

На правах рукописи

Чугунова Марина Владимировна

**ФИЗИКО – ХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ
В СИСТЕМАХ ИЗ ФТОРИДОВ, ХЛОРИДОВ
И БРОМИДОВ S¹-ЭЛЕМЕНТОВ**

Специальность 02.00.04 – Физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Самара – 2011

Работа выполнена на кафедре общей и неорганической химии ФГБОУ ВПО «Самарский государственный технический университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор,
Гаркушин Иван Кириллович

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Ильин Константин Кузьмич

доктор химических наук, профессор
Трифонов Константин Иванович

Ведущая организация: ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Защита состоится «20» декабря 2011г. в 14.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.217.05 при ФГБОУ ВПО «Самарский государственный технический университет» по адресу: 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, главный корпус, ауд. 200.

Отзывы по данной работе в двух экземплярах, заверенные гербовой печатью, просим направлять по адресу: Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, Главный корпус на имя ученого секретаря диссертационного совета Д 212.217.05; тел./факс: (846) 333 52 55, e-mail: kinterm@samgtu.ru

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГБОУ ВПО Самарского государственного технического университета (г. Самара, ул. Первомайская, 18).

Автореферат разослан «16» ноября 2011г.

Ученый секретарь диссертационного
совета Д 212.217.05

Саркисова В.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Галогениды s^1 -элементов находят широкое практическое применение как в индивидуальном виде, так и в смесях разнообразного назначения (электролиты для химических источников тока, рабочие тела тепловых аккумуляторов, среды для проведения химических реакций, в качестве растворителей неорганических веществ в различных технологических процессах).

Получение низкоплавких составов на основе галогенидов щелочных металлов важно потому, что такие жидкости достаточно электропроводны и возможно получение растворов с термически малоустойчивыми солями; они уменьшают коррозионную активность по отношению к металлическим материалам. Для электрохимических производств такие расплавы удобны тем, что содержат ионы щелочных металлов, электродные потенциалы которых значительно ниже потенциалов металлов, получаемых электролизом расплавленных солей. Различные по составу солевые композиции используются при разработке и создании новых типов генераторов тепловой и электрической энергии, при решении экологических проблем, связанных с утилизацией промышленных отходов, при осуществлении термо- и химической обработки поверхности материалов. Получение монокристаллов и полупроводниковых материалов из ионных расплавов также является важной областью применения ионных расплавов.

Непрерывное возрастание практического использования расплавленных солевых смесей стимулирует проведение исследований физико-химических свойств, знание которых требуется при подборе оптимальных солевых композиций. Большой интерес представляет фундаментальная направленность выявления закономерностей в строении диаграмм состояния систем из фторидов, хлоридов и бромидов щелочных металлов. Кроме того, информация важна для теории строения расплавов, ввиду относительно простой структуры и однотипности солей, имеющих близкие значения физико-химических параметров. Следовательно, возникает необходимость проведения систематических исследовательских работ, как в фундаментальном направлении, так и с целью создания новых технологических процессов, основанных на применении ионных расплавов.

Среди многочисленных комбинаций смесей с участием соединений s^1 -элементов вызывает интерес исследование химического взаимодействия и выявление условий образования непрерывных рядов твердых растворов (НРТР) в тройных и многокомпонентных системах (МКС) из галогенидов s^1 -элементов, что является актуальным в настоящее время как в теоретическом, так и в прикладном отношении.

Исследования систем из фторидов, хлоридов и бромидов s^1 -элементов проводились в рамках тематического плана Самарского государственного технического университета (рег. № 01.2.00307529; № 01.2.00307530), а также в рамках проекта Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013» (рег. № 01201060387).

Цель работы – выявление фазовых равновесных состояний и химического взаимодействия в системах из фторидов, хлоридов и бромидов s^1 -элементов.

Для достижения цели исследования в работе решались следующие **задачи**:

– разбиение диаграмм составов четырехкомпонентных взаимных систем на симплексы;

– формирование древ фаз, определение условий образования бинарных твердых растворов внутри трех – и более многокомпонентных систем; определение составов сплавов с минимальными температурами плавления, изучение фазовых равновесных состояний, границ областей сосуществующих фаз в ряде четырехкомпонентных взаимных систем методами физико-химического анализа;

– выявление химического взаимодействия в трех- и четырехкомпонентных взаимных системах;

– прогноз кристаллизующихся фаз с использованием древ фаз, конверсионного метода и экспериментальное его подтверждение.

Научная новизна работы.

Впервые проведено разбиение на симплексы десяти четырехкомпонентных взаимных систем из галогенидов s^1 –элементов, построены древа фаз, которые подтверждены экспериментальными данными рентгенофазового анализа (РФА) и дифференциального термического анализа (ДТА).

Изучено физико-химическое взаимодействие в четырехкомпонентных взаимных системах, выявлены фазовые реакции и установлено наличие непрерывных рядов твердых растворов бинарного типа внутри тройных и четырехкомпонентных взаимных системах.

Впервые экспериментально исследованы фазовые равновесия в двух тройных взаимных системах (Li,Cs||Cl,Br; Li,Rb||Cl,Br) и в девяти четырехкомпонентных взаимных системах (Li,Na||F,Cl,Br, Li,K||F,Cl,Br, Li,Rb||F,Cl,Br, Li,Cs||F,Cl,Br, Na,Rb||F,Cl,Br, Na,Cs||F,Cl,Br, K,Rb||F,Cl,Br, K,Cs||F,Cl,Br, Rb,Cs||F,Cl,Br). Изучено восемь стабильных треугольников и семь тетраэдров четырехкомпонентных взаимных систем.

Определены характеристики сплавов, отвечающих составам точек минимумов твердых растворов в стабильных треугольниках LiF–NaCl–NaBr, LiF–RbCl–RbBr, LiF–CsCl–CsBr, NaF–RbCl–RbBr, NaF–CsCl–CsBr, KF–CsCl–CsBr и стабильных тетраэдрах LiF–CsF–CsCl–CsBr, KF–CsF–CsCl–CsBr.

Выявлены фазовые равновесия для различных элементов фазовых диаграмм методами ДТА и РФА, построены диаграммы плавкости исследуемых систем.

Определены области существования расслоения в жидкой фазе в текущих стабильных элементах и тетраэдрах (LiF–KCl–KBr, LiF–RbCl–RbBr, LiF–CsCl–CsBr, LiF–KF–KCl–KBr, LiF–RbF–RbCl–RbBr, LiF–CsF–CsCl–CsBr).

Практическая значимость работы.

Выявлены характеристики составов сплавов, отвечающих точкам минимумов твердых растворов в подсистемах LiF–NaCl–NaBr, LiF–RbCl–RbBr, LiF–CsCl–CsBr, NaF–RbCl–RbBr, NaF–CsCl–CsBr, KF–CsCl–CsBr, LiF–CsF–CsCl–CsBr, KF–CsF–CsCl–CsBr, которые могут быть использованы в качестве расплавляемых электролитов среднетемпературных химических источников тока.

В системах Li,Na||F,Cl,Br, Li,K||F,Cl,Br, Li,Rb||F,Cl,Br, Li,Cs||F,Cl,Br, Na,Rb||F,Cl,Br, Na,Cs||F,Cl,Br, K,Rb||F,Cl,Br, K,Cs||F,Cl,Br, Rb,Cs||F,Cl,Br выявлены широкие области концентраций с близкими температурами плавления сплавов на кривых моновариантных равновесий и плоскостях дивариантных равновесий, что позволяет варьировать выбор составов сплавов для электролитов химических источников тока с учетом конкуренции компонентов.

Данные по фазовым равновесиям в изученных системах можно использовать как справочный материал.

На защиту выносятся:

– условия образования твердых растворов бинарного типа в тройных и многокомпонентных системах;

– результаты теоретического анализа образования бинарных твердых растворов в системах $\text{Li,Na}\|\text{F,Cl,Br}$, $\text{Li,K}\|\text{F,Cl,Br}$, $\text{Li,Rb}\|\text{F,Cl,Br}$, $\text{Li,Cs}\|\text{F,Cl,Br}$, $\text{Na,K}\|\text{F,Cl,Br}$, $\text{Na,Rb}\|\text{F,Cl,Br}$, $\text{Na,Cs}\|\text{F,Cl,Br}$, $\text{K,Rb}\|\text{F,Cl,Br}$, $\text{K,Cs}\|\text{F,Cl,Br}$, $\text{Rb,Cs}\|\text{F,Cl,Br}$: разбиение на симплексы и построение древ фаз;

– прогноз кристаллизующихся фаз на основе древ фаз; описание химического взаимодействия конверсионным методом в четырехкомпонентных взаимных системах и прогноз кристаллизующихся фаз для составов сплавов, отвечающих линиям конверсии;

– результаты экспериментального изучения методами ДТА и РФА двух трехкомпонентных взаимных систем ($\text{Li,Cs}\|\text{Cl,Br}$ и $\text{Li,Rb}\|\text{Cl,Br}$), восьми стабильных треугольников, семи стабильных тетраэдров четырехкомпонентных взаимных систем $\text{M}_1,\text{M}_2\|\text{F,Cl,Br}$ ($\text{M} - \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$), а также двух четырехкомпонентных взаимных систем, представленных одним симплексом.

Апробация работы. Материалы работы представлялись и доложены на научных конференциях и совещаниях: XX Российской молодежной научной конференция, посвящ. 90 – летию Урал. гос. ун–та им А.М. Горького «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2010); IX Международном Курнаковском совещании по физико-химическому анализу (Пермь, 2010); V Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН – 2010)» (Воронеж, 2010); XV Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (с международным участием) «Физическая химия и электрохимия расплавленных электролитов» (Нальчик, 2010); Всероссийской научной конференции «Актуальные проблемы химии. Теория и практика» (Уфа, 2010); Всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи «Неорганические соединения и функциональные материалы» (Казань, 2010); III–й Международной научно-практической конференции молодых ученых «Молодежь и наука XXI века» (Ульяновск, 2010), Тинчуринские чтения (Казань, 2011).

Публикации. Основное содержание диссертации изложено в 1 монографии, 10 статьях (из них 8 в журналах перечня ВАК) и 12 тезисах докладов.

Объём и структура работы. Диссертационная работа включает введение, четыре главы (аналитический обзор, теоретическую часть, экспериментальную часть, обсуждение результатов), выводы, список литературы из 156 наименований и приложение. Диссертация изложена на 195 страницах машинописного текста, включая 16 таблиц и 148 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, приведены новые научные результаты, основные положения, выносимые на защиту, сведения по апробации, объёму и структуре диссертации.

Первая глава диссертационной работы представляет собой обзор литературы и состоит из четырёх частей. Проведен обзор литературы по системам с образованием непрерывных рядов твердых растворов и методам теоретического и экспериментального изучения МКС. Проведён обзор по системам низшей мерности, входящих в изучаемые четырёхкомпонентные взаимные системы.

Во **второй главе** разработаны и описаны условия образования непрерывных рядов бинарных твердых растворов исходя из элементов ограничения. В рамках условий проведено разбиение десяти четырехкомпонентных взаимных систем на симплексы, построены древа фаз. Описано химическое взаимодействие в системах и определены стабильные фазы, кристаллизующиеся из расплавов в системах.

Образование твердых растворов в тройных и более сложных системах рассмотрено на частном примере образования бинарных твердых растворов с участием фторидов, хлоридов и бромидов щелочных элементов. Введем необходимые значения: n – число компонентов системы, p – число систем низшей мерности с твердыми растворами замещения, входящих в ограничивающие элементы n – компонентной системы, q – число всех систем мерности $(n-1)$, входящих в n – компонентную систему. В системах простых классов ($K||A$, где K – катион (катионы), A – анион (анионы)), $3||1$, $1||3$, $4||1$, $1||4$, $5||1$, $1||5 \dots n||1$, $1||n$ число компонентов равно числу систем ограничения, т.е. $n = q$. Во взаимных системах классов $2||2$ $q = n + 1 = 4$ ($2 \cdot 2$); $2||3$, $3||2$ $q = n + 2 = 6 = (3 \cdot 2) = (2 \cdot 3)$; $2||4$, $4||2$ $q = n + 3 = 8$ ($2 \cdot 4$), ($4 \cdot 2$).

Рассмотрим условия образования твердых растворов для указанных классов n – компонентных систем в зависимости от образования их в системах мерностью $n-1$.

Тройные системы. Условием образования твердых растворов в системах классов $3||1$, $1||3$ является образование устойчивых твердых растворов на одной бинарной стороне ($p = q - 2 = n - 2 = 1$), а также близкая топология ликвидуса остальных двух двойных систем.

Для тройных систем классов $3||1$ и $1||3$ без соединений и с соединениями фазовые комплексы показаны на рис. 1. Если в системе отсутствует двойное соединение (рис. 1, *a*, *b*), то поверхность кристаллизации представлена двумя полями кристаллизации: исходных компонентов BX (AY) и непрерывных рядов твердых растворов (без экстремумов) $A_xB_{1-x}X$ (AX_yZ_{1-y}). Системы представлены одним симплексом. Тройные системы, в которых на двух бинарных сторонах $AX-BX$ и $BX-CX$ ($AX-AY$, $AY-AZ$) присутствуют по одному соединению конгруэнтного плавления (рис. 1, *в*, *г*), представлены тремя полями кристаллизации: исходных компонентов BX (AY) и непрерывными рядами твердых растворов на основе исходных компонентов $A_xC_{1-x}X$ (AX_yZ_{1-y}) и соединений ABX_2 и BCX_2 (см. рис. 1, *в*), A_2XY и A_2YZ (рис. 1, *г*). Указанные соединения разбивают треугольники составов на два симплекса: $AX-ABX_2-BCX_2-CX$ и $BX-ABX_2-BCX_2$ (см. рис. 1, *в*); $AX-A_2XY-A_2YZ-AZ$ и $AY-A_2XY-A_2YZ-AZ$ (см. рис. 1, *г*).

Тройные взаимные системы. Для систем, содержащих два катиона и два аниона $n = 3$, $q = 4$. Число систем ограничения с непрерывными рядами твердых растворов определится соотношением $p = n - 1 = q - 2 = 2$, а остальные две системы с одинаковой топологией ликвидуса.

Тройные взаимные системы ($2||2$) без соединений представлены одним симплексом (рис. 1, *д*) и поверхность кристаллизации имеет два поля непрерывных рядов твердых растворов AX_zY_{1-z} и BX_tY_{1-t} . Наличие соединений конгруэнтного плавления

ления разбивает остов составов на два симплекса (рис. 1, е): $AX-ABX_2-ABY_2-AY$ и $ABX_2-ABY_2-BY-BX$, а поверхность ликвидуса представлена тремя полями кристаллизации непрерывных рядов твердых растворов исходных веществ VX_tY_{1-t} , AX_zY_{1-z} и соединений ABX_2 и ABY_2 . Аналогичную топологию имеет ликвидус тройной взаимной системы с наличием двух соединений инконгруэнтного плавления (рис. 1, ж). Два соединения конгруэнтного плавления на противоположных сторонах разбивают квадрат составов на три симплекса (рис. 1, з): $AX-A_2VX_3-A_2BY_3-AY$, $A_2VX_3-A_2BY_3-ABY_2-ABX_2$ и $ABX_2-ABY_2-BY-BX$. Поверхность кристаллизации представлена четырьмя полями: двумя полями непрерывных рядов твердых растворов между исходными веществами AX и AU , VX и VY , а также между однотипными соединениями – A_2VX_3 и A_2BY_3 , ABX_2 и ABY_2 .

Четырехкомпонентные системы. Из четырех тройных систем, входящих в системы классов $4||1$, $1||4$, две тройные системы должны иметь одинаковую топологию ликвидуса с наличием точек невариантных равновесий, т.е. число систем с бинарными твердыми растворами будет равно $p = n - 2 = q - 2 = 2$ ($n = 4$, $q = 4$) (рис. 2, а): $AX-CX-DX$, $AX-BX-CX$. Тетраэдр представлен тремя объемами кристаллизации – компонентов VX , DX и непрерывных рядов твердых растворов между AX и CX . В случае образования двух соединений конгруэнтного плавления ADX_2 и CDX_2 на двойных сторонах $AX-DX$ и $CX-DX$ (рис. 2, б) остов составов разбивается на два симплекса, в которых реализуется как минимальное только моновариантное равновесное состояние для линий E_1E_2 и E_3E_4 , получаемых пересечением пяти поверхностей кристаллизации.

Четырехкомпонентные взаимные системы. Обозначим число тройных систем, входящих в четырехкомпонентную взаимную систему, через m , а тройных взаимных – через l , т.е. $m + l = q$. Для систем классов $2||3$ число тройных систем с непрерывными рядами бинарных твердых растворов должно быть равно 2, тройных взаимных систем – 1.

Общее число систем с твердыми растворами равно 3. Для класса $3||2$ число тройных систем с близкой топологией ликвидуса равно 2. Число тройных взаимных систем с непрерывными рядами бинарных твердых растворов равно 3, т.е. общее число систем с твердыми растворами также равно 3.

В четырехкомпонентных взаимных системах ($3||2$, $2||3$) без соединений в случае наличия эвтектик в тройных системах (рис. 2, в) призма составов представлена тремя объемами кристаллизации непрерывных рядов твердых растворов между веществами AX и AU , VX и VY , CX и CY . Если тройные эвтектики образуются в двух смежных тройных взаимных системах $A,B||X,Y$; $A,C||X,Y$, а в одной тройной взаимной системе $B,C||X,Y$ и двух тройных системах $A,B,C||X$ и $A,B,C||Y$ образуются непрерывные ряды твердых растворов, то призма составов представлена двумя симплексами $AU-AX-VX-CX$ и $AU-BX-CX-CY-VY$, соединенными стабильным треугольником $AU-BX-CX$ (рис. 2, г). В целом призма составов представлена двумя объемами кристаллизации компонентов AX , AU и двумя объемами кристаллизации непрерывных рядов твердых растворов VX и CX , VY и CY .

Возможны и другие варианты образования непрерывных рядов твердых растворов в четырехкомпонентных системах с наличием большего числа соединений.

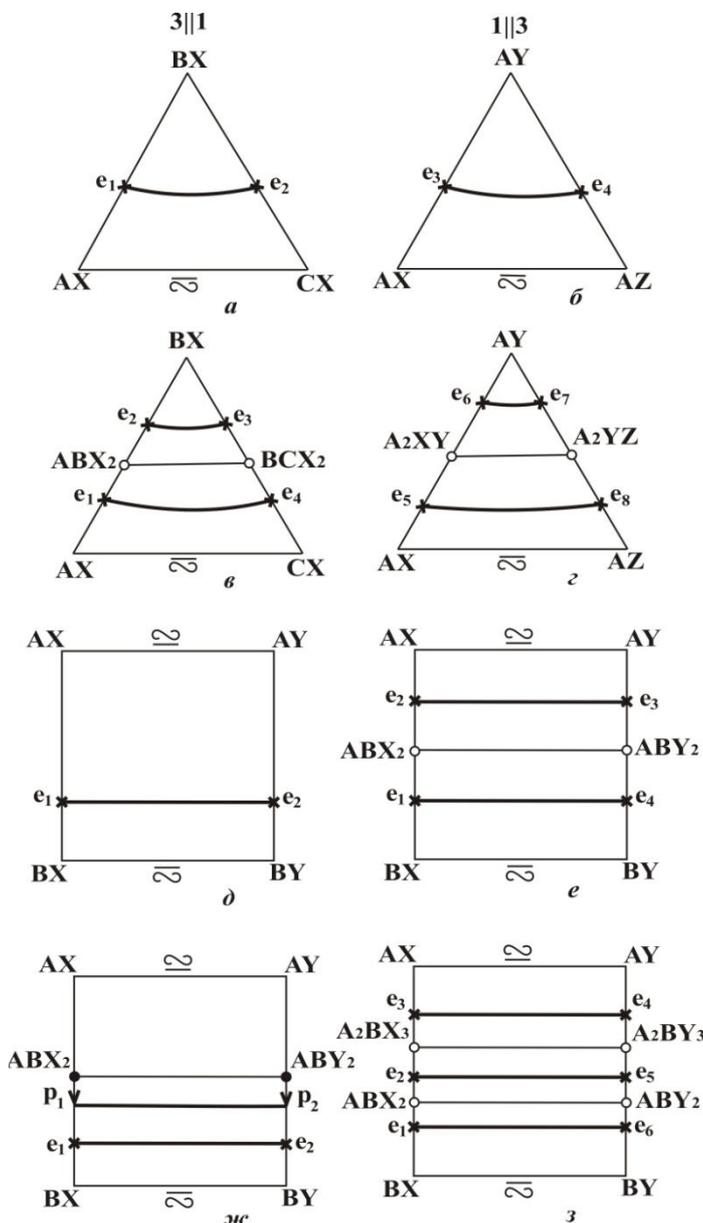


Рис. 1. Схема образования непрерывных рядов твердых растворов в тройных системах классов $3||1$, $1||3$: $a, б$ – без соединения, $в, г$ – с двумя соединениями конгруэнтного плавления на двух боковых сторонах. Тройные взаимные системы: $д$ – без соединения, $е$ – с двумя соединениями конгруэнтного плавления, $ж$ – с двумя соединениями инконгруэнтного плавления, $з$ – с четырьмя соединениями конгруэнтного плавления

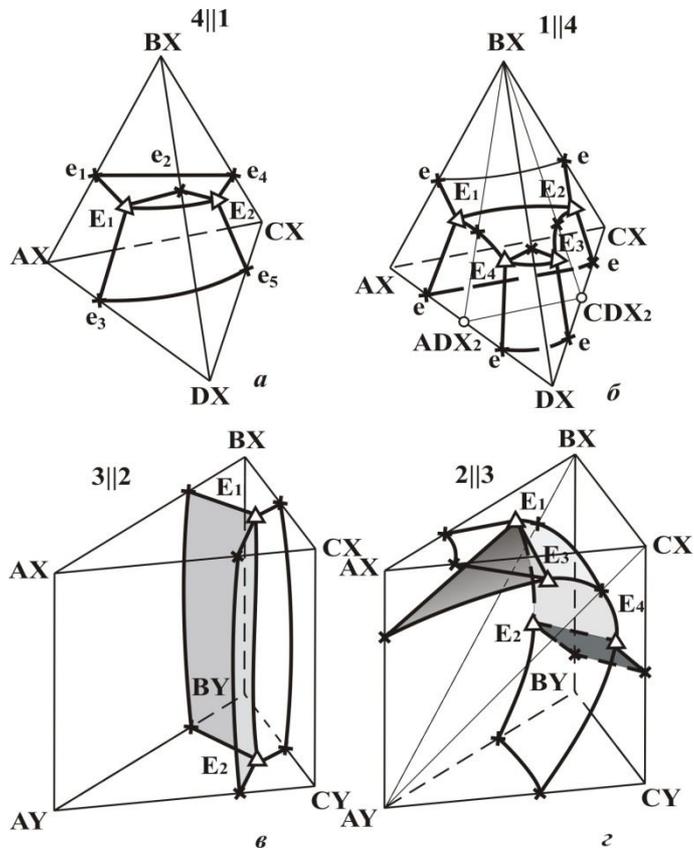


Рис. 2. Четырехкомпонентные системы (классы $4||1$, $1||4$): a – без соединений, $б$ – с двумя соединениями конгруэнтного плавления. Четырехкомпонентные взаимные системы (класс $3||2$, $2||3$): $в, г$ – без соединений

В результате анализа топологических структур систем из трех и более компонентов (табл. 1) с устойчивыми бинарными твердыми растворами с участием галогенидов s^1 -элементов была выявлена следующая закономерность: количество систем ограничения мерностью $n-1$ с наличием точек невариантных равновесий должно быть равным 2, а остальные системы – с НРТР без экстремумов. Топологический анализ позволил провести прогнозирование диаграмм состояния с непрерывными рядами твердых растворов в системах $M_1, M_2||F, Cl, Br$.

Анализ систем ограничения четырехкомпонентных взаимных систем

Система	Системы ограничения с близкой топологией ликвидуса	Число систем с НРТР	
	тройные взаимные	тройные	тройные взаимные
Li,Na F,Cl,Br	Li,Na F,Cl Li,Na F,Br (2)	Li F,Cl,Br Na F,Cl,Br (2)	Li,Na Cl,Br (1)
Li,K F,Cl,Br	Li,K F,Cl Li,K F,Br (2)	Li F,Cl,Br K F,Cl,Br (2)	Li,K Cl,Br (1)
Li,Rb F,Cl,Br	Li,Rb F,Cl Li,Rb F,Br (2)	Li F,Cl,Br Rb F,Cl,Br (2)	Li,Rb Cl,Br (1)
Li,Cs F,Cl,Br	Li,Cs F,Cl Li,Cs F,Br (2)	Li F,Cl,Br Cs F,Cl,Br (2)	Li,Cs Cl,Br (1)
Na,K F,Cl,Br	Na,K F,Cl Na,K F,Br (2)	Na F,Cl,Br K F,Cl,Br (2)	Na,K Cl,Br (1)
Na,Rb F,Cl,Br	Na,Rb F,Cl Na,Rb F,Br (2)	Na F,Cl,Br Rb F,Cl,Br (2)	Na,Rb Cl,Br (1)
Na,Cs F,Cl,Br	Na,Cs F,Cl Na,Cs F,Br (2)	Na F,Cl,Br Cs F,Cl,Br (2)	Na,Cs Cl,Br (1)
K,Rb F,Cl,Br	–	K F,Cl,Br Rb F,Cl,Br (2)	K,Rb F,Cl K,Rb F,Br K,Rb Cl,Br (3)
K,Cs F,Cl,Br	K,Cs F,Cl K,Cs F,Br (2)	K F,Cl,Br Cs F,Cl,Br (2)	K,Cs Cl,Br (1)
Rb,Cs F,Cl,Br	–	Rb F,Cl,Br Cs F,Cl,Br (2)	Rb,Cs F,Cl Rb,Cs F,Br Rb,Cs Cl,Br (3)

Как видно из табл. 1 все системы $M_1, M_2||F, Cl, Br$ относятся к классу $2||3$ и в тройных системах ограничения $M||F, Cl, Br$ отсутствуют точки невариантных равновесий. Для них в целом выполняются выше приведенные условия отсутствия точек невариантных равновесий в указанных четырехкомпонентных взаимных системах. Таким образом, на основе элементов ограничения в соответствии с условиями образования бинарных твердых растворов, показано отсутствие точек невариантных равновесий в десяти четырехкомпонентных взаимных системах $M_1, M_2||F, Cl, Br$ (M_1, M_2 – сочетание s^1 -элементов).

Прогноз кристаллизующихся фаз на основе древа фаз. Фазовые соотношения (древа фаз) показывают взаимосвязь фаз в закристаллизованном состоянии. Соотношение фаз также можно использовать как надёжную информацию о поиске составов с заданными свойствами в определённых симплексах системы.

Все исследованные системы имеют линейные древа фаз, из которых системы $Li, Na(K)||F, Cl$; $Na, K(Rb, Cs)||F, Cl, Br$; $K, Cs||F, Cl, Br$ представлены двумя симплексами – тетраэдрами и пентатопами, разделенными стабильными треугольниками (рис. 3). Древа фаз двух систем $Li, Rb(Cs)||F, Cl, Br$ включают четыре стабильных элемента (два пентатопа и два тетраэдра), которые соединены между собой тремя секущими треугольниками. Две системы $K, Rb||F, Cl, Br$ и $Rb, Cs||F, Cl, Br$ представлены одним симплексом.

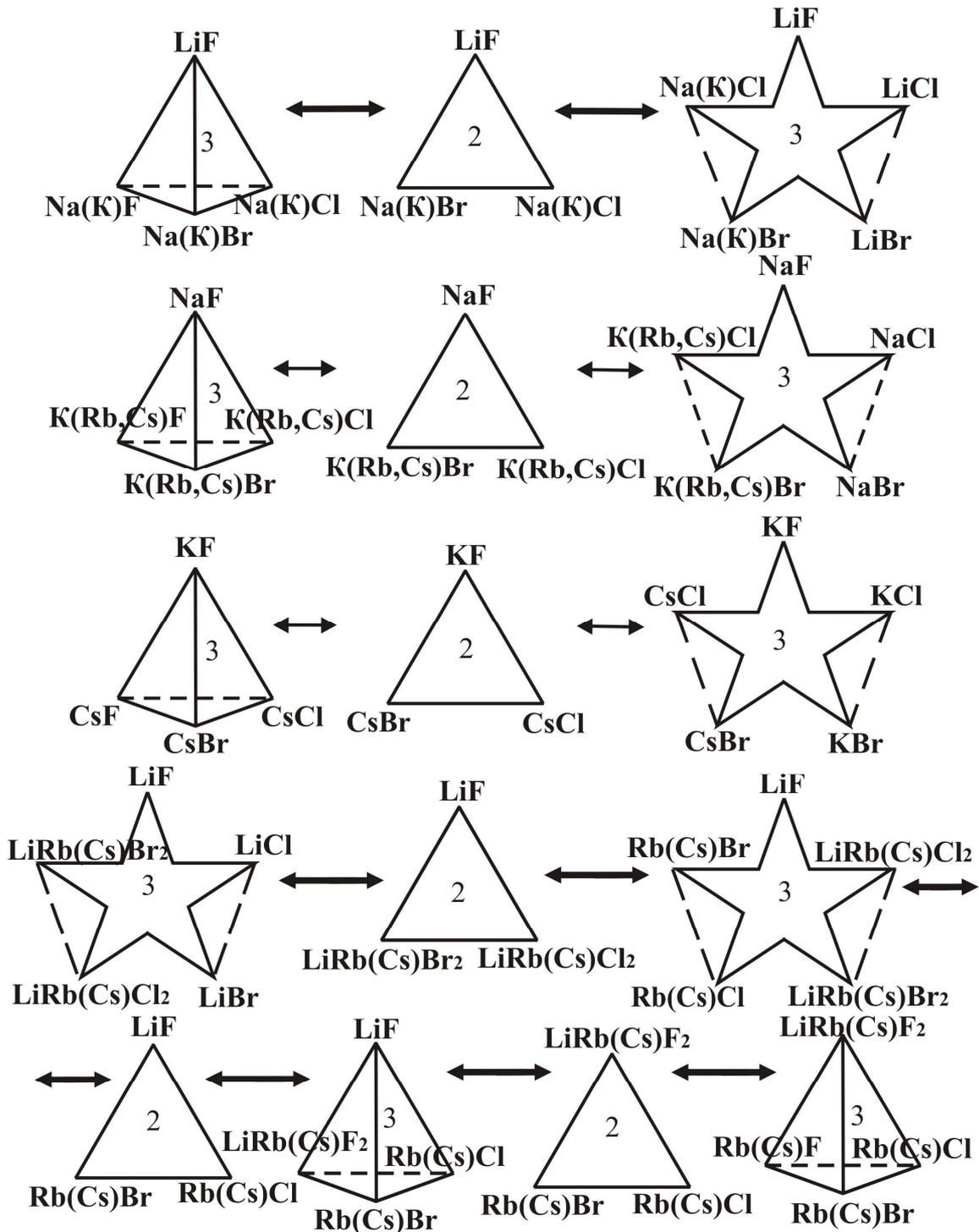


Рис. 3. Древа фаз четырехкомпонентных систем $M_1, M_2 || F, Cl, Br$
 (M_1, M_2 – сочетание s^1 -элементов)

На примере четырехкомпонентной взаимной системы $Li, Na || F, Cl, Br$ проведем разбиение на симплексы, составив матрицу смежности и решив логическое уравнение, а также описание химического взаимодействия конверсионным методом. Призма составов системы $Li, Na || F, Cl, Br$ представлена на рис. 4. Матрица смежности четырехкомпонентной взаимной системы $Li, Na || F, Cl, Br$ приведена в табл. 2.

На основе ее данных составлено логическое выражение, представляющее собой произведение сумм индексов несмежных вершин: $(X_2 + X_4)(X_3 + X_4)$. После всех преобразований с учетом закона поглощения получен набор однородных несвязных графов: $\{1. X_2 X_3; 2. X_4\}$.

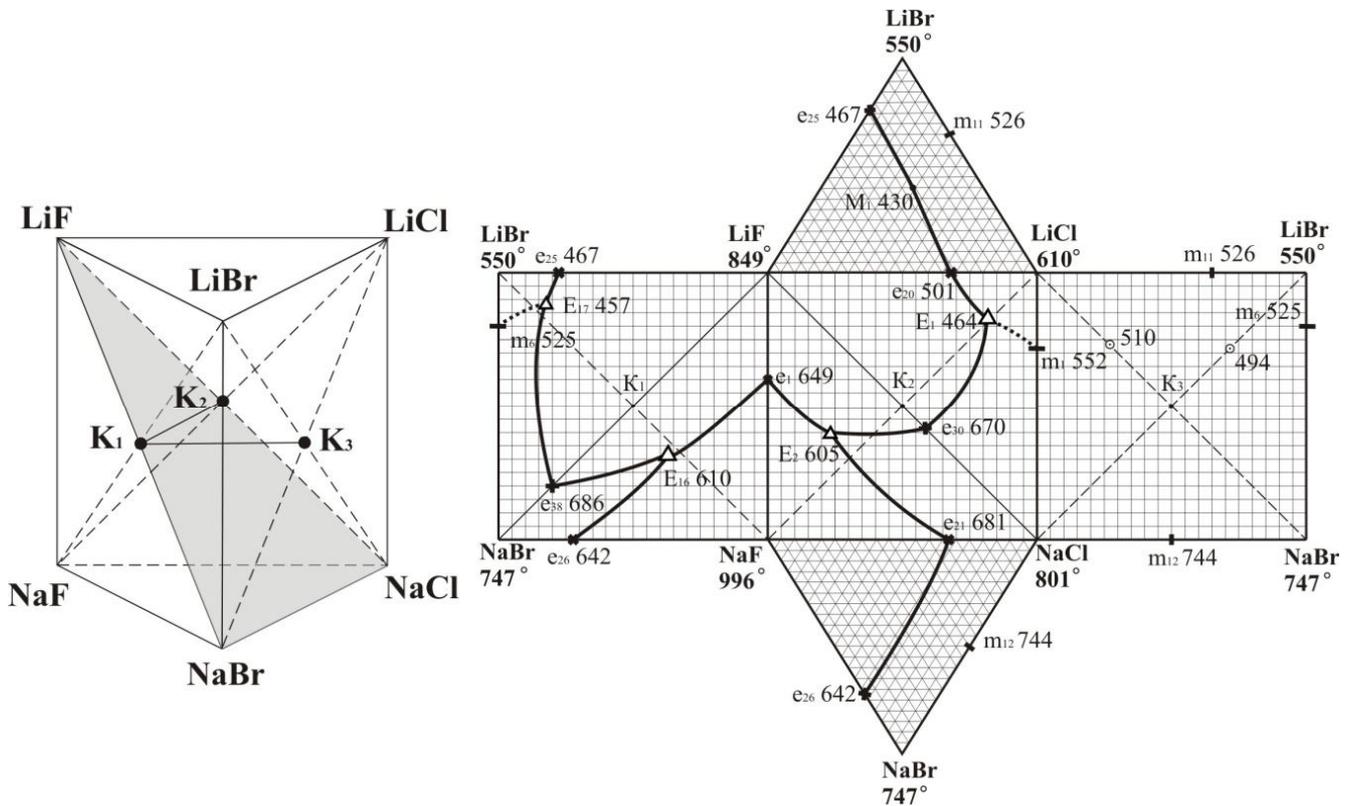


Рис. 4. Остов и развертка призмы составов системы Li,Na||F,Cl,Br

Путем выписывания недостающих вершин для несвязных графов получим набор стабильных ячеек (симплексов) и отвечающие им соли:

C1: $X_1X_4X_5X_6 \rightarrow \text{LiF-NaF-NaCl-NaBr}$;

C2: $X_1X_2X_3X_5X_6 \rightarrow \text{LiF-LiCl-LiBr-NaCl-NaBr}$,

где C1 и C2 – симплексы 1 и 2. Общие элементы каждой пары смежных симплексов образуют секущий элемент (стабильный треугольник) LiF-NaCl-NaBr .

Система Li,Na||F,Cl,Br разбивается стабильным треугольником LiF-NaCl-NaBr на стабильный тетраэдр LiF-NaBr-NaCl-NaF и пентатоп $\text{LiF-LiCl-LiBr-NaBr-NaCl}$. Далее построено древо фаз, имеющее линейное строение (рис. 3). Древо фаз позволяет осуществить прогноз кристаллизующихся фаз в секущих и стабильных элементах системы Li,Na||F,Cl,Br с учетом образования непрерывных рядов твердых растворов между исходными веществами LiCl и LiBr , NaCl и NaBr . В пентатопе $\text{LiF-LiCl-LiBr-NaCl-NaBr}$ кристаллизующиеся фазы – LiF , $\text{LiCl}_x\text{Br}_{1-x}$ и $\text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x}$; в стабильном треугольнике LiF-NaCl-NaBr фазы при кристаллизации LiF и $\text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x}$; в стабильном тетраэдре LiF-NaF-NaCl-NaBr кристаллизующиеся фазы $\text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x}$, NaF и твердый раствор на основе LiF (фаза α), содержащий 4 % NaF .

Таблица 2

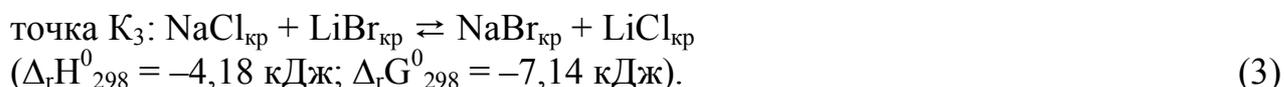
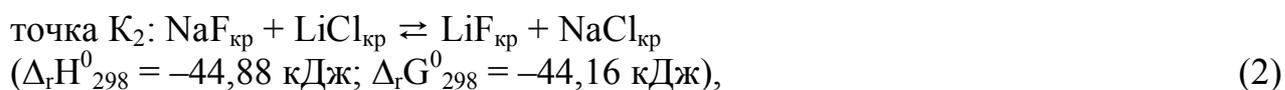
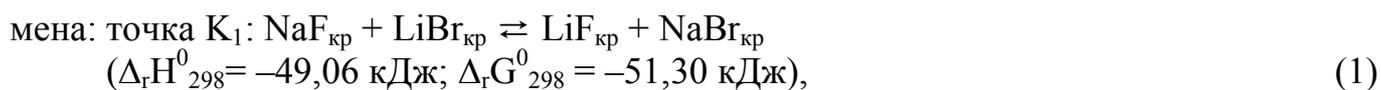
Матрица смежности системы Li,Na||F,Cl,Br

Вещество	Индекс	LiF	LiCl	LiBr	NaF	NaCl	NaBr
		X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6
LiF	X_1	1	1	1	1	1	1
LiCl	X_2		1	1	0	1	1
LiBr	X_3			1	0	1	1
NaF	X_4				1	1	1
NaCl	X_5					1	1
NaBr	X_6						1

Аналогичным образом было проведено разбиение на симплексы четырехкомпонентных взаимных систем: Li,K||F,Cl,Br; Li,Rb||F,Cl,Br; Li,Cs||F,Cl,Br; Na,K||F,Cl,Br; Na,Rb||F,Cl,Br; Na,Cs||F,Cl,Br; K,Rb||F,Cl,Br; K,Cs||F,Cl,Br; Rb,Cs||F,Cl,Br.

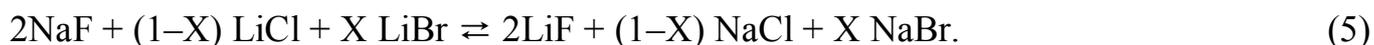
Используя древа фаз исследуемых четырехкомпонентных взаимных систем, проведен поиск симплексов, содержащих области ограниченной растворимости компонентов в жидком состоянии. Если одна из бинарных систем характеризуется наличием двух несмешивающихся жидкостей, то и в симплексах, содержащих в качестве ограничения эту систему, обязательно будет существовать область расслоения.

На основе данных о химическом взаимодействии в тройных взаимных системах (для составов точек полной конверсии с учетом направления реакций обмена) проведено описание химического взаимодействия для составов линий конверсии четырехкомпонентных взаимных систем (Li,Na||F,Cl,Br; Li,K||F,Cl,Br; Li,Rb||F,Cl,Br; Li,Cs||F,Cl,Br; Na,K||F,Cl,Br; Na,Rb||F,Cl,Br; Na,Cs||F,Cl,Br; K,Cs||F,Cl,Br). На основе полученных уравнений проведен прогноз кристаллизующихся фаз. Согласно прогнозу, кристаллизующимися фазами являются индивидуальные компоненты (LiF, NaF, KF) и твердые растворы однопипных исходных веществ и образующихся в бинарных системах однопипных соединений. Например, в тройных взаимных системах Li,Na||F,Br; Li,Na||F,Cl; Li,Na||Cl,Br четырехкомпонентной взаимной системы Li,Na||F,Cl,Br для точек полной конверсии можно написать следующие реакции обмена:



Как видно из термодинамических расчетов, равновесие в системах Li,Na||F,Br(Cl) смещено в сторону стабильной пары солей LiF–NaBr(Cl), т.е. системы являются сингулярными необратимо-взаимными, а система Li,Na||Cl,Br – обратимо-взаимная по классификации А.Г. Бергмана. Максимальный тепловой эффект реакции в точке конверсии K_1 ($\Delta_r H^0_{298} = -49,06$ кДж). Для образца состава центральной точки линии конверсии K_1K_2 –получаем реакцию обмена суммированием уравнений для составов точек K_1 (1) и K_2 (2) тройных взаимных систем Li,Na||Cl,Br и Li,Na||F,Cl соответственно: $2\text{NaF}_{\text{кр}} + \text{LiCl}_{\text{кр}} + \text{LiBr}_{\text{кр}} \rightleftharpoons 2\text{LiF}_{\text{кр}} + \text{NaCl}_{\text{кр}} + \text{NaBr}_{\text{кр}}$ ($\Delta_r H^0_{298} = -93,94$ кДж; $\Delta_r G^0_{298} = -95,46$ кДж). (4)

Выражая содержание компонентов в точке K_1 через X , а в точке K_2 через $(1-X)$, получаем уравнение реакции обмена для любой точки линии конверсии K_1K_2 :



Согласно уравнению (4) в правой части образующиеся соли отвечают стабильному треугольнику LiF–NaCl–NaBr. Прогноз кристаллизующихся фаз по уравнению (5) показывает, что с учетом бинарной системы NaCl–NaBr, в которой образуется непрерывный ряд твердых растворов $\text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x}$, будут существовать две фазы – LiF и $\text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x}$. Разбиение системы на симплексы было подтверждено экспериментальными данными ДТА и РФА.

В третьей главе приводятся результаты *экспериментального исследования*. Изучение фазовых равновесий в солевых системах проведено современными инструментальными методами – дифференциальным термическим анализом (ДТА) и рентгенофазовым анализом (РФА).

Кривые нагревания и охлаждения образцов снимали на установке ДТА в стандартном исполнении. Термоаналитические исследования проводили в стандартных платиновых микротиглях (изделия № 108–1, № 108–2, № 108–3 – ГОСТ 13498–68) с использованием платина-платинородиевых термопар, изготовленных из термоэлектродной проволоки ГОСТ 10821–64. Холодные спаи термопар термостатировали при 0°С в сосуде Дьюара с тающим льдом. Скорость нагрева (охлаждения) образцов составляла 10–15 К/мин.

Индифферентным веществом служил свежeproкаленный оксид алюминия квалификации «чда». Точность измерения температур составляла $\pm 2,5^{\circ}\text{C}$ при точности взвешивания составов $\pm 0,5$ мг на аналитических весах VIBRA HT– 220 SE. Масса навесок исходной смеси составляла 0,3г. Составы всех смесей, приведенные в настоящей работе, выражены в мольных процентах, температуры – в градусах Цельсия. Для проведения твёрдофазовых реакций смеси предварительно гомогенизировали в ацетоне и измельчали в агатовой ступке. Масса исходной смеси составляла 1,0 г, скорость нагрева и охлаждения 15 К/мин. Экспериментальное изучение проводили на дериватографе Q–1500D.

РФА осуществляли с помощью метода порошка. В качестве дифрактометра использовали прибор ARL X'TRA. Идентификацию фаз осуществляли по межплоскостным расстояниям d (нм) и относительным интенсивностям I (%) рефлексов с использованием картотеки ASTM и программы PCPDFWIN. Съёмка дифрактограмм проведена в лаборатории РФА кафедры физики СамГТУ.

Экспериментально изучены две трехкомпонентные взаимные системы, восемь стабильных треугольников, семь стабильных тетраэдров и две четырехкомпонентные взаимные системы в целом.

Для подтверждения экзотермических реакций, полученных предварительным расчетом во взаимных системах, определения и подтверждения минимальных температур плавления тройных эвтектик, перевальных точек и ликвидусов для эквивалентных составов точек полной конверсии исследовано твердофазное взаимодействие в системах Li,Na||F,Cl; Li,K||F,Cl; Li,K||F,Br; Li,Rb||F,Br; Li,Cs||F,Cl; Li,Cs||F,Br.

Трехкомпонентные взаимные системы. Впервые исследованы системы Li,Rb||Cl,Br и Li,Cs||Cl,Br, входящие в элементы ограничения четырехкомпонентных взаимных систем Li,Rb(Cs)||F,Cl,Br. Поверхность ликвидуса тройной взаимной системы Li,Rb||Cl,Br представлена тремя полями кристаллизации – твердые растворы соединений LiRbBr₂ и LiRbCl₂; RbCl_xBr_{1-x}; LiCl_xBr_{1-x}.

Ликвидус системы Li,Cs||Cl,Br представлен четырьмя полями кристаллизации: CsCl_xBr_{1-x}; LiCl_xBr_{1-x}; твердые растворы на основе соединений LiCsBr₂ и LiCsCl₂; соединение LiCs₂Cl₃. Вследствие наличия двух соединений в бинарной системе LiCl–CsCl, ликвидус системы Li,Cs||Cl,Br имеет дополнительное поле кристаллизации соединения LiCs₂Cl₃, которое пересекает моновариантную кривую p_5p_7 с образованием точки выклинивания. Таким образом, соединение LiCs₂Cl₃ не участвует в разбиении как трехкомпонентной взаимной системы Li,Cs||Cl,Br, так и четырехкомпонентной взаимной системы Li,Cs||F,Cl,Br. Данные системы относятся к типу обратимо-

взаимных систем и состоят из двух симплексов.

Четырехкомпонентные взаимные системы. В работе впервые исследованы 8 стабильных треугольников, выявленных в результате разбиения четырехкомпонентных взаимных систем: LiF-NaCl-NaBr , LiF-KCl-KBr , LiF-RbCl-RbBr , LiF-CsCl-CsBr , NaF-KCl-KBr , NaF-RbCl-RbBr , NaF-CsCl-CsBr , KF-CsCl-CsBr и 7 стабильных тетраэдров: LiF-NaF-NaCl-NaBr , LiF-KF-KCl-KBr , LiF-RbF-RbCl-RbBr , LiF-CsF-CsCl-CsBr , NaF-RbF-RbCl-RbBr , NaF-CsF-CsCl-CsBr , KF-CsF-CsCl-CsBr , а также две четырехкомпонентные взаимные системы в целом K,Rb||F,Cl,Br ; Rb,Cs||F,Cl,Br .

В системе Li,K(Rb)||F,Cl,Br область расслоения расположена вдоль стабильной диагонали LiF-K(Rb)Br трехкомпонентной взаимной системы Li,K(Rb)||F,Br . Квазидвойная система LiF-K(Rb)Br повторяется в треугольнике $\text{LiF-K(Rb)Cl-K(Rb)Br}$ и тетраэдре $\text{LiF-K(Rb)F-K(Rb)Cl-K(Rb)Br}$. Следовательно, в них и будет присутствовать расслоение компонентов в жидкой фазе.

В системе Li,Cs||F,Cl,Br область расслоения расположена вдоль стабильных диагоналей LiF-CsBr и LiF-CsCl трехкомпонентных взаимных систем Li,Cs||F,Br и Li,Cs||F,Cl . Поэтому в треугольнике LiF-CsCl-CsBr область расслоения отмечена на двух боковых сторонах, а в тетраэдре LiF-CsF-CsCl-CsBr она расположена в объеме.

В качестве примера нахождения характеристик сплава состава, отвечающего точке тройного минимума твердых растворов, приведена квазитройная система LiF-NaCl-NaBr четырехкомпонентной взаимной системы Li,Na||F,Cl,Br (рис. 5). Двойные эвтектики на противоположных сторонах соединены моновариантной кривой $e_{30}e_{38}$, для которой существует фазовое равновесие: $\text{Ж} \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x}$. Для экспериментального исследования было выбрано политермическое сечение JB (J [50 % LiF , 50 % NaCl] – B [50 % LiF , 50 % NaBr]), T-x -диаграмма которого представлена на рис. 6. Из диаграммы сечения JB определено направление на состав с минимальной температурой плавления в системе LiF-NaCl-NaBr (точка $\bar{\text{M}}$) (см. рис. 7).

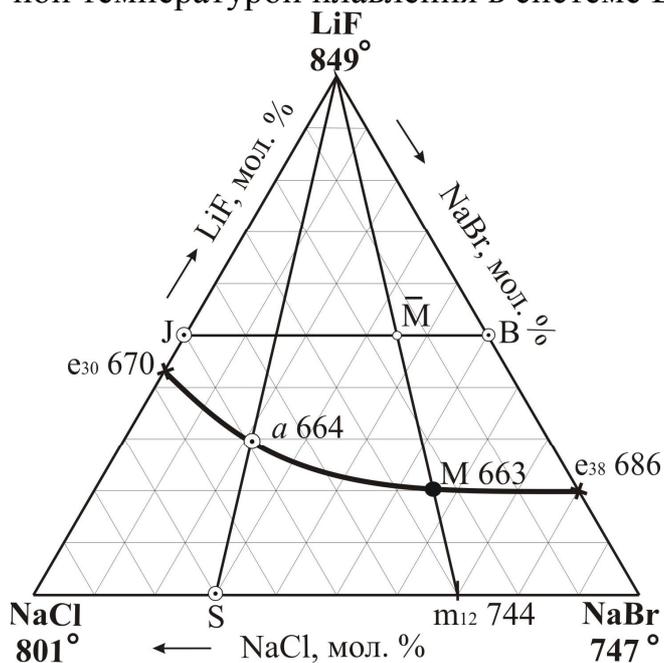


Рис. 5. Проекция фазового комплекса стабильного треугольника LiF-NaCl-NaBr на остов составов

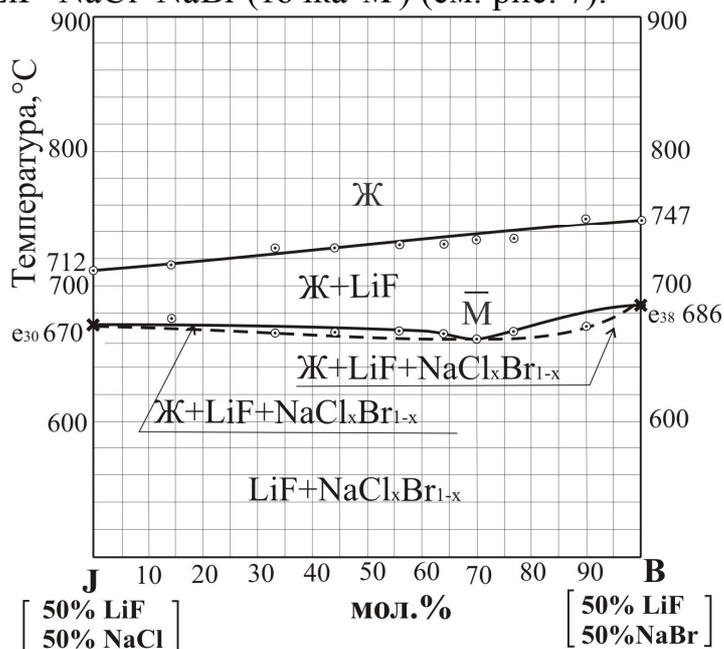


Рис. 6. T-x -диаграмма политермического сечения JB стабильного треугольника LiF-NaCl-NaBr

Для построения моновариантной кривой в проекции на треугольник составов LiF–NaCl–NaBr исследован политермический разрез LiF–S (LiF [100 % LiF] – S [70 % NaCl, 30 % NaBr]) (рис. 7). Этот разрез пересекает моновариантную кривую в точке *a*, состав которой 29 % LiF + 48 % NaCl + 23 % NaBr имеет температуру плавления 664⁰С. Исследованием разреза LiF–*m* (LiF [100 % LiF] – *m* [30 % NaCl, 70 % NaBr]) (рис. 8) определен состав точки минимума *M* на кривой $e_{30}e_{38}$ моновариантных равновесий. Ликвидус системы LiF–NaCl–NaBr представлен двумя полями кристаллизации – фторида лития и непрерывных рядов твердых растворов на основе бромида и хлорида натрия. Двойные твердые растворы не распадаются внутри треугольника, поэтому в системе отсутствуют точки невариантных равновесий.

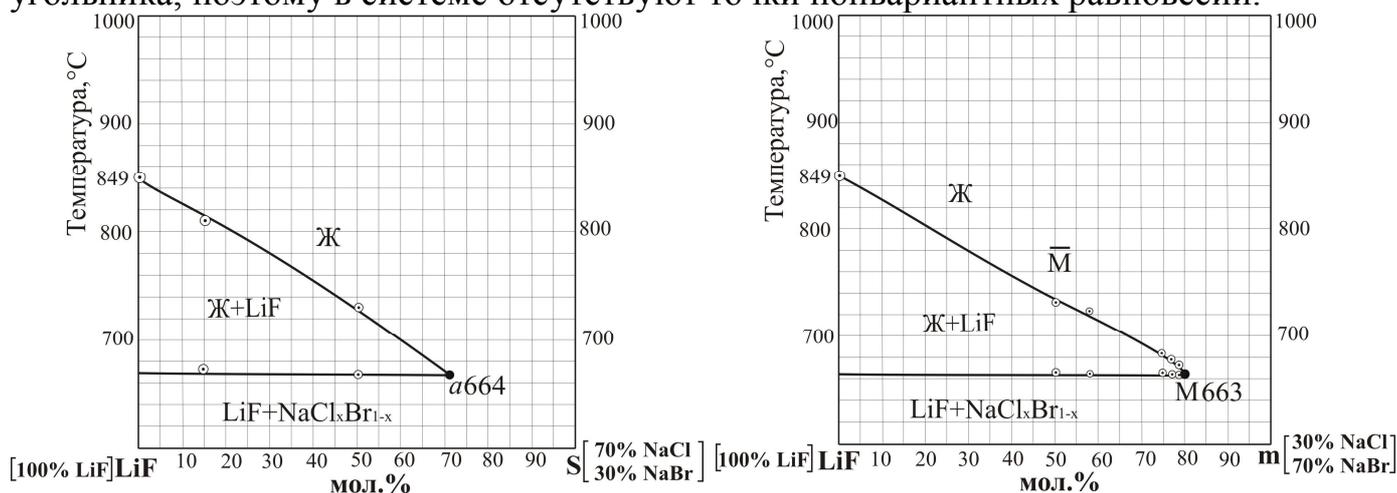


Рис. 7. Т-х - диаграмма политермического разреза LiF–S стабильного треугольника LiF–NaCl–NaBr

Рис. 8. Т-х - диаграмма политермического разреза LiF–*m* стабильного треугольника LiF–NaCl–NaBr

Разбиение на симплексы, кроме метода ДТА, подтверждено данными рентгенофазового анализа образца состава 20 % LiF + 24 % NaCl + 56 % NaBr, которые показали наличие двух фаз: LiF и непрерывного ряда твердых растворов на основе хлорида и бромида натрия (рис. 9). Для того, чтобы идентифицировать твердые растворы на основе хлорида и бромида натрия, был проведен РФА состава сплава точки минимума *m* [30 % NaCl, 70 % NaBr] двойной стороны NaCl–NaBr (рис. 10).

В результате экспериментального исследования стабильного треугольника было установлено, что двойные твердые растворы на основе хлорида и бромида натрия не распадаются и на моновариантной кривой образуется минимум при 663⁰С и составе 20 % LiF + 24 % NaCl + 56 % NaBr.

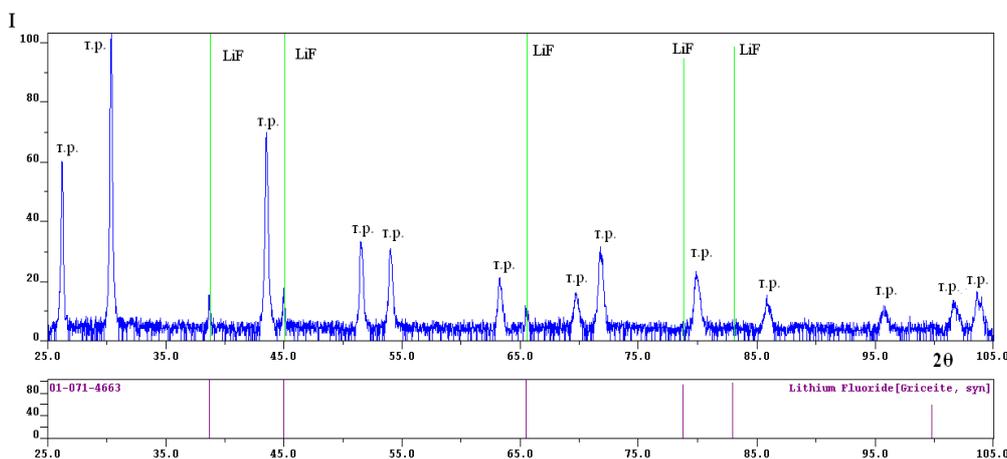


Рис. 9. Дифрактограмма образца состава 20 % LiF + 24 % NaCl + 56 % NaBr

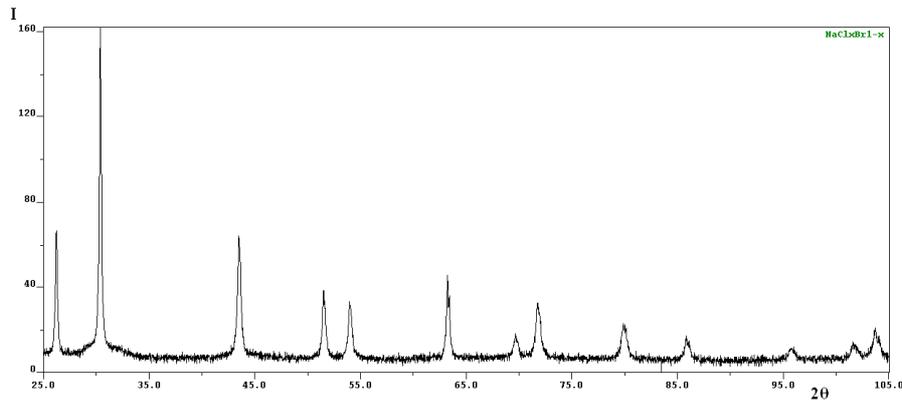


Рис. 10. Дифрактограмма образца состава 30 % NaCl + 70 % NaBr

В качестве примера нахождения состава с минимальной температурой плавления приведен также стабильный тетраэдр $\text{LiF}-\text{CsF}-\text{CsCl}-\text{CsBr}$ системы $\text{Li,Cs}||\text{F,Cl,Br}$. Последовательным изучением политермических разрезов KS , $c\text{W}$, $\text{CsF} \rightarrow \bar{\text{M}}^{\square} \rightarrow \text{M}^{\square}$, расположенных в сечении abc и объеме кристаллизации фторида цезия, найдены состав сплава минимума M^{\square} и температура его плавления (рис. 11–15). Схематическое расположение объемов кристаллизации, в том числе расслоение в жидкой фазе в тетраэдре, представлено на рис. 16.

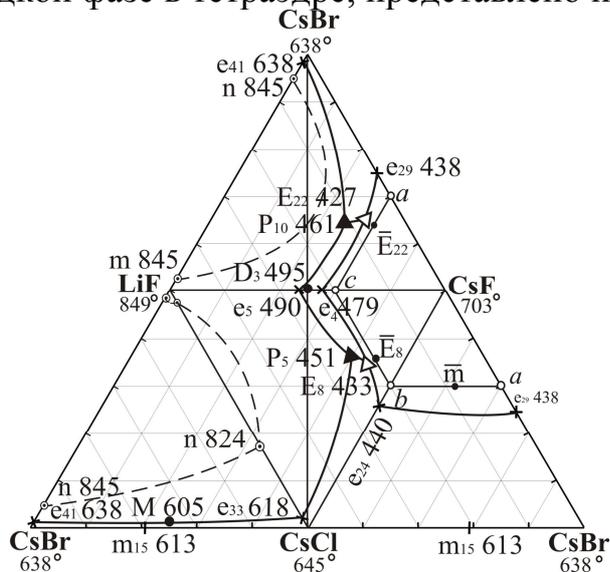


Рис. 11. Развёртка граневых элементов стабильного тетраэдра $\text{LiF}-\text{CsF}-\text{CsCl}-\text{CsBr}$

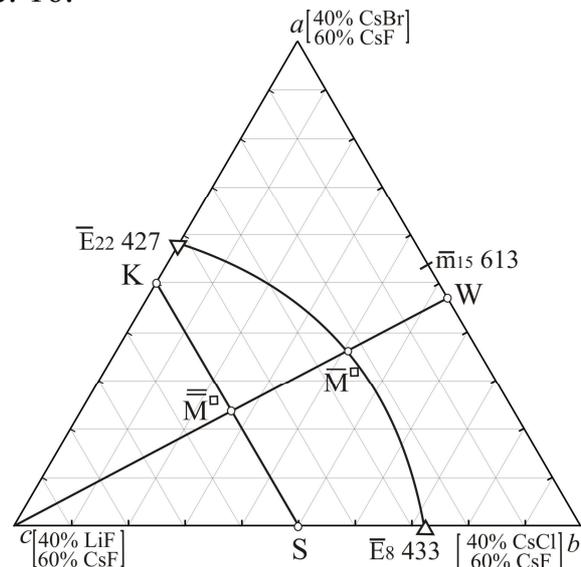


Рис. 12. Положение политермического разреза KS в сечении abc

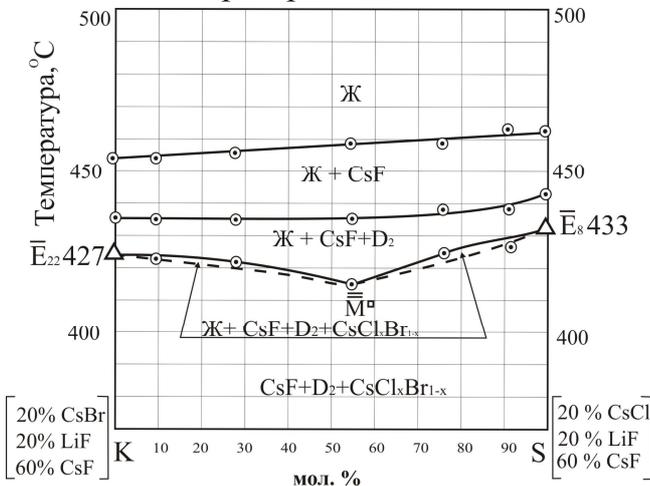


Рис. 13. Т-х-диаграмма политермического разреза KS сечения abc тетраэдра

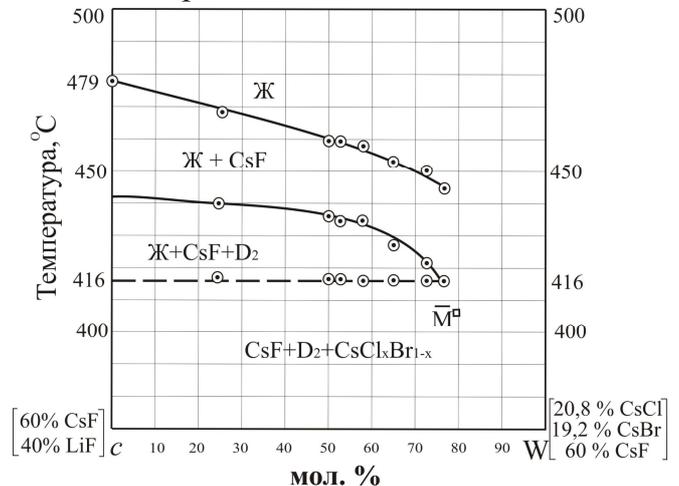


Рис. 14. Т-х-диаграмма политермического разреза $c\text{W}$ сечения abc тетраэдра

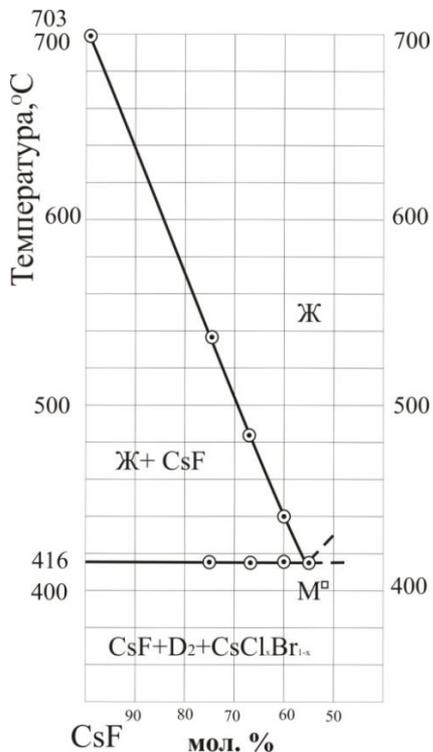


Рис. 15. Т-х-диаграмма политермического разреза $\text{CsF} \rightarrow \overline{\text{M}}^{\square} \rightarrow \text{M}^{\square}$ системы $\text{LiF}-\text{CsF}-\text{CsCl}-\text{CsBr}$

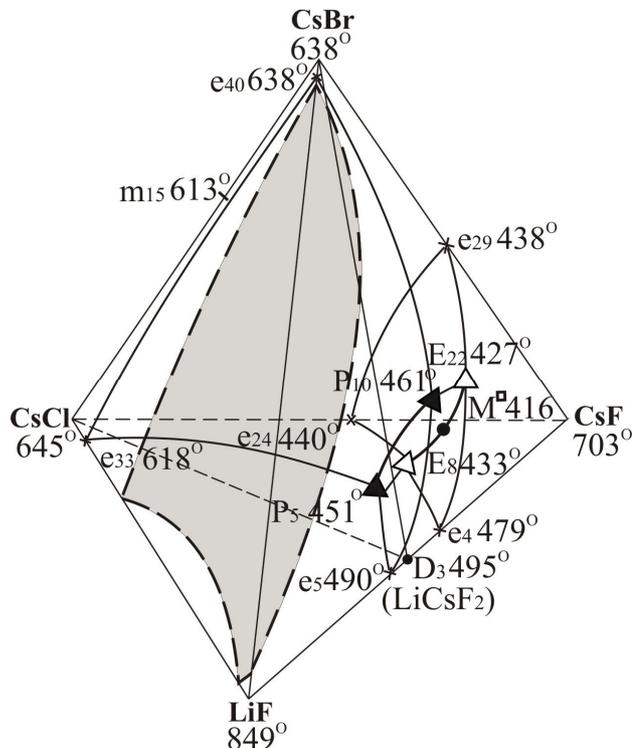


Рис. 16. Схематическое расположение объемов кристаллизации в тетраэдре составов $\text{LiF}-\text{CsF}-\text{CsCl}-\text{CsBr}$

Аналогично изучены остальные стабильные треугольники и тетраэдры (рис.17,18). Составы сплавов минимумов и фазовые равновесия приведены в табл. 3.

Таблица 3

Составы сплавов с минимальными температурами плавления

Система	Фазовые равновесия	Характеристика сплавов минимумов на кривой моновариантных равновесий
Стабильные секущие треугольники		
$\text{LiF}-\text{NaCl}-\text{NaBr}$	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x}$	$t = 663^{\circ}\text{C}$ 20 % LiF + 24 % NaCl + 56 % NaBr
$\text{LiF}-\text{RbCl}-\text{RbBr}$	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{RbCl}_x\text{Br}_{1-x}$	$t = 667^{\circ}\text{C}$ 5 % LiF + 38 % RbCl + 57 % RbBr
$\text{LiF}-\text{CsCl}-\text{CsBr}$	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{CsCl}_x\text{Br}_{1-x}$	$t = 605^{\circ}\text{C}$ 2% LiF + 49% CsCl + 49% CsBr
$\text{NaF}-\text{RbCl}-\text{RbBr}$	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{NaF} + \text{RbCl}_x\text{Br}_{1-x}$	$t = 625^{\circ}\text{C}$ 15 % NaF + 31 % RbCl + 54 % RbBr
$\text{NaF}-\text{CsCl}-\text{CsBr}$	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{NaF} + \text{CsCl}_x\text{Br}_{1-x}$	$t = 580^{\circ}\text{C}$ 7% NaF + 39,5% CsCl + 53,5% CsBr
$\text{KF}-\text{CsCl}-\text{CsBr}$	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{KF} + \text{CsCl}_x\text{Br}_{1-x}$	$t = 487^{\circ}\text{C}$ 28% KF + 30,2% CsCl + 41,8% CsBr
Стабильные тетраэдры		
$\text{LiF}-\text{CsF}-\text{CsCl}-\text{CsBr}$	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{CsF} + \text{CsCl}_x\text{Br}_{1-x}$	$t = 416^{\circ}\text{C}$ 11,3 % LiF + 55 % CsF + 17,5 % CsCl + 16,2 % CsBr
$\text{KF}-\text{CsF}-\text{CsCl}-\text{CsBr}$	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{KF} + \alpha + \text{CsCl}_x\text{Br}_{1-x}$	$t = 423^{\circ}\text{C}$ 9 % KF + 37,3 % CsF + 24,6 % CsCl + 29,1 % CsBr

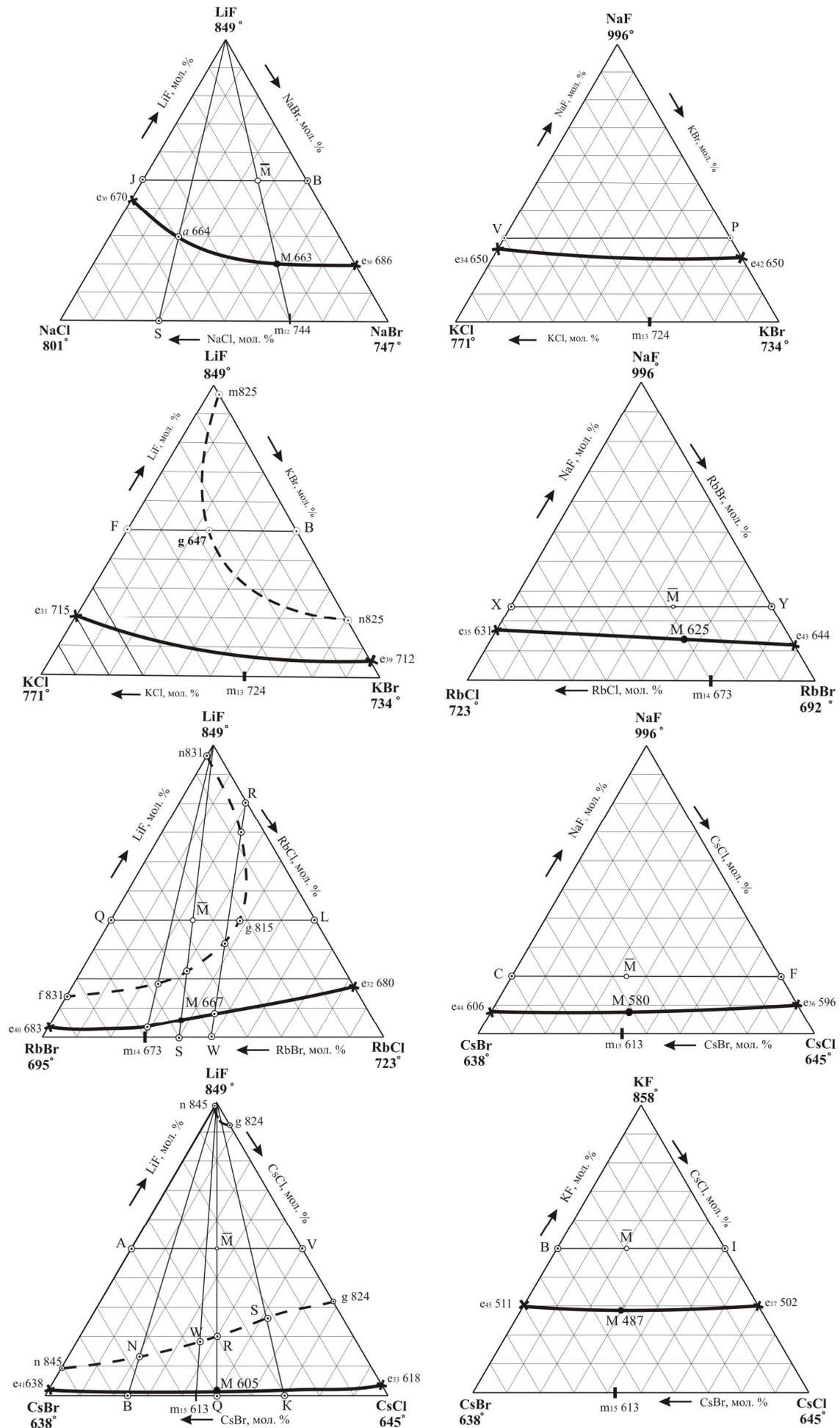


Рис. 17. Проекция фазовых комплексов стабильных треугольников

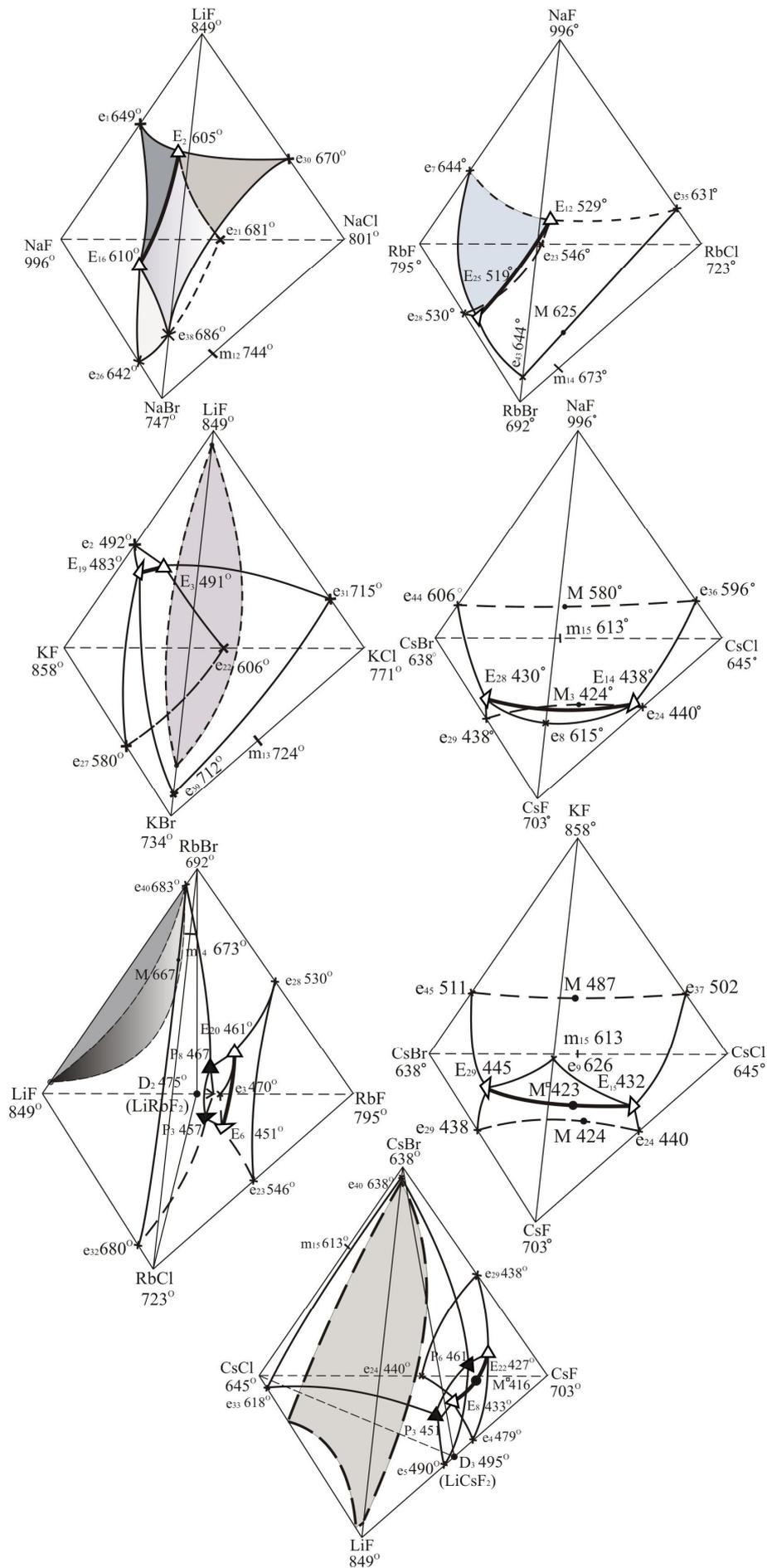


Рис. 18. Схематическое расположение объемов кристаллизации систем в тетраэдре составов

В четвертой главе диссертации проведён анализ данных, полученных в результате теоретической и экспериментальной работы. Определены и реализованы условия образования непрерывных рядов твердых растворов бинарного типа. Проведен анализ твердофазного взаимодействия составов, отвечающих точкам конверсии, в результате которого определены температура начала экзотермической реакции (близкую к температуре плавления самых низкоплавких эвтектик), температура перевальных точек и ликвидусов в тройных необратимо-взаимных системах для эквивалентных составов. Области расслоения в жидкой фазе наблюдаются лишь в системах ряда $\text{Li, M} \parallel \text{F, Cl, Br}$ ($\text{M} - \text{K, Rb, Cs}$).

Проанализированы вертикальные и горизонтальные ряды стабильных секущих треугольников и тетраэдров. Отмечена следующая закономерность: с увеличением ионного радиуса s^1 -элементов в ряду LiF-MCl-MBr ($\text{M} - \text{Na, K, Rb, Cs}$) (рис. 17) наблюдается уменьшение поверхности кристаллизации бинарных твердых растворов $\text{MCl}_x\text{Br}_{1-x}$ и в стабильном треугольнике LiF-CsCl-CsBr состав сплава с минимальной точкой плавления содержит 2 % тугоплавкого LiF .

В системах LiF-KCl-KBr , LiF-RbCl-RbBr и LiF-CsCl-CsBr отмечено наличие областей расслаивания внутри фазовых треугольников в поле фторида лития. Причем в системе LiF-RbCl-RbBr область расслаивания больше, чем в системе LiF-KCl-KBr . В отличие от двух предыдущих систем, в которых отмечается образование расслоения на одной квазибинарной стороне LiF-K(Rb)Br , в последней системе расслоение занимает центральную часть треугольника с большой площадью расслоения в жидкой фазе и соединением монотектик на сторонах LiF-CsCl и LiF-CsBr . В ряду стабильных треугольников NaF-MCl-MBr ($\text{M} - \text{K, Rb, Cs}$) расслоение отсутствует. Треугольники составов представлены двумя поверхностями кристаллизации – NaF и $\text{MCl}_x\text{Br}_{1-x}$. С увеличением ионного радиуса M^+ уменьшается поверхность кристаллизации бинарных твердых растворов $\text{MCl}_x\text{Br}_{1-x}$ и увеличивается поле кристаллизации тугоплавкого компонента NaF .

В треугольнике NaF-KCl-KBr на кривой моновариантных равновесий $e_{34}e_{42}$ не отмечено образование состава с минимальной температурой плавления. В остальных двух системах выявлены составы сплавов с минимальными температурами плавления (табл. 3). Рассматривая ряд стабильных треугольников, в которых меняется тугоплавкий фторид MF ($\text{M} - \text{Li, Na, K}$), увеличивается поле кристаллизации бинарных твердых растворов и уменьшается поле кристаллизации MF . Во всех трех системах на кривых моновариантных равновесий выявлены составы сплавов с минимумами на кривых моновариантных равновесий, температура плавления которых снижается от 605°C до 487°C .

В тетраэдрах ряда LiF-MF-MCl-MBr ($\text{M} - \text{Na, K, Rb, Cs}$) (рис. 18) отмечены моно- и ди-вариантные равновесные состояния и, вследствие образования непрерывного ряда твердых растворов $\text{MCl}_x\text{Br}_{1-x}$, отмечается отсутствие совместной кристаллизации четырех фаз, т.е. точки невариантных равновесий в системах отсутствуют. Тетраэдры $\text{RbCl-RbBr-D}_2\text{-LiF}$ и RbF-RbCl-RbBr-D_2 , $\text{CsCl-CsBr-D}_3\text{-LiF}$ и CsF-CsCl-CsBr-D_3 рассматриваются объединенно, т.к. соединения LiRbF_2 и LiCsF_2 разбивают их на две подсистемы, из которых одна подсистема не несет информации о моновариантных равновесных состояниях. Только в одном стабильном тетраэдре указанного ряда (LiF-CsF-CsCl-CsBr) выявлен состав с минимальной температурой плавления $\text{M}^\square 416$ на кривой моновариантных равновесий E_8E_{22} (табл. 3). В трех тет-

раэдрах (LiF–KCl–KBr–KF, LiF–RbCl–RbBr–RbF, LiF–CsCl–CsBr–CsF) выявлены области расслоения в жидкой фазе в объеме LiF. Максимальный объем расслоения отмечается в тетраэдре LiF–CsCl–CsBr–CsF. Тетраэдр LiF–NaCl–NaBr–NaF, LiF–KCl–KBr–KF представлены тремя объемами кристаллизации: LiF, NaF, $\text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x}$ и LiF, KF, $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$ соответственно. В тетраэдрах LiF–RbCl–RbBr–RbF, LiF–CsCl–CsBr–CsF кроме объемов кристаллизации LiF, RbF (CsF), $\text{RbCl}_x\text{Br}_{1-x}$ ($\text{CsCl}_x\text{Br}_{1-x}$) остов составов представлен соединением LiRbF_2 (LiCsF_2).

В ряду стабильных тетраэдров LiF–CsCl–CsBr–CsF, NaF–CsCl–CsBr–CsF, KF–CsCl–CsBr–CsF в двух из них (LiF–CsCl–CsBr–CsF и KF–CsCl–CsBr–CsF) на кривых моновариантных равновесий образуются минимумы, характеристики которых представлены в табл. 3. Точки невариантных равновесий в системах отсутствуют и максимальный объем кристаллизации соответствует LiF, NaF, KF. Только в одном тетраэдре (LiF–CsCl–CsBr–CsF) в объеме кристаллизации LiF наблюдается расслоение в жидкой фазе.

Ряд из двух стабильных тетраэдров NaF–RbCl–RbBr–RbF и NaF–CsCl–CsBr–CsF характеризуется отсутствием области расслоения, отсутствием минимумов на кривых моновариантных равновесий. Объемы кристаллизации в них: NaF, RbF, $\text{RbCl}_x\text{Br}_{1-x}$ и NaF, CsF, $\text{CsCl}_x\text{Br}_{1-x}$ соответственно. Проведен анализ десяти призм составов четырехкомпонентных взаимных систем. Описаны фазовые реакции для линий моновариантных равновесий. Определены объемы кристаллизации фаз, например, в системах Li,Na||F,Cl,Br и Li,Rb||F,Cl,Br (рис. 19, 20).

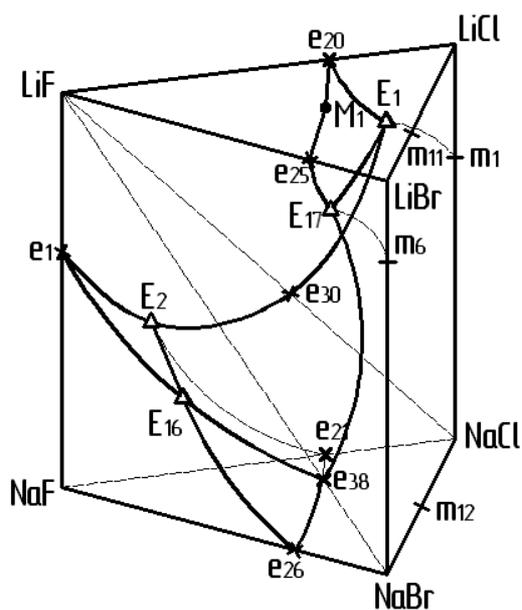


Рис. 19. Призма составов системы Li,Na||F,Cl,Br

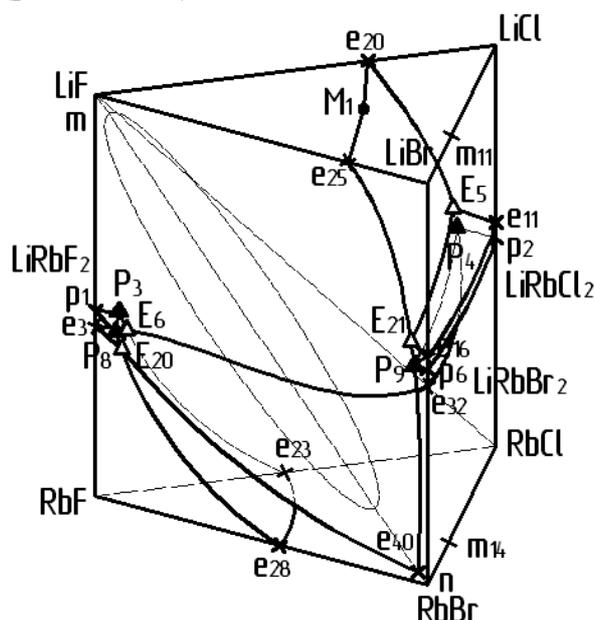


Рис. 20. Призма составов системы Li,Rb||F,Cl,Br

ВЫВОДЫ

1. Выявлены условия образования бинарных твердых растворов в n -компонентных системах в зависимости от образования твердых растворов в $(n-1)$ -компонентных системах: число $(n-1)$ -компонентных систем с точками невариантных равновесий должно быть равно двум, а остальные – с образованием твердых растворов бинарного типа без экстремумов на моновариантных кривых, поверхностях. Проведен прогноз систем с твердыми

растворами в ряду $M_1, M_2 || F, Cl, Br$ (M_1, M_2 – сочетание s^1 -элементов) на основании данных по тройным и тройным взаимным системам ограничения.

2. Проведено теоретическое разбиение на симплексы десяти четырехкомпонентных взаимных систем ряда $M_1, M_2 || F, Cl, Br$ (M_1, M_2 – сочетание s^1 -элементов), которое подтверждено данными ДТА и РФА. Системы $Li, Na || F, Cl, Br$; $Li, K || F, Cl, Br$; $Li, Rb || F, Cl, Br$; $Li, Cs || F, Cl, Br$; $Na, K || F, Cl, Br$; $Na, Rb || F, Cl, Br$; $Na, Cs || F, Cl, Br$; $K, Cs || F, Cl, Br$ имеют линейные древа фаз, представленные секущими треугольниками, стабильными тетраэдрами и пентатопами. Системы $K, Rb || F, Cl, Br$ и $Rb, Cs || F, Cl, Br$ представлены одним симплексом. Проведен прогноз кристаллизующихся фаз в секущих и стабильных элементах систем, подтвержденный данными ДТА и РФА.
3. Изучено твердофазное взаимодействие в тройных необратимо-взаимных системах $Li, Na || F, Cl$; $Li, K || F, Cl$; $Li, K || F, Br$; $Li, Rb || F, Br$; $Li, Cs || F, Cl$; $Li, Cs || F, Br$ для сплавов, отвечающих по составу точкам конверсии. По кривым ДТА – ТГА определены температуры начала экзотермических реакций (температуры низкоплавких эвтектик), перевальных точек на стабильных диагоналях и ликвидусов. Описано химическое взаимодействие для линий конверсии четырехкомпонентных взаимных систем по уравнениям, полученным на основе термодинамических расчетов для тройных взаимных систем. Осуществлен прогноз кристаллизующихся фаз для составов сплавов, отвечающих линиям конверсии с учетом данных о бинарных системах.
4. Впервые изучены фазовые равновесия в двух трехкомпонентных взаимных системах, восьми стабильных секущих треугольниках, семи стабильных тетраэдрах и двух четырехкомпонентных взаимных системах, представленных одним симплексом. Показано, что во всех стабильных треугольниках конечными продуктами кристаллизации являются две фазы, одна из которых непрерывные ряды твердых растворов $MCl_x Br_{1-x}$ (M – Na, K, Rb, Cs). Нонвариантные точки в системах отсутствуют. В стабильных секущих треугольниках $LiF-KCl-KBr$, $LiF-RbCl-RbBr$, $LiF-CsCl-CsBr$ и стабильных тетраэдрах $LiF-KF-KCl-KBr$, $LiF-RbCl-RbBr-RbF$, $LiF-CsF-CsCl-CsBr$ определены области существования расслоения в жидкой фазе. Описаны фазовые равновесия в изученных системах.
5. В системах $LiF-NaCl-NaBr$, $LiF-RbCl-RbBr$, $LiF-CsCl-CsBr$, $NaF-RbCl-RbBr$, $NaF-CsCl-CsBr$, $KF-CsCl-CsBr$, $LiF-CsF-CsCl-CsBr$, $KF-CsF-CsCl-CsBr$ выявлены составы сплавов, которые могут быть рекомендованы к использованию в качестве электролитов для среднетемпературных и высокотемпературных химических источников тока и флюсов различного назначения. Минимальную температуру плавления ($416^{\circ}C$) имеет сплав, состав которого отображается точкой в стабильном тетраэдре $LiF-CsF-CsCl-CsBr$.

ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ СЛЕДУЮЩИЕ РАБОТЫ:

1. Чугунова М.В., Гаркушин И.К., Егорцев Г.Е. Разбиение четырехкомпонентной взаимной системы $Li, K || F, Cl, Br$ на симплексы и изучение взаимодействия компонентов стабильного треугольника $LiF-KCl-KBr$ // Журн. неорганической химии, 2011. Т. 56, № 4. С. 678–683.

2. Чугунова М.В., Гаркушин И.К., Егорцев Г.Е. Изучение стабильного треугольника LiF-NaCl-NaBr четырехкомпонентной взаимной системы Li, Na||F,Cl,Br // Известия ВУЗов. Химия и хим. технология, 2011. Т. 54, № 5. С. 57–61.
3. Чугунова М.В., Гаркушин И.К. Фазовый комплекс четырехкомпонентной взаимной системы Li,Rb||F,Cl,Br // Башкирский химический журнал, 2011. Т. 18, № 1. С. 53–57.
4. Чугунова М.В., Гаркушин И.К. Изучение стабильного тетраэдра LiF-NaF-NaCl-NaBr четырехкомпонентной взаимной системы Li,Na||F,Cl,Br // Бутлеровские сообщения, 2010. Т. 22, № 10. С. 17–20.
5. Чугунова М.В., Гаркушин И.К. Фазовые равновесия в системе K,Rb||F,Cl,Br // Бутлеровские сообщения, 2011. Т. 27, № 12. С. 56–58.
6. Чугунова М.В., Гаркушин И.К. Изучение взаимодействия компонентов в системе из фторидов, хлоридов и бромидов калия и цезия // Конденсированные среды и межфазные границы, 2011. Т. 13, № 2. С. 225–232.
7. Чугунова М.В., Гаркушин И.К. Физико-химическое исследование четырехкомпонентной взаимной системы Na,Rb||F,Cl,Br // Вестн. Воронеж. гос. техн. ун-та, 2011. Т. 7, № 4. С. 89–93.
8. Чугунова М.В., Гаркушин И.К. Фазовый комплекс четырехкомпонентной взаимной системы Na,Cs||F,Cl,Br // Вестн. Иркутск. гос. техн. ун-та, 2011. Т. 55, № 8. С. 161–166.
9. Гаркушин И.К., Чугунова М.В., Милов С.Н. Образование непрерывных рядов твердых растворов в тройных и многокомпонентных солевых системах. Екатеринбург: УрО РАН, 2011. 140с.
10. Чугунова М.В., Гаркушин И.К. Стабильный тетраэдр NaF-CsF-CsCl-CsBr системы Na,Cs||F,Cl,Br // Современные проблемы естествознания: сб. науч. статей. Чебоксары: Чуваш. гос. пед. ун-т, 2011. С. 51–53.
11. Завершинская М.В. (Чугунова М.В.), Егорцев Г.Е. Разбиение четырехкомпонентных взаимных систем Li,Na(K)||F,Cl,Br и построение древ фаз // Химия: сб. науч. трудов. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2009. С. 56–60.
12. Чугунова М.В., Гаркушин И.К., Дворянова Е.М. Изучение трехкомпонентной взаимной системы Li,Rb||Cl,Br // Матер. V Всеросс. конф. «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН-2010)». Воронеж: Научная книга, 2010. С. 652–654.
13. Чугунова М.В., Гаркушин И.К. Исследование трехкомпонентной взаимной системы Li,Cs||Cl,Br // Тез. докл. Всеросс. научн. конф. «Актуальные проблемы химии. Теория и практика». Уфа: РИЦ БашГУ, 2010. С. 113.
14. Чугунова М.В., Дворянова Е.М., Колядо А.В., Гаркушин И.К. Твердофазное взаимодействие фторида цезия и хлорида лития в трехкомпонентной взаимной системе Li,Cs||F,Cl // Сб. матер. Всеросс. конф. с элементами научной школы для молодежи «Неорганические соединения и функциональные материалы». Казань: КГТУ, 2010. С. 30.
15. Чугунова М.В., Гаркушин И.К., Егорцев Г.Е. Исследование стабильных треугольников LiF-KCl-KBr , LiF-CsCl-CsBr с расслаиванием // Тез. докл. IX Междунар. Курнаковского совещ. по физ.-хим. анализу. Пермь, 2010. С. 263.
16. Чугунова М.В., Гаркушин И.К. Изучение стабильного тетраэдра LiF-KF-KCl-KBr четырехкомпонентной взаимной системы Li,K||F,Cl,Br // Матер. III –й Между-

нар. научн-практич. конф. молодых ученых «Молодежь и наука XXI века». Ульяновск: ГСХА, 2010. Т.1. С. 425–427.

17. Чугунова М.В., Гаркушин И.К., Егорцев Г.Е. Изучение стабильного треугольника LiF-RbCl-RbBr четырехкомпонентной взаимной системы Li, Rb||F,Cl,Br // Тез. докл. XV Росс. конф. по физ. химии и электрохим. расплавленных и твердых электролитов (с международным участием) «Физическая химия и электрохимия расплавленных электролитов». Нальчик: Каб.–Балк. ун–т, 2010. С. 270–272.

18. Чугунова М.В., Гаркушин И.К. Исследование стабильного секущего треугольника LiF-CsCl-CsBr четырехкомпонентной взаимной системы Li, Cs||F,Cl,Br // Тез. докл. XX Росс. молодеж. науч. конф., посвящ. 90- летию Урал. гос. ун–та им А.М. Горького «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Екатеринбург: Изд-во Урал. ун–та, 2010. С. 315–316.

19. Чугунова М.В., Гаркушин И.К. Физико-химическое взаимодействие в квазитройной системе NaF-RbCl-RbBr // Сб. трудов II Междунар. науч. конф. молодых ученых «Актуальные проблемы науки и техники». Уфа: Нефтегазовое дело, 2010. С. 198–200.

20. Чугунова М.В., Гаркушин И.К. Стабильный тетраэдр NaF-RbF-RbCl-RbBr четырехкомпонентной взаимной системы Na,Rb||F,Cl,Br // Сб. матер. I Междунар. научн. заочн. конф. Майкоп: Изд-во ОАО «Полиграф-ЮГ», 2010. С. 198–199.

21. Чугунова М.В., Гаркушин И.К. Дифференциация четырехкомпонентной взаимной системы Na,K||F,Cl,Br // Тез. докл. XI Молодеж. научн. конф. Санкт-Петербург: РФФИ, 2010. С. 161–163.

22. Чугунова М.В., Гаркушин И.К. Древо фаз четырехкомпонентной взаимной системы Na,Rb||F,Cl,Br // Матер. IV Междунар. научн.-практ. конф. «Молодежь и наука: реальность и будущее». Невинномысск: НИЭУП, 2011. Т. IV. С. 208–210.

23. Чугунова М.В., Гаркушин И.К. Стабильный треугольник NaF-CsCl-CsBr четырехкомпонентной взаимной системы Na,Cs||F,Cl,Br // Матер. докл. VI Междунар. молодежн. научн. конф. "Тинчуринские чтения". Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2011. Т. 3. С. 41–42.

Автореферат отпечатан с разрешения диссертационного совета Д 212.217.05

ФГБОУ ВПО «Самарский государственный технический университет»

Протокол № 18 от 08.11.2011 г.

Заказ № 1079. Тираж 100 экз.

Форм. лист. 60x84/16. Отпечатано на ризографе.

ФГБОУ ВПО Самарский государственный технический университет

Отдел типографии и оперативной полиграфии

443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244