

ВЛАСТИВОСТІ РОЗПЛАВІВ ЧЕТВЕРНОЇ СОЛЬОВОЇ СИСТЕМИ

$\text{AlF}_3\text{-KF-NaF-ZrF}_4$

В. В. Бугаєнко, В. М. Чуприна, О. В. Лисенко

Сумський державний педагогічний університет імені А. С. Макаренка, вул. Роменська 87, Суми, 40002, Україна

*e-mail: buhaenkosspr@gmail.com

Досліджено плавкість сольових сумішей у безводній четверній системі $\text{AlF}_3\text{-KF-NaF-ZrF}_4$. З'ясовано напрямки зниження температури плавлення речовин у тетраедрі складу четверної системи, вплив комплексоутворення на зниження температури плавлення сольових сумішей. Методами термічного фазового аналізу та розрахунку за властивостями підсистем визначено область складів у четверних сумішах із найменшою температурою плавлення.

Ключові слова: діаграма плавкості, евтектика, твердий розчин, фазовий аналіз, комплексна сполука.

ВСТУП. Сольові розплави чотирьох-компонентної системи $\text{AlF}_3\text{-KF-NaF-ZrF}_4$ використовують у кольоровій металургії як флюси та середовище для отримання алюміній-цирконієвих сплавів. Перспективним є застосування цих речовин в атомній електроенергетиці [1].

Серед властивостей йонних розплавів, важливих для їхнього практичного використання, особливе місце займає температура плавлення сумішей.

Метою цієї роботи є дослідження закономірностей зниження температури плавлення сольових сумішей у четверній системі, визначення низькоплавкої області в тетраедрі складу системи та складу четверної евтектики.

Для системного з'ясування плавкості солей в четверній системі є необхідною відповідна інформація з термічного фа-

зового аналізу бінарних і потрійних підсистем.

Діаграми плавкості подвійних систем було раніше досліджено неодноразово [2-10].

Коротку характеристику взаємодії солей наведено в табл. 1.

На підставі даних попередніх досліджень слід відмітити наявність комплексоутворення у бінарних системах за участю флуоридів алюмінію і цирконію. У системах із флуоридом цирконію утворюються комплексні сполуки зі значно нижчою, ніж у вихідних речовинах температурою плавлення. Між сполуками у бінарних системах має місце утворення твердих розчинів та твердофазні поліморфні перетворення.

Ділянки діаграм плавкості подвійних і потрійних систем, що містять понад 70 мол. % AlF_3 і ZrF_4 , є мало дослідженими у зв'язку з

високою температурою плавлення цих речовин та їхньою сублимацією при нагріванні. У системі AlF_3 - ZrF_4 відмічено мінімум при 4 мол. % AlF_3 і за температури 913°C [16].

Діаграму плавкості потрійної системи AlF_3 - KF - NaF описано в роботах [8, 10, 11]. На діаграмі присутні поля кристалізації вихідних речовин та комплексних сполук Na_3AlF_6 , K_3AlF_6 , які утворюють спільне поле кристалізації твердих розчинів. Поля кристалізації сполук $Na_5Al_3F_{14}$, $NaAlF_4$, $KAlF_4$ не виокремлено. За даними [12] внаслідок твердофазних перетворень у цій системі має місце утворення сполук

$K_2NaAl_3F_{12}$ і K_2NaAlF_6 . Мінімальні температури плавлення солей є високими, понад 570°C. Діаграму плавкості потрійної системи KF - NaF - ZrF_4 описано в роботах [13, 14, 15]. Авторами [15] відмічено утворення сполук $Na_2K_3Zr_5F_{25}$, $K_3Zr_2F_{11}$, $NaKZrF_6$ крім комплексних сполук, що існують у бінарних підсистемах. Поверхня ліквідус цієї системи є ускладненою. Її схематичний вигляд представлено нижче на розгортці поверхні тетраедра складу. Для визначення складу четверної евтектики становить інтерес низькоплавка евтектика (385°C), що містить (мол. %) 10 NaF, 48 KF, 42 ZrF_4 .

Таблиця 1.

Температура та склад нонваріантних точок на діаграмах плавкості бінарних підсистем четверної системи

Назва системи	Характер точки	Тпл., °C	Склад, мол. %	Тверді фази	Література
KF - ZrF_4	Евтектика	760	13% ZrF_4	KF, K_3ZrF_7	[2], [3], [4]
	Дистектика	900	25% ZrF_4	K_3ZrF_7	
	Перитектика	600	35% ZrF_4	K_3ZrF_7 , K_2ZrF_6	
	Евтектика	410	42% ZrF_4	K_2ZrF_6	
	Дистектика	455	50% ZrF_4	$KZrF_5$	
	Евтектика	440	55% ZrF_4	$KZrF_5$, $KZrF_5$, ZrF_4	
KF- NaF	Евтектика	717	40% NaF	тв.р-н на осн. KF і NaF	[5], [10]
	Евтектика	747	20% ZrF_4	NaF, $3NaF \cdot ZrF_4$	[6], [7]
	Дистектика	850	25% ZrF_4	$3NaF \cdot ZrF_4$	
	Перитектика	640	34% ZrF_4	$3NaF \cdot ZrF_4$, α - $5NaF \cdot 2ZrF_4$	
	Евтектика	500	40,5% ZrF_4	γ - $2NaF \cdot ZrF_4$, $7NaF \cdot 6ZrF_4$	
	Дистектика	525	46,2% ZrF_4	$7NaF \cdot 6ZrF_4$	
	Евтектика	512	49,5 % ZrF_4 , 56,5% ZrF_4	$7NaF \cdot 6ZrF_4$, $3NaF \cdot 4ZrF_4$	
Перитектика	537	\approx 57% ZrF_4	$3NaF \cdot 4ZrF_4$, ZrF_4		
AlF_3 -KF	Дистектика	995	25% AlF_3	K_3AlF_6	[8], [9], [10]
	Дистектика	575	50% AlF_3	$KAlF_4$	
	Евтектика	800	45% AlF_3	K_3AlF_6 , $KAlF_4$	
	Евтектика	570	6% AlF_3	KF, K_3AlF_6	
AlF_3 - NaF	Дистектика	1009	25% AlF_3	Na_3AlF_6	[6], [10]
	Евтектика	885	13% AlF_3	NaF, Na_3AlF_6	
	Перитектика	730	41,3% AlF_3	Na_3AlF_6 , $Na_5Al_3F_{14}$	
	Евтектика	690	46% AlF_3	$Na_5Al_3F_{14}$, $NaAlF_4$	

Діаграму плавкості системи $\text{AlF}_3\text{-KF-ZrF}_4$ наведено у роботі [16]. Поверхню ліквідус досліджено частково до ізотерми 1000°C , у зв'язку з високою температурою плавлення AlF_3 і ZrF_4 та сублимацією при нагріванні. Виділено поля кристалізації KF , K_3AlF_6 , K_3ZrF_7 , які утворюють тверді розчини, поле сполуки KZrF_5 і спільне поле $\text{AlF}_3\text{-ZrF}_4$. Для визначення складу четверної евтектики системи $\text{AlF}_3\text{-KF-NaF-ZrF}_4$ має значення потрійна евтектика з температурою плавлення 380°C , яка має склад (мол. %): 7 AlF_3 , 53 KF , 40 ZrF_4 .

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Експериментальне дослідження плавкості суміші солей проводили методом візуально-політермічного аналізу і запису кривих охолодження. Електрична піч шахтного типу мала швидкість охолодження $6^\circ\text{-}8^\circ\text{C}$ за хвилину. Температуру реєстрували за допомогою платина-платино-родієвої термопари та пірометра «Овен ТОМ 200». Солі плавили в тоці сухого аргону у платинових тиглях. Вихідні речовини: NaF , KF , AlF_3 , ZrF_4 , K_2ZrF_6 і Na_2ZrF_6 використовували кваліфікації ЧДА. KAlF_4 , NaAlF_4 синтезували шляхом спікання в інертній атмосфері у платиновому посуді. Температури плавлення використаних солей майже не відрізнялися від відомих із літератури.

Дані про діаграму плавкості потрійної системи $\text{AlF}_3\text{-NaF-ZrF}_4$ у літературі не знайдено. Поверхню ліквідус системи досліджено нами експериментально. Результати термічного фазового аналізу наведено в таблиці 2.

Встановлено розташування полів первинної кристалізації фаз, ліній моноваріантних рівноваг та потрійних точок на координатному трикутнику складу (рис. 1). Поля кристалізації представлено фазами вихідних солей та сполук, що утворюються у бінарних підсистемах: NaF , тверді розчини $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Na}_3\text{ZrF}_7$, K_2ZrF_6 , $7\text{NaF}\cdot 6\text{ZrF}_4$, $3\text{NaF}\cdot 4\text{ZrF}_4$, $5\text{NaF}\cdot 3\text{AlF}_3$, AlF_3 , ZrF_4 .

Поверхню ліквідус потрійної системи досліджено до 900°C . Поля кристалізації сходяться у п'яти потрійних точках. Характеристику потрійних точок подано у табл. 3. Слід відмітити, що тверді фази позначено номінально, фактично вони представлені твердими розчинами на основі відмічених сполук. Уточнення фазового складу є можливим у результаті проведення додаткових структурно-фазових досліджень.

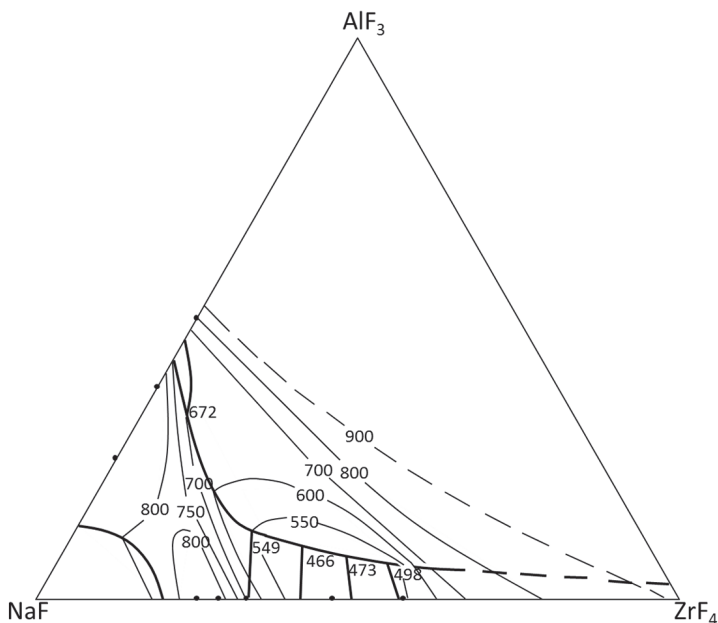


Рис. 1 Діаграма плавкості потрійної системи $\text{AlF}_3\text{-NaF-ZrF}_4$.

Таблиця 2.

Дані термічного фазового аналізу до діаграми плавкості системи $\text{AlF}_3\text{-NaF-ZrF}_4$

Склад (мол %)			Температура °C		Склад (мол %)			Температура °C	
AlF_3	NaF	ZrF_4	Ліквідус	Солідус	AlF_3	NaF	ZrF_4	Ліквідус	Ефектив у тв. стані
50,00	50,00	-	734	-	19,75	66,75	13,50	651	605, 555
45,00	50,00	5,00	710	464	6,50	79,00	14,50	815	774, 672
40,00	50,00	10,00	668	464	14,50	65,75	19,75	742	626, 560
35,00	50,00	15,00	638	466	11,00	78,00	11,00	782	672
30,00	50,00	20,00	628	465	13,70	72,30	14,00	776	572
25,00	50,00	25,00	600	466	19,00	74,00	7,00	862	566
20,00	50,00	30,00	574	464	37,00	58,00	5,00	715	672
15,00	50,00	35,00	526	464	9,00	75,50	15,50	724	650
10,00	50,00	40,00	466	466					
5,00	50,00	45,00	496	464	AlF_3	NaF	ZrF_4	Ліквідус	Солідус
-	50,00	50,00	525	-	-	60,00	40,00	500	-
50,00	50,00	-	734	-	2,00	58,80	39,20	480	478
45,00	51,70	3,30	675	552	5,00	57,00	38,00	510	473
40,00	53,40	6,60	666	549	10,00	54,00	36,00	532	473
35,00	55,10	9,90	662	549	20,00	48,00	32,00	749	473
30,00	55,80	14,20	652	550	30,00	42,00	28,00	851	468
25,00	57,50	17,50	645	547	-	50,00	50,00	512	-
20,00	59,20	20,80	630	550	2,00	49,00	49,00	508	-
15,00	60,80	24,20	603	548	5,00	47,50	47,50	551	478
10,00	62,50	27,50	641	530	10,00	45,00	45,00	580	482
5,00	64,10	30,70	665	488	20,00	40,00	40,00	784	480
-	66,70	33,30	700	-	25,00	37,50	37,50	864	480
					-	57,00	43,00	537	-
					2,00	55,90	42,10	520	-
					5,00	54,10	40,90	550	498
					10,00	51,30	38,70	630	498
					20,00	45,60	34,40	834	498

Таблиця 3

Нонваріантні точки у потрійній системі $\text{AlF}_3\text{-NaF-ZrF}_4$.

Склад (мол %)			Температура °C	Характер рівноваги	Рівноважні тверді фази
AlF_3	NaF	ZrF_4			
6	42	52	498	Перитектика	$3\text{NaF}\cdot 4\text{ZrF}_4$, ZrF_4 , AlF_3
8	48	44	473	Евтектика	$7\text{NaF}\cdot 6\text{ZrF}_4$, $3\text{NaF}\cdot 4\text{ZrF}_4$, AlF_3
9	54	37	466	Евтектика	$7\text{NaF}\cdot 6\text{ZrF}_4$, AlF_3 , Na_2ZrF_6
13	60	27	549	Перитектика	Na_2ZrF_6 , AlF_3 , Na_3ZrF_7
34	59	7	672	Перитектика	Na_3AlF_6 , $\text{Na}_3\text{Al}_3\text{F}_{14}$, AlF_3

З аналізу результатів досліджень взаємодії флуоридів алюмінію, цирконію, калію і натрію у бінарних і потрійних підсистемах слідує, що зниження температури плавлення сумішей пов'язано з утворенням комплексних сполук переважно в подвійних системах KF-ZrF_4 і NaF-ZrF_4 . За розгляду розгортки поверхні тетраедра складу четверної системи виходить, що найбільш низькоплавкі сольові суміші утворюються в потрійних підсистемах $\text{KF-ZrF}_4\text{-AlF}_3$ і KF-NaF-ZrF_4 [15,16] (рис. 2).

Слід думати, що четверна евтектика в чотирьохкомпонентній системі буде зміщена в тетраедрі складу саме до низькоплавких потрійних евтектик.

Згідно правила фаз Гіббса, для конденсованого стану у четверній евтектиці повинні перетинатися чотири моноваріантні лінії, які так само утворюються при перетинанні площин, що відповідають диваріантній рівновазі.

Для визначення розташування четверної евтектичної точки в тетраедрі складу четверної системи потрібно визначити напрямок розташування моноваріантних ліній відносно четверної евтектики і знати координати (склад і температуру точок на моноваріантних лініях). Згідно запропонованої нами методики розрахунку евтектик у багатокомпонентних системах [5], для визначення складу четверної евтектики необхідно мати температуру плавлення і склад споріднених до четверної евтектики (за фазовим складом) потрійних евтектик із потрійних підсистем і температуру плавлення четверної евтектики. Запропонована методика

має обмеження застосування у випадках наявності хімічної взаємодії компонентів і порушення, як наслідок, принципу неперервності.

Взаємодію солей у четверній системі $\text{AlF}_3\text{-KF-NaF-ZrF}_4$ ускладнено комплексоутворенням сполук у бінарних підсистемах і навіть потрійних сполук [12, 15] та поширеним утворенням твердих розчинів між ними.

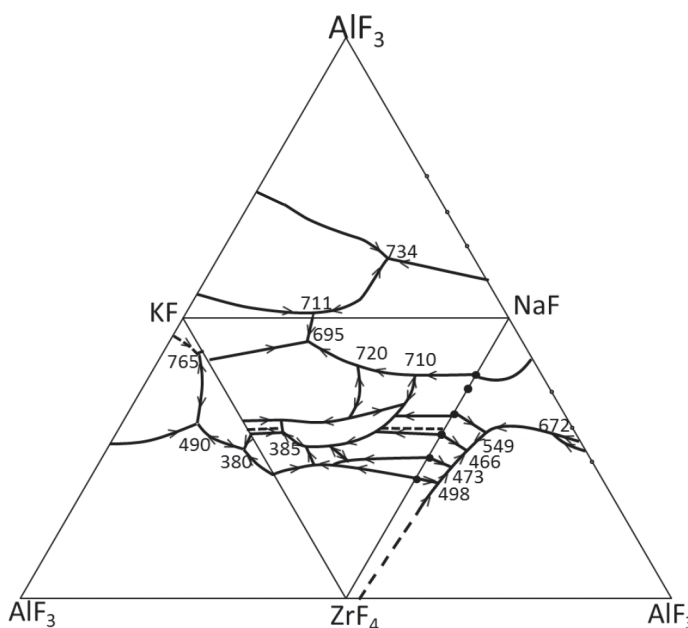


Рис. 2. Схема розгортки тетраедра складу чотирьохкомпонентної системи $\text{AlF}_3\text{-KF-NaF-ZrF}_4$.

З метою визначення розташування моноваріантних ліній, споріднених із четверною евтектикою, нами експериментально досліджено діаграми плавкості двох внутрішніх перетинів тетраедра складу четверної системи, а саме: $\text{KZrF}_5\text{-NaAlF}_4\text{-(0,5NaF+0,5ZrF}_4\text{)-KAlF}_4$ [17]; $\text{K}_2\text{ZrF}_6\text{-Na}_2\text{ZrF}_6\text{-KAlF}_4\text{-NaAlF}_4$ (рис. 3).

У перетині $\text{KZrF}_5\text{-NaAlF}_4\text{-(0,5 NaF+0,5 ZrF}_4\text{)-KAlF}_4$ було знайдено склад

низькоплавкої (384°C) сольової суміші, що містить (мол. %) 4 KAlF_4 , 60 KZrF_5 і 36 ($0,5 \text{ NaF} + 0,5 \text{ ZrF}_4$), або у перерахунку в координатах тетраедра складу: 32 KF , 18 NaF , 2 AlF_3 , 48 ZrF_4 (мол. %) Експериментально підтверджено утворення неперервних рядів твердих розчинів між NaAlF_4 і KAlF_4 [17].

Діаграму плавкості перетину $\text{KAlF}_4\text{-NaAlF}_4\text{-Na}_2\text{ZrF}_6\text{-K}_2\text{ZrF}_6$ було досліджено з

метою визначення участі фаз тетрафлуороалюмінатів калію і натрію та гексафлуороцирконатів калію і натрію у моноваріантній рівновазі в наближенні до четверної евтектики. Експериментальні дані термічного фазового аналізу наведено в таблиці 4. Поверхня ліквідус складається з трьох полів первинної кристалізації: сполук K_2ZrF_6 , Na_2ZrF_6 і поля неперервних твердих розчинів на основі NaAlF_4 і KAlF_4 (рис. 3).

Таблиця. 4.

Дані термічного фазового аналізу для перетину $\text{KAlF}_4\text{-NaAlF}_4\text{-Na}_2\text{ZrF}_6\text{-K}_2\text{ZrF}_6$

Розріз $\text{KAlF}_4\text{-Na}_2\text{ZrF}_6$			Розріз $\text{Na}_2\text{ZrF}_6\text{-K}_2\text{ZrF}_6$			Розріз $\text{KAlF}_4\text{-NaAlF}_4$		
Скл. (мол. %)	Температура $^\circ\text{C}$		Скл. (мол. %)	Температура $^\circ\text{C}$		Скл. (мол. %)	Температура $^\circ\text{C}$	
Na_2ZrF_6	ліквідус	солідус	Na_2ZrF_6	ліквідус	солідус	KAlF_4	ліквідус	солідус
-	525	-	-	726	-	-	734	-
10	623	-	10	594	376	10	688	-
20	677	-	20	498	376	20	650	577
30	746	-	30	512	378	30	631	581
40	676	478	40	525	380	40	596	578
50	580	480	50	540	392	50	590	580
60	486	486	60	570	400	60	586	562
70	541	488	70	596	406	70	576	538
80	604	490	80	625	408	80	576	524
90	650	500	90	666	412	90	576	521
100	700	-	100	700	-	100	575	-
Розріз $\text{KAlF}_4\text{-K}_2\text{ZrF}_6$			Розріз $\text{NaAlF}_4\text{-K}_2\text{ZrF}_6$			Розріз $\text{NaAlF}_4\text{-Na}_2\text{ZrF}_6$		
K_2ZrF_6	ліквідус	солідус	NaAlF_4	ліквідус	солідус	NaAlF_4	ліквідус	солідус
-	375	-	-	725	-	-	700	-
10	566	453	10	565	-	10	665	488
20	551	453	20	523	490	20	641	530
30	535	452	30	503	486	30	603	548
40	563	453	40	492	480	40	630	550
50	452	452	50	525	490	50	645	547
60	504	453	60	548	562	60	652	550
70	541	453	70	576	-	70	662	549
80	579	453	80	603	-	80	666	549
90	629	454	90	650	-	90	679	552
100	726	-	100	734	-	100	734	-

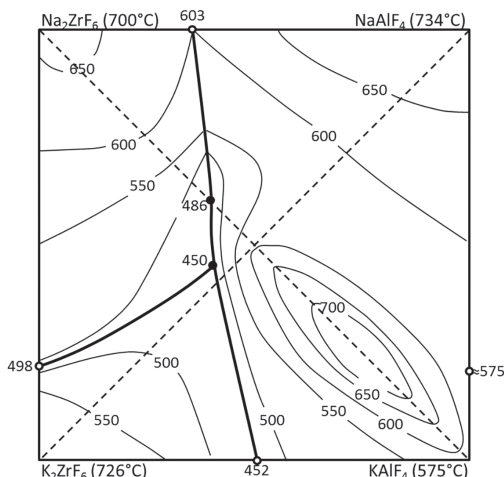


Рис. 3. Діаграма плавкості перетину (тетраедра складу) K_2ZrF_6 - Na_2ZrF_6 - $KAlF_4$ - $NaAlF_4$

Поля кристалізації сходяться у потрійній точці з температурою 450°C, яка є результатом перетинання моноваріантної лінії, що бере участь в утворенні четверної евтектики, склад і температура цієї точки використані нами для розрахунку складу четверної евтектики як один із чотирьох вихідних даних підсистем.

Згідно методики розрахунку евтектики в четверній системі введемо наступні позначення [5]:

AlF_3 -1, KF -2, NaF -3, ZrF_4 -4;

x_1, x_2, x_3, x_4 – концентрації відповідних солей у четверній евтектиці;

T_{124} і $(c_1'' + c_2'' + c_3'' + c_4'')$ – температура і склад евтектики, утвореної AlF_3, KF, ZrF_4 компонентами, у потрійній підсистемі;

T_{234} і $(c_1''' + c_2''' + c_3''' + c_4''')$ – температура і склад потрійної евтектики, утвореної KF, NaF, ZrF_4 компонентами;

T_{123} і $(c_1' + c_2' + c_3' + c_4')$ – температура і склад точки на моноваріантній лінії (перетин Na_2ZrF_6 - $NaAlF_4$ - $KAlF_4$ - K_2ZrF_6 тетраедра) в координатах тетраедра складу у наближенні до четверної евтектики;

T_{134} і $(c_1''' + c_2''' + c_3''' + c_4''')$ – температура і склад точки в координатах тетраедра складу на моноваріантній лінії (перетин $(0,5 NaF + 0,5 ZrF_4)$ - $NaAlF_4$ - $KAlF_4$ - $KZrF_5$ тетраедра) у наближенні до четверної евтектики.

Особливістю зазначеного розрахунку складу четверної евтектики є заміна евтектики e_{123} потрійною точкою перетину K_2ZrF_6 - Na_2ZrF_6 - $NaAlF_4$ - $KAlF_4$ і евтектики e_{134} – потрійною точкою перетину $(0,5 NaF + 0,5 ZrF_4)$ - $NaAlF_4$ - $KAlF_4$ - $KZrF_5$.

T_e – температура плавлення четверної евтектики у шкалі Кельвіна

Температуру четверної евтектики приймаємо $\approx 376^\circ C$ згідно експоненціальної залежності зниження температури плавлення зі зростанням кількості компонентів і враховуючи, що абсолютне зниження температури від подвійної евтектики до потрійної складає $10^\circ C$ (див. діаграму плавкості системи KF - NaF - ZrF_4)

Температурні коефіцієнти – це величини, зворотні відносним зниженням температури плавлення четверної евтектики порівняно з потрійними:

$$\frac{1}{K_{123}} = \frac{T_{123} - T_e}{T_e}; \tag{1}$$

$$\frac{1}{K_{234}} = \frac{T_{234} - T_e}{T_e}; \tag{2}$$

$$\frac{1}{K_{134}} = \frac{T_{134} - T_e}{T_e}; \tag{3}$$

$$\frac{1}{K_{124}} = \frac{T_{124} - T_e}{T_e}; \tag{4}$$

$$K = K_{123} + K_{124} + K_{134} + K_{234} = 328,2 \tag{5}$$

Вихідні дані для розрахунку складу четверної евтектики у чотирьохкомпонентній системі AlF_3 - KF - NaF - ZrF_4 наведено у таблиці 5.

Таблиця 5.
Температура і склад вихідних сумішей для розрахунку складу четверної евтектики

Позначення на рис. 4	T _{пл} вихідних потрійних точок	Склад вихідних сольових сумішей (мол %)				Коефіцієнт відносного зниження К	Множник, обернений величині відносного зниження температури	
		K	AlF ₃	KF	NaF			ZrF ₄
e ₁₂₃	723		14,9 (c ₁ ['])	44,4 (c ₂ ['])	17,2 (c ₃ ['])	23,5 (c ₄ ['])	$\frac{T_e - T_{1234}}{T_e}$	$\frac{1}{K}$
e ₁₂₄	653		7 (c ₁ ^{''})	53 (c ₂ ^{''})	0 (c ₃ ^{''})	40 (c ₄ ^{''})	$\frac{653 - 649}{653}$	$163,3 \left(\frac{1}{K_{124}}\right)$
e ₁₃₄	657		2 (c ₁ ^{'''})	32 (c ₂ ^{'''})	18 (c ₃ ^{'''})	48 (c ₄ ^{'''})	$\frac{657 - 649}{657}$	$82,1 \left(\frac{1}{K_{134}}\right)$
e ₂₃₄	658		0 (c ₁ ^{''''})	48 (c ₂ ^{''''})	10 (c ₃ ^{''''})	42 (c ₄ ^{''''})	$\frac{658 - 649}{658}$	$73,1 \left(\frac{1}{K_{234}}\right)$

Вміст AlF₃ (x₁) знаходимо за рівнянням:
 $x_1 = (c_1' \cdot K_{123} + c_1'' \cdot K_{124} + c_1''' \cdot K_{134} + c_1'''' \cdot K_{234}) \cdot \frac{1}{K}$;
 $x_1 = (14,9 \cdot 9,8 + 7 \cdot 163,3 + 2 \cdot 82,1 + 0) \cdot 1 / 328,2 = 4,4$ мол. %.

Аналогічно розраховуємо вміст KF, NaF, ZrF₄ у четверній евтектиці: x₂ = мол.% KF; x₃ = мол. % NaF; x₄ = мол. % ZrF₄.

$$x_2 = (c_2' \cdot K_{123} + c_2'' \cdot K_{124} + c_2''' \cdot K_{134} + c_2'''' \cdot K_{234}) \cdot \frac{1}{K} = 46,4; \quad (5)$$

$$x_3 = (c_3' \cdot K_{123} + c_3'' \cdot K_{124} + c_3''' \cdot K_{134} + c_3'''' \cdot K_{234}) \cdot \frac{1}{K} = 7,2; \quad (6)$$

$$x_4 = (c_4' \cdot K_{123} + c_4'' \cdot K_{124} + c_4''' \cdot K_{134} + c_4'''' \cdot K_{234}) \cdot \frac{1}{K} = 46,4; \quad (7)$$

Таким чином, склад четверної евтектики AlF₃-KF-NaF-ZrF₄ є наступним: (мол. %) 4,4 AlF₃, 46,4 KF, 8,1 NaF, 41,1 ZrF₄.

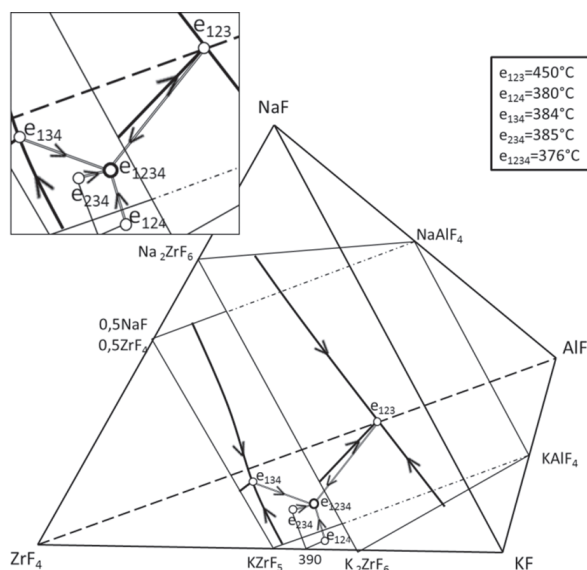


Рис. 4. Тетрадр складу системи AlF₃-KF-NaF-ZrF₄.

У тетрадрі складу четверна евтектика знаходиться поміж низькоплавкими точками потрійних сумішей (рис. 4).

Експериментальна перевірка температури плавлення отриманого складу четверної евтектики показала такі результати: початок кристалізації – 391°C, кінець кристалізації – 376°C, що свідчить про незначне відхилення розрахунку. Практичне приготування сольової суміші четверної евтектики виконували сплавлянням низькоплавких комплексних сполук, але у відповідних мольних співвідношеннях вихідних флуоридів алюмінію, калію, натрію і цирконію.

ВИСНОВКИ. У роботі наведено приклад розрахунку складу евтектики четверної сольової системи з ускладненою хімічною взаємодією вихідних речовин за даними підсистем (температурою і складом потрійних точок). Вперше методами термічного фазового аналізу досліджено діаграми плавкості потрійної системи $\text{AlF}_3\text{-NaF-ZrF}_4$ і перетину тетраедра складу системи $\text{AlF}_3\text{-KF-NaF-ZrF}_4$, а саме $\text{K}_2\text{ZrF}_6\text{-Na}_2\text{ZrF}_6\text{-KAlF}_4\text{-NaAlF}_4$.

СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ ЧЕТВЕРНОЙ СОЛЕВОЙ СИСТЕМЫ $\text{AlF}_3\text{-KF-NaF-ZrF}_4$

**В. В. Бугаєнко, В. М. Чуприна,
О. В. Лисенко**

Сумской государственной педагогический университет имени А. С. Макаренко, ул. Роменская 87, Сумы, 40002, Украина

**e-mail: buhaenkosspu@gmail.com*

Исследована плавкость солевых смесей в безводной четверной системе $\text{AlF}_3\text{-KF-NaF-ZrF}_4$. Выяснено направления сниже-

ния температуры плавления веществ в тетраэдре состава четверной системы, влияние комплексообразования на снижение температуры плавления солевых смесей. Методами термического фазового анализа и расчета по свойствам подсистем определена область составов в четверных смесях с наименьшей температурой плавления.

Ключевые слова: диаграмма плавкости, евтектика, твердый раствор, фазовый анализ, комплексное соединение.

MELT PROPERTIES OF THE FOUR SALT SYSTEM $\text{AlF}_3\text{-KF-NaF-ZrF}_4$

V. V. Buhaenko, V. M. Chuprina, O. V. Lysenko

Sumy State Pedagogical University named after A. S. Makarenko, 87, Romenska street, Sumy, 40002, Ukraine.

**e-mail: buhaenkosspu@gmail.com*

The fusibility of salt mixtures in the anhydrous Quadruple $\text{AlF}_3\text{-KF-NaF-ZrF}_4$ system was investigated. The directions of decrease of melting point of substances in tetrahedron of composition of quaternary system, influence of complex formation on decrease of melting point of salt mixtures were investigated. Methods of thermal phase analysis and calculation of properties of subsystems determined the area of compositions in quadruple mixtures with the lowest melting point.

Keywords: fusibility diagram, eutectic, solid solution, phase analysis, complex compound.

ЛІТЕРАТУРА

1. Неклюдов Н. М. Жидкосольевой электроядерный реактор в структуре атомной энергетики Украины. // Вопросы атомной науки и техники. – 2004. – 4. – С. 37–42.
2. Новоселова А. В. Исследование системы KF-ZrF_4 . // ДАН СССР. – 1961. – 139, № 4. – С. 892–894.
3. Шейко И. Н., Чернов Р. В., Кихно В. С. Диаграммы плавкости некоторых солевых систем, содержащих фторцирконат калия. Сообщение I. // Укр. хим. журн. – 1961. – 27, № 5. – С. 469–473.
4. Евстюхин А. И., Емельянов В. С., Годин Ю. Г. Физическая химия расплавленных солей и шлаков. – М.: Металлургиздат, 1962. – С. 63.
5. Бугаєнко В. В., Касьяненко Г. Я., Проценко З. М., Пшеничний Р. М., Чередник І. М. Багатокомпонентні йонні флуоровмісні розчинники. – Суми: Мрія, 2013. – С. 232.
6. Ginsberg H., Wefers K. Thermochemical Studies in the System NaF-AlF_3 . // Zeitschrift fur Erzbergbau and Metallhuettenwesen. – 1967. – 20, № 4. – P. 156–161.
7. Barton C. J., Grimes W. R., Insley H., Moore R. E., Thoma R. E. Phase Equilibria in the Systems NaF-ZrF_4 , $\text{UF}_4\text{-ZrF}_4$, and $\text{NaF-ZrF}_4\text{-UF}_4$. // Journal of Physical Chemistry. – 1958. – 62, № 6. – P. 665–676.
8. Heyrman M., Chartrant P. A Thermodynamic Model for the $\text{NaF-KF-AlF}_3\text{-KCl-AlCl}_3$ System. // Light Metals 2007, ed. M. Sorlie TMS. – 2007. – P. 519–524.)
9. Chen R., Zhang Q. Phase diagram of the system KF-AlF_3 . // Journal of the American Ceramic Society. – 2000. – 3, № 12. – P. 195–198.
10. Danelik V., Gabcova J. Phase diagram of the system KF-NaF-AlF_3 . // Journal Thermal Analysis and Calorimetry. – 2004. – 76. – P. 763–773.
11. Barton C. I., Bratcher I. M., Grimes W. R. Phase Diagrams of Nuclear Materials. // US AT, Energy Comm., Oak Ridge. – 1959.
12. Zaitseva Yu. N., Leshok D. Yu., Samoilo A. S. New Data on the Phase Formation in the System NaF-KF-AlF_3 . // Journal of the Siberian Federal University. Engineering & Technologies. – 2015. – 4, № 8. – P. 436–446.
13. Tipton C. R. // Reaktor Handbook Materials. 2d ed. – 1960. – 432 p.
14. Шейко И. Н., Кихно В. С., Мельников В. Н. Диаграмма плавкости тройной системы NaF-KF-ZrF_4 . // Укр. хим. журн. – 1963. – 29. – С. 1259–1264.
15. US Pat. 1964/3273973A Metod for processing aluminumcontaining nuclear fuels. / Thoma R. E., Bennett M. R., Ullmann J. W. Publ. 1965.
16. Thoma R. E., Sturm B. J., Gruinn E. H. Molten-Salt Solvents for Fluoride Volatility Processing of Aluminium-Matrix Nuclear Fuel Elements. // ORNL. 3594. – 1964. – P. 37.
17. Бугаєнко В. В., Леоненко В. В., Чуприна В. М. Взаємодія солей у потрійній взаємній системі K^+ , Na^+ // AlF_4^- , ZrF_5^- ; збірник наукових праць «Природничі науки». – Суми: СумДПУ, 2015. – С. 93–98.