

УДК 544.1+544.015.3+544.018.4

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В СИСТЕМЕ $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-$ И 3D-МОДЕЛЬ СТАБИЛЬНОГО ТРЕУГОЛЬНИКА $\text{LiF}-\text{NaCl}-\text{KCl}$

© 2024 г. А. В. Бурчаков^{а,*}, И. К. Гаркушин^а, Е. М. Егорова^а,
У. А. Емельянова^а, А. А. Финогенов^а

^аСамарский государственный технический университет,
ул. Молодогвардейская, 244, Самара, 443100 Россия

*e-mail: turnik27@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.09.2023 г.

После доработки 28.11.2023 г.

Принята к публикации 30.11.2023 г.

Построена 3D-модель фазовых равновесных состояний квазитройной системы $\text{LiF}-\text{NaCl}-\text{KCl}$, являющейся стабильным треугольником четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-$. На основе 3D-модели впервые построены политермические и изотермические разрезы, политермы кристаллизации фаз. На двух политермических разрезах показано наличие областей граничных твердых растворов на основе хлоридов натрия и калия. На изотермическом разрезе при 620°C разграничены поля сосуществующих фаз. Политерма кристаллизации представлена тремя полями кристаллизующихся фаз: фторида лития и граничных твердых растворов на основе NaCl и KCl . Стабильный характер треугольника $\text{LiF}-\text{NaCl}-\text{KCl}$ подтвержден термодинамическим расчетом для нескольких температур взаимодействия веществ, входящих в нестабильный треугольник $\text{LiCl}-\text{NaF}-\text{KF}$. Экзотермический характер реакции обмена подтвержден экзоэффектом на кривой ДТА нагрева порошкообразной смеси 50 мол. % LiCl + 25 мол. % NaF + 25 мол. % KF . Образующиеся после реакции фазы — LiF , граничные твердые растворы на основе NaCl и KCl — определены методом рентгенофазового анализа. На концентрационном треугольнике выделена низкоплавкая область от температуры плавления тройной эвтектики 604°C до изотермы 650°C, смеси которой могут быть использованы в качестве функционального материала различного назначения.

Ключевые слова: дифференциальный термический анализ, фазовые равновесия, граничный твердый раствор, рентгенофазовый анализ

DOI: 10.31857/S0044457X24050167, EDN: YEJMYU

ВВЕДЕНИЕ

В современной технике и технологии значительное количество процессов связано с применением смесей галогенидов лития, натрия и калия в качестве теплоаккумулирующих материалов [1–5], электролитов для химических источников тока [6–9]. Возрождается интерес к реакторам с расплавами солей, в которых используются хлоридные и фторидные эвтектики [10–12]. В работах указаны и другие области применения смесей солей как в расплавленном, так и в твердом состоянии. Применение расплавов в различных областях промышленности и научных исследованиях основано на изучении свойств расплавов и протекающих в них химических процессов [13–20].

Большинство применяемых солевых смесей галогенидов включают два или три компонента. Это связано со сложностью исследования систем

с числом компонентов четыре и более. Для выявления перспективных в прикладном отношении сплавов необходимы данные о фазовых равновесиях с участием указанных солей [21–25].

Целью настоящей работы является построение 3D-модели фазовых равновесных состояний квазитройной системы $\text{LiF}-\text{NaCl}-\text{KCl}$, входящей в четырехкомпонентную взаимную систему $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-$, описание и исследование химического взаимодействия, выявление низкоплавкой области концентраций для возможного практического применения.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

В работах [26–31] описана методика построения фазового комплекса систем различного типа. В работе [27] приведена методика построения трехкомпонентной системы в виде 3D-модели. Технология основана на координатном методе построения точек, полученных экспериментально. В качестве расчетной

использована программа МО Excel, в качестве графической — редактор трехмерной векторной графики (программа автоматизированного проектирования КОМПАС-3D) [28, 29]. (Лицензионное соглашение Самарского государственного технического университета на использование программного комплекса автоматизированных систем, разработанного ЗАО “АСКОН”, К-09-000285.)

Методика твердофазного взаимодействия включает взвешивание обезвоженных исходных солей LiCl (х. ч.), NaF (х. ч.), KF (ч. д. а.) (масса 0.3 г), гомогенизацию в агатовой ступке в среде ацетона, высушивание смеси, перенос в тигель, уплотнение и снятие термогравиметрических кривых на дериватографе Q-1500 D. Гомогенизированную смесь массой 1 г переплавляли, а затем отжигали в печи шахтного типа при температуре 590°C в течение 4 ч. Закаливание смеси проводили во льду, измельчали, переносили в бюксы. Рентгенограммы снимали на дифрактометре ARLX'TRA. Использовали CuK_α -излучение, монохроматизацию осуществляли с использованием β -никелевого фильтра ($I = 15 \text{ mA}$, $U = 30 \text{ кВт}$). Дифрактограммы получали при следующих настройках: скорость регистрации 1 град/мин, предел измерения — 2×10^3 имп/с, постоянная времени — 2. Идентификацию максимумов проводили по межплоскостным расстояниям d (нм) и относительным интенсивностям I/I_0 (%) рефлексов с использованием картотеки ASTM и программы XRAYANTM 1.80 [30].

Съемка рентгенограмм была выполнена в лаборатории рентгеновской дифрактометрии электронной и зондовой микроскопии СамГТУ.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

3D-моделирование фазового комплекса квазитройной системы LiF–NaCl–KCl. Квазитройная система LiF–NaCl–KCl является стабильным треугольником четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ \| \text{F}^-, \text{Cl}^-$, которая входит в элементы ограничения как пятикомпонентной взаимной системы $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ \| \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-$ [25], так и шестикомпонентной взаимной системы $\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Mg}, \text{Ca} \| \text{F}, \text{Cl}$ [23]. Данные по двух-, трех- и четырехкомпонентной взаимным системам приведены в работах [22, 33, 34]. С использованием данных по двойной (NaCl–KCl) и квазидвойным (LiF–NaCl, LiF–KCl) системам построена 3D-модель квазитройной системы по методике, описанной в работах [27–29] (рис. 1).

На модели отражены поверхности кристаллизации LiF, NaCl (ОТР-границный твердый

раствор на основе NaCl) и KCl (ОТР-границный твердый раствор на основе KCl), которые пересекаются по трем моновариантным кривым,

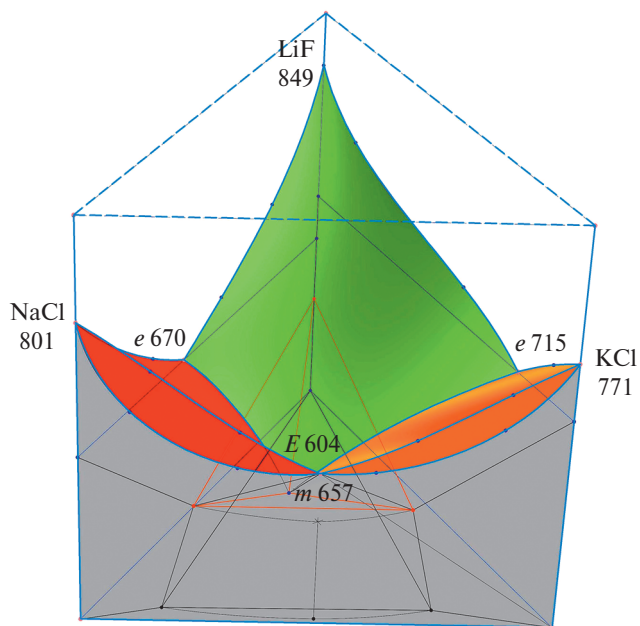


Рис. 1. Компьютерная 3D-модель квазитройной системы LiF–NaCl–KCl.

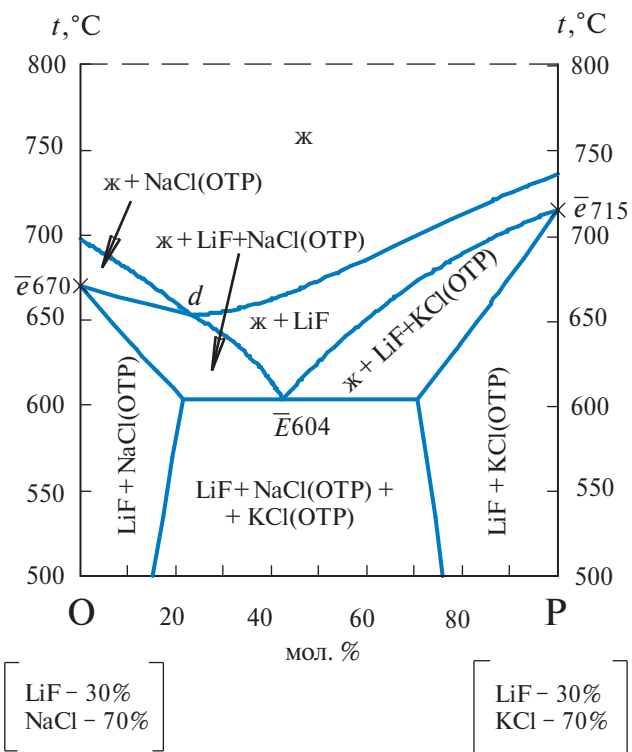


Рис. 2. T - x -диаграмма разреза ОР квазитройной системы LiF–NaCl–KCl, построенная на основе 3D-модели.

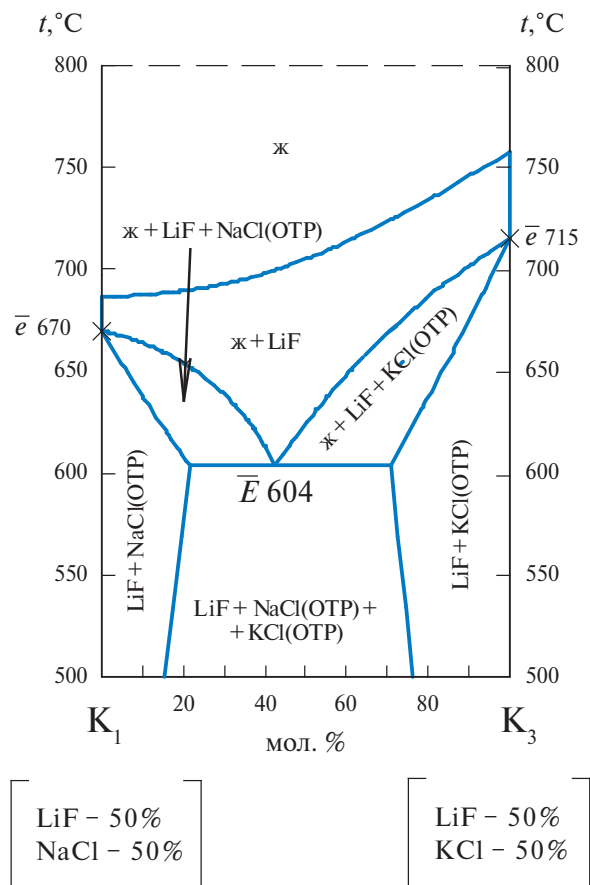


Рис. 3. T - x -диаграмма разреза K_1K_3 квазитройной системы LiF-NaCl-KCl , построенная на основе 3D-модели.

сходящимся в тройной эвтектике $E 604$. Приведенная модель позволяет построить политермические и изотермические разрезы. На рис. 2 приведена T - x -диаграмма разреза OP ($O = 30$ мол. % $\text{LiF} + 70$ мол. % NaCl ; $P = 30$ мол. % $\text{LiF} + 70$ мол. % KCl), параллельного стороне KCl-NaCl треугольника составов.

На рис. 3 приведена T - x -диаграмма разреза K_1K_3 ($K_1 = 50$ мол. % $\text{LiF} + 50$ мол. % NaCl ; $K_3 = 50$ мол. % $\text{LiF} + 50$ мол. % KCl), также параллельного стороне KCl-NaCl треугольника составов. На рис. 4 изображен изотермический разрез при температуре 620°C , построенный на основе 3D-модели квазитройной системы LiF-NaCl-KCl , на рис. 5 — политерма кристаллизации, построенная на основе 3D-модели квазитройной системы LiF-NaCl-KCl .

Анализ химического взаимодействия в трехкомпонентных взаимных системах и для смеси в центральной точке линии конверсии K_1-K_3 четырехкомпонентной взаимной системы. Расчет энтальпий и энергий Гиббса реакций обмена в смесях, отвечающих точкам конверсии тройных взаимных

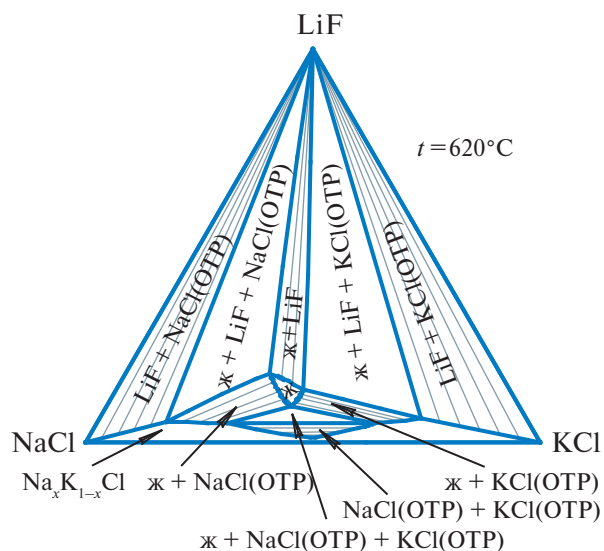


Рис. 4. Изотермический разрез при 620°C квазитройной системы LiF-NaCl-KCl , построенный на основе 3D-модели.

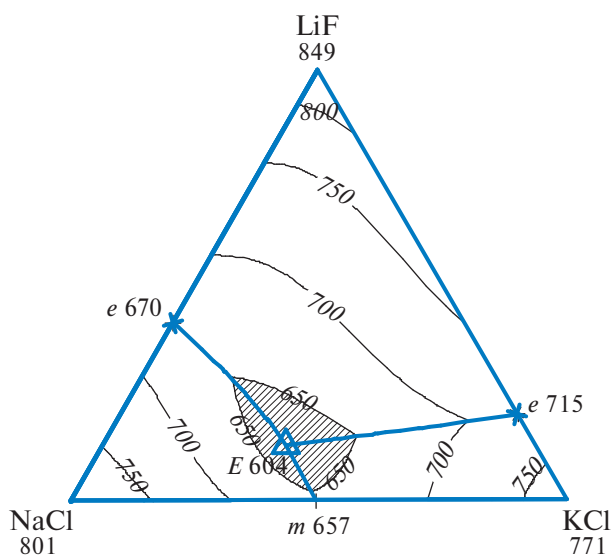


Рис. 5. Политерма кристаллизации квазитройной системы LiF-NaCl-KCl , построенная на основе 3D-модели.

систем (рис. 6 [35, 36]) для температур 298 [24], 400, 600, 800 и 1000 К (табл. 1), показал незначительные абсолютные и относительные отклонения в определении направления реакций обмена при температурах 400, 600 и 800 К. Только для $T = 1000$ К имеются отклонения до $\sim 20\%$ по сравнению со стандартными энтальпиями и энергиями Гиббса реакций обмена.

Аналогичные расчеты для смеси, отвечающей центральной точке линии конверсии K_1-K_3 четырехкомпонентной взаимной системы, также показали

Таблица 1. Энтальпии и энергии Гиббса реакций обмена в тройных взаимных системах четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-$ [37]

Система	Реакции в смесях, отвечающих точкам полной конверсии	Температура, К	Энтальпия реакции, $-\Delta_r H$, кДж	Энергия Гиббса, $-\Delta_r G$, кДж
$\text{Li}^+, \text{Na}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-$	$\text{K}_1, \text{NaF} + \text{LiCl} = \text{LiF} + \text{NaCl}$	400	44.618	43.278
		600	44.908	42.539
		800	45.079	41.720
		1000	65.084	38.232
		400	77.089	70.722
$\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-$	$\text{K}_3, \text{KF} + \text{LiCl} = \text{LiF} + \text{KCl}$	600	77.601	71.786
		800	77.848	69.803
		1000	97.884	65.143
		400	32.471	30.357
		600	32.693	29.247
$\text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-$	$\text{K}_2, \text{NaCl} + \text{KF} = \text{NaF} + \text{KCl}$	800	32.769	28.083
		1000	32.800	26.911

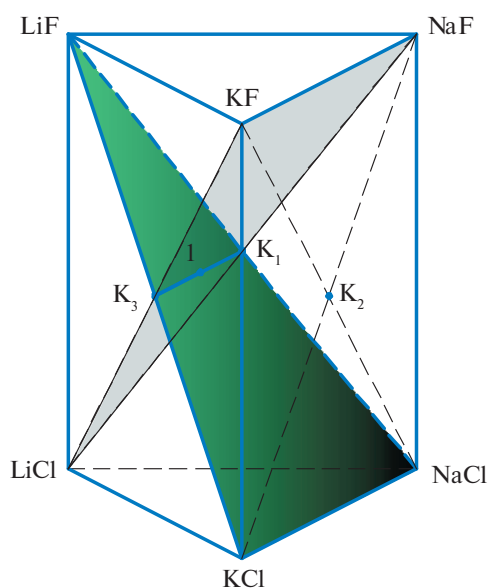


Рис. 6. Расположение линий конверсии в призме составов.

экзотермический характер реакций из солей неустойчивого треугольника LiCl–NaF–KF (табл. 2).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Взаимодействие порошков, отвечающих смеси в центральной точке линии конверсии $\text{K}_1\text{–K}_3$ системы $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-$. Для подтверждения устойчивости треугольника LiF–NaCl–KCl (система $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-$) (рис. 6) исследовано взаимодействие порошкообразной гомогенизированной смеси

50 мол. % LiCl + 25 мол. % NaF + 25 мол. % KF (т. 1, линия конверсии $\text{K}_1\text{–K}_3$; рис. 7).

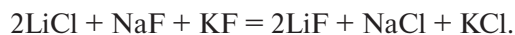
На кривой ДТА нагрева смеси 25 мол. % NaF + 25 мол. % KF + 50 мол. % LiCl (0.3 г) (рис. 8) отмечается один экзоэффект, который начинается при 353°C и заканчивается при 451°C , а также два эндоэффекта при 608 и 747°C . На кривой ДТА охлаждения смеси после реакции (рис. 9) присутствуют два экзотермических эффекта при 747 и 609°C .

Рентгенограмма смеси после реакции (рис. 10) представлена тремя фазами: NaCl (ОТР, фаза α), KCl (ОТР, фаза β) и LiF .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ результатов твердофазного взаимодействия в смесях и кристаллизующихся фаз в стабильных треугольниках

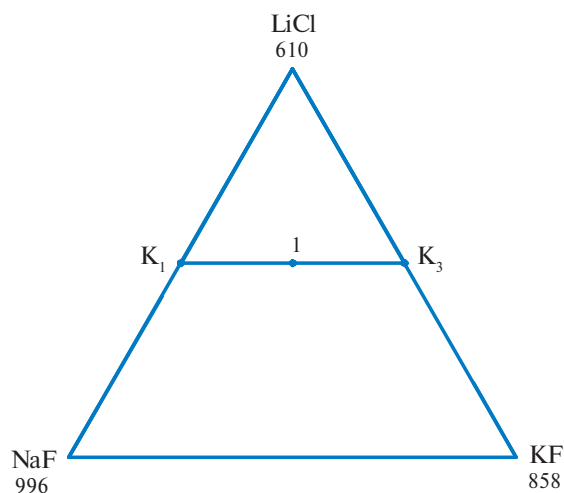
На кривой ДТА нагрева смеси 1 (рис. 8) на линии конверсии $\text{K}_1\text{–K}_3$ (рис. 7) начало экзотермической реакции (353°C) отвечает появлению жидкой фазы (температура близка к температуре плавления четверной эвтектики в тетраэдре LiF–LiCl–NaCl–KCl (368°C [1, 26])).



Появление жидкой фазы ускоряет экзотермическую реакцию до максимальной температуры 451°C ($\Delta T = 451 - 353 = 98^\circ\text{C}$), затем фиксируется эндоэффект, включающий два наложенных эндоэффекта: температуру на моновариантной кривой $e\ 715\text{–}E\ 604$ (рис. 11, точка 1') и температуру плавления тройной эвтектики $E\ 604$. Эндоэффект

Таблица 2. Энтальпии и энергии Гиббса, отвечающие смеси центральной точки линии конверсии $\text{K}_1\text{--K}_3$ (точка 1) [37–39]

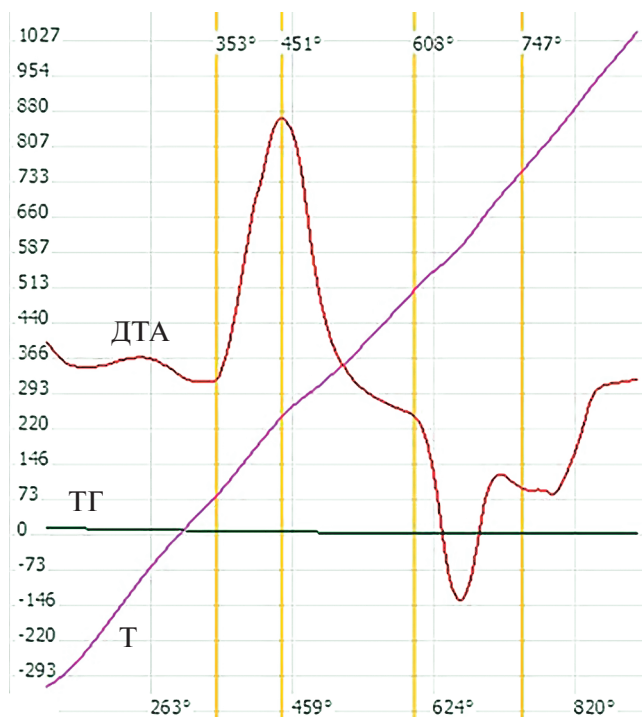
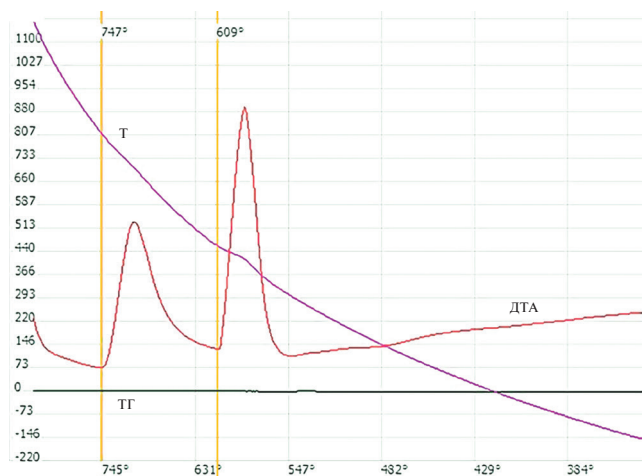
Центральная точка линии конверсии	Реакция	Температура, К	Энтальпия реакции, $-\Delta_r H$, кДж	Энергия Гиббса, $-\Delta_r G$, кДж
Т. 1 ($\text{K}_1\text{--K}_3$)	$\text{NaF} + \text{KF} + 2\text{LiCl} = 2\text{LiF} + \text{NaCl} + \text{KCl}$	298	121.67	118.604
		400	121.707	116.913
		600	122.509	114.325
		800	122.927	111.523
		1000	162.968	103.375

**Рис. 7.** Расположение смеси 1 на линии конверсии $\text{K}_1\text{--K}_3$ в нестабильном треугольнике $\text{LiCl}\text{--NaF}\text{--KF}$.

при 743°C соответствует температуре ликвидуса в точке 1.

На кривой ДТА охлаждения расплава (рис. 9) фиксируются два экзоэффекта: первый отвечает кристаллизации смеси 1 (747°C), второй — двум наложенным экзоэффектам (температура в точке 1' и температура плавления эвтектики E 604°C), как видно из схемы кристаллизации на рис. 11.

Схема кристаллизации сплава 1 (рис. 11) показывает, что первичной кристаллизации (точка 1) соответствует фаза LiF (линия $\text{K}_1\text{--K}_3$ находится в поле кристаллизации LiF). Вторичной кристаллизации (точка 1') отвечают фазы $\text{LiF} + \text{KCl(ОТР)}$, третичной кристаллизации — фазы: $\text{LiF} + \text{Cl(ОТР)} + \text{NaCl(ОТР)}$. Вследствие близкого расположения точки 1' и E 604°C в концентрационном треугольнике происходит наложение экзоэффектов вторичной и третичной кристаллизации на кривой ДТА охлаждения смеси 1 (рис. 9). Наличие трех фаз в закристаллизованной смеси 1 подтверждено данными рентгенограммы, приведенной на рис. 10.

**Рис. 8.** Термогравиметрические кривые нагрева смеси порошков 25 мол. % NaF + 25 мол. % KF + 50 мол. % LiCl .**Рис. 9.** Термогравиметрические кривые охлаждения смеси порошков 25 мол. % NaF + 25 мол. % KF + 50 мол. % LiCl после расплавления.

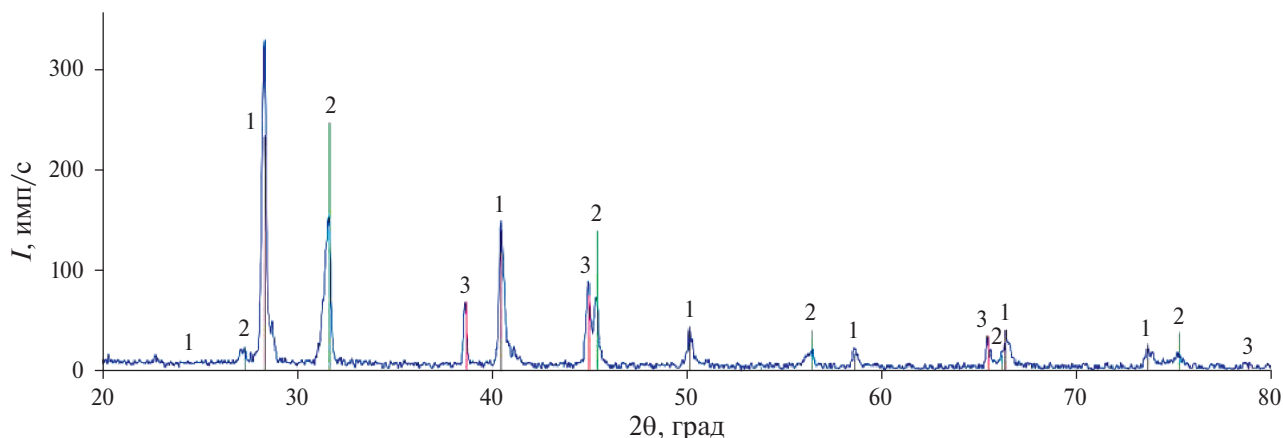


Рис. 10. Рентгенограмма смеси порошков 25 мол. % NaF + 25 мол. % KF + 50 мол. % LiCl после реакции: 1 — KCl(ОТР), 2 — NaCl(ОТР), 3 — LiF.

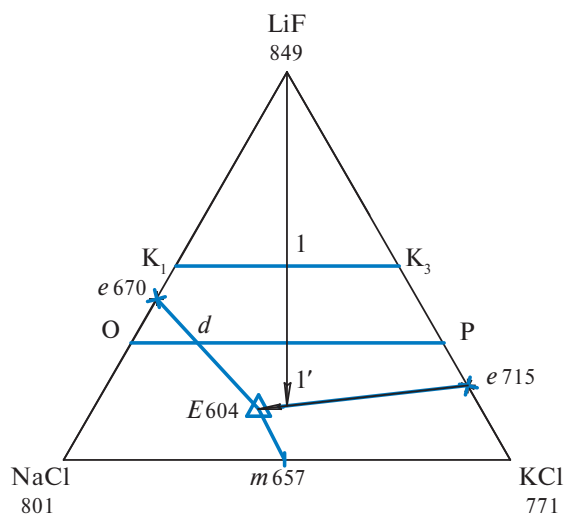


Рис. 11. Схема кристаллизации смеси 1 на линии конверсии K_1 – K_3 в стабильном треугольнике LiF–NaCl–KCl.

Анализ результатов моделирования фазового комплекса квазитройной системы

Стабильный треугольник LiF–NaCl–KCl, 3D-модель которого изображена на рис. 1, характеризуется разрывом сплошности бинарных твердых растворов $Na_xK_{1-x}Cl$ при введении в систему LiF. Поэтому на T – x -диаграммах разрезов ОР и K_1K_3 (линия конверсии K_1 – K_3) отмечены области граничных твердых растворов на основе NaCl и KCl.

На разрезе ОР (рис. 2) кривые первичной кристаллизации NaCl(ОТР) и LiF пересекаются в точке d моновариантной кривой $e670$ – $E604$. Выше ликвидуса находится однофазное поле жидкости. На T – x -диаграмме проекции моновариантных кривых $e670$ – $E604$ (LiF + NaCl(ОТР)) и $e715$ – $E604$ (LiF +

+ KCl(ОТР)) пересекаются в точке $\bar{E}604$ — проекции тройной эвтектики $E604$ из полюса кристаллизации LiF. Эвтектической прямой на разрезе ОР отвечает третичная кристаллизация фаз LiF + NaCl(ОТР) + KCl(ОТР). Диаграмма представлена четырьмя двухфазными полями (ж + NaCl(ОТР), ж + LiF, LiF + NaCl(ОТР), LiF + KCl(ОТР)) и тремя трехфазными полями (ж + LiF + NaCl(ОТР), ж + LiF + KCl(ОТР)).

T – x -диаграмма разреза K_1K_3 , расположенного в поле кристаллизации LiF (рис. 3), представлена однофазным полем жидкости выше ликвидуса, тремя двухфазными полями (ж + LiF, LiF + NaCl(ОТР), LiF + KCl(ОТР)) и тремя трехфазными полями (ж + LiF + NaCl(ОТР), ж + LiF + KCl(ОТР), LiF + NaCl(ОТР) + KCl(ОТР)). При пересечении проекций линий вторичной кристаллизации $e670$ – $\bar{E}604$ (LiF + NaCl(ОТР)) и $e715$ – $\bar{E}604$ (LiF + KCl(ОТР)) определено соотношение NaCl : KCl в квазитройной эвтектике $E604$ (проекция $\bar{E}604$), т.е. направление на квазитройную эвтектику из полюса кристаллизации LiF. Эвтектической прямой отвечает третичная кристаллизация фаз LiF + NaCl(ОТР) + KCl(ОТР). Кристаллизующиеся фазы подтверждены рентгенофазовым анализом (рис. 10).

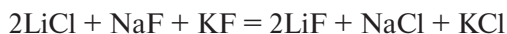
Изотермическое сечение при 620°C (рис. 4) представлено двумя однофазными полями (ж и $Na_xK_{1-x}Cl$), пятью двухфазными полями (LiF + NaCl(ОТР), LiF + KCl(ОТР), ж + KCl(ОТР), ж + NaCl(ОТР), ж + LiF, NaCl(ОТР) + KCl(ОТР)) и тремя трехфазными полями (ж + LiF + NaCl(ОТР), ж + LiF + KCl(ОТР), ж + NaCl(ОТР) + KCl(ОТР)). Максимальное поле кристаллизации на политерме (рис. 5) принадлежит фториду лития.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В редакторе трехмерной векторной графики, включающем программу автоматизированного проектирования КОМПАС-3D, построена 3D-модель стабильного треугольника $\text{LiF}-\text{NaCl}-\text{KCl}$, на основе которой построены два политермических разреза и изотермический разрез при 620°C. Построена политерма кристаллизации стабильного треугольника $\text{LiF}-\text{NaCl}-\text{KCl}$.

Рассчитаны энтальпии и энергии Гиббса реакций для смесей в точках полной конверсии тройных взаимных систем и для смеси 25 мол. % NaF + 25 мол. % KF + 50 мол. % LiCl четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-$. Показано, что необратимый характер взаимодействия сохраняется для стандартной и температур 400, 600, 800 и 1000°C.

Необратимость реакции обмена



подтверждена исследованием исходной порошкообразной гомогенизированной смеси методом ДТА, на кривой нагревания которой отмечено наличие экзотермического эффекта при 353°C, а также фаз LiF , $\text{NaCl}(\text{ОТР})$, $\text{KCl}(\text{ОТР})$ методом РФА.

Низкоплавкая область концентраций с температурами плавления смесей 604–650°C на политерме может быть использована для возможного практического применения в качестве расплавляемых электролитов химических источников тока и расплаво-растворителей неорганических веществ.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FSSE-2023-0003) в рамках государственного задания Самарского государственного технического университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васина Н.А., Грызлова Е.С., Шапошникова С.Г. Теплофизические свойства многокомпонентных солевых систем. М.: Химия, 1984. 112 с.
2. Чернеева Л.И., Родионова Е.К., Мартынова Н.М. и др. Энтальпия плавления солевых эвтектик. Обзоры по теплофизическим свойствам веществ. М.: ИВТ АН СССР, 1980. № 3. 56 с.
3. Yuan K., Shi J., Aftab W. et al. // Adv. Funct. Mater. 2020. V. 30. P. 19042228. <https://doi.org/10.1002/adfm.201904228>
4. Бабаев Б.Д. // Теплофизика высоких температур. 2014. Т. 52. № 4. С. 568.
5. Вердиева З.Н., Вердиев Н.Н., Мусаева П.А., Сириева Я.Н. // Химическая термодинамика и кинетика. Сб. Матер. XI Междунар. научн. конф. Великий Новгород: Изд-во Новгородск. гос. ун-та им. Ярослава Мудрого, 2021. С. 51.
6. Химические источники тока: Справочник / Под ред. Коровина Н.В., Скундина А.М. М.: Изд-во МЭИ, 2003. 740 с.
7. Коровин Н.В. Электрохимическая энергетика. М.: Энергоатомиздат, 1991. 264 с.
8. Баталов Н.Н. // XI Междунар. конф. по физ. химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов: Тез. докл. Екатеринбург, 1998. Т. 1. С. 3.
9. Гаркушин И.К., Бурчаков А.В., Сидоров А.А. Пат. RU2791927. Электролит для химического источника тока. Опубликовано 14.03.2023. Бюл. № 8.
10. Блинкин В.Л., Новиков В.Н. Жидкосольевые ядерные реакторы. М.: Атомиздат, 1978. 111 с.
11. Делимарский Ю.К., Барчук Л.П. Прикладная химия ионных расплавов. Киев: Наук. думка, 1988. 192 с.
12. Бабилов Л.Г., Баранов М.В., Бекетов А.Р., Васин Б.Д. и др. Пат. RU2492532. Топливо энергетического реактора на быстрых нейтронах с активной зоной в виде солевого расплава для конверсии тория-232 в уран-233. Опубликовано 27.06.2013. Бюл. № 18.
13. Гаркушин И.К. // Термический анализ и фазовые равновесия. Пермь: Пермск. гос. ун-т, 1984. С. 101.
14. Делимарский Ю.К. Химия ионных расплавов. Киев: Наук. думка, 1980. 323 с.
15. Khokhlov V., Ignatiev V., Afonichkin V. // J. Fluorine Chem. 2009. V. 130. № 1. P. 30.
16. Sangster J., Pelton A.D. // J. Phase Equilibria. 1991. V. 12. P. 511.
17. Минченко В.И., Степанов В.П. Ионные расплавы: упругие и калориметрические свойства. Екатеринбург: УрО РАН, 2008. 340 с.
18. Janz G.J. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1988. V. 17. № 2. P. 319.
19. Трифонов К.И., Заботин И.Ф., Камышев С.Ф., Никифоров А.Ф. // Расплавы. 2017. № 6. С. 512.
20. Trifonov K.I., Zabolotn I.F., Krotov V.E., Nikiforov A.F. // Russ. Metallurgy. 2019. № 8. P. 838.
21. Шашков М.О., Гаркушин И.К. // Журн. неорганической химии. 2019. Т. 64. № 2. С. 206.
22. Peschl J., Malinovsky M. // Chem. Zvesti. 1978. V. 32. № 6. P. 755. <https://api.semanticscholar.org/CorpusID:203693736>
23. Chartrand P., Pelton A.D. // Metall. Mater. Trans. 2001. V. 32. P. 1417. <https://doi.org/10.1007/s11661-001-0231-6>

24. Емельянова У.А., Гаркушин И.К., Бурчаков А.В. // Междунар. науч. форум “Наука и инновации – современные концепции”. М.: Инфинити, 2023. С. 69.
25. Бурчаков А.В., Гаркушин И.К., Емельянова У.А. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 7. С. 952.
26. 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>
27. Бурчаков А.В. Дис. ... канд. хим. наук. Самара: СамГТУ, 2015. 195 с.
28. Ганин Н.Б. Проектирование и прочностной расчет в системе КОМПАС-3D V13. М.: ДМК Пресс, 2011. 320 с.
29. Kang J. // Mater. Sci. Eng. 2019. V. 3. P. 38.
30. 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>
31. 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>
32. Гаркушин И.К., Истомова М.А., Гаркушин А.И., Егоров Г.Е. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2020. Т. 63. № 4. С. 55.
<https://doi.org/10.6060/ivkkt.20206304.6159>
33. Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные взаимные системы / Под ред. Посыпайко В.И., Алексеевой Е.А. М.: Химия, 1977. 392 с.
34. Диаграммы плавкости солевых систем. Многокомпонентные системы / Под ред. Посыпайко В.И., Алексеевой Е.А. М.: Химия, 1977. 216 с.
35. Посыпайко В.И. Методы исследования многокомпонентных систем. М.: Наука, 1978. 255 с.
36. Козырева Н.А. // Докл. РАН. 1992. Т. 325. № 3. С. 530.
37. Barin I. Thermochemical Data of Pure Substances. Weinheim: VCH, 1995. 1117 p.
38. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ, 1981. Вып. X. Ч. 1. 300 с.
39. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ, 1981. Вып. X. Ч. 2. 300 с.

INTERACTION IN THE SYSTEM $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-$ AND 3D MODEL OF A STABLE TRIANGLE LiF-NaCl-KCl

A. V. Burchakov^{a,*}, I. K. Garkushin^a, E. M. Egorova^a, U. A. Emelyanova^a, A. A. Finogenov^a

^aSamara State Technical University, Samara, 443100 Russia

*e-mail: turnik27@yandex.ru

A 3D model of the phase equilibrium states of the quasi-ternary system LiF-NaCl-KCl , which is a stable triangle of a four-component reciprocal system $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-$, is constructed. Based on the 3D model, polythermal, isothermal sections and polytherms of phase crystallization were constructed for the first time. Two polythermal sections show the presence of areas of boundary solid solutions based on sodium and potassium chlorides. On the isothermal section at 620°C, the fields of coexisting phases are delimited. The crystallization polytherm is represented by three fields of crystallizing phases — lithium fluoride and boundary solid solutions based on NaCl and KCl. The stable character of the LiF-NaCl-KCl triangle is confirmed by thermodynamic calculation for several interaction temperatures of substances included in the unstable LiCl-NaF-KF triangle. The exothermic nature of the exchange reaction is confirmed by the exoeffect on the DTA curve of heating a mixture of powders of 50 mol.% $\text{LiCl} + 25$ mol.% $\text{NaF} + 25$ mol.% KF . The phases formed after the reaction — LiF , boundary solid solutions based on NaCl and KCl, are confirmed by X-ray phase analysis data. A low-melting region from the melting point of the ternary eutectic (604°C) to the isotherm (650°C) is isolated on the concentration triangle, mixtures of which can be used as a functional material for various purposes.

Keywords: differential thermal analysis, phase equilibria, boundary solid solution, X-ray phase analysis