

УДК 541.123.7

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СТАБИЛЬНОМ ТЕТРАЭДРЕ LiF–K₂CrO₄–KCl–KBr ПЯТИКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ Li⁺, K⁺||F⁻, Cl⁻, Br⁻, CrO₄²⁻

©2024. г. А. С. Егорова *, М. А. Сухаренко, И. С. Портнова,

И. К. Гаркушин

Самарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская, 244, Самара, 443100 Россия

*e-mail: kznva_anna@mail.ru

Поступила в редакцию 21.10.2023 г.

После доработки 12.11.2023 г.

Принята к публикации 14.11.2023 г

Пятикомпонентная взаимная система Li⁺, K⁺||F⁻, Cl⁻, Br⁻, CrO₄²⁻ включает стабильный тетраэдр LiF–KCl–KBr–K₂CrO₄, который выбран в качестве объекта исследования в настоящей работе. Для стабильных элементов древа фаз проведен прогноз числа и состава кристаллизующихся фаз с учетом элементов огранения, в которых – непрерывный ряд твердых растворов (НРТР). Экспериментальное исследование системы проведено методами ДТА и РФА. Установлены отсутствие в стабильных элементах системы точек невариантных равновесий и устойчивость НРТР, содержащих хлорид- и бромид-ионы. Определены температура плавления и координаты точки, лежащей на кривой моновариантных равновесий.

Ключевые слова: физико-химический анализ, фазовые диаграммы, непрерывный ряд твердых растворов

DOI: 10.31857/S0002337X24020098, **EDN:** LHTWFG

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время область применения солевых композиций на основе галогенидов щелочных металлов становится все обширнее. Помимо традиционных направлений, появляются новые области для исследования. Например, захоронение радиоактивных отходов [1, 2]. Исследование фазовых равновесий в многокомпонентных системах и построение фазовых диаграмм на их основе являются важнейшими этапами разработки новых составов функциональных материалов. Таким образом, исследование фазовых равновесий в системах с участием галогенидов, хроматов щелочных металлов является актуальной задачей современного материаловедения [3–10].

Разбиение на симплексы пятикомпонентной взаимной системы Li⁺, K⁺||F⁻, Cl⁻, Br⁻, CrO₄²⁻ приведено в работе [11]. Древо фаз данной системы состоит из четырех

стабильных секущих тетраэдров, четырех стабильных пентатопов и стабильного гексатопы. Как видно, в каждом из стабильных и секущих элементов присутствуют хлориды и бромиды лития или калия.

В системах из хлоридов и бромидов щелочных металлов вероятно образование непрерывного ряда твердых растворов (НРТР). Это обусловлено изоструктурными свойствами данных элементов, то есть схожестью кристаллической решетки, ионных радиусов. Данный вывод подтверждает стабильность НРТР в тройных объектах LiF–KCl–KBr и KCl–KBr–K₂CrO₄ пятикомпонентной системы Li⁺, K⁺||F⁻, Cl⁻, Br⁻, CrO₄²⁻ [11, 12].

Во всех стабильных элементах пятикомпонентной взаимной системы Li⁺, K⁺||F⁻, Cl⁻, Br⁻, CrO₄²⁻ возможны два варианта прогноза числа кристаллизующихся фаз:

- в случае устойчивости НРТР в стабильных тетраэдрах будут кристаллизоваться по три твердые фазы, одна из которых –

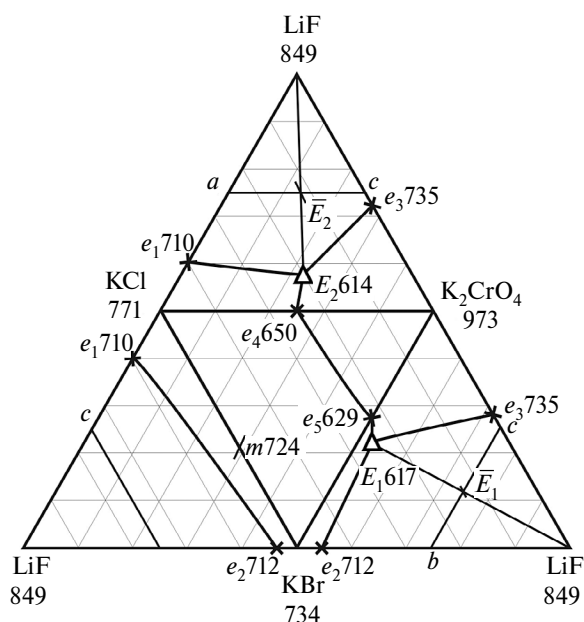


Рис. 1. Развертка граневых элементов стабильного тетраэдра LiF–KCl–KBr–K₂CrO₄.

НРТР, а в стабильных пентагонах и гексагонах – по четыре твердые фазы;

- в случае распада НРТР в стабильных тетраэдрах будут кристаллизоваться по четыре твердые фазы, в стабильных пентагонах – пять, а в стабильном гексагопе – шесть твердых фаз.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования выбран стабильный тетраэдр LiF–KCl–KBr–K₂CrO₄ пятикомпонентной взаимной системы Li⁺, K⁺||F⁻, Cl⁻, Br⁻, CrO₄²⁻.

Приведем имеющиеся в литературе данные по элементам ограничения выбранного объекта исследования. Концентрации всех веществ выражены в молярных концентрациях эквивалентов.

Двухкомпонентные системы. Система LiF–KCl имеет эвтектику *e*₁ при температуре 710°C и составе 19% LiF + 81% KCl. Кристаллизующиеся фазы – LiF и KCl [13].

Система LiF–KBr имеет двойную эвтектику *e*₂ при 712°C и составе 6% LiF + 94% KBr. Кристаллизующиеся фазы – LiF и KBr [13].

Система LiF–K₂CrO₄ имеет двойную эвтектику *e*₃ при 735°C и составе 45% LiF +

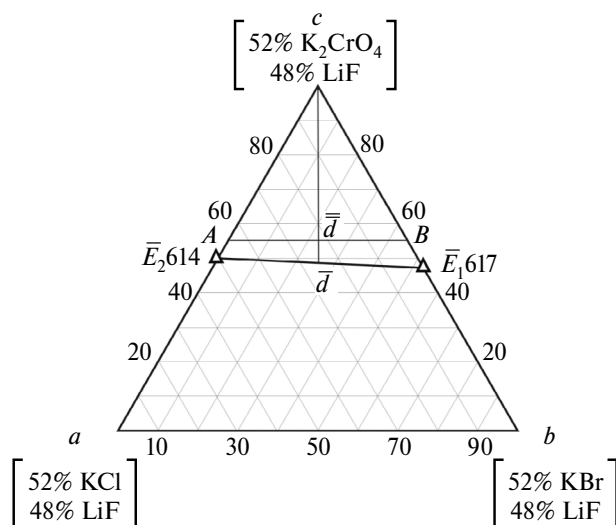


Рис. 2. Политермическое сечение *abc*.

55% K₂CrO₄. Кристаллизующиеся фазы – LiF и K₂CrO₄ [13].

Система KCl–KBr характеризуется НРТР с минимумом *m* при 724°C и 40.0% KCl + 60.0% KBr. Кристаллизующиеся фазы – KCl_{*x*}Br_{1-*x*} [14].

Система KCl–K₂CrO₄ имеет эвтектику *e*₄ с температурой плавления 650°C и составом 52% KCl + 48% α-K₂CrO₄. Кристаллизующиеся фазы – KCl, α-K₂CrO₄ [15].

Система KBr–K₂CrO₄ имеет эвтектику *e*₅ с температурой плавления 629°C и составом 54% KBr + 46% α-K₂CrO₄, а также перитектику, содержащую 46% β-K₂CrO₄ при 666°C. Кристаллизующиеся фазы – KCl, α/β-K₂CrO₄ [15].

Трехкомпонентные системы. Система LiF–KCl–KBr содержит стабильный НРТР на основе хлорида и бромида калия. В системе зафиксирована кристаллизация двух фаз – LiF и KCl_{*x*}Br_{1-*x*} [16].

Система KCl–KBr–K₂CrO₄ содержит стабильный НРТР на основе хлорида и бромида калия. В системе зафиксирована кристаллизация двух фаз – α-K₂CrO₄ и KCl_{*x*}Br_{1-*x*} [16, 17].

Система LiF–KBr–K₂CrO₄ содержит эвтектику *E*₁ с температурой плавления 617°C и составом 4% LiF + 49.5% KBr + 46.5% α-K₂CrO₄. В системе зафиксирована кристаллизация трех фаз – LiF, KBr и α-K₂CrO₄ [17].

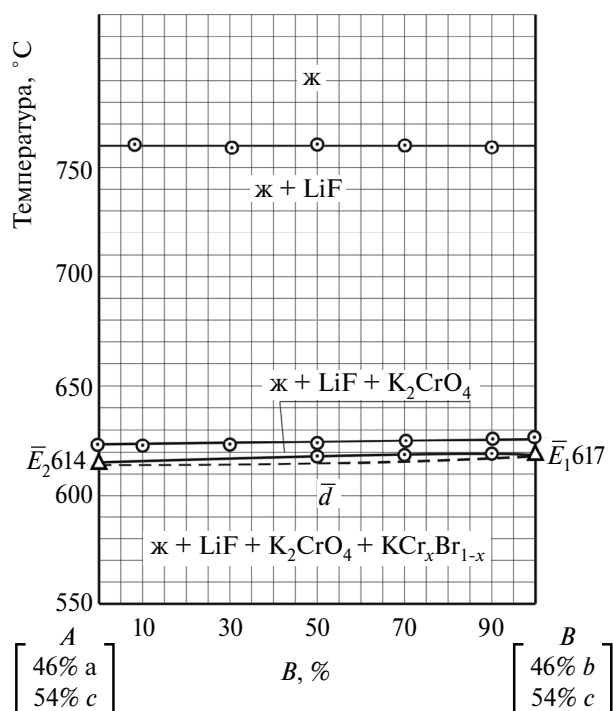


Рис. 3. Т-х-диаграмма политермического разреза АВ.

Система $\text{LiF}-\text{KCl}-\text{K}_2\text{CrO}_4$ содержит эвтектику E_2 с температурой плавления 614°C и составом 12% LiF + 44% KCl + 44% $\alpha\text{-K}_2\text{CrO}_4$. В системе зафиксирована кристаллизация трех фаз – LiF , KCl и $\alpha\text{-K}_2\text{CrO}_4$ [18, 19].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При изучении фазовых равновесий применялся метод дифференциального термического анализа (ДТА) на установке с верхним подводом термопар [20]. Конструкция установки включает печь шахтного типа, в которую опускаются платиновые микротигли (изделия № 108–3 по ГОСТ 13498–68) с исследуемым составом и с индифферентным веществом – свежeproкаленным Al_2O_3 («ч.д.а.»). Для термостатирования холодных спаев при 0°C использовался сосуд Дьюара с тающим льдом. Градуировку термопар осуществляли по известным температурам плавления и образования полиморфных модификаций безводных неорганических солей [21]. Исследования проведены до 750°C .

Скорость нагрева (охлаждения) образцов составляла $10\text{--}15^\circ\text{C}/\text{мин}$. Точность измерения температур составляла $\pm 2.5^\circ\text{C}$ при точ-

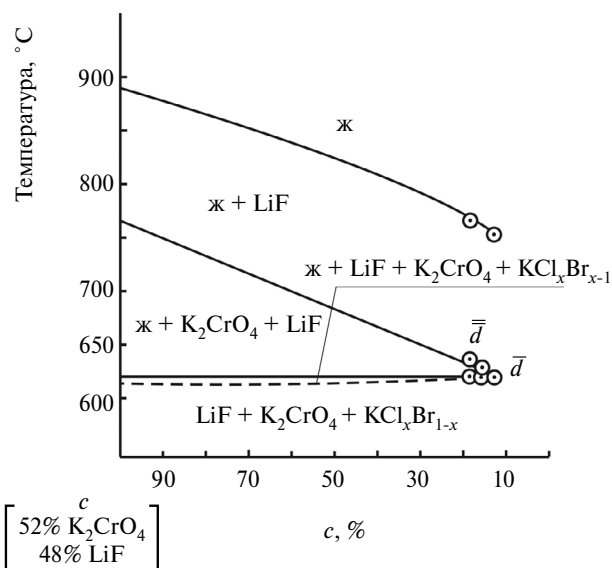


Рис. 4. Т-х-диаграмма политермического разреза.

ности взвешивания составов на аналитических весах ± 0.0001 г. Масса исходных смесей составляла 0.3 г.

Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществляли с помощью метода Дебая–Шерера (метод порошка) [22] на дифрактометре ARL X'TRA. Прибор сконструирован по принципу вертикальной геометрии Брэгга–Брентано. Съемку дифрактограмм осуществляли на излучении CuK_α с никелевым β -фильтром. Режим съемки образца: напряжение на трубке 35 кВ, ток рентгеновской трубки 10 мА, скорость съемки 1 град/мин, угловые отметки через $\delta = 1^\circ$. Образцы для РФА отжигали в платиновых тиглях при температуре на $10\text{--}20^\circ\text{C}$ ниже температур конечного затвердевания расплавов в течение 2 ч, затем закаливали во льду, перетирали в агатовой ступке и запрессовывали в кюветы. Идентификацию фаз осуществляли по межплоскостным расстояниям d (нм) и относительным интенсивностям I/I_0 (%) рефлексов с использованием картотеки ICDD и программы PCPDFWIN. (Съемка рентгенограмм проведена в лаборатории РФА кафедры физики СамГТУ.)

В работе использовали следующие реактивы: LiF «х.ч.», Li_2CrO_4 «х.ч.», LiCl «х.ч.», LiBr «х.ч.», KCl «х.ч.», KBr «х.ч.» (содержание основного вещества 99.9 мас.%). Температуры плавления исходных солей,

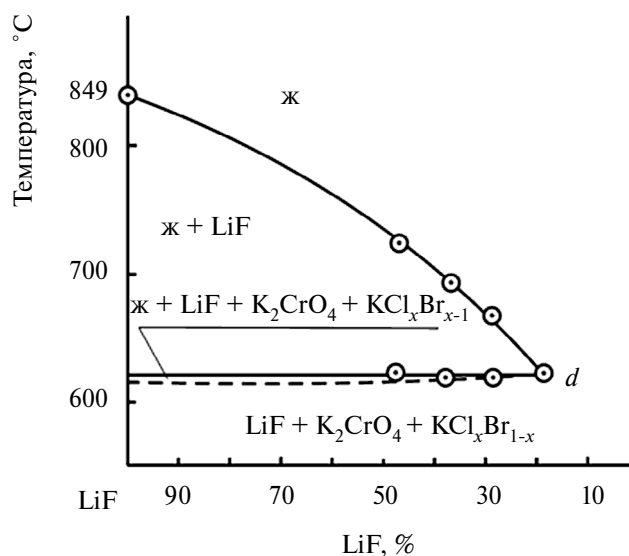


Рис. 5. T-x-диаграмма политермического разреза LiF-d-d.

определенные методом ДТА (при точности измерения $\pm 2.5^\circ\text{C}$), соответствуют справочным данным [22], следовательно, влияние имеющихся примесей на температуры плавления исходных солей незначительны. Исходные реактивы были предварительно высушены и после охлаждения в сухом боксе помещены в бюксы, а бюксы – в эксикатор с силикагелем.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Развертка граневых элементов изучаемого тетраэдра представлена на рис. 1. Для проведения экспериментального исследования в объеме кристаллизации фторида лития было

выбрано двумерное политермическое сечение *abc* (*a* [52% KCl + 48% LiF]; *b* [52% KBr + 48% LiF]; *c* [52% K_2CrO_4 + 48% LiCl]) (рис. 2). В данном сечении для дальнейшего изучения выбран политермический разрез *AB* (*A* [46% *a* + 54% *c*]; *B* [46% *b* + 54% *c*]). T-x-диаграмма политермического разреза разреза *AB* приведена на рис. 3. Из T-x-диаграммы видно, что эффекты эвтектической кристаллизации отсутствуют.

Исследованием двух политермических разрезов (рис. 4), LiF (рис. 5) выявили температуру плавления и состав сплава, отвечающего точке *d*, лежащей на моновариантной кривой E_1E_2 : 616°C , 18% LiF + 42.6% K_2CrO_4 + 19.7% KCl + 19.7% KBr. Методом РФА экспериментально исследован сплав, отвечающий составу точки *d*; его дифрактограмма приведена на рис. 6, из которого видно, что в стабильном тетраэдре существуют три твердые фазы: LiF, K_2CrO_4 и НРТР $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В исследуемой пятикомпонентной взаимной системе во всех стабильных и секущих элементах древа фаз одновременно содержатся хлориды и бромиды лития и калия, которые имеют изоморфное строение и после расплавления образуют единую твердую фазу. Поэтому в стабильных элементах возможны два варианта прогноза кристаллизующихся фаз: первый – в случае устойчивости твердых растворов, второй – в случае распада твердых растворов.

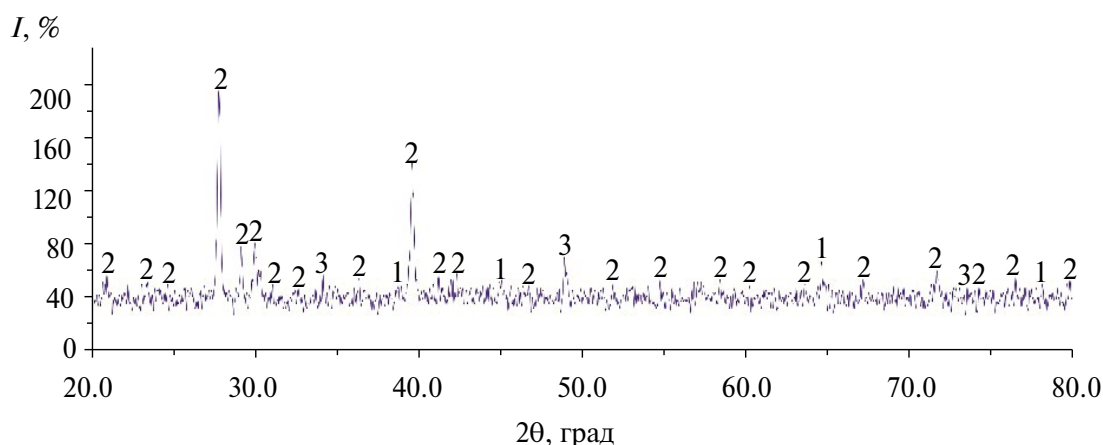


Рис. 6. Дифрактограмма стабильного тетраэдра LiF-KCl-KBr-K₂CrO₄: 1 – LiF, 2 – K₂CrO₄, 3 – НРТР $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$.

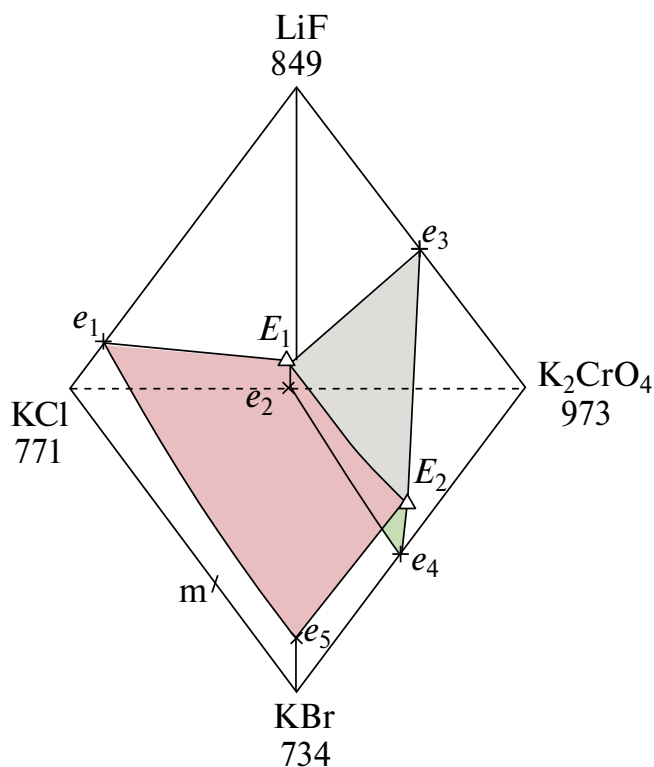


Рис. 7. Эскиз объемов кристаллизации стабильного тетраэдра $\text{LiF-KCl-KBr-K}_2\text{CrO}_4$

Экспериментальные исследования стабильного тетраэдра $\text{LiF-KCl-KBr-K}_2\text{CrO}_4$, проведенные методами ДТА и РФА, подтвердили первый вариант прогноза кристаллизующихся фаз, то есть НРТР $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$ является устойчивым и не распадается. В стабильном тетраэдре после расплавления и кристаллизации присутствуют три твердые фазы – фторид лития, хромат калия и НРТР на основе хлорида и бромида калия.

Экспериментальное изучение стабильного тетраэдра $\text{LiF-KCl-KBr-K}_2\text{CrO}_4$ методом ДТА показало, что совместная кристаллизация четырех твердых фаз отсутствует, что свидетельствует об устойчивости НРТР на основе хлорида и бромида калия и отсутствии четверных точек невариантных равновесий. Эти выводы можно сделать из политермического разреза AB (рис. 3). Линии первичной и вторичной кристаллизации представлены на разрезе в виде плавных кривых. Они соответствуют кристаллизации фторида лития и совместной кристаллизации фторида лития и хромата калия соответственно. Линия третичной кристаллизации представлена в виде «линзы» и соответствует

совместной кристаллизации фторида лития, хромата калия, НРТР на основе хлорида и бромида калия. Видно, что на линии вторичной кристаллизации отсутствуют экстремумы. Т-х-диаграмма представлена следующими полями: выше линии ликвидуса – поле жидкости, между линиями первичной и вторичной кристаллизации – поле совместного сосуществования жидкости и фторида лития, между линиями вторичной и третичной кристаллизации – поле совместного сосуществования жидкости, фторида лития и хромата калия, поле внутри «линзы» – совместное сосуществование жидкости, фторида лития, хромата калия и НРТР на основе хлорида и бромида калия. Ниже линзы – поле совместного сосуществования трех твердых фаз: фторида лития, хромата калия и НРТР.

Также отсутствие в системе четырех твердых фаз подтверждено методом РФА (рис. 6). Из дифрактограммы видно, что в стабильном тетраэдре существуют три твердые фазы – LiF , K_2CrO_4 и НРТР $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$. Рефлексы фазы твердых растворов лежат в области между справочными данными для хлорида и бромида калия.

Эскиз объемов кристаллизации стабильного тетраэдра $\text{LiF-KCl-KBr-K}_2\text{CrO}_4$ показан на рис. 7.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для стабильных элементов пятикомпонентной взаимной системы из фторидов, хлоридов, бромидов и хроматов лития и калия спрогнозировано число кристаллизующихся фаз. Для каждого элемента существуют два варианта прогноза: в случае устойчивости и в случае распада твердых растворов на основе хлоридов и бромидов лития и калия. В ходе экспериментального исследования стабильного тетраэдра методом ДТА установлено, что твердые растворы на основе молибдатов и вольфраматов натрия и бария устойчивы, следовательно, во всех симплексах реализуется первый вариант прогноза кристаллизующихся фаз.

В ходе экспериментального исследования секущего треугольника $\text{LiF-KCl-KBr-K}_2\text{CrO}_4$ методами ДТА и РФА подтвержден

первый вариант прогноза. В тетраэдре отсутствуют точки невариантных равновесий.

В результате экспериментального исследования методом ДТА выявлены температура плавления и состав точки d , лежащей на моновариантной кривой E_1E_2 , соединяющей тройные эвтектики на противоположных гранях тетраэдра. Экспериментальное исследование образца выявленного состава, проведенное методом РФА, подтвердило наличие в нем трех твердых фаз — фторида лития, хромата калия и НРТР KCl_xVr_{1-x} .

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках проектной части государственного задания № FSSE-2023-0003.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пономарев Л.И., Белоногов М.Н., Волков И.А., Симоненко В.А., Шереметьева У.Ф. Быстрый жидкосолевым реактор на основе эвтектики $LiF-NaF-KF$ как сжигатель Np , Am , Cm // Атомная энергия. 2019. Т. 126. № 3. С 123-132.
2. Белоногов М.Н., Волков И.А., Модестов Д.Г., Рыкованов Г.Н., Симоненко В.А., Хмельницкий Д.В. Сравнительный анализ трансмутации в реакторе-сжигателе на основе солей $LiF-NaF-KF$ и $LiF-BeF_2$ // Атомная энергия. 2022. Т. 134. № 4. С. 195–200.
3. Нипан Г.Д. Фазовые равновесия в системе $Cd-Ga-As-Te$ // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 12. С. 1281–1285. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21120125>
4. Бурчаков А.В., Гаркушин И.К., Емельянова У.А. Фазовый комплекс пятикомпонентной взаимной системы $Li^+, Na^+, K^+ || F^-, Cl^-, Br^-$ и исследование стабильного пятивершинника $LiF-KCl-KBr-NaBr-NaCl$ // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 7. С. 952–960. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22602085>.
5. Харченко А.В., Егорова Е.М., Гаркушин И.К. и др. Фазовый комплекс и химическое взаимодействие в трехкомпонентной взаимной системе $Li^+, Rb^+ || Br^-, CrO_4^{2-}$ // Неорган. материалы. 2022. Т. 58. № 11. С. 1219–1230. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22110082>
6. Федоров П.П., Маякова М.Н., Кузнецов С.В. и др. Фазовая диаграмма системы $NaF-CaF_2$ и электропроводность твердого раствора на основе CaF_2 // Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 11. С. 1472–1478. <https://doi.org/10.1134/S003602361611005X>.
7. Гаматаева Б.Ю., Курбанова С.Н., Гасаналиев А.М. и др. Фазовые равновесия в системе $LiCl-LiVO_3-V_2O_5$ // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. № 2. С. 145–150. <https://doi.org/10.31857/S0002337X20020050>.
8. Огарков А.И., Восков А.Л., Ковалев И.А. и др. Термодинамическое моделирование фазовых равновесий в системе $U-Zr-N$ // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 8. С. 829–837. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21080236>
9. Демина М.А., Егорова Е.М., Гаркушин И.К. Фазовые равновесия в трехкомпонентной системе $NaCl-NaBr-Na_2CrO_4$ // Журн. физ. химии. 2021. Т. 95. № 6. С. 955–957. <https://doi.org/10.1134/S003602442106008X>
10. Данилушкина Е.Г., Гаркушин И.К., Тарасова Н.С. Исследование фазовых равновесий в трехкомпонентной взаимной системе $K^+, Ba^{2+} || Br^-, MoO_4^{2-}$ // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 12. С. 1337–1343. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21120046>
11. Демина М.А. Физико-химическое взаимодействие в пятикомпонентной системе $Li, K || F, Cl, Br, MoO_4$: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Самара. 2014. 28 с.
12. Гаркушин И.К., Демина М.А., Чудова А.А. и др. Исследование стабильных треугольников $LiF-KBr-Li_2CrO_4$ и $LiF-KBr-K_2CrO_4$ четырехкомпонентной взаимной системы из фторидов, бромидов и хроматов лития и калия // Журн. неорган. химии. 2015. Т. 60. № 1. С. 112–121. <https://doi.org/10.7868/S0044457X15010043>
13. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. III / Под ред. Посыпайко В.И., Алексеевой Е.А. М.: Металлургия, 1977. 204 с.
14. Воскресенская Н.К., Евсеева Н.Н., Беруль С.И., Верещитина И.П. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей.

- Т.1. Двойные системы. М.-Л.: АН СССР, 1961. 848 с.
15. Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные системы / Под ред. Посыпайко В.И., Алексеевой Е.А. М.: Химия, 1977. 328 с
16. Демина М. А., Егорова Е.М., Гаркушин И.К. и др. Фазовые равновесия в стабильном тетраэдре $\text{LiF-LiCl-Li}_2\text{CrO}_4\text{-KCl}$ четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, K||F, Cl, CrO}_4$ // Журн. неорганической химии. 2022. Т. 67. № 10. С. 1446–1452. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22100154>
17. Демина М.А., Гаркушин И.К., Ненашева А.В. и др. Фазовые равновесия в стабильном тетраэдре $\text{LiF-LiBr-Li}_2\text{CrO}_4\text{-KBr}$ четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, K||F, Br, CrO}_4$ // Журн. неорганической химии. 2016. Т. 61. № 5. С. 670–676. <https://doi.org/10.7868/S0044457X16050056>.
18. Демина М.А., Ненашева А.В., Чудова А.А. и др. Фазовые равновесия в стабильном тетраэдре $\text{LiF-KF-KBr-K}_2\text{CrO}_4$ четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, K||F, Br, CrO}_4$ // Журн. неорганической химии. 2016. Т. 61. № 7. С. 927–930. <https://doi.org/10.7868/S0044457X16070035>
19. Демина М.А., Чудова А.А., Ненашева А.В. и др. Исследование объединенного стабильного тетраэдра $\text{LiF-Li}_2\text{CrO}_4\text{-KBr-K}_2\text{CrO}_4$ четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li, K||F, Br, CrO}_4$ // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 39. № 10. С. 148–151.
20. Оре О. Теория графов. М.: Наука, 1980. 336 с.
21. Термические константы веществ. Вып. X. Таблицы принятых значений: Li, Na / Под ред. В.П. Глушко. М., 1981. 297 с.
22. Ковба Л.М. Рентгенография в неорганической химии. М.: Изд-во МГУ, 1991. 256 с.