

УДК 544.35

## ТЕМПЕРАТУРЫ ЛИКВИДУСА РАСПЛАВОВ KF–KCl–KI

© 2019 г. А. О. Худорожкова<sup>а</sup>, А. В. Исаков<sup>а, \*</sup>, А. А. Редькин<sup>а</sup>, Ю. П. Зайков<sup>а</sup><sup>а</sup> Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,

Екатеринбург, 620990 Россия

\*e-mail: isakov@ihte.uran.ru

Поступила в редакцию 12.08.2018

После доработки 29.08.2018

Принята к публикации 05.09.2018

Определены температуры ликвидуса тройной взаимной системы KF–KCl–KI при мольном соотношении KF/KCl 0.8 и 2 методом термического анализа кривых охлаждения и дифференциальной сканирующей калориметрии. Получены температурные зависимости температуры ликвидуса от содержания иодида калия для расплавов [45KF–55KCl, мол. %]–KI, [66KF–34KCl, мол. %]–KI зарегистрированы. Результаты обобщены в виде двух разрезов тройной взаимной системы KF–KCl–KI. Данные, полученные методом термического анализа, согласуются с данными дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии. Методом синхронного термического анализа подтверждено, что система KF–KCl–KI имеет эвтектику 25KF–34KCl–41KI (мол. %) с температурой плавления 750 К.

*Ключевые слова:* фторид калия, хлорид калия, иодид калия, температура ликвидуса, термический анализ, дифференциальная сканирующая калориметрия.

DOI: 10.1134/S023501061904008X

## ВВЕДЕНИЕ

Расплавы солей широко используются в технологиях металлургии и высокотемпературных электрохимических процессах для получения металлов, материалов и сплавов различного назначения [1]. Расплавленные солевые электролиты находят применение в атомной энергетике [2, 3]. Многокомпонентные расплавы галогенидов щелочных металлов являются перспективными электролитами для развития электрохимических процессов получения компактных осадков и наноматериалов [4–6].

Важной характеристикой солевых расплавов является температура первичной кристаллизации – температура ликвидуса. Исследование свойств расплавов, выбор параметров процессов основанных на данных о плавлении. Знание температур ликвидуса позволяет подобрать состав флюсов и расплавленных электролитов обладающих наименьшей температурой кристаллизации. Исследовано значительное количество сложных солевых систем, данные по которым систематизированы в работах [7, 8]. Однако по мере развития представлений о процессах получения материалов может потребоваться исследование новых взаимных систем.

В последнее время развиваются процессы получения электролизом расплавов кремния и тонких пленок кремния на различных подложках [9–12]. В системе KF–KCl–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> получены результаты, позволяющие применить расплавы солей для синтеза частей фотоэлектрических элементов [11].

Перспективной системой для синтеза тонких пленок кремния (толщиной до 800 нм [10]) являются расплавы на основе KF–KCl–KI, содержащие гексафторсиликат калия. Получены данные по катодным процессам в расплавах KF–KCl–KI–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> и данные по структуре и морфологии катодных осадков [10, 13, 14]. Однако развитие

синтеза тонких пленок кремния из расплавов  $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$  требует знания их физико-химических свойств, в том числе температур первичной кристаллизации тройной взаимной системы  $\text{KF-KCl-KI}$ . Перспективными расплавами для синтеза тонких пленок кремния являются  $\text{KF-KCl-KI-K}_2\text{SiF}_6$  с мольным соотношением  $\text{KF/KCl}$  равным 0.8 и 2.

На сегодняшний день имеются данные по температурам ликвидуса и солидуса системы  $\text{KF-KCl-KI}$ . Построены диаграммы состояния двойных систем  $\text{KF-KCl}$ ,  $\text{KF-KI}$ ,  $\text{KI-KCl}$  [7, 8]. В работах [15–18] представлены данные и расчеты по проекции температур ликвидуса  $\text{KF-KCl-KI}$  системы.

В работе [15] выполнено исследование температур ликвидуса расплавов  $\text{KF-KCl-KI}$ . Данные обобщены в виде концентрационного треугольника  $\text{KF-KCl-KI}$  с проекцией температур ликвидуса. На треугольнике графически представлены два разреза с постоянным мольным соотношением  $\text{KCl/KI}$ . Численные данные в работе не представлены, за исключением точки тройной эвтектики  $\text{KF-KCl-KI}$  с составом  $25\text{KF}-34\text{KCl}-41\text{KI}$  (мол. %) и температурой плавления 761 К. Значения температур плавления индивидуальных солей, принятые в работе [15] ниже известных для  $\text{KF}$  на 6 К и  $\text{KI}$  на 5 К. Температура эвтектики  $\text{KCl-KI}$  также на 13 К ниже принятой. Исследование проводили на воздухе, сведений о специальной подготовке индивидуальных солей не представлено. Позже эти результаты были приведены в работе [16].

В статье [17] представлена диаграмма  $\text{KF-KCl-KI}$ , рассчитанная при помощи интерполяционного метода Колера из систем:  $\text{KF-KCl}$ ,  $\text{KF-KI}$ ,  $\text{KI-KCl}$ . Точность расчетов температуры ликвидуса составила  $\pm 20$  К. Установлено, что расчетная тройная эвтектика соответствует составу  $25\text{KF}-34\text{KCl}-41\text{KI}$  (мол. %) с температурой ликвидуса 753 К. В работе [18] предложен способ выявления эвтектической области тройных солевых систем. На основании расчетов показано, что температура плавления состава  $25\text{KF}-34\text{KCl}-41\text{KI}$  (мол. %) может составлять около 761 К.

В работе [19] определены температуры ликвидуса систем  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  и  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6\text{-SiO}_2$ . Показано, что перспективными расплавами для получения кремниевых материалов по совокупности свойств являются системы  $\text{KF-KCl-K}_2\text{SiF}_6$  с мольным соотношением  $\text{KF/KCl}$  равным 0.8 и 2. Однако влияние добавок  $\text{KI}$  на диапазоны гомогенности фонового расплава исследовано не было.

Таким образом, доступны только расчетные численные данные по расплавам  $\text{KF-KCl-KI}$ .

Основной целью данной работы было исследование влияния содержания  $\text{KI}$  на температуру ликвидуса перспективных для синтеза тонких пленок кремния расплавов  $\text{KF-KCl-KI}$  с получением численных данных для последующего использования в электрохимическом эксперименте.

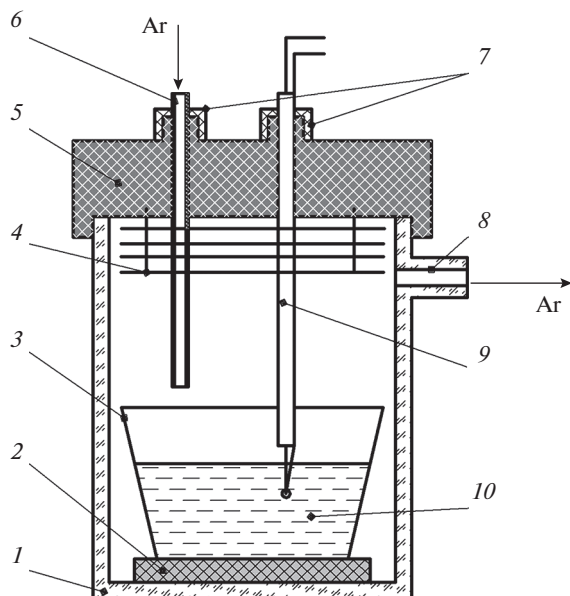
Обобщение полученных данных по взаимной системе  $\text{KF-KCl-KI}$  методами синхронного термического анализа и анализа кривых охлаждения позволит оценить зоны гомогенности расплавов для синтеза тонких пленок кремния.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Изучение температур ликвидуса проводили в расплавах  $\text{KF-KCl-KI}$  приготовленных из индивидуальных солей. Для приготовления расплавов использовали:  $\text{KF} \cdot \text{HF}$  (99.97 мас. %) и  $\text{KCl}$  (99.9 мас. %) производства “Реахим”,  $\text{KI}$  (чистотой 99.9 мас. %) предоставленный “Химреактивснаб”.

Хлорид калия сушили в стеклоглеродном тигле под вакуумом при температуре 923 К в течение 4 ч. Затем соль плавил и выдерживали при 1073 К в течение часа, после чего охлаждали.

Иодид калия для удаления кислородных примесей иодировали с использованием кристаллического иода. Смесь иода и иодида калия помещали в стеклоглеродный кон-



**Рис. 1.** Схема ячейки для измерения температуры ликвидуса: 1 – кварцевая реторта; 2 – графитовая подставка; 3 – стеклоглеродный контейнер; 4 – графитовые экраны; 5 – фторопластовая пробка; 6 – вход аргона; 7 – резиновые уплотнения; 8 – выход аргона; 9 – термометра; 10 – расплав солей.

тейнер с закрытой крышкой и вели процесс иодирования при 723 К до испарения иода. Кристаллический иод добавляли с избытком для удаления кислорода по реакции:



Подготовленный хлорид калия смешивали с калием фтористым кислотным в необходимом количестве и переплавляли на воздухе. Расплав KF–KCl выдерживали на воздухе в течение 3 ч. Фторид водорода удалялся из расплава вследствие термического разложения  $\text{KF} \cdot \text{HF}$ . Далее KF–KCl замораживали и направляли на приготовление расплавов. Образцы готовили сплавлением KF–KCl и KI.

Определение температуры ликвидуса проводили методом термического анализа. Регистрацию кривых охлаждения расплава проводили в специальной оснастке в атмосфере аргона. Схема ячейки для измерения температур ликвидуса представлена на рис. 1.

Исследования проводили в стеклоглеродном контейнере марки СУ-2000. После расплавления погружали термометр в расплав и отключали нагрев печи. Затем вели регистрацию зависимости термо-ЭДС от времени – кривых охлаждения. Типичный вид кривых охлаждения представлен на рис. 2.

Для регистрации кривых использовали платинородиевую термометр марки (типа) ТПП 10-Е производства АО “ЕЗ ОЦМ” с измеряемым диапазоном температур 273–1573 К. Предел отклонения для термометра в диапазоне температур 273–1373 К составлял  $\pm 1$  К. Температуру окружающей среды компенсировали погружением холодных концов термометра в термостатированный сосуд со льдом и дистиллированной водой. Регистрацию температуры проводили с помощью высокоомного мультиметра Appa 109 N (APPA Technology Corporation). Взвешивание солей и образцов производили на весах Shimadzu с точностью 0.001 г. Хранение солей и плавок осуществляли в светонепрозрачной таре, размещенной в сухом боксе с атмосферой азота.

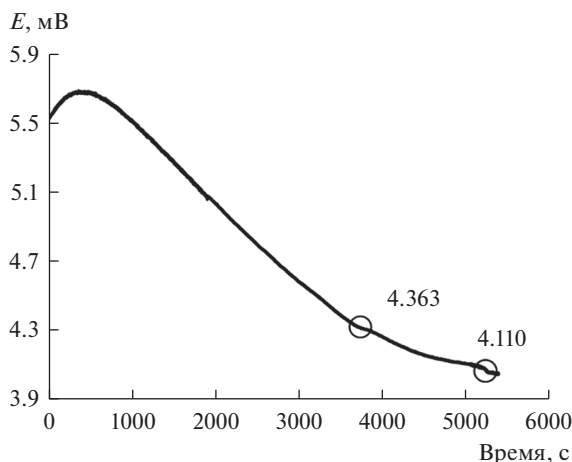


Рис. 2. Кривая охлаждения расплава [45KF–55KCl]–50 KI, мол. %.

Определение диапазонов гомогенности расплавов проводили методом синхронного термического анализа, используя термический анализатор TA 449C Jupiter. Синхронный термический анализ включал в себя два метода: дифференциальную сканирующую калориметрию и термогравиметрию. Анализ выполняли в атмосфере аргона. Скорость нагрева составляла 10 град/мин.

Химический состав солей контролировали при помощи метода эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре iCAP 6300 Duo Thermo scientific. Мольное соотношение в расплавах KF–KCl контролировали измерением температуры ликвидуса и сопоставлением с данными работ [7, 19].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Были изучены свойства расплавов с мольным соотношением KF/KCl равном 0.8 и 2. Эти соотношения характеризуют центральную часть тройной взаимной системы KF–KCl–KI и позволяют наиболее полно составить представление о проекции температур ликвидуса в концентрационном треугольнике. Экспериментальные данные по температурам ликвидуса представлены в табл. 1.

Результаты термического анализа показывают, что добавки иодида калия в расплав 45 KF–55KCl (мол. %), (отношение KF/KCl = 0.8) приводят к снижению температуры ликвидуса вплоть до эвтектической точки. Для системы состава 66.6KF–33.4KCl (мол. %) введение иодида калия имеет схожую тенденцию.

Полученные данные представлены в виде квази-бинарных диаграмм, представленных на рис. 3.

Установлено, что квази-бинарные диаграммы расплавов [45KF–55KCl мол. %]–KI, [66 KF–34KCl мол. %]–KI представляют собой диаграммы эвтектического типа. Выявлено, что квази-бинарная эвтектика для расплава [45KF–55KCl мол. %]–KI существует при концентрации 44 мол. % KI при 761 К. Для расплава [66KF–34KCl мол. %]–KI эвтектическая точка находится при концентрации KI 54 мол. % при 775 К. В зависимости от состава происходит смещение точки квази-эвтектики. Это объясняется различной температурой первичной кристаллизации исходных хлоридно-фторидных составов.

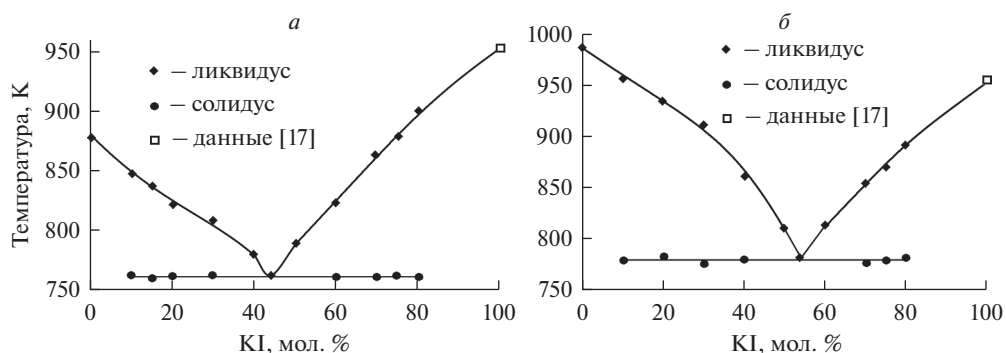


Рис. 3. Квази-бинарная диаграмма плавкости систем: а – [45KF–55KCl мол. %]–KI; б – [66KF–34KCl мол. %]–KI.

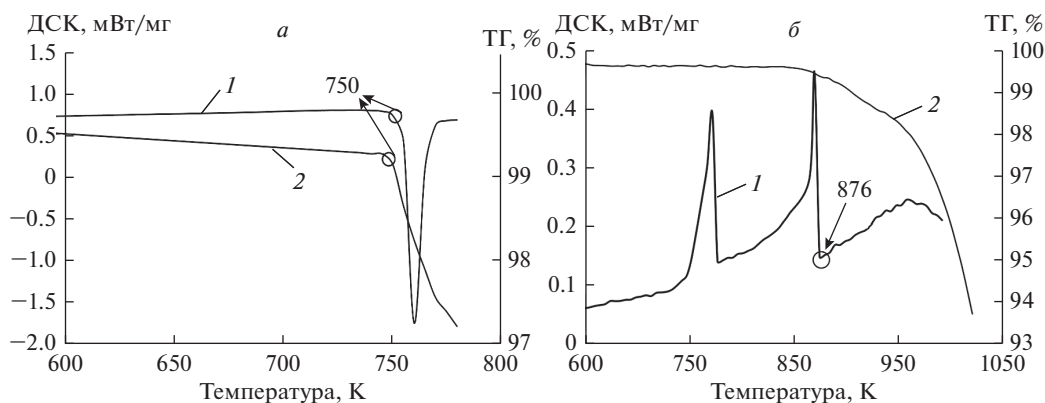
Полученные значения температур ликвидуса составов 66KF– 34KCl и 45KF– 55KCl мол. % согласуются с литературными данными [15]. Температура плавления индивидуального KI [17] находится в тренде восходящей ветви диаграмм (рис. 3).

Для проверки данных, полученных методом термического анализа, перспективные фоновые расплавы системы KF–KCl–KI (табл. 1, № 12 и № 26), с содержанием KI

Таблица 1

Температуры ликвидуса системы KF–KCl–KI

№	[45KF–55KCl мол. %]–KI			$T_{\text{лиq}}$ , К (°С)	[66.6 KF–33.4KCl мол. %]–KI			$T_{\text{лиq}}$ , К (°С)
	KF мол. %	KCl мол. %	KI мол. %		KF мол. %	KCl мол. %	KI мол. %	
1	45.00	55.00	–	878 (605)	66.60	33.40	–	985 (712)
2	40.50	49.50	10	848 (575)	60.00	30.00	10	954 (681)
3	38.25	46.75	15	838 (565)	–	–	–	–
4	36.00	44.00	20	821 (548)	53.30	26.70	20	932 (659)
5	31.50	38.50	30	809 (536)	46.60	23.40	30	909 (636)
6	27.00	33.00	40	779 (506)	40.00	20.00	40	859 (586)
7	25.00	31.00	44	761 (488)	–	–	–	–
8	22.50	27.50	50	788 (515)	33.30	16.70	50	807 (534)
9	–	–	–	–	37.00	19.00	54	775 (502)
10	18.00	22.00	60	823 (550)	26.60	13.40	60	811 (538)
11	13.50	16.50	70	863 (590)	20.00	10.00	70	852 (579)
12	11.25	13.75	75	880 (607)	16.70	8.30	75	869 (596)
13	9.00	11.00	80	901 (628)	13.30	6.70	80	890 (617)
14	–	–	100	954 (681) [17]	–	–	100	954 (681) [17]



**Рис. 4.** Кривые полученные методом дифференциальной сканирующей калориметрии (1) и термогравиметрического анализа (2) трехкомпонентной системы KF–KCl–KI: а – 45KF–55KCl–75KI; б – 25KF–34KCl–41KI, мол. %.

75 мол. %, были исследованы методом СТА. Результаты исследования состава № 12 (табл. 1) приведены на рис. 4.

На рис. 4а представлены данные ДСК и ТГ для состава № 12 (табл. 1). Установлено, что температура ликвидуса исследуемого состава составляет 876 К. Это значение хорошо согласуется с данными термического анализа кривых охлаждения данного образца. Разница между результатами полученными разными методами составляет 4 К или 0.5%.

Наименьшей температурой ликвидуса в тройной системе обладает эвтектический состав 25KF–34KCl–41KI (мол. %) представленный на рис. 4б. Согласно литературе [15] данный состав имеет температуру ликвидуса 761 К. Анализируя полученные данные ДСК и ТГ установлено, что температура фазового перехода в эвтектической точке равна 750 К. Разница между полученными и литературными данными составляет 11 К или 1.33%.

Параллельные исследования изменения веса образцов и сигнала ДСК показывают, что убыль массы образцов происходит при прохождении точки плавления (солидуса или ликвидуса).

#### ВЫВОДЫ

Методом термического анализа и СТА впервые определены температуры первичной кристаллизации расплавов KF–KCl–KI при мольном соотношении KF/KCl равном 0.8 и 2. Для построения квази-бинарных диаграмм были так же определены температуры солидуса. Показано, что квази-бинарные диаграммы состояния расплавов [45KF–55KCl]–KI, [66KF–34KCl]–KI (мол. %) могут быть отнесены к эвтектическому типу. Разница между результатами полученными разными методами не превышала 5 К.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 18-73-00227.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Polmear Y., StJohn D., Nie J.-F., Qian M. Light alloys: Metallurgy of the light metals. Berlin: Butterworth-Heinemann Ltd., 2016.
2. Dolan T.J. Molten salt reactors and thorium energy. Cambridge: Woodhead Publishing, 2017.

3. Guo S., Zhang J., Wu W., Zhou W. Corrosion in the molten uoride and chloride salts and materials development for nuclear applications // *Progress in Materials Science*. 2018. **97**. P. 448–487.
4. Zhou Z., Zhang Y., Hua Y., Dong P., Lin Y., Xu M., Wang D., Li X., Han L., Duan J. // *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. **751**. P. 307–315.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.04.128>
5. Zhu L., Bai S., Zhang H., Ye Y. // *Applied Surface Science*. 2013. **256**. P. 537–545.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.11.041>
6. Naor-Pomerantz A., Eliaz N., Gileadi E. Electrodeposition of rhenium–tin nanowires // *Electrochimica Acta*. 2011. **56**. P. 6361–6370.
7. Посыпайко В.И., Алексеева Е.А., Васина Н.А. Диаграммы плавкости солевых систем Часть II. Двойные системы с общим катионом М.: Металлургия, 1979.
8. Посыпайко В.И., Алексеева Е.А., Васина Н.А. Диаграммы плавкости солевых систем Часть III. Двойные системы с общим катионом М.: Металлургия, 1979.
9. Kuznetsova S.V., Dolmatov V.S., Kuznetsov S.A. Voltammetric study of electroreduction of silicon complexes in a chloride–fluoride melt // *Russian J. Electrochemistry*. 2009. **45**. № 7. P. 742–748.
10. Isakov A.V., Zhang X., Jiang S., Zaykov Yu. P. Electrochemical obtaining of fine Si films in KF–KCl–KI–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> melts // *Tsvetnye Metally*. 2017. **11**. P. 49–54.
11. Peng J., Yin H., Zhao J., Yang X., Bard A.J., Sadoway D.R. // *Advanced functional materials*. 2018. **28**(1703551). P. 1–6.  
<https://doi.org/10.1002/adfm.201703551>
12. Yang X., Ji L., Zou X., Lim T., Zhao J., Yu E.T., Bard A.J. // *Angewandte Chemie*. 2017. **56**. № 47. P. 15078–15082.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201707635>
13. Зайков Ю.П., Жук С.И., Исаков А.В., Гришенкова О.В., Исаев В.А. Электроосаждение кремния из расплава KF–KCl–KI–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> // *Расплавы*. 2016. № 5. С. 441–445.
14. Isakov A.V., Apisarov A.P., Khudorozhkova A.O., Laptev M.V., Zaykov Y. P. Electrodeposition of silicon onto copper substrate from KF–KCl–KI–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> melt // *J. Physics: Conference Series*. 2018. **1134**. № 1. P. 012–021.
15. Нагорный Г.И. Сложная взаимная система из фторидов, хлоридов и иодидов натрия и калия // *Известия сектора физико-химического анализа*. **XI**. С. 291–325.
16. Воскресенская Н.К., Евсеева Н.Н., Беруль С.И., Верешетина И.П. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. Т. 2. М.: Издательство Академии Наук СССР, 1961. 587 с.
17. Sangster J. M., Pelton A. D. Critical coupled evaluation of phase diagrams and thermodynamic properties of binary and ternary alkali salt systems. 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). American Ceramic Society; Westerville, Ohio. 1987. P. 2–181.
18. Афанасьев О.С., Егорова Г.Ф. Расчет состава и температур трех- и четырехкомпонентных систем по известным характеристикам двухкомпонентных систем // *Вестн. Сам. гос. техн. ун-та. Сер. Физ.-мат. науки*. 2011. **4**. № 25. С. 134–145.
19. Zaikov Y.P., Redkin A.A., Apisarov A.A., Korzun I.V., Kulik N.P., Isakov A.V., Kataev A.A., Chemezov O.V. Silica solubility in molten fluoride-chloride electrolytes and density of KF–KCl–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>–SiO<sub>2</sub> melts // *J. Chemical and Engineering Data*. 2013. **58**. № 4. P. 932–937.
20. Knacke O., Kubaschewski O., Hesselmann K. Thermochemical properties of inorganic substances. Berlin: 2nd ed., Springer-Verlag. 1991.

## Liquidus Temperatures of KF–KCl–KI Melts

A. O. Khudorozhkova<sup>1</sup>, A. V. Isakov<sup>1</sup>, A. A. Red'kin, Yu. P. Zaikov<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Institute of High Temperature Electrochemistry, Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia*

The liquidus temperatures of KF–KCl–KI molten ternary system were investigated using thermal analysis of cooling curves method and STA method. The temperature dependences of liquidus temperature vs potassium iodide concentration for [45KF–55KCl mol %]–KI and [66KF–34KCl mol %]–KI melts were determined. Experimental data are summarized as two dependences of liquidus temperature vs. content of KI in KF–KCl. The thermal analysis data were verified by STA. It was confirmed, the KF–KCl–KI system has a eutectic 25KF–31KCl–44KI (mol %) but with a melting point about 750 K.

**Keywords:** potassium fluoride, potassium chloride, potassium iodide, liquidus temperature, phase diagram

### REFERENCES

1. Polmear Y., StJohn D., Nie J.-F., Qian M. Light alloys: Metallurgy of the light metals. Berlin: Butterworth-Heinemann Ltd., 2016.
2. Dolan T.J. Molten salt reactors and thorium energy. Cambridge: Woodhead Publishing, 2017.
3. Guo S., Zhang J., Wu W., Zhou W. Corrosion in the molten uoride and chloride salts and materials development for nuclear applications // Progress in Materials Science. 2018. **97**. P. 448–487.
4. Zhou Z., Zhang Y., Hua Y., Dong P., Lin Y., Xu M., Wang D., Li X., Han L., Duan J. // Journal of Alloys and Compounds. 2018. **751**. P. 307–315.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.04.128>
5. Zhu L., Bai S., Zhang H., Ye Y. // Applied Surface Science. 2013. **256**. P. 537–545.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.11.041>
6. Naor–Pomerantz A., Eliaz N., Gileadi E. Electrodeposition of rhenium–tin nanowires // Electrochimica Acta. 2011. **56**. P. 6361–6370.
7. Posypaiko V.I., Alekseeva E.A., Vasina N.A. Diagrammy plavkosti solevykh system. Chast II. Dvoynye sistemy s obshchim kationom [Melting diagrams of salt systems: Part II: binary systems with a common cation].: Metallurgia, 1979 (in Russian).
8. Posypaiko V.I., Alekseeva E.A., Vasina N.A. Diagrammy plavkosti solevykh system. Chast II. Dvoynye sistemy s obshchim kationom [Melting Diagrams of salt systems: Part III: Binary systems with a common cation].: Metallurgia., 1979 (in Russian).
9. Kuznetsova S.V., Dolmatov V.S., Kuznetsov S.A. Voltammetric study of electroreduction of silicon complexes in a chloride–fluoride melt // Russian J. Electrochemistry. 2009. **45**. № 7. P. 742–748.
10. Isakov A.V., Zhang X., Jiang S., Zaykov Yu.P. Electrochemical obtaining of fine Si films in KF–KCl–KI–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> melts // Tsvetnye Metally. 2017. **11**. P. 49–54.
11. Peng J., Yin H., Zhao J., Yang X., Bard A.J., Sadoway D.R. // Advanced functional materials. 2018. **28**(1703551). P. 1–6.  
<https://doi.org/10.1002/adfm.201703551>
12. Yang X., Ji L., Zou X., Lim T., Zhao J., Yu E.T., Bard A.J. // Angewandte Chemie. 2017. **56**. № 47. P. 15078–15082.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201707635>
13. Zaikov Yu.P., Zhuk S.I., Isakov A.V., Grishenkova O.V., Isaev V.A. Elektroosazhdenie kremniya iz rasplava KF–KCl–KI–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> [Electrodeposition of silicon from KF–KCl–KI–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> melt] // Rasplavy. 2016. № 5. P. 441–445 (in Russian).
14. Isakov A.V., Apisarov A.P., Khudorozhkova A.O., Laptev M.V., Zaikov Y.P. Electrodeposition of silicon onto copper substrate from KF–KCl–KI–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> melt // J. Physics: Conference Series. 2018. **1134**. № 1. P. 012–021.



15. Nagorniy G.I. Slozhnaya vzaimnaya sistema iz fluoridov, hloridov i iodidov natriya i kaliya [Complex mutual system of fluorides, chlorides and iodides of sodium and potassium] // *Izvestiya sektora phisiko-khimicheskogo analiza*. 1938. **XI**. P. 291–325 (in Russian).
16. Voskresenskaya N.K., Evseeva N.N., Berul' S.I., Vereshchetina I.P. Spravochnik po plavkosti sistem iz bezvodnyh neorganicheskikh solej. Tom 2 [Handbook of fusibility systems of anhydrous inorganic salts. V. 2.]. M.: Izdatel'stvo Akademii Nauk SSSR, 1961 (in Russian).
17. Sangster J.M., Pelton A.D. Critical coupled evaluation of phase diagrams and thermodynamic properties of binary and ternary alkali salt systems. 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). American Ceramic Society; Westerville, Ohio. 1987. P. 2–181.
18. Afanasiev O.S., Egorova G.F. Raschet sostava i temperatur trekh- i chetyrekhkomponentnykh sistem po izvestnym harakteristikam dvuhkomponentnykh sistem [Calculation of three- and four-component eutectic system temperature and composition on the basis of two-component system known characteristics] // *Vestn. Samar. Gos. Tekhn. Univ. Ser. Fiz.-Mat. Nauki*. 2011. **4**. № 25. P. 134–145 (in Russian).
19. Zaikov Y.P., Redkin A.A., Apisarov A.A., Korzun I.V., Kulik N.P., Isakov A.V., Kataev A.A., Chemezov O.V. Silica solubility in molten fluoride-chloride electrolytes and density of KF–KCl–K<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>–SiO<sub>2</sub> melts // *J. Chemical and Engineering Data*. 2013. **58**. № 4. P. 932–937.
20. Knacke O., Kubaschewski O., Hesselman K., Thermochemical properties of inorganic substances. Berlin: 2nd ed., Springer-Verlag. 1991.