

УДК 544.016.2

ДРЕВО ФАЗ, АНАЛИЗ КРИСТАЛЛИЗУЮЩИХСЯ ФАЗ И ОПИСАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЕ Ca, Ba||F, Cl **© 2024 г. Т. Д. Славнов^а, Е. М. Егорова^{а, *}, И. К. Гаркушин^а,
А. В. Бурчаков^а, М. А. Демина^а**^а Самарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская, 244, Самара, 443100 Россия

*e-mail: dvoryanova_kat@mail.ru

Поступила в редакцию 19.05.2023 г.

После доработки 25.08.2023 г.

Принята к публикации 29.08.2023 г.

Проанализированы кристаллизующиеся фазы в трехкомпонентной взаимной системе Ca, Ba||F, Cl , описано химическое взаимодействие реакций ионного обмена и комплексообразования. Проведено разбиение системы на симплексы с использованием теории графов. Построено древо фаз системы, на основании которого осуществлен прогноз фаз, которые будут кристаллизоваться в стабильных элементах. Построена 3D-модель фазового комплекса системы Ca, Ba||F, Cl в программе КОМПАС 3D v21. На стабильной диагонали $\text{CaF}_2\text{—BaCl}_2$ подтверждено наличие квазибинарной эвтектики и кристаллизующихся фаз CaF_2 и BaCl_2 методами термогравиметрии и РФА.

Ключевые слова: взаимная система, эвтектика, ликвидус, термогравиметрия, рентгенофазовый анализ, реакция ионного обмена

DOI: 10.31857/S0044457X24010107 **EDN:** ZZGQKL**ВВЕДЕНИЕ**

Исследование фазовых диаграмм неорганических солевых систем представляет интерес в связи с их широким применением. Варьирование катионного и анионного состава солей позволяет получать материалы разнообразного функционального назначения: солнечные батареи, люминофоры, электролиты и др. [1–7]. Солевые эвтектические смеси используют в качестве теплоаккумулирующих материалов [8]. Исследование взаимных солей, характеризующихся реакциями ионного обмена, представляет ценность для развития теории физико-химического анализа [9–12].

Трехкомпонентная взаимная система из фторидов и хлоридов кальция и бария представляет собой сложный объект исследования, двухкомпонентные ограничивающие системы которой характеризуются разными типами фазовых диаграмм. На рис. 1 изображена развертка $T\text{—}x\text{—}y$ -диаграммы трехкомпонентной взаимной системы Ca, Ba||F, Cl , с боковыми сторонами которой соседствуют $T\text{—}x$ -диаграммы двойных ограничивающих систем. В системе $\text{CaF}_2\text{—CaCl}_2$ образуется соединение CaFCl инконгруэнтного плавления, перитектика и эвтектика [13, 14] (рис. 1). Система $\text{CaCl}_2\text{—BaCl}_2$ имеет аналогичный вид фазовой диаграммы с инконгруэнтным соединением CaBaCl_4 [15]. В системе $\text{BaF}_2\text{—BaCl}_2$ присутствует

соединение BaFCl с конгруэнтным типом плавления и две эвтектики [13], а система $\text{CaF}_2\text{—BaF}_2$ характеризуется наличием ограниченного ряда твердых растворов с минимумом и перитектическим равновесием [17, 18] (рис. 1). Таким образом, ограничивающие двухкомпонентные системы представлены тремя разными типами диаграмм плавкости, что делает объект исследования Ca, Ba||F, Cl интересной моделью для изучения фазовых равновесий и химического взаимодействия между компонентами.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

На рис. 2 представлена проекция ликвидуса на квадрат составов трехкомпонентной взаимной системы Ca, Ba||F, Cl . Все данные по двухкомпонентным системам, а также по трехкомпонентным невариантным составам проанализированы в процессе работы со справочной литературой [15–17]. Наличие двойных соединений на сторонах добавляет секущие и разбивает ее на несколько треугольников. Разбиение на стабильные симплексы проведено с помощью теории графов [19]. Получена матрица смежности для вершин системы Ca, Ba||F, Cl (табл. S1).

Из матрицы смежности получено логическое выражение, решением которого выявлен набор несвязанных графов. Путем выписывания недостающих вершин получен набор стабильных симплексов:

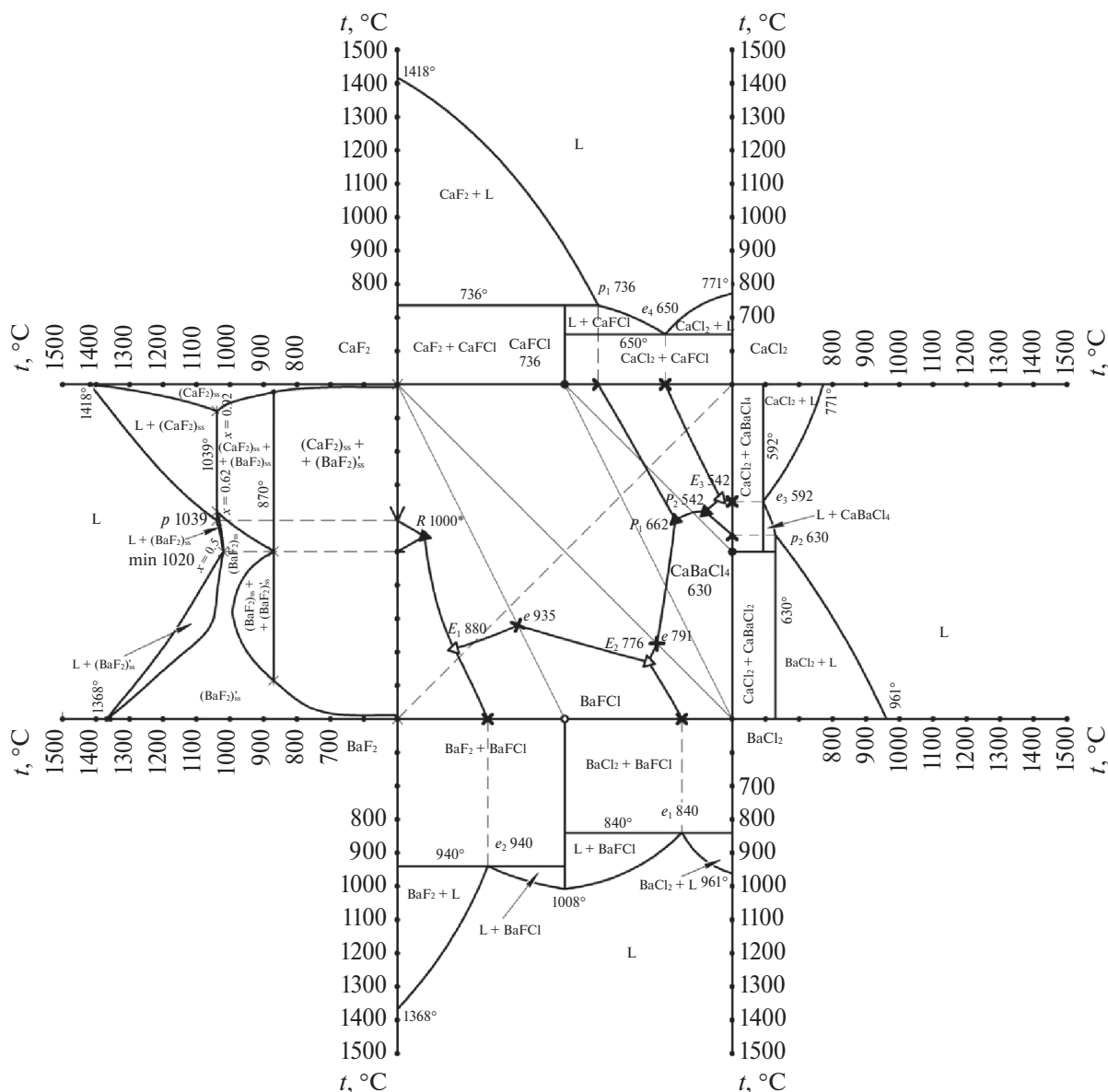


Рис. 1. Развертка T - x - y -диаграммы трехкомпонентной взаимной системы $\text{Ca, Ba}||\text{F, Cl}$ и T - x -диаграммы двойных ограничивающих систем. * — прогнозируемая величина.

$X_1X_3X_7$	$\text{CaF}_2\text{--BaF}_2\text{--BaF}_2 \cdot \text{BaCl}_2$
$X_1X_4X_7$	$\text{CaF}_2\text{--BaCl}_2\text{--BaF}_2 \cdot \text{BaCl}_2$
$X_1X_4X_5$	$\text{CaF}_2\text{--BaCl}_2\text{--CaF}_2 \cdot \text{CaCl}_2$
$X_4X_5X_6$	$\text{BaCl}_2\text{--CaF}_2 \cdot \text{CaCl}_2\text{--CaCl}_2 \cdot \text{BaCl}_2$
$X_2X_5X_6$	$\text{CaCl}_2\text{--CaF}_2 \cdot \text{CaCl}_2\text{--CaCl}_2 \cdot \text{BaCl}_2$

На рис. S1 представлено древо фаз системы $\text{Ca, Ba}||\text{F, Cl}$, состоящее из пяти стабильных треугольников, связанных между собой четырьмя стабильными секущими. Древо фаз является основой для прогноза кристаллизующихся фаз, однако необходимо учитывать характер взаимодействия между компонентами, например образование конгруэнтных

или инконгруэнтных соединений, областей ограниченных твердых растворов внедрения.

Во взаимной системе $\text{Ca, Ba}||\text{F, Cl}$, кроме образования соединений на двойных сторонах (BaFCl конгруэнтного плавления и CaBaCl_4 инконгруэнтного плавления, CaFCl), протекают двенадцать реакций ионного обмена в точках конверсии (обозначены на рис. S2). Реакции и рассчитанные для них энтальпии и энергии Гиббса при стандартных условиях приведены в приложении.

Продукты реакций на рис. S2 соединены сплошными линиями, а исходные вещества — штриховыми. Таким образом, продукты реакций являются вершинами стабильных элементов древа фаз

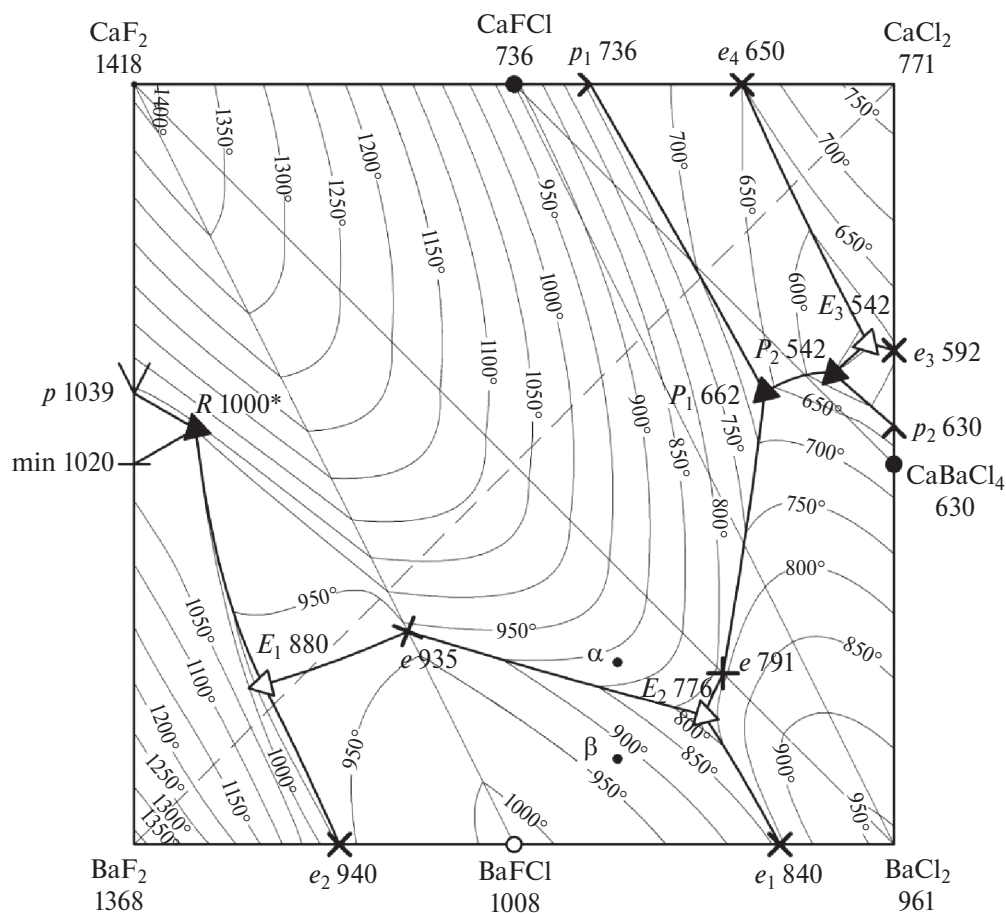


Рис. 2. Проекция ликвидуса на квадрат составов трехкомпонентной взаимной системы Ca,Ba||F,Cl. * — прогнозируемая величина.

Таблица 1. Сравнение теоретически спрогнозированных и экспериментальных значений фазовых превращений

Точка	Температуры фазовых переходов, °C		ΔT , K	δ , %	Фазовая реакция
	теоретические	экспериментальные			
α	902	894	8	0.7	$L = CaF_2$
	835	790	45	4.2	$L = CaF_2 + BaFCl$
	776	776	0	0	$L = CaF_2 + BaFCl + BaCl_2$
β	948	952	4	0.3	$L = BaFCl$
	808	791	17	1.6	$L = BaFCl + CaF_2$
	776	776	0	0	$L = CaF_2 + BaFCl + BaCl_2$

(рис. S1) и, соответственно, будут кристаллизоваться из расплава.

3D-МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО КОМПЛЕКСА СИСТЕМЫ

На основании экспериментальных данных о температурах плавления индивидуальных веществ, составе и температуре плавления двойных и тройных невариантных точек в тройной взаимной системе Ca,Ba||F,Cl построена 3D-модель фазового ком-

плекса в программе КОМПАС 3D v21 [20, 21] в координатах состав–температура фазового превращения (рис. 3). В основании модели лежит квадрат составов в экв. %, по вертикальной оси откладывается температура в диапазоне 500–1500°C [22].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальные исследования образцов проводили на дериватографе MOM Q-1500 в режиме контролируемой скорости нагрева 20 град/мин от 25

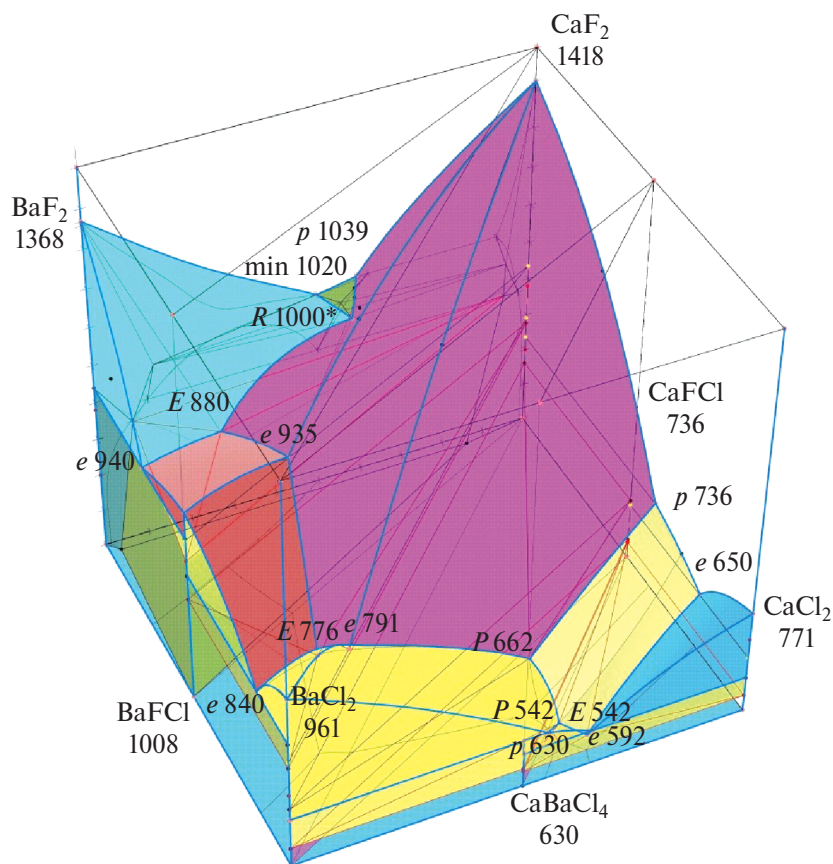


Рис. 3. 3D-модель фазового комплекса системы Ca, Ba||F, Cl. * — прогнозируемая величина.

до 1100°C в платиновых тиглях для дериватографа с нижним подводом термопар. Масса навесок составляла 1 г. Все составы — эквивалентные доли, выраженные в процентах [23–26]. Квалификация исходных реактивов: CaF₂ — “ос. ч.”, BaF₂, BaCl₂ — “х. ч.”, индифферентное вещество — свежeproкаленный оксид алюминия “ч. д. а.”. Температуры плавления веществ соответствуют справочным данным [27]. Рентгенофазовый анализ (РФА) составов проводили на дифрактометре Arl X’tra. Съемку дифрактограмм осуществляли в CuK_α-излучении с никелевым β-фильтром.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На основании 3D-модели пересечением горизонтальной плоскости с поверхностью ликвидуса получены изотермы поверхности ликвидуса системы с шагом 50°C (рис. 2). Как видно на рис. 2, наибольшее поле кристаллизации принадлежит фториду кальция. Из-за наличия минимума min 1020 и перитектики *p* 1039 на стороне CaF₂–BaF₂ на поверхности ликвидуса в симплексе CaF₂–BaF₂–BaFCl прогнозируется точка выклинивания *R* 1000*: $L + (BaF_2)_{ss} \rightleftharpoons (CaF_2)_{ss} + (BaF_2)'_{ss}$, где (BaF₂)_{ss} и (BaF₂)'_{ss} — фазы

ограниченных твердых растворов на основе BaF₂, (CaF₂)_{ss} — на основе CaF₂ (рис. 4), *t* = 1000 и 900°C. Здесь и далее ss (solid solution) — обозначение твердого раствора. По частоте расположения изотерм можно судить о степени искривления поверхности ликвидуса.

Пересечением горизонтальной плоскости с заданной аппликатором с поверхностями модели получены сечения модели фазового комплекса при 1200, 1000, 900 и 700°C (рис. 4), а также при температурах 800, 750, 650 и 600°C (рис. 5). С понижением температуры уменьшается область жидкости и увеличиваются двухфазные и трехфазные области. Политермические разрезы нестабильной диагонали BaF₂–CaCl₂ и секущей CaBaCl₄–CaFCl получены из модели (рис. 6, 7) путем выявления линий пересечения вертикальной плоскости с поверхностями фигуры. Область (BaF₂)_{ss} представляет собой ОРТ на основе BaF₂. В разрезе фиксируются направления $\bar{E}_1 880$ из вершины BaFCl, $\bar{E}_2 776$ и $\bar{P}_1 662$ из вершины CaF₂, $\bar{E}_3 542$ и $\bar{P}_2 542$ из вершины CaFCl на неинвариантные точки: тройные эвтектики *E*₁ 880, *E*₂ 776 и *E*₃ 542; тройные перитектики *P*₁ 662 и *P*₂ 542.

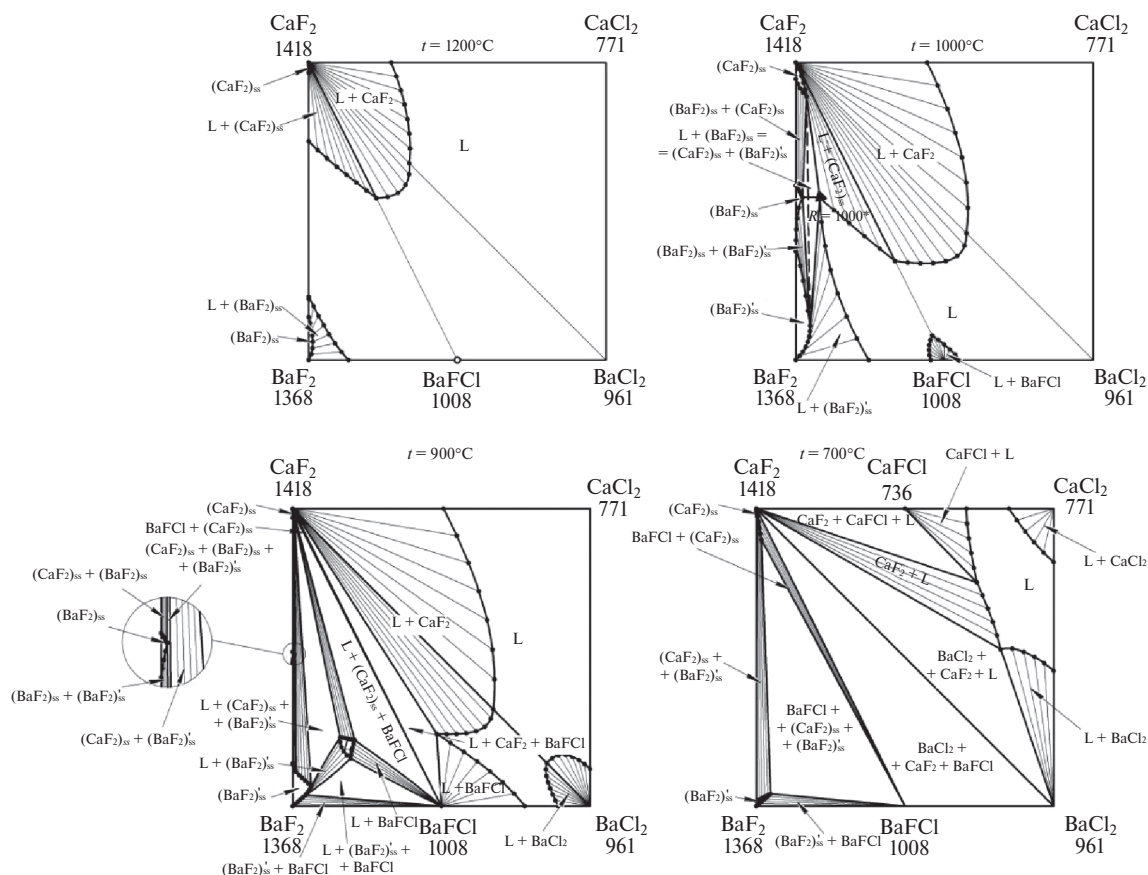


Рис. 4. Изотермические сечения системы Ca,Ba||F,Cl при 1200, 1000, 900 и 700 °C, полученные из модели.

Для составов α (CaF_2 — 25%, BaF_2 — 15%, BaCl_2 — 60%) и β (CaF_2 — 10%, BaF_2 — 30%, BaCl_2 — 60%) (фигуративные точки нанесены на рис. 2) осуществлен прогноз температур фазовых превращений при кристаллизации. Также для фигуративных точек α и β сняты кривые Т, ДТА и ТГ (рис. 6, 7). В табл. 1 представлены теоретические и экспериментальные значения данных температур, а также схемы реакций фазовых превращений. Относительные отклонения теоретических (спрогнозированных с помощью 3D-модели) и экспериментальных температур рассчитаны по формуле:

$$\delta_i = \frac{\Delta t_i}{t_i^{\text{эксп}} + 273} \times 100\%,$$

где δ_i — относительное отклонение экспериментального и теоретического значений температур для i -го эффекта; $t_i^{\text{эксп}}$ — экспериментальное значение температуры в i -м эффекте; $\Delta t_i = |t_i^{\text{эксп}} - t_i^{\text{теор}}|$ — абсолютное отклонение экспериментального и теоретического $t_i^{\text{теор}}$ значений температуры для i -го эффекта.

Значения δ в табл. 1 указывают на хорошую сходимость результатов и адекватность прогнозирования

температур фазовых превращений в трехкомпонентных взаимных системах при помощи 3D-модели фазовой диаграммы.

С целью подтверждения реакции в точке конверсии K (рис. S2) и стабильности пары солей выполнен термический анализ образца состава 22.5% CaF_2 и 77.5% BaCl_2 , который, по данным [15], отвечает квазибинарной эвтектике. Наши результаты немного расходятся с данными, опубликованными ранее авторами [15]. Кривая ДТА на дериватограмме показала два эффекта (881, 793°C), следовательно, указанный состав не отвечает эвтектическому сплаву (рис. 8, 9). Образец далее был извлечен из тигля и подвергнут рентгенофазовому анализу, результаты которого приведены на рис. 10.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дериватограммы образца состава 22.5% CaF_2 и 77.5% BaCl_2 и данные РФА (рис. 8) позволяют утверждать, что диагональ CaF_2 – BaCl_2 является стабильной, т. е. для реакции в точке K данная пара солей является продуктом реакции $\text{CaCl}_2 + \text{BaF}_2 \rightleftharpoons \text{CaF}_2 + \text{BaCl}_2$. Таким образом, в трехкомпонент-

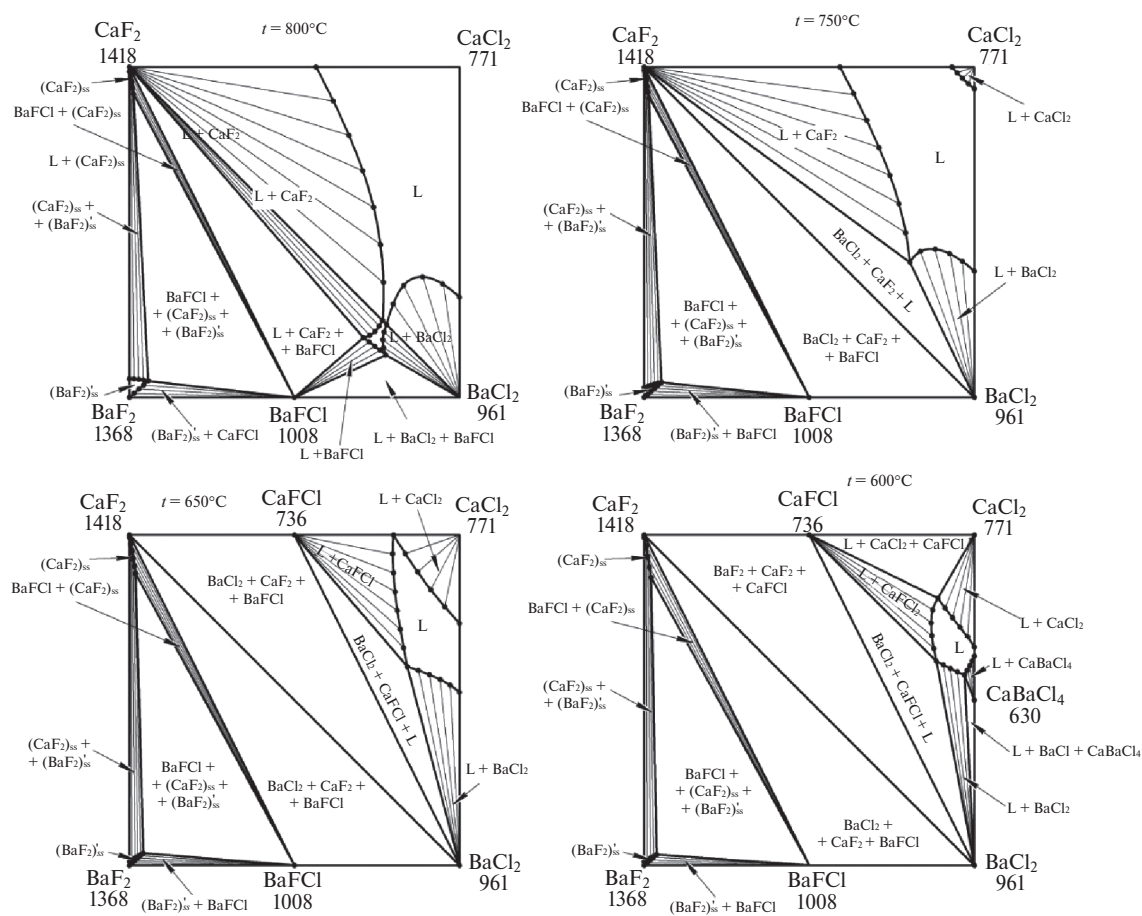


Рис. 5. Изотермические сечения системы Ca, Ba||F, Cl при 800, 750, 650 и 600 °C, полученные из модели.

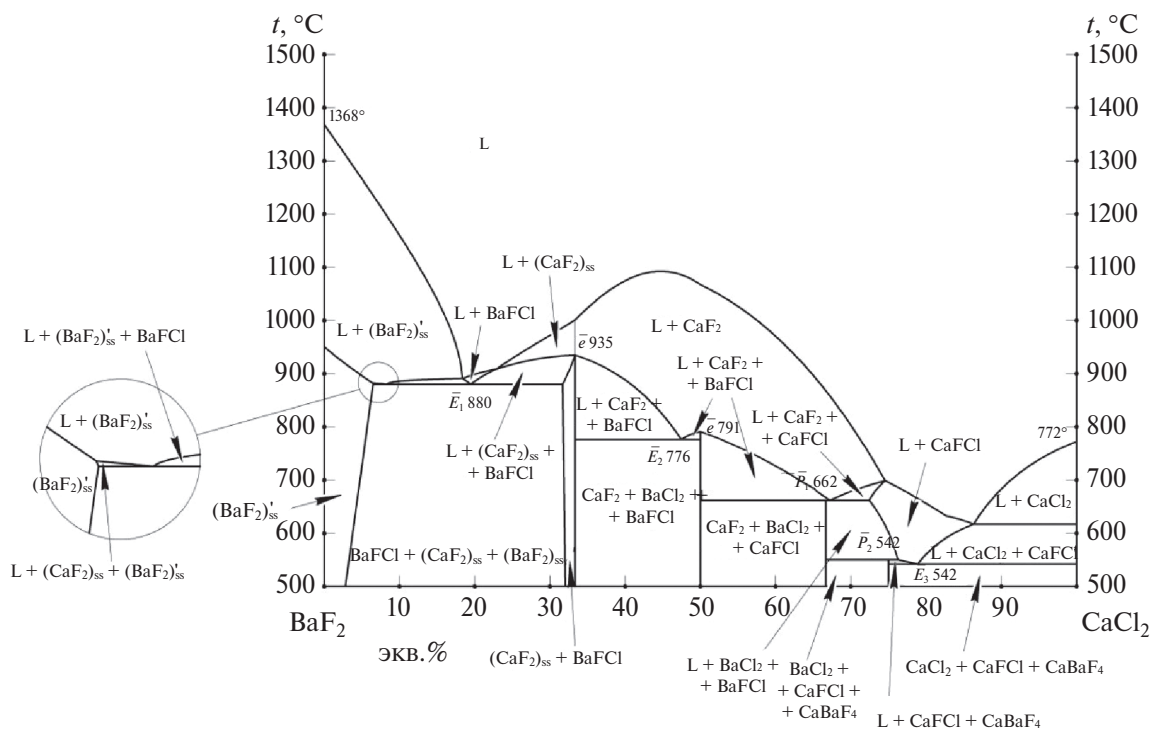


Рис. 6. Политермический разрез нестабильной диагонали BaF₂—CaCl₂ системы Ca, Ba||F, Cl, полученный из модели.

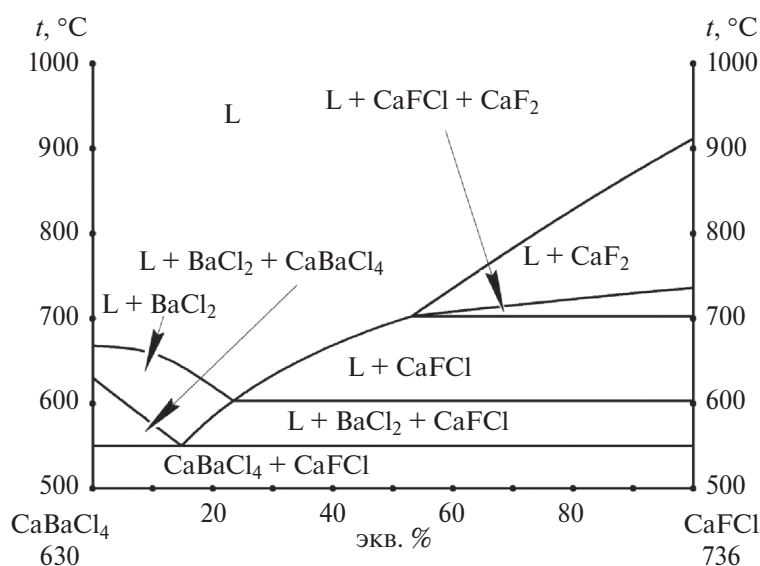


Рис. 7. Политермический разрез секущей $\text{CaBaCl}_4\text{--CaFCl}$ системы $\text{Ca,Ba}||\text{F,Cl}$, полученный из модели.

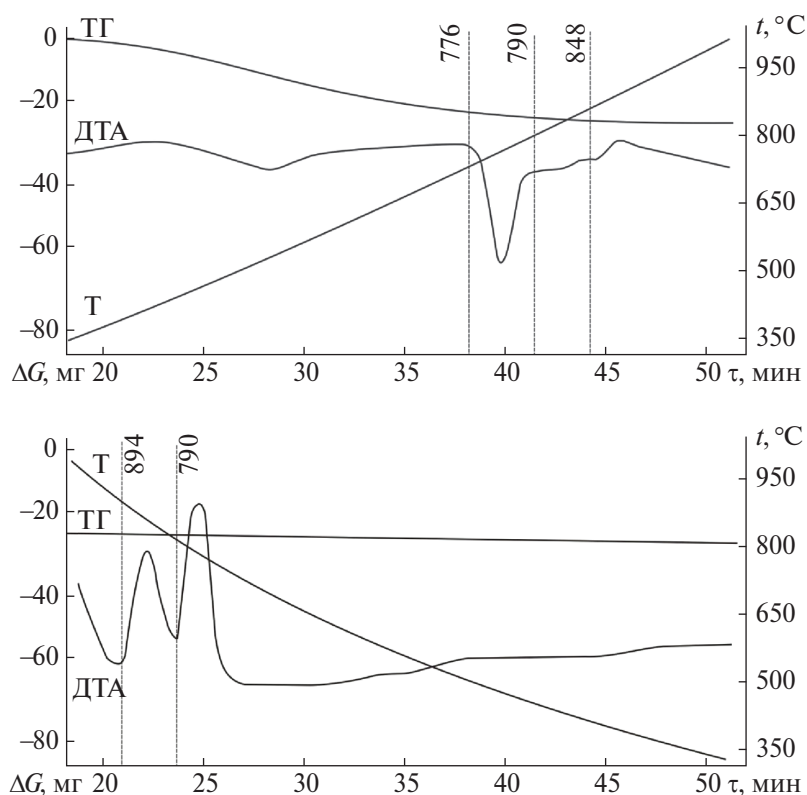


Рис. 8. Дериватограммы нагревания и охлаждения образца состава α (CaF_2 — 25%, BaF_2 — 15%, BaCl_2 — 60%).

тной взаимной системе подтвержден диагональный тип разбегания. Секущие, связанные вершинами с центральной диагональю, являются стабильными (рис. S2): $\text{CaF}_2\text{--BaFCl}$, $\text{BaCl}_2\text{--CaFCl}$. Пространственная модель фазовой диаграммы системы $\text{Ca,Ba}||\text{F,Cl}$ наглядно представляет фазовый комплекс как совокупность пространств фазовых состояний — фазовых областей. Каждая область описывает опре-

деленное фазовое равновесие в системе и отделена от остальных областей поверхностями раздела.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (тема № FSSE-2023-0003) в рамках государственного задания Са-

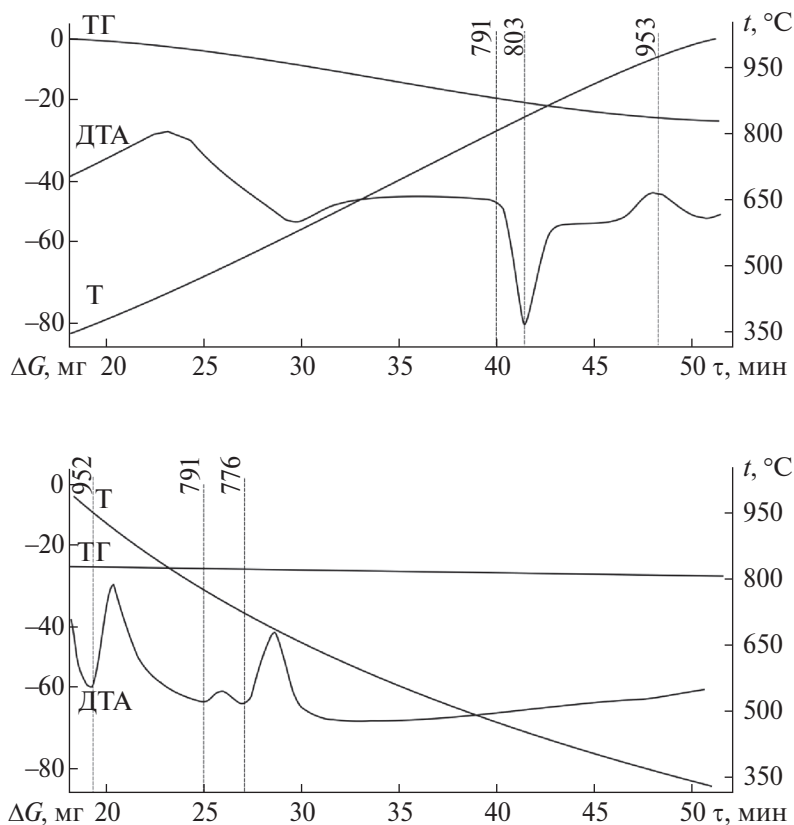


Рис. 9. Дериватограммы нагревания и охлаждения образца состава β (CaF_2 — 10%, BaF_2 — 30%, BaCl_2 — 60%).

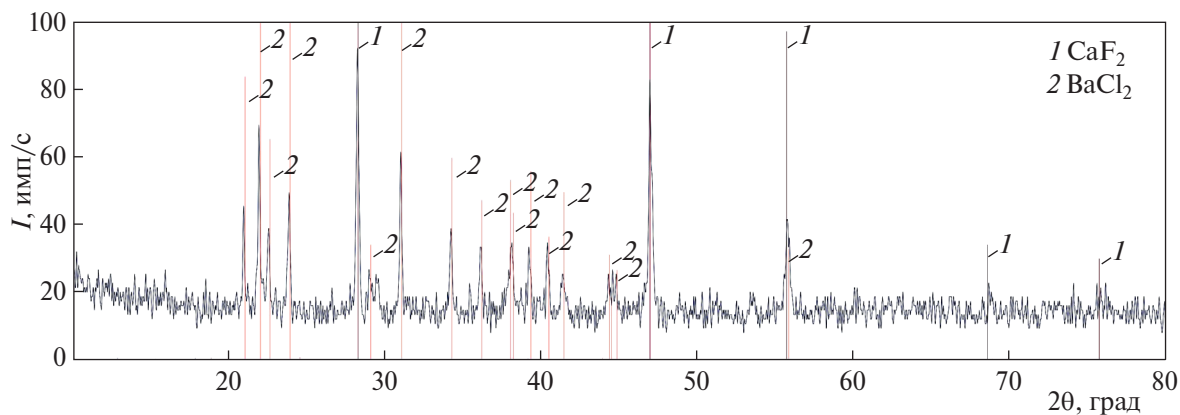


Рис. 10. Рентгенограмма образца состава 22.5% CaF_2 + 77.5% BaCl_2 (CaF_2 PDF 00-002-1302; BaCl_2 PDF 01-072-0368).

марского государственного технического университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн-версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу <https://doi.org/>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sveinbjörnsson D., Christiansen A.S., Viskinde R. et al. // J. Electrochem. Soc. 2014. V. 161. № 9. P. A1432. <https://doi.org/10.1149/2.1061409jes>
2. Semwal R., Ravi C., Kumar R. et al. // J. Org. Chem. 2019. V. 84. № 2. P. 792. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.8b02637>
3. Gong Q., Ding W., Bonk A. et al. // J. Power Sources. 2020. V. 475. P. 228674. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228674>

4. Абдуллаева Ш.С., Мамедов Ф.М., Бахтиярлы И.Б. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 1. С. 98. [Abdullaeva S.S., Mammadov F.M., Bakhtiyarly I.B. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 1. P. 100. <https://doi.org/10.1134/S0036023619110020>]
5. Гасанова У.А., Алиев О.М., Бахтиярлы И.Б. и др. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 2. С. 196. [Gasanova U.A., Aliev O.M., Bakhtiyarly I.B. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 2. P. 242. <https://doi.org/10.1134/S0036023619020074>]
6. Джанхагирова С.К., Мамедов Ш.Г., Аждарова Д.С. и др. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 9. С. 988. [Jahangirova S.K., Mammadov S.H., Ajdarova D.S. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 9. P. 1169. <https://doi.org/10.1134/S0036023619090092>]
7. Низомов И., Солиев Л. // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 4. С. 425. [Nizomov I., Soliev L. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 4. P. 531. <https://doi.org/10.1134/S0036023619030148>]
8. Бабаев Б.Д. // Теплофизика высоких температур. 2014. Т. 52. № 5. С. 760. [Babaev B.D. // High Temperature. 2014. V. 52. № 5. P. 736. <https://doi.org/10.1134/S0018151X14050010>]
9. Rychłowska-Himmel I., Bosacka M. // Thermochim. Acta. 2010. V. 503–504. P. 1325. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2010.03.002>
10. Haseli P., Jacob R., Liu M. // Thermochim. Acta. 2021. V. 695. P. 178811. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178811>
11. Козырева Н.А., Грызлова Е.С. // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. № 5. С. 831. [Kozyreva N.A., Gryzlova E.S. // Russ. J. Inorg. Chem. 2009. V. 54. № 5. P. 772.]
12. Кудряшова О.С., Елохова А.М., Гарбуз Е.Э. и др. // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 12. С. 1683. [Kudryashova O.S., Elokhov A.M., Garbuz E.E. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 12. P. 1905. <https://doi.org/10.1134/S0036023620120104>]
13. Посыпайко В.И., Алексеева Е.А. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. III. Двойные системы с общим катионом. М.: Металлургия, 1979. 204 с.
14. Wenz D.A., Johnson I., Wolson R.D. // J. Chem. Eng. Data. 1969. V. 14. № 2. P. 250. <https://doi.org/10.1021/je60041a027>
15. Воскресенская Н.К., Евсеева Н.Н., Беруль С.И. и др. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей: в 2 т. М.: Изд-во АН СССР, 1961.
16. Бухалова Г.А., Бергман А.Г. // Журн. общ. химии. 1951. Т. 21. С. 1570.
17. Федоров П.П., Бучинская И.И., Ивановская Н.А. и др. // Докл. АН. 2005. Т. 401. № 5. С. 652.
18. Düvel A., Heitjans P., Fedorov P.P. et al. // Solid State Science. 2018. V. 83. P. 188. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2018.05.011>
19. Оре О. Теория графов. М.: Наука, 1980. 336 с.
20. Ганин Н.Б. Проектирование и прочностной расчет в системе КОМПАС-3D V13. М.: ДМК Пресс, 2011. 320 с.
21. ООО “АСКОН — Системы проектирования”. [Электронный ресурс]. URL: <https://kompas.ru/> (дата обращения 27.10.2022).
22. Бурчаков А.В., Гаркушин И.К., Кондратюк И.М. и др. // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 7. С. 911. [Burchakov A.V., Garkushin I.K., Kondratyuk I.M. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 7. P. 1021. <https://doi.org/10.1134/S0036023621070044>]
23. Егунов В.П. Введение в термический анализ. Самара, 1996. 270 с.
24. Wagner M. Thermal Analysis in Practice: Fundamental Aspects. Hanser Publications, 2018. 158 p.
25. Мощенский Ю.В. // Приборы и техника эксперимента. 2003. Т. 46. № 6. С. 143.
26. Федотов С.В., Мощенский Ю.В. Интерфейсное программное обеспечение DSCTool. Самара: Самар. гос. техн. ун-т. 2004. 23 с.
27. Термические константы веществ. Справочник / Под ред. Глушко В.П. Вып. IX. М.: ВИНТИ, 1981. 576 с.

PHASE TREE, ANALYSIS OF CRYSTALLIZING PHASES AND DESCRIPTION OF CHEMICAL INTERACTION IN THE THREE-COMPONENT RECIPROCAL SYSTEM Ca,Ba||F,Cl

T. D. Slavnov, E. M. Egorova*, I. K. Garkushin, A. V. Burchakov, M. A. Demina

Samara State Technical University, Samara, Russia

*e-mail: dvoryanova_kat@mail.ru

The paper analyzes the crystallizing phases in the ternary reciprocal system Ca,Ba||F,Cl, describes the chemical interaction of ion exchange reactions and complexation reactions. The system is partitioned into simplices using graph theory. A tree of phases of the system has been constructed, on the basis of which a prediction of the number and composition of crystallizing phases in stable elements has been made. A 3D model of the phase complex of the Ca,Ba||F,Cl system was built using the KOMPAS 3D v21 software. On the stable CaF₂–BaCl₂ diagonal, the presence of a quasi-binary eutectic and the stability of the crystallizing phases were confirmed by thermogravimetry and XRD methods.

Keywords: reciprocal system, eutectic, liquidus, thermogravimetry, X-ray diffraction, ion exchange reaction