

УДК 541.123.8/9:542.1:515.162.3

ТОПОЛОГИЯ И ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ Li, Na, K, Ba // F, WO₄. ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ЕЕ СТАБИЛЬНОМ СЕКУЩЕМ КОМПЛЕКСЕ LiF-K₂WO₄-NaF-BaF₂

Гасаналиев А.М., Ахмедова П.А., Гаматаева Б.Ю.

ГБОУ ВПО «Дагестанский государственный педагогический университет»,
НИИ общей и неорганической химии, Махачкала, e-mail: amalaev00@mail.ru

На основе теории графов с учетом выявленных внутренних секущих и с использованием программного комплекса проведена дифференциация пятерной взаимной системы Li, Na, K, Ba // F, WO₄. По диаграмме составов данной системы составляется матрица смежности ее вершин, которая является основным инструментом при проведении дифференциации. При теоретическом анализе данной системы с использованием предложенной нами методики выявлены внутренние секущие LiF-NaKWO₄, K₂WO₄-LiBaF₃, LiF-K₂Ba(WO₄)₂, LiBaF₃-K₂Ba(WO₄)₂, NaF-K₂Ba(WO₄)₂, рассматриваемые при разбиении данной фигуры составов. С использованием программного комплекса «Дифференциация многокомпонентных систем на ЭВМ» выводятся фазовые единичные блоки (ФЕБи) и стабильные секущие комплексы данной взаимной системы. Впервые комплексом методов физико-химического анализа: дифференциального термического (ДТА), визуального политермического (ВПА), рентгенофазового (РФА) – и с привлечением проекционно-термографического метода (ПТГМ) изучена четырехкомпонентная система LiF-K₂WO₄-NaF-BaF₂, являющаяся стабильным секущим комплексом данной пятерной взаимной системы, определены координаты невариантных точек.

Ключевые слова: дифференциация многокомпонентных систем, фазовый единичный блок (ФЕБ), фазовые равновесия, термический анализ, диаграмма состояния

TOPOLOGY AND DIFFERENTIATION OF MULTICOMPONENT SYSTEM Li, Na, K, Ba // F, WO₄. PHASE BALANCE IN ITS STABLE TO SECANTS THE LiF-K₂WO₄-NaF-BaF₂

Gasanaliev A.M., Akhmedova P.A., Gamataeva B.Y.

Dagestan State Pedagogical University, Scientific research institute of the general and inorganic chemistry, Makhachkala, e-mail: amalaev00@mail.ru

Based on the theory of graphs based on identified internal and cross-sections using a software package held differentiation quintuple reciprocal system Li, Na, K, Ba // F, WO₄. From the diagram of the system is composed of compositions adjacency matrix of its vertices, which is the main tool for conducting differentiation. The theoretical analysis of this system using our proposed technique revealed the internal cross-sections of LiF-NaKWO₄, K₂WO₄-LiBaF₃, LiF-K₂Ba(WO₄)₂, LiBaF₃-K₂Ba(WO₄)₂, NaF-K₂Ba(WO₄)₂, considered in the division of the figure formulations. Using the software package «Differentiation of multi-component systems on a computer» phase single output blocks (FEBI) and cross-sections of stable complexes of the reciprocal system. First set of physico-chemical methods of analysis: differential thermal (DTA), visual polythermal (WPA), X-ray diffraction (XRD), and the involvement of the projection-thermographic method (PTGM) studied quadruple system LiF-K₂WO₄-NaF-BaF₂, which is a stable complex secant of the quintuple reciprocal system, the coordinates of invariant points.

Keywords: differentiation of multicomponent systems, phase single block (PSB), phase balance, thermal analysis, condition chart

Одним из основных направлений современной неорганической химии является исследование фазовых равновесий в многокомпонентных системах (МКС) с целью выявления условий получения композиций с заранее заданными свойствами. Диаграммы состояния солевых систем служат основой химико-технологических процессов, в частности электролитического выделения металлов и тугоплавких покрытий, выращивания монокристаллов, используются при разработке теплоаккумулирующих элементов, расплавленные электролиты применяются для создания химических источников тока [2]. Тематике рационализации исследования МКС посвящена работа [12], в которой приводится алгоритм исследования МКС, в работе [14] представлена методология формирования древа фаз МКС, в работе [11] показана возможность теоретического

расчета НВТ, однако приведенные методы результативны и требуют специальных программ для их реализации. Нами в работе [3] предлагается методика дифференциации МКС удобная как в ручном варианте счета, так и для программного внедрения. Данная методика значительно сокращает время теоретического и экспериментального исследования МКС. С использованием разработанной в работе [7] программы проведена дифференциация пятерной взаимной системы Li, Na, K, Ba // F, WO₄ с целью выбора для исследования перспективной в прикладном отношении фазового единичного блока (ФЕБ).

С этой целью нами исследована пятерная взаимная система Li, Na, K, Ba // F, WO₄, в ходе которой проведена ее дифференциация с учетом топологических особенностей элементов ограничения и сис-

пользованием компьютерных технологий для моделирования элементов фазового комплекса с последующим изучением ее стабильного секущего фазового комплекса $\text{LiF-K}_2\text{WO}_4\text{-NaF-BaF}_2$.

Экспериментальная часть

Исследования проводились методами ДТА[1] с использованием проекционно-термографического метода (ПТГМ) [10], в платиновых тиглях, измерителем температуры служили Pt-Pt/Rh-термопары. Для записи кривых ДТА применялась установка на базе электронного автоматического потенциометра КСП-4 с усилителем напряжения F-116. Градуировка установки проведена по температурам фазовых переходов индивидуальных солей и их эвтектических смесей, рекомендованных в работе [9]. Рентгенофазовый анализ исходных солей и образующихся соединений проводился на дифрактометре ДРОН-2,0 (излучение $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda = 0,154$ нм, никелевый фильтр) [13]. Образцы для РФА отжигались при температуре 630° в течение 60 ч с последующей закалкой. Пределы измерения $2 \cdot 10^8$ имп./с, постоянная времени 2, $J = 15$ мА, $u = 30$ кВ. Идентификация фазовых составов проводилась по таблицам Гиллера [8] и картотеке ASTM [15]. Точность рентгенофазовых исследований 0,1 масс. %.

Все соли использованы в работе квалификации не ниже «х.ч.». Составы выражены в мольных процентах, а температуры – в градусах Цельсия.

Результаты исследования и их обсуждение

Топологический анализ ограничивающих элементов системы Li, Na, K, Ba // F, WO₄ и ее дифференциация

По диаграмме составов данной системы составляется матрица смежности ее вершин, которая является основным инструментом при проведении дифференциации (табл. 1). При теоретическом анализе данной системы с использованием методики, приведенной в [4–6] нами выявлены внутренние секущие LiF-NaKWO_4 , $\text{K}_2\text{WO}_4\text{-LiBaF}_3$, $\text{LiF-K}_2\text{Ba(WO}_4)_2$, $\text{LiBaF}_3\text{-K}_2\text{Ba(WO}_4)_2$, $\text{NaF-K}_2\text{Ba(WO}_4)_2$, рассматриваемые при разбиении данной фигуры составов. Далее с использованием программного комплекса «Дифференциация многокомпонентных систем на ЭВМ» [6,7] выводятся фазовые единичные блоки (ФЕБи) и стабильные секущие комплексы данной взаимной системы (табл. 2, 3):

Таблица 1

Матрица смежности вершин системы Li, Na, K, Ba // F, WO₄

	LiF	Li ₂ WO ₄	NaF	Na ₂ WO ₄	KF	K ₂ WO ₄	BaF ₂	BaWO ₄	LiBaF ₃	Na ₄ F ₂ WO ₄	K ₃ FWO ₄	K ₂ Ba(WO ₄) ₂	LiKWO ₄	LiNa ₃ (WO) ₂	NaKWO ₄
LiF	1	1	1	1	1	1	0	1	1	1	1	1	1	0	1
Li ₂ WO ₄		1	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	1	1	0
NaF			1	0	1	1	1	1	1	1	1	1	0	0	1
Na ₂ WO ₄				1	0	0	0	1	0	1	0	0	1	1	1
KF					1	0	1	0	1	0	1	0	0	0	0
K ₂ WO ₄						1	1	0	1	0	1	1	1	0	1
BaF ₂							1	1	1	0	1	1	0	0	0
BaWO ₄								1	1	1	0	1	1	1	1
LiBaF ₃									1	0	0	1	0	0	0
Na ₄ F ₂ WO ₄									1	0	0	0	0	1	
K ₃ FWO ₄											1	0	0	0	0
K ₂ Ba(WO ₄) ₂											1	0	0	1	
LiKWO ₄													1	1	1
LiNa ₃ (WO) ₂													1	0	
NaKWO ₄															1

Таблица 2

Комбинированная матрица системы Li, Na, K, Ba // F, WO₄

	F	WO ₄	F ₂	F ₃	F ₂ WO ₄	FWO ₄	(WO ₄) ₂	(WO ₂) ₂
Li	1,2,3,4,5,6,8,9,10,11,12,13,15							
Li ₂		1,2,8,13,14						
Na	1,3,5,6,7,8,9,10,11,12,15							
Na ₂		1,4,8,10,13,14,15						
K	1,3,5,7,9,11							
K ₂		1,3,6,7,9,11,12,13,15						
Ba		1,2,3,4,7,8,9,10,12,13,14,15	3,5,6,7,8,9,11,12					
LiBa				1,3,5,6,7,8,9,12				
Na ₄					1,3,4,8,10,15			
K ₃						1,3,5,6,7,11		
K ₂ Ba							1,3,6,7,8,9,12,15	
LiK		1,2,4,6,8,13,14,15						
LiNa ₃								2,4,8,13,14
NaK		1,3,4,6,8,10,12,13,15						

Таблица 3

Фазовые единичные блоки (ФЕБ) системы Li, Na, K, Ba // F, WO₄

№ п/п	ФЕБи
1	Li-F Na ₂ -WO ₄ Ba-WO ₄ LiK-WO ₄ NaK-WO ₄
2	Li-F Na ₂ -WO ₄ Ba-WO ₄ Na ₄ -F ₂ WO ₄ NaK-WO ₄
3	Li-F Na-F Ba-WO ₄ K ₂ Ba-(WO ₄) ₂ NaK-WO ₄
4	Li-F Na-F Ba-WO ₄ Na ₄ -F ₂ WO ₄ NaK-WO ₄
5	Li-F Na-F Ba-WO ₄ LiBa-F ₃ K ₂ Ba-(WO ₄) ₂
6	Li-F Na-F K ₂ -WO ₄ K ₂ Ba-(WO ₄) ₂ NaK-WO ₄
7	Li-F Na-F K ₂ -WO ₄ LiBa-F ₃ K ₂ Ba-(WO ₄) ₂
8	Na-F Ba-F ₂ Ba-WO ₄ LiBa-F ₃ K ₂ Ba-(WO ₄) ₂
9	Na-F K ₂ -WO ₄ Ba-F ₂ LiBa-F ₃ K ₂ Ba-(WO ₄) ₂

*Фазовые равновесия в системе
LiF-K₂WO₄-NaF-BaF₂*

Система **LiF-K₂WO₄-NaF-BaF₂** является стабильным секущим комплексом пятерной взаимной системы Li, Na, K, Ba // F, WO₄, выявленной в процессе ее дифференциации.

Характеристики невариантных составов элементов ограничения данной системы приведены на рис. 1.

Для экспериментального изучения системы LiF-K₂WO₄-CaF₂-BaF₂ методом ПТГМ выбрано двухмерное политермическое сечение, вершинам которого соответствуют составы А – 60%NaF + 40%BaF₂, В – 60%NaF + 40%LiF, С – 60%NaF + 40%K₂WO₄ (рис. 2).

С вершины NaF на стороны сечения ABC нанесены центральные проекции соответствующих точек эвтектического

и перитектического равновесия тройных систем. Данное сечение рассматривалось как псевдотрехкомпонентная система и на нем для экспериментального исследования методом ПТГМ выбран одномерный политермический разрез MN (M – 60%NaF + 20%BaF₂ + 20%LiF, N – 60%NaF + 20%BaF₂ + 20%K₂WO₄).

Диаграмма состояния политермического разреза MN, построенная по данным ДТА, позволила определить месторасположение точек $\bar{\bar{E}}$, $\bar{\bar{P}}_1$ и $\bar{\bar{P}}_2$ (рис. 3). Первоначально из жидкой фазы кристаллизуется фторид натрия, в объеме кристаллизации которого расположено сечение ABC, вторично-фторид натрия и фторид бария. Ветви третичной кристаллизации пересекаются в точках $\bar{\bar{E}}$ на горизонтальной линии, проходящей при температуре четырехкомпонентной

эвтектики \bar{P}_1 и \bar{P}_2 . Изучением политермических разрезов $\Lambda - \bar{E} - \bar{E}$, $\Lambda - \bar{P}_1 - \bar{P}_1$ и $\Lambda - \bar{P}_2 - \bar{P}_2$ выявлены точки \bar{E} , \bar{P}_1 и \bar{P}_2 .

Для состава \bar{E} , \bar{P}_1 и \bar{P}_2 на диаграмме состояния политермического разреза $\bar{E} - \bar{E}$, $\bar{P}_1 - \bar{P}_1$, $\bar{P}_2 - \bar{P}_2$ вслед за первичной кристал-

лизацией фторида натрия наступает процесс четвертичной кристаллизации, показывающий уже соотношение фторида бария, фторида лития и вольфрамата калия:

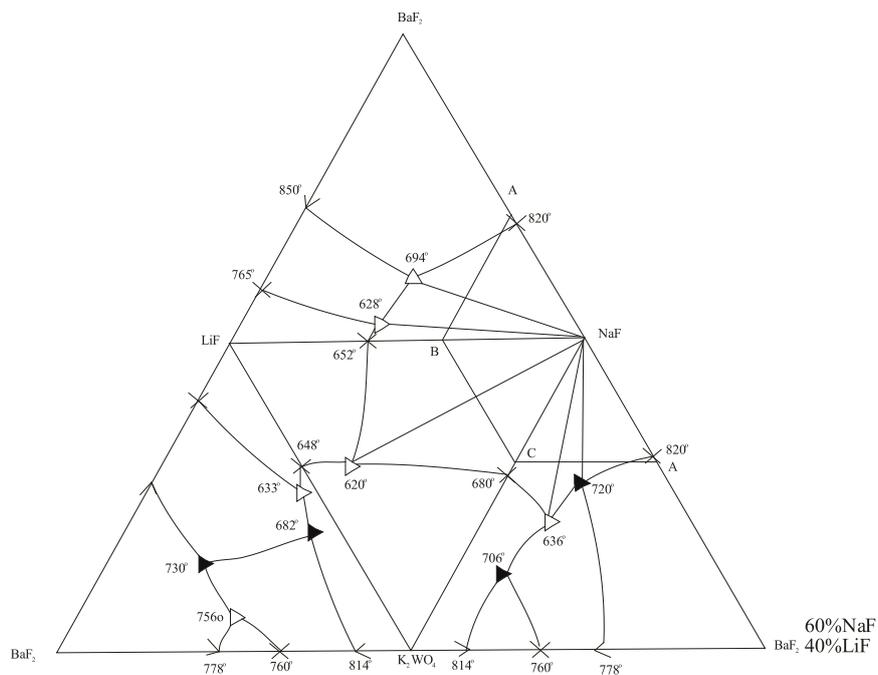
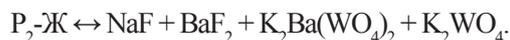


Рис. 1. Ограничющие элементы четырехкомпонентной системы $\text{LiF-NaF-K}_2\text{WO}_4\text{-BaF}_2$ и расположение в ней сечения ABC , где \times , \rightarrow , \triangle , \blacktriangle эвтектики и перитектики, реализующиеся в двойных и тройных системах

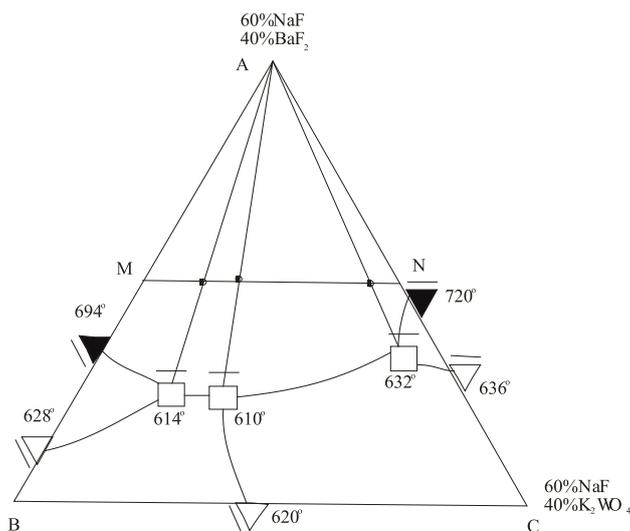


Рис. 2. Расположение политермического разреза MN в сечении ABC тетраэдра $\text{LiF-NaF-K}_2\text{WO}_4\text{-BaF}_2$, где \triangle , \blacktriangle , \square , \blacksquare – первичные проекции эвтектик и перитектик тройных и четырехкомпонентной систем

Определение составов невариантных точек сводилось к постепенному уменьшению фторида натрия без изменения соотношения остальных компонентов по разрезу $\text{NaF} - \bar{\varepsilon} - \varepsilon$, $\text{NaF} - \bar{P}_1 - P_1$, $\text{NaF} - \bar{P}_2 - P_2$, опущенных из вершины фторида натрия через точку $\bar{\varepsilon}$, \bar{P}_1 и \bar{P}_2 на основание $\text{BaF}_2 + \text{LiF} + \text{K}_2\text{WO}_4$.

Эвтектика (ε) содержит 32%LiF, 40%NaF, 18% K_2WO_4 , 10% BaF_2 ; перитектика – P_1 – 36%LiF, 43%NaF, 11% K_2WO_4 , 10% BaF_2 ; перитектика – P_2 – 5%LiF, 52%NaF, 29% K_2WO_4 , 14% BaF_2 с температурами плавления ε – 610, P_1 – 614, P_2 – 635°C.

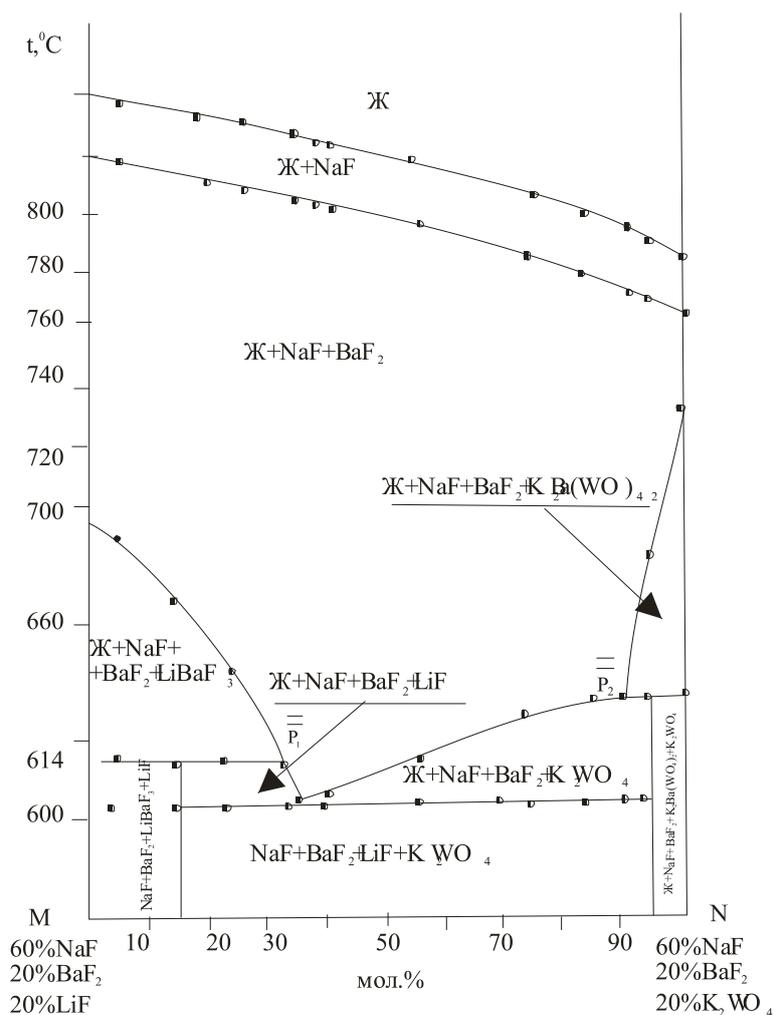


Рис. 3. Диаграмма состояния политемического разреза MN системы $\text{LiF-NaF-K}_2\text{WO}_4\text{-BaF}_2$.

Заклучение

1. Представленный фазовый комплекс пятерной взаимной системы позволяет планирование эксперимента для получения композиций с регламентируемыми свойствами в зависимости от цели исследователя.

2. Выявленные стабильные и метастабильные композиции могут являться объектом исследования для получения перспективных неорганических материалов

с заданными свойствами на базе многокомпонентных систем, являющихся основой современного материаловедения.

3. Выявленные невариантные составы перспективны в качестве сырья для получения электролитическим способом тугоплавкого металла вольфрама и щелочных и щелочноземельных металлов. Также выявленные расплавы перспективны в качестве рабочих материалов для средне- и высокотемпературных аккумуляторов тепла.

Список литературы

1. Берг Л.Г. Введение в термографию. – М.: Наука, 1969. – 395 с.
2. Гасаналиев А.М. Применение расплавов в современной науке и технике. – Махачкала: ДГПУ, 1991. – 180 с.
3. Гасаналиев А.М., Ахмедова П.А., Гаматаева Б.Ю. Дифференциация многокомпонентных систем: монография. – М.: Е-полиграф, 2011. – 150 с.
4. Гасаналиев А.М., Ахмедова П.А., Гаматаева Б.Ю. Дифференциация многокомпонентных систем с внутренними (скрытыми) секущими // Журнал неорганической химии. – 2010. – Т55. – № 12. – С. 2083–2095.
5. Гасаналиев А.М., Ахмедова П.А., Гаматаева Б.Ю. Методология выявления скрытых секущих во взаимных многокомпонентных системах (МКС) и физико-химические взаимодействия в системе $\text{LiF-K}_2\text{WO}_4\text{-CaF}_2\text{-BaF}_2$ // Журнал неорганической химии. – 2012. – Т. 57. – № 2. – С. 319.
6. Гасаналиев А.М., Ахмедова П.А., Гаматаева Б.Ю. Методология дифференциации многокомпонентных систем (МКС) Деп. В ВИНТИ от 28.09.2010 г. № 542-B2010. – Махачкала: ДГПУ, 2010. – 69 с.
7. Гасаналиев А.М., Ахмедова П.А., Гаматаева Б.Ю., Шихиев Ф.Ш. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ «Дифференциация многокомпонентных систем на ЭВМ» № гос. регистрации 2011614658 от 10 июня 2011.
8. Гиллер Р.А. Таблицы межплоскостных расстояний. – М.: Недра, 1966. – Т.2. – 362 с.
9. Егунов В.П. Введение в термический анализ. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 1996. – 270 с.
10. Космынин А.С. Проекционно-термографический метод исследования гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентных системах: автореф. канд. дис. – М.: ИОНХ. 1977. – 15 с.
11. Кочкаров Ж.А. Топология многокомпонентных гетерофазных систем из молибdates, вольфрамов и других солей щелочных металлов: дис. ... д-ра х. н. – Нальчик: КБГУ, 2001. – 305 с.
12. Трунин А. Комплексная методология исследования многокомпонентных систем. – Самара.: Самар. гос. техн. ун-т, 1997. – 307 с.
13. Трунов В.К., Ковба Л.М. Рентгенофазовый анализ. – 2-е изд. доп. и перераб. – М.: МГУ, 1976. – 232с.
14. Чуваков А.В. Комплексная методология формирования древ фаз многокомпонентных солевых систем: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Самара: СГТУ, 2007. – 20 с.
15. Index Pauder Difreccion Fili, ASTM. – N-York: Pennsylvania, 1975.
3. Gasanaliyev A.M. Akhmedova P.A. Gamatayeva of B.Y. Differentiation of multicomponent systems. Monograph, Moscow: E-polygraph, 2011. 150 p.
4. Gasanaliyev A.M. Akhmedova P.A. Gamatayeva B.Yu. Differentiation of multicomponent systems with the internal (hidden) secants//the Magazine of inorganic chemistry, 2010. T55. no. 12. pp. 2083–2095.
5. Gasanaliyev A.M. Akhmedova P.A. Gamatayeva B.Yu. Methodology of identification of the hidden secants in mutual multicomponent systems (ISS) and physical and chemical interactions in $\text{BaF}_2\text{ LiF-K}_2\text{WO}_4\text{-CaF}_2\text{-system}$. Magazine of inorganic chemistry. 2012. T. 57. no. 2. pp. 319.
6. Gasanaliyev A.M., Akhmedova P.A., Gamatayeva B.Yu. Methodology of differentiation of multicomponent systems (ISS) Dep. In VINITI of 28.09.2010 no. 542 B2010. 69 p. DGPU Makhachkala: 2010.
7. Gasanaliyev A.M. Akhmedova P.A. Gamatayeva B.Yu., Shikhiyev F.SH. The certificate on the state registration of the computer program «Differentiation of multicomponent systems on the COMPUTER» No. state. registration 2011614658 of June 10, 2011.
8. Giller R. A. Tables of interplanar distances. M.: Subsoil. 1966. T.2. 362 p.
9. Egunov V.P. Introduction in the thermal analysis. Samara: Samar. the state. techn. un-t, 1996. 270 p.
10. Kosmyinin A.S. Projective and thermographic method of research of heterogeneous *равновесия* in the condensed multicomponent systems. Avtoref. edging. yew. IONH m. 1977. 15 p.
11. Kochkarov Zh.A. Topologiya of multicomponent heterophase systems from molybdates, tungstates and other salts of alkaline metals. Dr.s х.н. Nalchik: KBGU, 2001. 305 p.
12. Trunin A. Complex methodology of research of multicomponent systems. Samara: Samar. the state. techn. un-t, 1997. 307 p.
13. Trunov V.K. Ковба Л.М. Rentgenofazovy analysis: 2e prod. additional and reslave. M.: Moscow State University. 1976. 232 p.
14. Dudes A.V. Kompleksnaya methodology of formation of trees of phases of multicomponent salt systems. Abstract... к.х.н. Samara: SGTU, 2007. 20 p.
15. Index Pauder Difreccion Fili, ASTM, N-York. Pennsylvania. 1975.

Рецензенты:

Гусейнов Р.М., д.х.н., профессор, Дагестанский государственный педагогический университет, г. Махачкала;

Гаджиев С.М., д.х.н., профессор, Дагестанский государственный университет, г. Махачкала;

Голубев А.М., д.х.н., доцент, зав. кафедрой химии МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва.

Работа поступила в редакцию 26.03.2014.