

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.014+544.016.2+543.572.3

ФАЗОВЫЙ КОМПЛЕКС ПЯТИКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ  
СИСТЕМЫ  $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$  И ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОГО  
ПЯТИВЕРШИННИКА  $\text{LiF}-\text{KCl}-\text{KBr}-\text{NaBr}-\text{NaCl}$

© 2023 г. А. В. Бурчаков<sup>a</sup>, \*, И. К. Гаркушин<sup>a</sup>, У. А. Емельянова<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Самарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская, 244,  
Самара, 443100 Россия

\*e-mail: turnik27@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.12.2022 г.

После доработки 10.02.2023 г.

Принята к публикации 13.02.2023 г.

Впервые исследован фазовый комплекс пятикомпонентной взаимной системы  $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$ . В результате разбиения фазового комплекса системы на стабильные элементы получено древо фаз, имеющее линейное строение и состоящее из стабильных пентатопа  $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{KF}-\text{KBr}-\text{KCl}$ , гекатопа  $\text{LiF}-\text{NaBr}-\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{KBr}-\text{NaF}$ , гептатопа  $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{KBr}-\text{LiBr}-\text{LiCl}-\text{LiF}-\text{NaBr}$ , соединенных стабильными тетраэдром  $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{KCl}-\text{KBr}$  и квадратной пирамидой (пятивершинником)  $\text{LiF}-\text{KBr}-\text{NaBr}-\text{NaCl}-\text{KCl}$ . Методом дифференциального термического анализа изучены фазовые равновесия в стабильном пятивершиннике  $\text{LiF}-\text{KCl}-\text{KBr}-\text{NaBr}-\text{NaCl}$ . В пятивершиннике реализуется моновариантное фазовое равновесие:  $\text{x} \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x} + \text{KCl}_y\text{Br}_{1-y}$ , где  $\text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x}$  и  $\text{KCl}_y\text{Br}_{1-y}$  – непрерывные ряды твердых растворов на основе  $\text{NaCl}$  и  $\text{NaBr}$ ,  $\text{KCl}$  и  $\text{KBr}$ . Определены состав смеси точки  $\text{Min}^\square$  591 и минимальная температура моновариантного равновесия. Построена компьютерная 3D-модель в виде проекции фазового комплекса на концентрационный пятивершинник  $\text{LiF}-\text{KCl}-\text{KBr}-\text{NaBr}-\text{NaCl}$  в программе КОМПАС 3D. Выделены объемы кристаллизующихся равновесных фаз.

**Ключевые слова:** фазовые равновесия, непрерывный ряд твердых растворов, физико-химический анализ, пятивершинник, 3D-модель

**DOI:** 10.31857/S0044457X22602085, **EDN:** RHNCXD

## ВВЕДЕНИЕ

Анализ многокомпонентных систем и дизайн фазовых диаграмм, а также определение характеристики связи между веществами помогают установить различные свойства компонентов и смесей на их основе. Особое внимание уделяется солевым расплавам и твердым растворам.

Исследование данных систем позволяет обнаружить низкоплавкие нонвариантные смеси, которые отличаются высокой электропроводностью, термостойкостью, низкой летучестью и малым коэффициентом объемного расширения при фазовом переходе. Эти параметры обязательны для получения расплавляемых электролитов для химических источников тока с рабочей температурой в диапазоне 300–600°C. Солевые смеси находят также применение и в других сферах, например, флюсы для сварки и пайки, теплоаккумулирующие материалы, среды для выращивания монокристаллов и органического синтеза [1–15].

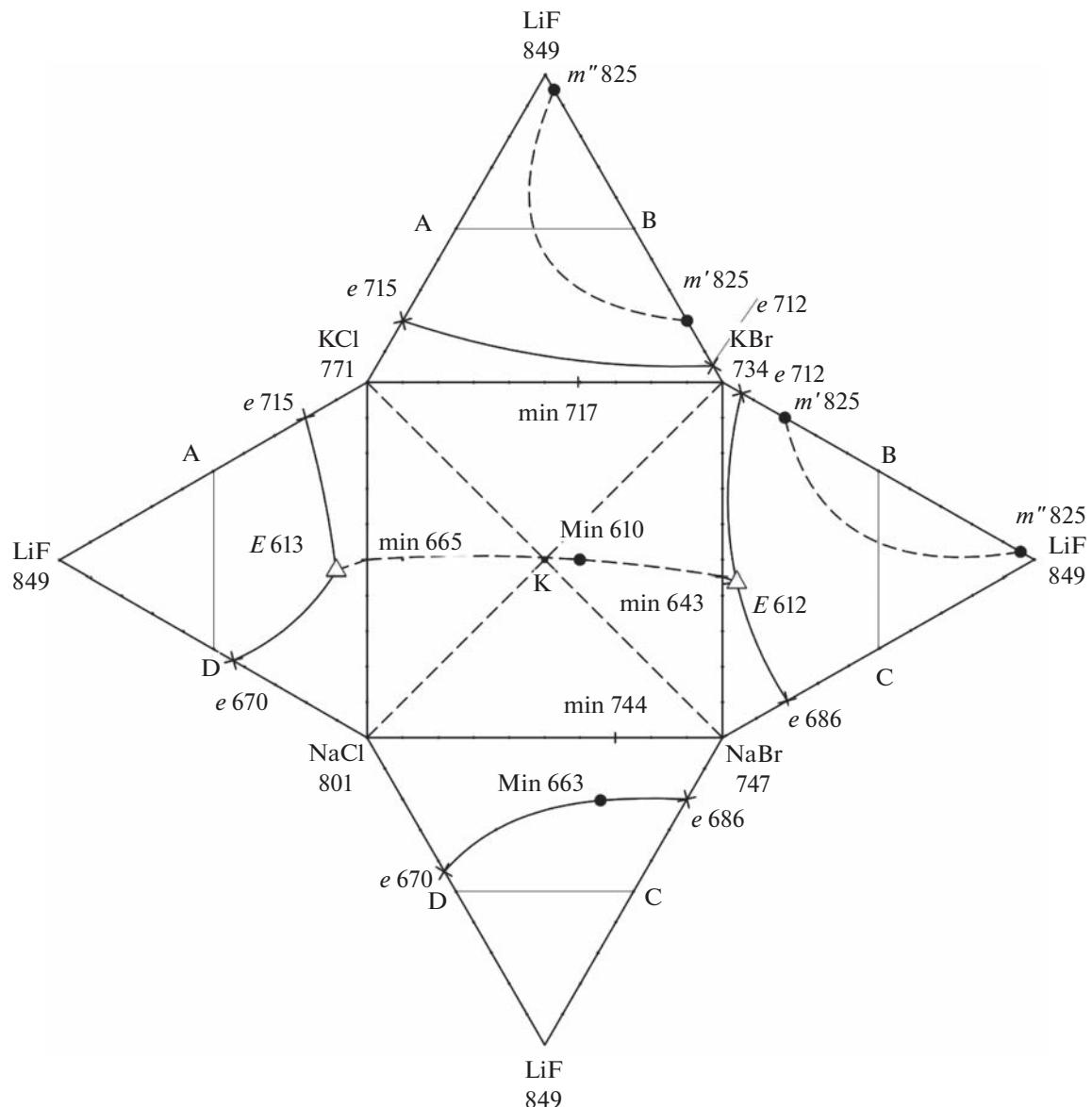
Согласно [16], система  $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$  относится к классу 3K|3A (три катиона и три ани-

она) и является пятикомпонентной взаимной системой, поскольку число компонентов в системе определяется как сумма числа катионов и анионов минус один ( $3 + 3 - 1 = 5$ ). Одним из элементов древа фаз пятикомпонентной взаимной системы  $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$  является стабильный пятивершинник  $\text{LiF}-\text{KCl}-\text{KBr}-\text{NaBr}-\text{NaCl}$  (рис. 1) [17].

Цель настоящей работы – изучение фазового комплекса указанного стабильного пятивершинника и в случае образования минимума моновариантного равновесия определение состава и температуры равновесия смеси для данной точки.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования являлся комплекс, состоящий из пятикомпонентной взаимной системы  $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$  и входящего в нее, исходя из анализа древа фаз [17], стабильного элемента – пятивершинника  $\text{LiF}-\text{KCl}-\text{KBr}-\text{NaBr}-\text{NaCl}$ .

Рис. 1. Развертка граневых элементов пятивершинника  $\text{LiF}-\text{KCl}-\text{KBr}-\text{NaBr}-\text{NaCl}$ .

Развертка стабильного пятивершинника  $\text{LiF}-\text{KCl}-\text{KBr}-\text{NaBr}-\text{NaCl}$  представлена на рис. 1.

В трехкомпонентных ограничивающих системах  $\text{LiF}-\text{NaCl}-\text{KCl}$  и  $\text{LiF}-\text{KBr}-\text{NaBr}$  реализуются эвтектические равновесия: для точки  $E\ 613$   $\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{NaCl}_{ss} + \text{KCl}_{ss}$ , для точки  $E\ 612$   $\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{NaBr}_{ss} + \text{KBr}_{ss}$ , где  $\text{NaCl}_{ss}$  — ограниченный (граничный) твердый раствор на основе компонента  $\text{NaCl}$ , а в системах  $\text{LiF}-\text{KCl}-\text{KBr}$  и  $\text{LiF}-\text{NaCl}-\text{NaBr}$  осуществляется моновариантное фазовое равновесие согласно фазовым реакциям: моновариантная линия  $e\ 670-e\ 686-\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x}$ ; моновариантная линия  $e\ 715-e\ 712-\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$ , где  $\text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x}$  и  $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$  — непрерывные ряды твердых растворов (НРТР) на осно-

ве пар солей  $\text{KCl}$  и  $\text{KBr}$ ,  $\text{NaCl}$  и  $\text{NaBr}$ . Результаты данных исследований представлены в работах [18–25].

В ограничивающей трехкомпонентной взаимной системе  $\text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{Cl}^-, \text{Br}^-$  образуются бинарные твердые растворы  $\text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x}$  и  $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$ . Как указано в работе [26], фазовые равновесия в тройной взаимной системе  $\text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{Cl}^-, \text{Br}^-$  с непрерывными твердыми растворами соответствуют виду 25а (четыре двойных минимума и один тройной). На поверхности ликвидуса системы имеется точка минимума  $\text{Min}\ 610$  ( $\text{NaBr} - 50\%$ ,  $\text{KCl} - 39\%$ ,  $\text{KBr} - 11\%$  при температуре  $610^\circ\text{C}$ ). В квазибинарной системе  $\text{LiF}-\text{KBr}$  наблюдается ограниченная растворимость компонентов в жидкой фазе, поэто-

му в трехкомпонентных ограничивающих системах LiF–KCl–KBr и LiF–KBr–NaBr отмечены области расслаивания жидкости (на рисунке показаны пунктирными линиями), которые описываются моновариантными монотектическими равновесиями:  $\text{ж}_1 \rightleftharpoons \text{ж}_2 + \text{LiF}$ . Учитывая вышесказанное, в стабильном пятивершиннике прогнозируется моновариантное фазовое равновесие  $\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x} + \text{KCl}_y\text{Br}_{1-y}$ , где  $\text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x}$  и  $\text{KCl}_y\text{Br}_{1-y}$  – непрерывные ряды твердых растворов на основе NaCl и NaBr, KCl и KBr, и область концентрации, примыкающая к стороне LiF–KBr и характеризующаяся расслоением жидкости и монотектическим равновесием  $\text{ж}_1 \rightleftharpoons \text{ж}_2 + \text{LiF}$ .

Экспериментальные исследования фазовых равновесных состояний типа жидкость–твердое тело проводили методом дифференциального термического анализа [27–31]. В качестве реагентов использовали LiF марки “ч. д. а.” (ТУ 6-09-170-77), KBr “ч. д. а.” (ГОСТ 4160-74), KCl “ч. д. а.” (ГОСТ 4234-77), NaCl “ч. д. а.” (ГОСТ 4233-77), NaBr “ч. д. а.” (ГОСТ 4169-76). Все составы выражены в мол. %, температуры – в °С. Диапазон изучаемых температур 400–900°С.

В качестве геометрического метода моделирования было выбрано 3D-моделирование. В работах [32, 33] авторами предлагается методика построения фазового комплекса трехкомпонентной системы в виде 3D-модели. Технология основана на координатном методе построения точек, полученных экспериментально. В качестве расчетной программы служит МО Excel, в качестве графической программы – редактор трехмерной векторной графики, программа автоматизированного проектирования КОМПАС-3D [34, 35].

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

**Метод расчета координат точек пятивершинника по координатам состава.** Для построения 3D-модели фазового комплекса стабильного пятивершинника LiF–KCl–KBr–NaBr–NaCl пятикомпонентной взаимной системы  $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$  и модели по координатам фигуративных точек (двойные, тройные, четверные эвтектики и перитектики и т.д.) необходимо выполнить пересчет координат этих точек (табл. 1). Подобный пересчет координат представлен в работах [36–38]. Поскольку в данном случае пространственная фазовая диаграмма представляет собой концентрационный пятивершинник, для пересчета координат из барицентрических (состав фигуративной точки) в декартовы координаты ( $x$   $y$   $z$ ) используем следующие уравнения:

$$(x_i y_i z_i) = (a_i b_i c_i d_i e_i) \times \begin{pmatrix} x_a & y_a & z_a \\ x_b & y_b & z_b \\ x_c & y_c & z_c \\ x_d & y_d & z_d \\ x_e & y_e & z_e \end{pmatrix} = \\ = (a_i b_i c_i d_i e_i) \times \begin{pmatrix} -50 & -50 & 0 \\ 50 & -50 & 0 \\ 50 & 50 & 0 \\ -50 & 50 & 0 \\ 0 & 0 & 70.71 \end{pmatrix} \quad (1)$$

где  $(x_i y_i z_i)$  – матрица-строка декартовых координат фигуративной точки  $i$ ;  $(a_i b_i c_i d_i e_i)$  – матрица-строка координат фигуративной точки  $i$  в барицентрической системе относительно вершин пятивершинника. Она соответствует эквивалентным долям

$$\begin{pmatrix} -50 & -50 & 0 \\ 50 & -50 & 0 \\ 50 & 50 & 0 \\ -50 & 50 & 0 \\ 0 & 0 & 70.71 \end{pmatrix} -$$

матрица декартовых координат для вершин точечных базисов. Предположим, что пятивершинник (квадратная пирамида) представляет собой фигуру с длиной ребер, равной 100 единицам, и в основании которой лежит квадрат. Кроме того, начало декартовой системы координат расположено в центре квадрата (рис. 2).

**Исследование стабильного пятивершинника LiF–KCl–KBr–NaBr–NaCl методом ДТА.** Развертка граневых элементов пятивершинника представлена на рис. 1. На основании анализа развертки граневых элементов для исследования было выбрано полтермическое сечение A [LiF – 50%; KCl – 50%]–B [LiF – 50%; KBr – 50%]–C [LiF – 50%; NaBr – 50%]–D [LiF – 50%; NaCl – 50%] в объеме кристаллизации фторида лития (рис. 3). В сечении A–B–C–D экспериментально исследован полтермический разрез A [LiF – 50%; KCl – 50%]–C [LiF – 50%; NaBr – 50%], представленный на рис. 4.

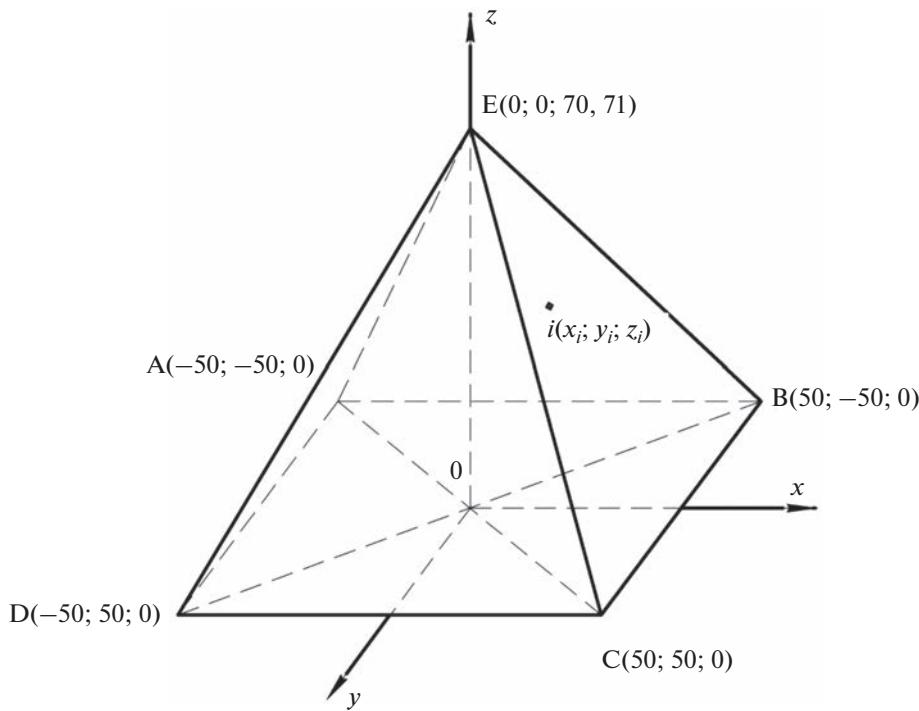
Из разреза A–C (рис. 4) выявлена точка x 591 пересечения данного разреза с проекцией  $\bar{E} 613 - \bar{E} 612$  моновариантной линии  $E 613 - E 612$ , где  $\bar{E} 613$  и  $\bar{E} 612$  – проекции тройных эвтектик  $E 613$  и  $E 612$  на отрезки AD и BC соответственно.

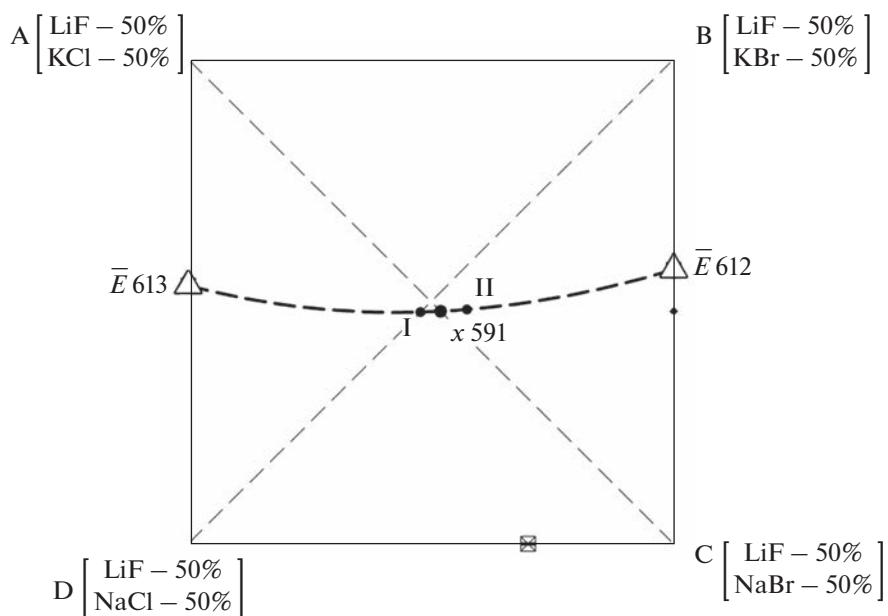
Таблица 1. Базовые геометрические элементы модели для системы LiF–KCl–KBr–NaBr–NaCl

Фазовая область	Число равновесных фаз, $\Phi$	Степень свободы, С	Геометрические элементы модели
$\text{ж} + \text{LiF} + \text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x} + \text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$	4	1	Линия $E 612 - \text{Min}^{\square} 591 - E 613$
$\text{ж} + \text{LiF} + \text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$	3	2	Поверхность $E 613 - e 715 - e 712 - E 612 - \text{Min}^{\square} 591 - E 613$
$\text{ж} + \text{LiF} + \text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x}$	3	2	Поверхность $E 613 - e 670 - e 686 - E 612 - \text{Min}^{\square} 591 - E 613$
$\text{ж} + \text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x} + \text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$	3	2	Поверхность $E 613 - \text{min} 665 - \text{min} 643 - E 612 - \text{Min}^{\square} 591 - E 613$
$\text{ж}_1 + \text{ж}_2 + \text{LiF}$	3	2	Поверхность $m' 825 - m'' 825$
$\text{ж}_1 + \text{ж}_2$	2	3	Локальный объем (синий)
$\text{ж} + \text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x}$	2	3	Локальный объем (зеленый)
$\text{ж} + \text{LiF}$	2	3	Локальный объем (розовый)
$\text{ж} + \text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$	2	3	Локальный объем (желтый)

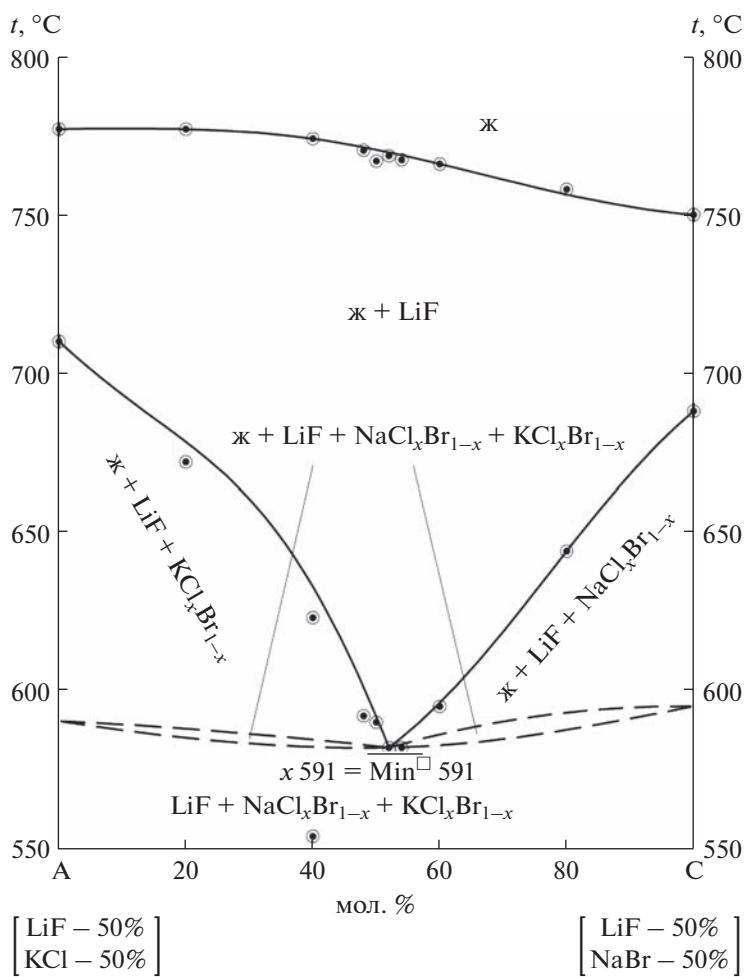
Для определения состава четверного минимума  $\text{Min}^{\square} 591$  были выбраны дополнительные точки I и II на предполагаемой проекции моновариантной линии  $\bar{E} 613 - \bar{E} 612$  (рис. 3). В этих точках температура конечной кристаллизации выше, чем в точке  $x 591$ . Отсюда следует, что точка  $x 591$  является проекцией  $\overline{\text{Min}^{\square} 591}$  для точки четверного минимума  $\text{Min}^{\square} 591$ .

Для выявления состава четверного минимума  $\text{Min}^{\square} 591$  изучен политермический разрез LiF–N [KCl – 48%; NaBr – 52%], проходящий через точку  $\overline{\text{Min}^{\square} 591}$  ( $x 591$ ). На рис. 5 представлена  $T$ – $x$ -диаграмма данного разреза. Из разреза определены состав и температура четверного минимума  $\text{Min}^{\square} 591$ : LiF – 6%, KCl – 45.1%, NaBr – 48.88%,  $t_{\text{пл}} = 591^{\circ}\text{C}$ .

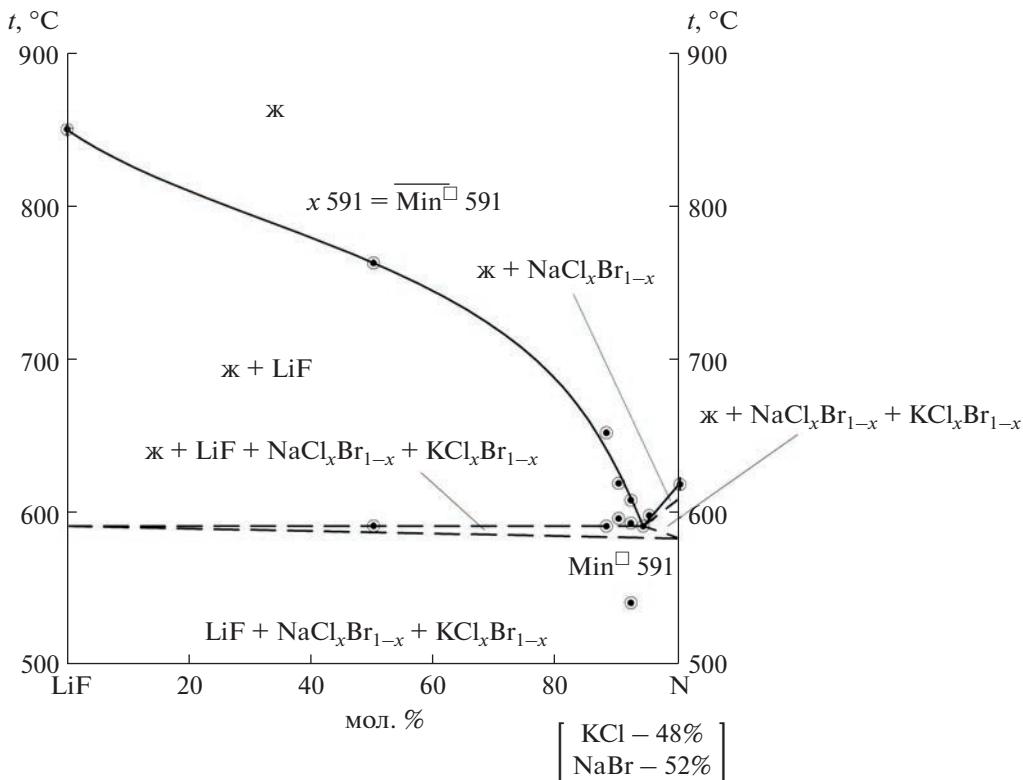
Рис. 2. Схема пятивершинника ABCDE и внедренная декартова система координат 0xyz. Фигуративная точка  $i$ .



**Рис. 3.** Концентрационный квадрат политермического сечения А–В–С–Д пятивершинника LiF–KCl–KBr–NaBr–NaCl.



**Рис. 4.**  $T$ - $x$ -диаграмма разреза А–С пятивершинника LiF–KCl–KBr–NaBr–NaCl.

Рис. 5.  $T$ - $x$ -диаграмма разреза LiF–N в пятивершиннике LiF–KCl–KBr–NaBr–NaCl.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

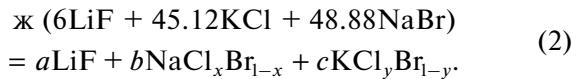
На  $T$ - $x$ -диаграмме разреза А–С (рис. 4) имеет солидусная область с трехфазным равновесием, две из этих фаз представляют НРТР. Дополнительные исследования в секущем квадрате А–В–С–Д указывают на наличие четверного минимума на линии моновариантного фазового равновесия  $\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x} + \text{KCl}_y\text{Br}_{1-y}$ , соединяющей тройные эвтектики  $E\ 612$  и  $E\ 613$  в стабильных треугольниках  $\text{NaF}-\text{LiF}-\text{KBr}$  и  $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{KCl}$  соответственно.

На основании экспериментальных результатов и данных элементов ограничения построена 3D-модель в виде проекции гиперповерхности ликвидуса фазового комплекса на концентрационный пятивершинник  $\text{LiF}-\text{KCl}-\text{KBr}-\text{NaBr}-\text{NaCl}$  (рис. 6).

Объемы кристаллизации фаз изображены различными цветами для большей наглядности: розовым – фаза  $\text{LiF}$ , желтым – непрерывные ряды твердых растворов  $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$ , зеленым – НРТР  $\text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x}$ , синим – область расслоения жидких фаз  $\text{ж}_1 + \text{ж}_2$ .

Проведем расчет мольного баланса для уравнения реакции моновариантного фазового равновесия, реализуемого в точке четверного мини-

мума  $\text{Min}^{\square}\ 591$ . Для этого составим уравнение фазовой реакции в общем виде:



Составим мольный баланс по ионам для данного уравнения фазовой реакции (3) и решим систему уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Li}^+ : 6 = a \\ \text{Na}^+ : 48.88 = b \\ \text{K}^+ : 45.12 = c \\ \text{F}^- : 6 = a \\ \text{Cl}^- : 45.12 = bx + cy \\ \text{Br}^- : 48.88 = b(1-x) + c(1-y) \\ x = y. \end{array} \right. \quad (3)$$

Решение системы уравнений отобразим в уравнении (4):

$$\begin{aligned} & \text{ж} (6\text{LiF} + 45.12\text{KCl} + 48.88\text{NaBr}) = \\ & = 6\text{LiF} + 48.88\text{NaCl}_{0.48}\text{Br}_{0.52} + 45.12\text{KCl}_{0.48}\text{Br}_{0.52}. \end{aligned} \quad (4)$$

Решение вышеизложенной задачи, а именно определение фазовой реакции (состава и количества равновесных фаз) для состава точки минимум-

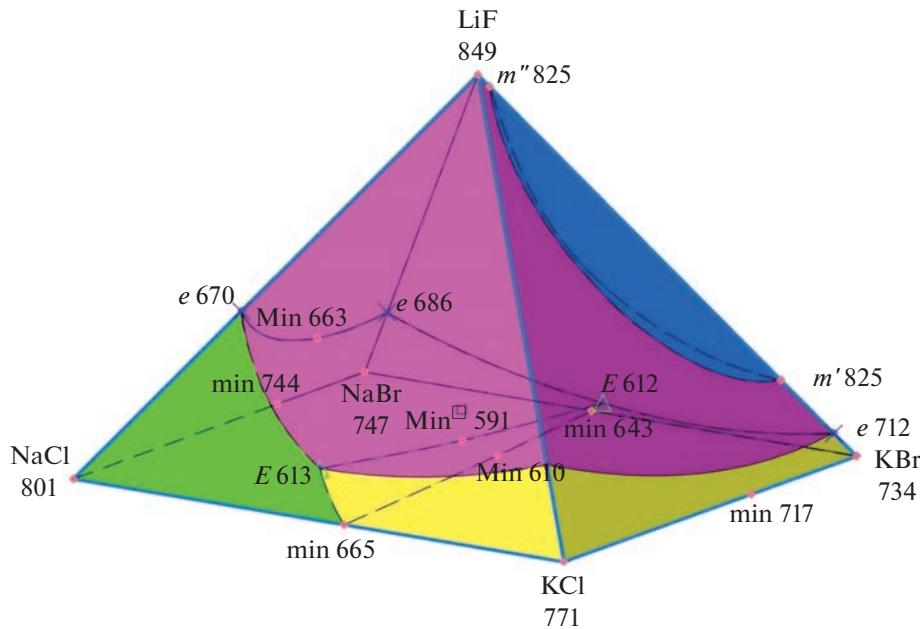


Рис. 6. Компьютерная 3D-модель фазового комплекса стабильного пятивершинника  $\text{LiF}-\text{KCl}-\text{KBr}-\text{NaBr}-\text{NaCl}$ .

ма моновариантного равновесия, можно осуществить с помощью геометрических измерений в 3D-модели (рис. 7). Для решения данной задачи вначале проведем прямую  $\text{LiF}-\text{M}$  из вершины  $\text{LiF}$  через точку минимума  $\text{Min}^{\square} 591$  до пересечения с плоскостью  $\text{KBr}-\text{NaBr}-\text{NaCl}-\text{KCl}$  в точке  $\text{M}$ . Затем через точку  $\text{M}$  построим прямую  $\text{O}\text{P}$ , параллельную стороне  $\text{NaBr}-\text{KBr}$ , до пересечения данной прямой со сторонами  $\text{KCl}-\text{KBr}$  и  $\text{NaCl}-\text{NaBr}$  соответственно в точках  $\text{O}$  и  $\text{P}$ . Таким образом, получим треугольник  $\text{LiF}-\text{O}-\text{P}$ . В плоскости треугольника  $\text{LiF}-\text{O}-\text{P}$  построим прямые  $\text{N}-\text{Min}^{\square} 591$  и  $\text{O}'-\text{Min}^{\square} 591$ , проходящие через точку  $\text{Min}^{\square} 591$  и параллельные сторонам  $\text{LiF}-\text{P}$  и  $\text{OP}$  соответственно.

Точки  $\text{O}$  и  $\text{P}$  описывают состав равновесных сосуществующих фаз НПТР  $\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}$  и  $\text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x}$  по выражению:  $x = \frac{l(\text{O} - \text{KBr})}{l(\text{KCl} - \text{KBr})}$ , где  $l$  – длина указанного отрезка. Полагаем, что содержание хлорид- и бромид-ионов в этих фазах имеет одинаковые значения. Для этого используем следующие уравнения:

$$\text{фаза LiF : } X(\text{LiF}) = \frac{l(\text{O} - \text{O}')}{l(\text{O} - \text{LiF})} \times 100\%, \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \text{фаза KCl}_x\text{Br}_{1-x} : X(\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}) &= \\ &= \frac{l(\text{LiF} - \text{N})}{l(\text{O} - \text{LiF})} \times 100\%, \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \text{фаза NaCl}_x\text{Br}_{1-x} : X(\text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x}) &= \\ &= \frac{l(\text{O}' - \text{N})}{l(\text{O} - \text{LiF})} \times 100\%, \end{aligned} \quad (7)$$

где  $X$  – это мольная доля фазы, выраженная в мол. %.

Соотношение равновесных кристаллизующихся фаз для фазовой реакции точки минимума можно описать положением точек  $\text{O}'$  и  $\text{N}$  на отрезке  $\text{O}-\text{LiF}$ .

Состав равновесной жидкой фазы для данного фазового равновесия соответствует составу точки минимума.

Таким образом, по приведенным выше уравнениям проведен расчет равновесных фаз, который дал следующие значения:

$$\text{фаза LiF : } X(\text{LiF}) = 5.9\%, \quad (8)$$

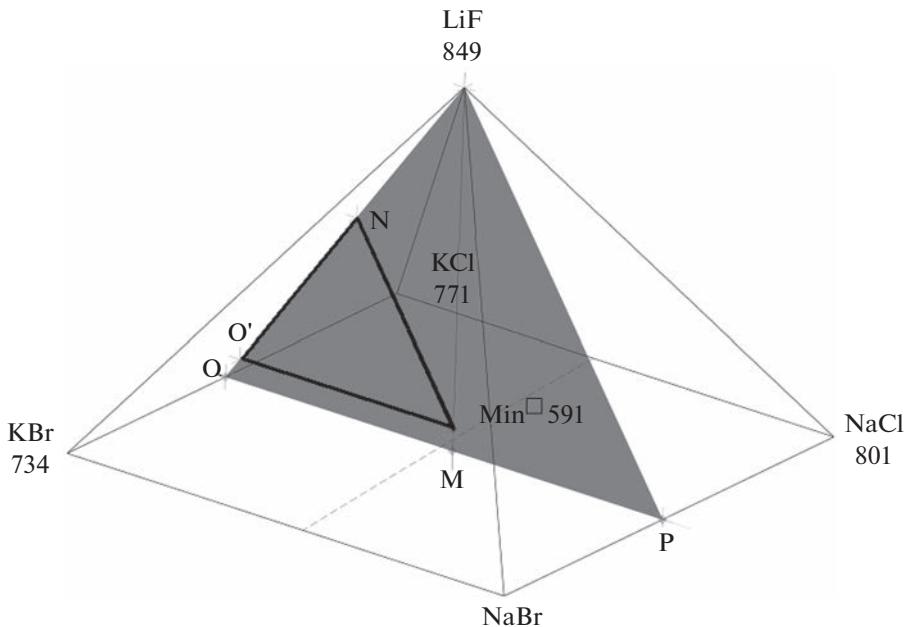
$$\text{фаза KCl}_x\text{Br}_{1-x} : X(\text{KCl}_x\text{Br}_{1-x}) = 45.1\%, \quad (9)$$

$$\text{фаза NaCl}_x\text{Br}_{1-x} : X(\text{NaCl}_x\text{Br}_{1-x}) = 48.8\%. \quad (10)$$

Расчет по системе уравнений сходится и свидетельствует о приемлемости использования 3D-модели для расчета равновесных фаз для заданной фигуративной точки при заданной температуре.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследован секущий элемент древа фаз пятикомпонентной взаимной системы  $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$  – стабильный пятивершинник  $\text{LiF}-\text{KCl}-\text{KBr}-\text{NaBr}-\text{NaCl}$ . Экспериментально изучены фа-



**Рис. 7.** Компьютерная 3D-модель системы LiF–KCl–KBr–NaBr–NaCl, используемая для определения равновесных фаз при температуре точки минимума  $\text{Min}^{\square} 591$ .

зовые равновесия в стабильном пятивершиннике LiF–KCl–KBr–NaBr–NaCl методом ДТА, определены состав и температура плавления смеси, отвечающей точке минимума  $\text{Min}^{\square} 591$ . Выполнено построение модели фазового комплекса системы и определены объемы кристаллизации фаз.

Приведен алгоритм расчета декартовых координат фигуративных точек пятивершинника составов по барицентрическим координатам (содержанию компонентов в смеси для точки). Реализован алгоритм расчета составов равновесных сосуществующих фаз для точки минимума: по геометрическому и алгебраическому методам (система линейных уравнений). Оба метода показали схожие результаты. Данный алгоритм эффективно применять для прогноза равновесных фаз (состав фаз и их соотношение) в фигуративных точках четырехкомпонентных систем, отвечающих определенным типам фазовых равновесий (эвтектические, перитектические, монотектические равновесия, минимумы кристаллизации НРТР и т.д.)

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках проектной части государственного задания № 0778-2020-0005.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Babanly M.B., Chulkov E.V., Aliev Z.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 13. P. 1703. <https://doi.org/10.1134/S0036023617130034>
2. Imamaliyeva S.Z., Babanly D.M., Tagiev D.B. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 13. P. 1704. <https://doi.org/10.1134/S0036023618130041>
3. Вердиева З.Н., Вердиев Н.Н., Мусаева П.А., Сиреева Я.Н. // Химическая термодинамика и кинетика. Сб. матер. XI Междунар. научн. конф. Великий Новгород: Изд-во Новгород. гос. ун-та им. Ярослава Мудрого, 2021. С. 51.
4. Коровин Н.В., Скундин А.М. Химические источники тока. М.: Изд-во МЭИ, 2003. 740 с.
5. Fedorov P.P., Popov A.A., Shubin Y.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 12. P. 2018. <https://doi.org/10.1134/S0036023622601453>
6. Elokhov A.M., Kudryashova O.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 11. P. 1818. <https://doi.org/10.1134/S0036023622600903>
7. Wang K., Dowling A.W. // Curr. Opin. Chem. Eng. 2022. V. 36. P. 100728. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2021.100728>
8. Liu W.-J., Jiang H., Yu H.-Q. // Chem. Rev. 2015. V. 115. № 22. P. 12251. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00195>
9. Yuan K., Shi J., Aftab W. et al. // Adv. Funct. Mater. 2020. P. 1904228. <https://doi.org/10.1002/adfm.201904228>
10. Atinifu D.G., Yun B.Y., Yang S. et al. // J. Hazard. Mater. 2022. V. 423. P. 127147. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127147>
11. Бабаев Б.Д. // Термофизика высоких температур. 2014. Т. 52. № 4. С. 568.

12. Шашков М.О., Гаркушин И.К. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 2. С. 206.
13. Fu T., Zheng Z., Du Y. et al. // Comput. Mater. Sci. 2019. V. 159. P. 478.  
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.12.036>
14. Lantelme F., Groult H. Molten Salts Chemistry: From Lab to Applications. Elsevier, 2013.
15. Chang Y.A., Chen S., Zhang F. et al. // Prog. Mater Sci. 2004. V. 49. № 3–4. P. 313.
16. Радищев В.П. Многокомпонентные системы. М.: ИОНХ АН СССР, 1964. 502 с.
17. Гаркушин И.К., Бурчаков А.В., Емельянова У.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 7. С. 950.
18. Термические константы веществ. Справочник в 10 вып. / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНИТИ, 1981. Вып. 10. Ч. 1. С. 42.
19. Термические константы веществ. База данных. <http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv.pl?show=welcom.html>
20. Егорцев Г.Е. // Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Самара, 2007. 24 с.
21. Егорцев Г.Е., Истомова М.А. // Материалы XIV Междунар. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам “Ломоносов–2007”. М., 2007. С. 460.
22. Воскресенская Н.К., Евсеева Н.Н., Беруль С.И. и др. Справочник по плавкости систем из безводных негорючих солей. М.: Изд-во АН СССР, 1961. Т. 1. 845 с. Т. 2. 585 с.
23. Диаграммы плавкости солевых систем. Многокомпонентные системы / Под ред. Посыпайко В.И., Алексеевой Е.А. М.: Химия, 1977. 216 с.
24. Егорцев Г.Е., Гаркушин И.К., Истомова М.А. Фазовые равновесия и химическое взаимодействие в системах с участием фторидов и бромидов щелочных металлов. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН, 2008. 132 с.
25. ACerS-NIST. Phase Equilibria Diagrams. CD-ROM Database. Version 3.1.0. American Ceramic Society. National Institute of Standards and Technology. Order online: [www.ceramics.org](http://www.ceramics.org).
26. Федоров П.П., Бучинская И.И., Серафимов Л.А. // Журн. неорган. химии. 2002. Т. 47. № 8. С. 1371.
27. Уэндландт У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. 527 с.
28. Берг Л.Г. Введение в термографию. М.: Наука, 1969. 395 с.
29. Бурмистрова Н.П., Прибылов К.П., Савельев В.П. Комплексный термический анализ. Казань: КГУ, 1981. 110 с.
30. Мощенский Ю.В., Трунин А.С. Приборы для термического анализа и калориметрии. Куйбышев, 1989. 3 с.
31. Мощенский Ю.В. // Приборы и техника эксперимента. 2003. № 6. С. 143.
32. Гаркушин И.К., Дворянова Е.М., Бурчаков А.В. Моделирование фазовых систем и фазовых равновесий. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2015. Ч. 1. 176 с.
33. Бурчаков А.В., Дворянова Е.М., Кондратюк И.М. // III Междунар. науч. Интернет-конф. М., 2015. Т. 1. С. 56.
34. Ганин Н.Б. Проектирование и прочностной расчет в системе КОМПАС-3D V13. М.: ДМК Пресс, 2011. 320 с.
35. <https://kompas.ru/>
36. Луцый В.И., Зеленая А.Э. // Журн. неорган. химии. 2004. Т. 49. № 2. С. 316.
37. Lutsyk V., Vorob'eva V.Z. // Naturforsch., A: Phys. Sci. 2008. V. 63. № 7–8. P. 513.  
<https://doi.org/10.1515/zna-2008-7-819>
38. Бурчаков А.В. // Материалы XI Всерос. научн. конф. “Матем. моделирование и краевые задачи”. Самара: СамГТУ, 2019. Т. 2. С. 127.