозируются нонвариантные равновесия.

По второму варианту в системе образуются одна четверная эвтектика и три четверные перитектики (рисунок 2.6). В таком случае в системе моновариантные равновесия, линии которых соединяют четырехкомпонентные нонвариантные точки, реализуются, т.е. возможны. Это подтверждается моделью, представленной на рисунке 2.7. Пересечения областей, соответствующих равновесиям в точках $P_1^{\square*}$ и $P_2^{\square*}$, $P_1^{\square*}$ и $P_3^{\square*}$, $P_2^{\square*}$ и E^{\square} , $P_3^{\square*}$ и E^{\square} , указывают на то, что эти точки соединены между собой моновариантными линиями, что соответствует схеме кристаллизации (рисунок 2.6).

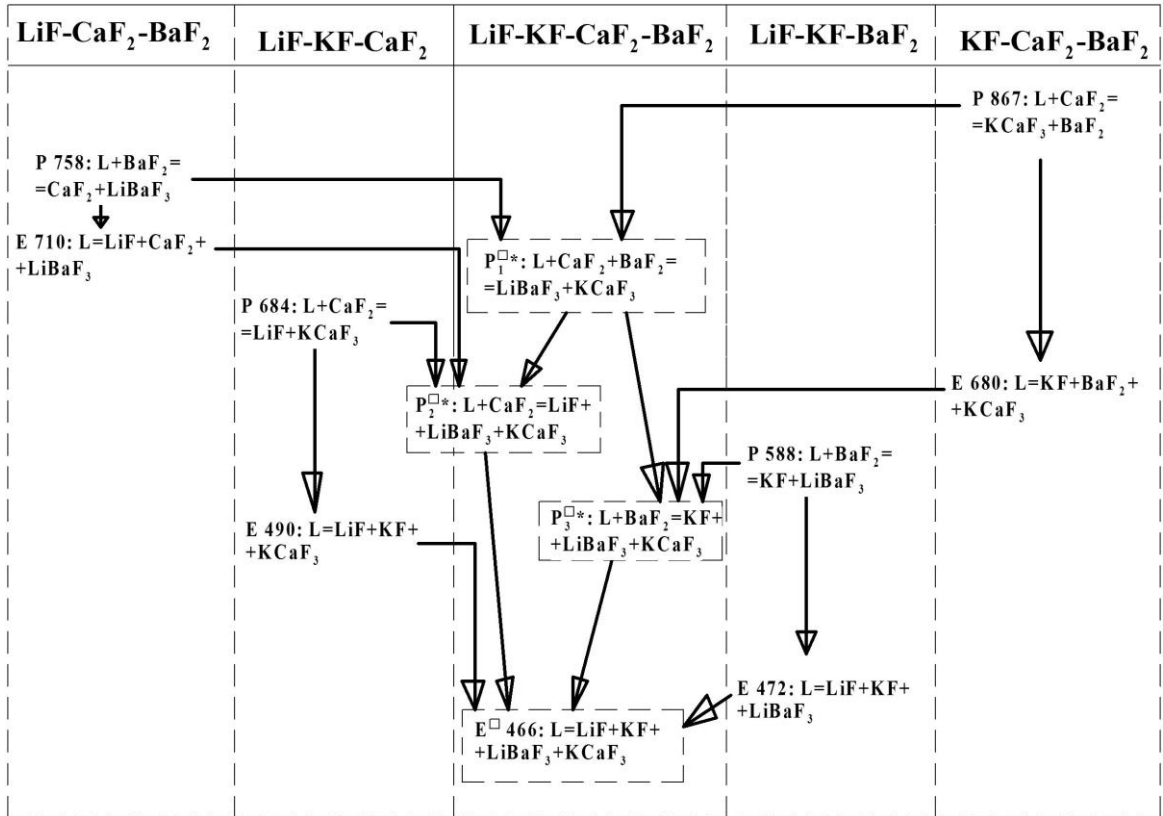


Рисунок. 2.6. Второй вариант схемы кристаллизации системы $\text{LiF-KF-BaF}_2\text{-CaF}_2$

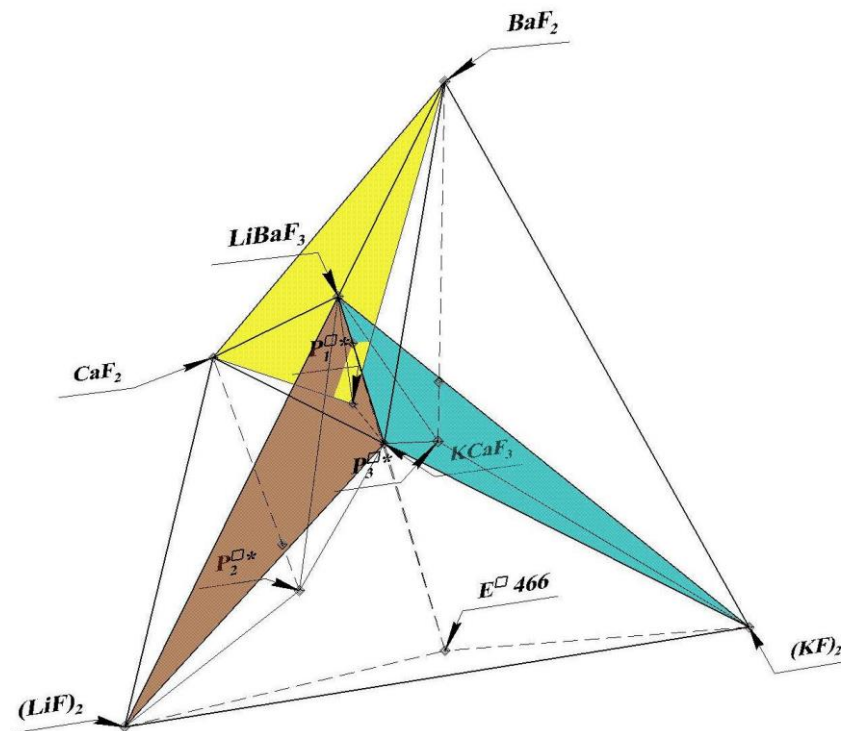


Рисунок. 2.7. Второй вариант модели, описывающий области концентрации компонентов системы $\text{LiF-KF-BaF}_2\text{-CaF}_2$, в которых прогнозируются нонвариантные равновесия

Таким образом, выявлено строение фазового комплекса четырехкомпонентной системы, с помощью сочетания двух методов: схемы кристаллизации и модели, описывающей области концентрации компонентов системы, в которых прогнозируются невариантные равновесия. Чтобы согласовать прогнозируемые равновесия в системе с данными на элементах ограничения, в работе предлагается воспользоваться 3D моделью фазового комплекса системы в виде концентрационного тетраэдра – рисунок 2. 8. Моделирование фазового комплекса обширно представлено в работах [106-112].

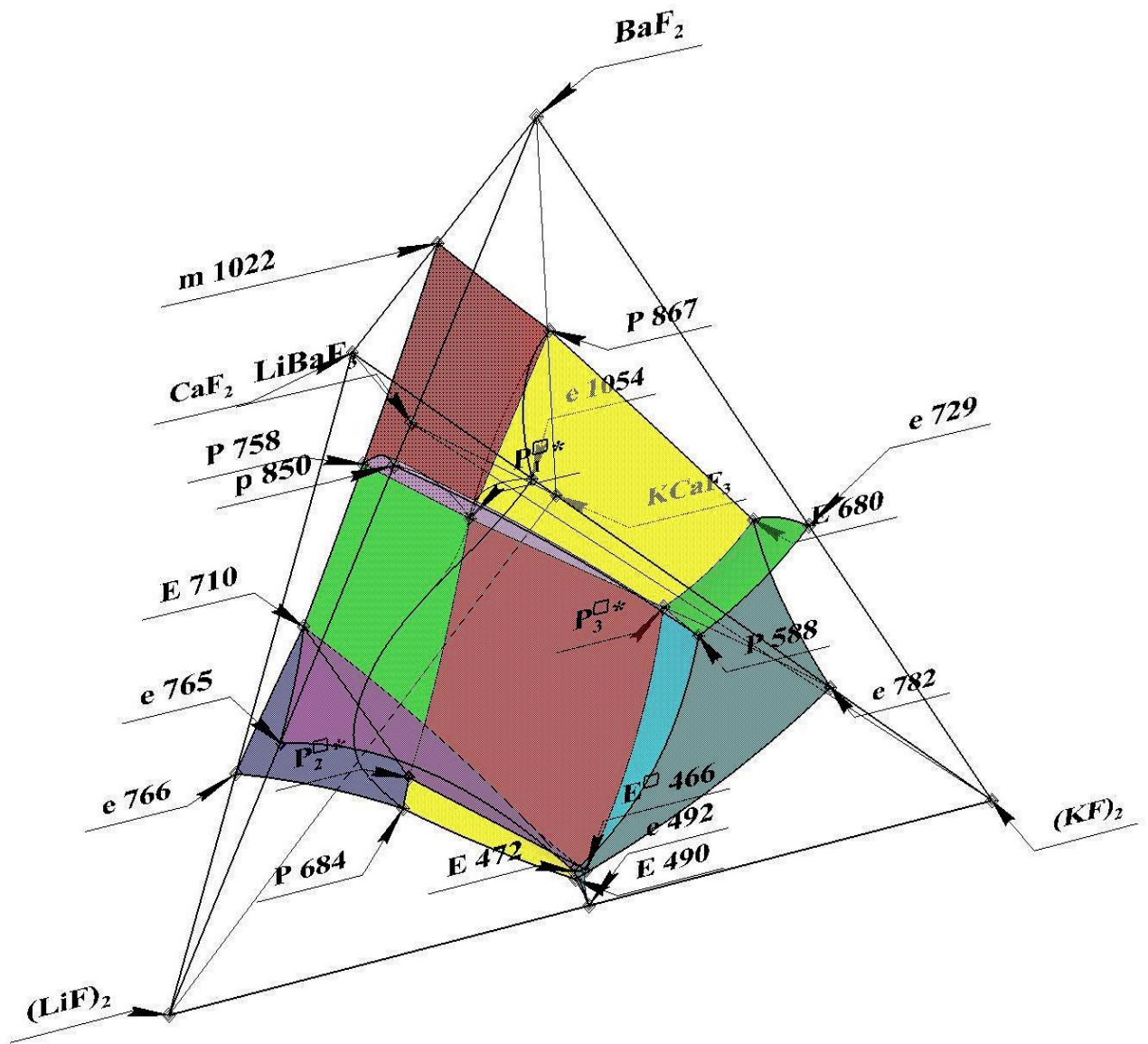


Рисунок. 2.8. 3D модель системы LiF-KF-BaF₂-CaF₂

Далее сформирована рациональная матрица смежности вершин системы Li, Na, K, Ca, Ba // F, так, чтобы наименее связанные вершины пентатоба оказались в верхних строках матрицы (таблица 2.5).

На базе рациональной матрицы смежности вершин составлено логическое уравнение: $(X_1+X_5) \cdot (X_3+X_4)$. Решением данного уравнения получен набор несвязанных между собой графов: X_1X_3 ; X_1X_4 ; X_3X_5 ; X_4X_5 . Выписав для каждого несвязанного графа недостающие вершины, получена совокупность

Таблица 2.5.

Рациональная матрица смежности вершин системы Li, Na, K, Ca, Ba // F.

Ингредиенты	LiF (x_1)	KF (x_3)	CaF ₂ (x_4)	BaF ₂ (x_5)	NaF (x_2)	KCaF ₃ (x_6)	LiBaF ₃ (x_7)	Σ_0
LiF (x_1)	1	1	1	0	1	1	1	1
KF(x_3)		1	0	1	1	1	1	1
CaF ₂ (x_4)			1	1	1	1	1	1
BaF ₂ (x_5)				1	1	1	1	1
NaF(x_2)					1	1	1	0
KCaF ₃ (x_6)						1	1	0
LiBaF ₃ (x_7)							1	0

пентатобов системы Li, Na, K, Ca, Ba // F, которые разделены четырьмя секущими тетраэдрами:

- $X_2X_4X_5X_6X_7 - \text{NaF} - \text{CaF}_2 - \text{BaF}_2 - \text{KCaF}_3 - \text{LiBaF}_3$
 $\text{NaF} - \text{BaF}_2 - \text{KCaF}_3 - \text{LiBaF}_3$
- $X_2X_3X_5X_6X_7 - \text{NaF} - \text{KF} - \text{BaF}_2 - \text{KCaF}_3 - \text{LiBaF}_3$
 $\text{NaF} - \text{KF} - \text{KCaF}_3 - \text{LiBaF}_3$
- $X_1X_2X_3X_6X_7 - \text{LiF} - \text{NaF} - \text{KF} - \text{KCaF}_3 - \text{LiBaF}_3$
 $\text{LiF} - \text{NaF} - \text{KCaF}_3 - \text{LiBaF}_3$
- $X_1X_2X_4X_6X_7 - \text{LiF} - \text{NaF} - \text{CaF}_2 - \text{KCaF}_3 - \text{LiBaF}_3$
 $\text{NaF} - \text{CaF}_2 - \text{KCaF}_3 - \text{LiBaF}_3$

Из полученного набора пентатопов и секущих тетраэдров сформировано фазовое дерево системы Li, Na, K, Ca, Ba // F (рисунок 2.9). Фазовое дерево имеет циклическую структуру. Как указано в работе [113], это объясняется тем, что в одной из четырехкомпонентных систем ограничения Li, K, Ca, Ba // F, исследуемого объекта, образуется внутреннее секущее $\text{KCaF}_3 - \text{LiBaF}_3$.

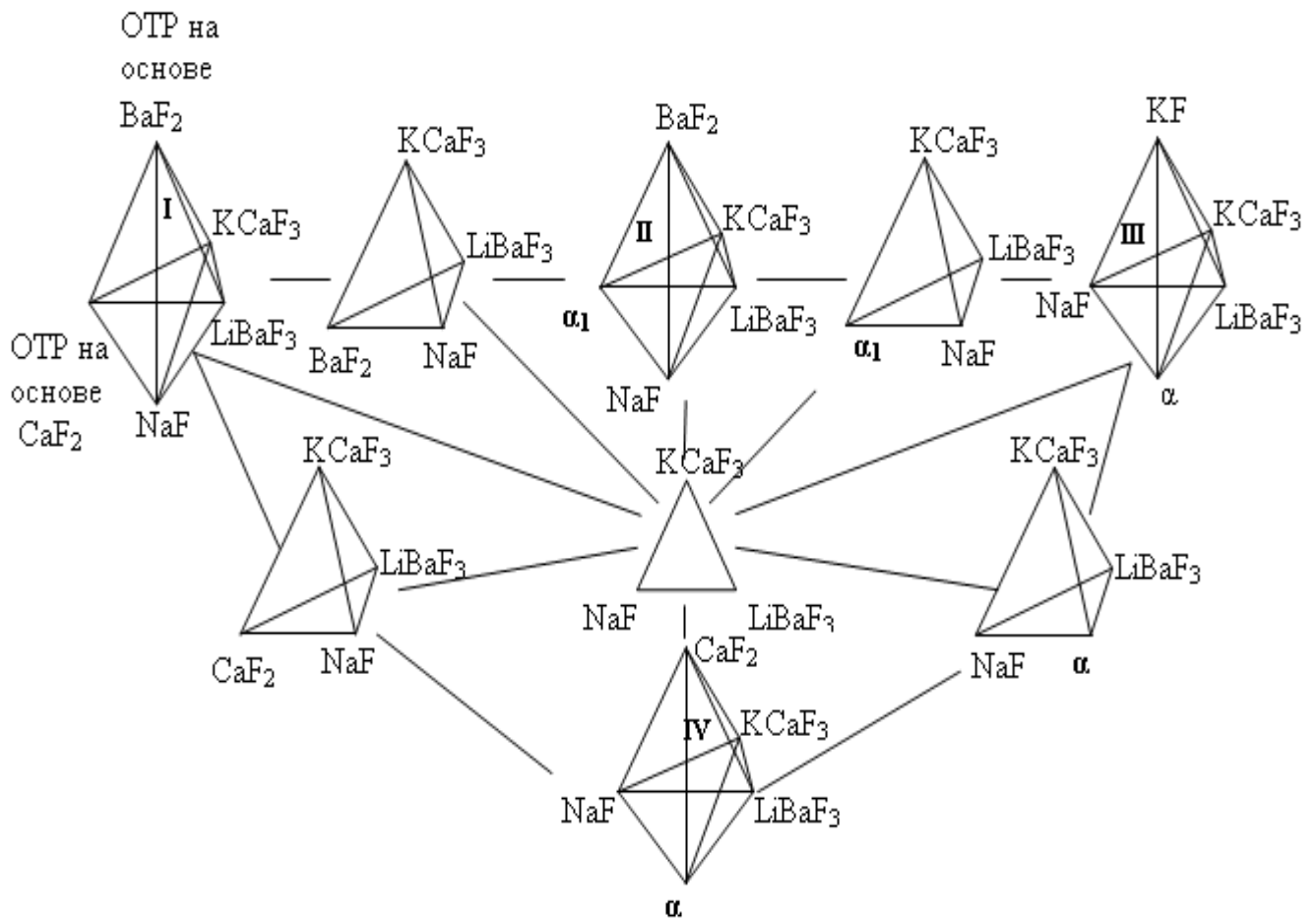


Рисунок 2.9. Дерево фаз и обозначения кристаллизующихся фаз системы Li, Na, K, Ca, Ba // F

Известно, что при наличии одного двойного соединения, диаграмма составов трёх- и более компонентных систем триангулируется на два симплекса, если два соединения – на три симплекса. В исследуемой нами системе два двойных соединения, следовательно, система Li, Na, K, Ca, Ba // F должна разбиваться на три пентатопа. Однако исследуемый объект разбивается не на три, а на четыре пентатопа (рисунок 2.9). Особенностью исследуемой системы, является присутствие внутреннего секущего $\text{KCaF}_3 - \text{LiBaF}_3$, отображающий полный ионный состав четырехкомпонентной системы Li, K, Ca, Ba // F, которое способствует разбиению остова составов системы Li, Na, K, Ca, Ba // F на четыре пентатопа.

2.4. Определение параметров эвтектических составов двух- и трехкомпонентных систем, ограничивающих систему Li, Na, K, Ca, Ba // F расчётными методами

Согласно общему алгоритму комплексной методологии исследования многокомпонентных систем, необходимо критически проанализировать данные литературы и провести расчёт эвтектических составов, которые будут использоваться в дальнейшей работе. С этой целью с использованием теоретических методов рассчитаны все двух- и трехкомпонентные эвтектические системы, являющиеся элементами ограничения системы Li, Na, K, Ca, Ba // F.

В таблице 2.6 приведены расчётные данные по двух- и трехкомпонентным эвтектическим системам рассчитанные по методу [93]. Удовлетворительная сходимость результатов расчета и эксперимента свидетельствует о возможности использования этих данных для проведения экспериментальных исследований.

Таблица 2.6.

Расчётные и справочные данные по температурам и составам двух- и трехкомпонентных эвтектик систем, являющихся элементами ограничения пятерной системы Li, Na, K, Ca, Ba // F

№	Расчет			$t_{пл},$ °C	Данные литературы				Погрешность расчета, %		
	Состав экв. доля, %				Состав экв. доля, %			$t_{пл},$ °C по данным лит-ры	Темпера- тура, по нашим данным $t_{пл},$ °C	По сост аву	По темп.
1	(LiF) ₂	(NaF) ₂	(KF) ₂	473	(LiF) ₂	(NaF) ₂	(KF) ₂	454	454	24,9	4
	39,8	20,5	39,7		46,5	11,5	42				
2	(LiF) ₂	(NaF) ₂	CaF ₂	644	(LiF) ₂	(NaF) ₂	CaF ₂	607	613	4,1	5,9
	46,3	32,1	21,6		46,5	33,5	20				
3	(NaF) ₂	(KF) ₂	CaF ₂	703	(NaF) ₂	(KF) ₂	CaF ₂	676	674	5,6	3,9
	27,5	51,6	20,9		31	50	19				
4	(NaF) ₂	(KF) ₂	CaF ₂	757	(NaF) ₂	(KF) ₂	CaF ₂	759	758	9,7	0,2
	36,5	51,9	11,6		42	47	11				
5	(NaF) ₂	(KF) ₂	BaF ₂	706	(NaF) ₂	(KF) ₂	BaF ₂	658	642	13	7
	29	43,5	27,6		23	45	32				
6	(NaF) ₂	CaF ₂	BaF ₂	807	(NaF) ₂	CaF ₂	BaF ₂	738	728	4,6	8,9
	34,3	31,7	34		33	34	33				
7	(LiF) ₂	(NaF) ₂		669	(LiF) ₂	(NaF) ₂		652	-	0	2,6
	61	39			61	39					
8	(NaF) ₂	(KF) ₂		647	(NaF) ₂	(KF) ₂		716	-	0,6	10
	39,7	60,3			40	60					
9	(NaF) ₂	CaF ₂		826	(NaF) ₂	CaF ₂		818	-	7	0,97
	55,52	44,48			52	48					
10	(KF) ₂	BaF ₂		730	(KF) ₂	BaF ₂		729	-	6,8	0,13
	61,29	38,71			58	42					
11	CaF ₂	BaF ₂		1038	CaF ₂	BaF ₂		1022	-	5,15	0,97
	47,4	52,6			50	50					
12	(LiF) ₂	(KF) ₂		480	(LiF) ₂	(KF) ₂		492	-	1,4	2,5
	50,7	49,3			50	50					
13	(LiF) ₂	CaF ₂		730	(LiF) ₂	CaF ₂		766	-	5,4	4,8
	63,53	36,47			66	34					

2.5. Моделирование систем с участием фторидов ЩМ и ЩЗМ и компонентов, обладающих высокими значениями теплот фазовых превращений

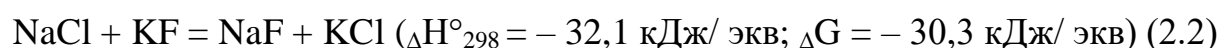
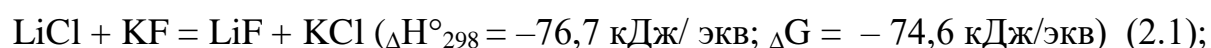
Компоненты с высокими энтальпиями плавления могут быть введены дополнительно к фторидам щелочных и щелочноземельных металлов для повышения энергоемкости составов, но это усложняет процессы теоретического и

экспериментального изучения вследствие присутствия реакций взаимного обмена и комплексообразования как между катионами, так и анионами системы. К таким компонентам относятся сульфаты, хлориды, карбонаты щелочных металлов. Для исследований выбраны: квазибинарная система $\text{LiF} - \text{Na}_3\text{FSO}_4$ трехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, Na} // \text{F, SO}_4$; стабильное секущее сечение $\text{LiF} - \text{NaF} - \text{KCl}$ четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, Na, K} // \text{F, Cl}$; стабильное секущее сечение $\text{LiF} - \text{NaCl} - \text{Na}_3\text{FSO}_4$ четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, Na, F, Cl, SO}_4$; трехкомпонентная система $\text{LiF} - \text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Li}_2\text{SO}_4$.

2.5.1. Моделирование температуры плавления и эвтектики в секущем сечении $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{KCl}$ четырехкомпонентной взаимной системы Li,Na,K//F,Cl

Анализ компонентов системы позволил выбрать в качестве наиболее энергоемкого состава эвтектику, локализованную в стабильном секущем треугольнике $\text{LiF} - \text{NaF} - \text{KCl}$ четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, Na, K} // \text{F, Cl}$ (рисунок 2.10). Разбиение системы на симплексы проведено ранее [98].

Сторонами секущего треугольника $\text{LiF} - \text{NaF} - \text{KCl}$ служат стабильные диагонали $\text{LiF} - \text{KCl}$, $\text{NaF} - \text{KCl}$ трехкомпонентных взаимных систем: $\text{Li, K} // \text{F, Cl}$; $\text{Na, K} // \text{F, Cl}$, соответственно, а основанием – двухкомпонентная система $\text{Li, Na} // \text{F}$. В точках конверсий (K_1 и K_2) взаимных систем протекают реакции взаимного обмена (рисунок 2.10):



По классификации [20] обе взаимные системы относятся к необратимо-взаимным системам.

Исходя из анализа граней, система $\text{LiF} - \text{NaF} - \text{KCl}$ эвтектического типа, ее треугольник составов приведен на рисунке 2.11. Расчет температуры кристаллизации и состава эвтектики, произведенный по методу [92] дал следующие значения: – E^Δ при 640°C и содержит экв. %: 50,8 LiF ; 32,4 NaF ; 16,8

KCl. Расчетные данные нанесены диаграмму составов системы LiF – NaF– KCl (рисунок 2.11).

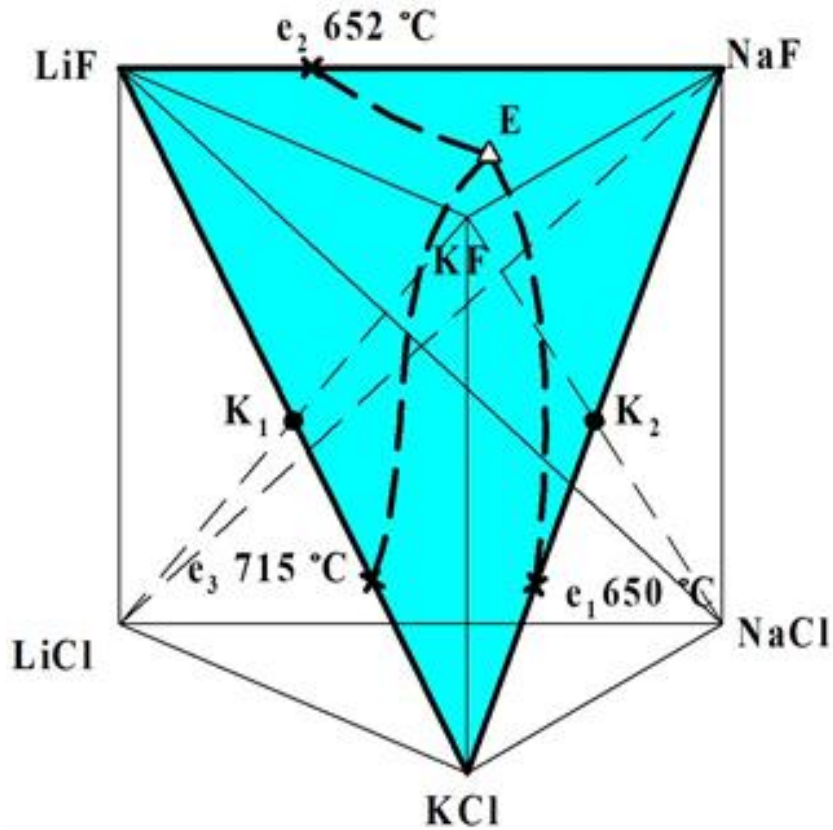


Рисунок 2.10. Призма составов системы Li,Na,K//F,Cl, расположение секущего сечения LiF – NaF– KCl

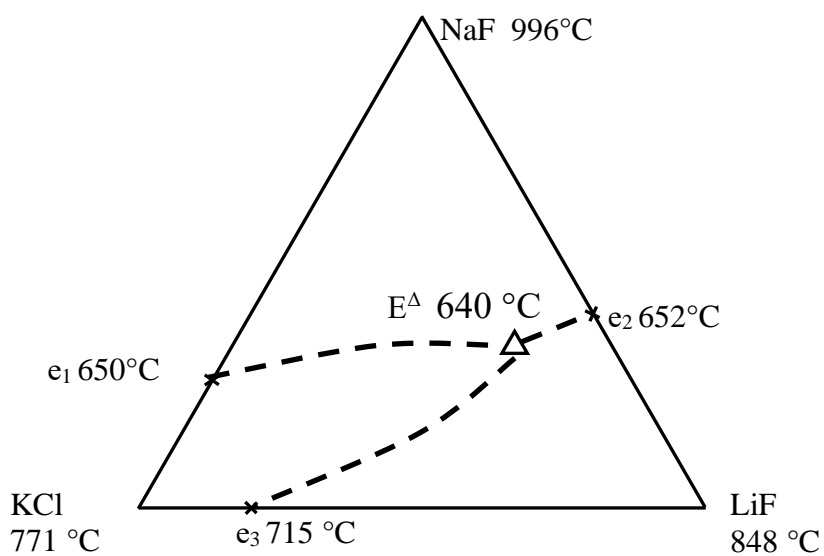


Рисунок 2.11. Диаграмма составов системы LiF – NaF– KCl с указанием расчетных данных состава и температуры плавления тройной эвтектики.

Эти данные использованы для ограничения области нахождения эвтектического состава и позволили рационально провести процесс планирования эксперимента.

2.5.2. Моделирование температуры плавления и эвтектики в секущем сечении $\text{LiF} - \text{NaCl} - \text{Na}_3\text{FSO}_4$ четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, Na, K} // \text{F, Cl}$

Изучено внутреннее секущее сечение $\text{LiF} - \text{NaCl} - \text{Na}_3\text{FSO}_4$ четырёхкомпонентной взаимной системы $\text{Li, Na} // \text{F, Cl, SO}_4$ (рисунок 2.12) Разбиение системы на симплексы проведено ранее [114, 115]. Из проведенного обзора и последующего анализа, следует, что стабильное секущее сечение $\text{LiF} - \text{NaCl} - \text{Na}_3\text{FSO}_4$ не исследовано и позволяет сделать прогноз о наличии в системе энергоемкого эвтектического состава. Это следует из того, что оно является секущим сечением четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, Na} // \text{F, Cl, SO}_4$ и в элементы ограничения входят две стабильные диагонали трехкомпонентных взаимных систем сечение $\text{Li, Na} // \text{F, Cl}$ и $\text{LiF, Na} // \text{F, SO}_4$.

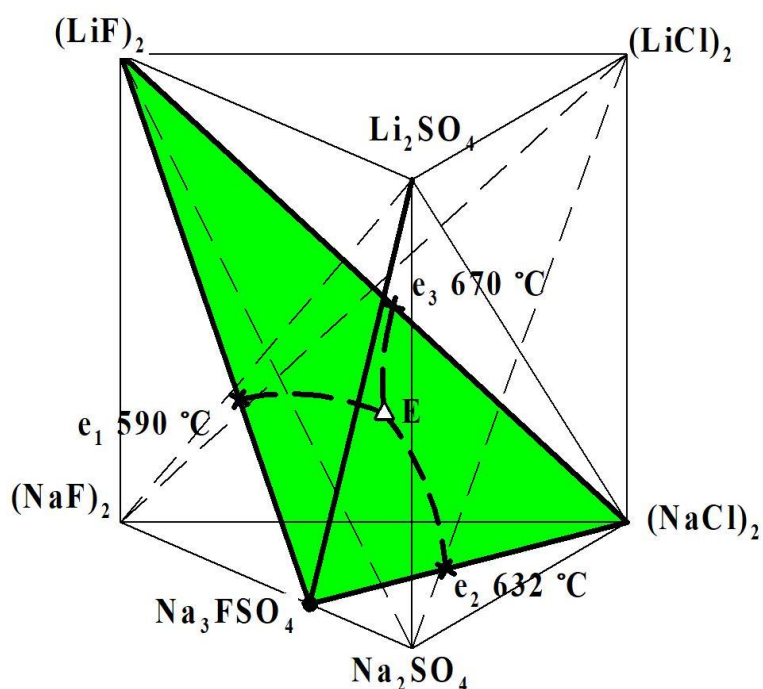


Рисунок 2.12. Призма составов системы $\text{Li, Na} // \text{F, Cl, SO}_4$ и расположение секущего сечения $(\text{LiF})_2 - (\text{NaCl})_2 - \text{Na}_3\text{FSO}_4$

Координаты эвтектики и температуру ее кристаллизации изначально определены с использованием пакета программ, предложенных в [92].

В результате расчета: эвтектика при 411 °С и содержит мол. %: 45,4 – фторида лития, 32,8 – хлорида натрия, 21,8 – сульфат фторид натрия (экв. %: 31,6 – фторида лития, 22,8 – хлорида натрия, 45,6 – сульфатфторид натрия).

Полученные данные нанесены на треугольник составов системы $(\text{LiF})_2 - (\text{NaCl})_2 - \text{Na}_3\text{FSO}_4$ (рисунок 2.13).

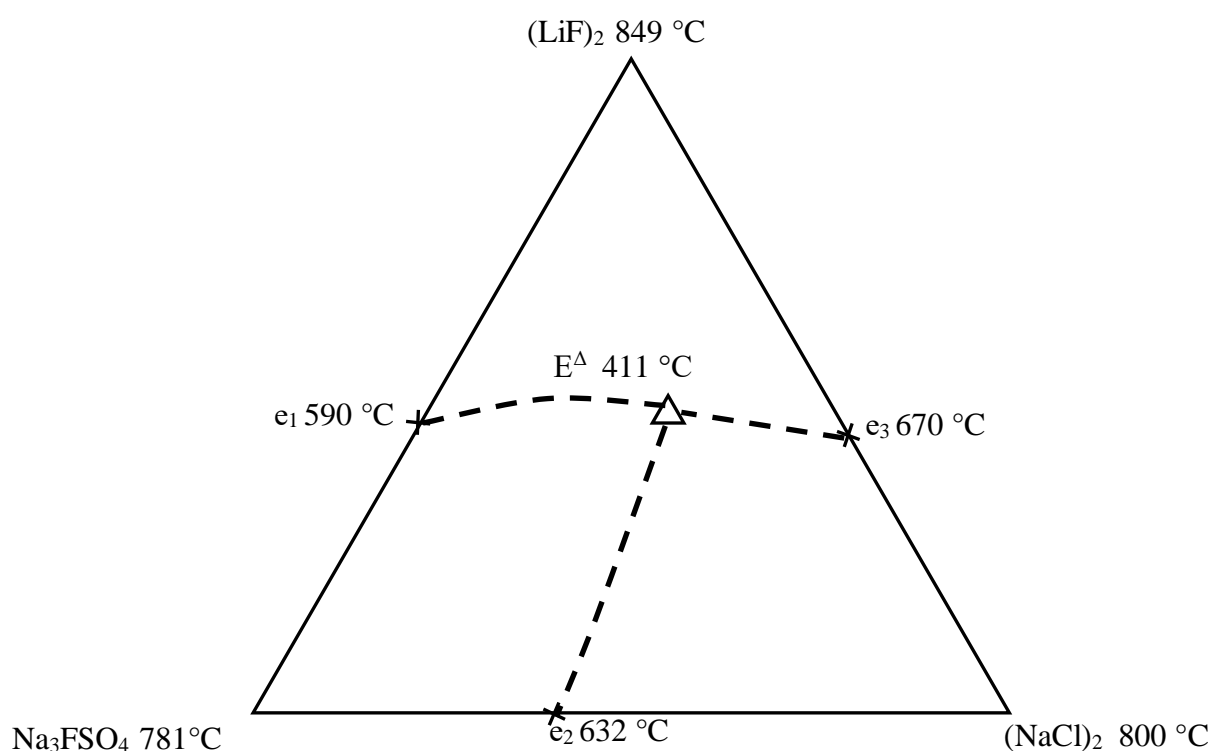


Рисунок 2.13. Диаграмма составов системы $(\text{LiF})_2 - (\text{NaCl})_2 - \text{Na}_3\text{FSO}_4$ с указанием расчетных данных состава и температуры плавления тройной эвтектики.

Полученные расчетные данные использованы при планировании экспериментальных исследований, т.е. они позволили определить области проведения экспериментальных изысканий.

2.5.3. Моделирование температуры плавления и эвтектики в трехкомпонентной системе $\text{LiF} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Li}_2\text{CO}_3$

Для расчёта параметров эвтектического состава в системе $\text{LiF} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Li}_2\text{CO}_3$ использованы формулы, предложенные в [49, 93].

Входной информацией для произведения расчетов выбранным методом, служат температуры кристаллизаций двойных эвтектик e_1 , e_2 , e_3 и мольные доли каждого компонента в двойной эвтектике (рисунок 2.14, таблица 2.7).

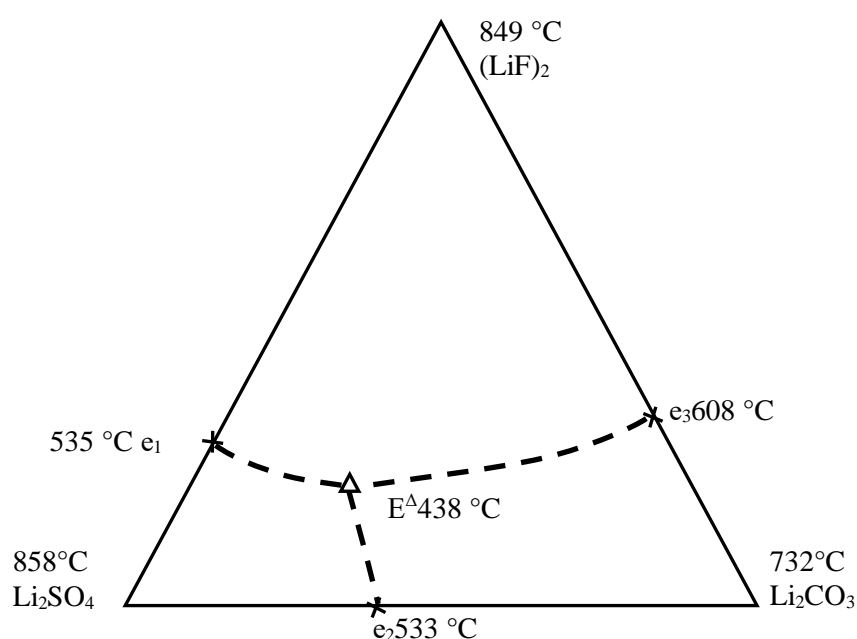


Рисунок 2.14. Диаграмма составов системы $\text{LiF} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Li}_2\text{CO}_3$ с указанием расчетных данных состава и температуры плавления тройной эвтектики.

Таблица 2.7.

Мольные доли компонентов в двухкомпонентных эвтектиках

N п/п	Двойные эвтектики	Температура плавления двойной эвтектики, $t_{пл}$, °C	Мольная доля компонента в двойной эвтектике		
			LiF	Li ₂ SO ₄	Li ₂ CO ₃
1	e_1	530	0,43	0,57	—
2	e_2	533	—	0,62	0,38
3	e_3	608	0,49	—	0,51

Расчет состава трёхкомпонентной эвтектики:

$$h_3 = x^1_{(1-2)} \cdot x^3_{(1-3)}; \quad h_{3(\text{Li}_2\text{CO}_3)} = x^1_{(1-2)} \cdot x^3_{(1-3)} = 0,43 \cdot 0,51 = 0,2193;$$

$$h_2 = (1 - h_3) \cdot x^2_{(1-2)}; \quad h_{2(\text{Li}_2\text{SO}_4)} = (1 - h_3) \cdot x^2_{(1-2)} = (1 - 0,2193) \cdot 0,57 = 0,4450;$$

$$h_1 = 1 - h_2 - h_3; \quad h_{1(\text{LiF})} = 1 - h_2 - h_3 = 1 - 0,2193 - 0,445 = 0,335,$$

где h_1, h_2, h_3 – мольные доли LiF, Li_2SO_4 и Li_2CO_3 в тройной эвтектике, соответственно; $x^1_{(1-2)}$ и $x^2_{(1-2)}$ – мольные доли LiF и Li_2SO_4 в двойной эвтектике e_1 , соответственно; $x^3_{(1-3)}$ – мольная доля Li_2CO_3 в двойной эвтектике e_3 (таблица 2.7).

Рассчитанный таким образом тройной эвтектический состав содержит: 33,5 мол. % или 20,17 экв. % LiF; 44,5 мол. % или 53,48 экв. % Li_2SO_4 ; 22 мол% или 26,35 экв. % Li_2CO_3 ;

Решение задач, связанных с формированием древ фаз, моделированием диаграмм составов: прогноз и описание реакций взаимного обмена, образования соединений и твёрдых растворов; установление картины поверхности ликвидуса многокомпонентных систем должно базироваться на использовании теоретических и экспериментальных методов физико-химического анализа в современном аппаратном обеспечении.

Следует отметить, что расчётные методы позволяют только оптимизировать область проведения экспериментальных исследований. Истинный состав, температура и энтальпия плавления эвтектических составов, рекомендуемых в качестве фазопереходных материалов, должны быть определены экспериментально.

Сформированные древа фаз, проведённые расчёты по выявлению примерных температур плавления и областей расположения эвтектических составов, с использованием различных методов и пакетов программ, позволило ограничить число экспериментально исследуемых образцов.

На основании проведенного анализа создана база данных, необходимая для проведения дальнейших экспериментальных исследований.

ГЛАВА 3.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИСТЕМ

3.1 Экспериментальные методы исследования систем

Основными методами исследования в данной работе служили дифференциальный термический анализ (ДТА), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), рентгенофазовый анализ (РФА), комплексный дифференциальный термический анализ. Для выявления температур первичной кристаллизации использован визуально политермический анализ.

С целью оптимизации экспериментальных исследований использованы и теоретические методы прогнозирования температур кристаллизаций и составов нонвариантных точек.

3.1.1. Дифференциальный термический анализ [44, 116, 117]

Исследования проводились на установке синхронного термического анализа STA 449 F3 Phoenix, фирмы NETZSCH, предназначенной для работы в интервале температур от комнатной до 1500 °С в атмосфере аргона или гелия (рисунок 3.1). Исследования проводились в платиновых тиглях с использованием платина-платинородиевых термопар. Исследуемый образец массой 0,2 г помещали в платиновый тигель с крышкой и устанавливали на один из спаев дифференциальной термопары, второй тигель со свежеприготовленным оксидом алюминия использовали в качестве эталона и помещали на другой спай термопары. Скорость нагревания и охлаждения образцов составляла 10 °С/мин. Точность измерения температур $\pm 0,3$ °С. Все составы выражены в экв. %, температуры – в °С. Калибровку проводили по стандартным веществам (таблица П. 1). Схема установки представлена (рисунок 3.1).

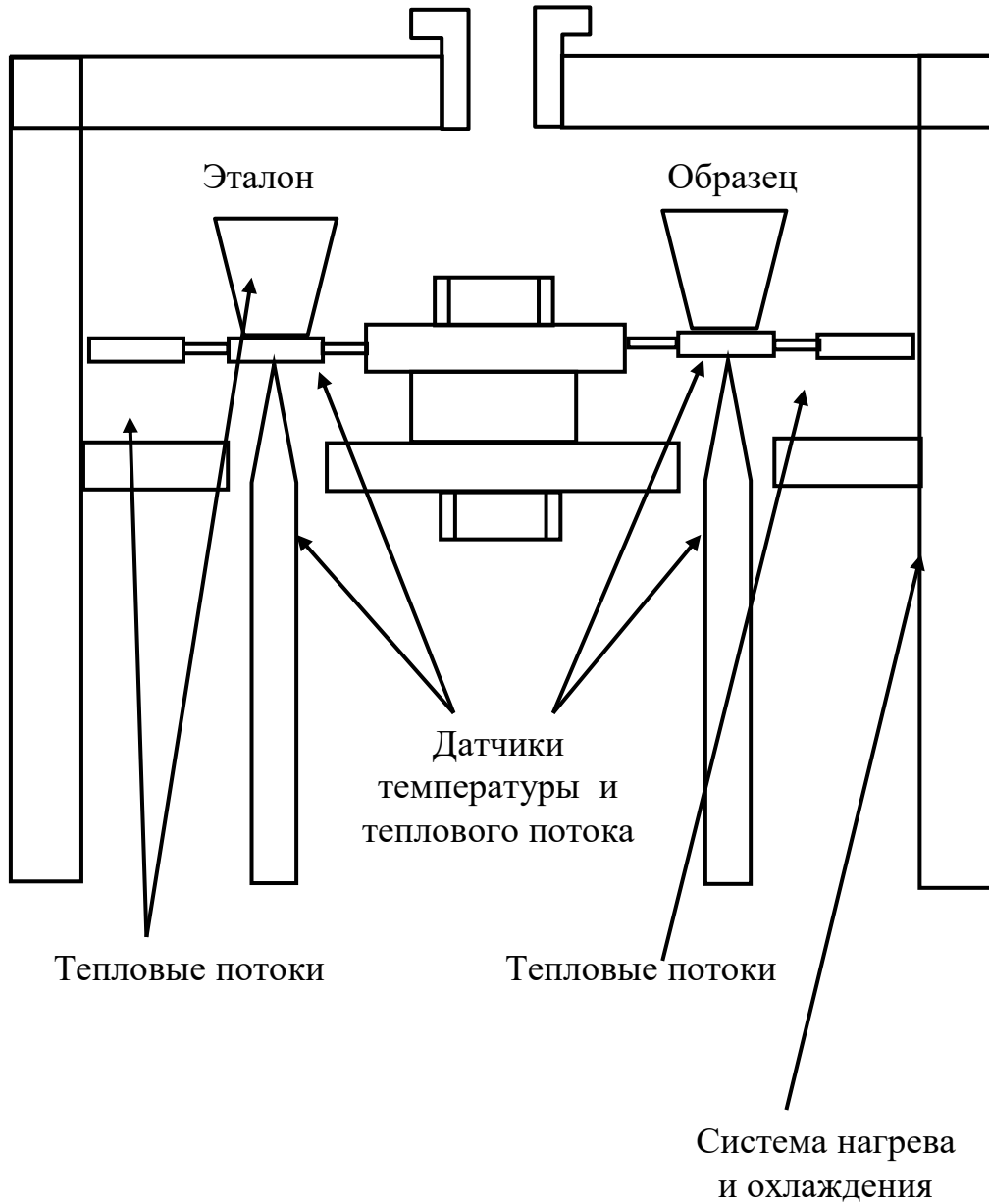


Рисунок 3.1. Блок-схема установки синхронного термического анализа STA 449 F3 Phoenix, фирмы Netzsch.

3.1.2. Дифференциальная сканирующая калориметрия

Величины энтальпий плавления эвтектических смесей, тепловые эффекты реакций соединения и твердофазных реакций взаимного обмена определялись с использованием метода дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК), позволяющая фиксировать термодинамические характеристики солевых смесей с большой точностью. Для этих целей в работе использован дифференциальный сканирующий калориметр STA 449 F3 Phoenix, фирмы NETZSCH, предназначенный для работы в интервале температур от комнатной до 1500 °С, в атмосфере инертных газов. В калориметре в качестве датчиков температуры печи и исследуемого образца служит платина-платинородиевая термопара. Термоблок калориметра состоит из цилиндрической печи со встроенным нагревателем, который создает однородное, симметричное температурное поле в измерительной ячейке. В работе использованы платиновые тигли, скорость нагрева (охлаждения) образцов составляла 10 град/мин в токе аргона или гелия. Калибровку STA 449 F3 Phoenix проводили по стандартным веществам: RbNO_3 ; Ag_2SO_4 ; CsCl ; K_2CrO_4 ; BaCO_3 (таблица П. 2). Точность измерения температур фазовых переходов не превышает $\pm 0,1$ °С, а энтальпий плавления стандартных веществ $\pm 0,2\%$. Полученные экспериментальные данные обрабатывались с использованием стандартного пакета программ Proteus analysis [118]. Схема установки представлена (рисунок 2.2).

3.1.3. Рентгенофазовый анализ [120, 121].

Рентгенофазовый анализ основан на взаимодействии рентгеновского излучения с кристаллическими решетками исследуемого образца, в результате которого возникает дифракция рентгеновских лучей. По положению дифракционных максимумов рассчитывают межплоскостное расстояние кристаллической решетки исследуемого образца. Сравнением полученных данных с базовыми данными выявляют индивидуальность фазы.

С помощью рентгенофазового анализа (РФА) идентифицировались фазы и смеси солей.

Рентгенограммы индивидуальных солей, эвтектических составов и реакционных смесей снимались на дифрактометре «Empyrean» фирмы «Panalytical», монохроматизация осуществлялась с использованием никелевого β -фильтра ($I=30$ мА, $U=40$ кВ), время шага $0,013$ град/сек, и использовалась картотека Panalytical ICSD Data base.

Эвтектические смеси для РФА отжигались в течение $8\div 20$ часов при температуре на $10\text{--}15$ °С ниже температуры плавления эвтектики. Закалка образцов для РФА производилась погружением тигля с образцом в тающий лед.

В исследованиях использованы предварительно обезвоженные соли квалификаций не ниже «х.ч.». Рентгенофазовый анализ проводился и реактивов, используемых для синтеза соединений. Для гигроскопичных солей использован сухой бокс.

3.1.4. Комплексный дифференциальный термический анализ

Комплексный дифференциальный термический анализ использован при построении древ кристаллизаций.

Комплексный дифференциальный термический анализ проводился на установке, собранной на базе электронного автоматического потенциометра КСП-4. Усиление термо-ЭДС дифференциальной термопары производилось фотоусилителем микровольтмикроамперметра Ф 116/1. Чувствительность дифференциальной записи варьировалась магазином сопротивлений МСР-63, смещение нулевой линии дифференциальной записи производилась источником регулируемого напряжения ИРН-64. Исследования проводились в платиновых микротиглях с использованием комбинированных платана-платинородиевых термопар. Градуировка проводилась по температурам плавления солей и эвтектических смесей, рекомендованных в [16, 104].

Термопары погружались в вещество образца и эталона, в качестве эталона использовали свежеприготовленный оксид алюминия, масса образцов 0,2000 г, скорость нагрева (охлаждения) 15 – 20 °С град/мин. Схема установки представлена на рисунке 3.2.

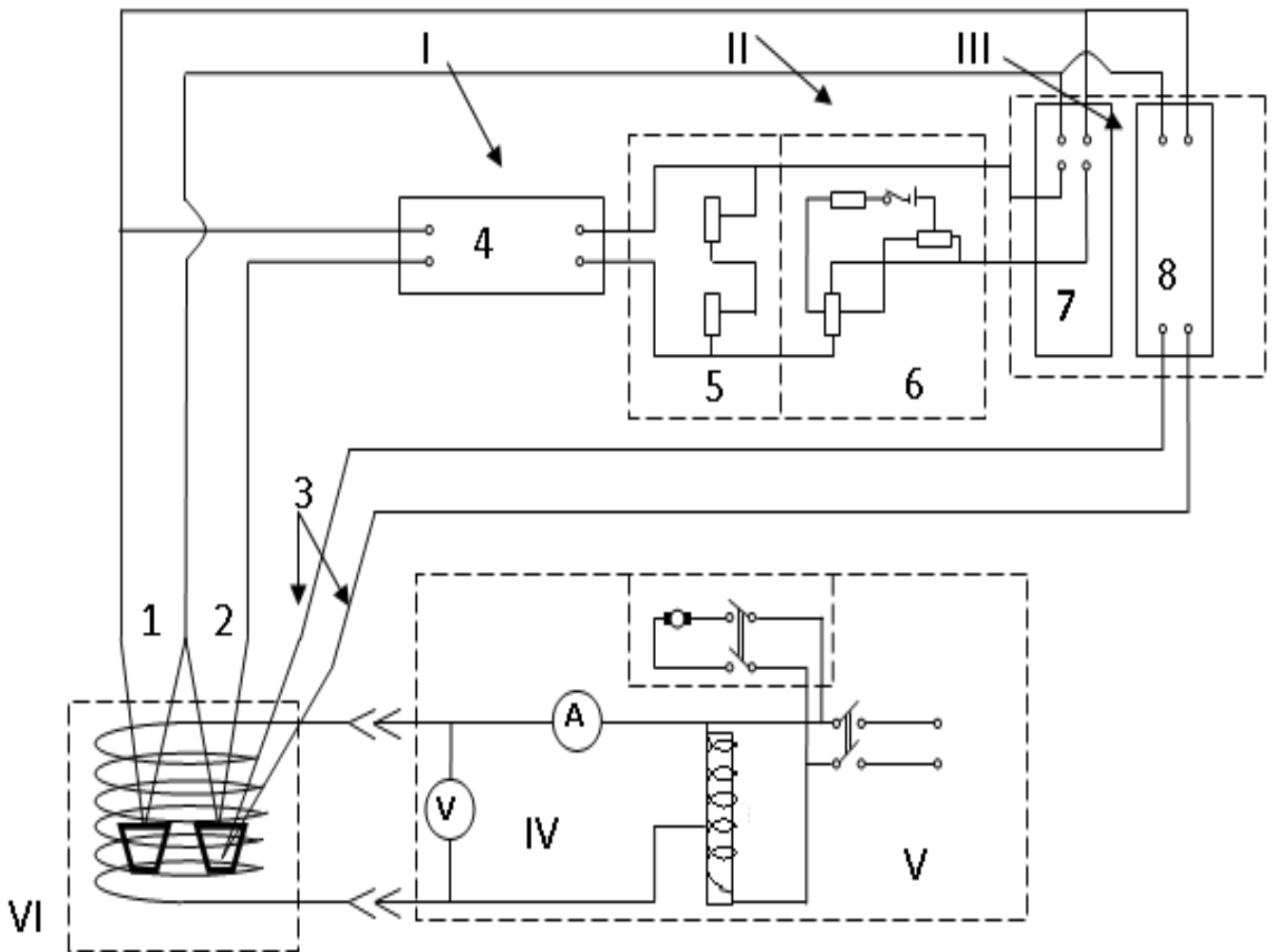


Рис. 3.2. Блок – схема установки комплексного ДТА:

I – блок усиления, II – блок управления, III – блок регистрации, IV, V – силовая часть, VI – печь шахтного типа. 1 – простая термопара, 2 – дифференциальная термопара, 3 – платиновые электроды, 4 – фотоусилитель Ф 116/1, 5 – магазин сопротивления МСР – 63, 6 – источник регулируемого напряжения ИРН -64, 7,8 – электронные потенциометры КСП-4.

3.1.5. Визуально - политермический анализ [122, 123].

Сущность визуально-политермического метода физико-химического анализа (ВПА) заключается в определении первичных температур кристаллизаций смесей исследуемых образцов. Метод впервые разработан и применен А.Г. Бергманом.

В данной работе ВПА применялся для уточнения температур ликвидусов, в случаях, когда термоэфеты первичных кристаллизаций исследуемых систем плохо проявлялись на установке ДТА.

Нагревательным элементом в установке ВПА служит печь шахтного типа, где температура достигается до 1100°C . Регулирование нагрева печи осуществлялось с помощью ЛАТРа. В печь погружают платиновый тигель со смесями исследуемых образцов. В солевую смесь погружали платина-платинородиевую термопару, подсоединенную к милливольтметру М1109 и фиксировали термо-ЭДС или подключают к электронному фиксатору температуры. Спай термопары термостатировались при 0°C в сосуде Дьюара с тающим льдом. Начало кристаллизации расплава определялось при ярком освещении внешним источником тока. Температуры ликвидусов определяли по калибровочной кривой, построенной в координатах $T = f(mV)$ (температура - милливольты) с использованием калибровочных веществ (таблица П. 1), [119]. ВПА использовался для уточнения температур кристаллизаций эвтектических смесей.

3.2. Система Li, K, Ca, Ba // F

В теоретической части диссертационной работы сформировано фазовое древо системы LiF, K, Ca, Ba // F. Наличие в системе внутреннего секущего $\text{KCaF}_3 - \text{LiBaF}_3$ установлено ранее ВПА [102]. Данные литературы подтверждены нами. Эвтектическая смесь на термограмме ДТА имеет четкий симметричный пик, с температурой плавления 703°C , что свидетельствует о квазибинарном характере

эвтектики, в которой происходит переход инконгруэнтного характера плавления бинарного соединения LiBaF_3 в конгруэнтный (рисунок 3.3).

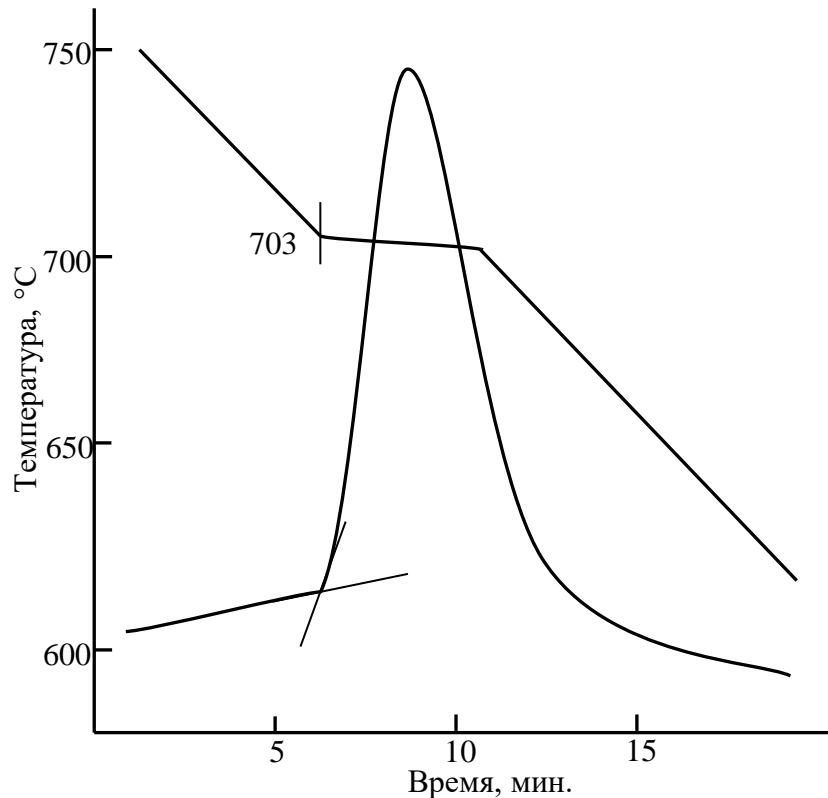


Рисунок 3.3. Термограмма состава, соответствующего эвтектике системы $\text{KCaF}_3 - \text{LiBaF}_3$

Фазовое древо и схема кристаллизующихся фаз в четырех секущих треугольниках и четырех вторичных тетраэдрах системы $\text{Li, K, Ca, Ba // F}$, позволил спрогнозировать о принадлежности невариантных составов к соответствующему тетраэдру. Особенностью ограничивающих элементов системы $\text{Li, K, Ca, Ba // F}$, является отсутствие двух эвтектических составов ни в одной трехкомпонентной системе, хотя в системах Li, K, Ca // F и K, Ca, Ba // F присутствует соединения конгруэнтного плавления KCaF_3 . Во всех трехкомпонентных системах ограничения по одной эвтектике и одной перитектике.

Анализ элементов ограничения, разбиение диаграммы составов на фазовые ячейки, выявленные модели древ фаз и подтверждение их правомерности, определение принадлежности и типа точек невариантного равновесия к соответствующим фазовым ячейкам, позволяет сделать заключение, что

эвтектический состав, имеющий наименьшую температуру плавления, расположен в тетраэдре $(\text{LiF})_2 - (\text{KF})_2 - \text{KCaF}_3 - \text{LiBaF}_3$. Наибольшую информацию о природе кристаллизующихся в системе Li, K, Ca, Ba // F фаз дает политермический разрез, выбранный в объеме кристаллизаций фторида лития, так как фторид лития в виде индивидуального вещества или соединения LiBaF_3 входит в состав всех тетраэдров и секущих треугольников.

При планировании эксперимента, в соответствии общими правилами проекционно-термографического метода, в объеме кристаллизации фторида лития выбрано двухмерное политермическое сечение abc , где $a - 70\% (\text{LiF})_2 + 30\% (\text{KF})_2$, $b - 70\% (\text{LiF})_2 + 30\% \text{CaF}_2$, $c - 70\% (\text{LiF})_2 + 30\% \text{BaF}_2$ (рисунок 3.4, 3.5). На стороны сечения abc , из вершины фторида лития, нанесены центральные проекции трехкомпонентных инвариантных точек $\bar{E}_1^\Delta, \bar{P}_1^\Delta, \bar{E}_2^\Delta, \bar{P}_2^\Delta, \bar{E}_4^\Delta, \bar{P}_3^\Delta$, а на плоскость – предполагаемая, примерная проекция четырехкомпонентной эвтектики \bar{E}^\square (рисунок 3.6).

Для экспериментального изучения ДТА, на плоскости сечения abc выбран одномерный политермический разрез NM , где $N - 70\% (\text{LiF})_2 + 27\% (\text{KF})_2 + 3\% \text{BaF}_2$, $M - 70\% (\text{LiF})_2 + 27\% (\text{KF})_2 + 3\% \text{CaF}_2$ (рисунок 3.6). На Т – х диаграмме разреза NM плавная кривая первичной кристаллизации, ветви вторичной и третичной кристаллизаций пересекаются с эвтектической прямой в точке \bar{E}^\square показывающей постоянное соотношение фторидов кальция, бария и калия в четырехкомпонентной эвтектике (рисунок 3.7). Слияние ветвей вторичной и третичной кристаллизаций с эвтектической прямой свидетельствует о том, что разрез NM пересекает центральную проекцию четырехкомпонентной эвтектики \bar{E}^\square , это позволяет выявить соотношения, не двух, как обычно, а трех исходных солей в эвтектике.

Состав эвтектики E^\square , кристаллизующийся при 466°C и содержащий 47 экв. % фторида лития, 48 экв. % фторида калия, 2 экв. % фторида кальция и 3 экв. % фторида бария, определен изучением ДТА инвариантного разреза $(\text{LiF})_2 - \bar{E}^\square - E^\square$, проведенного из полюса кристаллизации фторида лития через центральную проекцию \bar{E}^\square (рисунок 3.8).

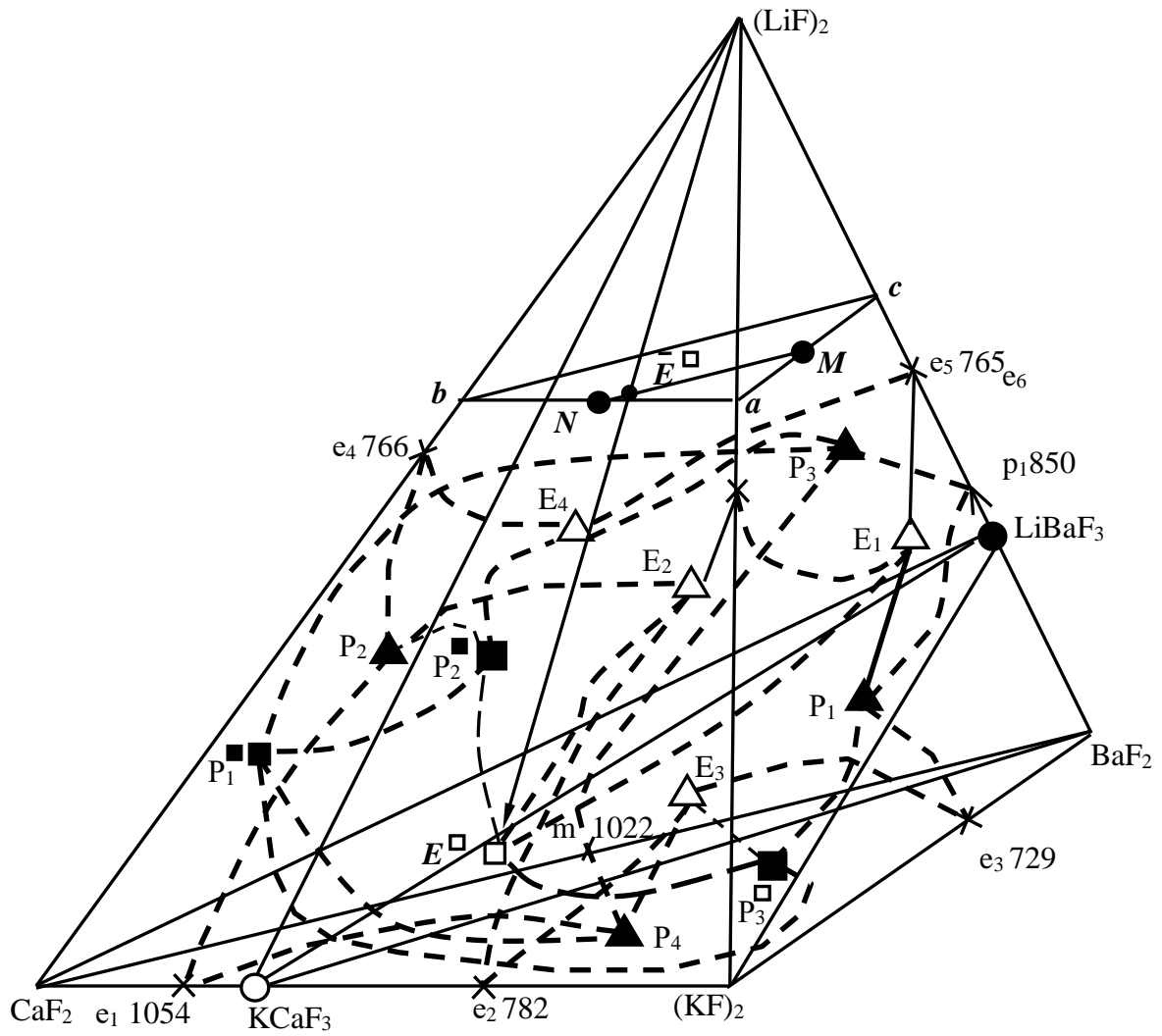


Рисунок 3.4. Диаграмма составов, расположение политермического разреза MN , в сечении: abc , инвариантный разрез $(LiF)_2 - \bar{E} - E$ и эскиз объемов кристаллизаций системы Li, K, Ca, Ba // F.

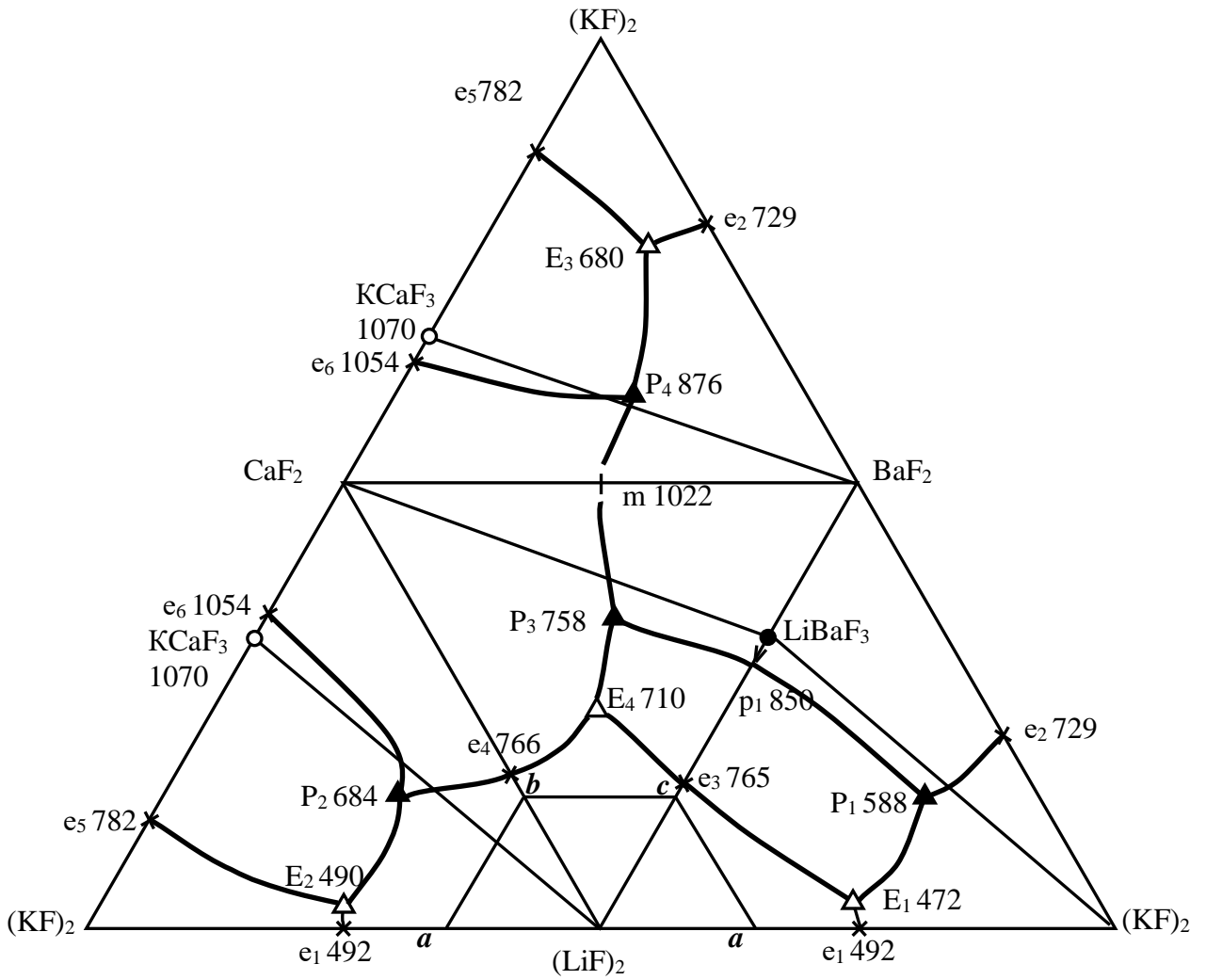


Рисунок 3.5. Развертка граневых элементов системы
Li, K, Ca, Ba // F и расположение политермического сечения *abc*.

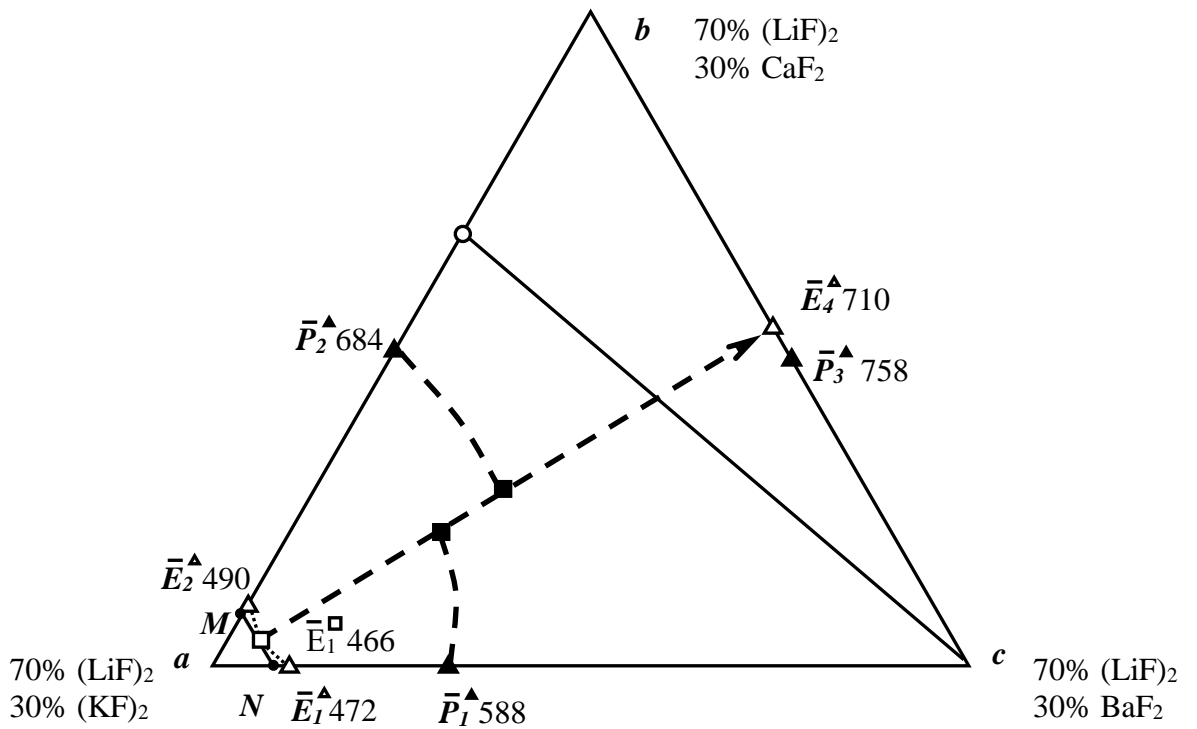


Рисунок 3.6. Двухмерное политермическое сечение *abc* системы Li, K, Ca, Ba // F

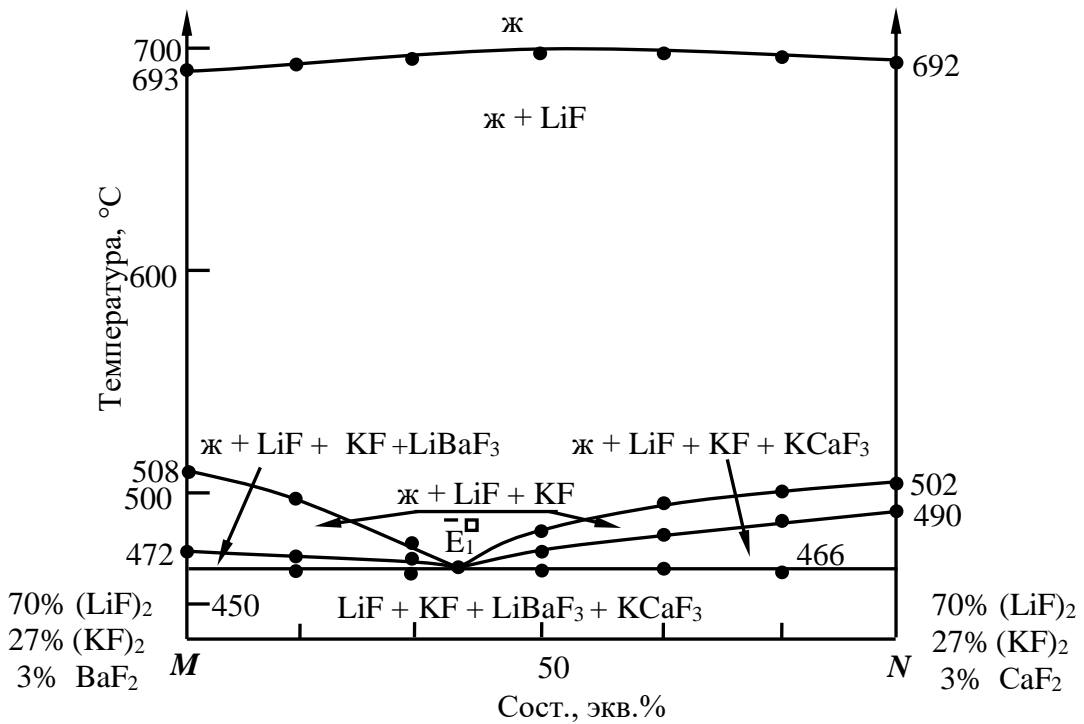


Рисунок 3.7. Т – х диаграмма разреза *MN* системы Li, K, Ca, Ba // F

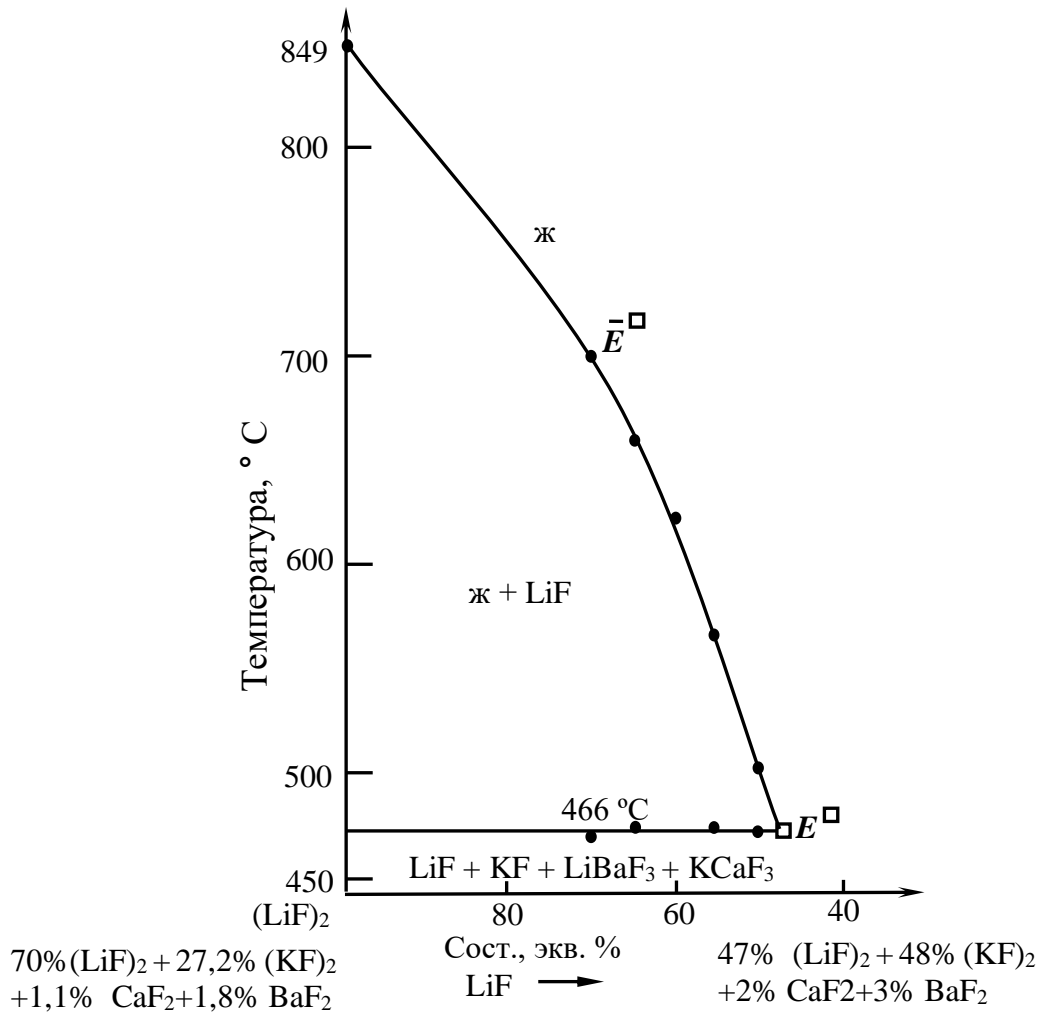


Рисунок. 3.8. Т – х диаграмма невариантного разреза $(\text{LiF})_2 - \bar{E} - E$ системы Li, K, Ca, Ba // F

При исследовании четырехкомпонентных систем проекционно-термографическим методом, для определения координат эвтектик, обычно изучаются три разреза [37].

В нашем случае, состав исходных солей в четырехкомпонентной эвтектике определен изучением двух одномерных политермических разрезов, так, как первичный разрез пересекает центральную проекцию четырехкомпонентной эвтектики, это позволило значительно сократить число экспериментально исследуемых образцов.

Данные по исследованным политермическим разрезам системы Li, K, Ca, Ba // F приведены в таблицах П.3, П.4.

Температура плавления эвтектической смеси уточнялась ВПА.

3.3. Определение характеристик невариантных равновесий в системе Li, Na, K, Ca, Ba // F

Для подтверждения правомерности модели фазового древа пятикомпонентной системы Li,Na,K,Ca,Ba//F, сформированного в разделе 2.3, необходимо экспериментально доказать стабильный характер кристаллизующихся фаз в системе NaF – KCaF₃ – LiBaF₃ (рисунок 2.9). Это связано с тем, что данная система является базисной для цикла пентатопов и секущих тетраэдров.

Проведенный теоретический анализ ограняющих элементов системы Li,Na,K,Ca,Ba//F показывает, что фторид натрия и оба бинарных соединения (KCaF₃, LiBaF₃) входят в состав всех четырех пентатопов, а преобладающим полем кристаллизации обладает фторид натрия, следовательно, и гиперобъемом. Политермическое сечение, выбранное в гиперобъеме кристаллизации фторида натрия, даст полную информацию о природе кристаллизующихся фаз во всех пентатопах.

В практике физико-химического анализа, очень часто с целью оптимизации экспериментальных исследований, если одна из вершин диаграммы составов является общей для нескольких симплексов, их объединяют и это значительно сокращает время проведения экспериментальных исследований [124, 125]. В данном случае, вершины NaF, KCaF₃, LiBaF₃ исследуемой системы являются общими для всех четырех пентатопов. Следовательно, согласно общим правилам проекционно-термографического метода, можно выбрать, первоначальное тетраэдрическое сечение в гиперобъеме одного из этих компонентов. Изучив серию одномерных политермических разрезов, можно установить картины поверхностей ликвидусов всех пентатопов. Для оптимизации эксперимента объединены все четыре пентатопа, в двух из которых находятся пятерные эвтектики и перитектики.

Развертка граневых элементов низшей мерности исследуемых пентатопов представлена на рисунке 3.9. Исходя из вышеизложенного, в гиперобъеме

кристаллизаций фторида натрия выбрано тетраэдрическое сечение $ABCD$, где A – 50% $(\text{NaF})_2 + 50\%(\text{KF})_2$, B – 50% $(\text{NaF})_2 + 50\% (\text{LiF})_2$, C – 50% $(\text{NaF})_2 + 50\% \text{CaF}_2$, D – 50% $(\text{NaF})_2 + 50\% \text{BaF}_2$ (рисунки 3.9, 3.10).

На стороны сечения $ABCD$, из полюса кристаллизаций фторида натрия, спроектированы трехкомпонентные эвтектики и перитектики, а на плоскость проекции четырехкомпонентных эвтектик и перитектик (рисунок 3.9). Рассматривая сечение $ABCD$, как псевдочетырёхкомпонентную систему, к ее исследованию применены все операции, используемые при изучении четырехкомпонентных систем, в соответствие с общими правилами проекционно-термографического метода [37].

Из анализа проекций трех- и четырехкомпонентных неинвариантных составов, нанесенных на грани и плоскость тетраэдрического сечения $ABCD$, следует, что наиболее подходящей вершиной для выбора двухмерного сечения, позволяющего фиксировать параметры пятерных неинвариантных составов, является вершина D (рисунок 3.9). Исходя из проведенного анализа и выбрано двухмерное политермическое сечение MNL , где M – 50% $(\text{NaF})_2 + 25\% \text{BaF}_2 + 25\% (\text{LiF})_2$, N – 50% $(\text{NaF})_2 + 25\% \text{BaF}_2 + 25\% (\text{KF})_2$, L – 50% $(\text{NaF})_2 + 25\% \text{BaF}_2 + 25\% \text{CaF}_2$ (рисунки 3.10, 3.11). На стороны сечения MNL , нанесены проекции четырехкомпонентных эвтектик и перитектик из вершины D (рисунок 3.11).

Экспериментально ДТА исследован одномерный политермический разрез SR , где S – 50% $(\text{NaF})_2 + 25\% \text{BaF}_2 + 13,75\% (\text{LiF})_2 + 11,25\% (\text{KF})_2$, R – 50% $(\text{NaF})_2 + 25\% \text{BaF}_2 + 13,75\% (\text{LiF})_2 + 3,75\% (\text{KF})_2 + 7,5\% \text{CaF}_2$ (рисунок 3.12).

Диаграмма состояния политермического разреза SR характеризуется тремя плавными кривыми первичной, вторичной и третичной кристаллизаций и пересечением ветвей четвертичной кристаллизации с эвтектической прямой в точке $E_1^{\equiv \square}$, показывающей постоянное соотношение фторидов калия и кальция в пятерной эвтектике E_1^{\square} (рисунок 3.13).

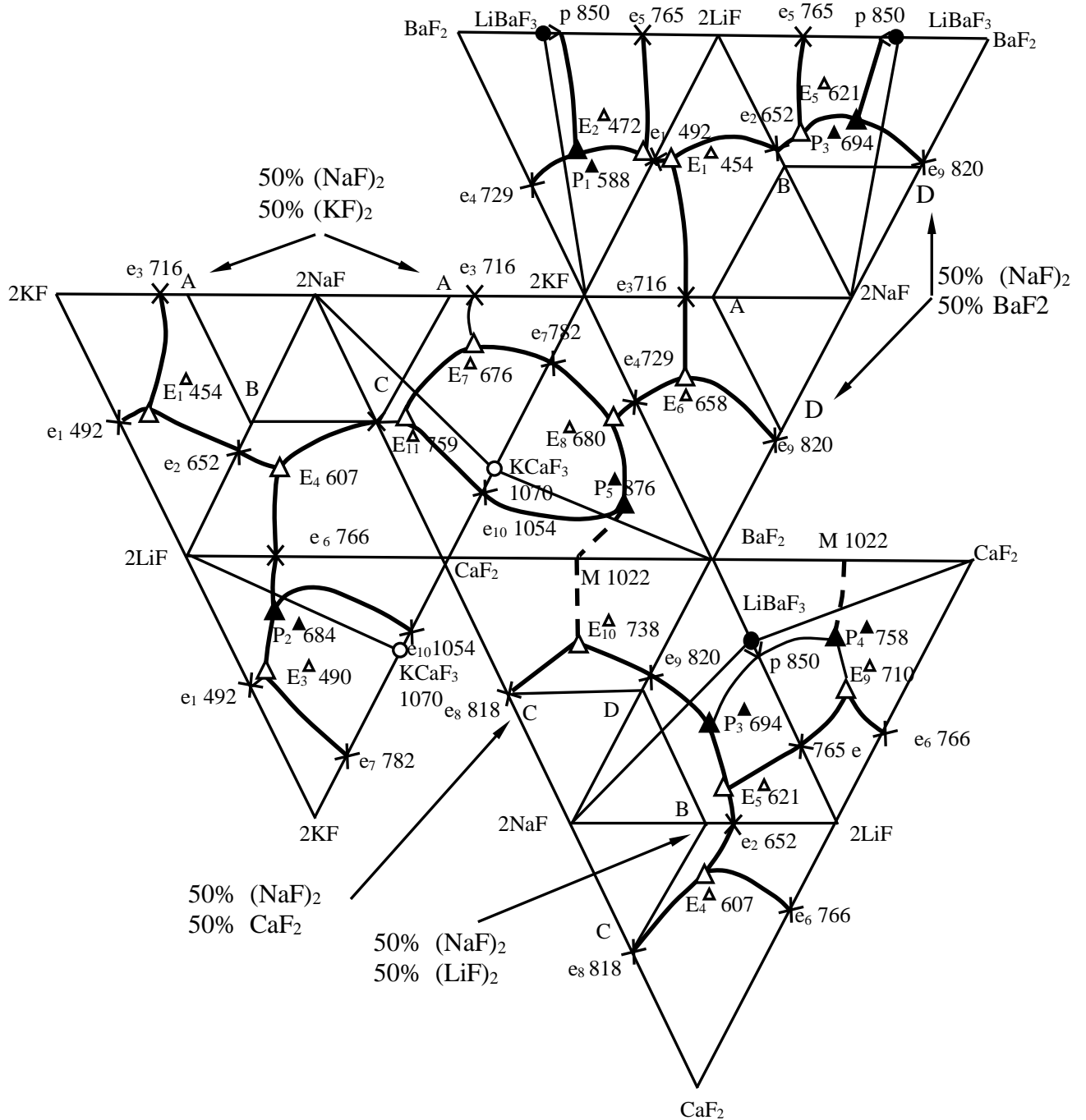
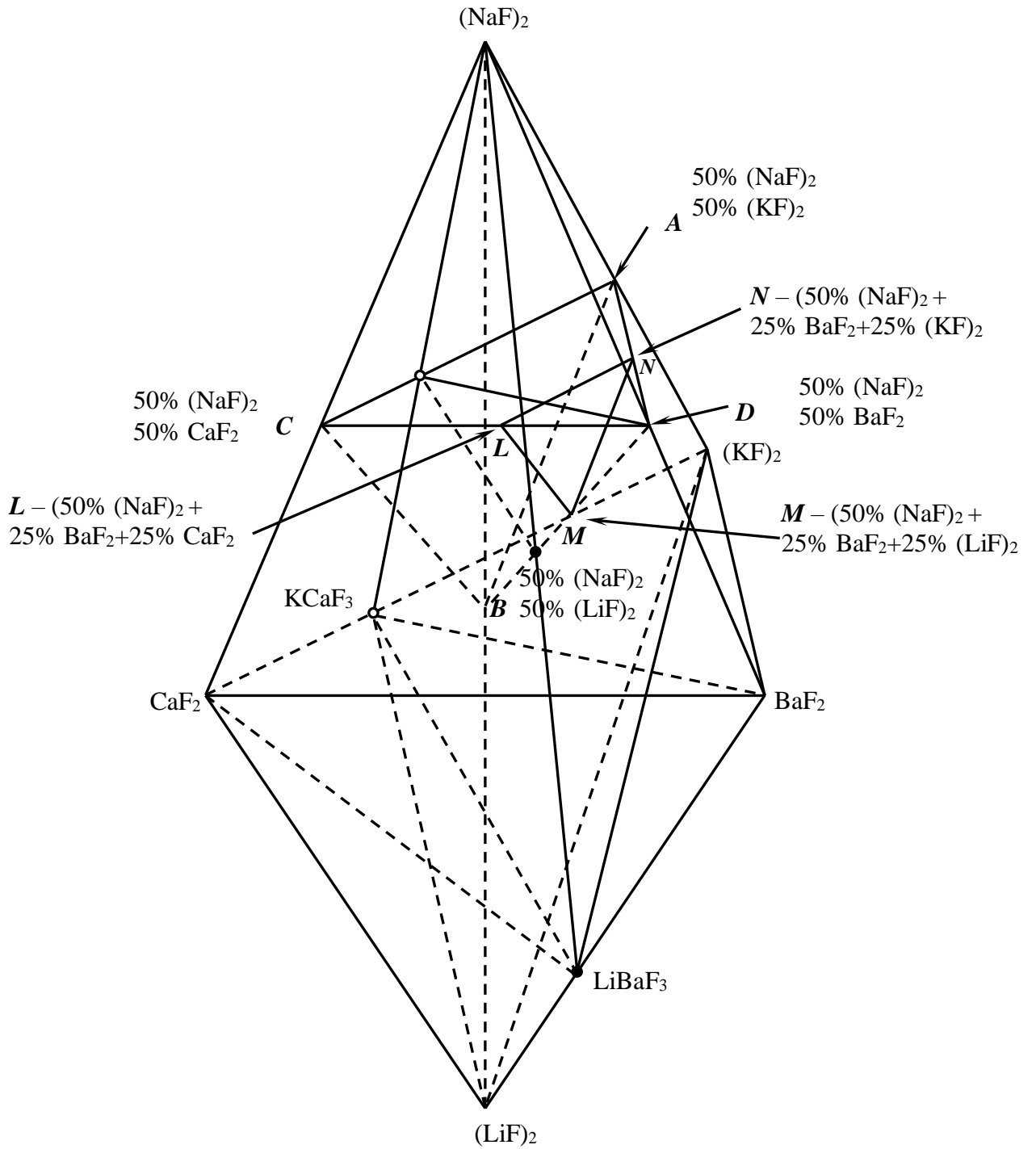


Рисунок 3.9. Развертка граневых элементов системы Li, Na, K, Ca, Ba // F



3.10. Расположение политермических сечений **ABCD, MNL**
в системе Li, Na, K, Ca, Ba // F

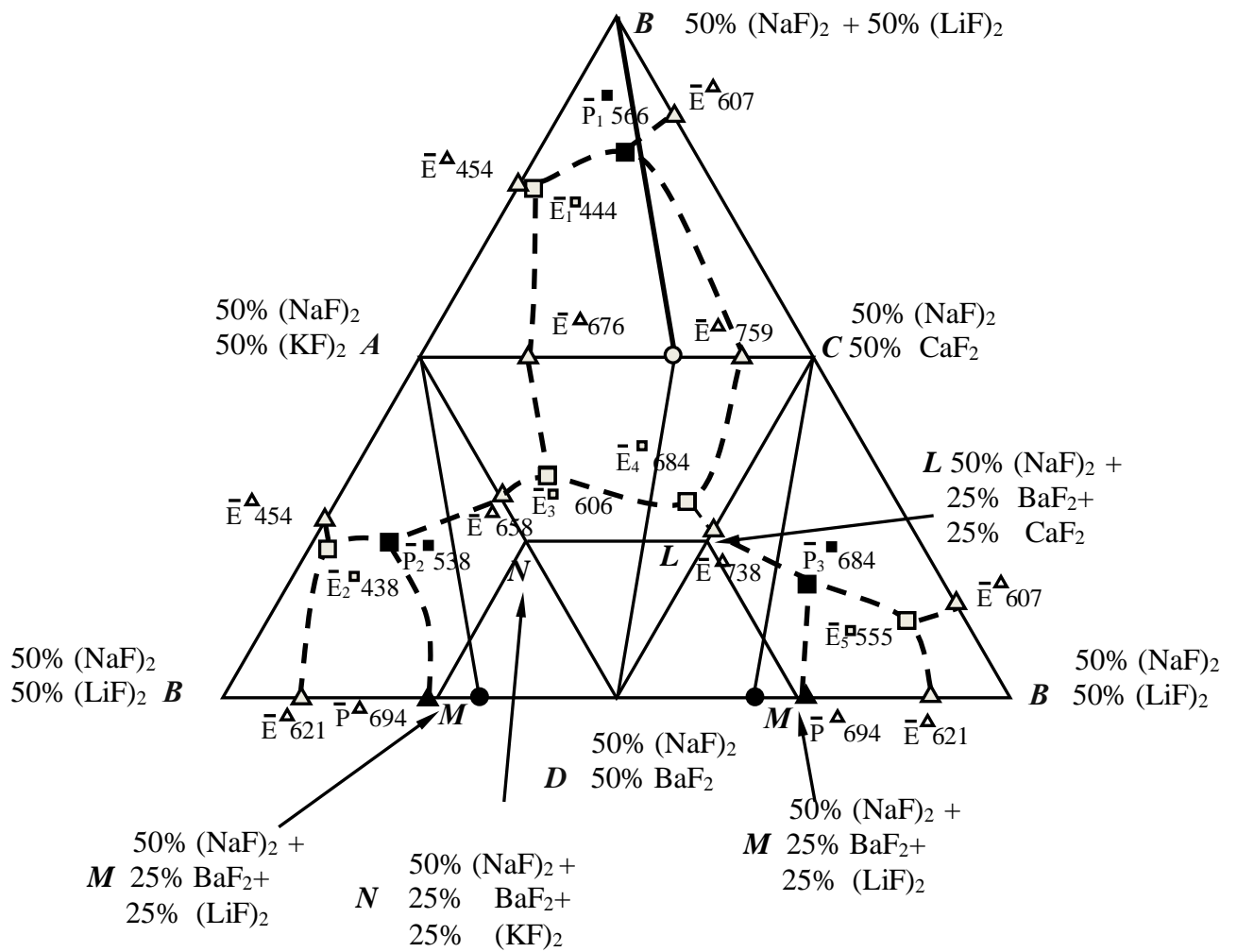


Рисунок 3.11. Развертка тетраэдрического сечения $ABCD$ и расположение на ней двухмерного политермического сечения MNL системы $\text{Li, Na, K, Ca, Ba/F}$

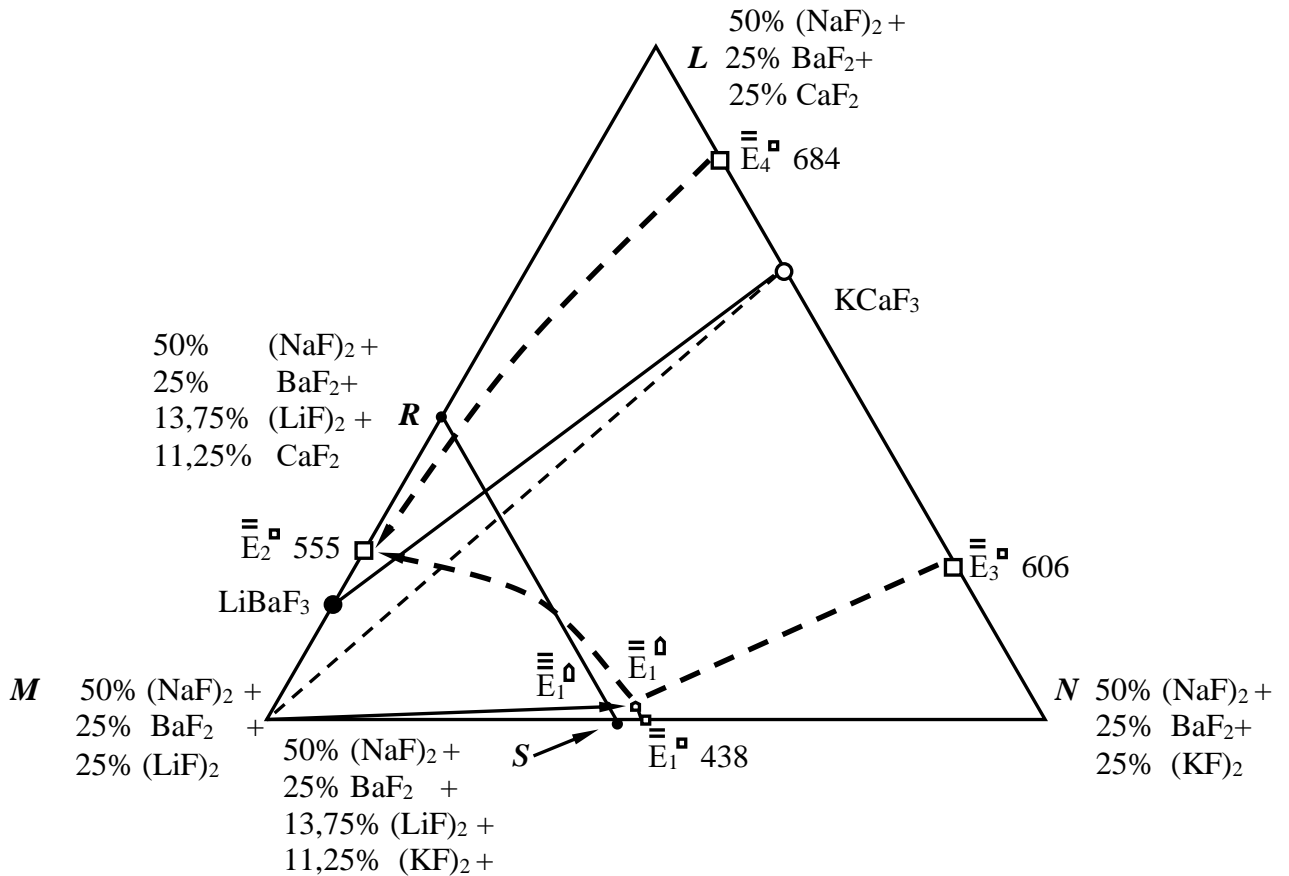


Рисунок 3.12. Расположение политермических разрезов SR и $\bar{\bar{E}}_1 - \bar{E}_1$; в политермическом сечении MNL системы Li, Na, K, Ca, Ba // F

Последовательным изучением ДТА политермических разрезов: $\bar{\bar{E}}_1 - \bar{E}_1$; $\bar{\bar{E}}_1 - \bar{E}_1$; $\bar{E}_1 - E_1$, выявлен эвтектический состав кристаллизующийся при 436°C и содержащий: 45,3 % (LiF)₂; 11,6 % (NaF)₂; 40,9 % (KF)₂; 1% CaF₂; 1,2 % BaF₂. Температура плавления эвтектики уточнялась ВПА. Диаграммы состояния этих разрезов представлены на рисунках 3.14 – 3.16, соответственно. Данные ДТА по политермическим разрезам системы Li, Na, K, Ca, Ba // F приведены в таблицах П.5 – П.8.

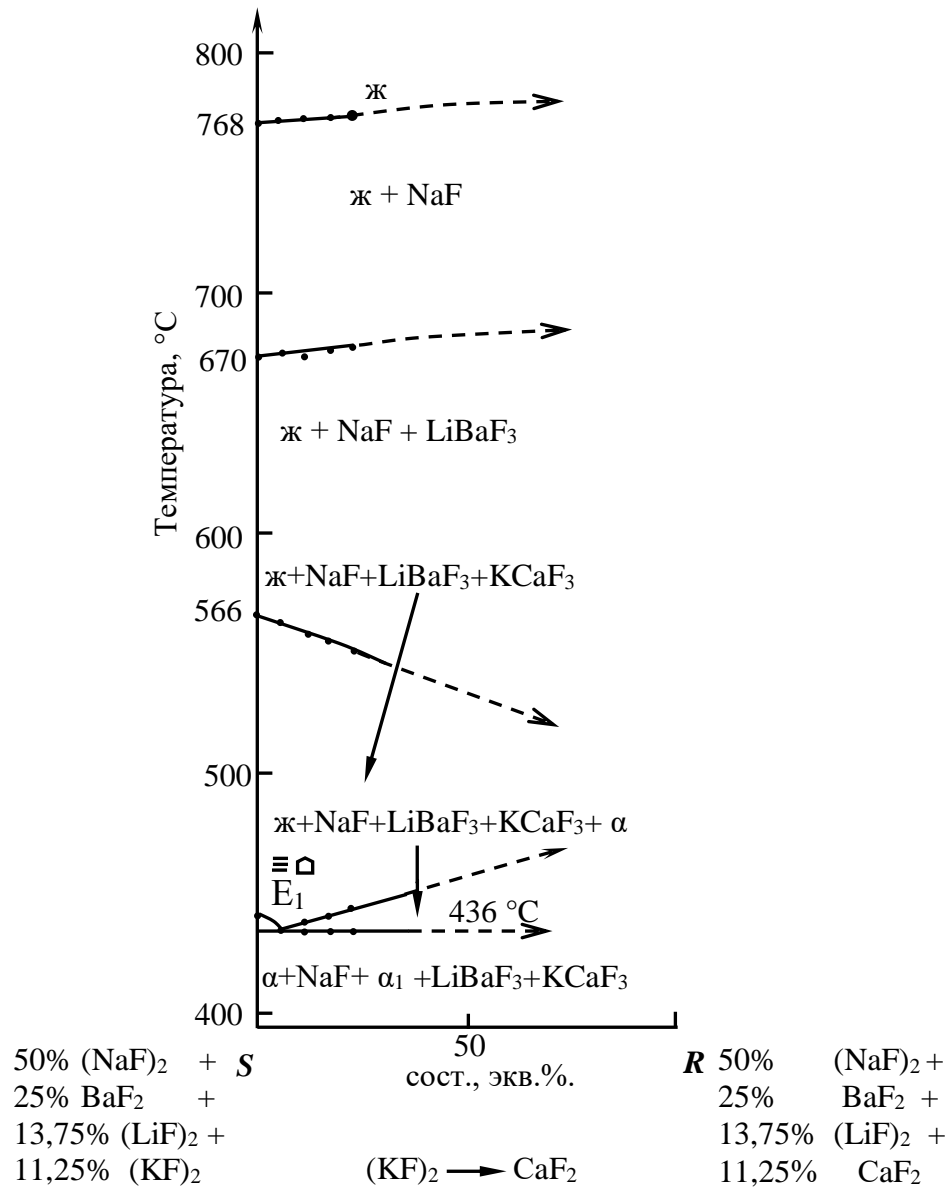


Рисунок 3.13. T – x диаграмма разреза *SR* системы Li, Na, K, Ca, Ba // F

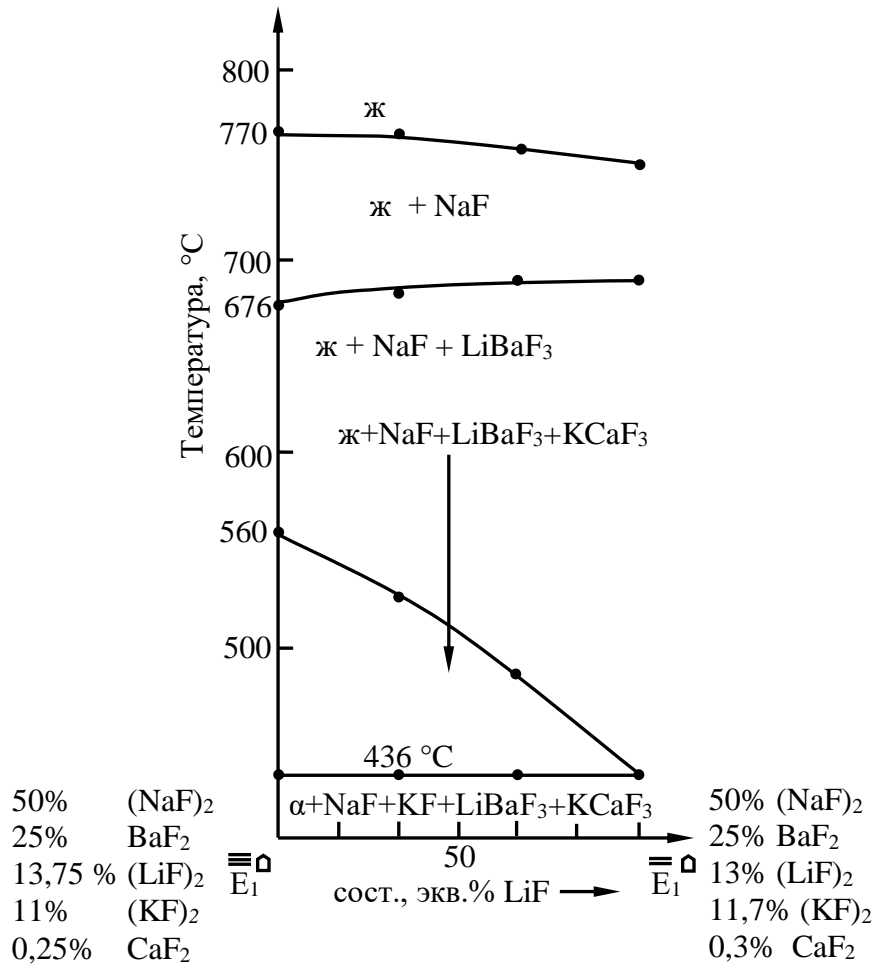


Рисунок. 3.14. Т – х диаграмма разреза $\bar{\bar{E}}_1^{\square} - \bar{\bar{E}}_1^{\square}$
системы Li, Na, K, Ca, Ba // F

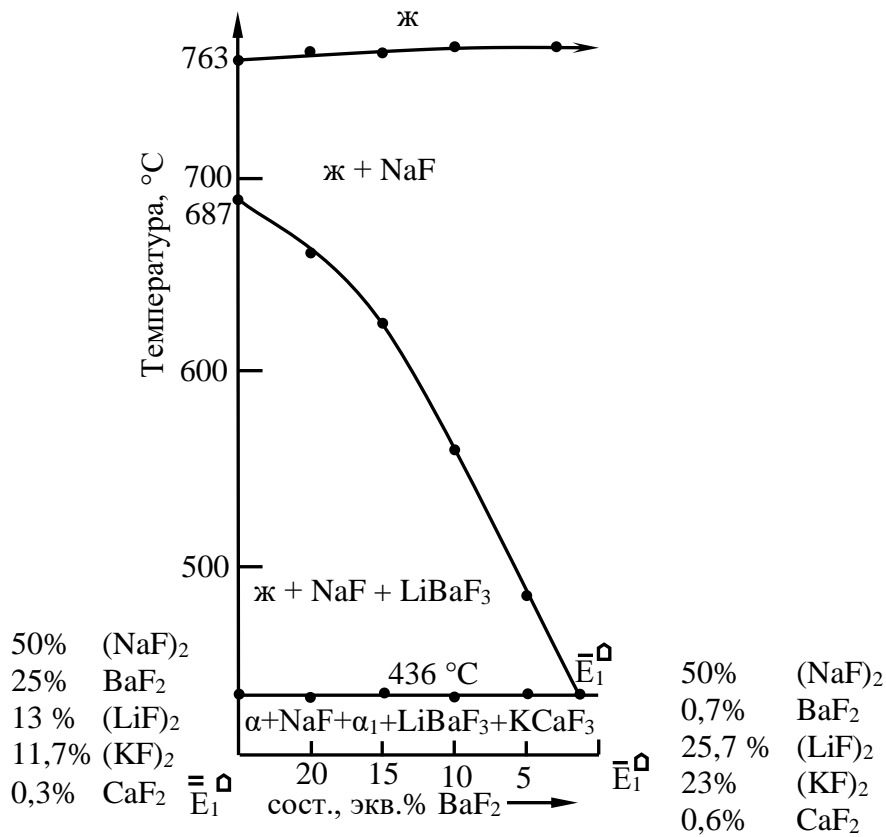


Рисунок. 3.15. T – x диаграмма разреза $\bar{\bar{E}}_1^{\square} - \bar{E}_1^{\square}$ системы Li, Na, K, Ca, Ba // F

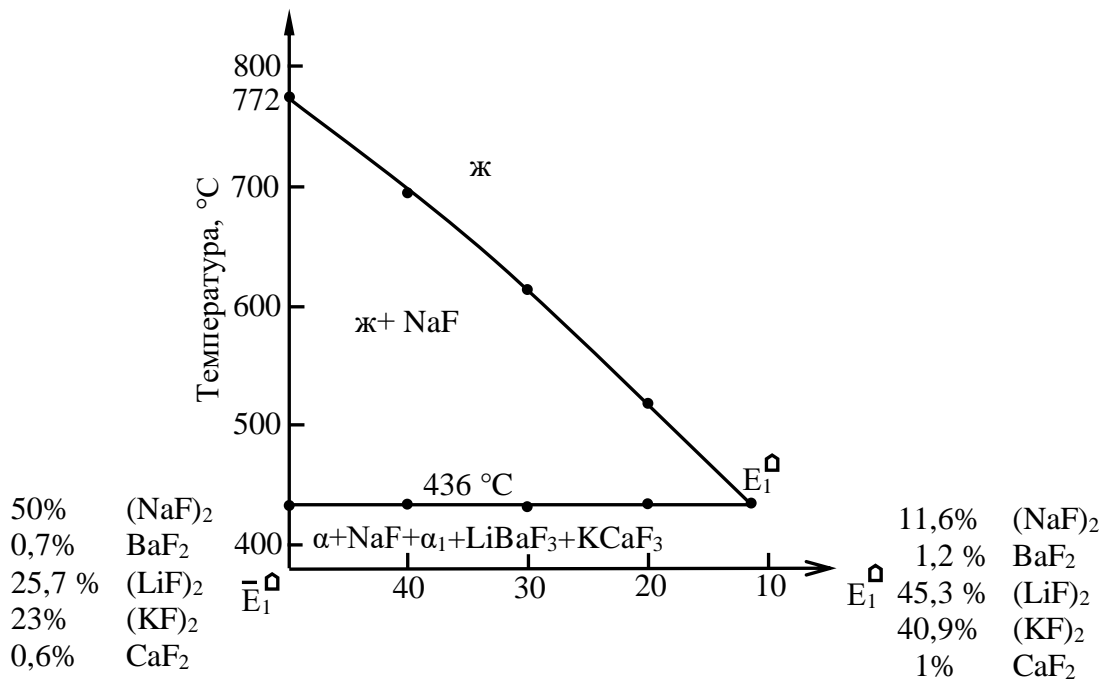


Рис. 3.16. T – x диаграмма разреза $\bar{E}_1^{\square} - E_1^{\square}$ системы Li, Na, K, Ca, Ba // F

3.4. Теплоаккумулирующие смеси на основе систем из галогенидов, сульфатов, карбонатов щелочных и щелочноземельных металлов

Выбор систем из галогенидов, сульфатов, карбонатов щелочных и щелочноземельных металлов, для теоретического и экспериментального исследования обусловлен, несколькими факторами:

1. Галогениды щелочных и щелочноземельных металлов обладают относительно высокими значениями плавления переходов.
2. Сульфатам характерны полиморфные переходы, способные аккумулировать тепловую энергию и в твердой фазе.
3. Рассмотрение согласованности расчётных методов с экспериментальными данными.
4. Разработка энергоемких эвтектических солевых смесей из хлоридов, фторидов, сульфатов и карбонатов щелочных металлов, которые могут быть использованы как теплоаккумулирующие композиты.

3.4.1. Квазидвойная система $\text{LiF} - \text{Na}_3\text{FSO}_4$ трехкомпонентной взаимной системы $\text{Li}, \text{Na} // \text{F}, \text{SO}_4$

По данным [126] в системе эвтектика при 656°C и 66 экв. % фторида натрия. Ввиду противоречивости данных система исследована повторно. По нашим данным, система эвтектическая, неинвариантный состав кристаллизуется при 590°C и содержит 41 экв. % фторида лития. Энтальпия плавления соответствует 650 Дж/г [127, 128]. Т – х диаграмма представлена на рисунке 3.17.

На Т – х диаграмме системы $\text{LiF} - \text{Na}_3\text{FSO}_4$ по линии ликвидуса $a - e$ протекает фазовая реакция $ж = \text{LiF}$, по линии $b - e$ $ж = \text{Na}_3\text{FSO}_4$, по линии солидуса $ж = \text{LiF} + \text{Na}_3\text{FSO}_4$ (рисунок 3.17).

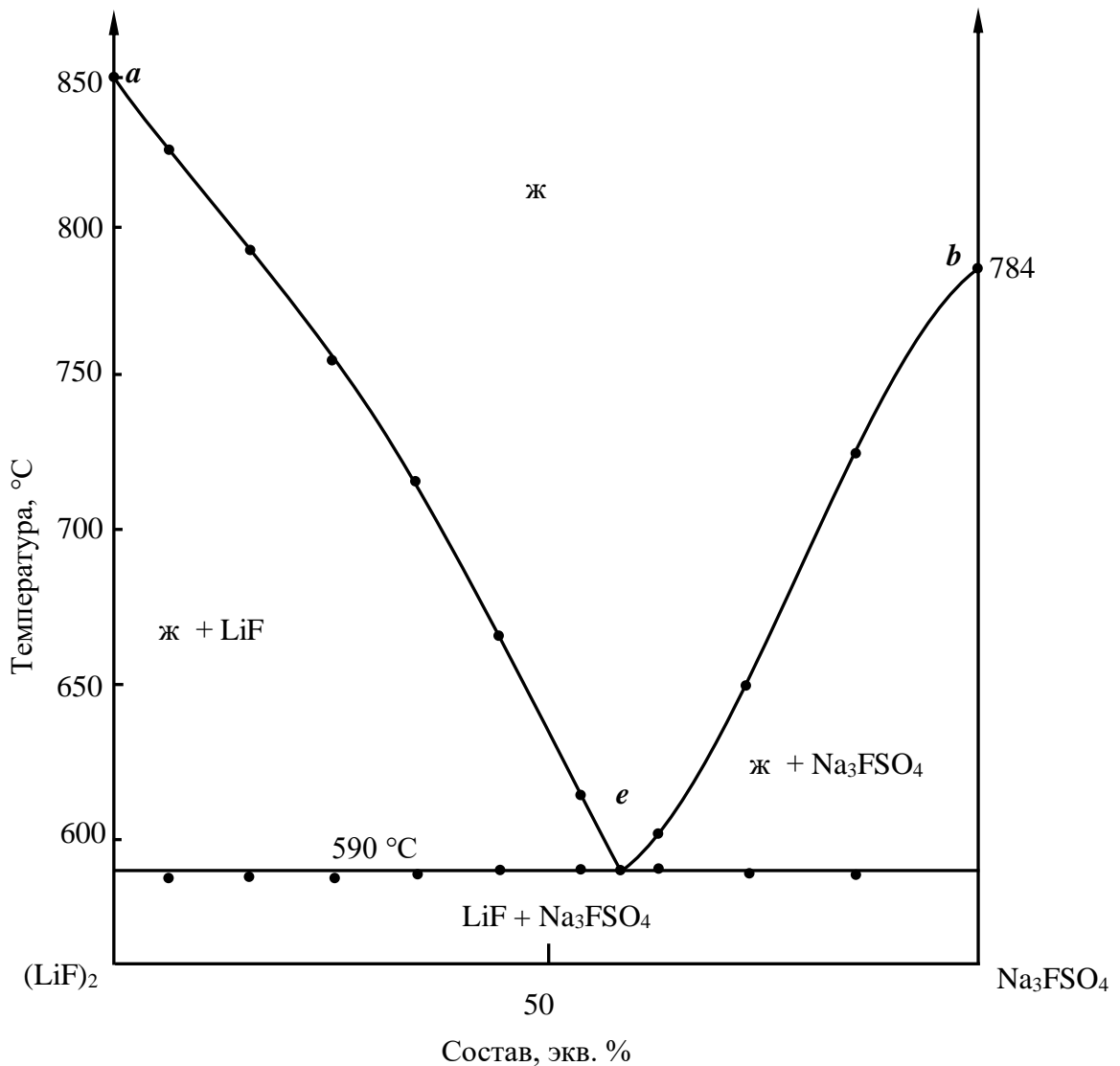


Рисунок 3.17. Т – х диаграмма системы $(\text{LiF})_2 - \text{Na}_3\text{FSO}_4$

К недостаткам солевых эвтектических смесей можно отнести агрессивность по отношению к корпусу теплового аккумулятора, когда смесь претерпевает фазовый переход плавление \leftrightarrow кристаллизация. В связи с этим экспериментально исследована система в состав, которой входит Na_2SO_4 с рядом полиморфных переходов, которые способны аккумулировать тепловую энергию на разных температурных уровнях и до появления жидкой фазы.

Следует отметить, что значение энтальпии плавления эвтектического состава в многокомпонентных системах, как правило, ниже температуры

кристаллизации эвтектики. В данном случае, величина энтальпии плавления ($\Delta_m H = 650$ кДж/кг) превышает температуру плавления эвтектики (590 °С). Особенностью данной системы является, что она адиагонального типа, не смотря, на то, что имеет характер двухкомпонентной системы, в целом в ее состав входят три компонента LiF, NaF и Na_2SO_4 , т.е. NaF и Na_2SO_4 – в виде смешанной соли Na_3FSO_4 .

Выявленный состав обладает достаточным значением $\Delta_m H = 650$ кДж/кг и его можно использовать в качестве теплоаккумулятора, теплоносителя в устройствах аккумулирующих тепловую энергию, а также низкоплавкого флюса при сварке легких и цветных металлов.

Данные ДТА по системе LiF – Na_3FSO_4 приведены в таблице П.9.

3.4.2. Секущий треугольник LiF – NaF – KCl четырехкомпонентной взаимной системы Li, Na, K // F, Cl [129 – 131]

Планирование эксперимента проводилось в соответствии с правилами проекционно-термографического метода определения гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентных системах [37].

Термодинамические расчеты подтверждены и ДТА, с этой целью ДТА изучались конверсионные точки трехкомпонентных взаимных систем: Li, K // F, Cl; Na, K // F, Cl. Так, как стабильные диагонали трехкомпонентных взаимных систем являются квазибинарными системами, на термограммах ДТА должны фиксироваться термоэффекты первичных кристаллизаций и перевальных эвтектических точек. Однако это относится только к сингулярным необратимо-взаимным системам, а в необратимо-взаимных системах, в зависимости от величины теплового эффекта обменной реакции, кристаллизация может завершаться в тройной эвтектике с наибольшей температурой плавления [32]. Это обстоятельство может усложнить интерпретацию результатов экспериментальных исследований. В нашем случае на термограммах ДТА обеих точек полных

конверсий взаимных систем Li, K // F, Cl; Na, K // F, Cl, зафиксированы по два термоэффекта, при этом эффекты вторичных кристаллизаций соответствуют температурам перевальных эвтектик 715 и 650 °С стабильных диагоналей LiF – KCl и NaF – KCl, соответственно. Это и подтверждает правомерность термодинамических расчетов. Следовательно, при изучении поверхности ликвидуса системы LiF – NaF – KCl, на термограммах ДТА будут проявляться только три термоэффекта, соответствующие первичной, вторичной и третичной кристаллизации исходных компонентов.

Двухкомпонентные системы исследованы ранее:

LiF – KCl [132]. Перевальная эвтектическая точка при 20% LiF и 715 °С.

NaF – KCl [132]. Перевальная эвтектическая точка при 74% KCl и 650 °С

Взаимные системы: Li, K // F, Cl; Na, K // F, Cl [132] и Li, Na, K // F, Cl исследованы ранее [126].

При планировании эксперимента на стороны сечения LiF – NaF – KCl нанесены данные по двухкомпонентным системам (рисунок 3.18). Из проведенного теоретического анализа граничных элементов системы LiF – NaF – KCl и расчетов следует, что наибольшим полем кристаллизаций обладает NaF.

Исходя из этих соображений, в поле кристаллизации фторида натрия выбран, и экспериментально ДТА изучен, одномерный политермический разрез **AB**, где **A** – 50% NaF + 50% KCl; **B** – 50% NaF + 50% LiF (рисунок 3.18). На диаграмме состояния разреза **AB** линия первичной кристаллизации и две пересекающиеся линии вторичной кристаллизации с эвтектической прямой в точке **a** (рисунок 3.19). Точка **a** – центральная проекция тройной эвтектической точки и определяет направление неинвариантного разреза $\text{NaF} \rightarrow \mathbf{a} \rightarrow \mathbf{E}^{\Delta}$.

Неинвариантный разрез является носителем эвтектического состава, т.е. – это особое сечение системы, где после выделения первично кристаллизующейся фазы происходит совместная кристаллизация фаз, находящихся в неинвариантном равновесии.

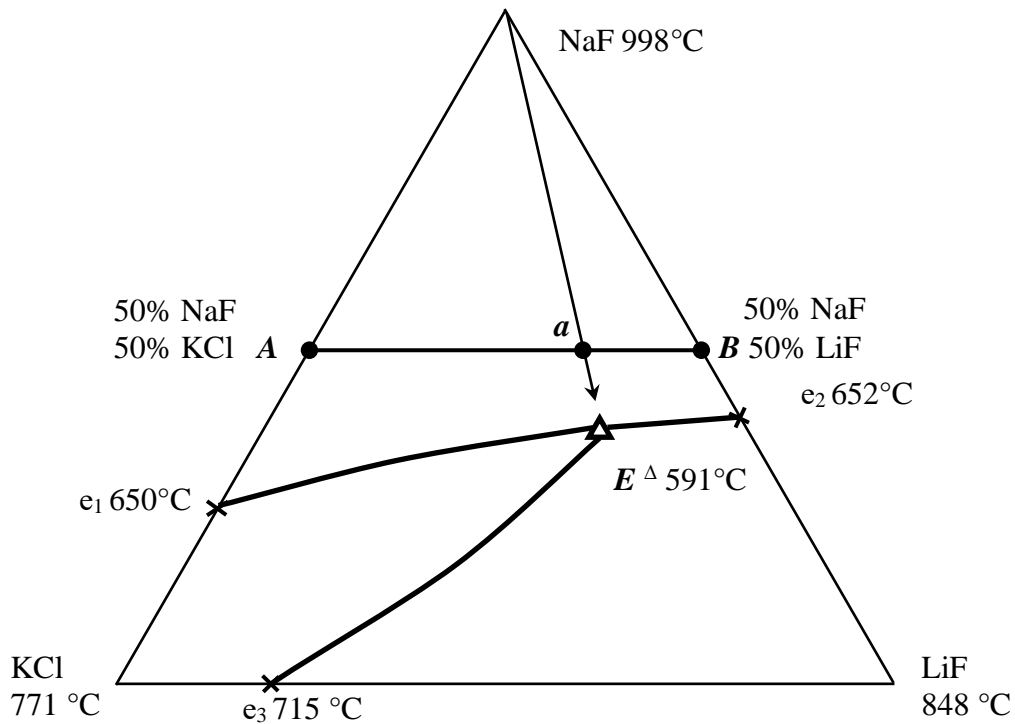


Рис. 3.18. Система LiF – NaF– KCl и расположение политермических разрезов АВ и NaF → a → E^{Δ}

Диаграмма состояния разреза NaF → a → E^{Δ} , построенная по данным ДТА, характеризуется пересечением линии первичной кристаллизации с эвтектической прямой в точке E^{Δ} , соответствующей составу трехкомпонентной эвтектики (рисунок 3.20). На термограмме ДТА этого состава зафиксирован один термоэффект, свидетельствующий о наступлении невариантного процесса. Таким образом, изучением серии составов, расположенных на невариантном разрезе NaF → a → E^{Δ} , выявлена эвтектика, с температурой кристаллизации 591 °С и составом в экв. %: LiF – 43,5; NaF – 38; KCl – 18,5. Данные ДТА по данной системе приведены в таблицах П.10, 11.

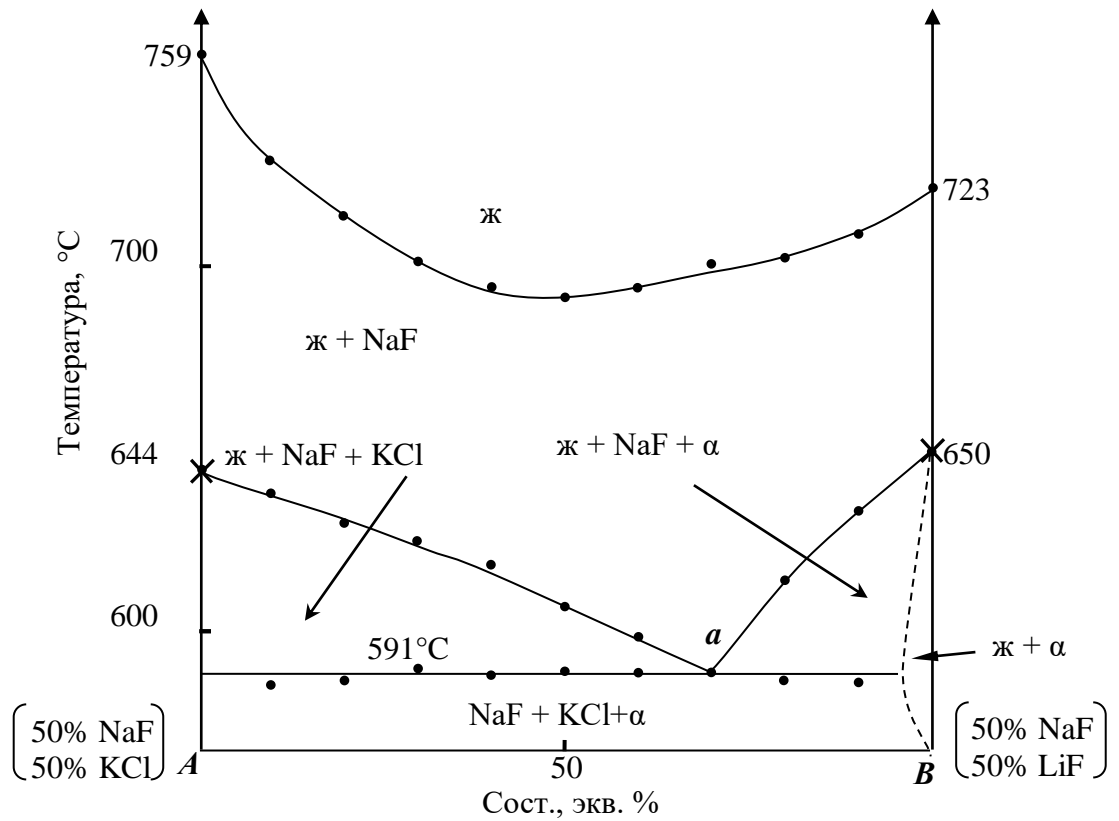


Рисунок 3.19. Т-х диаграмма системы LiF– NaF – KCl в разрезе AB

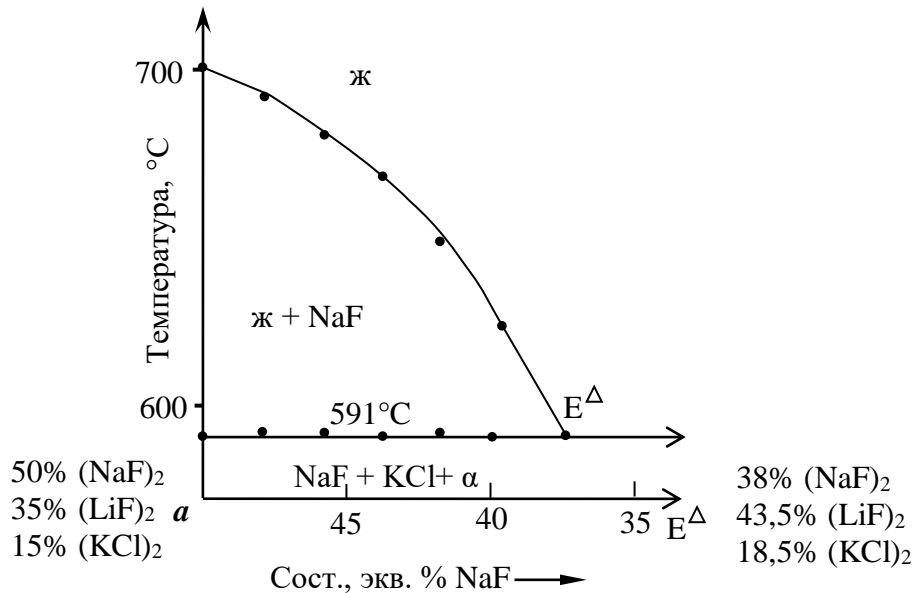


Рисунок 3.20. Т-х диаграмма разреза $NaF \rightarrow a \rightarrow E^{\Delta}$ системы LiF– NaF – KCl

Для подтверждения фазового состава эвтектическую смесь выдерживали в течение 10 часов при 580 °C, затем закаливали при температуре тающего льда, и исследовали РФА. Из результатов расшифровки рентгенограммы РФА следует,

что в эвтектике кристаллизуются: ОТР на основе фторида лития, фторид натрия и хлорид калия (рисунок 3.21).

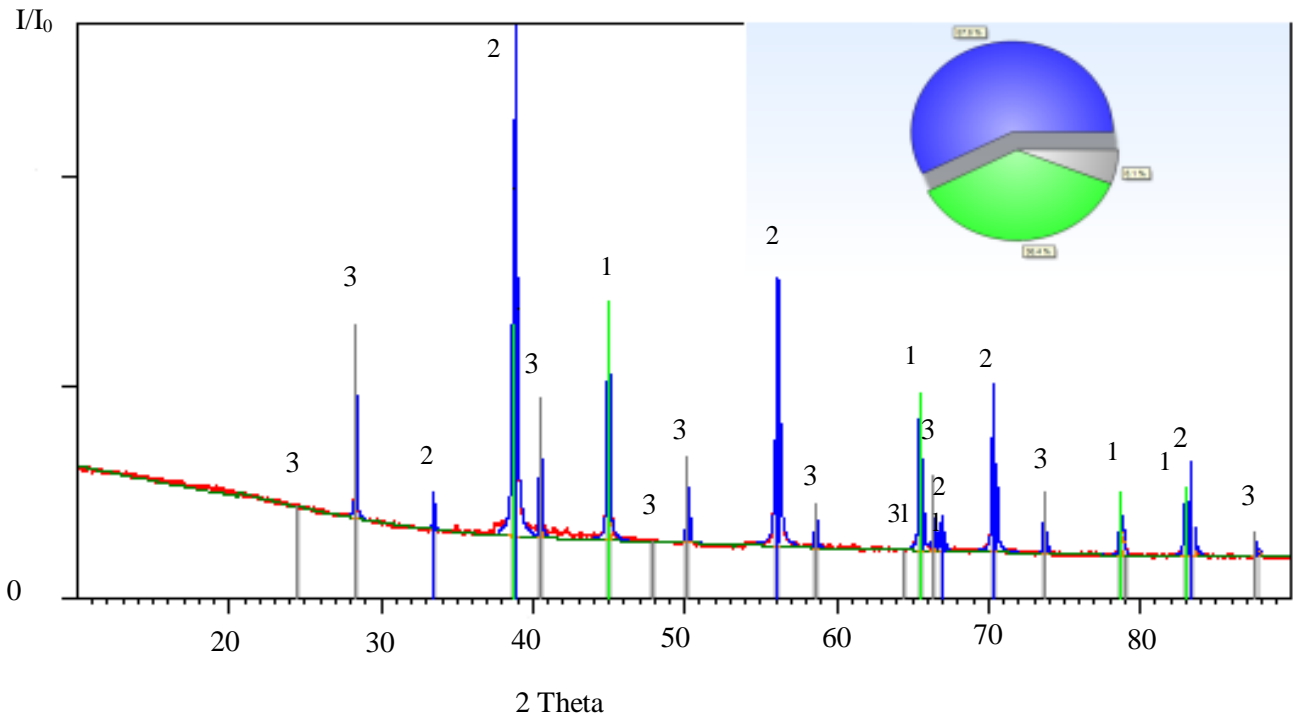


Рисунок 3.21. Результаты РФА образца состава квазитройной эвтектики системы LiF– NaF– KCl экв. %: α– 43,5; NaF – 38; KCl – 18,5.

1 – (α– ОТР на основе LiF); 2 – NaF; 3 – KCl

С целью выявления температуры начала твердофазных реакций, ДТА изучены точки полных конверсий трехкомпонентных взаимных систем Li, K // F, Cl; Na, K // F, Cl, (реакции 2.1 и 2.2).

При проведении твердофазных реакций в качестве исходных реактивов использовались: NaF; KF; CaF₂; Na₂SO₄ – квалификации «чда». Для удаления влаги исходные соли просушивались в сушильном шкафу в течение 8-10 часов при температуре 200 – 220 °С. Однофазность используемых реактивов подтверждалась рентгенофазовым анализом. В эксперименте использованы соли

рентгенографические характеристики, которых соответствовали с данными литературы.

Температуры начала твердофазных реакций, в результате которых образуются двойные и смешанные соединения, устанавливались на установке синхронного термического анализа STA 449 F3 Phoenix, фирмы NETZSCH. Реакционные смеси общей массой 0,2000 г взвешенные в стехиометрических соотношениях, тщательно перетирались в платиновой посуде и доводилась до мелкодисперсного состояния. Для предотвращения твердофазной реакции во время подготовки исходных смесей, каждый реагент доводился до мелкодисперсного состояния в отдельности. Для достижения равномерного распределения смесь реагентов перемешивали на устройстве LS 200 в течение 30 минут. Далее реакционную смесь погружали в шахтную печь и нагревали до фиксирования температуры спекания составов. Фазовый состав конечных продуктов твердофазной реакции подтверждался РФА.

Эксперимент по выявлению температуры спекания реакционной смеси проводился трехкратно, разброс температур составлял не более $\pm 10^\circ\text{C}$.

В результате установлено, что в системе Li, K // F, Cl конверсия метастабильной пары солей в соли стабильную пару происходит при 715°C (реакция 2.1), а в системе Na, K // F, Cl при 650°C (реакция 2.2).

Данные РФА подтверждают, что конверсия реагентов происходит при указанных температурах (рисунки 3.22, 3.23).

Тепловые эффекты реакций образования соединений определялись с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии на установке синхронного термического анализа STA 449 F3 Phoenix, фирмы NETZSCH.

Разработанный эвтектический состав с температурой кристаллизации 591°C , содержащий в экв. %: LiF – 43,5; NaF – 38; KCl – 18,5, может быть использован в качестве флюса при электросварке цветных металлов, теплоносителя и теплоаккумулятора в тепловых аккумуляторах, выявленные параметры начала твердофазных реакций – в неорганическом синтезе.

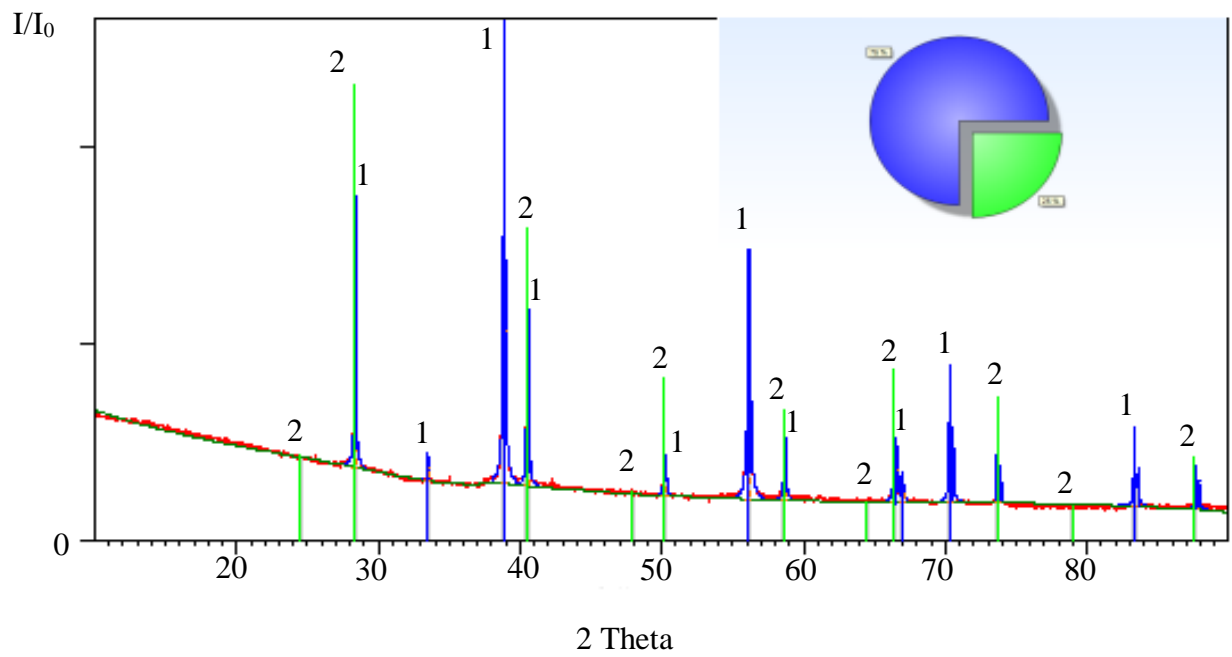


Рисунок 3.22. Результаты РФА твердофазной реакции

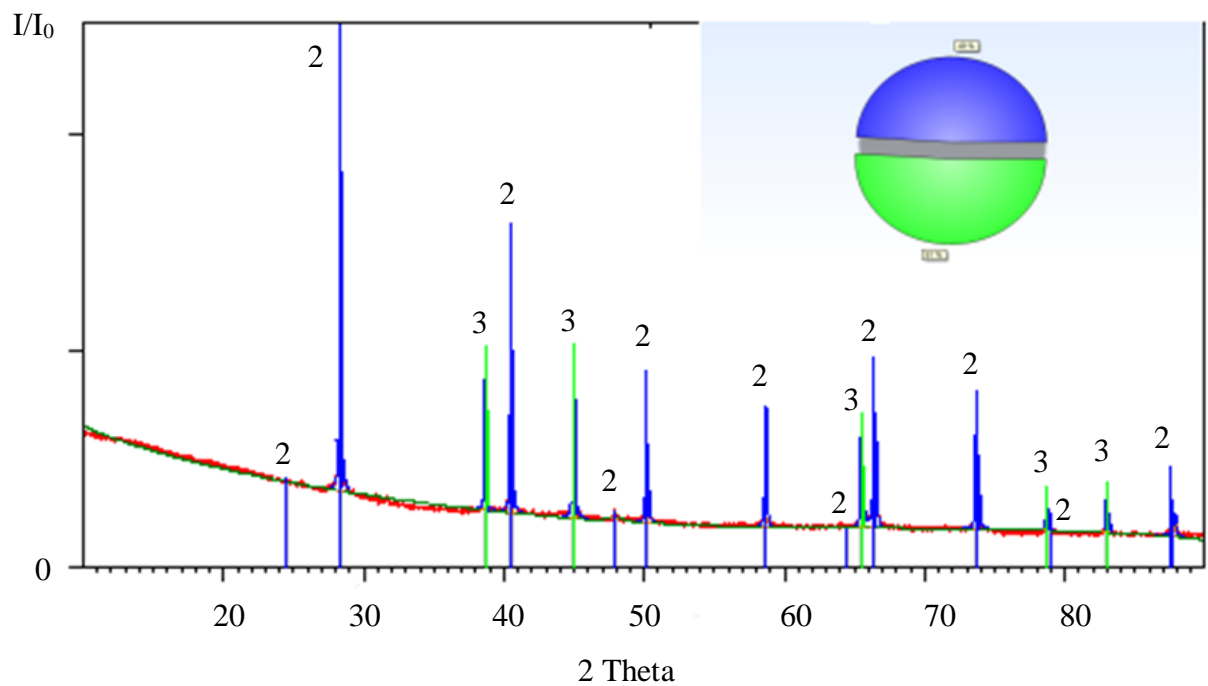
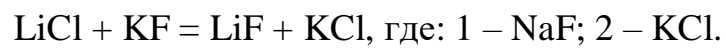
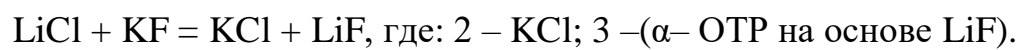


Рисунок 3.23. Результаты РФА твердофазной реакции



3.4.3. Секущий треугольник $(\text{LiF})_2 - (\text{NaCl})_2 - \text{Na}_3\text{FSO}_4$ четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, Na // F, Cl, SO}_4$ [13].

В ряде работ [130, 133], в качестве теплонакопителей тепловых аккумуляторов предлагают использовать солевые эвтектические смеси, так, как максимальное количество теплоты поглощается (выделяется) при фазовых переходах.

В данной работе приведены результаты изучения фазовых равновесных состояний системы $(\text{LiF})_2 - (\text{NaCl})_2 - \text{Na}_3\text{FSO}_4$ предпринятых с целью разработки энергоемкой эвтектической смеси способной аккумулировать тепловую энергию.

Боковыми сторонами секущего треугольника $(\text{LiF})_2 - (\text{NaCl})_2 - \text{Na}_3\text{FSO}_4$ служат: стабильная диагональ $\text{LiF} - \text{NaCl}$ тройной взаимной системы Li, Na // F, Cl и квазибинарные системы: $\text{LiF} - \text{Na}_3\text{FSO}_4$; $\text{NaCl} - \text{Na}_3\text{FSO}_4$ (рисунок 3.24).

$(\text{LiF})_2 - (\text{NaCl})_2$ [132]. Перевальная эвтектическая точка при 670°C и 41,5 экв. % фторида лития. Твердые фазы LiF и NaCl .

$(\text{LiF})_2 - \text{Na}_3\text{FSO}_4$ [127, 128]. Адиагональное сечение обратимо-взаимной тройной системы Li, Na // F, SO_4 . Эвтектика при 590°C и содержит 41 экв. % фторида лития. Твердые фазы LiF и $\text{NaF} \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$.

$(\text{NaCl})_2 - \text{Na}_3\text{FSO}_4$ [126]. Квазибинарное системы Na // F, Cl, SO_4 . Эвтектика при 632°C и 40 экв. % хлорида натрия. Твердые фазы NaCl и $\text{NaF} \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$.

Все двухкомпонентные системы, ограничивающие систему $(\text{LiF})_2 - (\text{NaCl})_2 - \text{Na}_3\text{FSO}_4$, являются эвтектическими предположительно, в системе может образоваться тройная эвтектика. Это подтверждается теоретическими расчетами.

Для подтверждения данного прогноза и определения параметров эвтектического состава, эксперимент распланирован в соответствии с общими правилами проекционно-термографического метода исследования гетерогенных равновесных состояний в конденсированных многокомпонентных системах [37].

Проведенный теоретический анализ граневых элементов исследуемой системы показывает, что фторид лития обладает наибольшей температурой плавления, следовательно, и доминирующим полем кристаллизации. Исходя из

этих соображений в поле кристаллизации фторида лития, для экспериментального исследования выбран одномерный политермический разрез AB , где A – 50% $(LiF)_2 + 50\% Na_3FSO_4$, B – 50% $(LiF)_2 + 50\% (NaCl)_2$ (рисунок 3.24).

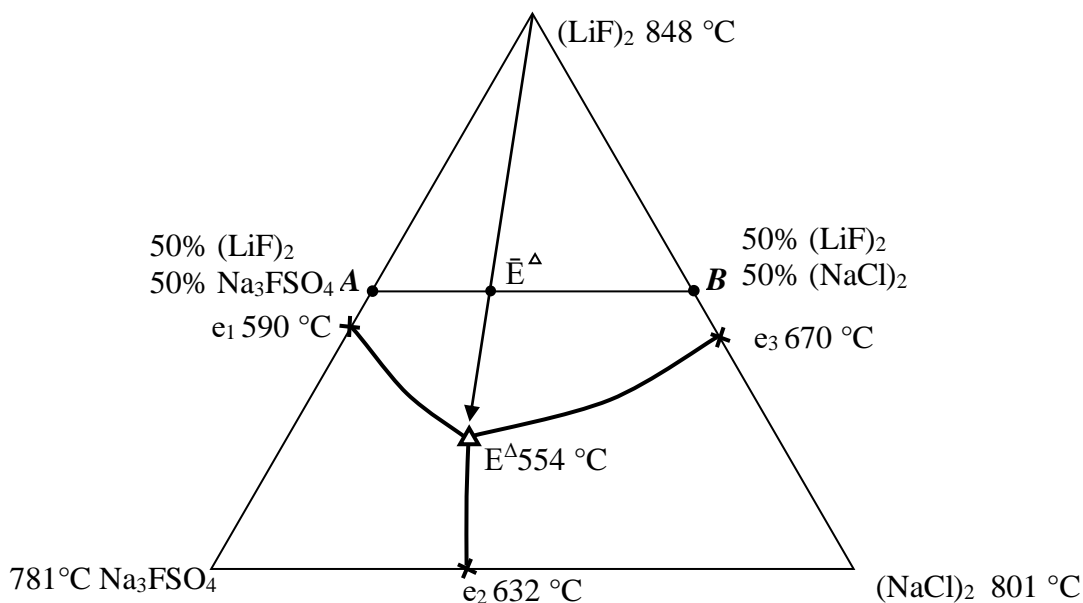


Рисунок 3.24. Расположение политермических сечений AB ; $(LiF)_2 \rightarrow \bar{E}^\Delta \rightarrow E^\Delta$ на диаграмме составов квазитройной системы $(LiF)_2 - (NaCl)_2 - Na_3FSO_4$

Диаграмма состояния разреза AB характеризуется наличием плавной кривой первичной кристаллизации и пересечением ветвей вторичных кристаллизаций с эвтектической прямой в точке \bar{E}^Δ (рисунок 3.25). Точка \bar{E}^Δ является центральной проекцией тройной эвтектики, показывающей постоянное соотношение Na_3FSO_4 и $NaCl$ в эвтектике, т.е. разрез, проведенный из полюса фторида лития через точку \bar{E}^Δ на двойную сторону $(NaCl)_2 - Na_3FSO_4$ является носителем эвтектического состава. Содержание фторида лития в эвтектике определено изучением ДТА политермического разреза $(LiF)_2 \rightarrow \bar{E}^\Delta \rightarrow E^\Delta$, разрез исследован до слияния термоэффектов первичной и третичной кристаллизаций (рисунок 3.26). На термограмме этого состава зафиксирован один термоэффект, свидетельствующий о наступлении невариантного процесса. Выявленный таким образом эвтектический состав кристаллизуется при $554^\circ C$ и содержит экв. %:

$(\text{LiF})_2 - 26$; $(\text{NaCl})_2 - 23$; $\text{Na}_3\text{FSO}_4 - 51$, энтальпия плавления определенная ДСК соответствует 411,4 кДж/кг.

В результате проведенных исследований установлены температура кристаллизации и концентрации исходных солей и энтальпия плавления тройной эвтектики.

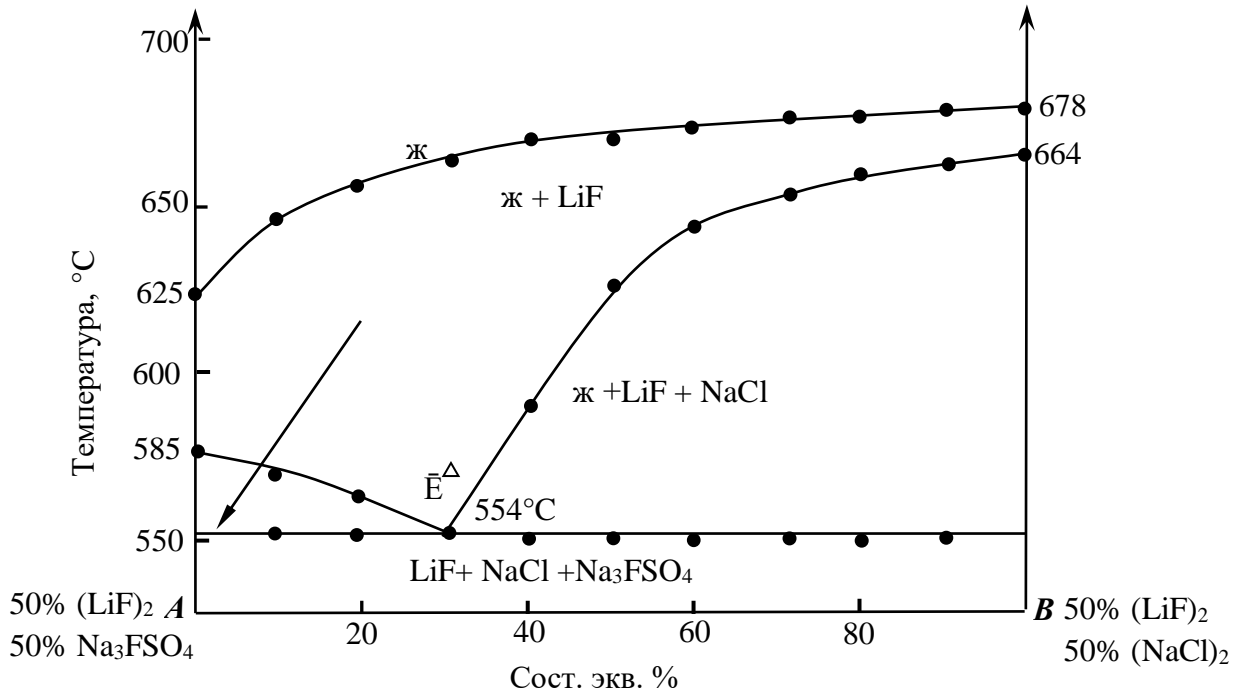


Рисунок 3.25. Т-х диаграмма разреза AB системы $(\text{LiF})_2 - (\text{NaCl})_2 - \text{Na}_3\text{FSO}_4$.

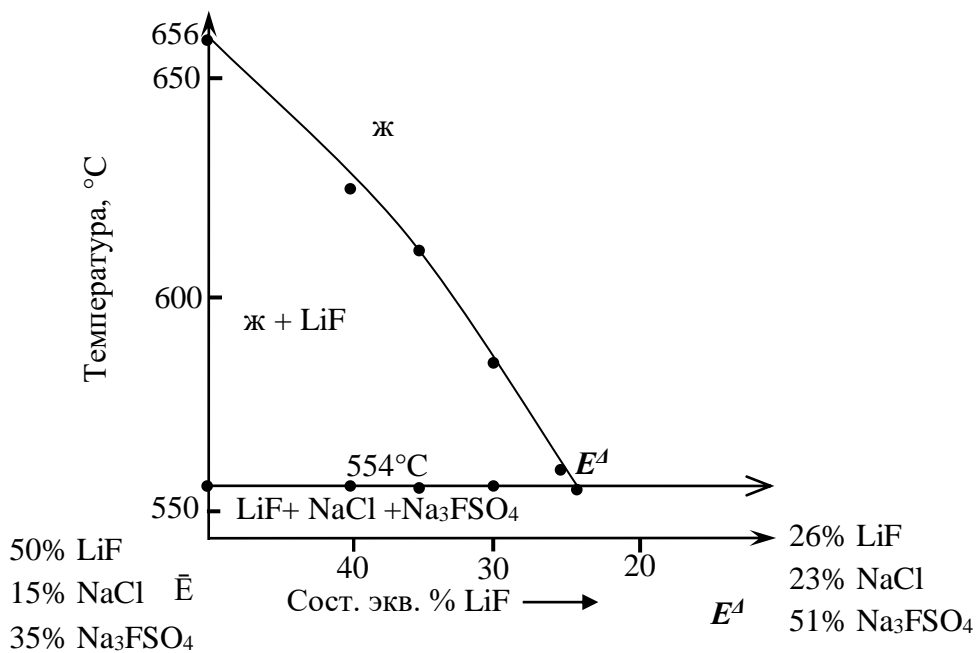
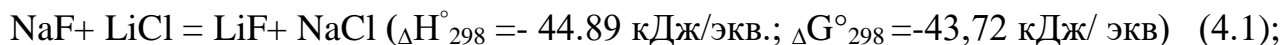


Рисунок 3.26. Т-х диаграмма разреза $(\text{LiF})_2 \rightarrow \bar{E} \rightarrow E^A$ системы $(\text{LiF})_2 - (\text{NaCl})_2 - \text{Na}_3\text{FSO}_4$

Из проведенных исследований следует:

1. Выявленный эвтектический состав образован из продуктов реакций взаимного обмена, т.е. из ингредиентов с наибольшими значениями энтальпий образования, соответствующих трехкомпонентным взаимным системам Li, Na // F, Cl; Li, Na// F, SO₄:



2. В системе (LiF)₂ – (NaCl)₂ – Na₃FSO₄ эвтектика образована из трех равновесных фаз, в ее состав, в отличие от классических трехкомпонентных систем, состоящих, как правило, из трех катионов и одного аниона или из одного катиона и трех анионов, входят два катиона и три аниона, что характерно для четырехкомпонентных взаимных систем.

3. Система (LiF)₂ – (NaCl)₂ – Na₃FSO₄ является квазитройной, т.е. стабильным секущим элементом четырехкомпонентной взаимной системы Li, Na// F, Cl, SO₄.

4. Состав обладает достаточным значением энтальпии плавления (411,4 кДж/кг) и можно его использования в качестве теплонакопителя в тепловых аккумуляторах, а также результаты проведенных исследований могут служить в качестве справочного материала.

Данные ДТА по данной системе приведены в таблицах П.12, 13.

3.4.4. Система (LiF)₂ – Li₂CO₃ – Li₂SO₄ [134, 135]

Исследования являются частью систематических исследований, проводимых нами с целью выявления эвтектических смесей, способных запасать и высвободить максимальное количество тепловой энергии.

В качестве объекта исследований выбрана система (LiF)₂ – Li₂SO₄ – Li₂CO₃ (рисунок 3.27). Это связано тем, что системы с участием литиевых солей

обладают высокими значениями энтальпии плавления, и данные по системе являются базовыми при исследовании более сложных систем.

Элементами ограничения трехкомпонентной системы $\text{LiF} - \text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Li}_2\text{SO}_4$ являются:

1. $\text{Li} // \text{F}, \text{SO}_4$ [100]. Эвтектика при 530°C и 27,4 экв. % LiF , $\alpha \rightleftharpoons \beta \text{Li}_2\text{SO}_4$ при 578°C .

2. $\text{Li} // \text{CO}_3, \text{F}$ [100]. Эвтектика при 608°C и 32,45 экв. % фторида лития.

1. $\text{Li} // \text{CO}_3, \text{SO}_4$ [100]. Эвтектика при 533°C и 62 экв. % сульфата лития.

Система $(\text{LiF})_2 - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Li}_2\text{CO}_3$ исследована ранее, эвтектика при 454°C и $\text{LiF} - 23,5$ экв. %, $\text{Li}_2\text{CO}_3 - 37$ экв. %, $\text{Li}_2\text{SO}_4 - 39,5$ экв. % [136].

Многие карбонаты склонны к разложению и возгонке. Карбонат лития начинает разлагаться сразу после плавления [137]. Во избежание разложения все экспериментально исследованные образцы системы $\text{Li} // \text{F}, \text{CO}_3, \text{SO}_4$ нагревались до температуры плавления карбоната лития (732°C), далее выдерживались в изотермическом режиме в течение 15 минут при температуре $710 - 720^\circ\text{C}$.

Проведенными нами исследованиями установлено, что состав, приведенный в [136] не является эвтектическим, т.е. на термограмме ДТА этого образца зафиксированы три термоэффекта, свидетельствующие о неоднородности приведенного состава.

С целью установления характера взаимодействия и определения параметров тройной эвтектики в поле кристаллизации LiF для экспериментального исследования выбрано политермическое сечение, где $M - 50\% (\text{LiF})_2 + 50\% \text{Li}_2\text{SO}_4$, $N - 50\% (\text{LiF})_2 + 50\% \text{Li}_2\text{CO}_3$ (рисунок 3.27).

Диаграмма состояния исследуемого сечения показывает, что трехкомпонентная система $(\text{LiF})_2 - \text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Li}_2\text{SO}_4$ эвтектического типа. Анализ Т-х диаграммы разреза MN показывает, что из расплава первично кристаллизуется фторид лития, кривые вторичной кристаллизации пересекается с эвтектической прямой в точке \bar{E}^Δ , соответствующей центральной проекции тройной инвариантной точки (рисунок 3. 28). Точке \bar{E}^Δ на треугольнике составов

соответствует расплав, содержащий 50% $(\text{LiF})_2$; 32% Li_2SO_4 ; 18% Li_2CO_3 , с температурой плавления 670°C (рисунок 3.27).

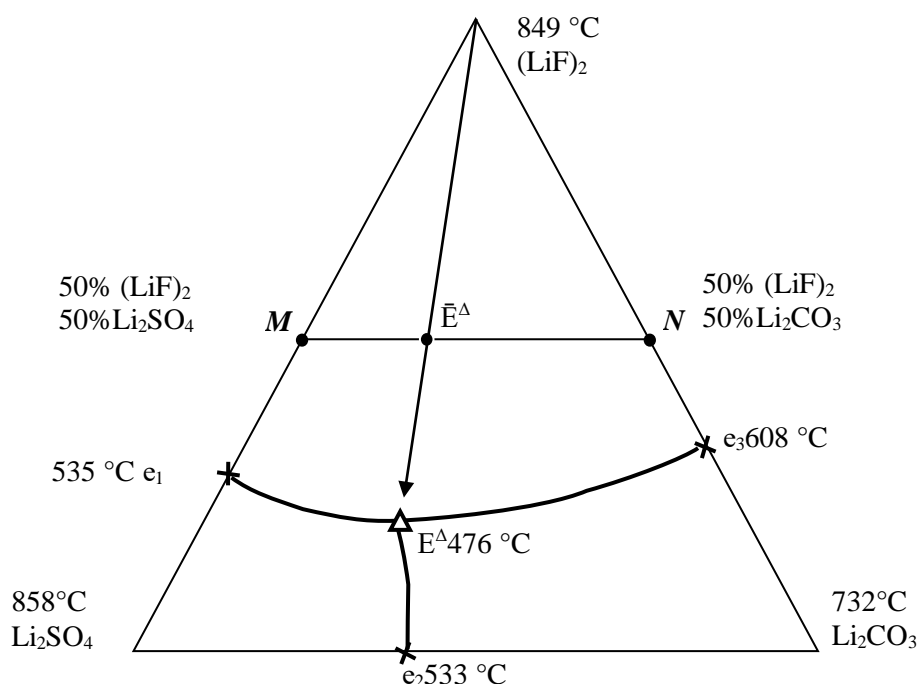


Рисунок 3.27. Диаграмма составов системы $\text{Li} // \text{CO}_3, \text{F}, \text{SO}_4$ и расположение политермических сечений MN и $(\text{LiF})_2 - \bar{E}^\Delta - E^\Delta$.

Исследованием разреза проведенного из вершины фторида лития через проекцию \bar{E} ($(\text{LiF})_2 \rightarrow \bar{E}^\Delta \rightarrow E^\Delta$) определен состав тройной эвтектики (E^Δ): 20% LiF , 51% Li_2SO_4 , 29% Li_2CO_3 , температура плавления 476°C (рисунок 3.29)

Энтальпия плавления (ΔmH°), определенная ДСК соответствует 315 Дж/г

На диаграмме состояний разреза $(\text{LiF})_2 \rightarrow \bar{E}^\Delta \rightarrow E^\Delta$ линия первичной кристаллизации фторида линия, пересекается с эвтектической прямой в точке E^Δ , соответствующей тройной эвтектике. На термограмме ДТА этого состава отмечен один термоэффект, свидетельствующий о наступлении невариантного равновесия. Данные ДТА по политермическим разрезам данной системе приведены в таблицах П.14, 15.

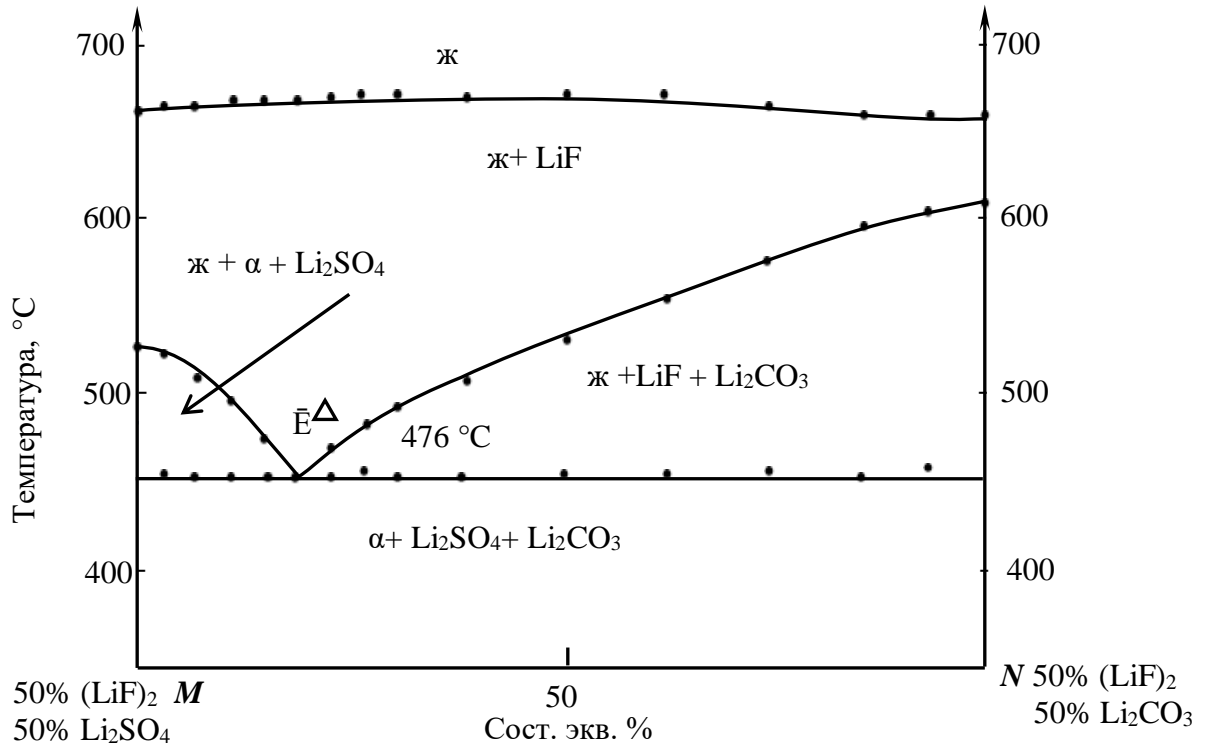


Рисунок 3.28. Т-х диаграмма системы (LiF)₂ – Li₂SO₄ – Li₂CO₃ в разрезе MN

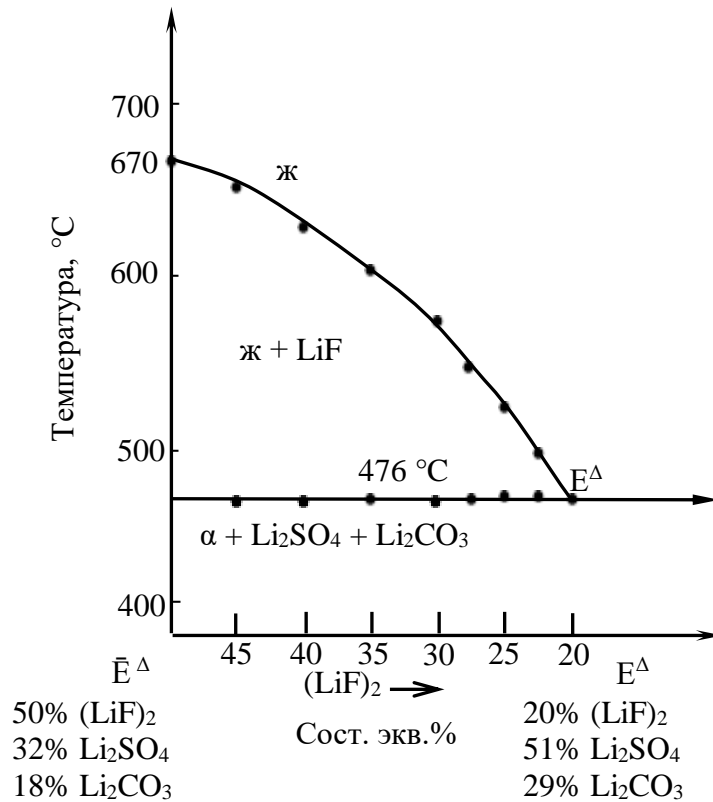


Рисунок 3.29. Т-х диаграмма разреза (LiF)₂ → \bar{E}^Δ → E^Δ системы (LiF)₂ – Li₂SO₄ – Li₂CO₃

С целью обоснованности применения расчетных методов приведено сравнение результатов расчета и экспериментальные данные, которые сведены в таблицу 3.1.

Таблица 3.1.

Расчетные и экспериментальные данные по составу и температуре кристаллизации эвтектического состава системы $(\text{LiF})_2 - \text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Li}_2\text{SO}_4$

Расчет			Эксперимент				Погрешность расчета, %		
содержание компонента, экв.%			$t_{\text{пл}}$, °C	содержание компонента, экв. %			$t_{\text{пл}}$, °C	по составу	по $t_{\text{пл}}$, °C
$(\text{LiF})_2$	Li_2CO_3	Li_2SO_4		$(\text{LiF})_2$	Li_2CO_3	Li_2SO_4			
20,17	26,35	53,48	438	20	29	51	476	5,05	8,3

Из проведенных исследований по системе $(\text{LiF})_2 - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Li}_2\text{CO}_3$ можно сделано следующее заключение:

Использование расчетных методов прогнозирования температур и составов неинвариантных точек в многокомпонентных системах, элементами ограничения которых являются простые эвтектические системы, позволяет оптимизировать проведение экспериментальных исследований.

3.5. Определение энтальпий фазовых превращений

Проведенный ранее в обзоре литературы анализ по граневым элементам системы $\text{Li, Na, K, Ca, Ba} // \text{F}$, показал отсутствие информации по энтальпиям плавления эвтектических смесей трехкомпонентных систем. С целью восполнения этого пробела и обеспечения надежности проведения последующих исследований методом ДСК определены энтальпии плавления трехкомпонентных систем, являющихся элементами ограничения системы $\text{Li, Na, K, Ca, Ba} // \text{F}$ (таблица 3.2, рисунки 3.30 – 3.34).

Данные о теплотах плавления эвтектических составов трехкомпонентных систем из фторидов лития, натрия, калия, кальция и бария

№	Состав эвтектики в экв. %					Энтальпия плавления, $\Delta_m H$ кДж/моль	Энтальпия плавления, $\Delta_m H$ кДж/кг	Температура плавления (экспериментальные данные), $t_{пл}$, °С
	(LiF) ₂	(NaF) ₂	(KF) ₂	CaF ₂	BaF ₂			
1	46,5	11,5	42	-	-	15,8	383,7	454
2	46,5	33,5	-	20	-	16,2	431,9	613
3	51	36	-	-	13	23,1	544,3	630
4	48	-	47,5	4,5	-	22,8	387,5	484
5	49	-	46		5	15,3	339,6	472
6	50,5	-		25,5	24	39,7	546	710
7	-	31	50	19	-	12,4	226,7	674
8	-	42	47	11	-	26,8	515	758
9	-	23	45	-	32	26,5	347,9	642
10	-	33	-	34	33	29,3	347,5	728
11	-	-	36	19	45	27,3	274	680

Полученные данные позволяют провести оценку энтальпий плавления в исследуемых системах.

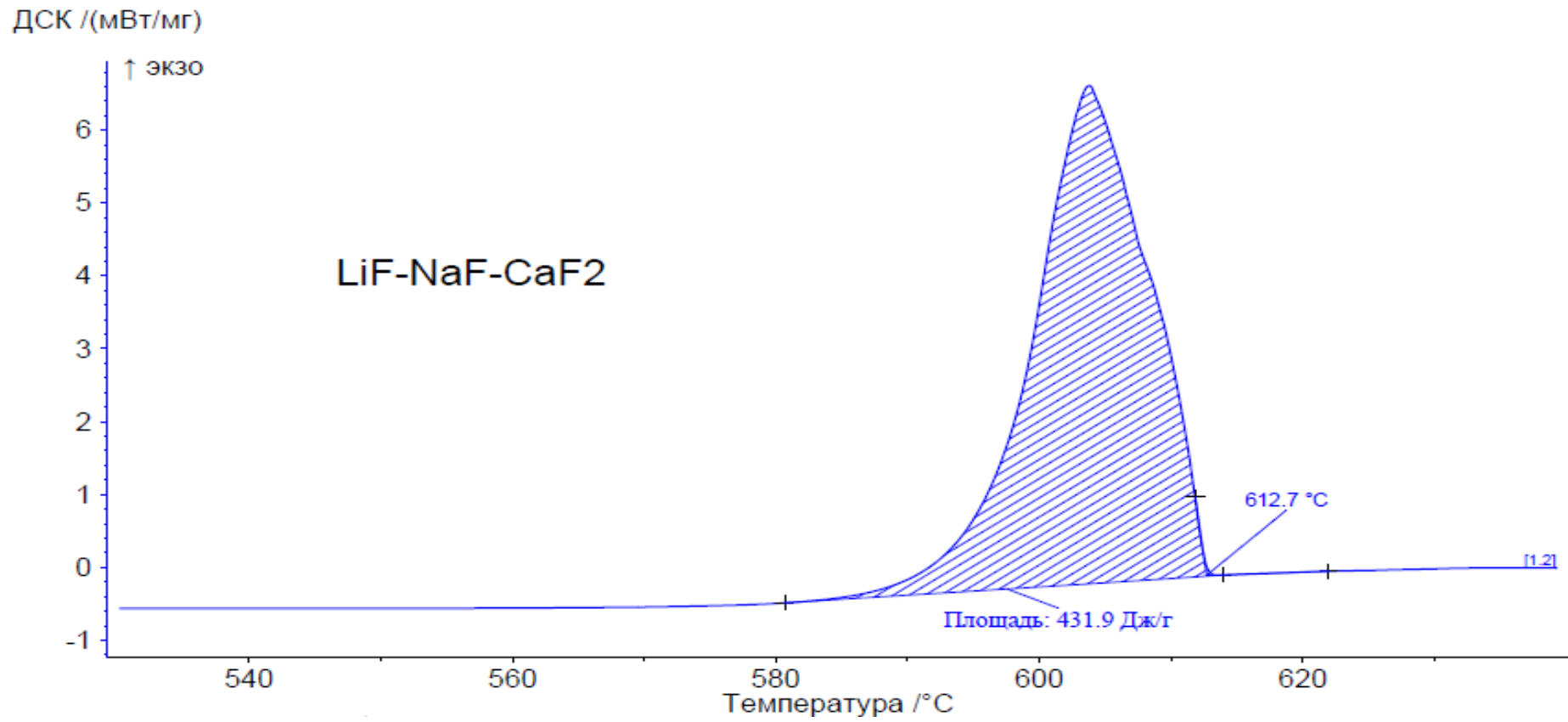


Рисунок 3.30. Термограмма ДСК эвтектического состава трехкомпонентной системы LiF – NaF – CaF₂

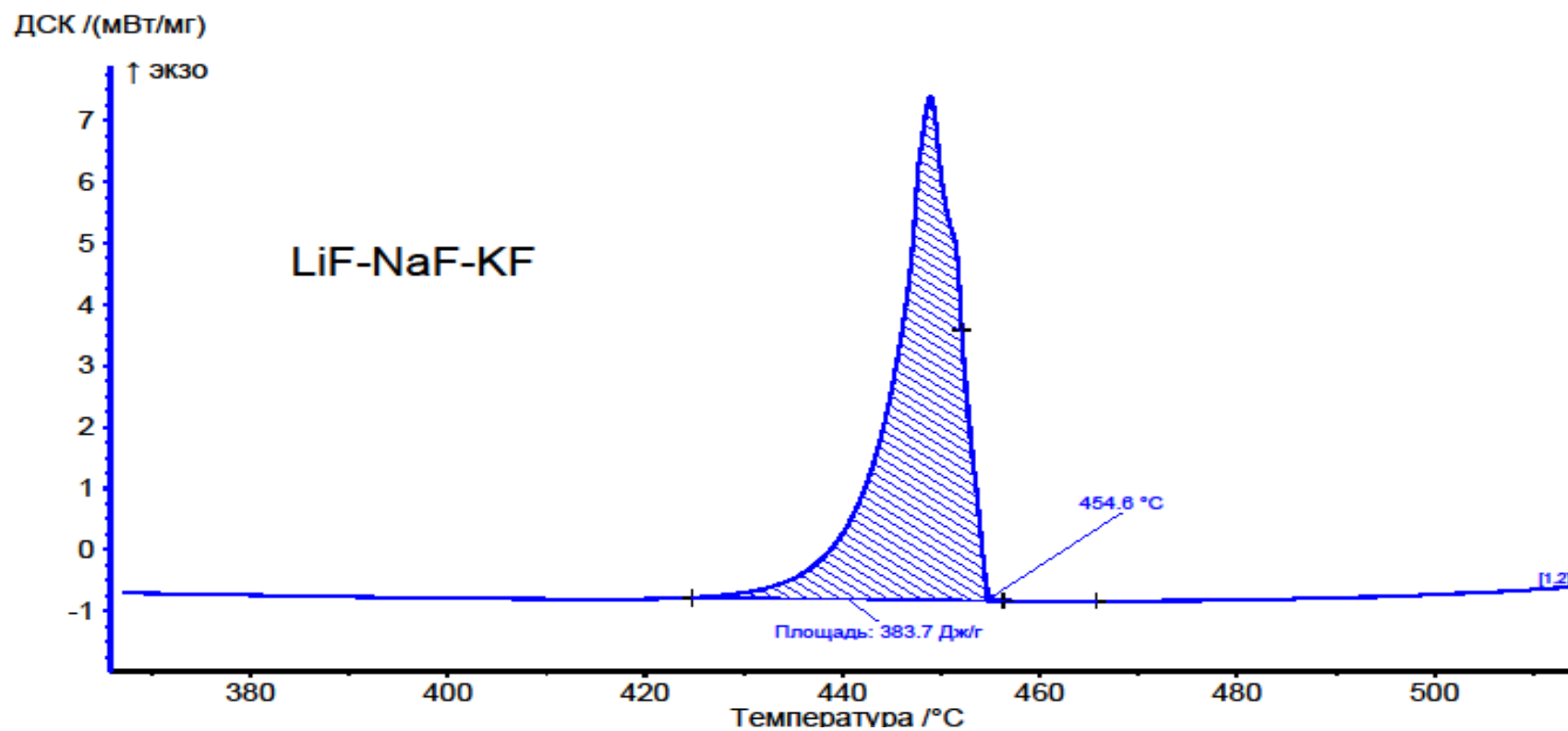


Рисунок 3.31. Термограмма ДСК эвтектического состава трехкомпонентной системы LiF – NaF – KF

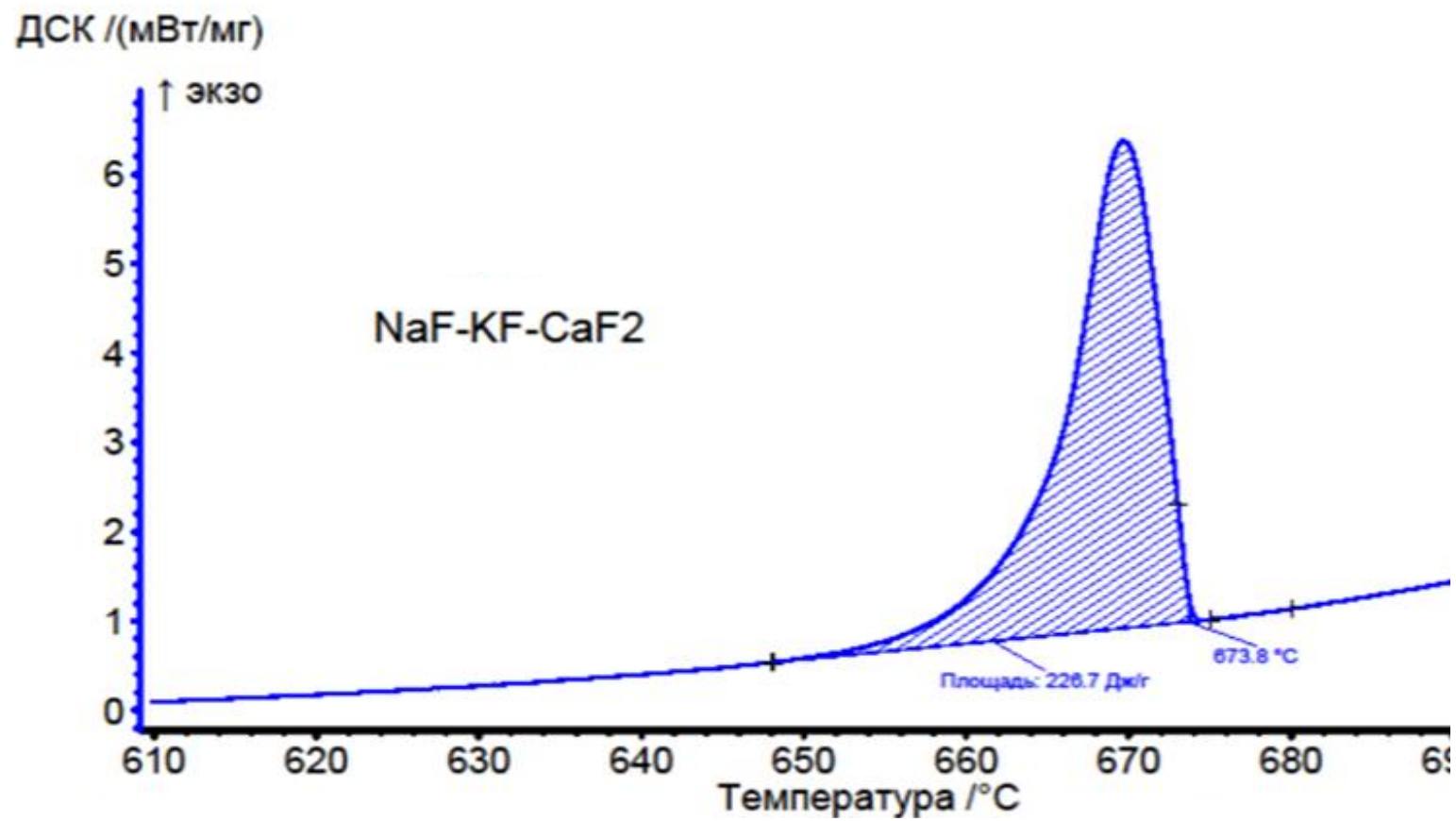


Рисунок 3.32. Термограмма ДСК эвтектического состава трехкомпонентной системы NaF– KF – CaF₂

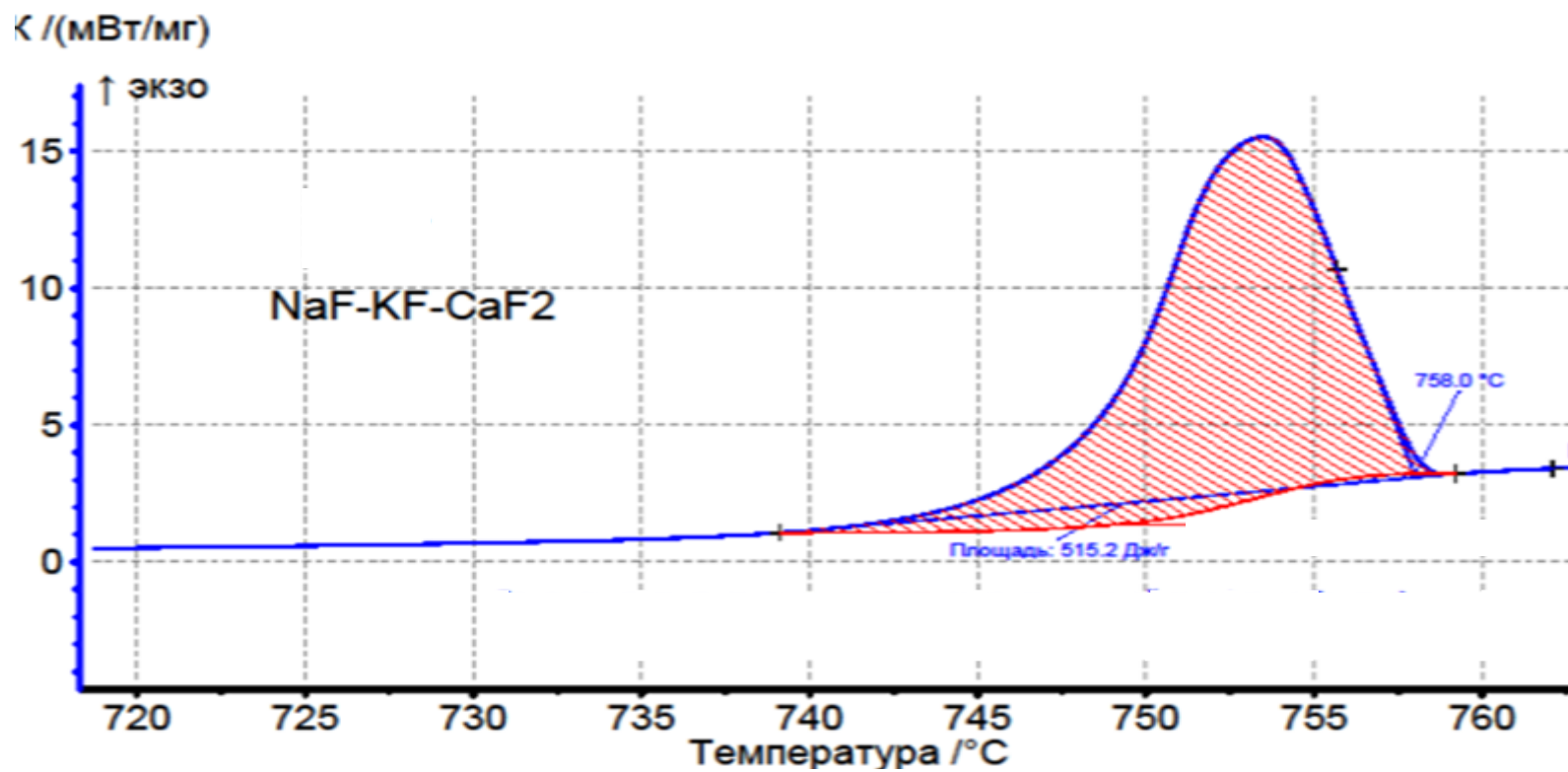


Рисунок 3.33. Термограмма ДСК эвтектического состава трехкомпонентной системы NaF– KF – CaF₂

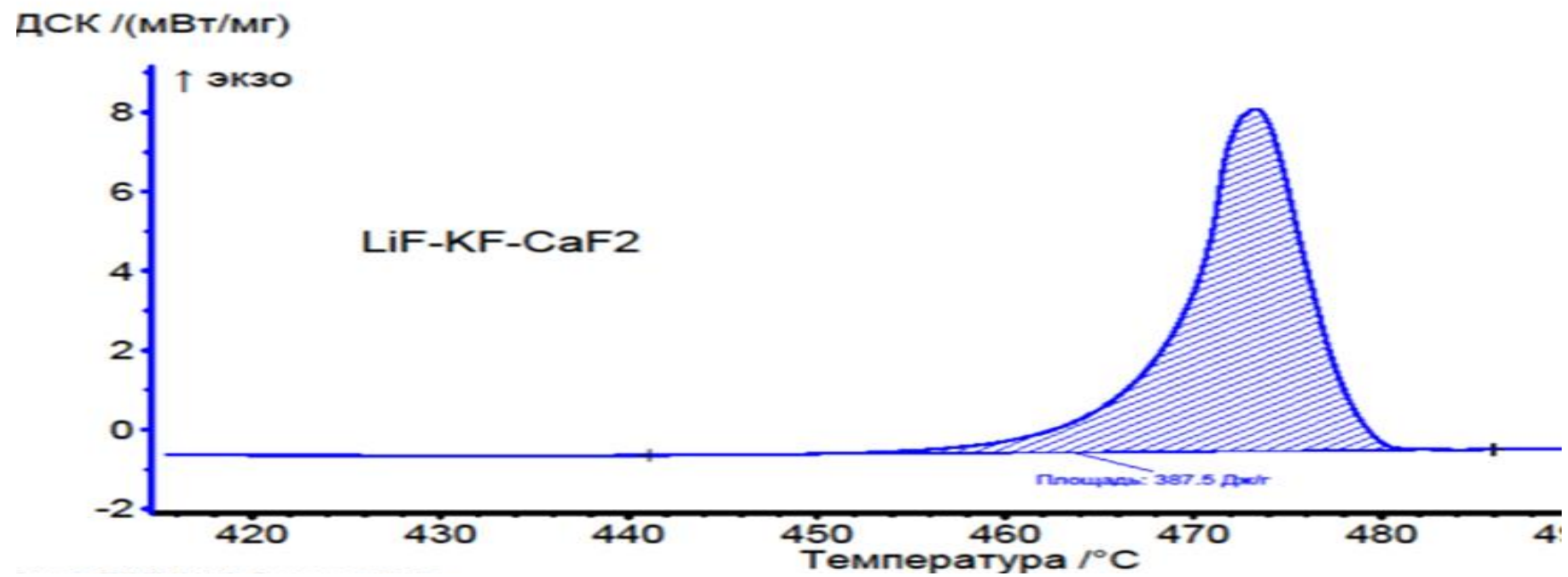


Рисунок 3.34. Термограмма ДСК эвтектического состава трехкомпонентной системы NaF – KF – CaF₂

ГЛАВА 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1. Древо кристаллизации системы Li,K,Ca,Ba//F

На основании проведенных теоретических и экспериментальных исследований и анализа древа фаз, установлено, что реализуется второй вариант модели, описывающий области концентрации компонентов системы LiF-KF-BaF₂-CaF₂, в которых прогнозируются невариантные равновесия (рисунок 2.6, 2.7).

Используя данные древа фаз и схемы кристаллизующихся фаз с указанием температур кристаллизаций невариантных составов, построено древо кристаллизаций системы Li,K,Ca,Ba//F (рисунок 4.1).

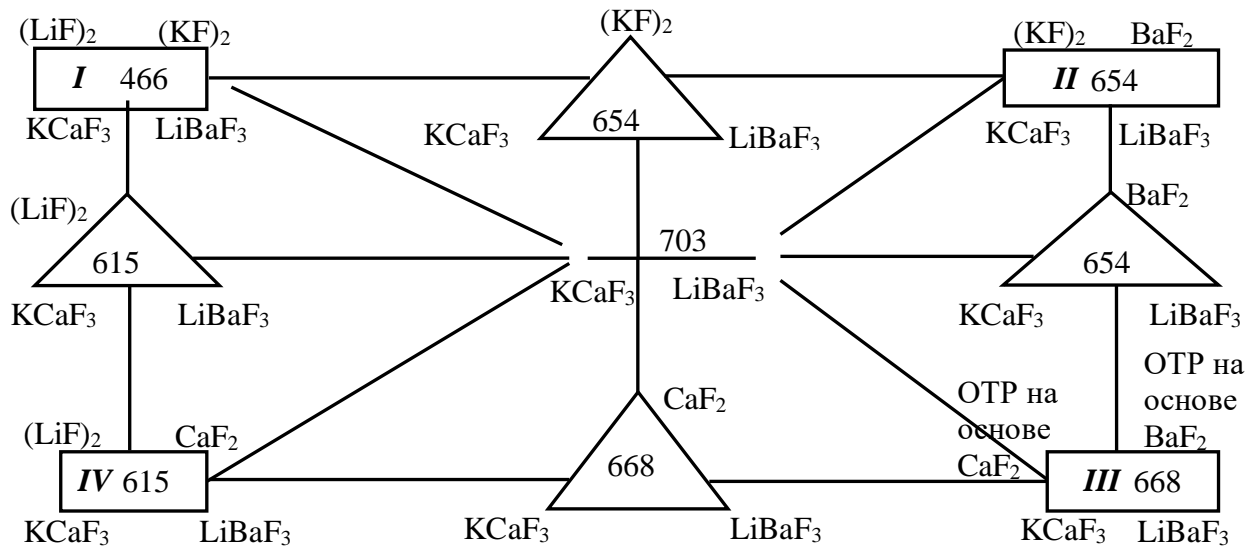


Рисунок 4.1. Древо кристаллизаций системы Li,K,Ca,Ba//F

Как видно, из цикла древа кристаллизации, максимальная температура 703 °C соответствует эвтектической смеси квазибинарной системы LiBaF₃ – KCaF₃, а минимальная – четырехкомпонентной эвтектике E[□] – 466 °C тетраэдра LiF –KF–LiBaF₃ – KCaF₃.

Правомерность древа фаз подтверждена РФА (рисунок 4.2).

В системе Li,K,Ca,Ba//F кроме четверной эвтектики E[□], существуют еще три четырехкомпонентные перитектики P₁[□], P₂[□], P₃[□], для которых определены только температуры фазовых переходов, а составы не определялись.

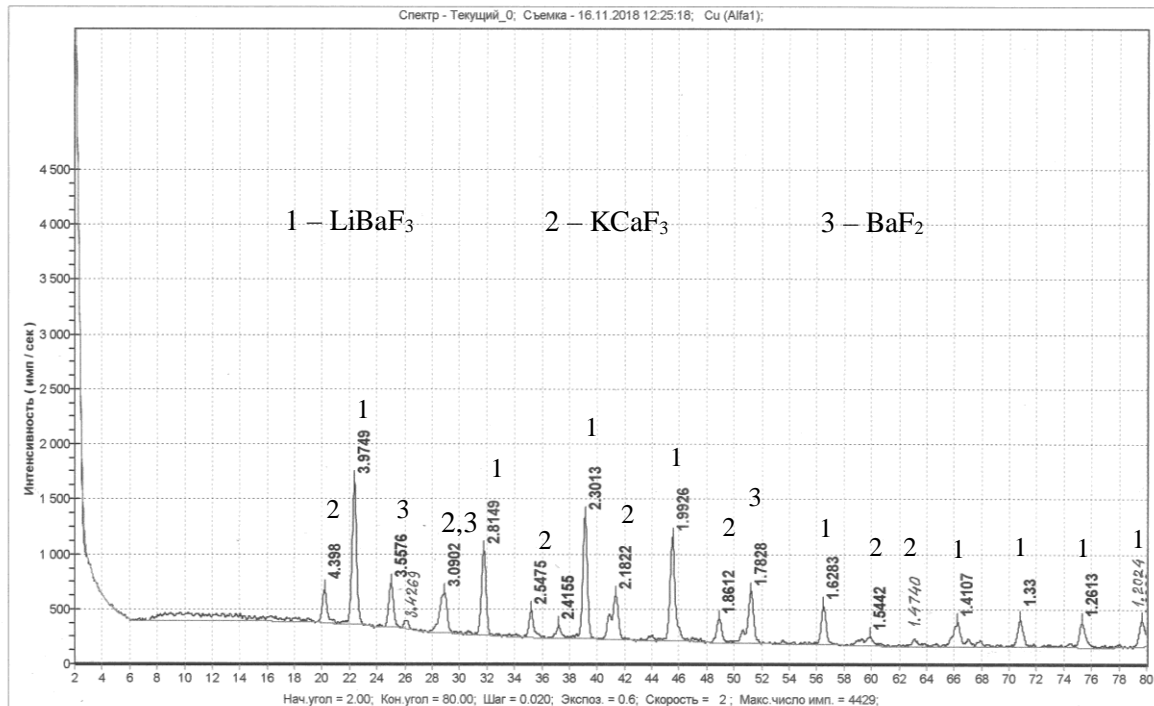


Рисунок 4.2. Результаты РФА образца эвтектического состава системы $\text{KCaF}_3 - \text{LiBaF}_3$.

Проявление рефлексов фторида бария на рентгенограмме сплава 32,5 экв. % $\text{KCaF}_3 + 67,5$ экв. % LiBaF_3 объясняется явлением «дивергенции» [138].

4.2. Древо кристаллизации системы $\text{Li, Na, K, Ca, Ba // F}$

Анализ структуры строения фазового древа системы $\text{Li, Na, K, Ca, Ba // F}$, показывает, что каждый из четырех пентатопов смежен с двумя пентатопами, т.е. фазовое древо, и древо кристаллизации имеют циклическую структуру строения. Для определения наличия и характера нонвариантного состава в каждом пентатопе и секущем тетраэдре ДТА изучено по одному произвольно взятому составу, на основании, которых построено древо кристаллизаций системы $\text{Li, Na, K, Ca, Ba // F}$ (рисунок 4.3).

Анализ температур конечных кристаллизаций сплавов в секущих тетраэдрах и пентагонах, позволяет сделать заключение о присутствии в пентагонах III и IV по эвтектике и перитектике. Нонвариантный состав из пентагона II мигрирует в пентагон III, а из пентагона I – в пентагон IV, что обуславливает присутствие в них в перитектического превращения (рисунок 4.3).

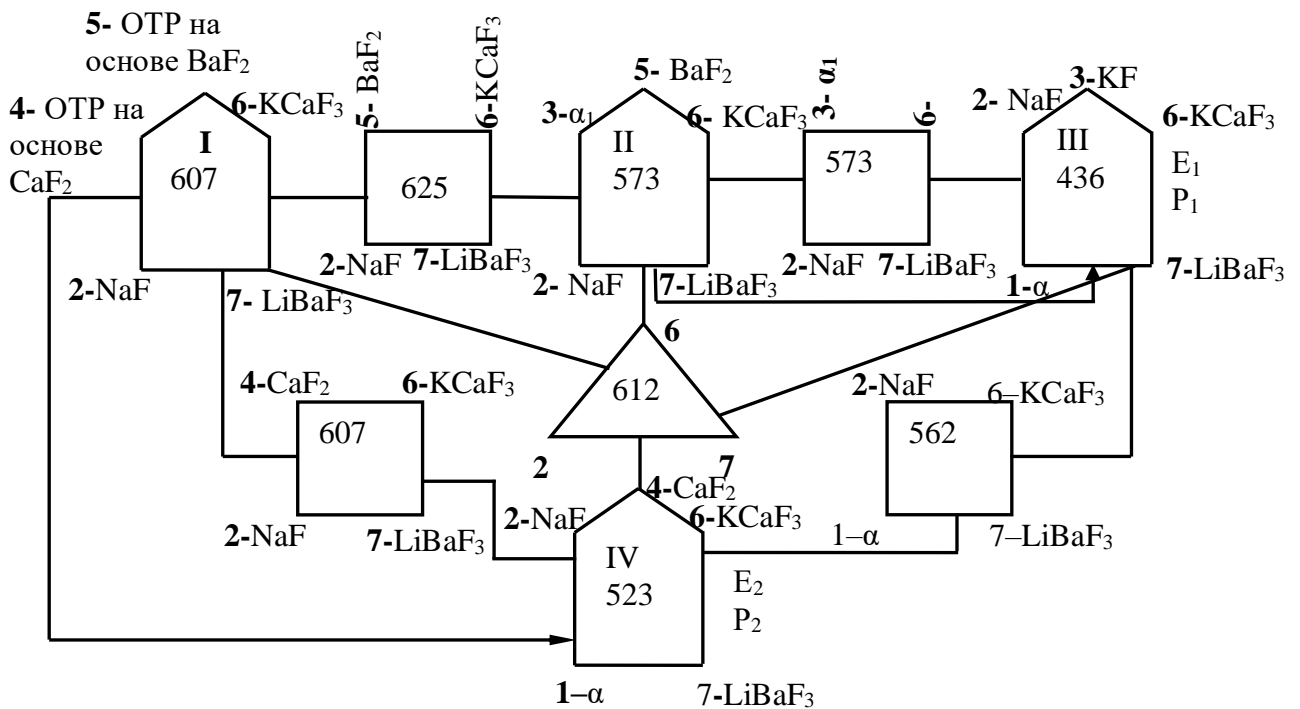


Рисунок 4.3. Древо кристаллизаций системы $\text{Li, Na, K, Ca, Ba // F}$.

В результате построения древа кристаллизаций установлено, что в системе $\text{Li, Na, K, Ca, Ba // F}$ четыре невариантных состава: две эвтектики и две перитектики, и что эвтектический и перитектический составы, имеющие наименьшие температуры кристаллизации расположен в пентагоне III.

4.3. Алгоритм моделирования схем кристаллизации моно-и невариантных фазовых равновесий в МКС

Прогнозирование (моделирование) фазового комплекса систем, содержащих большее количество компонентов, является трудоемкой задачей и требует поэтапной реализации. Необходимой исходной информацией для осуществления моделирования являются:

1. Информация о равновесиях в системах мерности $n-1$ – элементах ограничения изучаемой МКС;

2. Сведения о совокупности кристаллизующихся (твердых) фазах системы – древо фаз системы;

3. Информация о фазовом комплексе систем – внутренних стабильных секущих изучаемой МКС;

4. Применение правила фаз Гиббса, правила о соприкасающихся пространствах Ландау и Палатникова, принципа непрерывности и соответствия Курнакова Н.С. и других теоретических закономерностей строения фазового комплекса МКС.

В работе предлагается алгоритм моделирования схем кристаллизации фазовых равновесий для систем высокой мерности, заключающийся в качественном описании фазовых равновесий нон- и моновариантного типа. схем кристаллизации системы

1. Сбор информации о моно- и нонвариантных фазовых равновесиях в системах меньшей мерности – элементах ограничения изучаемой МКС, а также внутренних стабильных секущих данной системы.

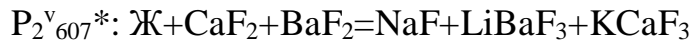
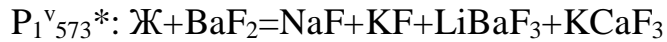
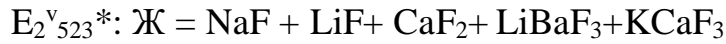
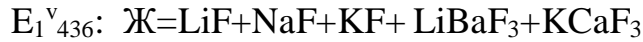
Ограничивающими системами изучаемой пятикомпонентной системы Li,Na,K,Ca,Ba//F являются четырехкомпонентные системы: Li,Na,K,Ca//F; Li,Na,K,Ba//F; Li,Na,Ca,Ba//F; Li,K,Ca,Ba//F; Na,K,Ca,Ba//F; секущие тетраэдры: NaF – CaF₂ – KCaF₃ – LiBaF₃; NaF – KF – KCaF₃ – LiBaF₃; LiF – NaF – KCaF₃ – LiBaF₃; NaF – BaF₂ – KCaF₃ – LiBaF₃.

2. Выявление древа фаз системы с целью получения информации о твердых фазах, которые участвуют в совокупности с жидкой фазой в фазовых реакциях нонвариантного типа в изучаемой МКС;

Древо кристаллизации системы представлено на рисунке 4.3.

3. Составление (прогноз) нонвариантных фазовых реакций в изучаемой системе и прогнозирование температуры фазового равновесия;

В пятикомпонентной системе Li, NaF, K, Ca, Ba // F системе прогнозируются следующие неинвариантные фазовые реакции, составленные на основе древа кристаллизации и фазовых превращений:



4. Составление схемы кристаллизации системы – схемы моновариантного и неинвариантного фазовых равновесий, осуществляемых или прогнозируемых в изучаемой МКС и ее элементах ограничения (рисунок 4.3). Построение схемы кристаллизации можно разбить на ряд этапов:

а). Создают столбцы, характеризующие системы – элементы меньшей мерности (n-1) и секущие элементы. В середине схемы располагают столбец, отвечающий изучаемой системе. Вертикальная ось соответствует температуре описываемого фазового равновесия в системе (рисунок 4.4).

б). В столбцах наносят неинвариантные фазовые реакции в соответствии с наименованием системы и температурой равновесия. Используются сведения о фазовых равновесиях и превращениях в системах ограничения и секущих элементах, а также в самой изучаемой системе (рисунок 4.4).

в). Соединяют линиями неинвариантные точки между собой в системах ограничения и самой изучаемой системе (меньшей мерности), если требуется (например, перитектику с эвтектикой $P^{\square}566 - E^{\square}444$ или $P_2^{V}607^* - E_2^{V}523^*$). Также соединяют линиями неинвариантные точки, принадлежащие ограничивающим системам и секущим системам, с неинвариантными точками изучаемой системы (например, $P^{\square}684 - P_2^{V}607^*$).

При этом руководствуются следующими правилами:

1. Линии, соединяющие неинвариантные точки, описываются моновариантными фазовыми реакциями. В соответствии с правилом фаз Гиббса число равновесных сосуществующих фаз равно $\Phi = K - C + 1$, тогда для моновариантной линии четырехкомпонентной системы $\Phi = 4 - 1 + 1 = 4$,

пятикомпонентной системы $\Phi=5-1+1=5$. Например, моновариантная линия $P^{\square}566 - E^{\square}444$ в четырехкомпонентной системе $Li, Na, K, Ca//F$ описывается фазовой реакцией $Ж=LiF+NaF+KCaF_3$ (ss – solid solution и LiF_{ss} – граничный твердый раствор на основе фторида лития).

2. Согласно правилу о соприкасающихся пространствах Ландау фазовая реакция для моновариантной линии, расположенной внутри системы, отличается на одну фазу от фазовых реакций невариантных точек, которые соединены этой линией. Фазовая реакция этого равновесия состоит из фаз, которые имеются в фазовых реакциях обеих невариантных точек. Например, для моновариантной линии $P_2^V 607^* - E_2^V 523^*$: $Ж+CaF_2=NaF+LiBaF_3+KCaF_3$.

3. Также на основе этого правила фазовая реакция для моновариантной линии, выходящей из невариантной точки, принадлежащей системе мерности $n-1$, совпадает с фазовой реакцией самой точки. При этом все фазы, входящие в состав этой фазовой реакции, имеются и в фазовой реакции для невариантной точки, в которую входит данная моновариантная линия. Например, для моновариантной линии $E^{\square}684 - P_2^V 607^*$ фазовая реакция выглядит следующим образом: $Ж=NaF+CaF_2+BaF_2+KCaF_3$.

4. Количество моновариантных линий, входящих и исходящих из пятикомпонентных невариантных точек, равно компонентности системы, то есть пяти.

Равновесия моновариантного и невариантного типов, а также соответствующие им геометрические элементы для фазового комплекса пятикомпонентной системы представлены в таблице. 4.1.

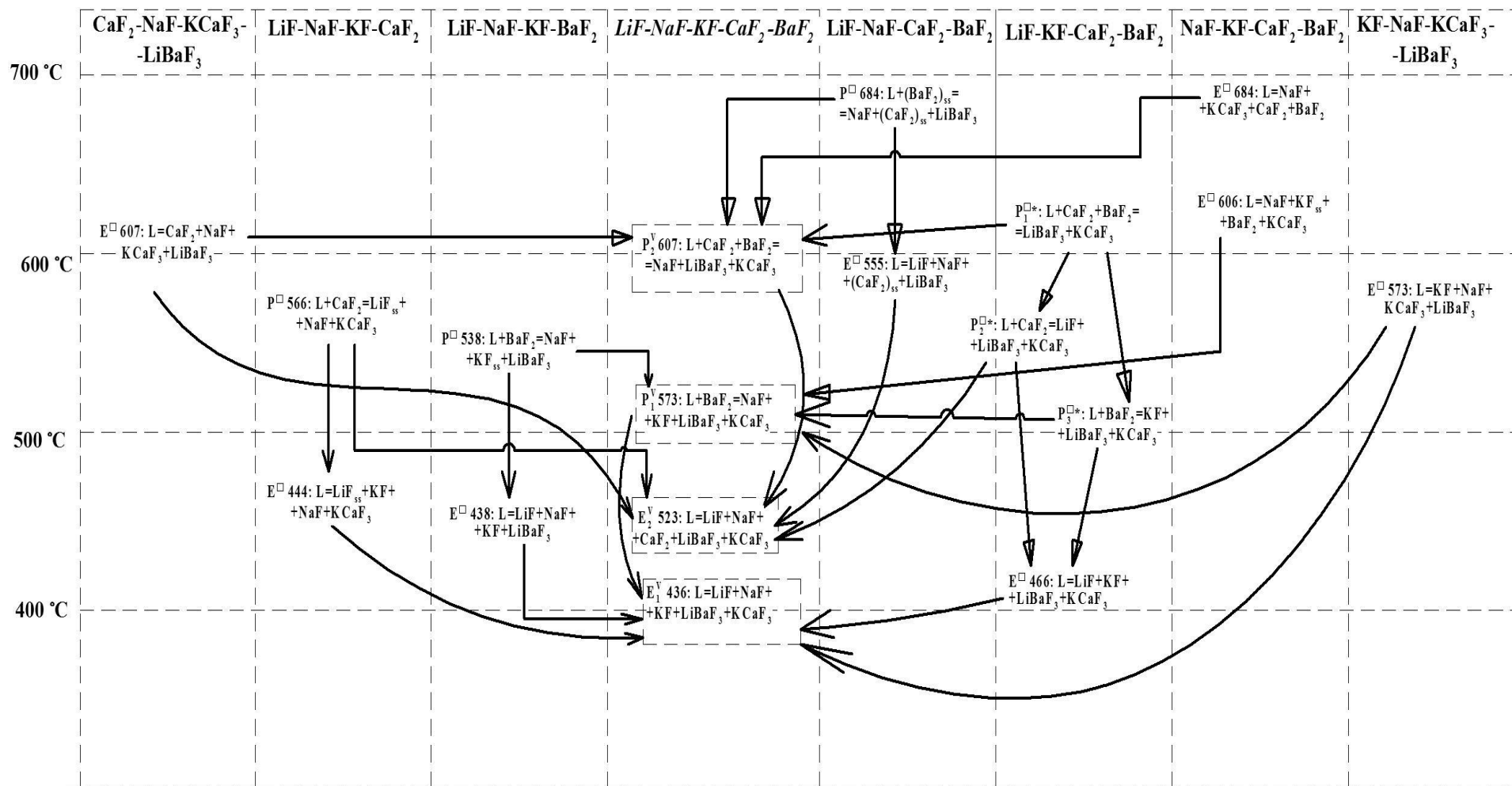


Рисунок 4.3. Схема кристаллизации системы Li, Na, K, Ca, Ba // F.

Моновариантные и нонвариантные фазовые реакции в пятикомпонентной системе Li, Na, K, Ca, Ba // F

	Геометрический элемент	Фазовая реакция	Равновесное состояние
Линии			
1	$E^{\square} 607 - P_2^{\vee} 607^*$	$Ж=CaF_2+NaF+KCaF_3+LiBaF_3$	моновариантное
2	$P_2^{\vee} 607^*-E_2^{\vee} 523^*$	$Ж+CaF_2=NaF+LiBaF_3+KCaF_3$	-/-
3	$P_1^{\vee} 573^*-E_1^{\vee} 436^*$	$Ж=NaF+KF+KCaF_3+LiBaF_3$	-/-
4	$P^{\square} 566-E_2^{\vee} 523^*$	$Ж+CaF_2=LiF+NaF+KCaF_3$	-/-
5	$P_2^{\square*} - E_2^{\vee} 523^*$	$Ж+CaF_2=LiF+LiBaF_3+KCaF_3$	-/-
6	$E^{\square} 684 - P_2^{\vee} 607^*$	$Ж=NaF+KCaF_3+CaF_2+BaF_2$	-/-
7	$E^{\square} 606 - P_1^{\vee} 573^*$	$Ж=NaF+KF+BaF_2+KCaF_3$	-/-
8	$E^{\square} 573 - P_1^{\vee} 573^*$	$Ж=LiF+NaF+KCaF_3+LiBaF_3$	-/-
9	$P^{\square} 538 - P_1^{\vee} 573^*$	$Ж+BaF_2=NaF+KF+LiBaF_3$	-/-
10	$P^{\square} 684 - P_2^{\vee} 607^*$	$Ж+BaF_2+CaF_2=NaF +LiBaF_3$	-/-
11	$P_1^{\square*} - P_2^{\vee} 607^*$	$Ж+BaF_2=CaF_2+LiBaF_3+KCaF_3$	-/-
12	$P_3^{\square*} - P_2^{\vee} 573^*$	$Ж+BaF_2=KF+LiBaF_3+KCaF_3$	-/-
13	$E^{\square} 444 - E_1^{\vee} 436^*$	$Ж= LiF+ KF+NaF+KCaF_3$	-/-
14	$E^{\square} 438 - E_1^{\vee} 436^*$	$Ж=LiF+ KF+NaF+LiBaF_3$	-/-
15	$E^{\square} 607 - E_2^{\vee} 523^*$	$Ж=CaF_2+NaF+LiBaF_3+KCaF_3$	-/-
16	$E^{\square} 555 - E_2^{\vee} 523^*$	$Ж=LiF+NaF+CaF_2 +LiBaF_3$	-/-
17	$E^{\square} 465 - E_1^{\vee} 436^*$	$Ж=LiF+KF+LiBaF_3+KCaF_3$	-/-
18	$E^{\square} 573 - E_1^{\vee} 436^*$	$Ж=LiF+NaF+LiBaF_3+KCaF_3$	-/-
Точки			
19	$P_1^{\vee} 573^*$	$Ж+BaF_2=NaF+KF+KCaF_3+LiBaF_3$	нонвариантное
20	$P_2^{\vee} 607^*$	$Ж+CaF_2+ BaF_2=NaF+KCaF_3+LiBaF_3$	-/-
21	$E_1^{\vee} 436^*$	$Ж=LiF+NaF+KF+KCaF_3+LiBaF_3$	-/-
22	$E_2^{\vee} 523^*$	$Ж=LiF+NaF+CaF_2+KCaF_3+LiBaF_3$	-/-

4.4. Сравнительный анализ расчетных и экспериментальных исследований

Проведенные экспериментальные исследования по выявлению температур плавления и составов эвтектик в секущем сечении $\text{LiF} - \text{NaF} - \text{KCl}$ четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li}, \text{Na}, \text{K} // \text{F}, \text{Cl}$; в секущем сечении $\text{LiF} - \text{NaCl} - \text{Na}_3\text{FSO}_4$ четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li}, \text{Na}, \text{K} // \text{F}, \text{Cl}$; в трехкомпонентной системе $\text{LiF} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Li}_2\text{CO}_3$, позволили сравнить результаты теоретических расчетов и экспериментальных исследований (рисунок 4.5- 4.10).

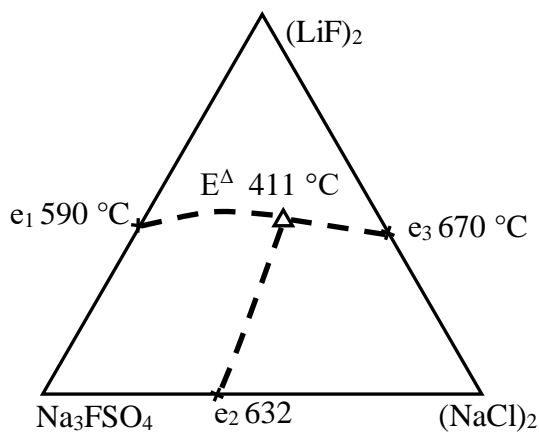


Рисунок 4.5. Диаграмма составов системы $\text{LiF} - \text{NaF} - \text{KCl}$, по расчетным данным

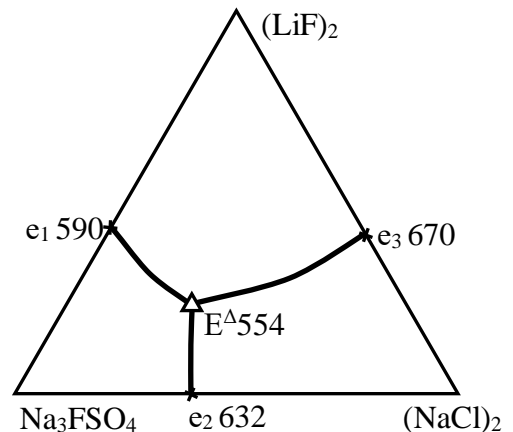


Рисунок 4.6. Диаграмма составов системы $\text{LiF} - \text{NaF} - \text{KCl}$, по экспериментальным данным

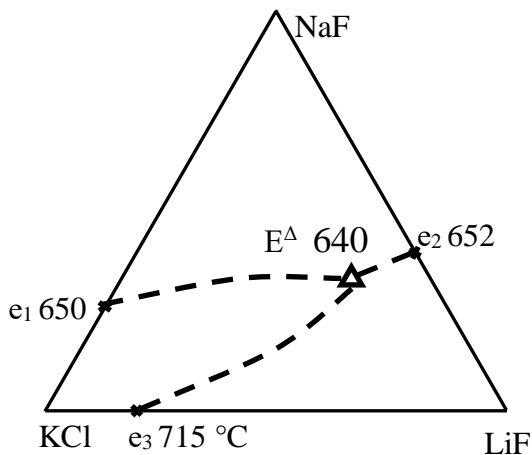


Рисунок 4.7. Диаграмма составов системы $(\text{LiF})_2 - (\text{NaCl})_2 - \text{Na}_3\text{FSO}_4$, по расчетным данным

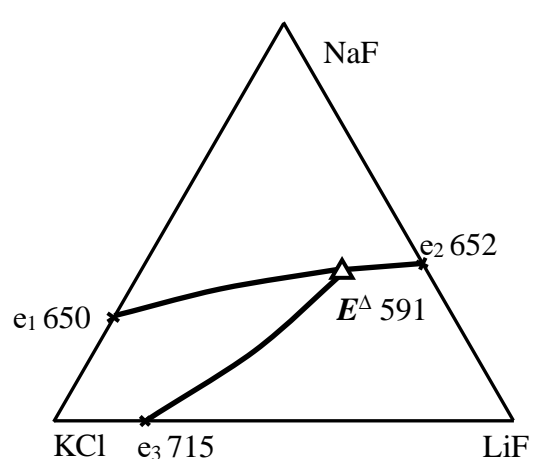


Рисунок 4.8. Диаграмма составов системы $(\text{LiF})_2 - (\text{NaCl})_2 - \text{Na}_3\text{FSO}_4$, по экспериментальным данным

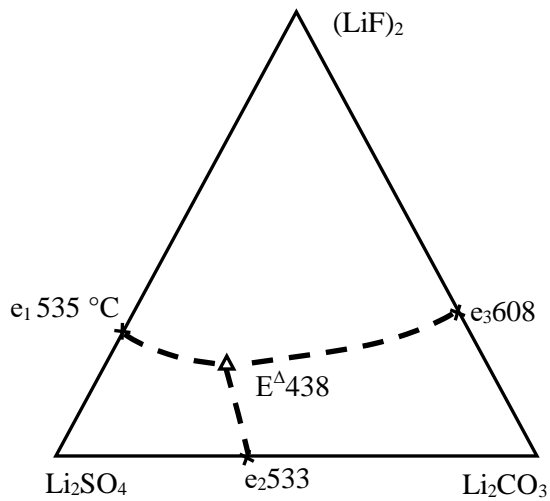


Рисунок 4.9. Диаграмма составов системы $(\text{LiF})_2\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$, по расчетным данным

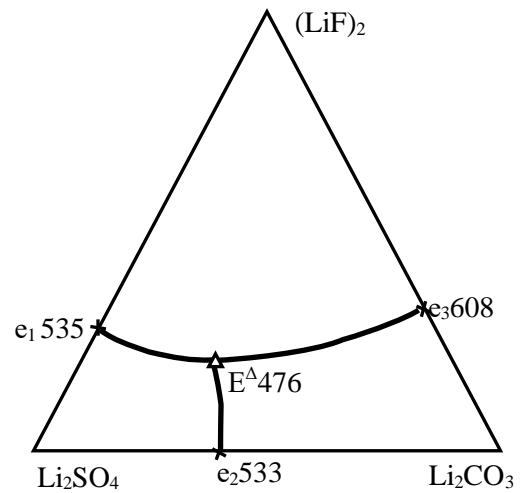


Рисунок 4.10. Диаграмма составов системы $(\text{LiF})_2\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{SO}_4$, по экспериментальным данным

Значения расчетных и экспериментальных данных, по температурам плавления и составам эвтектик приведены в таблице 4.2

Таблица 4.2

Расчетные и экспериментальные данные координат и температур плавления тройных эвтектик

Системы		Содержание компонентов			Температура плавления	Относительная погрешность, %	
		1	2	3		По составу	По температуре
LiF–NaF–KCl	Расчет	50,8	32,4	16,8	640	13,6	8,3
	Эксперимент	43,5	38	18,5	591		
$(\text{LiF})_2\text{--}(\text{NaCl})_2\text{--}\text{Na}_3\text{FSO}_4$	Расчет	31,6	22,8	45,6	411	11	25,8
	Эксперимент	26	23	51	554		
$(\text{LiF})_2\text{--}\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--}\text{Li}_2\text{SO}_4$	Расчет	20,2	26,4	53,4	438	5,05	8,3
	Эксперимент	20	29	51	476		

Теплоаккумулирующие материалы на основе индивидуальных солей или двухкомпонентных систем наиболее просты, но ограничены невозможностью подобрать ТАМ, в необходимом температурном диапазоне. Расширить спектр материалов с различающимися температурами плавления возможно за счет увеличения мерности систем от трех до четырех и пяти компонентов. При этом сложность теоретического и экспериментального изучения систем возрастает многократно. Однако увеличение компонентности дает возможность получения ТАМ с большой насыщенностью по значениям температур фазовых переходов. Например, даже во фторидной системе из ЩМ и ЩЗМ вплоть до изучения пятикомпонентных составов, количество составов возрастает на порядок по сравнению с индивидуальными солями и двухкомпонентными эвтектиками. И в диапазоне от 800 до 400 °С можно выявить не 10, а около сотни фазопереходных материалов, и изучение многокомпонентных систем в этом случае оправдано.

В свою очередь, не все из предложенных составов попадут в какой-либо искомый диапазон, а лишь некоторые. Упростить экспериментальные исследования помогают расчетные методы изучения МКС. Подтверждено, что использованные расчётные методы определения составов эвтектик согласуются с полученными экспериментальными данными и могут быть использованы для сокращения времени проведения экспериментальных исследований.

С целью выявления энергоемких теплоаккумулирующих фазопереходных материалов исследованы ряд систем, сформированных из галогенидов и сульфатов ЩМ и ЩЗМ [139–144].

Теплофизические характеристики неинвариантных составов всех исследованных систем приведены в таблице 4.3, а данные ДТА по исследованным политермическим разрезам в таблицах П.3-15.

Составы, температуры и энтальпии плавления эвтектик исследованных систем

№	Состав, экв. %												Энтальпия плавления, $\Delta_m H$ кДж/кг	Энтальпия плавления, $\Delta_m H$ кДж/ моль	Энтропия $\Delta S_{пл}$, кДж/мольК	Температура плавления, $t_{пл}$, °С
	(LiF) ₂	Li ₂ CO ₃	Li ₂ SO ₄	(NaF) ₂	(NaCl) ₂	(KF) ₂	(KCl) ₂	Na ₃ FSO ₄	CaF ₂	BaF ₂	NaMgF ₃	SrF ₂				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
1	46,5	-	-	11,5		42	-	-	-	-	-	-	383,7	15,8	21,78	454
2	46,5	-	-	33,5	-	-	-	-	20	-	-	-	431,9	16,2	16,54	613
3	51	-	-	36	-	-	-	-	-	13	-	-	544,3	23,1	23,95	630
4	48	-	-	-	-	47,5	-	-	4,5	-	-	-	387,5	22,8	21,39	484
5	49	-	-	-	-	46	-	-	-	5	-	-	339,6	15,3	19,97	472
6	50,5	-	-	-	-	-	-	-	25,5	24	-	-	546	39,7	24,49	710
7	-	-	-	31	-	50	-	-	19	-	-	-	226,7	12,4	11,84	674
8	-	-	-	42	-	47	-	-	11	-	-	-	515	26,8	24,59	758
9	-	-	-	23	-	45	-	-	-	32	-	-	347,9	26,5	24,27	642
10	-	-	-	33	-	-	-	-	34	33	-	-	347,5	29,3	19,46	728
11	-	-	-	-	-	36	-	-	19	45	-	-	274	27,3	19,43	680

Продолжение таблицы 4.3.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
12	41	-	-	-	-	-	-	59	-	-	-	-	650	50,2	35,27	590
13	41,4	-	-	-	-	-	-	58,6	-	-	-	-	640	49,0	34,22	600
14	40,5	-	-	-	-	-	-	59,5	-	-	-	-	646	50,3	34,696	602
15	43,5	-	-	38	-	-	18,5	-	-	-	-	-	620	25,4	29,44	591
16	44	-	-	37,6	-	-	18,4	-	-	-	-	-	610	24,9	28,82	593
17	44,3	-	-	37	-	-	18,7	-	-	-	-	-	600	24,6	28,31	595
18	26				23			51	-	-	-	-	411,4	29,9	25,59	554
19	25,5	-	-	-	22, 7	-	-	51,8	-	-	-	-	405	29,8	25,15	558
20	26,5	-	-	-	23, 5	-	-	50	-	-	-	-	408	29,2	25,23	556
21	20	29	51	-	-	-	-	-	-	-	-	-	315	23,1	18,47	476
22	20,2	29,3	50,5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	305	22,2	17,799	478
23	19,3	29,8	50,9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	310	22,9	18,11	480
24	37	-	-	22,4	-	-	-	-	-	-	27,6	13	590	21,7	24,84	600
25	36,3	-	-	22,6	-	-	-	-	-	-	27,9	13,2	575	21,2	24,19	604
26	37,50	-	-	22,16	-	-	-	-	-	-	27,24	13,1 0	580	28,7	24,26	605

Примечание: температуры плавления трехкомпонентных эвтектик галогенидных систем и энтальпии плавления определены ДСК.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Диссертационная работа посвящена теоретическому анализу и экспериментальному исследованию многокомпонентных систем, сформированных из фторидов, хлоридов, сульфатов щелочных и щёлочноземельных металлов.

Результатом проведенных теоретических и экспериментальных исследований явились:

1. Проведен обзор и анализ по состоянию изученности систем, включающих галогениды, сульфаты щелочных и щёлочноземельных металлов, в результате сформирован объект исследования, включающий фториды, хлориды, сульфаты лития, натрия, калия, кальция и бария. Установлено, что четырехкомпонентная система Li, K, Ca, Ba//F , входящая в элементы ограничения исследуемого объекта ($\text{Li, Na, K, Ca, Ba//F}$) не исследована и отсутствуют данные по энтальпиям плавления эвтектических смесей исследованных систем. Дифференциальным термическим методом уточнены температуры кристаллизаций трехкомпонентных эвтектических смесей, дифференциальной сканирующей калориметрией определены величины их энтальпии плавления. В результате создана база данных, необходимая для проведения дальнейших экспериментальных исследований.

2. С применением теории графов произведено разбиение четырех- Li, K, Ca, Ba// и пятикомпонентной $\text{Li, Na, K, Ca, Ba//F}$ систем на фазовые ячейки и построены их древа фаз. Установлено, что в обеих системах они циклического строения, из-за наличия внутреннего секущего $\text{KCaF}_3 - \text{LiBaF}_3$. Фазовое древо четырехкомпонентной системы Li, K, Ca, Ba//F образовано из четырех тетраэдров разделенных четырьмя секущими треугольниками, а – пятикомпонентной из четырех пентатопов пересекающихся четырьмя секущими тетраэдрами. Подтверждена правомерность схем топологического строения систем, установлено, что в четырехкомпонентной системе реализуются одна эвтектика и три перитектики, а в пятикомпонентной две эвтектики и две перитектики.

3. Дифференциальным термическим, дифференциальной сканирующей калориметрией и рентгенофазовым методами физико-химического анализа изучены фазовые равновесные состояния в системах: $(\text{LiF})_2 - \text{Na}_3\text{FSO}_4$; $(\text{LiF})_2 - (\text{NaF})_2 - (\text{KCl})_2$; $(\text{LiF})_2 - \text{Li}_2\text{CO}_3 - \text{Li}_2\text{SO}_4$; $(\text{LiF})_2 - (\text{NaCl})_2 - \text{Na}_3\text{FSO}_4$; Li, Na, Mg, Sr // F; Li, K, Ca, Ba // F; Li, Na, K, Ca, Ba // F, установлены составы, температуры плавления (436 – 758 °C) и энтальпии плавления (226,7 – 650 кДж/кг) инвариантных составов. Результаты исследований представляют ценность как справочный материал.

4. Разработанные энергоёмкие эвтектические составы рекомендованы для практического применения и могут быть использованы в тепловых аккумуляторах в качестве теплонакопителей, теплоносителей, расплавленных электролитов химических источников тока, сред для электролитического извлечения металлов, получения антикоррозионных покрытий, флюсов для сварки цветных металлов. По результатам проведенных исследований получены три патента РФ на изобретения: №2458096, № 2605989, № 2655002 и одно решение о выдаче патента на изобретение №2017146965. Результаты исследований могут быть использованы и как справочный материал.

5. Разработан алгоритм выявления моно- и инвариантных фазовых реакций в солевых системах с большим числом компонентов, позволяющий прогнозировать принадлежность инвариантного состава к соответствующей фазовой ячейке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алхасов, А.Б. Возобновляемая энергетика / А. Б. Алхасов. - М.: Физматлит, 2010. – 256 с.
2. Дибиров, М.Г. Дома с солнечным теплоснабжением в Дагестане / М.Г. Дибиров, А.Б. Шахбанов, Г.А. Гаджиев, М.М. Дибирова // V Межд. конф. «Возобновляемая энергетика: Проблемы и перспективы». Махачкала. 2017. Т. 2. – С. 262 – 267.
3. Александров, В.Д. Теплоаккумулирующие материалы на основе кристаллогидратов / В.Д. Александров, О.В. Соболев, С.А. Фролова, И.В. Сельская., А.Ю. Соболев, С.Г. Бугасова, Н.В. Щebetовская, Д.П. Лойко, В.Н. Ардатыев, О.Е. Сильченко, М.В. Стасевич // Сучасні будівельні матеріали. В.1(75). 2009. С. 100 – 103.
4. Александров, В.Д. Використання теплоакмулюючих матеріалів на основі кристалогідратів солей натрію у транспортних засобах / В.Д. Александров, О.В. Соболев, О.Ю. Соболев, Ю.О. Марченкова // Вестник Донецкой академии автомобильного транспорта. – 2015. – № 1. – С. 34 – 41.
5. Пат. 2104291 РФ, С09 К 5/06. Теплоаккумулирующая смесь для накопления и использования тепла фазового превращения и способ ее получения / Р. Книп, Х. Кляйн, П. Крешелл (Россия). – № 0094031207; Заявлено 14.12.1991; Опубликовано: 10.02.1998.
6. Пат. CN 102504766. Phase-change energy-storage microcapsule, and preparation method and application thereof. С. Нан, С.Пэн, П. Чэнь, В. Цзинь, Г. Си. / Шанхайский университет техники и технологии. Заявлено 09.10.2011. Опубл. 20.06.2012.
7. Пат. № CN 103059816. Эффективный материал с фазовым переходом и его способ получения. Д. Тианлонг, Т. Йанронг, Л. Хуань, Г. Яфэй, В. Шикианг, Ю. Сяопин, Х. Ву. / Университет Тяньцзинь науки и технологии. Заявлено 18.12.2012. Опубл. 24.04.2013.

8. Мозговой, А.Г. Теплофизические свойства теплоаккумулирующих материалов. Кристаллогидраты: Обзоры по теплофизическим свойствам веществ / А.Г. Мозговой, Э.Э. Шпильрайн, М.А. Дибиров, М.М. Бочков, Л.Н. Левина, М.М. Кенисарин // ТФЦ. – М.: ИВТАН. 1990. №2(82). 105 с.
9. Рёсснер, Ф. Применение микрокапсулированных теплоаккумулирующих материалов с фазовым переходом в строительстве / Ф. Рёсснер, О.Б. Рудаков, Ю.С. Альбинская // Научный Вестник Воронежского ГАСУ. Серия «физико-химические проблемы строительного материаловедения и высокие технологии. Воронеж. – 2011. – №5. С. 64 – 70.
10. Пат. 2478115 РФ, С09 К 5/06. Теплоаккумулирующий состав / И.К. Гаркушин, Е.О. Игнатьева, Е.М. Дворянова (Россия). – № 2011141995; Заявлено 17.10.2011; Опубл. 27.03.2013 Бюл. № 9.
11. Вердиев, Н.Н. Теплоаккумулирующие смеси на основе эвтектических смесей солевых систем / Н.Н. Вердиев, М.Ш. Зейналов, Б.А. Алхасов, З.Н. Вердиева, С.К. Саидова // Материалы IV школы молодых ученых им. Э.Э. Шпильрайна. Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов. Махачкала. ИПГ ДНЦ РАН. – 2011. – С. 307.
12. Пат. 2514193 РФ, С09 К 5/06. Теплоаккумулирующий состав М.А. Радзиховская, И.К. Гаркушин, Е.Г. Данилушкина (Россия). – № 2012141414 Заявлено 27.09.2012; Опубл. 27.04.2014 Бюл. № 12.
13. Verdieva, Z.N. Phase equilibria in system $(LiF)_2 - (NaCl)_2 - Na_3FSO_4$ / S.M. Omarova, Z.N. Verdieva., A.B. Alkhasov, U.G. Magomedbekov, P.A. Arbukhanova, N.N. Verdiev. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 10. P. 4-8
14. Уразов, Г.Г. Равновесное состояние систем, образованных тремя компонентами / Г.Г. Уразов. // Изв. ИФХА. – 1922. Т. 2, № 1. С. 197- 238.
15. Радищев, В.П. Многокомпонентные системы / В.П. Радищев. – М.: ИОНХ АН СССР, 1964. – 502 с. – Деп. в ВИНТИ АН СССР, № 15616 – 63.
16. Берг, Л.Г. Введение в термографию / Л.Г. Берг. – М.: Наука, 1969. – 395 с.

17. Берг, Л.Г. Практическое руководство по термографии / Л.Г. Берг, В.Я. Аносов. – Казань: Казанский. гос. ун-т, 1976. – 222 с.
18. Петров, Д.А. Тройные системы / Д.А. Петров – М.: Изд. АН СССР, 1953.-316 с
- 19 Петров, Д.А. Двойные и тройные системы / Д.А. Петров – М.: Metallurgy, 1986. 256 с
20. Бергман, А.Г. Топология комплексообразования и обменного разложения в тройных взаимных системах / А.Г. Бергман, Г.А. Бухалова. – Монография. М.: Изд. АН СССР, 1947. – Ч.1. – 131 с.
21. Делимарский, Ю.К. Электрохимия ионных расплавов / Ю.К. Делимарский. – М.: Metallurgy, 1978. – 248 с.
22. Делимарский, Ю.К. Прикладная химия ионных расплавов / Ю.К. Делимарский, Л.П. Барчук. – Киев: Наукова думка, 1988. – 192 с.
23. Барабошкин, А.Н. Электрокристаллизация металлов из расплавленных солей / А. Н. Барабошкин. – М.: Наука, 1976. – 280 с.
24. Посыпайко, В.И. Методы исследования многокомпонентных солевых систем / В.И. Посыпайко. – М.: Наука, 1978. – 225 с.
25. Скориков, В.М. Стабилизация спиновых скирмионов взаимодействиями дзюлошинского-мора и диполь-дипольным в антиферромагнетике / В.М. Скориков, Е.М. Калинин, Е.М. Кожбахтеев // Сборник трудов. X Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу. Самара 01.07.2013. Сам. ГТУ. Т.1. – С. 164 – 166.
26. 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.
27. Черкасов, Д.Г. Топология фазовых диаграмм трех и четырехкомпонентных конденсированных систем с всаливанием – высаливанием: дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.04 / Черкасов Дмитрий Геннадиевич. – Саратов, 2013.– 383 с.

28. Лупейко, Т.Г. Моделирование фазовых систем / Т. Г. Лупейко, Н.И. Тарасов, В.Н. Зяблин. Монография. – Ростов-на-Дону.: Изд-во Южного федерального ун-та, 2010. – 175 с.
29. Ганноченко, А.А. Фаза на основе метаниобата лития в тройной системе $\text{Li}_2\text{O} - \text{MnO} - \text{Nb}_2\text{O}_5$ / А.А. Ганноченко, И.Л. Шукаев // Известия высших учебных заведений. Северо–Кавказский регион. Естественные науки. – 2012. – №1. – С.58-62.
30. Лупейко, Т.Г. Влияние природы порообразователя и пьезоматериала на характер пористости пьезокерамики / Т.Г. Лупейко, С.Н. Свирская, А.С. Пахомов, И.В. Рыбальченко, Е.С. Медведева // Журн. Перспективные материалы.– 2013. – № 2. – С. 64 – 69.
31. Данилин, В.Н. Физическая химия тепловых аккумуляторов / В.Н. Данилин. – Краснодар: КПИ, 1981. – 90 .
32. Трунин, А.С. Комплексная методология исследования многокомпонентных систем / Трунин А.С. – Самара: СамГТУ, 1997. – 308 с
33. Моргунова, О.Е. Электронный генератор фазовых диаграмм физико-химических систем / О.Е. Моргунова, А.С. Трунин // Самара: СамГТУ. – 2005. – 132 с.
34. Космынин, А.С. Проекционно-термографический метод исследования гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентных системах: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01 / Космынин Александр Сергеевич – Куйбышев, 1977. – 207 с.
35. Космынин, А.С. Оптимизация экспериментального исследования гетерогенных многокомпонентных систем: дис. ... д. х. н.: 02.00.04 / Космынин Александр Сергеевич. – Самара, 1999. – 198 с.
36. Космынин, А.С. Аномальная растворимость в эвтектических системах / А.С. Космынин, А.С. Трунин.– Тр. Самарской школы по физико-химическому анализу многокомпонентных систем. Т.13. Сам. ГТУ, 2006. – 92 с.
37. Космынин, А.С. Оптимизация экспериментального исследования гетерогенных многокомпонентных систем / А.С. Космынин, А.С. Трунин. –

- Тр. Самарской школы по физико-химическому анализу многокомпонентных систем. Т. 14. Сам. ГТУ, 2007. –160 с.
38. Гаркушин, И.К., Дёмина М.А., Дворянова Е.М. 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: СамГТУ, 2014. – 135 с.
 39. Гаркушин, И.К. Физико-химический анализ в материаловедении / И.К. Гаркушин, М.А. Сухаренко, М.А. Дёмина // Учебное пособие. Т.1. Самара: Сам. ГТУ. – 2015. – 370 с.
 40. Гаркушин, И.К., Истомова М.А. Словарь-справочник по физико-химическому анализу: учебное пособие / И.К. Гаркушин, М.А. Истомова. Самара: Самарский государственный технический университет. – 2012. – 216 с.
 41. Егунов, В.П. Термический анализ и калориметрия: учебное пособие для вузов / В.П. Егунов, И.К. Гаркушин, Е.И. Флоров, Ю.В. Мощенский. – Самара: СамГТУ. – 2013. – 460 с.
 42. Егорцев, Г.Е. Фазовые равновесия и химическое взаимодействие в системах с участием фторидов, бромидов щелочных металлов / Г.Е. Егорцев, И.К. Гаркушин, М.А. Истомова. – Екатеринбург: Уральское отделение РАН. – 2008. – 132 с.
 43. 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.
 44. Егунов, В.П. Введение в термический анализ / В.П. Егунов – Сам.Вен. –1997. – 215 с.
 45. Луцык, В.И. Анализ поверхности ликвидуса тройных систем / В.И. Луцык – М.: Наука. – 1987. – 151 с.
 46. Елсуков, А.В. О возможности осуществления циклического процесса получения солей в простых четырехкомпонентных водно-солевых системах на примере выделения хлорида натрия и калия из сильвинита в четырехкомпонентной системе $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ / А.В. Елсуков,

- С.А. Мазунин // X Межд. Курнаковское совещ. по физико-химическому анализу. Самара. – 2013. – Т.2. – С. 218 – 222.
47. Гаркушин, И.К. Расчет, прогнозирование и взаимосвязь физических свойств простых веществ и соединений элементов IA -, IIIA - , VIIIБ- групп периодической системы / И.К. Гаркушин, Н.А. Никитина, Л.А. Медовщикова, Г.И. Замалдинова. – Самара: Сам. ГТУ. – 2003. – 92 с.
48. Воробьева, В.П. 3Dкомпьютерные модели Т-х-у диаграмм Mo-Zr-V, Ti-C-V, Ti-Ir-Ru со сменой типа твердофазных превращений / В.П. Воробьева, А.М. Зырянов, С.Я. Шодорова // Сборник трудов. X меж. Курнаковское совещ. по физ.-хим. анализу. Самара. – 2013. Т. 1. – С. 87– 92.
49. Афанасьева, О.С. Расчет состава и температур эвтектик трех- и четырехкомпонентных систем по известным характеристикам двухкомпонентных систем / О.С. Афанасьева, Г.Ф. Егорова // Вестник Сам. гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки. – 2011. – № 4 (25). – С. 134 – 145.
50. Трунин, А.С. Дифференциация реальных многокомпонентных солевых систем / Трунин А.С.; Журн. прикл. химии. Л., 1982. – 26 с: Деп. В ВИНТИ 26.05.1982, № 2611-82.
51. Гаркушин, И.К. Фазовые равновесия в системах с участием метаванадатов некоторых щелочных металлов / И.К. Гаркушин, Т.В. Губанова, А.С. Петров. - М.: Машиностроение – 1. 2005. – 120 с.
52. Егорцев, Г.Е., Фазовые равновесия и химическое взаимодействие в системах с участием фторидов и бромидов щелочных металлов / Г.Е. Егорцев, И.К. Гаркушин, М.А. Истомова. Екатеринбург. 2008. 130 с.
53. Гаркушин, И.К. Фазовые равновесия и химические превращения в многокомпонентных солевых системах из солей лития и калия / И.К. Гаркушин, Е.И. Сорокина, Т.В. Губанова, В.Г. Бамбуров – Екатеринбург: Уро РАН, 2012. – 164 с.
54. Гаркушин, И.К. Моделирование фазовых систем и фазовых равновесий: учебное пособие. Ч. 1 / И.К. Гаркушин, Е.М. Дворянова, Е.И. Флоров, Т.В. Губанова, А.В. Бурчаков, Е.Г. Данилушкина, И.М. Кондратюк, Е.И.

- Игнатъева, А.И. Гаркушин, Е.В. Подлеснова. – Самара. Сам. ГТУ, 2015. – 176 с.
55. Гаркушин, И.К. Моделирование фазовых систем и фазовых равновесий: учебное пособие. Ч. 2 / И.К. Гаркушин, Е.М. Дворянова, Е.И. Флоров, Т.В. Губанова, А.В. Бурчаков, Е.Г. Данилушкина, И.М. Кондратюк, Е.И. Игнатъева, А.И. Гаркушин, Е.В. Подлеснова. – Самара. Сам. ГТУ, 2015. – 367 с.
56. Гаркушин, И.К. Образование непрерывных твердых растворов в тройных и многокомпонентных солевых системах / И.К. Гаркушин, М.В. Чугунова, С.Н. Милов. Екатеринбург. Уро РАН, 2011. – 140 с.
57. Сечной, А.И. Моделирование и экспериментальное исследование равновесного состояния смесей фаз в многокомпонентных физико-химических системах: дис. ... д-ра. хим. наук: 02.00.04 / Сечной Андрей Иванович. – Новосибирск, 2003. – 409 с.
58. Посыпайко, В.И. Прогнозирование химического взаимодействия в системах из многих компонентов / В.И. Посыпайко, С.И. Тарасевич, Е.А. Алексеева, Н.А. Васина, Е.С. Грызлова, А.С. Трунин, Г.Е. Штер, А.С. Космынин, Л.М. Васильченко. – М.: Наука, 1984. – 215 с.
59. Климова, М.В. Моделирование и идентификация дров фаз четырехкомпонентных взаимных солевых систем с различными типами химического взаимодействия: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04. – Саратов. 2005. – 152 с.
60. Чуваков, А.В. Программный комплекс «Dif Pro Generator» (автоматизированный программный комплекс исследования четырехкомпонентных взаимных систем) / А.В. Чуваков, В.А. Лукиных, А.С. Трунин, М.В. Климова, О.Е. Моргунова, А.В. Будкин. Зарегистрировано в ОФАП 28.09.2005. № 5180. Код программы по ЕСПД 02068396.00008-01.
61. Вердиев, Н.Н. Обменные реакции в четырехкомпонентных взаимных солевых системах с двойными солями / Н.Н. Вердиев, П.А. Арбуханова, З.Н.

- Вердиева, Э.Г. Искендеров, М.М. Раджабова // Изв. вузов. Химия и химическая технология.– 2011. – Т. 54, №. 8. – С. 17 – 20.
62. Вердиев, Н.Н. Методы исследования взаимных солевых систем / Н.Н. Вердиев, В.Р. Казанбеков, З.Н. Вердиева // Тез. докл. IV Межд. конф. «Фундаментальные и прикладные проблемы получения новых материалов: исследования, инновации и технологии». Астрахань. 2010. – 226 – 227 с.
63. Бергман, А.Г. Об обменном разложении в отсутствие растворителя. Классификация взаимных систем / А.Г. Бергман, Н.С. Домбровская // Журн. Рус. физ.-хим. общества. – Т. 61. - 1929. – С. 145–1453.
64. Бергман, А.Г. Топология комплексообразования и обменного разложения в тройных взаимных системах и развитие исследований на область многокомпонентных взаимных систем / А.Г. Бергман, Г.А. Бухалова, А.С. Трунин, О.Е. Моргунова. – Самара: Сам. Гос. областная академия Наяновой, 2013. –112с.
65. Вердиев, Н.Н. Алгоритм описания химизма в многокомпонентных взаимных солевых системах с развитым комплексообразованием / Н.Н. Вердиев, А.С. Трунин, Г.Е., Штер; Даг. ЭНИН им. Г.М. Кржижановского, 1988. Деп. в ОНИИТЭХИМ. 26.06.88. № 834 – 88.15. – 45 с.
66. Арбуханова, П.А. Фазовые равновесия и химическое взаимодействие в пятерной взаимной системе из фторидов, хлоридов, молибдатов, вольфраматов натрия и кальция: дис... канд. хим. наук: 02.00.04 / Арбуханова Патимат Абдулаевна – Махачкала, 2003. – 112 с.
67. Вердиева, З.Н., Обменные реакции в трехкомпонентных взаимных солевых системах с двойными соединениями / З.Н. Вердиева, П.А. Арбуханова, Н.Н. Вердиев // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – Т. –53. – №.1. – 2010 – С. 57 – 59.
68. Вердиев, Н.Н. Обменные реакции в трехкомпонентных взаимных системах с двойными соединениями / Н.Н. Вердиев, В.Р. Казанбеков, З.Н. Вердиева // Тез. докл. на IX Межд. Курнаковском сов. по физ.-хим. анализу. – Пермь, 2010 . – С. 34.

69. Вердиева, З.Н. Обменные реакции в трехкомпонентных взаимных системах // Актуальные проблемы неорганической химии: Перспективные методы синтеза веществ и материалов / З.Н. Вердиева // Материалы XIV конф. молодых ученых. 12.11.2015 – М.: Химфак. МГУ. 2015. – С. 48-49.
70. Вердиева, З.Н. Особенности обменных процессов в системе К, Са // F,MoO₄ / З.Н. Вердиева, С.К. Саидова, П.М. Исаева, У.Г. Магомедбеков, Э.Г. Искендеров, Н.Н. Вердиев // Вестник ЧГУ. – №1. – 2014. – С. 136 – 138.
71. Аносов, В.Я. Основы физико-химического анализа / В.Я. Аносов, М.И. Озерова, Ю.Я. Фиалков. – М.: Наука, 1976. – 503 с.
72. Курнаков, Н.С. Избранные труды: В 3-х томах / Н.С. Курнаков. – М.: АН СССР, 1960. Т. 1. 596 с. Т. 2. 611 с. Т. 3. 567 с.
73. Перельман Ф.М. Изображение химических систем с любым числом компонентов / Ф.М. Перельман – М.: Наука. 1965. 100 с.
74. Бергман, А.Г. Термодинамические взаимоотношения в тройных взаимных системах с комплексообразованием / А.Г. Бергман, Г.А. Бухалова. // Изв. Сектора физ.-хим. анализа. – 1952. – Т. 21. – С. 228-24975. Бергман А.Г. Политермический метод изучения сложных соляных систем / А.Г. Бергман // Тр. Всесоюзного Менделеевского съезда по теоретической и прикладной химии. Харьков. 20.10-01.11. 1932. Т. 2. В. 1. ГНТИ. Харьков – Киев. –1935. – С. 631 – 637.
76. Трунин, А.С. Визуально-политермический метод / А.С. Трунин. Тр. Самарской научной школы по физико-химическому анализу многокомпонентных систем. Т. 8. Самара. Сам. ГТУ. 2006. – 70 с.
77. Михеева, В.И. Метод физико-химического анализа в неорганическом синтезе / В.И. Михеева.– М.: Наука, 1975. – 272 с.
78. Космынин, А.С. Калориметрический метод определения параметров эвтектических точек в двухкомпонентных системах / А. С. Космынин, Е. В. Кирьянова, А. С. Трунин // Журн. неорган. химии. – Т.44. – №2. – 1999. – С. 319 – 324.

79. Трунин, А.С. Автоматизация математического моделирования характеристик невариантных эвтектических точек трёхкомпонентных систем. / А.С. Трунин., А.В. Будкин, Е.Ю. Мощенская Мат. 4-й Межд. конф. молодых ученых «Актуальные проблемы современной науки». Ч.9. Химическая физика. Физическая химия, физико-химический анализ. Самарск. госуд. техн. универ. Самара: Изд-во Самарск. гос. техн. ун-т, 2003 С. 44–48.
80. Гаркушин, И. К., Агафонов И. А., Копнина А. Ю., Калинина И. П. Фазовые равновесия в системах с участием n-алканов, циклоалканов и аренов. Екатеринбург: Изд-во Ин-та химии тв. тела УрО РАН, 2006 127 с.
81. Сторонкин, А.В. Некоторые вопросы термодинамики тройных систем / А.В. Сторонкин И.В. Василькова // Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений. – Л.: Изд. ЛГУ. 1973. Вып. 1. –351 с.
82. Мартынова, Н.С., Василькова И.В., Сусарев М.П. Оценка концентрационной области расположения тройной эвтектики в простых эвтектических системах по данным о бинарных эвтектиках и компонента // Вестн. Ленингр. ун-та. 1965. Т. 22. № 4. С. 96-100.
83. Луцык, В.И. Расчет фазовых равновесий в сечениях тройной эвтектической системы по уравнениям ликвидуса / В.И. Луцык, В.П. Воробьева, Е.Р. Урмакшинова // Журн. физ. химии. – Т.68.–№ 2. – 1994. –С. 218–220.
84. Saunders, N. Calphad Calculation of Phase Diagrams: A Comprehensive Guide / N. Saunders, A.P. Miodownik. – Volume 1 Pergamon, 1998/2005. – 497 p.
85. Lukas, H. Computational Thermodynamics: The Calphad Method / H. Lukas, G. Suzana. – Cambridge University Press, 2007. – 324 p.
86. Мощенский, Ю.В. Дифференциальный термический анализ высокого разрешения в физикохимии гетерогенных конденсированных систем: Дис. ... д-ра хим. наук: 02.00.04. – Саратов, 2008. – 335 с.
87. Моргунова, О.Е. Методология автоматизированного комплексного исследования многокомпонентных систем с применением моделирования и специализированного программного обеспечения // Сб. трудов X Межд.

- Курнаковского совещания по физико-химическому анализу. В 2-х т. Самара: Сам. ГТУ, Т. 1. – 2013. – С. 154-156.
88. Liu, Z.–K. Computational Thermodynamics of Materials / Z.–K. Liu, Y. Wang. Cambridge University Press, UK, 2016. – 259 p.
89. Шамитов, А.А. Физико-химический анализ систем с участием некоторых n – алканов и циклодекана: Автореф. дис ... канд. хим. наук: 02.00.04. – Самара, 2017. – 24 с.
90. 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.
91. Lalena, J.N. Principles of Inorganic Materials Design 2nd Edition / J.N. Lalena, D.A. Cleary. – Wiley, 2010. – 613 p.
92. Мощенская, Е.Ю. Программный комплекс для моделирования фазовых диаграмм «состав-температура» и «состав-ток» в физико-химическом анализе солевых и металлических систем. Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ № 2006612377 от 05.09.2006.
93. Афанасьева, О.С. Методика расчёта тройных эвтектик по данным об элементах ограничения систем низшей мерности / О.С. Афанасьева, Г.Ф. Егорова, О.Е. Моргунова, А.С. Трунин // Вестник Самарского гос. техн. ун-та. Сер. Физ. – мат. науки. – 2007. № 1. – С. 182– 183.
94. Вердиева, З.Н. Древа фаз и кристаллизаций системы Li, Na, K, Ca, Ba // F / З.Н. Вердиева, У.Г. Магомедбеков, Н.Н. Вердиев // Мат. V Межд. конф. «Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы». Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов. Махачкала. – В. 6. – Т.2. – 2017. – С. 107– 112.
95. Термические константы веществ: справочник / Под. ред. В.П. Глушко – М.: ВИНТИ, 1981. – Вып.10, Ч.1. – 300 с.
96. Термические константы веществ: справочник / Под. ред. В.П. Глушко – М.: ВИНТИ, 1981. – Вып.10, Ч.2. – 444 с.

97. Термические константы веществ: справочник / Под ред. В.П. Глушко. – М.: ВИНТИ, 1979. – Вып.9, Ч.3. – 576 с.
98. Бухалова, Г.А. Исследование многокомпонентных безводных солевых систем с комплексообразованием: дис. ... д-ра х. н: 02.070 / Бухалова Галина Александровна. – Ростов н/Д. РГУ, 1970. – 311 с.
99. Lewis, R.J. Sax's Dangerous Properties of Industrial Materials. / R.J. Lewis. – 11ed. – Wiley-interscience. – 2004. 4860 с. 2012. 5772 p.
100. Воскресенская, Н.К. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. Двойные системы. / Н.К. Воскресенская, Н.Н. Евсеева, С.И. Беруль, И.П. Верещетина. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1961. –Т.1. – 585 с.
101. Посыпайко, В.И. Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные системы / Справочник // В. И. Посыпайко, Е. А. Алексеева. М.: Химия. – 1977. 328 с.
102. Посыпайко, В.И. Диаграммы плавкости солевых систем. Многокомпонентные системы / В.И. Посыпайко, Е.А. Алексеевой. М.: Химия, 1977. – 392 с.
103. Вердиева, З.Н. Эскиз объемов кристаллизаций системы Li, K, Ca, Ba // F / З.Н. Вердиева, Н.Н. Вердиев // Материалы Международной научно-практической конференции «Химия, химические технологии и экология: наука, производство, образование». Махачкала. ДГУ. – 2018. С. 9–10.
104. Вердиева, З.Н. Анализ граничных элементов системы Li,K,Ca,Ba//F / З.Н. Вердиева, П.А. Арбуханова, У.Г. Магомедбеков // Мат. Межд. науч-практ. конф. «Химия, хим. технология и экология: наука, производство, образование». Махачкала. 2018 С.56.
105. Краева, А.Г. Методы разбиения (триангуляции) диаграмм составов многокомпонентных взаимных систем с комплексными соединениями с применением теории графов и ЭВМ / А.Г. Краева, Д.С. Давыдова, В.Н. Первикова // Докл. АН СССР. – 1972. – Т. 202. – №4. – С. 850–853.

106. Zhou, W. Calculated thermodynamic properties of $GdCl_3$ in LiCl-KCl eutectic molten salt / W. Zhou, Y. Wang, J. Zhang, M. Khafizov *Journal of Nuclear Materials*, Volume 508, September 2018, p. 40-50
107. Kang, J. Stereo 3D spatial phase diagrams / J. Kang, B. Liu. / *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 673, 15 July 2016, p. 309-31
108. Cheynet, B. GEMINI - DiagPlot: 2D & 3D ternary phase diagrams / B. Cheynet, C. Bonnet, M. Stankov *Calphad*, Volume 33, Issue 2, June 2009, p. 312-316
109. Liang, Y. Model calculation of 3D-phase transformation diagram of ferromagnetic shape memory alloys / Y. Liang, H. Kato, M. Taya // *Mechanics of Materials*, Volume 38, Issues 5–6, May–June 2006, p. 564-570.
110. Chen, M. Digital phase diagram and thermophysical properties of KNO_3 - $NaNO_3$ - $Ca(NO_3)_2$ ternary system for solar energy storage / M. Chen, Y. Shen, S. Zhu, P. Li // *Vacuum*, Volume 145, November 2017, p. 225-233.
111. Lutsyk, V. I. Correction of T-x-y Diagrams for Lead-Free Solders / V. I. Lutsyk, V.P. Vorob'eva, A.M. Zyryanov, S.Ya. Shodorova // *IFAC Proceedings Volumes*, Volume 46, Issue 16, 2013, p. 371-376.
112. Nipan, G. D. p-T-x-y phase diagram of the Cd-Zn-Te system / G.D. Nipan // *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 371, Issues 1–2, 26 May 2004, Pages 160-163
113. Вердиев, Н.Н. Оптимизация выявления фазового комплекса и химического взаимодействия в многокомпонентных солевых системах / Н. Н. Вердиев // *Изв. ВУЗов. «Северо-Кавказский регион». Естественные науки*. 2006. – №5. – С. 36 – 42.
114. Омарова, С.М. Древо кристаллизаций системы Li, Na // F, Cl, SO_4 / С.М. Омарова, Н.Н. Вердиев, У.Г. Магомедбеков, П.А. Арбуханова // *Фундаментальные проблемы и прикладные аспекты химической науки и образования: Материалы Рос науч. – практ. конф. с межд. участием Махачкала: ДГУ*. 2016. – С. 151– 156.

115. Вердиев, Н.Н. Система $\text{LiF} - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl}$ / Н.Н. Вердиев, С.М. Омарова, А.Б. Алхасов, У.Г. Магомедбеков, П.А. Арбуханова, Э.Г. Искендеров // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – Т. 59. – Вып. 11. – 2016. С. 46–49.
116. Тамман, Г.А. Руководство по гетерогенным равновесиям / Г.А. Тамман. – М.: ОНТИ, 1936. – 326 с.
117. Уэдландт, У. Термические методы анализа: Пер. с англ. / Под ред. В.А. Степанова, В.А. Берштейна М.: Мир. – 1978. – 526 с.
118. NETZSCH Proteus Thermal Analysis v.4.8.1. NETZSCH-Gerätebau – Bayern, Germany. 2005.
119. Шестак, Я. Теория термического анализа: Физико-химические свойства твердых неорганических веществ / Я. Шестак – М.: Мир. – 1987. – 456 с.
120. Трунов, В.К., Рентгенофазовый анализ / В.К. Трунов, Л.М. Ковба. – М.: МГУ, 1976. – 232 с.
121. Липсон, Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм / Г. Липсон, Г. Силл. – М.: Мир. – 1972. – 384 с.
122. Бергман, А.Г. Политермический метод изучения сложных соляных систем / А.Г. Бергман // Тр. Всесоюзного Менделеевского съезда по теоретической и прикладной химии. Харьков. 20.10-01.11. 1932. Т. 2. В. 1. ГНТИ. Харьков – Киев. 1935. – С. 63 – 637.
123. Трунин, А.С. Визуально-политермический метод / А.С. Трунин. Тр. Самарской научной школы по физико-химическому анализу многокомпонентных систем. Т. 8. Самара. Сам. ГТУ. 2006. – 70 с.
124. Гаркушин, И.К. Фазовые равновесия и химическое взаимодействие в многокомпонентных системах из солей лития и калия / И.К. Гаркушин, Е.И. Соркина, Т.В. Губанова, В.Г. Бамбуров. Екатеринбург. 2012. – 166 с.
125. Бабаев, Б.Д. Химические превращения и фазовые равновесия системы $\text{Li}, \text{Na}, \text{Ca}, \text{Ba}/\text{F}, \text{MoO}_4$: Авт. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.01 Краснодар, 1996. – 18 с.
126. Воскресенская, Н.К. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. Системы тройные. Тройные взаимные и более

- сложные системы / Н.К. Воскресенская, Н.Н. Евсеева, С.И. Беруль, И.П. Верещетина. – М.: Изд-во АН СССР, 1961. – Т.2. – 848 с.
127. Вердиева, З.Н. Теплоаккумулирующий состав из галогенидов и сульфатов лития и натрия / З.Н. Вердиева, П.А. Арбуханова, С.М. Омарова, М.И. Гаджиев, М.Ш. Абдуллаев, Г.Х. Магомаев, Н.Н. Вердиев // V Меж. конф. «Возобновляемая энергетика: Проблемы и перспективы» – Махачкала, 2017. – Т. 2. – С. 113-115.
128. Пат. 2655002 РФ, С09 К 5/06. Теплоаккумулирующий состав / Н.Н. Вердиев, З.Н. Вердиева, М.И. Гаджиев, С.М. Омарова, А.Б. Алхасов, У.Г. Магомедбеков, П.А. Мусаева, В.И. Дворянчиков (Россия). – № 2017117146; Заявлено 16.05.2017; Опубл. 23.05.2018, Бюл. № 15.
129. Verdieva Z.N. LiF – NaF – KCl system / N.N. Verdiev, P.A. Arbukhanova, A.B. Alkhasov, U.G. Magomedbekov, Z.N. Verdieva, E.G. Iskenderov *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 5. P. 37-40.
130. Пат. 2605989 РФ, С09 К 5/06. Теплоаккумулирующий состав / Н.Н. Вердиев, А.Б. Алхасов, У.Г. Магомедбеков, З.Н. Вердиева, П.М. Исаева, П.А. Арбуханова (Россия). – № 2015137346; Заявлено 01.09.2015; Опубл. 10.01.2017, Бюл. № 1.
131. Исаева, П.М. Твердофазные реакции в системах Li, K // F, Cl и Na, K // F, Cl / П.М. Исаева, У.Г. Магомедбеков, З.Н. Вердиева, С.А. Ниналалов, П.А. Арбуханова, Н.Н. Вердиев // Актуальные проблемы химической науки и образования: Материалы Рег. науч-практ. конф. г. Махачкала. 20-21. 04. 2016. – Махачкала, изд-во ДГУ, 2016. – 82-84 с.
132. Посыпайко, В.И. Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные взаимные системы / Справочник // В.И. Посыпайко, Е.А. Алексеева, Н.А. Васина, Е.С. Грызлова, С.А. Тарасевич, В.Н. Афонова, Н.Н. Петрова, И.Г. Попова. М.: Химия. – 1977. 392 с.
133. Пат. 2492206 РФ, С09 К 5/06. Теплоаккумулирующий состав / И.К. Гаркушин, Т.В. Губанова, Е.И. Малышева (Россия). – № 2012109157/05; Заявлено 11.03.2012; Опубл. 10.09.2013 Бюл. № 25.

134. Пат. РФ. №2675566, C09 K 5/06 Теплоаккумулирующий состав / Н.Н. Вердиев, З.Н. Вердиева, А.Б. Алхасов, Г.А. Рабаданов, У.Г. Магомедбеков, Э.Г. Искендеров. (Россия). № 2017146965; заявл. 28.12.2017. Опубл. 19.12.2018 Бюл. № 35.
135. Verdieva, Z.N., Phase equilibrium in system $(LiF)_2 - Li_2CO_3 - Li_2SO_4$ / Z.N. Verdieva, A.B. Alkhasov, N.N. Verdiev, G.A. Rabadanov, P.A. Arbukhanova, E.G. Iskenderov. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2019. V. 62. N 1. P. 20-25. . DOI: 10.6060/ivkkt.20196201.5727
136. Васина, Н.А. Теплофизические свойства многокомпонентных солевых систем / Н.А. Васина, Е.С. Грызлова, С. Г Шапошникова.–М.: Химия. – 1984. – 110 с.
137. Лидин, Р.А. Химические свойства неорганических веществ: учеб. пособ. для вузов / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. – М.: Химия, 200. – 480 с.
138. Бурмистрова, Н. П. Комплексный термический анализ / Н.П. Бурмистрова, К.П. Прибылов, В.П. Савельев. Казань : Изд-во Казан. ун-та, 1981. - 110 с.
139. Вердиев, Н.Н. Фазовый комплекс системы $K_2F_2 - MgF_2 - CaF_2$ / Н.Н. Вердиев, З.Н. Вердиева, В.Р. Казанбеков, М.Ш. Зейналов // *Изв. вузов. Химия и химическая технология.* - Т. 54. - №. 2. – 2011. – С. 63–65.
140. Пат. 2458096 РФ, C09 K 5/06. Теплоаккумулирующий состав / Н.Н. Вердиев, З.Н. Вердиева, Н.А. Мустафаев, Х.Г. Магомедова (Россия). - № 2011108916/05; заявл. 09.03.2011; опубл. 10.08.2012, Бюл. № 22.
141. Вердиева, З.Н. Теплоаккумулирующие смеси из фторидов лития, натрия, магния и стронция / З.Н. Вердиева, А.Б. Алхасов, У.Г. Магомедбеков, Н.Н. Вердиев // *Изв. вузов. Химия и химическая технология.* – Т. 57. – №.7. – 2014 С. 58-61.
142. Вердиев, Н.Н. Галогенидно-сульфатные смеси щелочных металлов как теплонакопители / Н.Н. Вердиев, П.А. Арбуханова, З.Н. Вердиева, З.М. Омарова, У.Г. Магомедбеков. *Возобновляемая энергетика: проблемы и перспективы: Материалы IV Межд. конф. Махачкала: ИПГ ДНЦ РАН.* – Т.2. 2015. – С. 167– 172.

143. Вердиева, З.Н. Теплоаккумулирующие смеси на основе системы Li,Na//F,Cl,SO₄ / З.Н. Вердиева, С.М. Омарова, П.А. Арбуханова // Актуальные проблемы неорганической химии: Перспективные методы синтеза веществ и материалов: Материалы XIV конф. молодых ученых. 12.11.2015 – М.: Химфак. МГУ. 2015. – С.182–183.
144. Вердиева, З.Н. Фазовое дерево системы Li,K,Ca,Ba//F / З.Н. Вердиева, Н.Н. Вердиев // Материалы IX Школы молодых ученых им. Э.Э. Шпильрайна. Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов. Махачкала. В.7. 2018. С. 374 - 377.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Вещества, использованные для построения реперной кривой ДТА и ВПА

№	Вещество	$t_{пл}$, и полиморфные переходы, в °С	Температура, °С
1	LiNO ₃	кристаллизация	253
2	NaNO ₃	кристаллизация	306.5
3	KNO ₃	кристаллизация	334.5
4	K ₂ Cr ₂ O ₇	кристаллизация	397
5	CsCl	полиморфный переход	470
6	PbCl ₂	кристаллизация	494
7	K ₂ SO ₄	полиморфный переход	584
8	LiCl	кристаллизация	610
9	CsCl	кристаллизация	645
10	RbCl	кристаллизация	723
11	KCl	кристаллизация	771
12	NaCl	кристаллизация	801
13	Na ₂ SO ₄	кристаллизация	884
14	BaCl ₂	кристаллизация	961
15	NaF	кристаллизация	996
16	K ₂ SO ₄	кристаллизация	1069

Вещества, использованные для калибровки прибора синхронного термического анализа ДТА и ДСК (установка STA 449 F3 Phoenix, фирмы Netzsch)

№	Вещество	$t_{пл}, ^\circ\text{C}$ полиморфные превращения	Энтальпия фазового перехода кДж/моль
1	RbNO ₃	164	3,9
2	KNO ₃	129	5
3	KClO ₄	300,8	13,7
4	Ag ₂ SO ₄	426,4	18,6
5	CsCl	470	3,7
6	K ₂ CrO ₄	666	10
7	BaCO ₃	231,9	11,9
8	SrCO ₃	419,5	16,7

Данные ДТА по политермическому разрезу MN системы $Li, K, Ca, Ba/F$

№ п/п	Состав экв. %				Термоэффекты			
	(LiF) ₂	(KF) ₂	CaF ₂	BaF ₂	I	II	III	IV
1	70	27	–	3	693	508	472	466
2	70	27	0,5	2,5	694	498	471	466
3	70	27	1	2	697	478	470	466
4	70	27	1,5	1,5	695	484	474	466
5	70	27	2	1	692	496	480	466
6	70	27	2,5	0,5	691	498	486	466
7	70	27	5	–	692	502	490	466

Таблица П. 4

Данные ДТА по политермическому разрезу $LiF - E^{\square}$
системы $Li, K, Ca, Ba/F$

№ п/п	Состав экв. %				Термоэффекты			
	(LiF) ₂	(KF) ₂	CaF ₂	BaF ₂	I	II	III	IV
1	100	-	-	-	849	–	–	–
2	70	27,2	1,1	1,7	696	–	–	466
3	60	36,2	1,5	2,3	598	–	–	466
4	50	45,2	1,9	2,9	494	–	–	466
5	47	48	2	3	–	–	–	466

Данные ДТА по политермическому разрезу SR пятикомпонентной системы Li, Na, K, Ca, Ba // F

№ п/п	Состав экв. %					Термоэффекты				
	(LiF) ₂	(NaF) ₂	(KF) ₂	CaF ₂	BaF ₂	I	II	III	IV	V
1	13,75	50	11,25	–	25	768	670	566	438	–
2	13,75	50	9,75	1,5	25	770	676	560	–	436
3	13,75	50	7,75	3,5	25	771	670	559	438	436
4	13,75	50	5,75	5,5	25	772	675	555	440	436
5	13,75	50	–	11,25	25	772	676	540	445	436

Таблица П. 6

Данные ДТА по политермическому разрезу $\bar{\bar{E}} - \bar{\bar{E}}$

пятикомпонентной системы Li, Na, K, Ca, Ba // F

№ п/п	Состав экв. %					Термоэффекты				
	(LiF) ₂	(NaF) ₂	(KF) ₂	CaF ₂	BaF ₂	I	II	III	IV	V
1	13,75	50	11	0,25	25	770	676	560	–	436
2	13,5	50	9,75	1,5	25	768	685	524	–	436
3	13,25	50	7,75	3,5	25	764	687	487	–	436
4	13	50	11,7	0,3	25	763	687	–	–	436

Данные ДТА по политермическому разрезу $\bar{E} - \bar{E}$
 пятикомпонентной системы Li, Na, K, Ca, Ba // F

№ п/п	Состав экв. %					Термоэффекты				
	(LiF) ₂	(NaF) ₂	(KF) ₂	CaF ₂	BaF ₂	I	II	III	IV	V
1	13	50	11,7	0,3	25	763	687	–	–	436
2	15,65	50	14	0,35	20	765	662	–	–	436
3	18,3	50	16,3	0,4	15	765	625	–	–	436
4	20,85	50	18,67	0,48	10	768	550	–	–	436
5	23,5	50	21	0,5	5	770	461	–	–	436
6	25,7	50	23	0,6	0,7	772	–	–	–	436

Таблица П. 8

Данные ДТА по политермическому разрезу (LiF)₂ – E пятикомпонентной
 системы Li, Na, K, Ca, Ba // F

№ п/п	Состав экв. %					Термоэффекты				
	(LiF) ₂	(NaF) ₂	(KF) ₂	CaF ₂	BaF ₂	I	II	III	IV	V
1	25,7	50	23	0,6	0,7	772	–	–	–	436
2	30,84	40	27,6	0,72	0,84	696	–	–	–	436
3	35,98	30	32,2	0,84	0,98	618	–	–	–	436
4	41,12	20	36,8	0,96	1,12	520	–	–	–	436
5*	45,3	11,6	40,9	1	1,2	–	–	–	–	436

* - эвтектический состав

Данные ДТА по квазибинарной системе LiF – Na₃FSO₄

№ п/п	Состав экв. %		Термоэффекты	
	(LiF) ₂	Na ₃ FSO ₄	I	II
1	100	–	850	–
2	90	10	829	588
3	80	20	792	589
4	70	30	758	590
5	60	40	715	590
6	50	50	665	590
7	40	60	618	590
8	30	70	600	590
9	20	80	650	588
10	10	90	724	589
11	–	100	784	–
12				

эвтектика при 41 экв.% фторида лития и 590 °С

Данные ДТА по политермическому разрезу *AB* стабильного секущего сечения LiF–NaF–KCl четырехкомпонентной взаимной системы Li,Na,K//F,Cl

№ п/п	Состав экв. %			Термоэффекты		
	LiF	NaF	KCl	I	II	III
1	-	50	50	759	644	-
2	5	50	45	730	637	588
3	10	50	40	714	630	589
4	15	50	35	702	625	591
5	20	50	30	694	617	590
6	25	50	25	692	605	591
7	30	50	20	693	598	591
8	35	50	15	702	591	591
9	40	50	10	703	613	590
10	45	50	5	710	632	589
11	50	50	-	723	650	-

Данные ДТА по политермическому разрезу $\text{NaF} \rightarrow a \rightarrow E^{\Delta}$ стабильного секущего сечения LiF-NaF-KCl четырехкомпонентной взаимной системы Li,Na,K//F,Cl

№ п/п	Состав экв. %			Термоэффекты	
	LiF	NaF	KCl	I	II
1	35	50	15	702	591
2	36,4	48	15,6	692	591
3	37,8	46	16,2	680	591
4	39,2	44	16,8	668	590
5	40,6	42	17,4	648	591
6	42	40	18	623	590
7*	43,5	38	18,5	591	591

* - эвтектический состав

Данные ДТА по политермическому разрезу **AB** стабильного секущего сечения

$\text{LiF}_2 - (\text{NaCl})_2 - \text{Na}_3\text{FSO}_4$ четырехкомпонентной взаимной системы

$\text{Li,Na} // \text{F,Cl,SO}_4$

№ п/п	Состав экв. %			Термоэффекты		
	LiF	NaCl	Na ₃ FSO ₄	I	II	III
1	50	-	50	625	585	-
2	50	5	45	646	578	556
3	50	10	40	654	561	554
4	50	15	35	656	-	554
5	50	20	30	658	571	554
6	50	25	25	671	620	552
7	50	30	20	672	645	552
8	50	35	15	675	653	551
9	50	40	10	676	657	551
10	50	45	5	677	661	550
11	50	50	-	678	663	550

Данные ДТА по политермическому разрезу $(\text{LiF})_2 \rightarrow \bar{E} \rightarrow E^\Delta$ стабильного секущего сечения $\text{LiF})_2 - (\text{NaCl})_2 - \text{Na}_3\text{FSO}_4$ четырехкомпонентной взаимной системы Li,Na //F,Cl,SO_4

№ п/п	Состав экв. %			Термоэффекты	
	LiF	NaCl	Na ₃ FSO ₄	I	II
1	50	15	35	656	554
2	40	18	42	619	554
3	35	19,5	45,5	605	554
4	30	21	49	578	554
5	26	23	51	554	554

Данные ДТА по политермическому разрезу *MN* трехкомпонентной системы
 $(\text{LiF})_2 - \text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{Li}_2\text{CO}_3$

№ п/п	Состав экв. %			Термоэффекты		
	LiF	Li ₂ SO ₄	Li ₂ CO ₃	I	II	III
1	50	50	—	659	523	—
2	50	45	5	660	517	477
3	50	40	10	664	505	476
4	50	35	15	663	486	476
5	50	30	20	665	480	476
6	50	25	25	669	512	476
7	50	20	30	662	540	476
8	50	15	35	662	562	478
9	50	10	40	660	581	476
10	50	5	45	658	596	476
11	50	—	50	656	607	—

Данные ДТА по политермическому разрезу $(LiF)_2 \rightarrow \bar{E} \rightarrow E^A$

трехкомпонентной системы $(LiF)_2 - Li_2SO_4 - Li_2CO_3$

№ п/п	Состав экв. %			Термоэффекты	
	LiF	Li ₂ SO ₄	Li ₂ CO ₃	I	II
1	50	32	18	670	477
2	45	35,6	19,4	654	476
3	40	38,8	21,2	631	476
4	35	42	23	602	476
5	30	45	25	570	476
6	27,5	46,5	26	539	476
7	25	48	27	523	478
8	22,5	49,5	28	499	476
9	20	51	29	476	476