

*О.Е. Моргунова, Е.А. Катасонова, А.С. Трунин, М.А. Лосева*<sup>1</sup>

## ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ Li, Na // F, Br, NO<sub>3</sub> С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИННОВАЦИОННОЙ МЕТОДОЛОГИИ

В статье исследуются системы с участием нитратов и галогенидов щелочных металлов, они находят все более широкое практическое применение.

Впервые описана и исследована четырехкомпонентная взаимная система Li, Na // F, Br, NO<sub>3</sub>. С использованием инновационной методологии исследования для системы Li, Na // F, Br, NO<sub>3</sub> построена модель древа фаз, подтвержденная экспериментально методом ДТА. Выявлен энергоемкий тройной эвтектический состав LiF–LiNO<sub>3</sub>–NaBr с температурой плавления 220,8 °С для применения в качестве среднетемпературного теплоаккумулятора.

**Ключевые слова:** стабильный секущий треугольник, тройная эвтектика, моделирование, дифференциальный термический анализ.

## Введение

Изучение фазового взаимодействия в многокомпонентных ионных солевых расплавах является актуальной фундаментальной задачей для развития современного материаловедения и химической технологии.

Совершенствование исследовательских методов и подходов с учетом возможностей современного приборостроения и IT-технологий позволило создать инновационную методологию исследования топологии и метрики многокомпонентных солевых систем [1; 2] и реализовать ее в виде автоматизированного исследовательского комплекса "Автоматизированное рабочее место химика (АРМХим)". Разработанный универсальный алгоритм инновационного исследования многокомпонентных систем [2] представлен в табл. 1. На основе приведенного алгоритма создан программный комплекс [3], позволяющий автоматизировать процесс дифференциации и построения древ фаз многокомпонентных систем (МКС) и прогнозировать

<sup>1</sup>© Моргунова О.Е., Катасонова Е.А., Трунин А.С., Лосева М.А., 2015

*Моргунова Ольга Евгеньевна (olvale@mail.ru), Катасонова Елена Анатольевна (e.katasonova@mail.ru), Трунин Александр Сергеевич (mal38@rambler.ru), Студенческий научно-исследовательский центр, 443010, Российская Федерация, г. Самара, ул. Галактионовская, 141.*

*Лосева Марина Анатольевна (mal19@yandex.ru), кафедра аналитической и физической химии, Самарский государственный технический университет, 443010, Российская Федерация, г. Самара, ул. Куйбышева, 153*

характеристики невариантных составов в секущих элементах древа. Для проведения единичного подтверждающего эксперимента применяется "Мобильное малогабаритное устройство дифференциального термического анализа (ММУ ДТА)" [4; 5] с интерактивным управлением и возможностью компьютерной обработки результатов.

## Теоретическая часть

В рамках задачи поиска энергоемких теплоаккумулирующих материалов на основе многокомпонентных солевых систем с применением инновационной методологии и исследовательского комплекса АРМХим проведена дифференциация четырехкомпонентной взаимной системы  $Li, Na // F, Br, NO_3$  п.п. 1 (1.1–1.3) с ее подтверждение п.п. 2 (2.1) алгоритма (табл. 1).

На рис. 1 представлены граф (а) и развертка (б) системы  $Li, Na // F, Br, NO_3$ , а на рис. 2 — древо фаз исследуемой системы, полученные с применением автоматизированного программного комплекса [3].

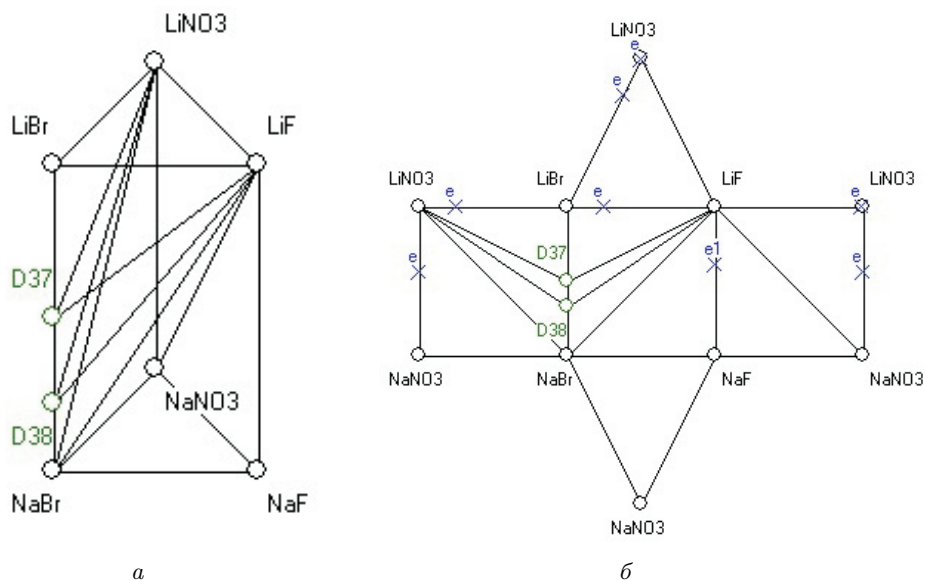


Рис. 1. Граф (а) и развертка (б) системы  $Li, Na // F, Br, NO_3$

Система  $Li, Na // F, Br, NO_3$  имеет двойные соединения на бинарных сторонах. При внесении в электронные базы данных соединений им присваиваются номера. Для системы  $Li, Na // F, Br, NO_3$  в области твердых растворов  $LiBr-NaBr$  образуются соединения инконгруэнтного типа плавления  $LiBr*NaBr-D37$  и  $LiBr*2NaBr-D38$ . Эти данные были использованы для дифференциации системы в соответствии с программой [3].

В результате процедуры дифференциации выявлено пять фазовых единичных блоков (ФЕБов) (табл. 2):

Таблица 1

**Универсальный алгоритм инновационного исследования  
многокомпонентных систем**

Уровень	Содержание уровня
	Постановка задачи исследования
	Анализ исходных данных, разработка плана исследования, выбор программных продуктов
0	<i>Нулевой информационный уровень-база данных</i>
0.1	Моделирование фазовых равновесий систем низшей мерности с применением программного обеспечения
0.2	Сопоставление и анализ данных моделирования и эксперимента для ранее изученных систем
0.3	Проведение единичного (подтверждающего) эксперимента методом рентгенофазового анализа или дифференциального термического анализа на установке ММУ ДТА
0.4	Формирование и использование автоматизированных баз данных для реализации задач моделирования топологической структуры и метрики МКС
1	<i>Первый информационный уровень — качественное описание системы</i>
1.1	Дифференциация системы на фазовые единичные блоки (ФЕБЫ) с применением разработанных программ.
1.2	Автоматическое построение древа фаз МКС
1.3	Проведение единичного подтверждающего эксперимента методом рентгенофазового анализа или дифференциального термического анализа на установке ММУ ДТА
2	<i>Второй информационный уровень — количественное описание системы</i>
2.1	Расчет характеристик невариантных равновесий с применением разработанных алгоритмов и программных продуктов, проведение единичного подтверждающего эксперимента на установке ММУ ДТА
2.2	Определение характеристик моновариантных равновесий с применением разработанных алгоритмов и программ, проведение единичного подтверждающего эксперимента на установке ММУ ДТА
2.3	Определение характеристик поливариантных равновесий расчетными или геометрическими методами с корректировкой по данным единичных экспериментов на ММУ ДТА
3	<i>Построение модели фазового комплекса МКС</i>

Таблица 2

**Фазовые блоки, выявленные при дифференциации четверной взаимной системы Li, Na // F, Br, NO<sub>3</sub>**

1. LiNO<sub>3</sub>-LiF-D37-D38    3: LiF-NaF-NaBr-NaNO<sub>3</sub>    5: LiNO<sub>3</sub>-LiF-D37-LiBr  
 2. LiNO<sub>3</sub>-LiF-NaBr-D38    4. LiF-LiNO<sub>3</sub>-NaBr-NaNO<sub>3</sub>

### Экспериментальная часть

Для подтверждения достоверности дифференциации на древе фаз выбран стабильный секущий треугольник LiF-LiNO<sub>3</sub>-NaBr, образованный исходными соля-

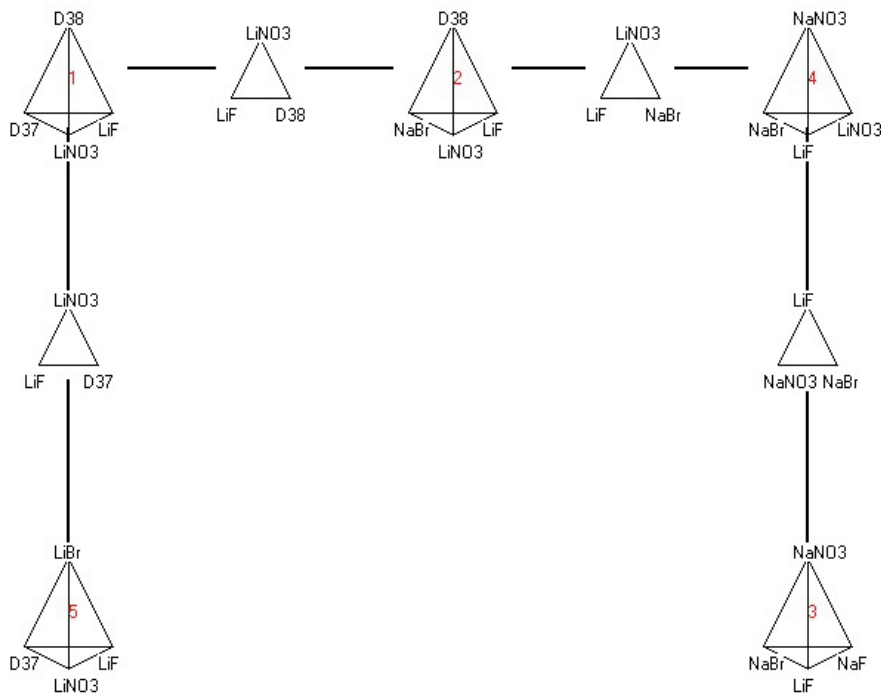


Рис. 2. Древо фаз системы Li, Na // F, Br, NO<sub>3</sub>

ми, что упрощает его теоретическое и экспериментальное исследование. Для него спрогнозированны состав и температура тройной эвтектики с использованием данных об элементах ограничения — температурах плавления образующих его солей, а также температурах и составах двойных эвтектик, взятые из электронной базы данных программного комплекса [3].

Расчет производился в соответствии с методикой [6], реализованной в качестве элемента программного комплекса [3]. По расчету тройная инвариантная точка имеет следующие характеристики: 4,3 % LiF — 87,1 % LiNO<sub>3</sub> — 8,6 % NaBr (мол. %) с температурой плавления 227,2 °С.

Данный состав был приготовлен из предварительно обезвоженных солей марки х. ч. и исследован на установке ММУ ДТА [4; 5]. Термограмма кристаллизации (рис. 3) имеет единственный пик, что свидетельствует об эвтектическом характере исследуемого состава. Температура плавления 220,8 °С близка к расчетной. Теплота фазового перехода определена с помощью программного обеспечения установки ММУ ДТА  $\Delta H = -18,73$  ккал/моль.

## Результаты и их обсуждение

Наличие единичного пика на термограмме ДТА (рис. 3) при 220,8 °С свидетельствует о том, что выбранный секущий элемент является носителем тройной эвтектики, т. е. стабильным элементом системы. Это подтверждает верность модели дифференциации четверной взаимной системы Li, Na // F, Br, NO<sub>3</sub> в

целом. Необходимости в проведении исследования фаз стабильного треугольника LiF–LiNO<sub>3</sub>–NaBr методом РФА [7; 8] нет.

Модель фазовой диаграммы тройной системы LiF–LiNO<sub>3</sub>–NaBr приведена на рис. 4.

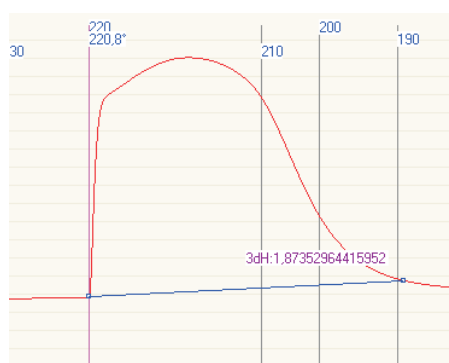


Рис. 3. Термограмма охлаждения эвтектического состава системы LiF–LiNO<sub>3</sub>–NaBr

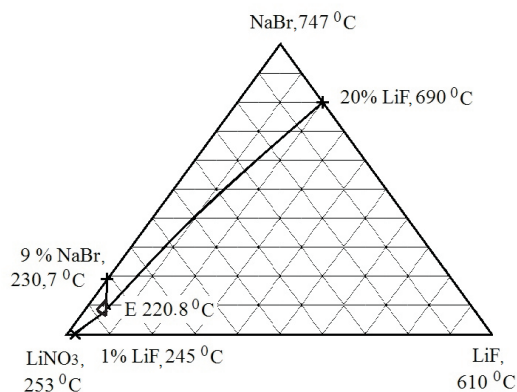


Рис. 4. Фазовая диаграмма системы LiF–LiNO<sub>3</sub>–NaBr

## Выводы

1. С помощью инновационных технологий проведена дифференциация четверной взаимной системы Li, Na // F, Br, NO<sub>3</sub> и получены характеристики тройной эвтектики стабильного секущего элемента LiF–LiNO<sub>3</sub>–NaBr. Теоретические расчеты характеристик экспериментально подтверждены методом ДТА.

2. Древо фаз состоит из 5 фазовых единичных блоков, имеет линейный характер, что свидетельствует об отсутствии внутренних секущих. Все фазовые единичные блоки являются четырехвершинниками, что подтверждает процесс распада твердых растворов внутри системы.

3. Выявленный в стабильном секущем треугольнике LiF–LiNO<sub>3</sub>–NaBr тройной эвтектический состав обладает высокой энергоемкостью и может быть использован в качестве среднетемпературного теплоаккумулятора в промышленности и теплоэнергетике..

## Литература

- [1] Трунин А.С., Моргунова О.Е. Многокомпонентные солевые системы: методология исследования, достижения, перспективы (по материалам доклада на 68-х Курнаковских чтениях) // Журн. неорганической химии. 2012. Т. 57. № 8. С. 1243–1250.
- [2] Моргунова О.Е. Методология автоматизированного комплексного исследования многокомпонентных систем с применением моделирования и специализированного программного обеспечения: сб. трудов X Междун. Курнаковского совещания по физико-химическому анализу: в 2 т. Самара: Самар. гос. техн. ун-т. 2013. Т. 1. С. 154–155.
- [3] Программный комплекс "Dif Pro Generator" (автоматизированный программный комплекс исследования четырехкомпонентных взаимных систем) / А.В. Чуваков [и др.] Зарегистрировано в ОФАП 28.09.2005, № 5180. Код программы по ЕСПД 02068396.00008–01.

- [4] Мобильная малогабаритная установка дифференциального термического анализа с интерактивным управлением через ПК / А.С. Трунин [и др.] // // Физико-химический анализ: состояние, проблемы, перспективы развития: материалы IV Всероссийской с междун. участием научной Бергмановской конф. Махачкала: Дагестанский гос. пед. ун-т. 2012. С. 76–79.
- [5] Дифференциальный термоанализатор нового поколения: (сб. тр. XIV межд. конф. по термическому анализу и калориметрии в России / А.С. Трунин [и др.] СПб., 2013. С. 409.
- [6] Моргунова О.Е., Трунин А.С. Электронный генератор фазовых диаграмм физико-химических систем // Труды Самарской научной школы по физико-химическому анализу многокомпонентных систем. Самара: СамГТУ, 2005. Ч. II. С. 91–93.
- [7] Посыпайко В.И. Методы исследования многокомпонентных систем. М: Наука, 1978. 255 с.
- [8] Трунов В.К., Ковба Л.М. Рентгенофазовый анализ. М.: Изд-во МГУ, 1976. 232 с.

## References

- [1] Trunin A.S., Morgunova O.E. Multicomponent salt systems: methodology of research, achievements, prospects (On report materials on the 68th Kurnakovsky readings). *Zhurn. neorgan. khimii* [Journal of inorganic chemistry], 2012, Vol. 57, no. 8, pp. 1243–1250 [in Russian].
- [2] Morgunova O.E. Methodology of automated comprehensive study of multicomponent systems using simulation and specialized software. *Sb. trudov X Mezhdun. Kurnakovskogo soveshchaniia po fiziko-khimicheskomu analizu v 2-ku tomakh* [Proceedings of X<sup>th</sup> International Kurnakov meeting on physico-chemical analysis in 2 volumes]. Samara, Samar. gos.tekhn. un-t, 2013, Vol. 1, pp. 154–155 [in Russian].
- [3] Chuvakov A.V., Lukinykh V.A., Kotlyarov N.V., Trunin A.S., Klimova M.V., Morgunova O.E., Budkin A.V. The program complex "Dif Pro Generator" (automated program complex of research of four-component mutual systems). It is registered in OFAP 28.09.2005, No. 5180. Code of the program for ESPD 02068396.00008–01 [in Russian].
- [4] Trunin A.S. [et al.] Mobile small-sized installation of differential thermal analysis with interactive management via personal computer. *Materialy IV Vserossiiskoi s mezhdun. uchastiem nauchnoi Bergmanovskoi konf. "Fiziko-khimicheskii analiz: sostoianie, problemy, perspektivy razvitiia"* [Proceedings of the IV<sup>th</sup> All-Russian with the International involving scientific Bergman conference "Physical and chemical analysis: status, problems and prospects of development"]. Makhachkala, Dagestanskii gos. ped. un-t, 2012, pp. 76–79 [in Russian].
- [5] A.S. Trunin [et al.] Differential thermoanalyzer of new generation *Sb. tr. XIV mezhd. konf. po termicheskomu analizu i kalorimetrii v Rossii 23–28 sentiabria 2013 goda. C-Peterb. gos. tekhn. un-tet* [Collected works of XIV<sup>th</sup> of International conference on thermal analysis and calorimetry in Russia 23–28 September 2013. St. Petersburg State Technical University]. St. Petersburg, p. 409 [in Russian].
- [6] Morgunova O.E., Trunin A.S. Electronic generator of phase charts of physical and chemical systems. Monograph. Works of the Samara School of Sciences according to the physical and chemical analysis of multicomponent systems. Samara, SamGTU, 2005, pp. 91–93 [in Russian].
- [7] Posypayko V.I. Methods of research of multicomponent systems. M., Nauka, 1978, 255 p. [in Russian].
- [8] Trunov V.K., Kovba L.M. X-ray phase analysis. M., MGU, 1976, 232 p. [in Russian].

*O.E. Morgunova, E.A. Katasonova, A.S. Trunin, M.A. Loseva*<sup>2</sup>

## DIFFERENTIATION OF THE FOUR-RECIPROCAL SYSTEM Li, Na // F, Br, NO<sub>3</sub> USING INNOVATIVE METHODOLOGY

Systems with participation of nitrates and halogenides of alkaline metals find more and more broad practical application.

The four-component mutual system Li, Na // F, Br, NO<sub>3</sub> is for the first time described and studied. With the use of innovative methodology of research for the system Li, Na // F, Br, NO<sub>3</sub> the model of a tree of phases confirmed experimentally with the DTA method is constructed. The power-intensive three-fold eutectic structure of LiF–LiNO<sub>3</sub>–NaBr with a temperature of melting of 220,8 °C for application as the medium temperature heat accumulator is revealed.

**Key words:** stable secant triangle, ternary eutectic, modeling, differential thermal analysis.

Статья поступила в редакцию 28/XII/2014.

The article received 28/XII/2014.

---

<sup>2</sup>*Morgunova Olga Evgenyevna* (olvale@mail.ru), *Katasonova Elena Anatolyevna* (e.katasonova@mail.ru), *Trunin Alexander Sergeevich* (mal38@rambler.ru), Student Research Center, 141, Galaktionovskaya Street, Samara, 443010, Russian Federation.

*Loseva Marina Anatolyevna* (mal19@yandex.ru), Department of Analytical and Physical Chemistry, Samara State Technical University, 153, Kuibyshev Street, Samara, 443010, Russian Federation.