

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ
АНАЛИЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.014+544.016.2

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО КОМПЛЕКСА СТАБИЛЬНОГО
ТЕТРАЭДРА $\text{LiF-Li}_2\text{CrO}_4\text{-LiRbCrO}_4\text{-LiKCrO}_4$ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ
ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ Li^+ , K^+ , $\text{Rb}^+||\text{F}^-$, CrO_4^{2-}

© 2023 г. А. В. Бурчаков^а, * О. Н. Мьякинкова^а, А. С. Умарова^а, М. А. Дёмина^а, В. М. Яковлев^б,
И. М. Кондратюк^а, Е. М. Егорова^а

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

^бСамарский государственный университет путей сообщения, ул. Свободы, 2В, Самара, 443100 Россия

*e-mail: turnik27@yandex.ru

Поступила в редакцию 07.11.2022 г.

После доработки 26.12.2022 г.

Принята к публикации 30.12.2022 г.

Изучены фазовые равновесия в четырехкомпонентной взаимной системе из фторидов и хроматов лития, калия и рубидия. Проведено разбиение фазового комплекса системы на стабильные элементы, в качестве объекта изучения выбран стабильный тетраэдр $\text{LiF-Li}_2\text{CrO}_4\text{-LiRbCrO}_4\text{-LiKCrO}_4$, представляющий несомненный научный интерес. Анализ элементов ограничения предсказал, а экспериментальное изучение фазовых равновесий в системе методом дифференциального термического анализа доказало, что в системе реализуется моновариантное фазовое равновесие $\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiF} + \alpha\text{-Li}_2\text{CrO}_4 + (\text{LiK}_x\text{Rb}_{1-x}\text{CrO}_4)_{\text{ss}}$, описываемое линией $E\ 397\text{-}E\ 400$, выявлены характеристики минимума данного моновариантного равновесия $\text{Min}^{\square}\ 367$. Для указанной фигуративной точки представлен материальный баланс сосуществующих фаз. На основе экспериментальных данных построена 3D-модель фазового комплекса изучаемой системы. Показано, что в системе сохраняется непрерывность твердых растворов $(\text{LiK}_x\text{Rb}_{1-x}\text{CrO}_4)_{\text{ss}}$. Смесь, отвечающая составу точки $\text{Min}^{\square}\ 367$, имеет относительно низкую температуру плавления и может быть материалом для получения новых электролитов плавкости в химических источниках тока, а также представляет интерес как среда для электролитического выделения металлов из расплавов.

Ключевые слова: физико-химический анализ, фазовые равновесия, 3D-моделирование, непрерывный ряд твердых растворов, минимум твердых растворов

DOI: 10.31857/S0044457X22601912, EDN: FLWGWJ

ВВЕДЕНИЕ

В начале XXI в. в центре внимания научных разработок находятся функциональные и многофункциональные материалы, способные открыть новые возможности для разработки технологий и аппаратуры в химической промышленности, металлургии, тепло- и электроэнергетике, ядерной энергетике [1–9]. В последнее время значительно вырос интерес к исследованию и применению фазовых диаграмм в различных областях промышленности в связи с изысканием и получением новых материалов и композиций из металлов, сплавов, полупроводников, сверхпроводников, огнеупорных и керамических материалов. В настоящее время известно большое число функциональных материалов, применяемых в различных фазовых состояниях. Помимо индивидуальных простых веществ и соединений широкое применение нашли функциональные материалы на ос-

нове солевых смесей из двух и более компонентов [10–15].

Изучение фазового комплекса стабильных элементов древа фаз четырехкомпонентной взаимной системы из фторидов и хроматов лития, калия и рубидия представляет интерес как в теоретическом, так и в практическом плане. Ранее эта система не изучалась. Описание физико-химического взаимодействия в многокомпонентной взаимной системе является важной задачей физико-химического анализа и физической химии. Полученные низкоплавкие составы на основе компонентов данной системы могут быть использованы для получения новых расплавляемых электролитов в химических источниках тока как среды для синтеза монокристаллов или для электролитического выделения металлов из расплавов.

Цель настоящей работы – исследование фазового комплекса стабильного тетраэдра $\text{LiF-Li}_2\text{CrO}_4\text{-LiRbCrO}_4\text{-LiKCrO}_4$ четырехкомпонент-

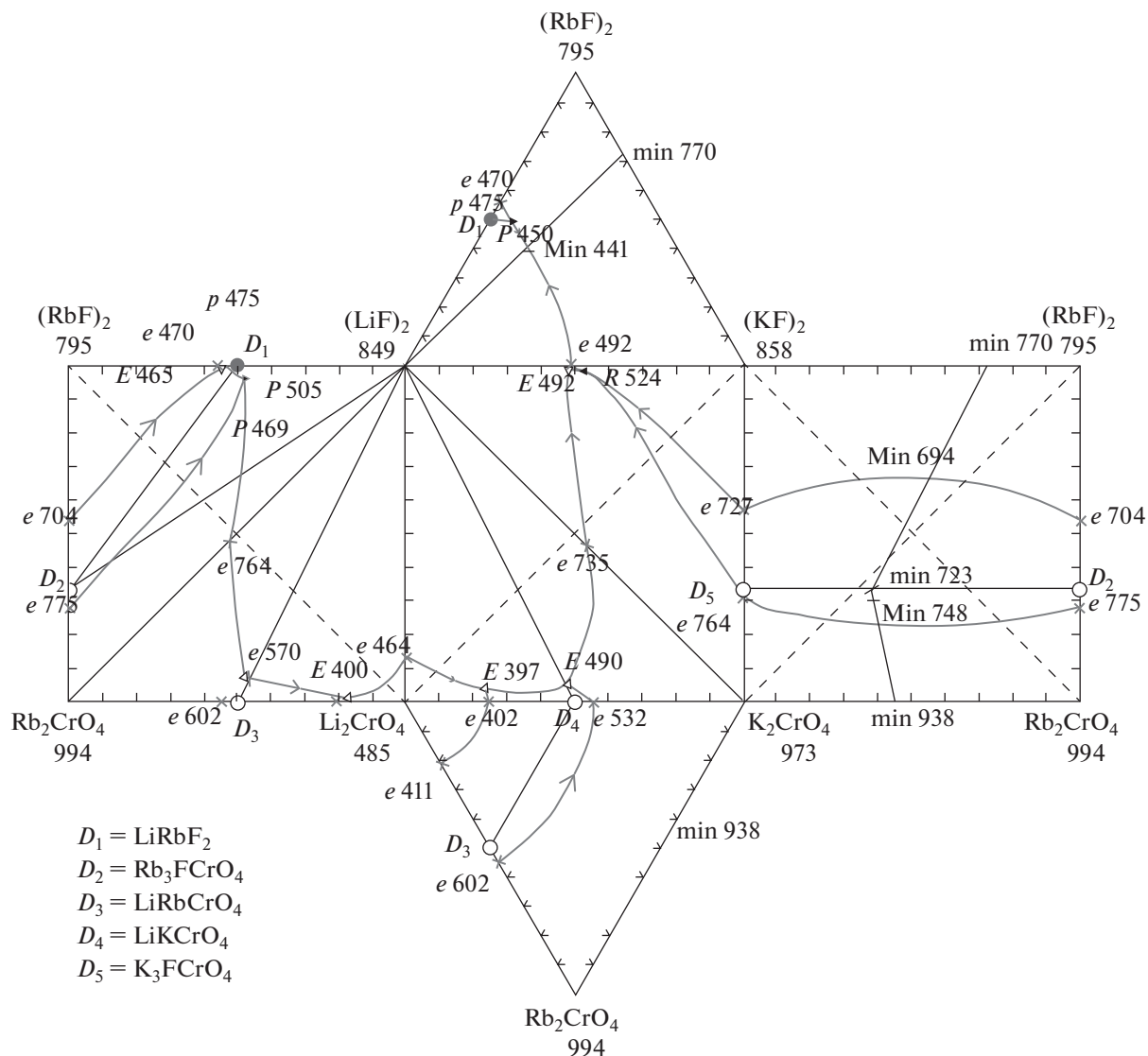
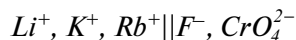


Рис. 1. Развертка тригональной призмы составов системы $\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+||\text{F}^-, \text{CrO}_4^{2-}$.

ной взаимной системы $\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+||\text{F}^-, \text{CrO}_4^{2-}$, включающее изучение 3D-модели и построение на ее основе политермических и изотермических сечений, а также экспериментальное изучение методом дифференциального термического анализа (ДТА) фазовых равновесий.

Аналитическое изучение фазового комплекса четырехкомпонентной взаимной системы



Фазовый комплекс четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+||\text{F}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ включает в себя совокупность многокомпонентных систем. Геометрический образ этих систем — двухмерная или трехмерная фигура составов. Обзор литера-

турных данных об элементах ограничения системы $\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+||\text{F}^-, \text{CrO}_4^{2-}$ [13–27] позволил определить положение стабильных диагоналей и стабильных секущих в тройных и тройных взаимных системах, входящих в данную систему. Эта информация стала основой для разбиения системы на стабильные элементы древа фаз (рис. 1).

В работе составы представлены в процентах, выраженных в эквивалентных долях (экв. % или %), температура — в градусах Цельсия ($^{\circ}\text{C}$).

На рис. 2 изображена схема призмы составов с нанесенными на нее секущими элементами, которые позволили произвести разбиение с помощью 3D-модели. Соединение D_1 не принимает участия в разбиении, поскольку в трехкомпонентной системе $\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+||\text{F}^-$ данное соедине-

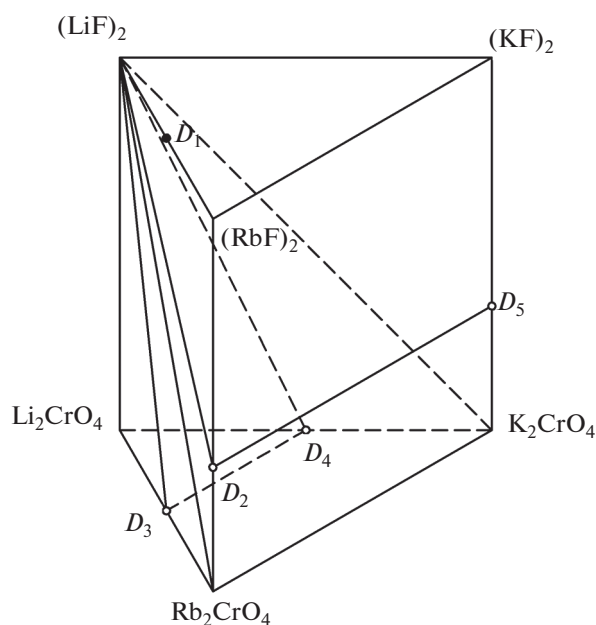


Рис. 2. Треугольная призма составов системы $\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+||\text{F}, \text{CrO}_4^{2-}$.

ние “выклинивается”, т.е. фаза LiRbF_2 исчезает ниже температуры выклинивания по фазовой реакции $P450: \text{ж} + \text{LiRbF}_2 \rightleftharpoons \text{LiF} + (\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{F})_{\text{ss}}$, где фаза $(\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{F})_{\text{ss}}$ – ограниченный твердый раствор на основе непрерывного ряда твердых растворов (НРТР) состава $\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{F}$, в котором растворен LiF [28].

В результате разбиения получен набор стабильно сосуществующих фаз – стабильных элементов и построено древо фаз (рис. 3), имеющее линейное строение. Оно состоит из двух стабильных пентатопов, стабильного тетраэдра и двух стабильных секущих треугольников. Каждый элемент древа фаз является независимой физико-химической системой. На рис. 3 также указаны кристаллизующиеся фазы для каждого стабильного элемента.

Характеристика фазового комплекса стабильного тетраэдра $\text{LiF}-\text{Li}_2\text{CrO}_4-\text{LiRbCrO}_4-\text{LiKCrO}_4$

Теоретическое исследование фазового комплекса стабильного тетраэдра $\text{LiF}-\text{Li}_2\text{CrO}_4-\text{LiRbCrO}_4-\text{LiKCrO}_4$ предполагает анализ элементов ограничения с целью прогнозирования фазовых равновесий внутри системы. В двух ограничивающих системах – стабильном треугольнике $\text{LiF}-\text{LiRbCrO}_4-\text{LiKCrO}_4$ и $\text{Li}_2\text{CrO}_4-\text{LiRbCrO}_4-\text{LiKCrO}_4$ отсутствует невариантное равновесие, и для них характерно образование НРТР $\text{LiK}_x\text{Rb}_{1-x}\text{CrO}_4$. В стабильных треугольниках $\text{LiF}-\text{Li}_2\text{CrO}_4-\text{LiKCrO}_4$ и $\text{LiF}-\text{Li}_2\text{CrO}_4-\text{LiRbCrO}_4$ наблюдаются эвтектические равновесия и протекают следующие реакции: $E 397 \text{ ж} \rightleftharpoons \text{LiF} + \alpha\text{-Li}_2\text{CrO}_4 + \beta\text{-LiKCrO}_4$; $E 400 \text{ ж} \rightleftharpoons \text{LiF} + \alpha\text{-Li}_2\text{CrO}_4 + \gamma\text{-LiRbCrO}_4$ соответственно [26]. Развертка граневых элементов тетраэдра с ранее исследованными стабильными треугольниками представлена на рис. 4.

В системе прогнозируется фазовая реакция с монвариантным равновесием $\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiF} + \alpha\text{-Li}_2\text{CrO}_4 +$

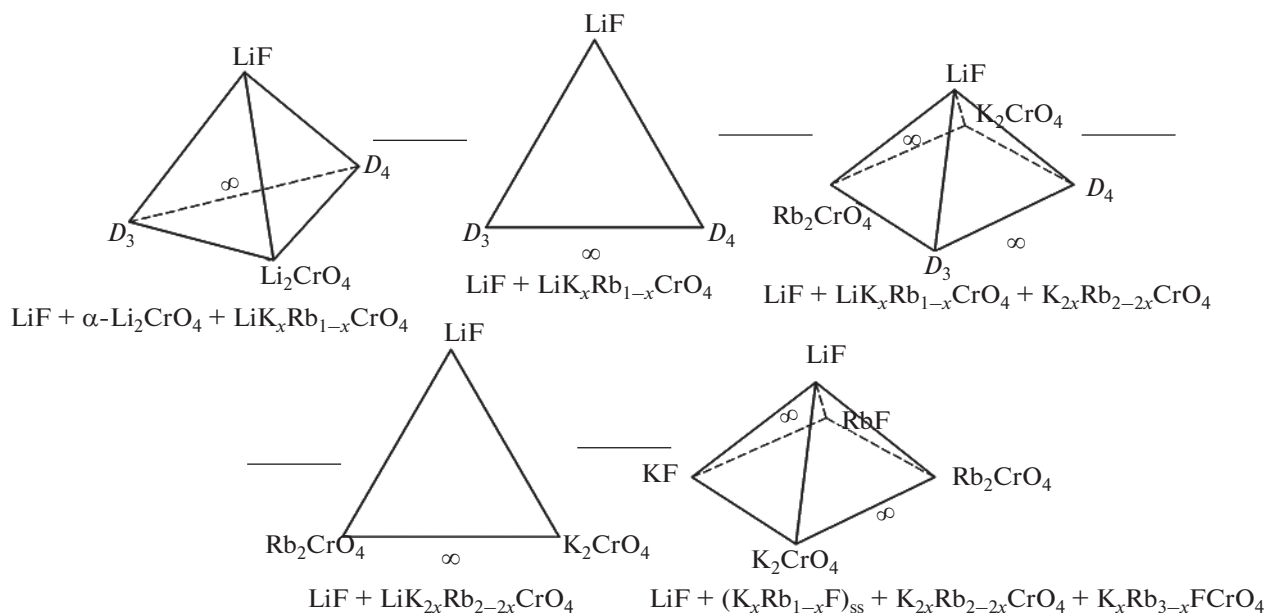


Рис. 3. Древо фаз системы $\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+||\text{F}, \text{CrO}_4^{2-}$. Кристаллизующиеся фазы спрогнозированы.

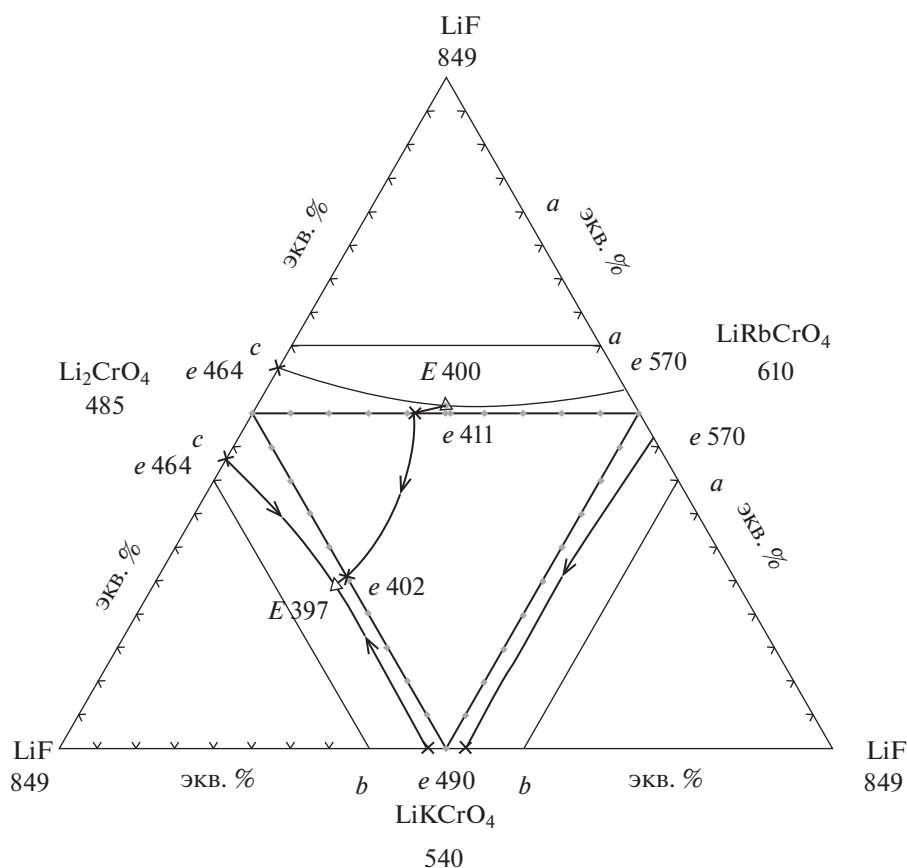


Рис. 4. Развертка граневых элементов стабильного тетраэдра $\text{LiF-Li}_2\text{CrO}_4\text{-LiRbCrO}_4\text{-LiKCrO}_4$ системы Li^+ , K^+ , $\text{Rb}^+||\text{F}, \text{CrO}_4^{2-}$.

+ $(\text{LiK}_x\text{Rb}_{1-x}\text{CrO}_4)_{\text{ss}}$, где фаза $(\text{LiK}_x\text{Rb}_{1-x}\text{CrO}_4)_{\text{ss}}$ – ограниченный твердый раствор на основе НРТР состава $\text{LiK}_x\text{Rb}_{1-x}\text{CrO}_4$, в котором растворены LiF и Li_2CrO_4 , которая описывается линией, соединяющей две тройные эвтектики $E\ 397\text{-}E\ 400$. Прогнозируется образование точки экстремума данного фазового равновесия.

Экспериментальное исследование фазовых равновесий в стабильном тетраэдре $\text{LiF-LiRbCrO}_4\text{-Li}_2\text{CrO}_4\text{-LiKCrO}_4$

Экспериментальное изучение фазовых равновесий в многокомпонентных системах в настоящей работе основано на использовании проекционно-термографического метода при планировании эксперимента [29] и дифференциального термического анализа в качестве основного инструментального метода изучения фазовых равновесий [30–33]. На основе анализа развертки граневых элементов (рис. 4) для исследования было выбрано политермическое сечение $a[\text{LiF} - 20\%; \text{LiRbCrO}_4 - 80\%]\text{-}b[\text{LiF} - 20\%; \text{LiKCrO}_4 -$

$80\%]\text{-}c[\text{LiF} - 20\%; \text{Li}_2\text{CrO}_4 - 80\%]$ в объеме кристаллизации фторида лития (рис. 4, 5).

В сечении $a\text{-}b\text{-}c$ экспериментально исследован политермический разрез $L[\text{LiF} - 20\%; \text{LiRbCrO}_4 - 40\%; \text{Li}_2\text{CrO}_4 - 40\%]\text{-}N[\text{LiF} - 20\%; \text{LiKCrO}_4 - 40\%; \text{Li}_2\text{CrO}_4 - 40\%]$, который представлен на рис. 6. На $T\text{-}x$ -диаграмме разреза $N\text{-}L$ экспериментально установлена стабильность фазы твердого раствора $(\text{LiK}_x\text{Rb}_{1-x}\text{CrO}_4)_{\text{ss}}$ и наличие четверного минимума на линии монвариантного фазового равновесия $ж \rightleftharpoons \text{LiF} + (\text{LiK}_x\text{Rb}_{1-x}\text{CrO}_4)_{\text{ss}} + \alpha\text{-Li}_2\text{CrO}_4$.

Для выявления состава четверного минимума $\text{Min}^{\square} 367$ был выбран политермический разрез $M[\text{LiF} - 20\%; \text{LiRbCrO}_4 - 40\%; \text{LiKCrO}_4 - 40\%]\text{-}c[\text{LiF} - 20\%; \text{Li}_2\text{CrO}_4 - 80\%]$, диаграмма состояния которого представлена на рис. 7. Ветви вторичной кристаллизации сходятся в точке $\text{Min}^{\square} 367$, которая является проекцией точки $\text{Min}^{\square} 367$ на плоскость секущего треугольника $a\text{-}b\text{-}c$.

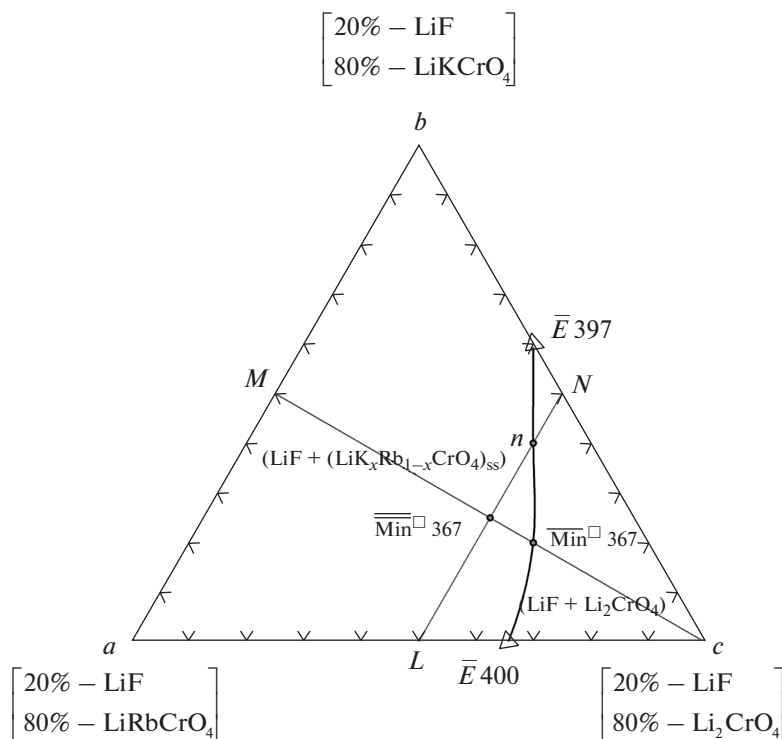


Рис. 5. Схема расположения разреза N–L в политермическом сечении a – b – c тетраэдра LiF – Li_2CrO_4 – LiRbCrO_4 – LiKCrO_4 .

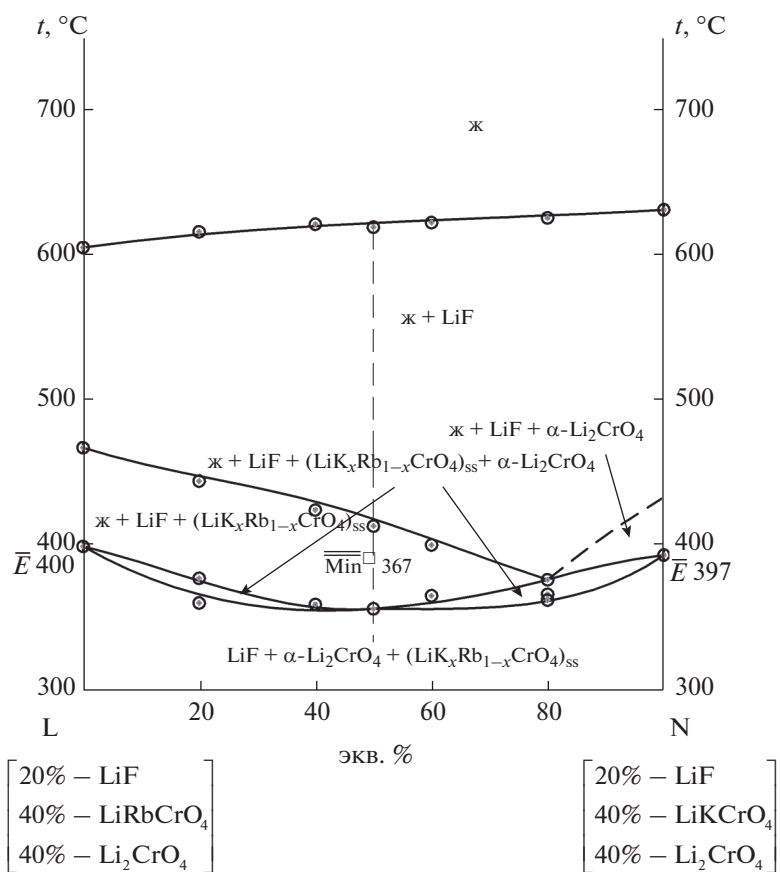


Рис. 6. T – x -диаграмма разреза N–L сечения a – b – c в тетраэдре LiF – Li_2CrO_4 – LiRbCrO_4 – LiKCrO_4 .

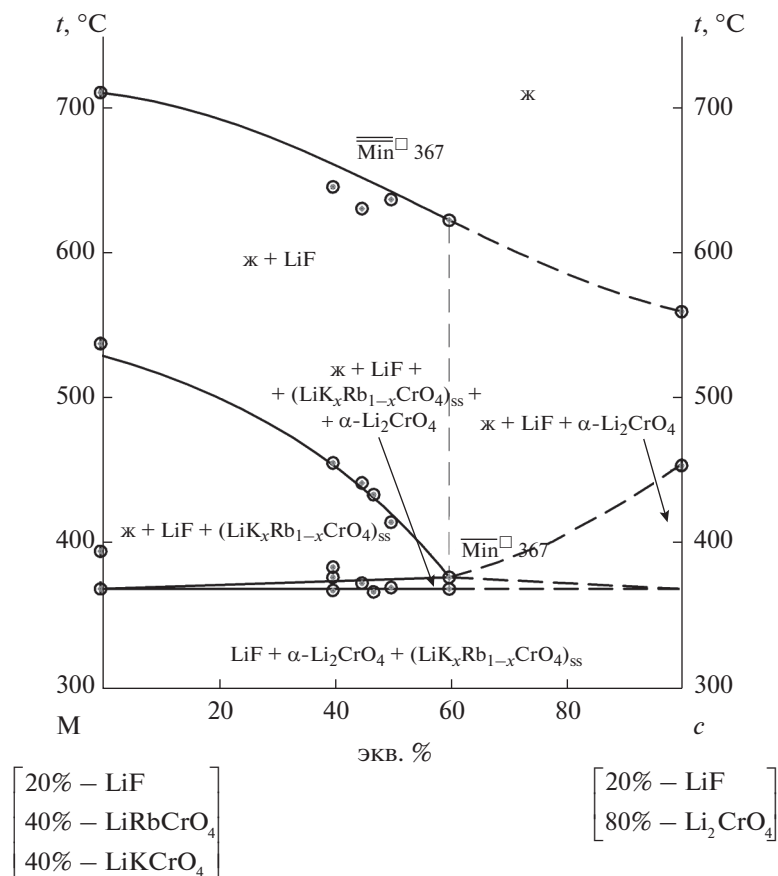


Рис. 7. T - x -диаграмма разреза M - c сечения a - b - c в тетраэдре $\text{LiF-Li}_2\text{CrO}_4\text{-LiRbCrO}_4\text{-LiKCrO}_4$.

Для выявления состава четверного минимума $\text{Min}^{\square} 367$ изучен политермический разрез LiF-K , проходящий через точку $\overline{\text{Min}}^{\square} 367$. На рис. 8 представлена T - x -диаграмма данного разреза. Из разреза выявлен состав и температура четверного минимума $\text{Min}^{\square} 367$: $\text{LiF} - 2\%$, $\text{Li}_2\text{CrO}_4 - 58.8\%$, $\text{LiRbCrO}_4 - 19.6\%$, $\text{LiKCrO}_4 - 19.6\%$ или $2\% \text{LiF} + 78.4\% \text{Li}_2\text{CrO}_4 + 9.8\% \text{Rb}_2\text{CrO}_4 + 9.8\% \text{K}_2\text{CrO}_4$, $t_{\text{пл}} = 367^\circ\text{C}$ [34].

3D-моделирование фазового комплекса стабильного тетраэдра $\text{LiF-Li}_2\text{CrO}_4\text{-LiRbCrO}_4\text{-LiKCrO}_4$

Экспериментальные исследования подтвердили теоретический прогноз фазового комплекса системы, что позволило построить компьютерную 3D-модель фазового комплекса стабильного тетраэдра $\text{LiF-Li}_2\text{CrO}_4\text{-LiRbCrO}_4\text{-LiKCrO}_4$ (рис. 9). Модель представляет собой проекцию гиперповерхности ликвидуса на тетраэдр составов четырехкомпонентной системы. Построение модели выполнено в программе КОМПАС 3D [35]. Компьютерная модель демонстрирует фазовые превращения в системах. С помощью этих моделей

можно прогнозировать процессы кристаллизации для любого состава систем. Базовые геометрические элементы модели представлены в табл. 1 [36].

Для пересчета из координат состава некоторой фигуративной точки i в концентрационном тетраэдре квазичетверной системы $\text{LiF-Li}_2\text{CrO}_4\text{-LiRbCrO}_4\text{-LiKCrO}_4$ (барицентрическая система координат) в декартовую систему координат $Oxyz$, которая используется программой КОМПАС 3D и для обратного пересчета используются матричные уравнения, приведенные в [37].

3D-модель позволила спрогнозировать состав четверного минимума $\text{Min}^{\square} 367$, которому соответствует точка $\text{Min}^{\square}_{\text{теор}}$ (рис. 9), $- 2.8\% \text{LiF} + 57.7\% \text{Li}_2\text{CrO}_4 + 19.7\% \text{LiRbCrO}_4 + 19.7\% \text{LiKCrO}_4$. Выдвинуто предположение, что данная точка располагается посередине линии $E 397-E 400$ в 3D-модели. При сравнении с экспериментальными значениями рассчитали относительную ошибку моделирования состава искомой точки по формуле (с учетом аддитивного вклада каждого компонента смеси):

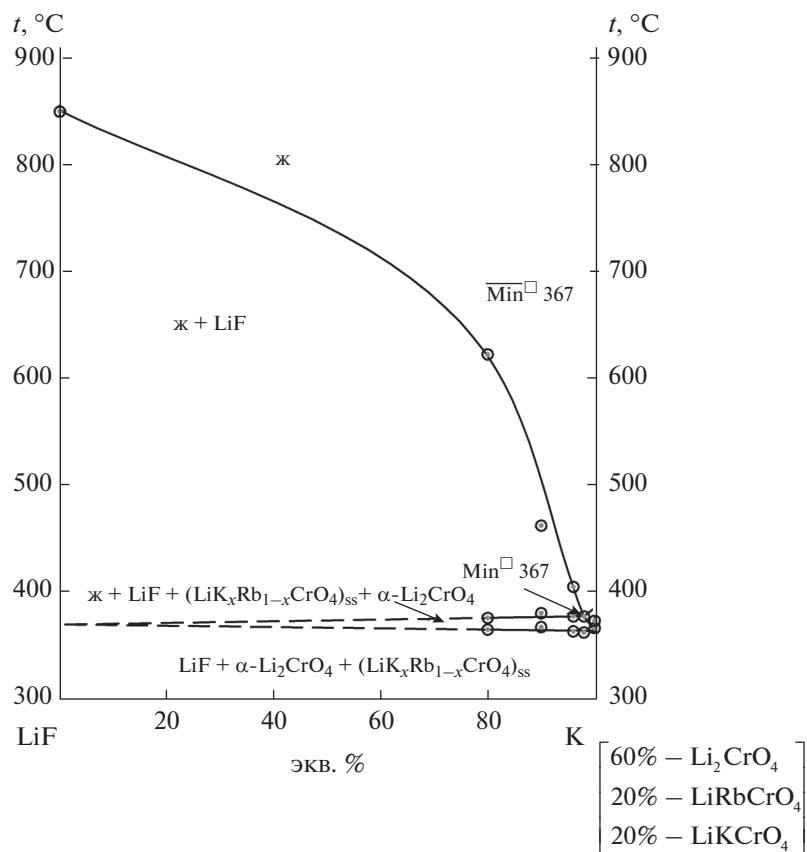


Рис. 8. T - x -диаграмма разреза LiF–K сечения $a-b-c$ в тетраэдре LiF–Li₂CrO₄–LiRbCrO₄–LiKCrO₄.

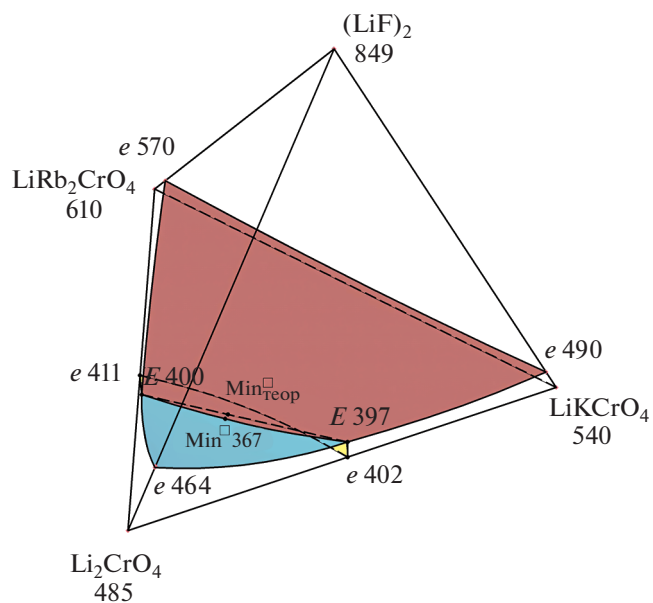


Рис. 9. Проекция модели стабильного тетраэдра LiF–Li₂CrO₄–LiRbCrO₄–LiKCrO₄ четырехкомпонентной взаимной системы Li⁺, K⁺, Rb⁺||F⁻, CrO₄²⁻ на плоскость.

Таблица 1. Фазовые равновесия, протекающие в стабильном тетраэдре $\text{LiF}-\text{Li}_2\text{CrO}_4-\text{LiRbCrO}_4-\text{LiKCrO}_4$

Фазовое состояние	Количество фаз	Степень свободы	Геометрический элемент	Тип равновесия
$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiF}$	2	3	Объем	Тривариантное
$\text{ж} \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{CrO}_4$	2	3	Объем	Тривариантное
$\text{ж} \rightleftharpoons (\text{LiK}_x\text{Rb}_{1-x}\text{CrO}_4)_{\text{ss}}$	2	3	Объем	Тривариантное
$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{Li}_2\text{CrO}_4$	3	2	Поверхность	Дивариантное
$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiF} + (\text{LiK}_x\text{Rb}_{1-x}\text{CrO}_4)_{\text{ss}}$	3	2	Поверхность	Дивариантное
$\text{ж} \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{CrO}_4 + (\text{LiK}_x\text{Rb}_{1-x}\text{CrO}_4)_{\text{ss}}$	3	2	Поверхность	Дивариантное
$\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiF} + \text{Li}_2\text{CrO}_4 + (\text{LiK}_x\text{Rb}_{1-x}\text{CrO}_4)_{\text{ss}}$	4	1	Линия	Моновариантное

$$\delta_{\text{ош}} = \sum_{j=1}^k \delta_j x_j, \quad (1)$$

где j – компонент в смеси, k – число компонен-

тов; $\delta_j = \frac{|x'_j - x_j|}{x_j}$ – относительная ошибка по со-

держанию j -ого компонента; x_j – мольное содер-

жание (в %) j -ого компонента, полученное экспе-

риментально; x'_j – мольное содержание (в %) j -

ого компонента, полученное теоретически при

помощи моделирования.

Полученное значение $\delta_{\text{ош}} = 2.19\%$ указывает на

адекватность моделирования фазового комплек-

са данной системы при помощи 3D-модели для

прогноза фазовых равновесий.

Выполнен количественный и качественный

прогноз кристаллизующихся фаз для данной точ-

ки. Для этого составлено уравнение материально-

го баланса в эквивалентном соотношении (2), ко-

торое будет иметь вид:

$\text{ж}(2\text{LiF} + 78.4\text{Li}_2\text{CrO}_4 +$

$+ 9.8\text{Rb}_2\text{CrO}_4 + 9.8\text{K}_2\text{CrO}_4) =$

$= a\text{LiF} + b\text{LiK}_x\text{Rb}_{1-x}\text{CrO}_4 + c\alpha\text{-Li}_2\text{CrO}_4.$

Здесь для упрощения расчета вместо фазы

$(\text{LiK}_x\text{Rb}_{1-x}\text{CrO}_4)_{\text{ss}}$ использована фаза $\text{LiK}_x\text{Rb}_{1-x}\text{CrO}_4$

без содержания компонентов фторида лития и

хромата лития. Далее для выявления значений a ,

Здесь для упрощения расчета вместо фазы

$(\text{LiK}_x\text{Rb}_{1-x}\text{CrO}_4)_{\text{ss}}$ использована фаза $\text{LiK}_x\text{Rb}_{1-x}\text{CrO}_4$

без содержания компонентов фторида лития и

хромата лития. Далее для выявления значений a ,

b , c и x составлена и решена система уравнений

ионного баланса системы [27]:

$\left\{ \begin{array}{l} \text{Li}^+: 158.8 = a + b + 2c \\ \text{Rb}^+: 19.6 = b(1 - x) \\ \text{K}^+: 19.6 = bx \\ \text{F}^-: 2 = a \\ \text{CrO}_4^{2-}: 98 = b + c. \end{array} \right. \quad (3)$

В результате решения системы уравнений (3)

составлена фазовая реакция для фигуративной

точки $\text{Min}^{\square} 367$:

$\text{ж}(2\text{LiF} + 78.4\text{Li}_2\text{CrO}_4 +$

$+ 9.8\text{Rb}_2\text{CrO}_4 + 9.8\text{K}_2\text{CrO}_4) =$

$= 2\text{LiF} + 39.2\text{LiK}_{0.5}\text{Rb}_{0.5}\text{CrO}_4 + 58.8\alpha\text{-Li}_2\text{CrO}_4.$

Для изучаемой системы $\text{LiF}-\text{Li}_2\text{CrO}_4-\text{LiRbCrO}_4-$

LiKCrO_4 построены 3D-модели изотермических

сечений при температуре четырехкомпонентного

минимума $\text{Min}^{\square} 367$ (рис. 10) и при чуть более вы-

сокой температуре – 370°C (рис. 11). Данные мо-

дели носят прогностический характер. В табл. 2 и 3

представлено описание пространственных фазо-

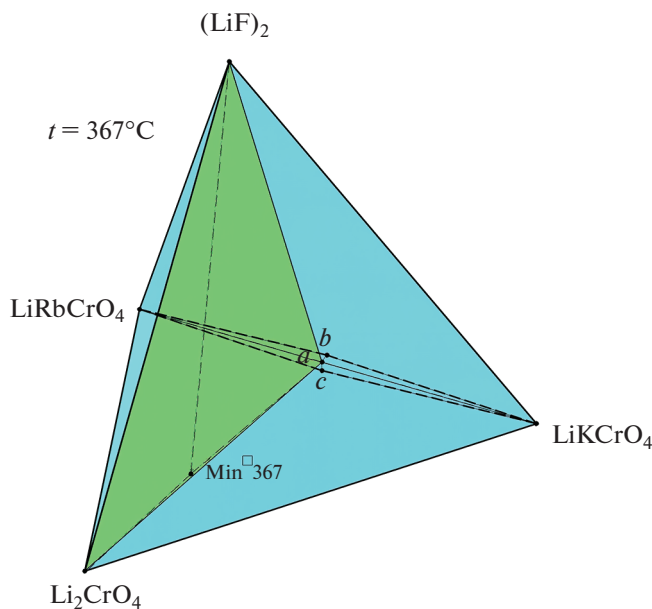


Рис. 10. Концентрационный тетраэдр изотермического сечения при 367°C системы $\text{LiF}-\text{Li}_2\text{CrO}_4-\text{LiRbCrO}_4-\text{LiKCrO}_4$.

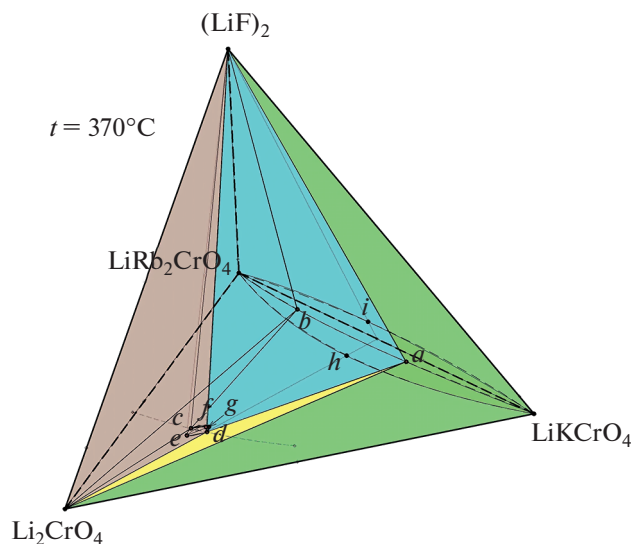


Рис. 11. Концентрационный тетраэдр изотермического сечения при 370°C системы LiF–Li₂CrO₄–LiRbCrO₄–LiKCrO₄.

вых областей. Фазовая область моновариантного равновесия в четырехкомпонентных системах для изотермического сечения, согласно правилу фаз Гиббса и понятию “базовый геометрический элемент для фазовой области” [36, 38], представляет собой тетраэдр (четыре точки однозначно описывают геометрию фазовой области). Однако стоит отметить, что при температуре минимума существует вырожденная четырехфазная область

моновариантного равновесия $ж \rightleftharpoons LiF + Li_2CrO_4 + (LiK_xRb_{1-x}CrO_4)_{ss}$, представляющая собой критический коннодный треугольник. За состав равновесной жидкой фазы отвечает точка минимума Min^{\square} 367. При повышении температуры в системе область жидкости приобретает локальный объем, который описывается фигурой (табл. 3), моновариантное равновесие описывается двумя четырехфазными областями – тетраэдрами (рис. 11).

Таблица 2. Фазовые области в концентрационном тетраэдре LiF–Li₂CrO₄–LiRbCrO₄–LiKCrO₄ при 367°C (рис. 10)

Фазовая область	Количество фаз	Степень свободы	Базовые геометрические элементы	Дополнительные геометрические элементы, фигура области
$ж + LiF + \alpha-Li_2CrO_4 + (LiK_xRb_{1-x}CrO_4)_{ss}$	4	0	Четыре точки: (LiF) ₂ , Li ₂ CrO ₄ , a, Min^{\square} 367	Треугольник (LiF) ₂ –Li ₂ CrO ₄ –a
$LiF + \alpha-Li_2CrO_4 + (LiK_xRb_{1-x}CrO_4)_{ss}$	3	1	Три линии: LiKCrO ₄ –a, LiF*, Li ₂ CrO ₄ *	Фигура LiKCrO ₄ –a–(LiF) ₂ –Li ₂ CrO ₄ , схожая с тетраэдром
$LiF + \alpha-Li_2CrO_4 + (LiK_xRb_{1-x}CrO_4)_{ss}$	3	1	Три линии: LiRbCrO ₄ –a, LiF*, Li ₂ CrO ₄ *	Фигура LiRbCrO ₄ –a–(LiF) ₂ –Li ₂ CrO ₄ , схожая с тетраэдром
$LiF + (LiK_xRb_{1-x}CrO_4)_{ss}$	2	2	Две поверхности: LiKCrO ₄ –a–LiRbCrO ₄ –b–LiKCrO ₄ и (LiF) ₂ **	Фигура LiKCrO ₄ –a–LiRbCrO ₄ –b–LiKCrO ₄ –(LiF) ₂ , схожая с тетраэдром
$\alpha-Li_2CrO_4 + (LiK_xRb_{1-x}CrO_4)_{ss}$	2	2	Две поверхности: LiKCrO ₄ –a–LiRbCrO ₄ –c–LiKCrO ₄ и Li ₂ CrO ₄ **	Фигура LiKCrO ₄ –a–LiRbCrO ₄ –c–LiKCrO ₄ –(LiF) ₂ , схожая с тетраэдром
$(LiK_xRb_{1-x}CrO_4)_{ss}$	1	3	Один объем	Фигура тетрагональная бипирамида a–b–c–LiKCrO ₄ –LiRbCrO ₄

* Точки, представляющие собой вырожденные линии монотектического равновесия. **Точки, представляющие собой вырожденные поверхности дивариантного равновесия.

Таблица 3. Фазовые области в концентрационном тетраэдре $\text{LiF-Li}_2\text{CrO}_4\text{-LiRbCrO}_4\text{-LiKCrO}_4$ при 370°C (рис. 11)

Фазовая область	Количество фаз	Степень свободы	Базовые геометрические элементы	Дополнительные геометрические элементы, фигура области
$\text{ж} + \text{LiF} + \alpha\text{-Li}_2\text{CrO}_4 + (\text{LiK}_x\text{Rb}_{1-x}\text{CrO}_4)_{\text{ss}}(a)$	4	0	Четыре точки: $(\text{LiF})_2, \text{Li}_2\text{CrO}_4, a, d$	Тетраэдр $(\text{LiF})_2\text{-Li}_2\text{CrO}_4\text{-}a\text{-}d$
$\text{ж} + \text{LiF} + \alpha\text{-Li}_2\text{CrO}_4 + (\text{LiK}_x\text{Rb}_{1-x}\text{CrO}_4)_{\text{ss}}(b)$	4	0	Четыре точки: $(\text{LiF})_2, \text{Li}_2\text{CrO}_4, a, c$	Тетраэдр $(\text{LiF})_2\text{-Li}_2\text{CrO}_4\text{-}a\text{-}c$
$\text{ж} + \text{LiF} + \text{Li}_2\text{CrO}_4$	3	1	Три линии: $(\text{LiF})_2^*$; $\text{Li}_2\text{CrO}_4^*$; $(c\text{-}e\text{-}d)$	Фигура, похожая на тетраэдр $(\text{LiF})_2, \text{Li}_2\text{CrO}_4, c\text{-}e\text{-}d$
$\text{ж} + \alpha\text{-Li}_2\text{CrO}_4 + (\text{LiK}_x\text{Rb}_{1-x}\text{CrO}_4)_{\text{ss}}(a\text{-}b)$	3	1	Три линии: $\text{Li}_2\text{CrO}_4^*$; $(c\text{-}g\text{-}d)$; $(a\text{-}b)$	Фигура, похожая на тетраэдр Li_2CrO_4 ; $(c\text{-}e\text{-}d)$; a, b
$\text{ж} + \text{LiF} + (\text{LiK}_x\text{Rb}_{1-x}\text{CrO}_4)_{\text{ss}}(a\text{-}b)$	3	1	Три линии: $(\text{LiF})_2^*$; $(c\text{-}f\text{-}d)$; $(a\text{-}b)$	Фигура, похожая на тетраэдр $(\text{LiF})_2, (c\text{-}f\text{-}d), a, b$
$\text{LiF} + \alpha\text{-Li}_2\text{CrO}_4 + (\text{LiK}_x\text{Rb}_{1-x}\text{CrO}_4)_{\text{ss}}(\text{LiKCrO}_4\text{-}a)$	3	1	Три линии: $(\text{LiF})_2^*$; $\text{Li}_2\text{CrO}_4^*$; $\text{LiKCrO}_4\text{-}a$	Фигура, похожая на тетраэдр $(\text{LiF})_2, \text{Li}_2\text{CrO}_4, \text{LiKCrO}_4, a$
$\text{LiF} + \alpha\text{-Li}_2\text{CrO}_4 + (\text{LiK}_x\text{Rb}_{1-x}\text{CrO}_4)_{\text{ss}}(\text{LiRbCrO}_4\text{-}b)$	3	1	Три линии: $(\text{LiF})_2^*$; $\text{Li}_2\text{CrO}_4^*$; $\text{LiRbCrO}_4\text{-}b$	фигура, похожая на тетраэдр $(\text{LiF})_2^*, \text{Li}_2\text{CrO}_4^*, \text{LiRbCrO}_4, b$
$\text{LiF} + \alpha\text{-}(\text{LiK}_x\text{Rb}_{1-x}\text{CrO}_4)_{\text{ss}}$	2	2	Две поверхности: $(\text{LiF})_2^{**}$ и $\text{LiKCrO}_4\text{-}i\text{-}\text{LiRbCrO}_4\text{-}b\text{-}a\text{-}\text{LiKCrO}_4$	Фигура, ограниченная тремя поверхностями: $\text{LiKCrO}_4\text{-}i\text{-}\text{LiRbCrO}_4\text{-}b\text{-}a\text{-}\text{LiKCrO}_4$; $\text{LiF}\text{-}\text{LiRbCrO}_4\text{-}b\text{-}a\text{-}\text{LiKCrO}_4\text{-}\text{LiF}$; $\text{LiF}\text{-}\text{LiRbCrO}_4\text{-}i\text{-}\text{LiKCrO}_4\text{-}\text{LiF}$
$A\text{-Li}_2\text{CrO}_4 + (\text{LiK}_x\text{Rb}_{1-x}\text{CrO}_4)_{\text{ss}}$	2	2	Две поверхности: $\text{Li}_2\text{CrO}_4^{**}$ и $\text{LiKCrO}_4\text{-}h\text{-}\text{LiRbCrO}_4\text{-}b\text{-}a\text{-}\text{LiKCrO}_4$	Фигура, ограниченная тремя поверхностями: $\text{LiKCrO}_4\text{-}h\text{-}\text{LiRbCrO}_4\text{-}b\text{-}a\text{-}\text{LiKCrO}_4$; $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{-}\text{LiRbCrO}_4\text{-}b\text{-}a\text{-}\text{LiKCrO}_4\text{-}\text{Li}_2\text{CrO}_4$; $\text{Li}_2\text{CrO}_4\text{-}\text{LiRbCrO}_4\text{-}h\text{-}\text{LiKCrO}_4\text{-}\text{Li}_2\text{CrO}_4$
ж	1	3	Локальный объем	Фигура $c\text{-}e\text{-}d\text{-}f\text{-}c\text{-}g\text{-}d$
$(\text{LiK}_x\text{Rb}_{1-x}\text{CrO}_4)_{\text{ss}}$	1	3	Локальный объем	Фигура $\text{LiKCrO}_4\text{-}\text{LiRbCrO}_4\text{-}b\text{-}a\text{-}\text{LiKCrO}_4\text{-}i\text{-}\text{LiRbCrO}_4\text{-}h\text{-}\text{LiKCrO}_4$

* Точки, представляющие собой вырожденные линии монотектического равновесия.

** Точки, представляющие собой вырожденные поверхности дивариантного равновесия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Выполнен литературный обзор по элементам ограничения четырехкомпонентной взаимной системы Li^+ , K^+ , $\text{Rb}^+||\text{F}^-$, CrO_4^{2-} . Все ограничивающие системы изучены ранее.

2. Проведено разбиение фазового комплекса системы на стабильные элементы, получено древо фаз, спрогнозированы кристаллизующиеся фазы. Система характеризуется образованием непрерывных рядов твердых растворов между парами солей KF и RbF , K_2CrO_4 и Rb_2CrO_4 , LiKCrO_4 и LiRbCrO_4 , K_3FCrO_4 и Rb_3FCrO_4 , что, по всей видимости, обусловлено изоструктурными строением веществ и близостью значений ионных радиусов атомов калия и рубидия.

3. Методом ДТА изучен фазовый комплекс стабильного тетраэдра $\text{LiF}-\text{Li}_2\text{CrO}_4-\text{LiRbCrO}_4-\text{LiKCrO}_4$ четырехкомпонентной взаимной системы Li^+ , K^+ , $\text{Rb}^+||\text{F}^-$, CrO_4^{2-} . Определены состав и температура плавления четверного минимума моновариантного фазового равновесия $\text{ж} \rightleftharpoons \text{LiF} + \alpha\text{-Li}_2\text{CrO}_4 + (\text{LiK}_x\text{Rb}_{1-x}\text{CrO}_4)_{\text{ss}}$. Даны количественные характеристики кристаллизующихся фаз.

4. Построена 3D-модель фазового комплекса системы по данным элементов ограничения, которая позволяет строить изотермические и поли-термические сечения. В работе приведены два изотермических сечения.

5. Спрогнозирован состав четверного минимума на основе 3D-модели системы. Сравнение полученных данных с экспериментальными значениями дает относительную ошибку 2.19%, что указывает на хорошую сходимость результатов.

БЛАГОДАРНОСТЬ

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

- 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>
- 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>
- Dement'ev A.I., Rodyakina S.N., Kayutova D.B. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 10. P. 1379. <https://doi.org/10.1134/S0036023617100060>
- Ohayon D., Inal S.* // Adv. Mater. 2020. P. 2001439. <https://doi.org/10.1002/adma.202001439>
- Prabhu P., Lee J.-M.* // Chem. Soc. Rev. 2021. V. 50. № 12. P. 6700. <https://doi.org/10.1039/D0CS01041C>
- Wang K., Dowling A.W.* // Curr. Opin. Chem. Eng. 2022. V. 36. P. 100728. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2021.100728>
- Liu W.-J., Jiang H., Yu H.-Q.* // Chemical. reviews. 2015. V. 115. № 22. P. 12251. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00195>
- Yuan K., Shi J., Aftab W. et al.* // Adv. Functional Mater. 2020. P. 1904228. <https://doi.org/10.1002/adfm.201904228>
- Atinafu D.G., Yun B.Y., Yang S. et al.* // J. Hazardous Mater. 2022. V. 423. P. 127147. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127147>
- Коровин Н.В., Скундин А.М.* Химические источники тока. М.: Изд-во МЭИ, 2003. 740 с.
- Гаркушин И.К., Дворянова Е.М., Губанова Т.В. и др.* Функциональные материалы. Самара: СамГТУ, 2015. Ч. 1. 387 с.
- Yazhenskikh E., Jantzen T., Kobertza D.* // Calphad. 2021. V. 72. P. 102234. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2020.102234>
- 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>
- 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>
- Elokhov A.M., Kudryashova O.S.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67. № 11. P. 1818. <https://doi.org/10.1134/S0036023622600903>
- Термические константы веществ / Под ред. Глушко В.П. М.: ВИНТИ, 1981. Вып. 10. Ч. 1. 300 с.
- 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.ru/cgi-bin/tkv.pl?show=welcom.html>] (Дата обращения 13.04.15).
- Sangster J.M., Pelton A.D.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1987. V. 16. № 3. P. 509. <https://doi.org/10.1063/1.555803>
- 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
- Бухалова Г.А., Топишинова З.Н., Ахтырский В.Г.* // Журн. неорган. химии. 1974. Т. 19. С. 235.
- Посытайко В.И., Алексеева Е.А.* Диаграммы плавокости солевых систем. Ч. III. Двойные системы с общим катионом. М.: Металлургия, 1979. 204 с.
- Беляев И.Н.* Физико-химический анализ солевых систем. Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовск. гос. ун-та, 1962. 37 с.
- Воскресенская Н.К., Евсеева Н.Н., Беруль С.И. и др.* Справочник по плавокости систем из безводных не-

- органических солей. М.: Изд-во АН СССР, 1961. Т. 1. 845 с.
24. *Belyaev I.N.* // Russ. J. Inorg. Chem. 1961. V. 6. № 5. P. 602.
25. *Посытайко В.И., Алексеева Е.А.* Диаграммы плавокости солевых систем. Тройные взаимные системы. М.: Химия, 1977. 392 с.
26. *Burchakov A.V., Bekhtereva E.M., Kondratyuk I.M.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2013. V. 58. № 11. P. 1356. <https://doi.org/10.1134/S0036023613110028>
27. *Вердиева З.Н., Бурчаков А.В., Вердиев Н.Н. и др.* // Вестн. Тверского гос. ун-та. Сер. хим. 2019. № 3(37). С. 31.
28. *Чернов В., Бугаенко В.В., Антишко А.Н.* // Журн. неорган. химии. 1976. Т. 21. № 1. С. 115.
29. *Трунин А.С., Космынин А.С.* Проекционно-термографический метод исследования гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентных системах. Куйбышев, 1977. Деп. ВИНТИ 12.04.77. № 1372-77. 68 с.
30. *Топор Н.Д., Огородова Л.П., Мельчакова Л.В.* Термический анализ минералов и неорганических соединений. М.: Изд-во МГУ, 1987. 190 с.
31. *Альмяшев В.И., Гусаров В.В.* Термические методы анализа. СПб.: ГЭТУ (ЛЭТИ), 1999. 40 с.
32. *Уэндландт У.* Термические методы анализа. М.: Мир, 1978. 527 с.
33. *Мощенский Ю.В.* // Приборы и техника эксперимента. 2003. № 6. С. 143.
34. *Lutsyk V., Vorob'eva V.* // Z. Naturforsch. A. 2008. V. 63. № 78. P. 513. <https://doi.org/10.1515/zna-2008-7-819>
35. ООО "АСКОН – Системы проектирования" <https://kompas.ru/> (Дата обращения 27.10.2022).
36. *Бурчаков А.В.* Дис. ... канд. хим. наук. Самара: Самарский гос. техн. ун-т., 2016. 185 с.
37. *Verdiev N.N., Garkushin I.K., Burchakov A.V. et al.* // Inorganic Mater. 2020. V. 56. № 11. P. 1179. <https://doi.org/10.1134/S0020168520110151>
38. *Гаркушин И.К., Истомова М.А., Демина М.А. и др.* Курс физико-химического анализа. Самара: Самарский гос. техн. ун-т, 2013. 352 с.