

УДК 544.014+544.016.2

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО КОМПЛЕКСА СТАБИЛЬНОГО ПЕНТАТОПА LiF–K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>–Rb<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>–KF–RbF ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>||F<sup>-</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

© 2024 г. А. В. Бурчаков<sup>а</sup>, \*, Е. О. Бурчакова<sup>а</sup><sup>а</sup>Самарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская, 244, Самара, 443100 Россия

\*e-mail: turnik27@yandex.ru

Поступила в редакцию 04.11.2023 г.

После доработки 09.01.2024 г.

Принята к публикации 12.01.2024 г.

Изучена квазичетырехкомпонентная система LiF–K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>–Rb<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>–KF–RbF, которая является стабильным пентатопом четырехкомпонентной взаимной системы Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>||F<sup>-</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Осуществлено прогнозирование нон- и моновариантных равновесий в системе при помощи схемы моновариантных равновесий: в системе осуществляется эвтектическое равновесие  $L \rightleftharpoons LiF + K_xRb_{1-x}F + \alpha-K_{2x}Rb_{2-2x}CrO_4 + \alpha-K_{3x}Rb_{3-3x}FCrO_4$ , которое подтверждено дифференциальным термическим анализом. Данная схема позволяет прогнозировать нон- и моновариантные равновесия на основе анализа ограничивающих систем. Выявлены состав и температура плавления смеси, отвечающей четырехкомпонентной эвтектике E<sup>□</sup> 438. На основе полученных данных построена компьютерная 3D-модель фазового комплекса системы в виде концентрационного пентатопа. Компьютерная модель наглядно демонстрирует фазовые превращения в системе. Выявлено строение пространственной фазовой диаграммы. В системе кристаллизующимися фазами являются фторид лития, три фазы непрерывных рядов твердых растворов: на основе фторидов калия и рубидия – K<sub>x</sub>Rb<sub>1-x</sub>F, на основе хроматов калия и рубидия в α-полиморфной модификации – α-K<sub>2x</sub>Rb<sub>2-2x</sub>CrO<sub>4</sub>, на основе фторид-хроматов калия и рубидия в α-полиморфной модификации – α-K<sub>3x</sub>Rb<sub>3-3x</sub>FCrO<sub>4</sub>.

**Ключевые слова:** физико-химический анализ, дифференциальный термический анализ, 3D-модель, непрерывный ряд твердых растворов, четырехкомпонентная эвтектика

DOI: 10.31857/S0044457X24060096, EDN: ХТЕЕСА

### ВВЕДЕНИЕ

Теоретическое и экспериментальное изучение многокомпонентных солевых (МКС) систем является актуальной задачей современного материаловедения. В результате исследования фазовых равновесий в МКС получают составы, которые отвечают материалам функционального назначения, применяемым в химической промышленности, металлургии, теплоэнергетике, ядерной энергетике и т.д. [1–9]. Фазовые диаграммы являются инструментом для получения новых материалов и композиций из металлов, сплавов, полупроводников, сверхпроводников, огнеупорных и керамических материалов [10–15]. Применение компьютерного 3D-моделирования фазового комплекса МКС, прежде всего трех- и четырехкомпонентных, позволяет выявлять низкоплавкие составы, которые могут стать основой для получения функционального материала [16–19].

Цель работы – исследование фазового комплекса стабильного пентатопа LiF–K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>–Rb<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>–KF–

RbF четырехкомпонентной взаимной системы Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>||F<sup>-</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, включающее изучение ее фазового комплекса методом дифференциального термического анализа (ДТА) и при помощи компьютерной 3D-модели.

### ХАРАКТЕРИСТИКА ФАЗОВОГО КОМПЛЕКСА СТАБИЛЬНОГО ПЕНТАТОПА LiF–K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>–Rb<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>–KF–RbF

Ранее в работе [20] было проведено теоретическое изучение четырехкомпонентной взаимной системы Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>||F<sup>-</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. В результате разбиения фазового комплекса получено древо фаз, имеющее линейное строение (рис. 1). Оно состоит из двух стабильных пентатопов, стабильного тетраэдра и двух стабильных секущих треугольников. Каждый элемент древа фаз является независимой физико-химической системой. На рис. 1 также указаны кристаллизующиеся фазы для каждого стабильного симплекса.

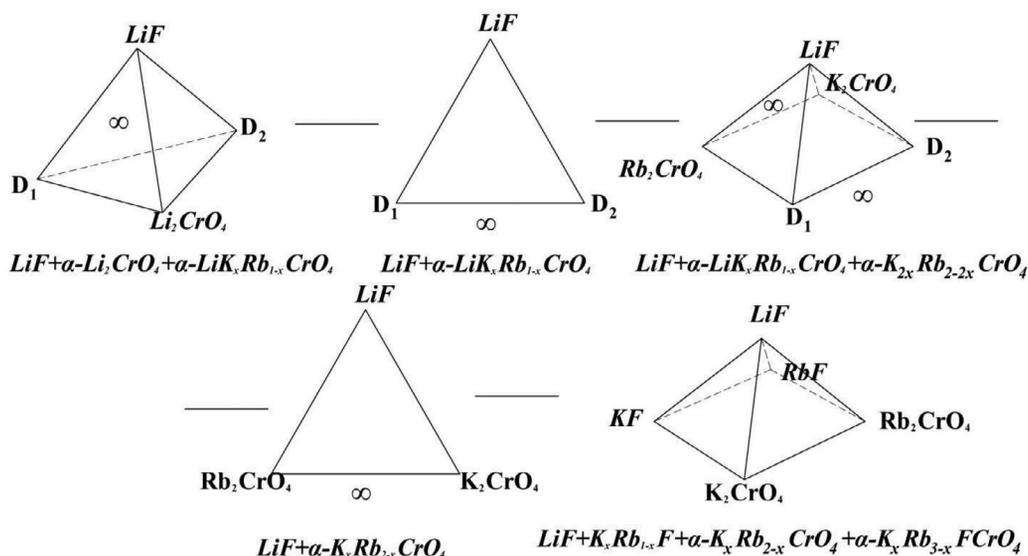


Рис. 1. Древо фаз системы  $\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+ \parallel \text{F}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ .  $D_1$  –  $\text{LiRbCrO}_4$ ,  $D_2$  –  $\text{LiKCrO}_4$ . Кристаллизующиеся фазы спрогнозированы.

Теоретическое исследование фазового комплекса стабильного пентатопа  $\text{LiF}-\text{K}_2\text{CrO}_4-\text{Rb}_2\text{CrO}_4-\text{KF}-\text{RbF}$  предполагает анализ элементов ограничения с целью прогнозирования фазовых равновесий в системе [21–26]. В двух ограничивающих системах: стабильных треугольниках  $\text{LiF}-\text{KF}-\text{RbF}$  [27] и  $\text{LiF}-\text{K}_2\text{CrO}_4-\text{Rb}_2\text{CrO}_4$  [28] отсутствует неинвариантное равновесие, для них характерно образование непрерывных рядов твердых растворов (НРТР) –  $\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{F}$  и  $\alpha\text{-K}_{2x}\text{Rb}_{2-2x}\text{CrO}_4$ , в двух других стабильных треугольниках  $\text{LiF}-\text{KF}-\text{K}_2\text{CrO}_4$  [29] и  $\text{LiF}-\text{RbF}-\text{Rb}_2\text{CrO}_4$  [30] наблюдается эвтектическое и перитектическое равновесия и протекают следующие реакции соответственно:  $E\ 492$ :  $\text{L} \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{KF} + \alpha\text{-K}_2\text{CrO}_4$ ;  $E\ 465$ :  $\text{L} \rightleftharpoons \text{LiRbF}_2 + \text{RbF} + \alpha\text{-Rb}_3\text{FCrO}_4$ ;  $R\ 524$ :  $\text{L} + \alpha\text{-K}_3\text{FCrO}_4 \rightleftharpoons \alpha\text{-K}_2\text{CrO}_4 + \text{KF}$ ;  $P\ 505$ :  $\text{L} + \alpha\text{-Rb}_2\text{CrO}_4 \rightleftharpoons \text{LiF} + \alpha\text{-Rb}_3\text{FCrO}_4$ . Фазовый комплекс трехкомпонентной взаимной системы  $\text{K}^+, \text{Rb}^+ \parallel \text{F}^-, \text{CrO}_4^{2-}$  разбивается на два стабильных симплекса в форме прямоугольников по секущей  $D\ 766-D\ 783$ , в системе кристаллизуются фазы НРТР  $\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{F}$ ,  $\alpha\text{-K}_{3x}\text{Rb}_{3-3x}\text{FCrO}_4$  и  $\alpha\text{-K}_{2x}\text{Rb}_{2-2x}\text{CrO}_4$  и реализуются моновариантные равновесия [31]. Развертка граневых элементов стабильного пентатопа представлена на рис. 2.

Анализ элементов ограничения показал, что в системе возможны следующие варианты фазовых равновесий.

1. Внутри наблюдаются два моновариантных фазовых равновесия по линиям  $E\ 492-E\ 365$  и  $R\ 524-P\ 505$ .

2. Внутри наблюдаются два моновариантных фазовых равновесия по линии  $E\ 492-P\ 505$  и  $R\ 524-E\ 365$ .

И в первом, и во втором случае возможно образование точки минимума моновариантного фазового равновесия. Данный прогноз дается на основе анализа фазовых диаграмм систем – элементов ограничения (меньшей мерности), который показал, что в двойных системах  $\text{KF}-\text{RbF}$  и  $\text{K}_2\text{CrO}_4-\text{Rb}_2\text{CrO}_4$ , а также в тройных системах  $\text{KF}-\text{RbF}-\text{LiF}$  и  $\text{K}_2\text{CrO}_4-\text{Rb}_2\text{CrO}_4-\text{LiF}$  наблюдается образование минимумов твердых растворов.

3. В системе образуется четверная эвтектика:  $\text{L} \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{F} + \alpha\text{-K}_{2x}\text{Rb}_{2-2x}\text{CrO}_4 + \alpha\text{-K}_{3x}\text{Rb}_{3-3x}\text{FCrO}_4$ .

Для выбора правильного варианта составили схему моновариантных равновесий стабильного пентатопа (рис. 3) [32]. Курсивом на рисунке обозначены фазовые реакции для линий моновариантных фазовых равновесий. Каждая моновариантная линия имеет собственный набор участвующих фаз. Из этого следует, что реализуется в системе третий тип прогноза.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СТАБИЛЬНОМ ПЕНТАТОПЕ $\text{LiF}-\text{K}_2\text{CrO}_4-\text{Rb}_2\text{CrO}_4-\text{KF}-\text{RbF}$

Экспериментальное исследование фазовых равновесий в стабильном пентатопе проводили на установке ДТА в стандартном исполнении [33–36]. Точность измерения температур составляла  $\pm 2.5^\circ\text{C}$  при

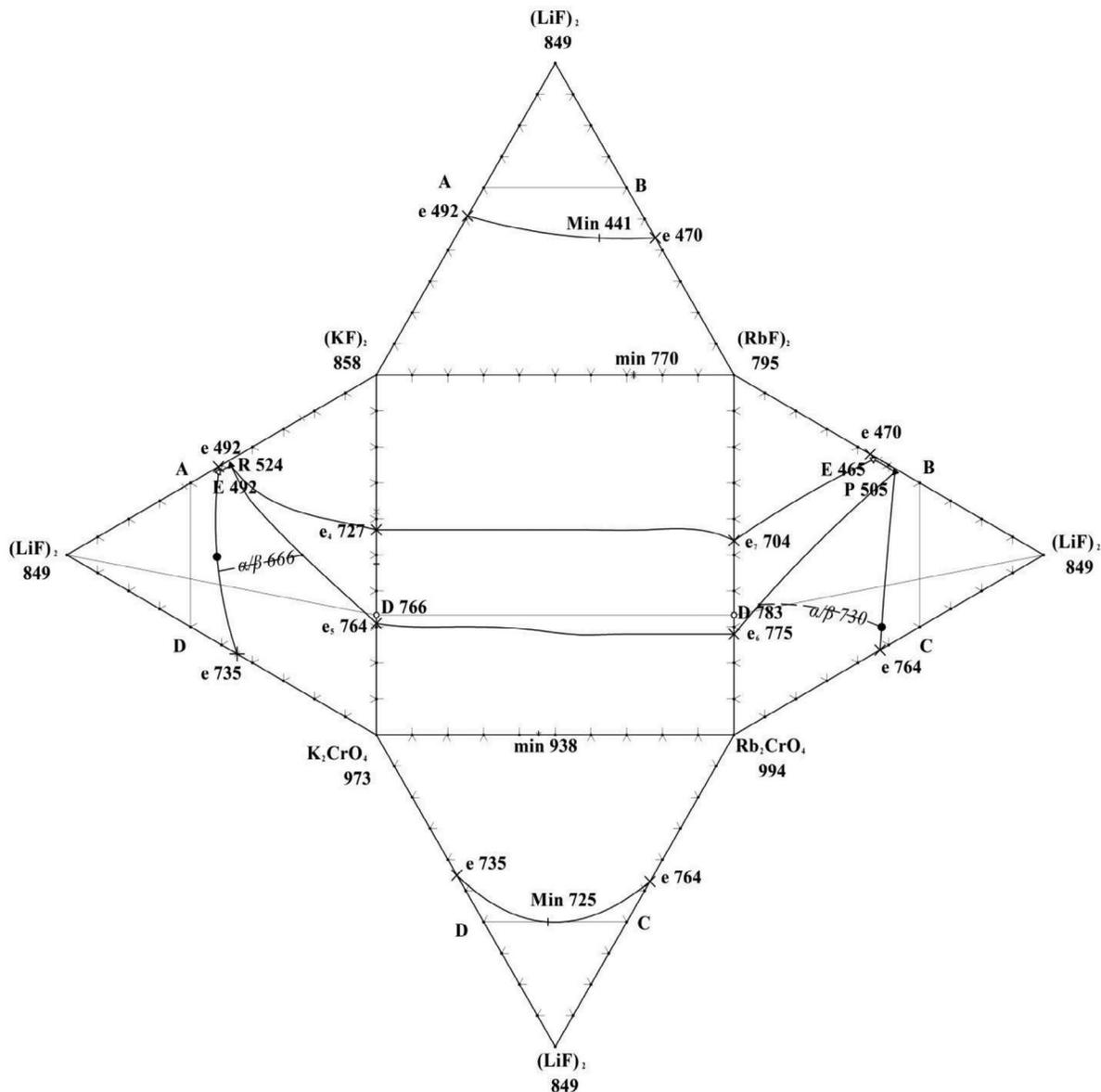


Рис. 2. Стабильный пентатоп LiF–K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>–Rb<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>–KF–RbF системы Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>||F<sup>-</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

| LiF-KF-K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>  | LiF-K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> -Rb <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub> -KF-RbF  | LiF-RbF-Rb <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>  |
|---|--|---|
| <p><b>R 524:</b> <math>L + K_3FCrO_4 \rightleftharpoons KF + a-K_2CrO_4</math></p> <p><math>L + K_{3x}Rb_{3-3x}FCrO_4 \rightleftharpoons K_xRb_{1-x}F + a-K_{2x}Rb_{2-2x}CrO_4</math></p> |  | <p><b>P 505:</b> <math>L + a-Rb_2CrO_4 \rightleftharpoons LiF + Rb_3FCrO_4</math></p> <p><math>L + a-K_{2x}Rb_{2-2x}CrO_4 \rightleftharpoons LiF + K_{3x}Rb_{3-3x}FCrO_4</math></p> |
| <p><b>E 492:</b> <math>L \rightleftharpoons LiF + KF + a-K_2CrO_4</math></p> <p><math>L \rightleftharpoons LiF + K_xRb_{1-x}F + a-K_{2x}Rb_{2-2x}CrO_4</math></p>                         |  | <p><b>E 465:</b> <math>L \rightleftharpoons LiRbF_2 + RbF + Rb_3FCrO_4</math></p> <p><math>L \rightleftharpoons LiF + K_xRb_{1-x}F + a-K_{3x}Rb_{3-3x}FCrO_4</math></p>             |
|   | <p><b>E □:</b> <math>L \rightleftharpoons LiF + K_xRb_{1-x}F + a-K_{2x}Rb_{2-2x}CrO_4 + a-K_{3x}Rb_{3-3x}FCrO_4</math></p> |   |

Рис. 3. Схема моновариантных равновесий стабильного пентатопа LiF–K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>–Rb<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>–KF–RbF.

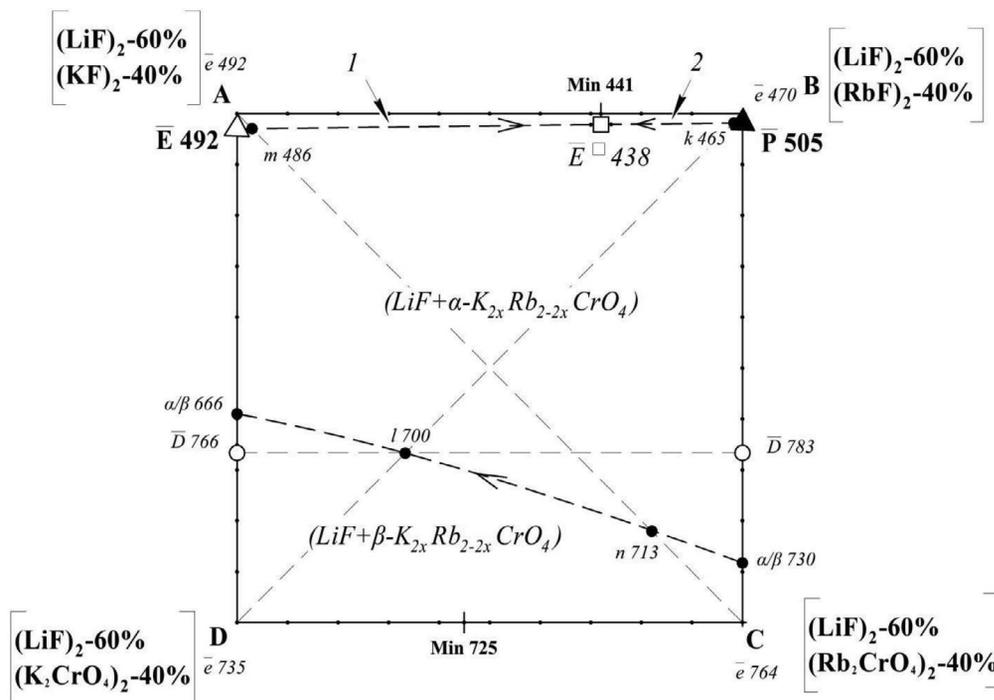


Рис. 4. Сечение  $A-B-C-D$  стабильного пентагопа  $\text{LiF}-\text{K}_2\text{CrO}_4-\text{Rb}_2\text{CrO}_4-\text{KF}-\text{RbF}$  системы  $\text{Li}, \text{K}, \text{Rb} \parallel \text{F}, \text{CrO}_4$ . Цифрами обозначены поля первичной кристаллизации фаз: 1 –  $(\text{LiF} + \text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{F})$ ; 2 –  $(\text{LiF} + \alpha\text{-K}_{3x}\text{Rb}_{3-3x}\text{CrO}_4)$ .

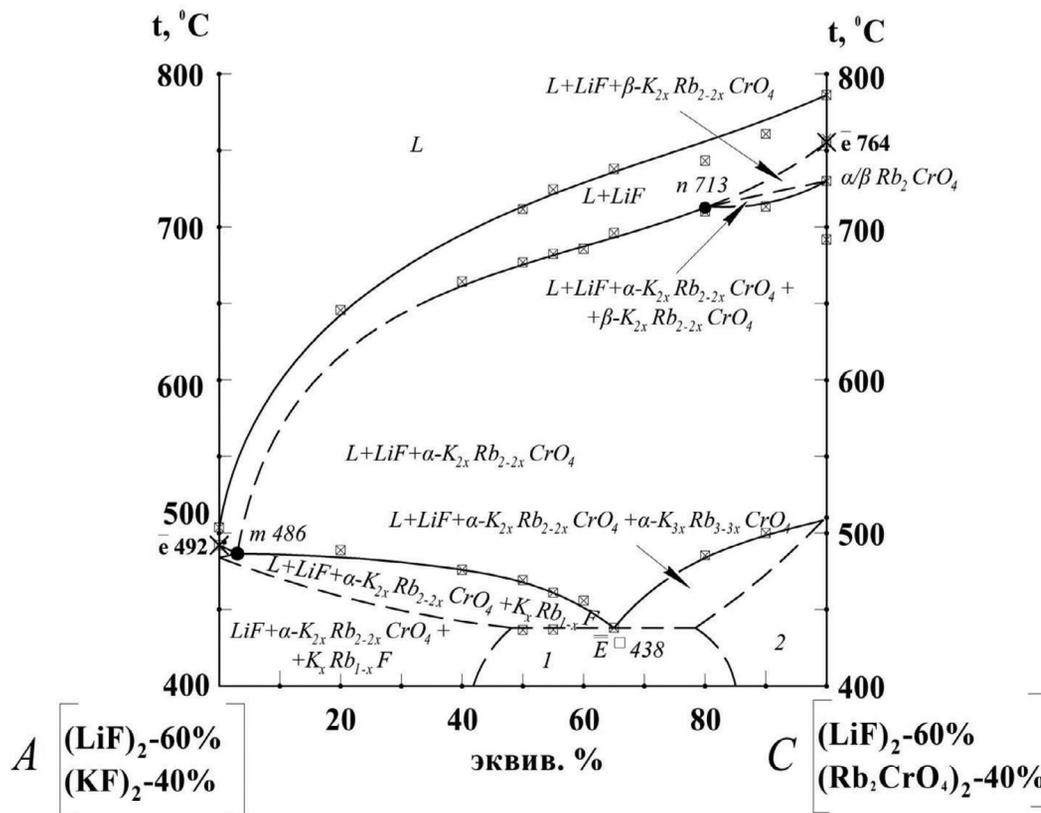
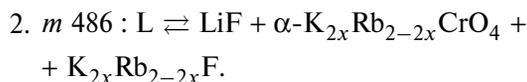
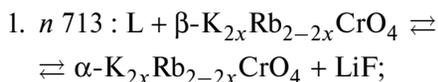


Рис. 5.  $T-x$ -диаграмма разреза  $A-C$  сечения  $A-B-C-D$  в пентагопе  $\text{LiF}-\text{K}_2\text{CrO}_4-\text{Rb}_2\text{CrO}_4-\text{KF}-\text{RbF}$ . Цифрами обозначены фазовые области: 1 –  $\text{LiF} + \text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{F} + \alpha\text{-K}_{2x}\text{Rb}_{2-2x}\text{CrO}_4 + \alpha\text{-K}_{3x}\text{Rb}_{3-3x}\text{CrO}_4$ ; 2 –  $\text{LiF} + \alpha\text{-K}_{2x}\text{Rb}_{2-2x}\text{CrO}_4 + \alpha\text{-K}_{3x}\text{Rb}_{3-3x}\text{CrO}_4$ .

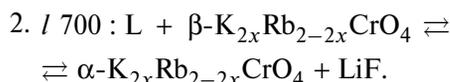
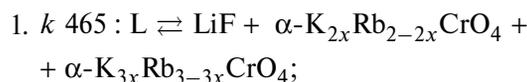
точности взвешивания образцов 0.5%. Для построения диаграмм использовали кривые охлаждения образцов составов из расплавов, полученных в атмосфере воздуха. В объеме кристаллизации фторида лития (рис. 2) выбрано и экспериментально изучено политермическое сечение  $A[\text{LiF} - 50\%; \text{KF} - 50\%]-B[\text{LiF} - 50\%; \text{RbF} - 50\%]-C[\text{LiF} - 50\%; \text{Rb}_2\text{CrO}_4 - 50\%]-D[\text{LiF} - 50\%; \text{K}_2\text{CrO}_4 - 50\%]$  (рис. 4).

В сечении  $A-B-C-D$  экспериментально исследованы политермические разрезы  $A[\text{LiF} - 60\%; \text{KF} - 40\%]-C[\text{LiF} - 60\%; \text{Rb}_2\text{CrO}_4 - 40\%]$  и  $B[\text{LiF} - 60\%; \text{RbF} - 40\%]-D[\text{LiF} - 60\%; \text{K}_2\text{CrO}_4 - 40\%]$ , которые представлены на рис. 5 и 6 соответственно.

Из разреза  $A-C$  (рис. 5) выявлены точки пересечения данного разреза с проекцией моновариантной линии  $\bar{E} 492-\bar{P} 505$  и  $\alpha/\beta 666-\alpha/\beta 730$ :



Из разреза  $B-D$  (рис. 6) выявлены точки пересечения данного разреза с проекцией моновариантной линии  $\bar{E} 492-\bar{P} 505$  и  $\alpha/\beta 666-\alpha/\beta 730$ :



На рис. 4 в скобках обозначены поля вторичной кристаллизации фаз. Из разрезов  $A-C$  и  $B-D$  обнаружено, что фиксируется экзоэффект при одинаковой температуре 438°C в узком концентрационном диапазоне, что свидетельствует об эвтектическом равновесии. Из указанных разрезов выбрано направление на проекцию  $\bar{E} 438$  четверной эвтектики  $E^{\square} 438$ .

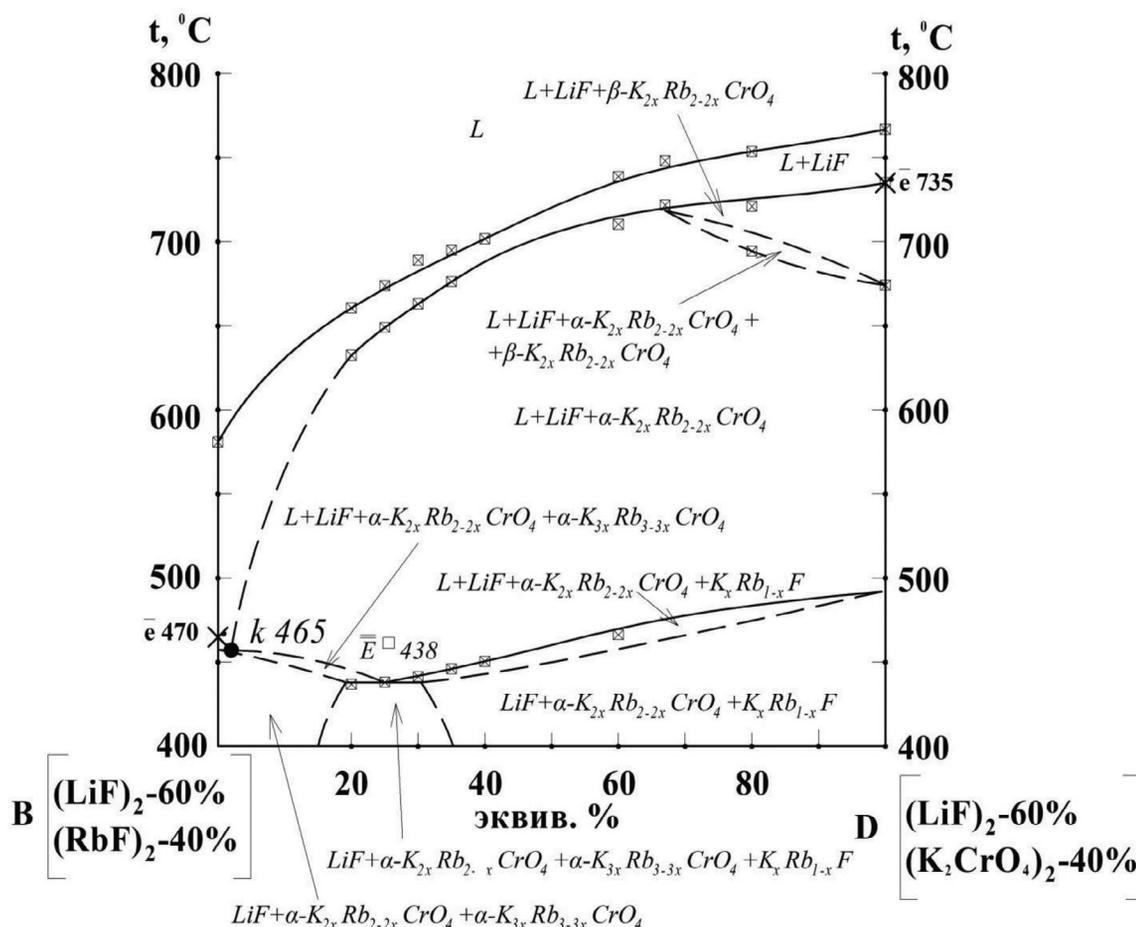


Рис. 6.  $T-x$ -диаграмма разреза  $B-D$  сечения  $A-B-C-D$  в пентатопе  $\text{LiF}-\text{K}_2\text{CrO}_4-\text{Rb}_2\text{CrO}_4-\text{KF}-\text{RbF}$ .

Для выявления состава четверной эвтектики  $E^{\square} 438$  на основании проекционно-термографического метода [37] изучен политермический разрез  $LiF-M$  [ $KF - 26\%$ ;  $RbF - 72\%$ ;  $K_2CrO_4 - 2\%$ ], проходящий

через точку  $\bar{E}^{\square} 438$ . На рис. 7 представлена  $T-x$ -диаграмма данного разреза. Из разреза выявлены состав и температура плавления четверной эвтектики  $E^{\square} 438$ :  $LiF - 50\%$ ,  $KF - 13\%$ ,  $K_2CrO_4 - 1\%$ ,  $RbF - 36\%$ .

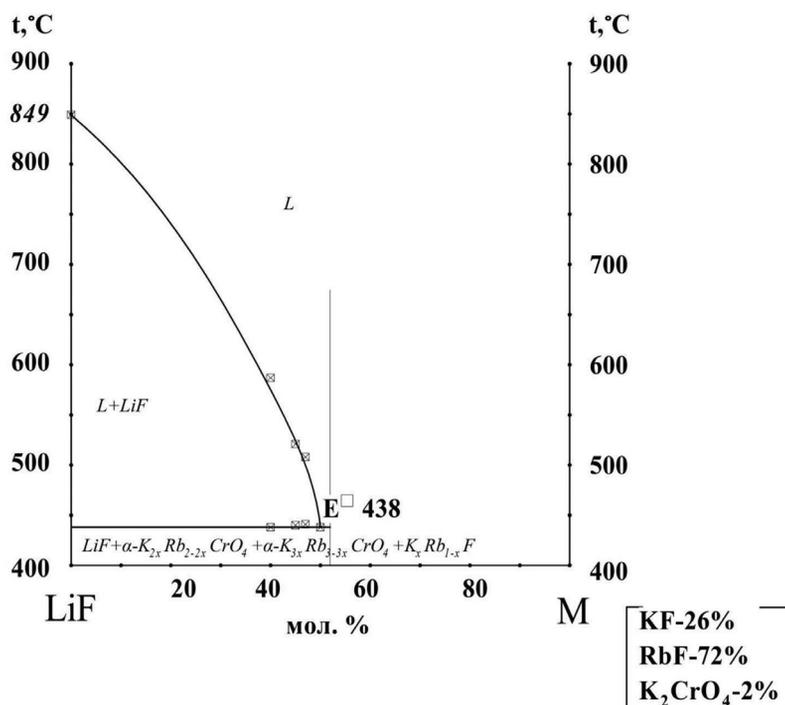


Рис. 7.  $T-x$ -диаграмма разреза  $LiF-M$  сечения  $A-B-C-D$  в пентагопе  $LiF-K_2CrO_4-Rb_2CrO_4-KF-RbF$ .

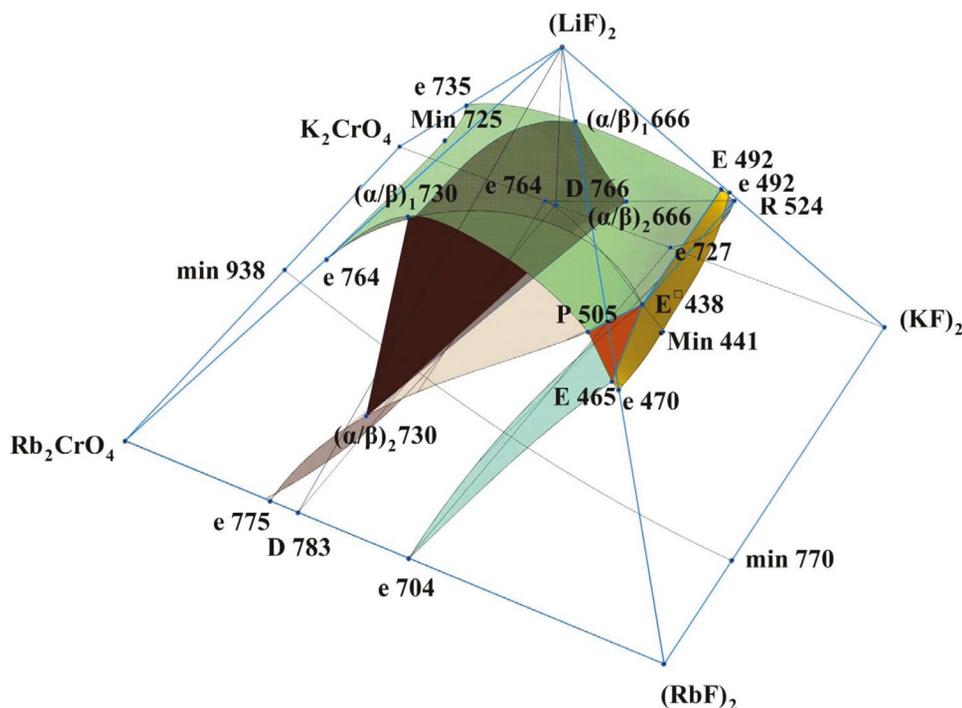


Рис. 8. Модель стабильного пентагопа  $LiF-K_2CrO_4-Rb_2CrO_4-KF-RbF$  четырехкомпонентной взаимной системы  $Li, K, Rb || F, CrO_4$ .

Таблица 1. Характеристики фазовых процессов стабильного пентатопа LiF–K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>–Rb<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>–KF–RbF

| Фазовая область  | Число равновесных фаз | Степень свободы | Геометрические элементы модели   |
|--|-----------------------|-----------------|--|
| $L \rightleftharpoons LiF + K_xRb_{1-x}F + \alpha-K_{2x}Rb_{2-2x}CrO_4 + \alpha-K_{3x}Rb_{3-3x}FCrO_4$ | 5                     | 0               | Точка $E^{\square}438$   |
| $L + K_{3x}Rb_{3-3x}FCrO_4 \rightleftharpoons K_xRb_{1-x}F + \alpha-K_{2x}Rb_{2-2x}CrO_4$              | 4                     | 1               | Линия $R 524-E^{\square} 438$  |
| $L \rightleftharpoons LiF + K_xRb_{1-x}F + \alpha-K_{2x}Rb_{2-2x}CrO_4$                                | 4                     | 1               | Линия $E 492-E^{\square} 438$  |
| $L + \alpha-K_{2x}Rb_{2-2x}CrO_4 \rightleftharpoons LiF + K_{3x}Rb_{3-3x}FCrO_4$                       | 4                     | 1               | Линия $P 505-E^{\square} 438$  |
| $L \rightleftharpoons LiF + K_xRb_{1-x}F + \alpha-K_{3x}Rb_{3-3x}FCrO_4$                               | 4                     | 1               | Линия $E 465-E^{\square} 438$  |
| $L \rightleftharpoons LiF + \alpha-K_{2x}Rb_{2-2x}CrO_4$   | 3                     | 2               | Поверхность $E^{\square} 438-P 505-(\alpha/\beta)_1 730-(\alpha/\beta)_1 666-E 492-E^{\square} 438$      |
| $L \rightleftharpoons LiF + \beta-K_{2x}Rb_{2-2x}CrO_4$  | 3                     | 2               | Поверхность $E 735-(\alpha/\beta)_1 666-(\alpha/\beta)_1 730-e 764-Min 725-e 735$                        |
| $L \rightleftharpoons \alpha-K_{3x}Rb_{3-3x}FCrO_4 + \alpha-K_{2x}Rb_{2-2x}CrO_4$                      | 3                     | 2               | Поверхность $(\alpha/\beta)_2 730-P 505-E^{\square} 438-R 524-(\alpha/\beta)_2 666-(\alpha/\beta)_2 730$ |
| $L \rightleftharpoons \alpha-K_{3x}Rb_{3-3x}FCrO_4 + \beta-K_{2x}Rb_{2-2x}CrO_4$                       | 3                     | 2               | Поверхность $e 775-(\alpha/\beta)_2 730-(\alpha/\beta)_2 666-e 764-e 775$                                |
| $L \rightleftharpoons \alpha-K_{3x}Rb_{3-3x}FCrO_4 + K_xRb_{1-x}F$                                     | 3                     | 2               | Поверхность $e 704-E 465-E^{\square} 438-R 524-e 727-e 704$  |
| $L \rightleftharpoons K_xRb_{1-x}F + \alpha-K_{2x}Rb_{2-2x}CrO_4$                                      | 3                     | 2               | Поверхность $R 524-E 492-E^{\square} 438-R 524$  |
| $L \rightleftharpoons LiF + K_xRb_{1-x}F$  | 3                     | 2               | Поверхность $e 492-E 492-E^{\square} 438-E 465-e 470-Min 441-e 492$                                      |
| $L \rightleftharpoons LiF + \alpha-K_{3x}Rb_{3-3x}FCrO_4$  | 3                     | 2               | Поверхность $P 505-E^{\square} 438-E 465-P 505$  |
| $L \rightleftharpoons LiF$   | 2                     | 3               | Локальный объем  |
| $L \rightleftharpoons \alpha-K_{2x}Rb_{2-2x}CrO_4$   | 2                     | 3               | Локальный объем  |
| $L \rightleftharpoons \beta-K_{2x}Rb_{2-2x}CrO_4$  | 2                     | 3               | Локальный объем  |
| $L \rightleftharpoons \alpha-K_{3x}Rb_{3-3x}FCrO_4$  | 2                     | 3               | Локальный объем  |
| $L \rightleftharpoons K_xRb_{1-x}F$  | 2                     | 3               | Локальный объем  |

### 3D-МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО КОМПЛЕКСА СТАБИЛЬНОГО ПЕНТАТОПА LiF–K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>–Rb<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>–KF–RbF

Для построения 3D-модели фазового комплекса стабильного пентатопа LiF–K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>–Rb<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>–KF–RbF четырехкомпонентной взаимной системы Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>||F, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> по координатам фигуративных точек (двойные, тройные, четверные эвтектики и перитектики и т.д.) необходимо выполнить пересчет координат этих точек [38]. Поскольку в данном случае пространственная фазовая диаграмма представляет собой концентрационный пентатоп, для пересчета координат из барицентрических (состав фи-

гуративной точки) в декартовы координаты  $Oxuz$  используем следующее уравнение:

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

где  $(x_i \ y_i \ z_i)$  – матрица декартовых координат фигуративной точки  $i$ ;

$(a_i \ b_i \ c_i \ d_i \ e_i)$  – матрица координат фигуративной точки  $i$  в барицентрической системе относительно вершин пентагопа. Она соответствуют эквивалентным долям компонентов пентагопа;

$$\begin{pmatrix} -50 & -50 & 0 \\ 50 & -50 & 0 \\ 50 & 50 & 0 \\ -50 & 50 & 0 \\ 0 & 0 & 70.71 \end{pmatrix} \text{ – матрица декартовых координат}$$

для вершин точечных базисов. Предполагаем, что пентагоп представляет собой фигуру в форме квадратной пирамиды с длинами ребер, равными 100 ед. Кроме того, начало декартовой системы координат  $Oxyz$  расположено в центре квадрата.

Экспериментальные данные по фазовым диаграммам ограничивающих систем и значение состава четверной эвтектики  $E^{\square} 438$  позволили построить компьютерную 3D-модель фазового комплекса стабильного пентагопа  $LiF-K_2CrO_4-Rb_2CrO_4-KF-RbF$  (рис. 8). Построение модели выполнено в программе КОМПАС 3D [39].

Компьютерная модель наглядно демонстрирует фазовые превращения в системах. Базовые геометрические элементы модели представлены в табл. 1. Фазовый комплекс представлен пятью полями кристаллизации:  $LiF$ ,  $K_xRb_{1-x}F$ ,  $\alpha-K_{2x}Rb_{2-2x}CrO_4$ ,  $\beta-K_{2x}Rb_{2-2x}CrO_4$ ,  $\alpha-K_{3x}Rb_{3-3x}FCrO_4$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведено теоретическое исследование фазового комплекса стабильного пентагопа  $LiF-K_2CrO_4-Rb_2CrO_4-KF-RbF$  на основе анализа элементов ограничения. В системе прогнозируется эвтектическое равновесие  $L \rightleftharpoons LiF + K_xRb_{1-x}F + \alpha-K_{2x}Rb_{2-2x}CrO_4 + \alpha-K_{3x}Rb_{3-3x}FCrO_4$  и образование непрерывных рядов твердых растворов между парами солей  $KF$  и  $RbF$ ,  $K_2CrO_4$  и  $Rb_2CrO_4$ ,  $K_3FCrO_4$  и  $Rb_3FCrO_4$ , что, по всей видимости, обусловлено изоструктурным строением веществ и близостью значений ионных радиусов атомов калия и рубидия. Прогноз формирования твердых растворов в фазовом комплексе пентагопа основан на том, что в системах меньшей мерности наблюдается образование данных фаз.

2. Методом дифференциального термического анализа изучен фазовый комплекс стабильного пентагопа  $LiF-K_2CrO_4-Rb_2CrO_4-KF-RbF$  четырехком-

понентной взаимной системы  $Li^+, K^+, Rb^+ || F^-, CrO_4^{2-}$ . Выявлены состав и температура плавления четверной эвтектики  $E^{\square} 438$ .

3. Построена 3D-модель фазового комплекса системы по данным элементов ограничения, которая позволяет оценить фазовые области первичной кристаллизации фаз. Получена математическая модель расчета декартовых координат фигуративных точек в стабильном пентагопе по значениям их концентраций (барицентрическим координатам).

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность проф., д.х.н. И.К. Гаркушину за научный вклад при написании настоящей работы.

## 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. Dement'ev A.I., Rodyakina S.N., Kayumova D.B. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 10. P. 1379. <https://doi.org/10.1134/S0036023617100060>
4. Ohayon D., Inal S. // Adv. Mater. 2020. V. 32. № 36. P. 2001439. <https://doi.org/10.1002/adma.202001439>
5. Prabhu P., Lee J.M. // Chem. Soc. Rev. 2021. V. 50. № 12. P. 6700. <https://doi.org/10.1039/D0CS01041C>
6. Wang K., Dowling A.W. // Current Opinion in Chemical Engineering. 2022. V. 36. P. 100728. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2021.100728>
7. Liu W.J., Jiang H., Yu H.Q. // Chem. Rev. 2015. V. 115. № 22. P. 12251. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00195>
8. Yuan K., Shi J., Aftab W. et al. // Adv. Funct. Mater. 2020. V. 30. № 8. P. 1904228. <https://doi.org/10.1002/adfm.201904228>
9. Beom Y.Y., Atinafu D.G., Sungwoong Y. et al. // J. Hazard. Mater. 2022. V. 423. P. 127147. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127147>

10. *Коровин Н.В., Скундина А.М.* Химические источники тока. М.: Изд-во МЭИ, 2003. 740 с.
11. *Гаркушин И.К., Дворянова Е.М., Губанова Т.В., Сухаренко М.А.* Функциональные материалы. Самара: СамГТУ, 2015. Ч. 1. 387 с.
12. *Yazhenskikh E., Jantzen T., Kobertza D.* // *Calphad*. 2021. V. 72. P. 102234.  
<https://doi.org/10.1016/j.calphad.2020.102234>
13. *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>
14. *Sukharensko M.A., Garkushin I.K., Osipov V.T. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 12. P. 2030.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023622601143>
15. *Elokhov A.M., Kudryashova O.S.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 11. P. 1818.  
<https://doi.org/10.1134/S0036023622600903>
16. *Луцык В.И.* Анализ поверхности ликвидуса тройных систем. М.: Наука, 1987. 150 с.
17. *Воробьева В.П.* Автореф. дис. ... док. хим. наук. Тюмень, 2012. 36 с.
18. *Воробьева В.П., Зеленая А.Э., Луцык В.И.* // *Журн. неорган. химии*. 2021. Т. 66. № 6. С. 798.
19. *Cheyne B., Bonnet C., Stankov M.* // *Calphad*. 2009. V. 33. № 2. P. 312.
20. *Бурчаков А.В., Гаркушин И.К., Емельянова У.А.* // *Журн. неорган. химии*. 2023. Т. 68. № 7. С. 952.  
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22602085>
21. Термические константы веществ. М.: ВИНТИ ИВТ АН СССР, 1981. Вып. 10. Ч. 1. С. 42.
22. Термические константы веществ. База данных. Институт теплофизики экстремальных состояний РАН Объединенного института высоких температур РАН. Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова.  
<http://www.chem.msu.su/cgi-bin/tkv.pl?show=welcom.html>
23. *Sangster J.M., Pelton A.D.* // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1987. V. 16. № 3. P. 509.
24. 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).
25. *Посытайко В.И., Алексеева Е.А.* Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. III. Двойные системы с общим катионом. М.: Металлургия, 1979. 204 с.
26. *Воскресенская Н.К., Евсеева Н.Н., Беруль С.И. и др.* Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. М.: Изд-во АН СССР, 1961. Т. 1. 845 с.
27. *Sangster J.M., Pelton A.D.* // *Special Report to the Phase Equilibria Program. Part D: The 60 Ternary Common-Ion Systems Involving (Li, Na, K, Rb, Cs) and (F, Cl, Br, I)*. 1987. P. 2.
28. *Сидоров А.А., Бурчаков А.В.* Фазовые равновесия в стабильном пентатопе  $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{--KI--LiKCrO}_4\text{--LiRbCrO}_4\text{--RbI}$  четырехкомпонентной взаимной системы  $\text{Li, K, Rb, I, CrO}_4$ : выпускная квалификационная работа. Самара, 2019. 60 с.
29. *Бурчаков А.В., Тимошин Д.В., Егорова Е.М. и др.* // *Бутлеровские сообщения*. 2018. Т. 55. № 7. С. 37.
30. *Бурчаков А.В., Бехтерева Е.М., Кондратюк И.М.* // *Журн. неорган. химии*. 2013. Т. 58. № 11. С. 1511.  
<https://doi.org/10.7868/S0044457X13110020>
31. *Мальшев Г.М., Рогожкина Д.Е., Бурчаков А.В.* // *Сб. тез. VI Междунар. молодежной науч. Конф. Физика. Технологии. Инновации. ФТИ-2019*. Екатеринбург, 2019. С. 735.
32. *Вердиева З.Н., Бурчаков А.В., Вердиев Н.Н. и др.* // *Вестник Тверского гос. ун-та. Сер. Химия*. 2019. № 3. С. 31.  
<https://doi.org/10.26456/vtchem2019.3.4>
33. *Альмяшев В.И., Гусаров В.В.* Термические методы анализа. СПб: ЛЭТИ. 1999. 40 с.
34. *Уэндландт У.* Термические методы анализа. М.: Мир, 1978.
35. *Моценский Ю.В.* Дифференциальный сканирующий калориметр ДСК-500. Приборы и техника эксперимента. 2003. № 6. С. 143.
36. *Егунов В.П.* Введение в термический анализ. Самара, 1996. 270 с.
37. *Трунин А.С., Космынин А.С.* Проекционно-термографический метод исследования гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентных системах. Куйбышев, 1977. 68 с.
38. *Бурчаков А.В., Гаркушин И.К., Емельянова У.А.* // *Журн. неорган. химии*. 2023. Т. 68. № 7. С. 952.  
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22602085>
39. ООО "АСКОН — Системы проектирования" <https://kompas.ru/> (Дата обращения 14.10.2023).

**MODELING OF THE PHASE COMPLEX OF A STABLE PENTATOPE  
LiF-K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>-Rb<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>-KF-RbF OF THE FOUR-COMPONENT MUTUAL SYSTEM  
Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>||F<sup>-</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>**

**A. V. Burchakov<sup>a, \*</sup>, E. O. Burchakova<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>Samara State Technical University, Samara, 443100 Russia

\*e-mail: turnik27@yandex.ru

The quasi-four-component system LiF–K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>–Rb<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>–KF–RbF, which is a stable pentatope of the four-component mutual system Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>||F<sup>-</sup>, CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, is selected for study. The prediction of non-invariant and monovariant equilibria in the system was carried out using the crystallization scheme: the eutectic equilibrium  $L \rightleftharpoons LiF + K_xRb_{1-x}F + \alpha-K_{2x}Rb_{2-2x}CrO_4 + \alpha-K_{3x}Rb_{3-3x}FCrO_4$ , is carried out in the system, which is confirmed by differential thermal analysis. The crystallization scheme makes it possible to predict non- and monovariant equilibria based on the analysis of faceting systems. The composition and melting point of the mixture corresponding to the four-component eutectic E<sup>□</sup> 438 were revealed. Based on the data obtained, a 3D computer model of the phase complex of the system in the form of a concentration pentatope is constructed. The computer model clearly demonstrates the phase transformations in the system. The structure of the spatial phase diagram is revealed. In the system, the crystallizing phases are lithium fluoride, three phases of continuous series of solid solutions: based on potassium and rubidium fluorides – K<sub>x</sub>Rb<sub>1-x</sub>F, based on potassium and rubidium chromates in  $\alpha$ -polymorphic modification –  $\alpha$ -K<sub>2x</sub>Rb<sub>2-2x</sub>CrO<sub>4</sub>, based on potassium and rubidium fluoride chromates in  $\alpha$ -polymorphic modification –  $\alpha$ -K<sub>3x</sub>Rb<sub>3-3x</sub>FCrO<sub>4</sub>.

*Keywords:* physico-chemical analysis, differential thermal analysis, 3D model, continuous series of solid solutions, four-component eutectic