

УДК 541.123.6:543.226

## ПОИСК ЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА НА ОСНОВЕ ДРЕВ ФАЗ (ДРЕВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ) СОЛЕВЫХ СИСТЕМ

И. К. Гаркушин, Г. Е. Егорцев, М. А. Истомова

Самарский государственный технический университет, Россия

Поступила в редакцию 30.12.08 г.

Разработан алгоритм поиска составов с заданными свойствами (температура плавления, энталпия плавления, электропроводность и т. д.) на основе древ фаз многокомпонентных систем. Апробация алгоритма проведена на четырёхкомпонентной взаимной системе  $\text{Li},\text{K}|\text{F},\text{Br},\text{WO}_4$ . Экспериментально исследованы: тройная система  $\text{LiF}-\text{LiBr}-\text{Li}_2\text{WO}_4$ , тройная взаимная система  $\text{Li},\text{K}|\text{Br},\text{WO}_4$ , стабильный секущий треугольник  $\text{LiF}-\text{Li}_2\text{WO}_4-\text{KBr}$  и стабильный тетраэдр  $\text{LiF}-\text{LiBr}-\text{Li}_2\text{WO}_4-\text{KBr}$ . Выявленные низкоплавкие составы могут быть рекомендованы для использования в качестве расплавленных электролитов для химических источников тока.

Search algorithm based on the phase trees of the multicomponent systems for compositions with given properties (melting temperature, melting enthalpy, electroconductivity, etc.) was developed. The algorithm was evaluated on a tetracomponent reciprocal system  $\text{Li},\text{K}|\text{F},\text{Br},\text{WO}_4$ . Ternary system  $\text{LiF}-\text{LiBr}-\text{Li}_2\text{WO}_4$ , ternary reciprocal system  $\text{Li},\text{K}|\text{Br},\text{WO}_4$ , stable secant triangle  $\text{LiF}-\text{Li}_2\text{WO}_4-\text{KBr}$  and stable tetrahedron  $\text{LiF}-\text{LiBr}-\text{Li}_2\text{WO}_4-\text{KBr}$  were experimentally investigated. Discovered low-melting compositions can be recommended to use as molten electrolytes for chemical sources of electric current.

В настоящей работе разработан, описан и реализован алгоритм поиска составов с заданными свойствами (температура плавления, энталпия плавления, электропроводность и т. д.) на основе древ фаз многокомпонентных систем (МКС). Фазовые соотношения (древа фаз) в солевых, оксидно-солевых и оксидных системах показывают взаимосвязь фаз в закристаллизованном состоянии и позволяют описать химическое взаимодействие во взаимных системах [1–4].

Соотношение фаз можно использовать как надёжную качественную информацию о поиске составов с заданными свойствами в определённых симплексах системы, а используя методы расчёта характеристики точек нонвариантных равновесий [5–8], можно получить и количественную информацию о свойствах составов в выделенных симплексах.

Сравнительно удобно проводить формирование (поиск) симплексов, применяя следующий алгоритм (рис. 1).

**1. Постановка задачи.** Выделить симплекс, содержащий состав с заданными свойствами в  $n$ -компонентной системе ( $n = 3$  и более)  $n\text{K}||mA$  ( $n$  и  $m$  – число катионов, анионов; К, А – катион и анион соответственно).

**2. База данных.** Используя базу данных определить характеристики (температуру плавления, при необходимости другие свойства – электропроводность, вязкость, плотность) индивидуальных компонентов, а для смесей возможных из сочетания выбранных компонентов – температуру, состав и характер сплавов, отвечающих точкам нонвариантных равновесий (другие свойства).

**3. Техническое задание.** Техническое задание: задать интервалы интересующих параметров  $F_1\dots F_2$  (температур плавления, концентраций компонентов, энталпий плавления, электропроводности, плотности и т. д.).

**4. Формирование физико-химической системы (ФХС).** На этом этапе алгоритма формируем катион–анионный состав ФХС с использованием выбранных компонентов.

**5. Проверка: полные ли данные об элементах ограниния?** Если база данных содержит полную и исчерпывающую информацию, не требующую проверки и уточнения по индивидуальным веществам и смесям ( $n - 1$ )-компонентных систем, являющихся элементами ограниния МКС, то переходим к пункту 7 алгоритма. Если какие-либо системы из элементов ограниния не исследованы или имеющаяся в базе данных информация противоречива, переходим к пункту 6 алгоритма.

**6. Исследование неизученных систем.** На этом этапе алгоритма проводится экспериментальное исследование ( $n - 1$ )-компонентных систем ограниния МКС данные по которым отсутствуют или требуют уточнения. Полученную информацию заносим в базу данных.

**7. Нанесение данных на модель системы (развёртку граничных элементов).** Получив полную информацию по элементам ограниния в двойных и тройных системах, составляющих МКС, наносим данные на комплексный чертёж–развёртку.

**8. Прогноз характера взаимодействия в  $n$ -компонентных системах.** На этом этапе алгоритма проводится топологический анализ с целью выявления (прогнозирования) в  $n$ -компонентных системах

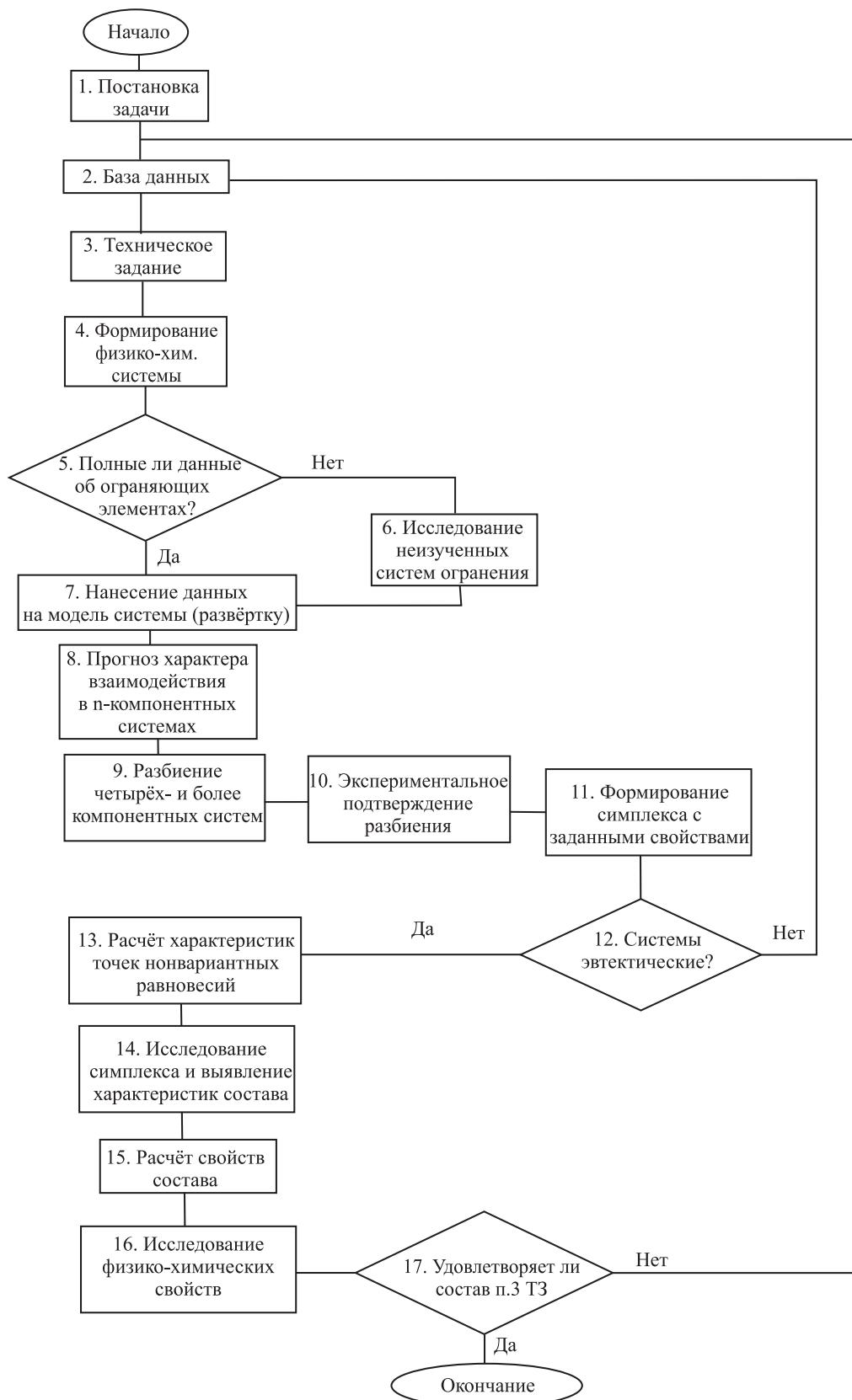


Рис. 1. Алгоритм поиска сплава (состава) с заданными свойствами

эвтектик или непрерывных рядов твёрдых растворов (н. р. т. р.) в зависимости от образования эвтектик или н. р. т. р. в  $(n-1)$ -компонентных системах ограничения [9].

**9. Разбиение четырёх- и более компонентных систем на симплексы и построение древа фаз.** Имея полные данные по двух-, трёх- и трёхкомпонентным взаимным системам, нанесённые на комплексный чертёж-развёртку, проводим разбиение остова составов на стабильные ячейки (симплексы) геометрически [10] и (или) с использованием матриц смежности и теории графов [11–15]. В результате разбиения получаем секущие и стабильные элементы  $n$ -компонентной системы, на основании которых проводим построение древа фаз.

**10. Экспериментальное подтверждение древа фаз.** Подтверждение правильности проведённого разбиения и выявленного на его основе древа фаз проводят методами рентгенофазового (РФА) и (или) дифференциального термического (ДТА) анализов.

**11. Формирование симплекса с заданными свойствами.** Формирование симплекса, содержащего состав (сплав) с заданными свойствами, проводится по иерархическому принципу. Выбирается компонент, имеющий максимально приближенные параметры свойств (температура плавления, вязкость, электропроводность) к значениям, указанных в техническом задании. Затем формируем двойную систему с нужным значением параметров и включающую выбранный компонент. Далее приписываем следующую вершину симплекса, соответственно в трёх-, четырёх- и более сочетаниях из древа фаз. В итоге получаем набор компонентов для экспериментального исследования.

**12. Проверка: системы эвтектические?** На этом этапе алгоритма проводится анализ элементов ограничения. Система эвтектическая — переходим к этапу 13, если нет — возврат к базе данных (п.2 алгоритма) и формированию систем ограничения на основе двойных и тройных эвтектических систем.

**13. Расчёт характеристик точек нонвариантных равновесий.** Расчёт характеристик точек нонвариантных равновесий проводится по методам, изложенным в работах [5–8]. Если нет необходимости в расчёте, то после этапа 12 можно сразу перейти к этапу 14.

**14. Исследование симплекса и выявление характеристик составов.** Выявление характеристик сплавов (составов), отвечающих точкам нонвариантных равновесий в симплексе, полученном на этапе 11, проводим с использованием проекционно-термографического метода [16].

**15. Расчёт свойств состава.** Проводится по методу аддитивности или с использованием зависимости, характеризующей «нивелирование» свойств с увеличением числа компонентов [17]. В случае, если нет необходимости в расчёте свойств, переходим к этапу 16.

**16. Исследование физико-химических свойств.** Обычно исследуют физико-химические свойства (энталпия плавления, электропроводность) самого низкоплавкого состава (области) симплекса.

**17.** Если состав удовлетворяет техническому заданию, то переходим к выводу информации, если нет, то возвращаемся к пункту 2 «база данных».

Рассмотрим реализацию предложенного алгоритма.

В качестве инструментального метода исследования применяли ДТА. Кривые нагревания и охлаждения снимали на установке ДТА, включающей в качестве регистрирующего прибора многочечный автоматический потенциометр КСП-4 [18, 19]. В качестве усилителя термо-э. д. с. дифференциальной термопары использован фотоусилитель Ф-116/1. Индифферентное вещество — свежепрокалённый оксид алюминия. Термоаналитические исследования проводили в стандартных платиновых микротиглях с использованием комбинированной Pt – Pt/Rh термопары. Холодные спай термопар термостатировались при 0°C в сосуде Дьюара с тающим льдом. Скорость нагревания и охлаждения образцов составляла 10–15 К/мин и регулировалась терморегулятором. Масса навески 0,3 г. Исходные соли были следующих квалификаций: LiF — «ч.д.а.», KBr — «ос.ч.», KF, LiBr, Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> — «х.ч.». Температуры плавления солей: LiF — 849°C, KBr — 734°C, KF — 859°C, LiBr — 550°C, Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> — 743°C, K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> — 734°C. Составы — эквивалентные доли, выраженные в процентах.

1. Выделить симплекс, а затем состав (сплав) с минимальной температурой плавления в системе из фторидов, бромидов, вольфраматов лития и калия. Возможные компоненты: LiF, LiBr, Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, KF, KBr, K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>.

2. Учитывая возможные сочетания указанных в п.1 компонентов, из базы данных выбрана информация по температурам плавления исходных солей — LiF, LiBr, Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, KF, KBr, K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> [20, 21], по температурам плавления и характеру сплавов, отвечающих точкам нонвариантных равновесий двухкомпонентных систем: LiF–KF [22,23], LiBr–KBr [24], Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>–K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> [25], LiF — Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> [22], LiBr — Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> [27], KF–KBr [28], KF — K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> [29], KBr–K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> [30], трёхкомпонентной системы KF–KBr–K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> [31], по характеру взаимодействия

и морфологии ликвидусов трёхкомпонентных взаимных систем  $\text{Li},\text{K}|\text{F},\text{Br}$  [26],  $\text{Li},\text{K}|\text{F},\text{WO}_4$  [33].

3. На основе анализа базы данных (п.2) выявлено, что минимальная температура плавления исходного компонента ( $\text{LiBr}$ ) составляет  $550^\circ\text{C}$ , минимальная температура фазового перехода эвтектического сплава (двойная система  $\text{LiBr}-\text{KBr}$ ) составляет  $(338^\circ\text{C})$ , минимальная температура (симплекс  $\text{LiF}-\text{LiBr}-\text{KBr}$  трёхкомпонентной взаимной системы  $\text{Li},\text{K}|\text{F},\text{Br}$ ) составляет  $321^\circ\text{C}$ . Поэтому необходимо выявить низкоплавкий состав с температурой плавления ниже  $321^\circ\text{C}$ .

4. Из анализа компонентов сформирован катион-анионный состав  $\text{Li},\text{K}|\text{F},\text{Br},\text{WO}_4$ .

5. Исходя из анализа информации, полученной в ходе реализации пункта 2 алгоритма, выявлено, что неизученными являются трёхкомпонентная система  $\text{LiF}-\text{LiBr}-\text{Li}_2\text{WO}_4$  и трёхкомпонентная взаимная система  $\text{Li},\text{K}|\text{Br},\text{WO}_4$ . Поэтому переходим к пункту 6 алгоритма.

6. *Трёхкомпонентная система  $\text{LiF}-\text{LiBr}-\text{Li}_2\text{WO}_4$ .* Проекция поверхности ликвидуса на треугольник составов представлена на рис. 2. Бинарные стороны  $\text{LiF}-\text{LiBr}$ ,  $\text{LiBr}-\text{Li}_2\text{WO}_4$  и  $\text{LiF}-\text{Li}_2\text{WO}_4$ , образующие систему, характеризуются эвтектическим типом плавления, поэтому можно предположить, что и тройная система будет эвтектического типа.

Для экспериментального исследования выбран полигермический разрез  $A[30\%(\text{LiF})_2 + + 70\%\text{Li}_2\text{WO}_4]-B[30\%(\text{LiF})_2 + 70\%(\text{LiBr})_2]$ , параллельный вершине одного из компонентов ( $\text{LiF}$ ).  $T$ - $x$ -диаграмма разреза  $A-B$  представлена на рис. 3. Первоначально из расплава кристаллизуется фторид лития, этому процессу соответствует кривая ликвидуса. Линии вторичной кристаллизации  $\text{LiF} + \beta\text{-Li}_2\text{WO}_4$  и  $\text{LiF} + \text{LiBr}$  пересекаются с эвтектической прямой, в точке  $\bar{E}_8$ , при температуре  $456^\circ\text{C}$ , которая является центральной проекцией на тройную эвтектику из полюса кристаллизации фторида лития. Исследованием полигермического разреза  $\text{LiF} \rightarrow \bar{E}_8 \rightarrow E_8456$  найдены характеристики сплава, отвечающего составу тройной эвтектики:  $E_8456^\circ\text{C}$  и  $21\%(\text{LiF})_2 + 71\%(\text{LiBr})_2 + 8\%\text{Li}_2\text{WO}_4$ .

Приведённый экспериментальный материал показывает, что ликвидус представлен тремя полями кристаллизации: фторида, бромида и вольфрамата лития, сходящихся в тройной эвтектике. Поле фторида лития доминирует и занимает большую часть площади треугольника. Тройная эвтектика прижата к бинарной стороне  $\text{LiF}-\text{LiBr}$  с содержанием третьего компонента ( $\text{Li}_2\text{WO}_4$ ) 8%. Понижение температуры фазового перехода эвтектического сплава по сравнению с низкоплавкой двойной эвтектикой  $e_5467$  незначительное и составляет  $11^\circ\text{C}$ .

*Трёхкомпонентная взаимная система  $\text{Li},\text{K}|\text{Br},\text{WO}_4$ .* Проекция поверхности ликвидуса на квадрат составов представлена на рис. 4. Двойные системы  $\text{KBr}-\text{LiBr}$ ,  $\text{LiBr}-\text{Li}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{KBr}-\text{K}_2\text{WO}_4$ , ограничивающие квадрат составов, имеют эвтектический тип плавления. Система  $\text{Li}_2\text{WO}_4-\text{K}_2\text{WO}_4$  характеризуется образованием конгруэнтного соединения  $D_1$  ( $\text{Li}_2\text{WO}_4 \cdot \text{K}_2\text{WO}_4$ ), что сказывается и на разбиении остова составов взаимной системы и на морфологии её ликвидуса.

С целью проведения триангуляции системы экспериментально изучены диагональные сечения  $\text{KBr}-\text{Li}_2\text{WO}_4$  и  $\text{KBr}-D_1$ ,  $T$ - $x$ -диаграммы которых представлены на рис. 5.

В результате экспериментального исследования найдены составы и температуры квазибинарных эвтектик, которые составляют для системы  $\text{KBr}-\text{Li}_2\text{WO}_4$  23,5% бромида калия и  $587^\circ\text{C}$ ; а для  $\text{KBr}-D_1$ : 16% бромида калия и  $575^\circ\text{C}$ . Данные сечения являются эвтектическими, а значит триангулирующими. Квадрат составов разбивается на три фазовых треугольника:  $\text{KBr}-\text{LiBr}-\text{Li}_2\text{WO}_4$ ;  $\text{KBr}-\text{Li}_2\text{WO}_4-D_1$  и  $\text{KBr}-\text{K}_2\text{WO}_4-D_1$ .

Для построения ликвидуса системы, экспериментально изучены  $T$ - $x$ -диаграммы полигермических сечений (рис. 6)  $A$  [ $50\%(\text{KBr})_2 + + 50\%\text{K}_2\text{WO}_4$ ] —  $B$  [ $50\%(\text{KBr})_2 + 50\%D_1$ ],  $N$  [ $35\%(\text{KBr})_2 + + 65\%D_1$ ] —  $M$  [ $35\%(\text{KBr})_2 + + 65\%\text{Li}_2\text{WO}_4$ ] и  $L$  [ $50\%(\text{KBr})_2 + 50\%(\text{LiBr})_2$ ] —  $K$  [ $50\%(\text{KBr})_2 + 50\%\text{Li}_2\text{WO}_4$ ], расположенные в симплексах:  $\text{K}_2\text{WO}_4-(\text{KBr})_2-D_1$ ;  $\text{Li}_2\text{WO}_4-(\text{KBr})_2-D_1$ ;  $\text{Li}_2\text{WO}_4-(\text{KBr})_2-(\text{LiBr})_2$ .

Все три разреза выбраны в поле одного компонента, поэтому линиям ликвидуса отвечают криевые начала кристаллизации бромида калия. Линии вторичной кристаллизации  $\text{KBr} + \text{K}_2\text{WO}_4$  и  $\text{KBr} + + D_1$ ;  $\text{KBr} + \beta\text{-Li}_2\text{WO}_4$  и  $\text{KBr} + D_1$ ;  $\text{KBr} + \text{LiBr}$  и  $\text{KBr} + \beta\text{-Li}_2\text{WO}_4$  пересекаются с соответствующими эвтектическими прямыми в точках  $\bar{E}_{11}$ ,  $\bar{E}_{10}$ ,  $\bar{E}_9$ , которые являются центральными проекциями на тройные эвтектики  $E_{11531}$ ,  $E_{10526}$ ,  $E_{9328}$  из полюса кристаллизации бромида калия. Исследованием полигермических разрезов  $\text{KBr} \rightarrow \bar{E}_{11} \rightarrow E_{11531}$ ,  $\text{KBr} \rightarrow \bar{E}_{10} \rightarrow E_{10526}$ ,  $\text{KBr} \rightarrow \bar{E}_9 \rightarrow E_{9328}$  найдены характеристики (состав,  $T_{\text{пл}}$ ) сплавов, отвечающих тройным эвтектикам (табл. 1).

Таблица 1

Характеристики точек нонвариантных равновесий

Эвтектика	Температура плавления, $^\circ\text{C}$	Состав, экв.%			
		$(\text{LiBr})_2$	$\text{Li}_2\text{WO}_4$	$(\text{KBr})_2$	$\text{K}_2\text{WO}_4$
$E_9$	328	58.5	6.5	35.0	—
$E_{10}$	526	—	64.5	12.5	23.0
$E_{11}$	531	—	21.0	20.0	59.0

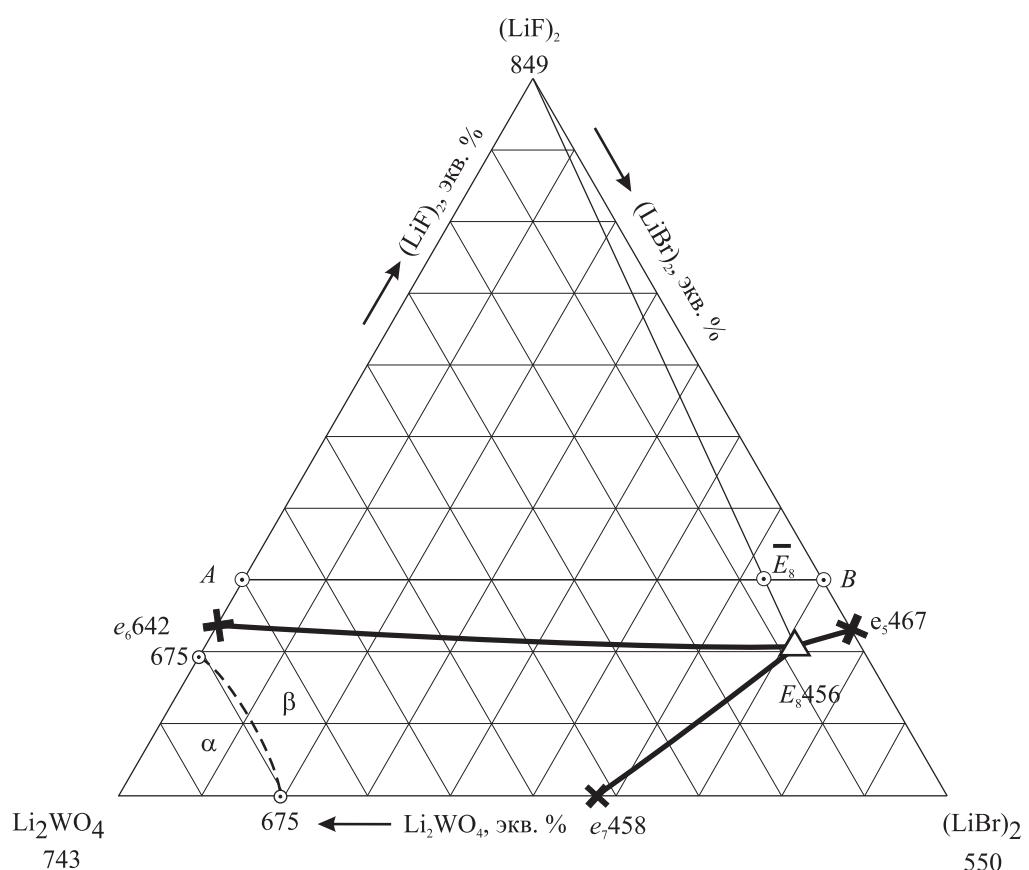


Рис. 2. Проекция морфологии ликвидуса на треугольник составов системы LiF-LiBr-Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>

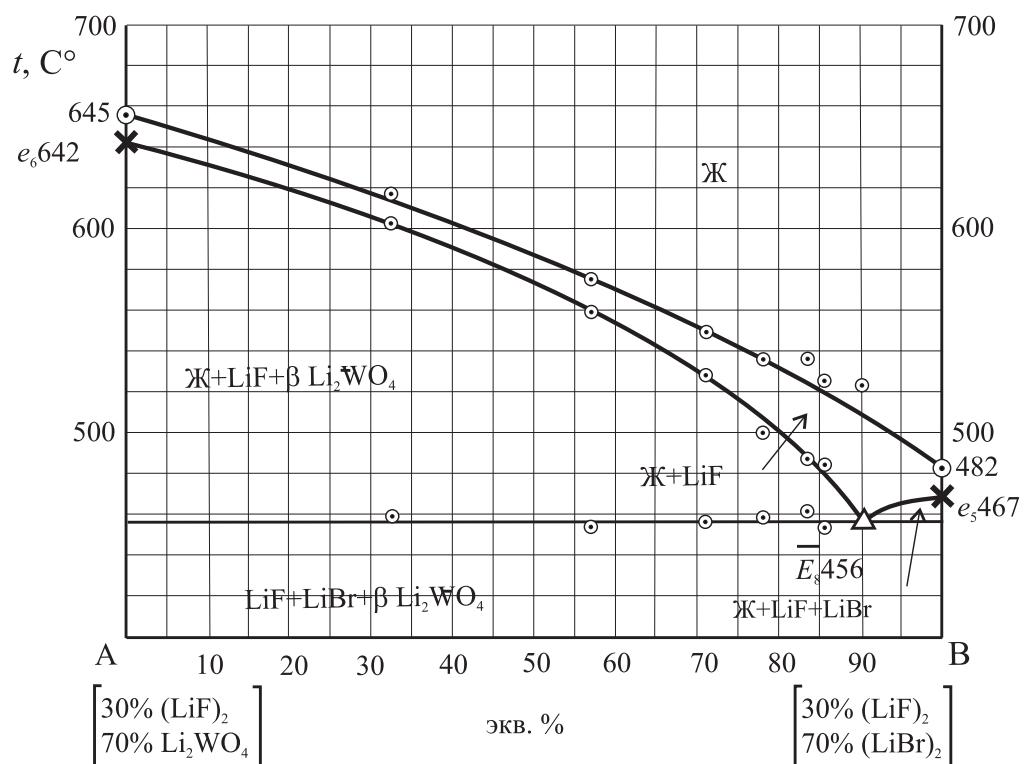


Рис. 3. Т-х-диаграмма политеrmического разреза A-B трёхкомпонентной системы LiF-LiBr-Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>

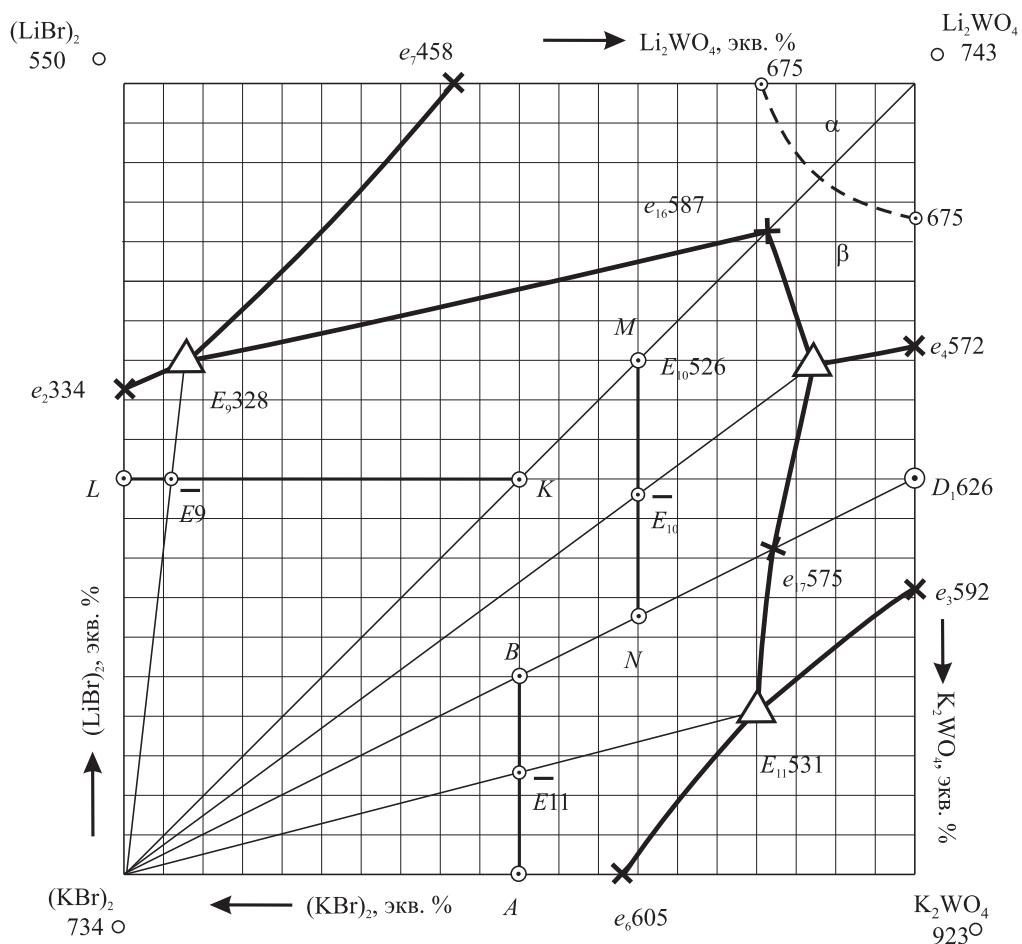


Рис. 4. Квадрат составов системы  $\text{Li}, \text{KBr}, \text{WO}_4$

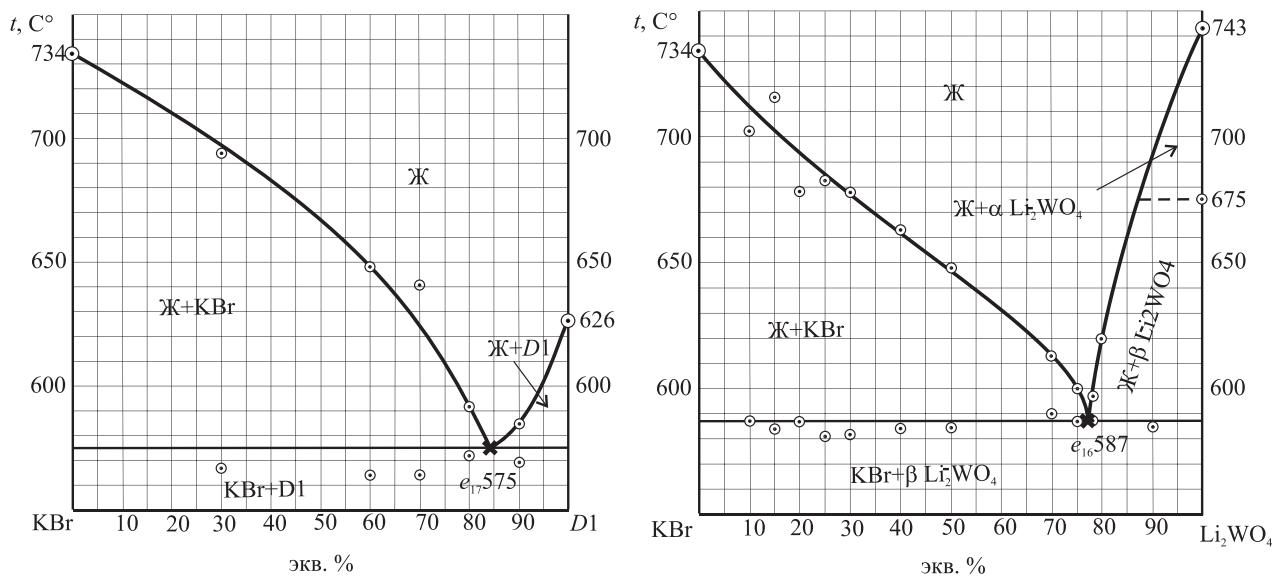


Рис. 5.  $T-x$ -диаграммы сечений  $\text{KBr}-\text{D}_1$  и  $\text{KBr}-\text{Li}_2\text{WO}_4$

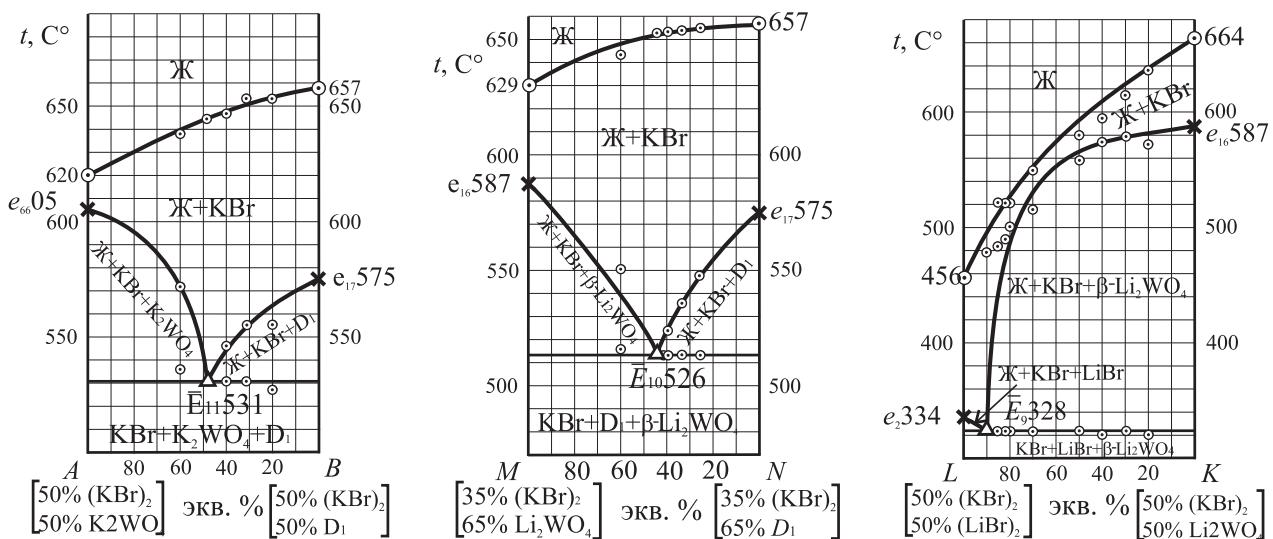


Рис. 6.  $T$ - $x$ -диаграммы политермических сечений  $A-B$ ,  $M-N$  и  $L-K$

Таким образом, по морфологии ликвидуса система относится к необратимо-взаимным. Проекция ликвидуса представлена пятью полями кристаллизации — четыре поля кристаллизации исходных компонентов и поле соединения, которые сходятся в трёх  $E_{11}$ ,  $E_{10}$ ,  $E_9$  эвтектиках. Наибольшую площадь занимает поле кристаллизации бромида калия, хотя наиболее тугоплавким является вольфрамат калия.

7. Наличие полной информации по морфологии ликвидусов, характеристикам сплавов, отвечающих точкам нонвариантных равновесий элементов ограничения изучаемой системы, позволяет нанести данные на комплексный чертёж-развертку (рис. 7).

8. Анализируя развертку, приведённую на рис. 7, заключаем, что все системы ограничения являются эвтектическими, а, следовательно, и в четырёхкомпонентной взаимной системе  $\text{Li},\text{K}||\text{F},\text{Br},\text{WO}_4$  также будут симплексы с наличием эвтектик.

9. После построения развертки проводим разбиение исследуемой системы на симплексы.

Разбиение четырёхкомпонентной взаимной системы проведено путём составления матрицы смежности и решения логического выражения. На рис. 8 представлены остатки и развертка призмы составов системы  $\text{Li},\text{K}||\text{F},\text{Br},\text{WO}_4$ .

Матрица смежности четырёхкомпонентной взаимной системы  $\text{Li},\text{K}||\text{F},\text{Br},\text{WO}_4$  представлена в табл. 2.

Таблица 2

Матрица смежности системы  $\text{Li},\text{K}||\text{F},\text{Br},\text{WO}_4$

Вещество	Индекс	$\text{LiF}$ $X_1$	$\text{LiBr}$ $X_2$	$\text{Li}_2\text{WO}_4$ $X_3$	$\text{KF}$ $X_4$	$\text{KBr}$ $X_5$	$\text{K}_2\text{WO}_4$ $X_6$	$D_1$ $X_7$	$D_2$ $X_8$
$\text{LiF}$	$X_1$	1	1	1	1	1	1	1	1
$\text{LiBr}$	$X_2$		1	1	0	1	0	0	0
$\text{Li}_2\text{WO}_4$	$X_3$			1	0	1	0	1	0
$\text{KF}$	$X_4$				1	1	0	0	1
$\text{KBr}$	$X_5$					1	1	1	1
$\text{K}_2\text{WO}_4$	$X_6$						1	1	1
$D_1$	$X_7$							1	0
$D_2$	$X_8$								1

На основании данных таблицы составлено логическое выражение, представляющее собой произведение сумм индексов несмежных вершин:

$$(X_2 + X_4 X_6 X_7 X_8) (X_3 + X_4 X_6 X_8) (X_4 + X_6 X_7) (X_7 + X_8). \quad (1)$$

После всех преобразований с учётом закона поглощения получен из (1) набор однородных несвязных графов  $A_1$  (3):

$$\{1. X_4 X_6 X_7 X_8; 2. X_2 X_4 X_6 X_8; 3. X_2 X_3 X_4 X_8; 4. X_2 X_3 X_4 X_7; 5. X_2 X_3 X_6 X_7\}$$

Путём выписывания недостающих вершин для несвязных графов получим набор стабильных ячеек и отвечающие им соли:

$$\begin{aligned} X_1 X_2 X_3 X_5 &= \text{LiF}-\text{LiBr}-\text{Li}_2\text{WO}_4-\text{KBr}, \\ X_1 X_3 X_5 X_7 &= \text{LiF}-\text{Li}_2\text{WO}_4-\text{KBr}-D_1, \\ X_1 X_5 X_6 X_7 &= \text{LiF}-\text{KBr}-\text{K}_2\text{WO}_4-D_1, \\ X_1 X_5 X_6 X_8 &= \text{LiF}-\text{KBr}-\text{K}_2\text{WO}_4-D_2, \\ X_1 X_4 X_5 X_8 &= \text{LiF}-\text{KF}-\text{KBr}-D_2. \end{aligned}$$

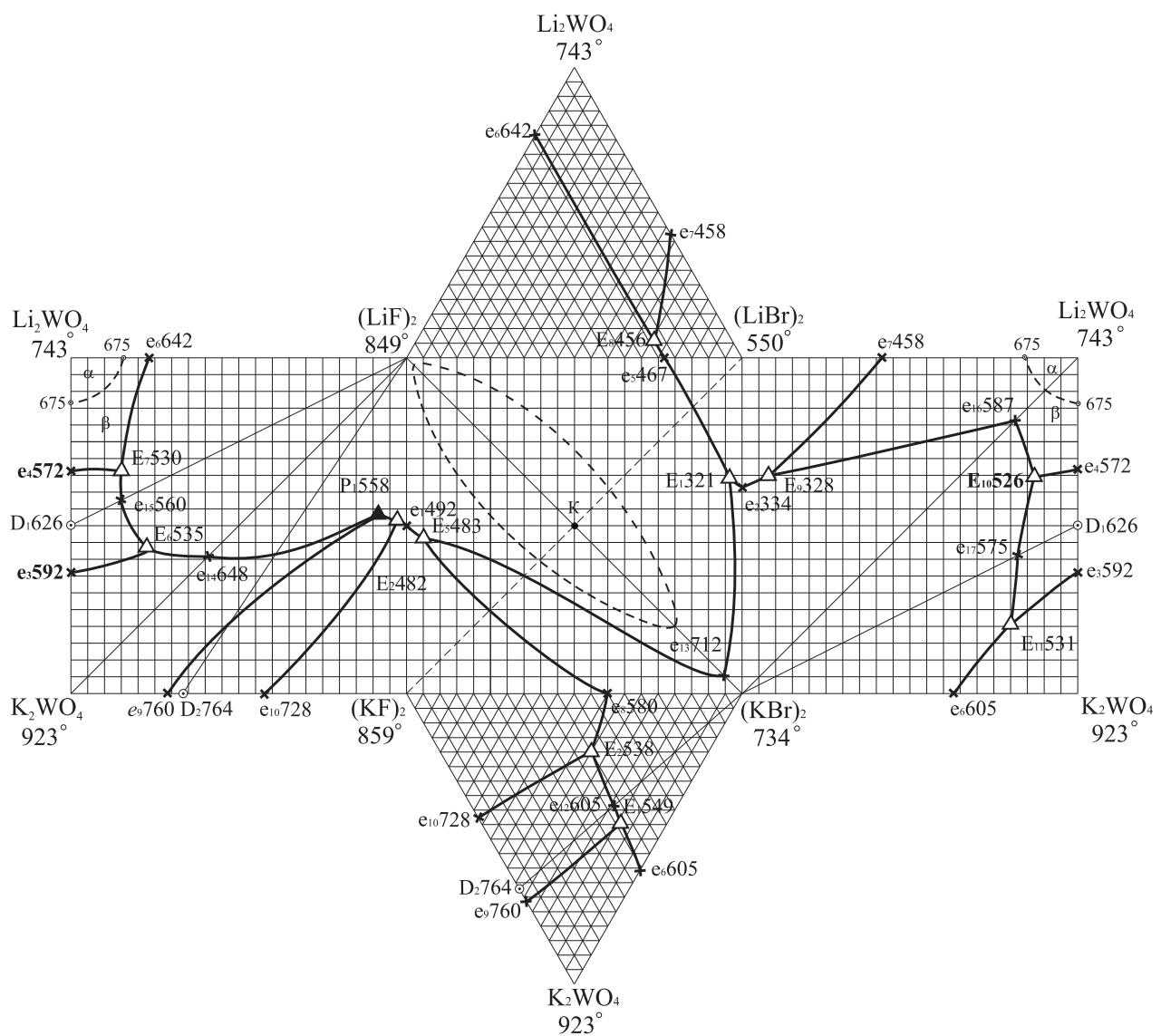


Рис. 7. Комплексный чертёж-развёртка системы Li, K||F, Br, WO<sub>4</sub>

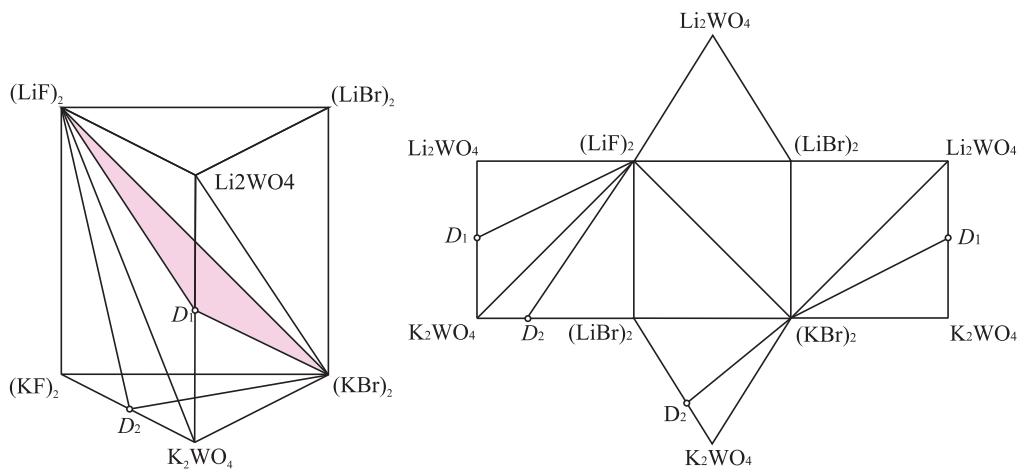
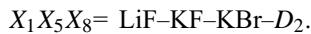
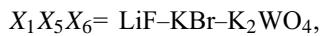
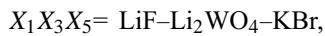


Рис. 8. Остов составов и развертка граневых элементов системы  $\text{Li}_x\text{K}\|\text{F}_x\text{Br}_y\text{WO}_4$

Общие элементы каждой пары смежных симплексов образуют стабильные секущие элементы (стабильные треугольники):



Исходя из проведённого разбиения построено древо фаз (рис. 9), имеющее линейное строение и состоящее из четырех стабильных треугольников -  $\text{LiF-Li}_2\text{WO}_4\text{-KBr}$ ,  $\text{LiF-KBr-}D_1$ ,  $\text{LiF-KBr-K}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{LiF-KBr-}D_2$  и пяти стабильных тетраэдров:  $\text{LiF-LiBr-Li}_2\text{WO}_4\text{-KBr}$ ,  $\text{LiF-Li}_2\text{WO}_4\text{-KBr-}D_1$ ,  $\text{LiF-KBr-K}_2\text{WO}_4\text{-}D_1$ ,  $\text{LiF-KBr-K}_2\text{WO}_4\text{-}D_2$ ,  $\text{LiF-KBr-}D_2\text{-KF}$ .

10. Подтверждение разбиения (древа фаз) проведено экспериментальными исследованиями методом дифференциального термического анализа секущего треугольника  $\text{LiF-Li}_2\text{WO}_4\text{-KBr}$  и стабильного тетраэдра  $\text{LiF-Li}_2\text{WO}_4\text{-KBr-LiBr}$ . Диаграммы плавкости и полигермические сечения приведены далее.

11. Исходя из задачи, поставленной в техническом задании: выявить состав с температурой фазового перехода ниже  $321^\circ\text{C}$ , формируем симплекс с заданными свойствами: бромид лития (соль с минимальной температурой плавления  $550^\circ\text{C}$ ); в двойном сочетании минимальную температуру фазового перехода имеет система бромид лития–бромид калия –  $334^\circ\text{C}$ . Увеличивая мерность системы, добавляя третий компонент (исходя из разбиения элементов ограничения системы  $\text{Li,K}|\text{Br,WO}_4$ ), находим, что минимальная температура плавления отвечает составу тройной эвтектики в симплексе  $\text{LiF-LiBr-KBr}$  ( $321^\circ\text{C}$ ) трёхкомпонентной взаимной системы  $\text{Li,K}|\text{F,Br}$ . Используя древо фаз (рис. 9), находим, что система  $\text{LiF-LiBr-KBr}$  входит лишь в один стабильный тетраэдр  $\text{LiF-Li}_2\text{WO}_4\text{-KBr-LiBr}$ , поэтому поиск состава с температурой плавления менее  $321^\circ\text{C}$  нужно осуществлять в указанном симплексе.

12. Анализируя элементы ограничения, заключаем, что симплекс  $\text{LiF-Li}_2\text{WO}_4\text{-KBr-LiBr}$  включает четверную эвтектику. Поэтому переходим к этапу 13.

13. Необходимости в расчёте нет, поэтому переходим к этапу 14.

14. На этом этапе проводим экспериментальное исследование симплекса, выявленного в ходе реализации п. 11 –  $\text{LiF-Li}_2\text{WO}_4\text{-KBr-LiBr}$ , с целью выявления характеристик искомого состава.

Так как секущий треугольник  $\text{LiF-Li}_2\text{WO}_4\text{-KBr}$  является граневым элементом исследуемого

тетраэдра, то в первую очередь проводим его экспериментальное изучение.

*Стабильный треугольник  $\text{LiF-Li}_2\text{WO}_4\text{-KBr}$ .*

Ограничивающими элементами сечения  $\text{LiF-Li}_2\text{WO}_4\text{-KBr}$  являются две стабильные диагонали (квазидвойные системы  $\text{LiF-KBr}$  и  $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{-KBr}$ ) трёхкомпонентных взаимных систем  $\text{Li,K}|\text{F,Br}$ ,  $\text{Li,K}|\text{Br,WO}_4$  и двойная система  $\text{LiFtLi}_2\text{WO}_4$ . Системы  $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{-KBr}$  и  $\text{LiFtLi}_2\text{WO}_4$  характеризуются эвтектическим типом плавления. Стабильная диагональ  $\text{LiF-KBr}$  представляет собой систему с моновариантным монотектическим равновесием и ограниченной растворимостью компонентов в жидкой фазе. Проекция фазового комплекса квазитройной системы  $\text{LiF-Li}_2\text{WO}_4\text{-KBr}$  на треугольник составов приведена на рис. 10.

С целью установления характера взаимодействия компонентов и нахождения сплавов, отвечающих точкам нонвариантных равновесий, а также ограничения области расслоения внутри стабильного треугольника для экспериментального исследования выбрано полигермическое сечение  $A[50\%(\text{LiF})_2 + 50\%\text{Li}_2\text{WO}_4] - B[50\%(\text{LiF})_2 + + 50\%(\text{KBr})_2]$ , параллельное квазибинарной стороне  $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{-KBr}$  и лежащее в поле кристаллизации фторида лития.

*T-x*-диаграмма сечения А–В приведена на рис. 11. Область расслоения простирается до точки  $k$   $811^\circ\text{C}$   $[50\%(\text{LiF})_2 + 11\%\text{Li}_2\text{WO}_4 + 39\%(\text{KBr})_2]$ , которая является пересечением исследуемого сечения с бинодальной поверхностью ограниченной растворимости компонентов в жидкоком состоянии (собственно поверхности расслоения), изображённой на плоскости концентрационного треугольника соответственно областью  $nmk$  (на рис. 10 пунктиром). Кристаллизация сплавов, расположенных в этой области, отличается от аналогичных диаграмм состояния без расслоения. Состав, лежащий в пределах области  $nmk$ , кристаллизуется по следующему пути: при достижении фигуративной точки бинодальной кривой начала расслоения происходит распад (т. е. расслоение) жидкости на две  $\mathbb{J}_1 + \mathbb{J}_2$ . Дальнейшее отнятие теплоты приводит к тому, что фигуративная точка достигнет температуры начала монотектической реакции, при которой начинается процесс выделения кристаллов фторида лития по реакции  $\mathbb{J}_1 \rightleftharpoons \mathbb{J}_2 + \text{LiF}$ . Как только  $\mathbb{J}_1$  исчерпывается, происходит дальнейшее выделение фторида лития, но уже из жидкости  $\mathbb{J}_1$  ( $\mathbb{J}_2 \rightleftharpoons \text{LiF}$ ). При дальнейшем охлаждении кристаллизация идёт по пути, аналогичному пути простой тройной системы без расслоения.

Линии вторичной кристаллизации ( $\text{LiF} + \beta\text{-Li}_2\text{WO}_4$  и  $\text{LiF} + \text{KBr}$ ) пересекаются с эвтектической прямой в точке  $\bar{E}_{12}$ , являющейся центральной

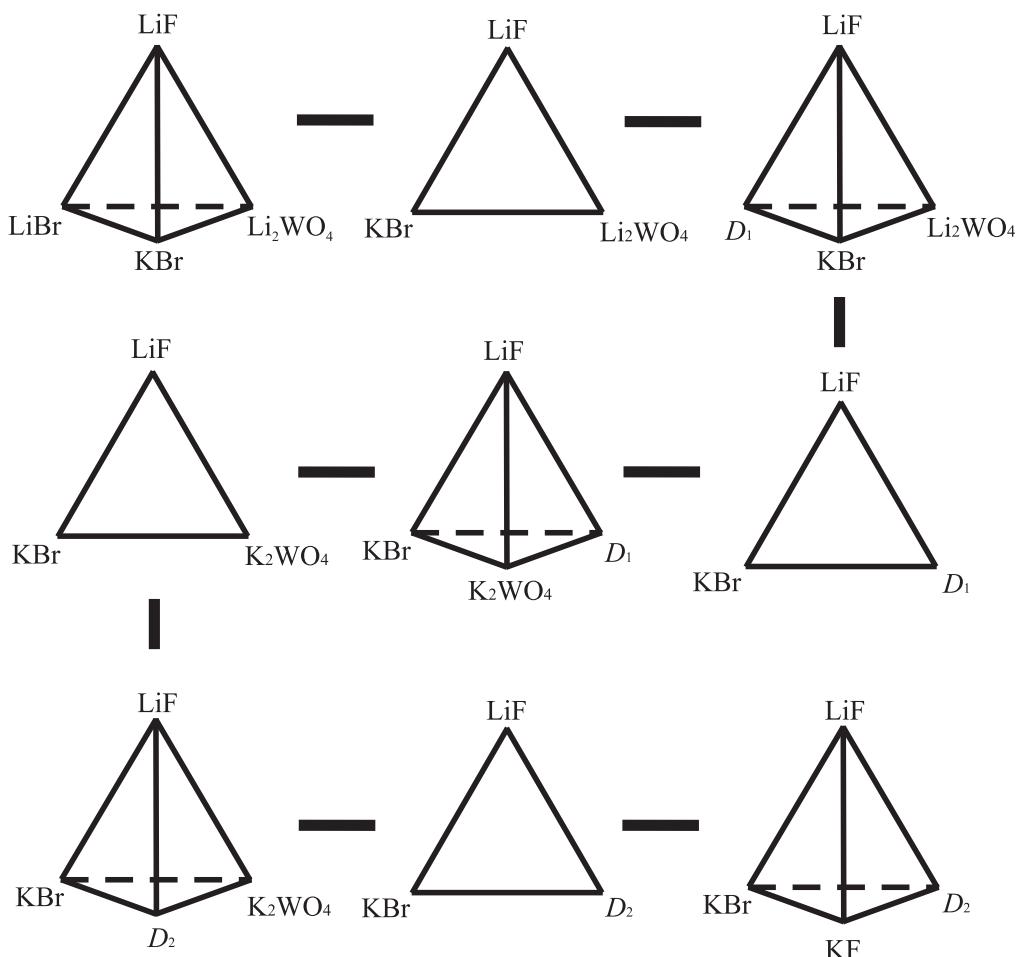


Рис. 9. Древо фаз четырехкомпонентной взаимной системы Li, KF, Br, WO4

проекцией направления на квазитройную эвтектику из полюса фторида лития.

Исследованием политеrmического разреза  $\text{LiF} \rightarrow \bar{E}_{12} \rightarrow E_{12}$  найдены состав и температура сплава, отвечающего квазитройной эвтектической точке  $E_{12}$ : 592°C и 17%  $(\text{LiF})_2$ , 65%  $\text{Li}_2\text{WO}_4$ , 18%  $(\text{KBr})_2$ .

Характеристики моно- и нонвариантных равновесий приведены в табл. 3.

Таблица 3

Характеристики фазовых равновесий в системе  $\text{LiF}-\text{Li}_2\text{WO}_4-\text{KBr}$

Элемент диаграммы	Характер равновесия	Фазовые равновесия
$E_{12}$	Нонвариантное	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{LiF} + \beta-\text{Li}_2\text{WO}_4 + \text{KBr}$
$e_6E_{12}$	Моновариантное	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{LiF} + \beta-\text{Li}_2\text{WO}_4$
$e_{13}E_{12}$	То же	$\text{Ж} \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{KBr}$
$e_{16}E_{12}$	То же	$\text{Ж} \rightleftharpoons \beta-\text{Li}_2\text{WO}_4 + \text{KBr}$

Таким образом, треугольное сечение  $\text{LiF}-\text{Li}_2\text{WO}_4-\text{KBr}$  относится к тройным эвтектическим

системам с расслоением. Ликвидус квазитройной системы представлен пересечением трёх полей кристаллизации исходных компонентов: фторида лития, вольфрамата лития и бромида калия, сходящихся в одной нонвариантной точке  $E_{12}$  592°C. Преобладающую площадь треугольника занимает поле кристаллизации фторида лития. Область расслоения лежит в поле кристаллизации фторида лития, простираясь от квазибинарной стороны  $\text{LiF}-\text{KBr}$  внутрь стабильного треугольника и не пересекает смежных полей кристаллизации компонентов.

*Стабильный тетраэдр  $\text{LiF}-\text{LiBr}-\text{Li}_2\text{WO}_4-\text{KBr}$ .* Стабильное сечение  $\text{LiF}-\text{LiBr}-\text{Li}_2\text{WO}_4-\text{KBr}$  представляет собой тетраэдр, элементами ограничения которого являются следующие системы: секущий треугольник  $\text{LiF}-\text{Li}_2\text{WO}_4-\text{KBr}$ , симплекс  $\text{LiBr}-\text{Li}_2\text{WO}_4-\text{KBr}$ , тройная система с общим катионом  $\text{LiF}-\text{LiBr}-\text{Li}_2\text{WO}_4$ , стабильный треугольник  $\text{LiF}-\text{LiBr}-\text{KBr}$  взаимной системы  $\text{Li}, \text{K}|\text{F}, \text{Br}$ .

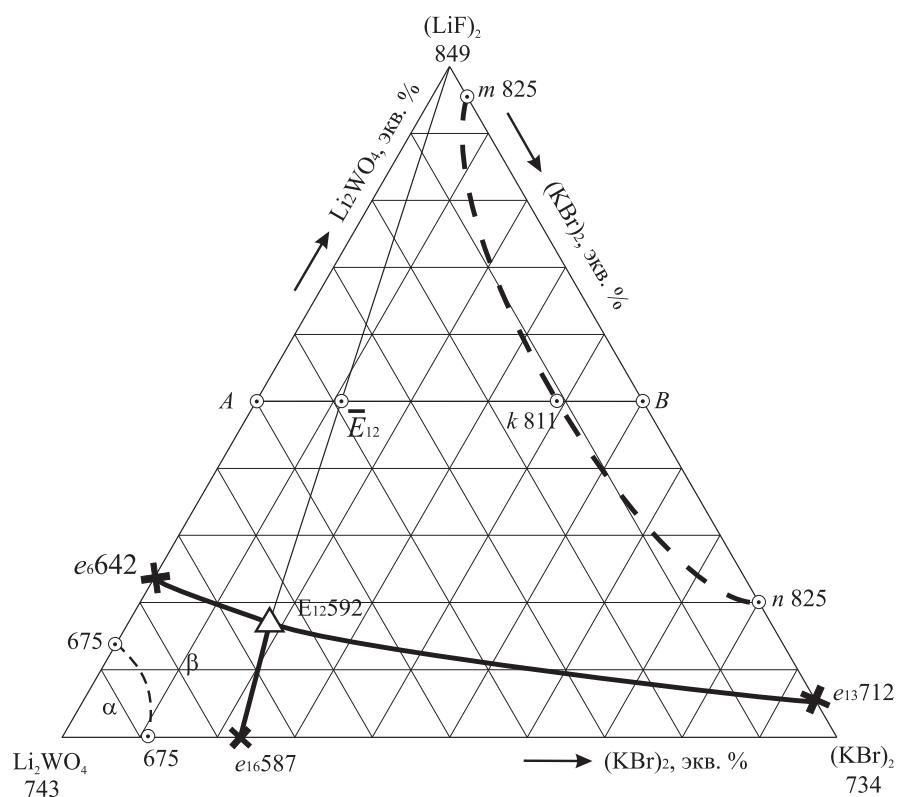


Рис. 10. Проекция морфологии ликвидуса на треугольник составов системы  $\text{LiF}-\text{Li}_2\text{WO}_4-\text{KBr}$

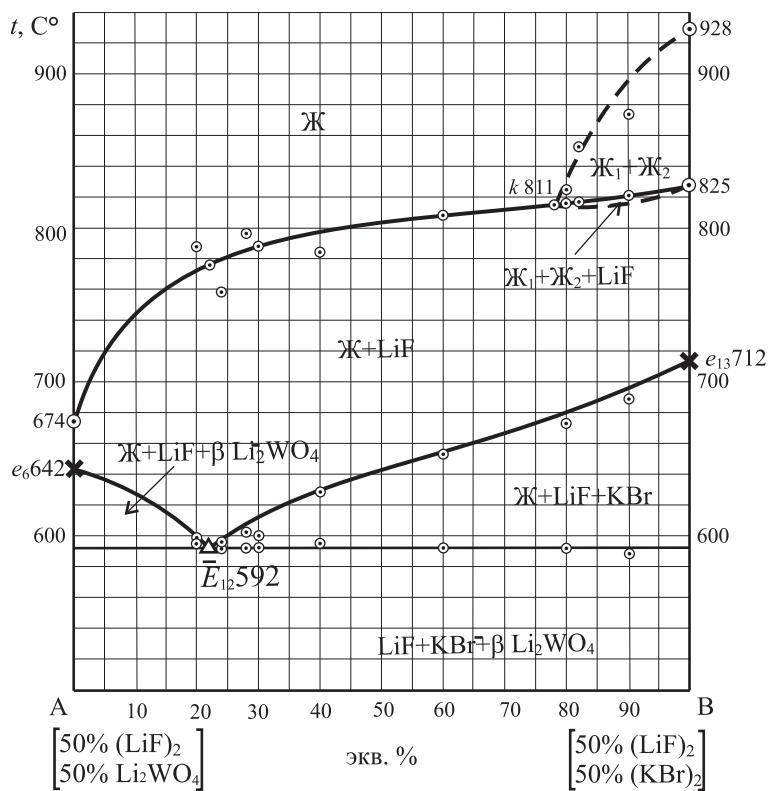


Рис. 11.  $T$ - $x$ -диаграмма полигермического сечения  $A-B$  системы  $\text{LiF}-\text{Li}_2\text{WO}_4-\text{KBr}$

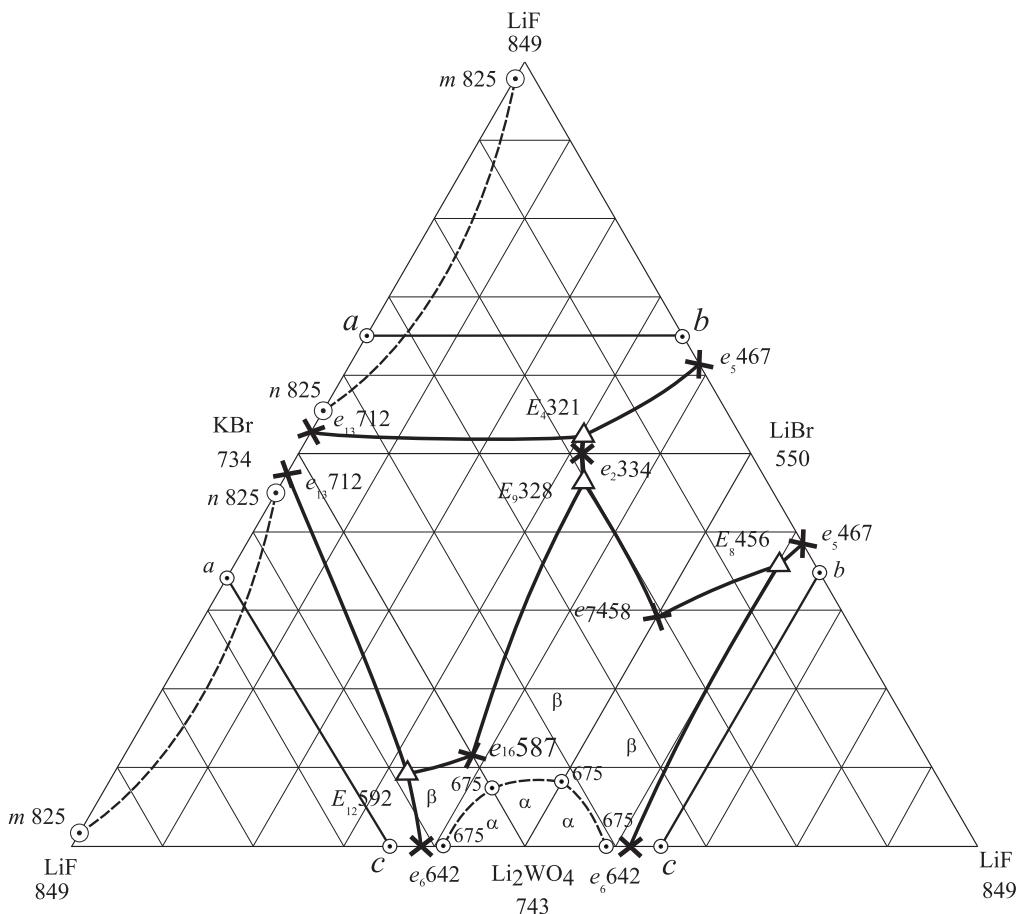


Рис. 12. Развёртка стабильного тетраэдра LiF–LiBr–Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>–KBr четырёхкомпонентной взаимной системы Li, K||F, Br, WO<sub>4</sub>

На рис. 12 приведена развёртка стабильного тетраэдра LiF–LiBr–Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>–KBr четырёхкомпонентной взаимной системы Li, K||F, Br, WO<sub>4</sub>.

Как видно из рис. 12, все бинарные системы являются эвтектическими. Система LiF–KBr характеризуется ограниченной растворимостью компонентов в жидком состоянии. Все квазитройные системы характеризуются эвтектическим типом плавления. Стабильные треугольники LiF–LiBr–KBr и LiF–Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>–KBr характеризуются наличием области расслоения, распространяющейся от квазибинарной стороны LiF–KBr внутрь систем.

Для нахождения и определения характеристик точек нонвариантных равновесий, а также для установления характера взаимодействия компонентов внутри стабильного тетраэдра в объеме фторида лития для экспериментального изучения выбрано двухмерное политермическое сечение  $abc$  [ $a = 30\%(\text{LiF})_2 + 70\%(\text{KBr})_2$ ],  $b = [30\%(\text{LiF})_2 + 70\%(\text{LiBr})_2]$ ,  $c = [30\%(\text{LiF})_2 + 70\% \text{Li}_2\text{WO}_4]$  (рис. 13). Точки  $\bar{E}^{\square} 321$ ,  $\bar{E}^{\square} 456$ ,  $\bar{E}^{\square} 12592$  являются проекциями соответствующих эвтектик, нанесённых из вершины фторида лития на стороны сечения  $abc$ .

В двумерном политермическом сечении  $abc$  выбран для экспериментального изучения одномерный политермический разрез  $L-Q$ :  $L = [30\%(\text{LiF})_2 + 42\%(\text{LiBr})_2 + 28\%(\text{KBr})_2]$ ;  $Q = [50\%(\text{LiF})_2 + 42\% \text{Li}_2\text{WO}_4 + 28\%(\text{KBr})_2]$ .

$T-x$ -диаграмма политермического сечения  $L-Q$  представлена на рис. 14. Так как политермическое сечение находится в объёме кристаллизации одного компонента, проекция ликвидуса на плоскость разреза  $L-Q$  представлена кривой кристаллизации фторида лития. Линия вторичной кристаллизации ( $\text{LiF} + \text{KBr}$ ) также не имеет пересечений. Пересечение ветвей третичной кристаллизации определило положение проекции  $\bar{E}^{\square}$  четверной эвтектической точки на сечение  $L-Q$ . Изучением политермического разреза  $a \rightarrow \bar{E}^{\square} 320$ , проходящего из вершины  $a$  через точку  $\bar{E}^{\square} 320$ , найдена точка  $\bar{E}^{\square} 320$ , которая является проекцией четверной эвтектики на двухмерное сечение  $abc$  (рис. 13). Таким образом, найдено соотношение вольфрамата лития, бромидов лития и калия в четверной эвтектике  $\bar{E}^{\square} 320$ .

Ограничение области расслоения внутри исследуемого тетраэдра проводили визуальным ме-

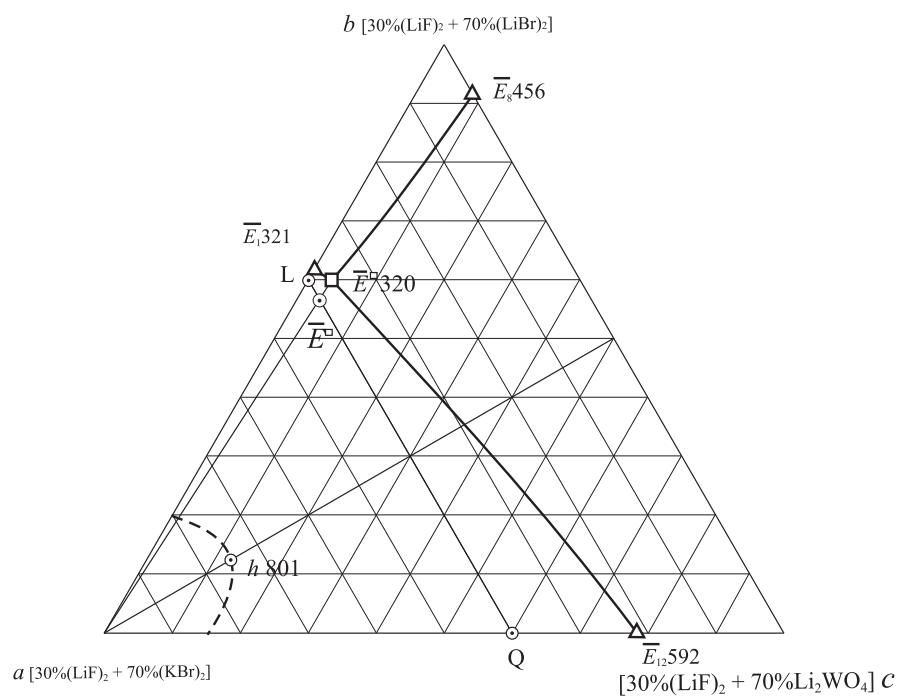


Рис. 13. Политермическое сечение *abc* тетраэдра LiF–LiBr–Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>–KBr

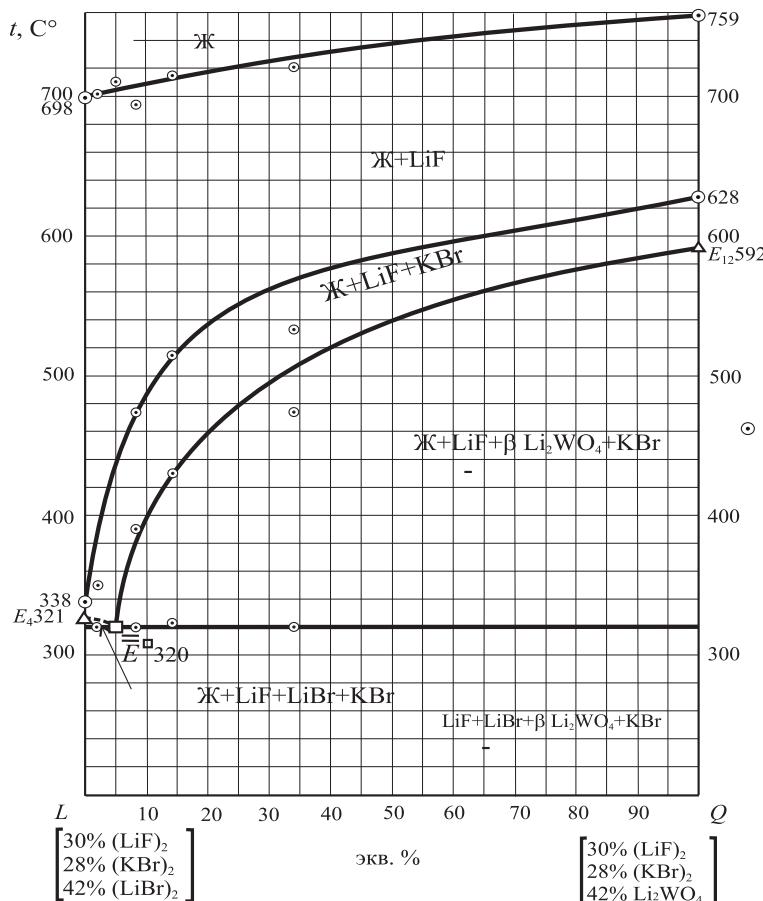
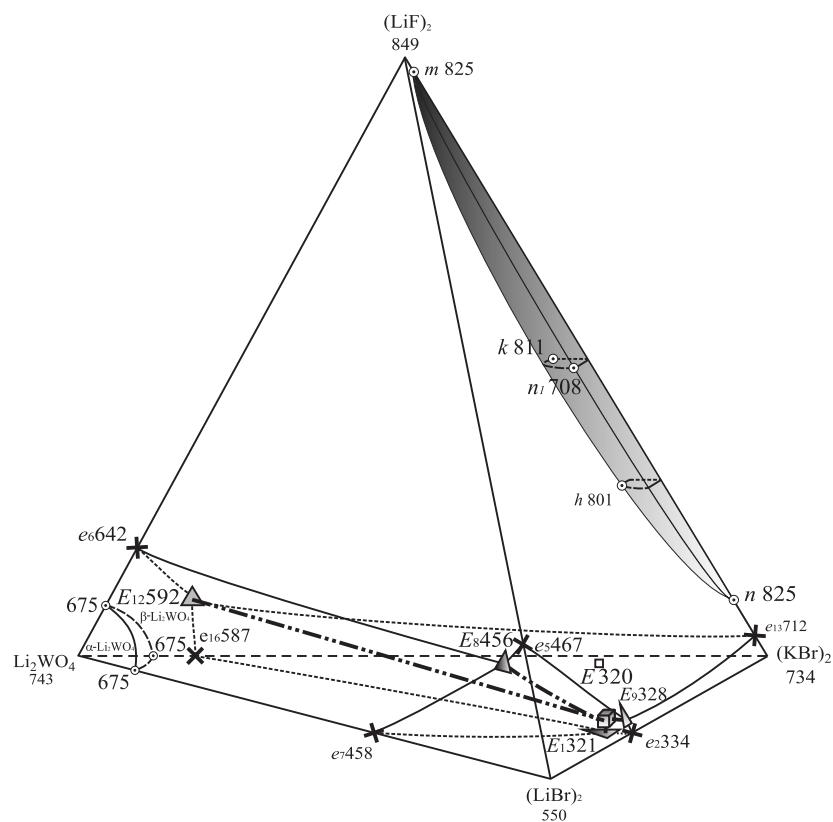


Рис. 14. Т-х-диаграмма политермического сечения *L-Q* стабильного тетраэдра LiF–LiBr–Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>–KBr

Рис. 15. Эскиз объёмов кристаллизации стабильного тетраэдра  $\text{LiF}-\text{LiBr}-\text{Li}_2\text{WO}_4-\text{KBr}$ 

тодом. Для этого в двухмерном полигермическом сечении  $abc$  [ $a = 30\% (\text{LiF})_2 + 70\% (\text{KBr})_2$ ,  $b = [30\% (\text{LiF})_2 + 70\% (\text{LiBr})_2]$ ,  $c = [30\% (\text{LiF})_2 + 70\% \text{Li}_2\text{WO}_4]$ , приведенном на рис. 13, выбран для экспериментального изучения одномерный полигермический разрез, исходящий из квазибинарной стороны  $\text{LiF}-\text{KBr}$  (характеризуется наличием области расслоения в жидким состоянии) на противоположную сторону. Из рис. 13 видно, что расслоение замыкается между двумя квазитройными системами, распространяясь внутрь тетраэдра.

Определение состава четырёхкомпонентной эвтектики сводилось к постепенному уменьшению концентрации фторида лития без изменения известных соотношений трех остальных компонентов по разрезу, выходящему из вершины фторида лития через точку  $\bar{E}^{\square}$ .

В результате исследования найден состав, отвечающий четверной эвтектике:  $\bar{E}^{\square} 320^{\circ}\text{C}$  и 2%  $(\text{LiF})_2 + 59,29\% (\text{LiBr})_2 + 2,94\% \text{Li}_2\text{WO}_4 + 35,77\% (\text{KBr})_2$ .

На рис. 15 представлен эскиз объёмов кристаллизации исследуемого тетраэдра  $\text{LiF}-\text{LiBr}-\text{Li}_2\text{WO}_4-\text{KBr}$  в проекции на плоскость. Объём фторида лития является наибольшим по величине, в котором и располагается объём расслоения.

В сплаве, отвечающем четверной эвтектике, суммарное содержание фторида и вольфрамата лития составляет менее 5%. Температура фазового перехода, отвечающая четверной эвтектике, практически совпадает с минимальной тройной с разницей в  $1^{\circ}$ . Это хорошо согласуется с принципом нивелирования физико-химических свойств составов с увеличением числа компонентов, на что указывалось еще в работе [17].

15, 16. Расчёт и исследование физико-химических свойств состава, выявленного в ходе реализации этапа 14, в техническом задании не указаны, поэтому переходим к пункту 17.

17. Согласно техническому заданию, необходимо выявить состав с температурой плавления ниже  $321^{\circ}\text{C}$ . В ходе реализации алгоритма, задачи которые ставились в тезническом задании выполнены.

Окончание. После полного исследования осуществляется запись и хранение информации.

#### Основные результаты и выводы

В приведенном разделе разработан и апробирован алгоритм формирования симплексов, содержащих составы с заданными свойствами (температура

тура фазового перехода, энталпия плавления, электропроводность, вязкость и т. д.), для реализации которого необходимы лишь данные об элементах ограничения и древо фаз изучаемой системы. Алгоритм основан на иерархическом принципе, т. е. последовательном изменении свойств с увеличением мерности системы.

Предложенный алгоритм имеет важное значение, так как с его помощью, имея данные об элементах ограничения и древо фаз на этапе теоретического исследования МКС, возможно выявить симплексы, содержащие составы с заданными свойствами, что значительно сократит время на экспериментальные исследования и поможет выбрать нужную в прикладном плане систему.

Апробация алгоритма была проведена на четырёхкомпонентной взаимной системе  $\text{Li}_2\text{K}\text{F},\text{Br},\text{WO}_4$ . В ходе реализации алгоритма проведено разбиение, построено древо фаз системы  $\text{Li}_2\text{K}\text{F},\text{Br},\text{WO}_4$  и на его основе сформирован симплекс с минимальной температурой плавления ( $\text{LiF}-\text{LiBr}-\text{Li}_2\text{WO}_4-\text{KBr}$ ). Методом ДТА определён низкоплавкий состав в этом симплексе, который соответствует четверной эвтектике, а также ограничен объем с расслоением в жидкой фазе. Выявленные трехкомпонентные и четырёхкомпонентные составы можно использовать в качестве расплавленных электролитов химических источников тока.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сечной А. И., Гаркушин И. К. Фазовый комплекс многокомпонентных систем и химическое взаимодействие: Учеб. пособие. / Гос. тех. ун-т. Самара, 1999.
2. Сечной А. И., Гаркушин И. К., Трунин А. С. // Журн. неорган. химии. 1988. Т.33, вып.3. С. 752–755.
3. Сечной А. И., Гаркушин И. К., Трунин А. С. // Журн. неорган. химии. 1988. Т.33, вып.4. С. 1014–1018.
4. Сечной А. И., Гаркушин И. К., Трунин А. С. Дифференциация элементов ограничения шестикомпонентной взаимной системы  $\text{Na}_2\text{K},\text{Mg},\text{Ca}||\text{Cl}, \text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ . Куйбышев. Деп. в ОНИИТЭХИМ г. Черкассы 17.11.88, № 1189-хп88. 1988.
5. Сусарев М. П., Мартынова Н. С., Стулова М. И. // Журн. прикл. химии. 1974. № 7. С. 1658–1659.
6. Артемьева З. Л., Василькова И. В., Сусарев М. П. // Журн. прикл. химии. 1971. №7. С. 1538–1543.
7. Иванова Т. Н., Мартынова Н. С., Сусарев М. П. // Журн. прикл. химии. 1978. № 1. С. 35–39.
8. Сусарев М. П., Мартынова Н. С. // Журн. прикл. химии. 1974. Т. XLVII, № 3. С. 526–529.
9. Трунин А. С., Гаркушин И. К., Дибиров М. А. Об образовании твердых растворов в системах с участием молибдатов и вольфраматов щелочных и щелочноземельных элементов// Совершенствование процессов нефтехимии и нефтепереработки / Куйбышев. Авиац. ин-т. Куйбышев, 1982. С. 114–120.
10. Радищев В. П. Многокомпонентные системы. М.: ИОНХ АН СССР, 1964. 502 с.
11. Краева А. Г. // Журн. геол. и геофиз. 1970. № 7. С. 121–123.
12. Посыпайко В. И., Алексеева Е. А., Первикова В. Н., Краева А. Г., Давыдова Л. С. // Журн. неорган. химии. 1973. Т.XVII, вып.11. С. 3051–3056.
13. Краева А. Г., Давыдова Л. С., Первикова В. Н., Посыпайко В. И., Алексеева В. А. // Докл. АН СССР. Сер. хим. 1972. Т.202, № 4. С. 850–853.
14. Посыпайко В. И., Алексеева Е. А., Первикова В. Н., Краева А. Г., Давыдова Л. С. // Журн. неорган. химии. 1973. Т.XVIII, вып.12. С. 3306–3313.
15. Оре О. Теория графов. М.: Наука, 1980.
16. Трунин А. С., Космынин А. С. Прекционно-термографический метод исследования гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентных системах. Куйбышев. 1977. 68 с. Деп. в ВИНИТИ 12.04.77, №1372–77.
17. Бережной А. С. Многокомпонентные системы окислов. Киев: Наук. думка, 1970. С. 32–33.
18. Уэндландт У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978.
19. Егунов В. П. Введение в термический анализ. Самара, 1996.
20. Термические константы веществ: Справочник / Под ред. В. П. Глушко. М.: ВИНИТИ, 1981. Вып. X, ч.1.
21. Термические константы веществ: Справочник / Под ред. В. П. Глушко. М.: ВИНИТИ, 1981. Вып. X, ч.2.
22. Воскресенская Н. К., Евсеева Н. Н., Беруль С. И., Верещетина И. П. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. Т.1. Двойные системы. М.;Л: Изд-воАН СССР, 1961.
23. Бергман А. Г., Дергунов Е. П. Диаграмма плавкости системы  $\text{LiF}-\text{KF}-\text{NaF}$  // Докл. АН СССР. 1941. Т.XXXI, № 8. С. 752–753.
24. Арабаджан А. С., Бергман А. Г. // Журн. неорган. химии. 1963. Т.VIII, вып.3. С. 720–722.
25. Беляев И. Н. // Журн. неорган. химии. 1961. Т.VI, вып. 5. С. 1178–1188.
26. Егорцов Г. Е. Фазовые равновесия в системах из фторидов и бромидов щелочных металлов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Самара, 2007. 24 с.
27. Кошакаров Ж. А., Луцыйк В. И., Мохосоев М. В., Воробьева В. П., Гаркушин И. К., Трунин А. С. // Журн. неорган. химии. 1987. Т.XXXII, вып.6. С. 1480–1483.
28. Волков Н. Н., Дубинская Л. А. // Изв. физ.-хим. науч.-исслед. ин-та при Иркут. гос. ун-те. 1953. Т.2, вып.1. С. 45–47.
29. Кислова А. И., Посыпайко В. И., Бергман А. Г. // Журн. физ. химии. 1955. Т.29, №2. С. 1560.
30. Сухова С. И., Бегун Г. И., Сечной А. И. Актуальные проблемы современной химии: Тез. докл. обл. студ. конф. Куйбышев: КПИИ, 1984. С. 31.
31. Кошакаров Ж. А., Луцыйк В. И., Мохосоев М. В., Гаркушин И. К., Трунин А. С. // Журн. неорган. химии. 1987. Т.XXXII, вып.10, С. 2541–2545.
32. Кислова А. И., Бергман А. Г. // Журн. неорган. химии. 1959. Т. IV. С.1983.