

УДК 543.226.541.123.7

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РЕАКЦИЙ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

З.Н. Вердиева<sup>1</sup>, А. В. Бурчаков<sup>2</sup>, Н.Н. Вердиев<sup>1</sup>, А.Б. Алхасов<sup>1</sup>,  
У.Г. Магомедбеков<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Филиал объединенного института высоких температур РАН,  
г. Махачкала,

<sup>2</sup>Самарский государственный технический университет, г. Самара

<sup>3</sup>Дагестанский государственный университет, г. Махачкала

С использованием методов физико-химического анализа: рентгенофазового (РФА), дифференциального термического (ДТА), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) определены кристаллизующие фазы в системе  $\text{KCaF}_3\text{-LiBaF}_3$ , уточнены температуры плавления и определены энтальпии плавления эвтектик трехкомпонентных систем являющихся элементами ограничения четырехкомпонентной системы  $\text{Li,K,Ca,Ba/F}$ . Выявлены моно- и невариантные фазовые реакции соответствующие элементам ограничения и самой системе  $\text{Li,K,Ca,Ba/F}$ . Установлено, что в ней реализуются три перитектики, одна эвтектика, определена принадлежность каждой невариантной точки к соответствующему симплексу. На основе проведенных исследований предложен алгоритм моделирования схем кристаллизации моно- и невариантных фазовых реакций в многокомпонентных системах и определения принадлежности невариантных точек соответствующим фазовым ячейкам.

**Ключевые слова:** *древо фаз, моно- и невариантные фазовые реакции, эвтектика, перитектика, соединения конгруэнтного и инконгруэнтного плавления, фазовая ячейка, симплекс.*

DOI 10.26456/vtchem2019.3.4

При исследовании многокомпонентной системы (МКС), для подбора состава с заданной температурой плавления и оптимизации экспериментальных исследований, необходимо построить древо кристаллизации. Изначально с этой целью формируется фазовое древо. Встречаются три типа древ фаз: линейные, разветвленные и циклические [1,2]. В системах без соединений древа фаз линейные, а в системах с двойными соединениями образуются разветвленные или циклические древа фаз [3]. В системах без соединений нет необходимости в подтверждении правомерности древ фаз, так как сторонами фазовых ячеек являются двухкомпонентные системы. В системах с циклическими древами фаз, в формировании фазовой ячейки принимают участие скрытые секущие, при этом возникает

необходимость в подтверждении их правомерности, используя термодинамические константы  $\Delta H^{\circ}_{298}$  и  $\Delta G^{\circ}_{298}$ . В настоящее время в справочной литературе отсутствуют термодинамические константы по двойным и более сложным соединениям [4]. В таких случаях правомерность фазового древа подтверждают РФА. Далее, комплексным термическим анализом по температуре исчезновения жидкой фазы исследуемых образцов в каждой фазовой ячейке, выявленных в процессе разбиения системы, определяют характер (эвтектика, перитектика), температуру кристаллизации и принадлежность невариантной точки к соответствующему симплексу [5]. Ряд солей являются проводниками и в твердой фазе, и интерпретировать данные комплексного термического анализа сложно. В этой связи возникла необходимость в разработке алгоритма прогнозирования фазовых реакций, позволявшего определить принадлежность невариантного состава к соответствующей фазовой ячейке. Алгоритм реализован на четырехкомпонентной системе Li,K,Ca,Ba//F с циклическим древом кристаллизации [6, 7].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводились дифференциальным термическим (ДТА), дифференциальной сканирующей калориметрией (ДСК) и рентгенофазовым (РФА) методами физико-химического анализа [8]. ДТА и ДСК проводили на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 Phoenix, фирмы Netzsch, предназначенный для работы в интервале температур от комнатной до 1500°C, в атмосфере инертных газов. Исследования проводились в атмосфере гелия. Полученные экспериментальные данные обрабатывались с использованием стандартного пакета программ Proteus analysis [9]. РФА – на дифрактометре «Empyrean» фирмы «Panalytical», при анализе дифрактограмм использовалась картотека «Panalytical» ICSD Data base. Исследования проводились в платиновых тиглях с использованием платина-платинородиевых сенсоров. Скорость нагревания и охлаждения образцов составляла 10 град./мин. Точность измерения температур  $\pm 0,3$  °C, масса навесок 0,1000 и 0,2000 г для ДСК и ДТА, соответственно. Квалификации использованных реактивов: LiF, KF – «хч»; CaF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub> – «чда».

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В элементы ограничения системы Li,K,Ca,Ba//F входят шесть двухкомпонентные: Li,K//F; Li,Ca//F; Li,Ba//F; K,Ca//F; K,Ba//F; Ca,Ba//F и четыре трехкомпонентные: Li,K,Ca//F; Li,K,Ba//F; Li,Ca,Ba//F; K,Ca,Ba//F системы, анализ, которых проведен ранее [10].

Из проведенного анализа, следует об отсутствии информации по энтальпиям плавления эвтектических смесей трехкомпонентных систем.

С целью восполнения этого пробела и обеспечения надежности проведения последующих исследований ДТА уточнены температуры плавления и ДСК определены энтальпии плавления эвтектических смесей трехкомпонентных систем (табл. 1).

Т а б л и ц а 1

Данные о теплотах плавления эвтектических составов трехкомпонентных систем из фторидов лития, натрия, калия, кальция и бария

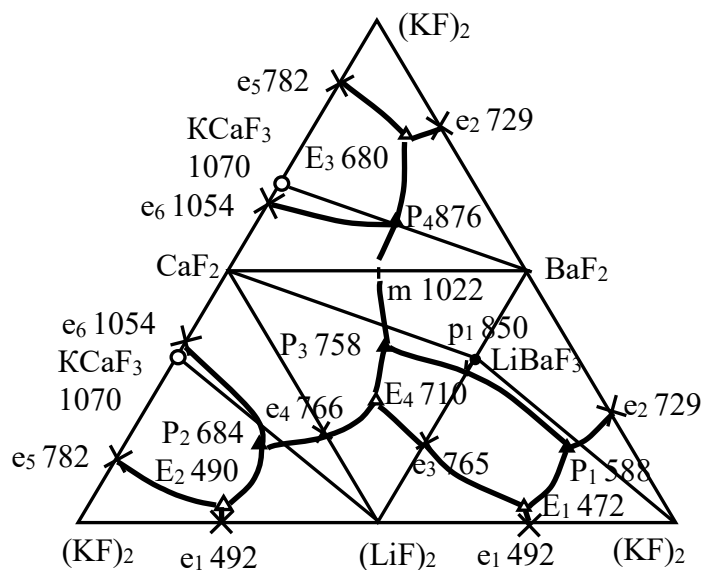
№	Состав эвтектики в экв. %				$\Delta_m H$ кДж/моль	$\Delta_m H$ кДж/кг	$t_{пл}$ , °С эксперимен- тальные данные	Лит- ра
	(LiF) <sub>2</sub>	(KF) <sub>2</sub>	CaF <sub>2</sub>	BaF <sub>2</sub>				
1	48	47,5	4,5	-	22,8	387,5	490	
2	49	46	-	5	15,3	339,6	472	
3	50,5	-	25,5	24	39,7	546	710	[11]
4	-	36	19	45	27,3	274	680	

Для выявления моно- и невариантных фазовых реакций произведено разбиение диаграммы составов системы Li,K,Ca,Ba//F на симплексы с использованием теории графов [12]. Входными данными для тетраэдрации диаграммы составов системы Li,K,Ca,Ba//F на симплексы, служит информация о разбиении трехкомпонентных систем ограничения и наличие или отсутствие взаимосвязи между всеми ингредиентами системы.

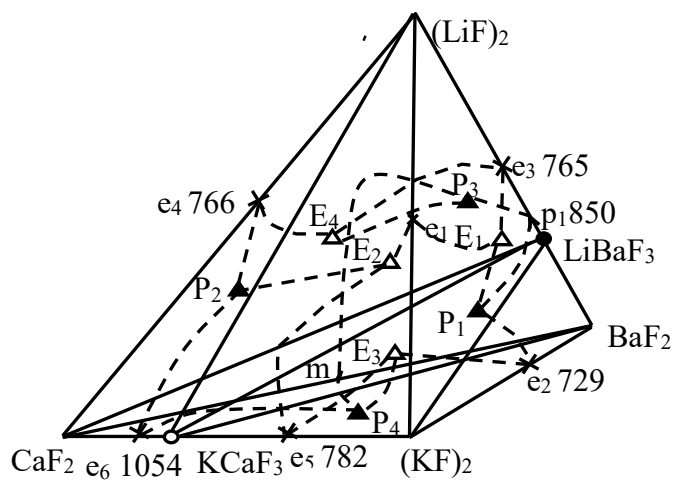
В исследуемой системе два бинарных соединения конгруэнтного (КСаF<sub>3</sub>) и инконгруэнтного (LiBaF<sub>3</sub>) плавления, во всех трехкомпонентных системах по эвтектике и перитектике (рис. 1). На развертке ограничивающих элементов системы Li,K,Ca,Ba//F невозможно отобразить взаимосвязь бинарных соединений, так, как в сочетании соединения отражают полный ионный состав четырехкомпонентной системы – пять ионов, а в трехкомпонентных системах по четыре иона. Сопряженность таких соединений отображается на трехмерных фигурах (рис.2).

Система КСаF<sub>3</sub>–LiBaF<sub>3</sub> исследована ранее визуальнo-политермическим методом, эвтектика при 703°С и 32,5 экв. % КСаF<sub>3</sub> [13]. Учитывая, что система КСаF<sub>3</sub>–LiBaF<sub>3</sub>, является определяющей в формировании топологии древа фаз системы Li,K,Ca,Ba//F, так, как стабильный характер всех остальных бинарных систем следует из развертки граничных элементов, РФА определены кристаллизующихся фазы в эвтектике системы КСаF<sub>3</sub>–LiBaF<sub>3</sub>. На дифрактограмме этого состава зафиксированы твердые фазы: КСаF<sub>3</sub>, LiBaF<sub>3</sub> и частично проявляется фаза ВаF<sub>2</sub> (рис. 3). Появление рефлексов ВаF<sub>2</sub> объясняется явлением «дивергенции» [14]. Из результатов РФА следует, что соединение LiBaF<sub>3</sub> переходит в конгруэнтное состояние и принимает

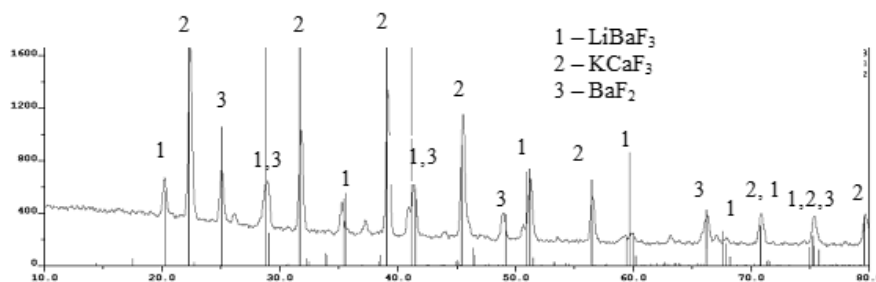
участие в разбиении системы Li,K,Ca,Ba//F как индивидуальный компонент.



Р и с . 1. Развертка граневых элементов системы Li,K,Ca,Ba//F

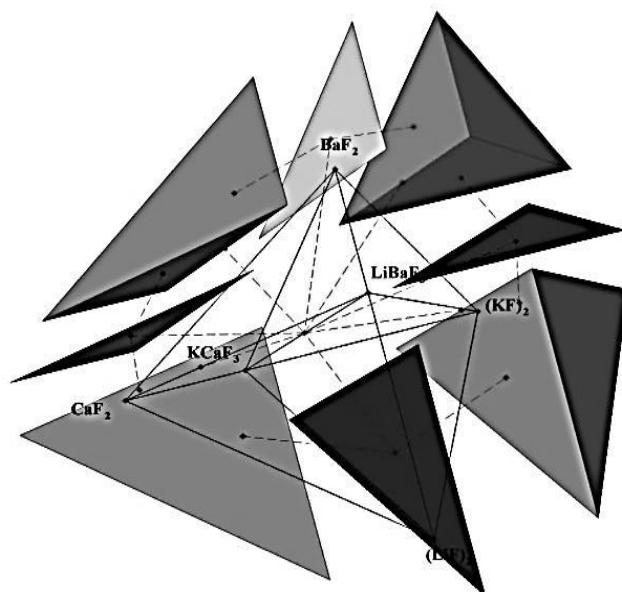


Р и с . 2. Диаграмма составов системы Li,K,Ca,Ba//F



Р и с. 3. Результаты РФА образца эвтектического состава системы  $\text{KCaF}_3 - \text{LiBaF}_3$ .

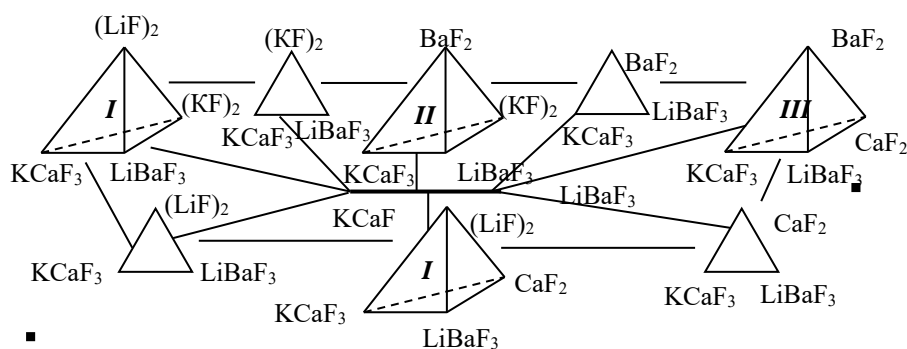
В результате тетраэдризации установлено, что система  $\text{Li, K, Ca, Ba} // \text{F}$  четырьмя секущими треугольниками:  $\text{LiF}-\text{KCaF}_3-\text{LiBaF}_3$ ;  $\text{BaF}_2-\text{KCaF}_3-\text{LiBaF}_3$ ;  $\text{LiF}-\text{KCaF}_3-\text{LiBaF}_3$ ;  $\text{KF}-\text{KCaF}_3-\text{LiBaF}_3$  разбивается на четыре вторичных тетраэдра:  $\text{LiF}-\text{CaF}_2-\text{KCaF}_3-\text{LiBaF}_3$ ;  $\text{KF}-\text{BaF}_2-\text{KCaF}_3-\text{LiBaF}_3$ ;  $\text{CaF}_2-\text{BaF}_2-\text{KCaF}_3-\text{LiBaF}_3$ ;  $\text{LiF}-\text{KF}-\text{KCaF}_3-\text{LiBaF}_3$  (рис. 4).



Р и с. 4. Совокупность стабильных тетраэдров и секущих треугольников, описывающих стабильные кристаллизующие фазы в системе  $\text{Li, K, Ca, Ba} // \text{F}$

При разбиении МКС, если число секущих элементов на единицу меньше числа симплексов фазовое дерево имеет линейную структуру строения. Если же в системе число симплексов (тетраэдров), равно числу секущих треугольников, то фазовое дерево циклическое. В данном случае, четыре тетраэдра и четыре секущих треугольника, следовательно, фазовое дерево имеет циклическую форму. Образование циклического дерева фаз объясняется наличием в системе Li,K,Ca,Ba//F бинарных соединений и их сопряженностью. Из полученного набора секущих треугольников и тетраэдров сформировано фазовое дерево системы, имеющее циклическое фазовое дерево (рис. 5).

В соответствии со строением дерева фаз в системе прогнозируется существование четырёх инвариантных точек. Для выявления характера (типа) этих точек, определения физико-химических реакций, описывающих

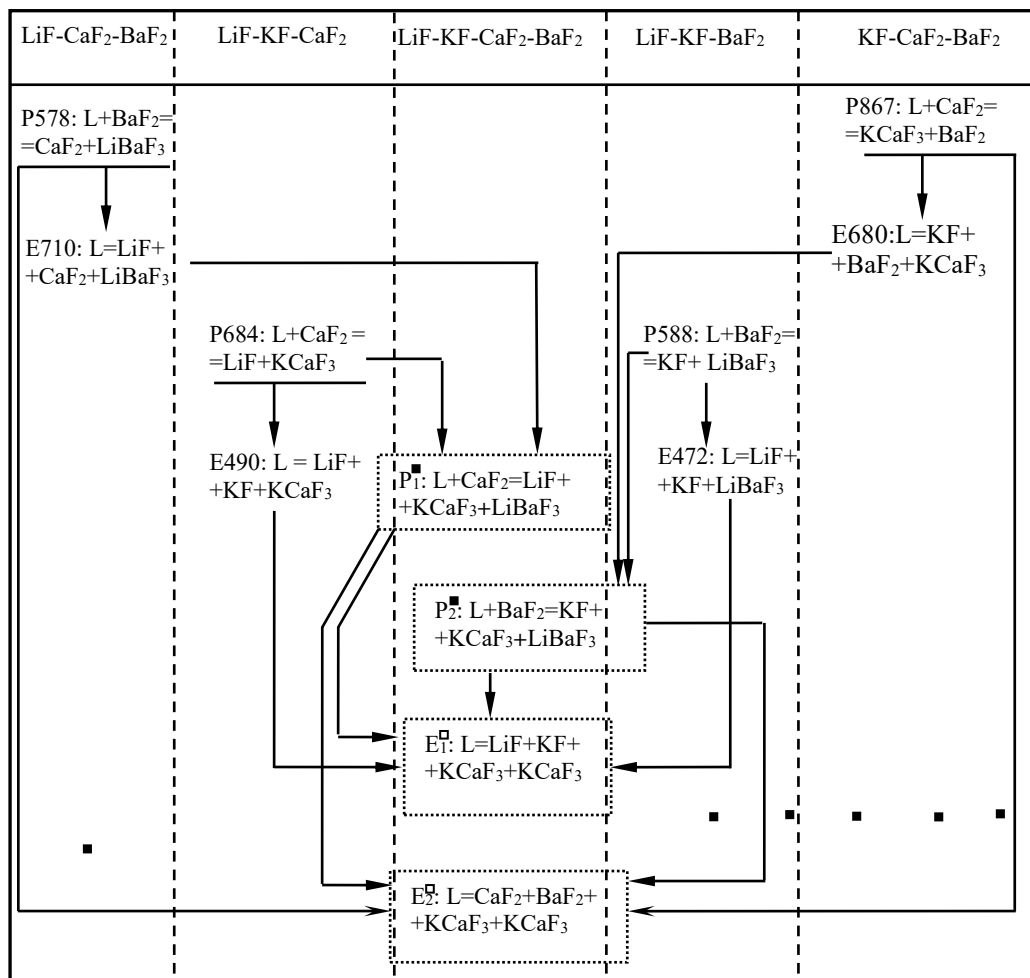


Р и с. 5. Дерево фаз системы Li,K,Ca,Ba//F

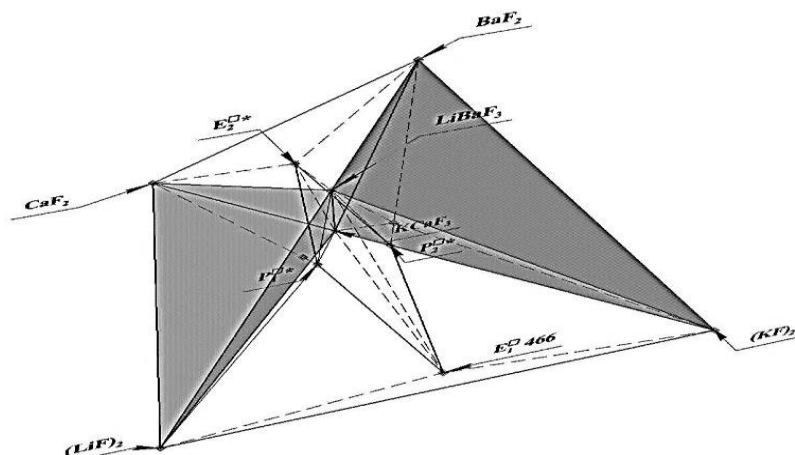
инвариантные равновесия в них, а также положения в пространстве тетраэдра составов системы (фазовой диаграммы) составлены два возможных варианта схем кристаллизации. Схема кристаллизации описывает моно- и инвариантные равновесия в системе для поверхности ликвидуса и последовательность соединения инвариантных точек моновариантными линиями.

По первому варианту в системе образуются две четверные эвтектики и две четверные перитектики (рис.6). Моновариантные равновесия  $P_2^* - E_2^{\square*}$  и  $P_1^* - E_1^{\square*}$  в системе реализоваться не могут, поскольку согласно объемной модели (рис. 7) в системе концентрационные области, в которых осуществляются инвариантные равновесия для каждой пары точек  $P_2^*$  и  $E_2^{\square*}$ ,  $P_1^*$  и  $E_1^{\square*}$ , в пространстве не пересекаются.

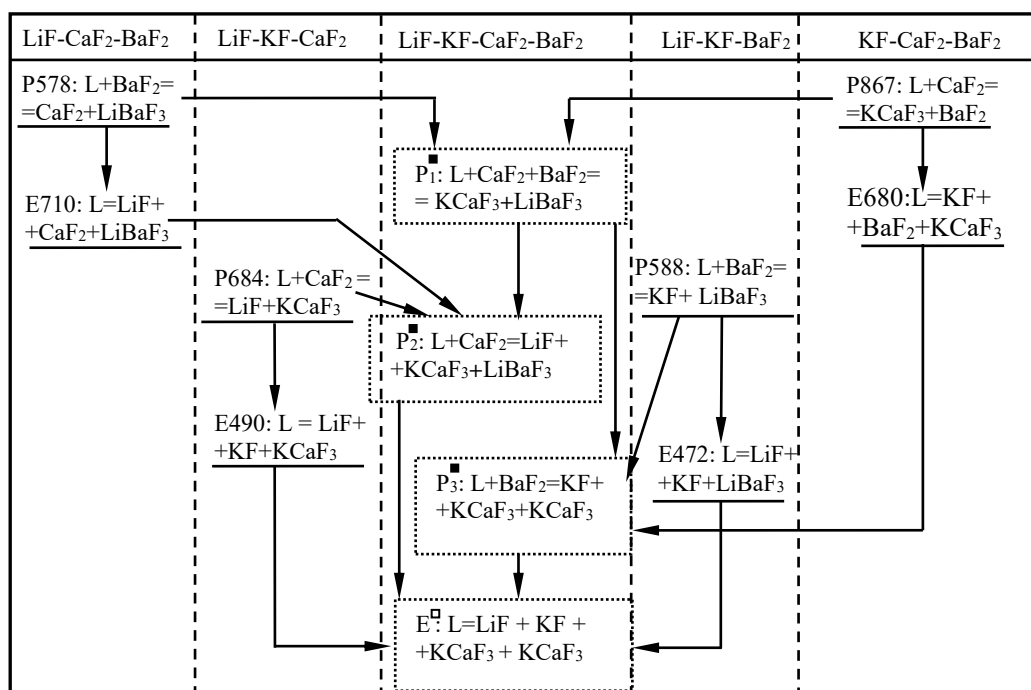
По второму варианту в системе образуются одна четверная эвтектика и три четверные перитектики (рис.8). В таком случае в системе моновариантные равновесия, линии которых соединяют четырехкомпонентные инвариантные точки, реализуются, т.е. возможны. Это подтверждается моделью, представленной на рис. 9. Пересечения областей, соответствующих равновесиям в точках  $P_1^*$  и  $P_2^*$ ,  $P_1^*$  и  $P_3^*$ ,  $P_2^*$  и  $E^{\square*}$ ,  $P_3^*$  и  $E^{\square*}$ , указывают на то, что эти точки соединены между собой моновариантными линиями, что соответствует схеме кристаллизации (рис. 8).



Р и с . 6. Первый вариант схемы кристаллизации системы Li,K,Ca,Ba//F



Р и с . 7. Первый вариант модели, описывающий области концентрации компонентов системы Li,K,Ca,Ba/F, в которых прогнозируются нонвариантные равновесия



Р и с . 8. Второй вариант схемы кристаллизации системы Li,K,Ca,Ba/F



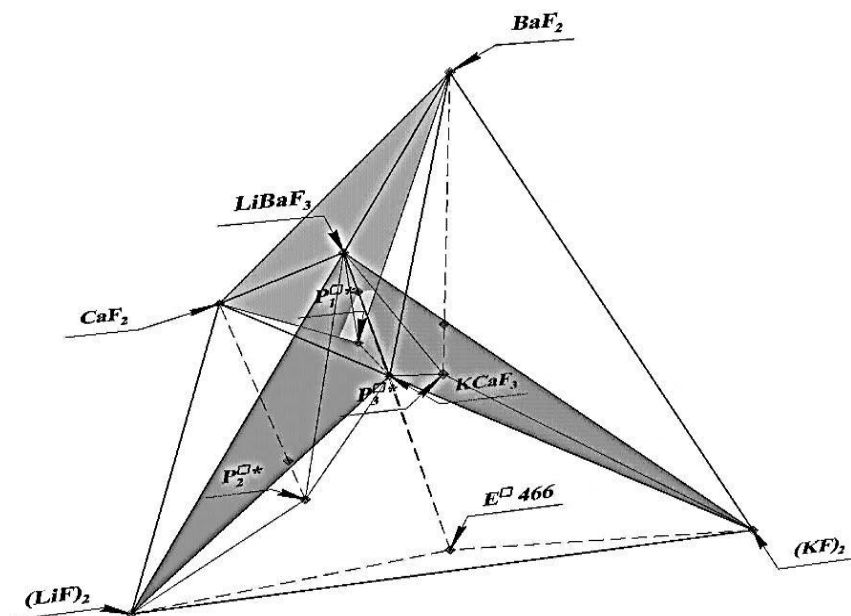


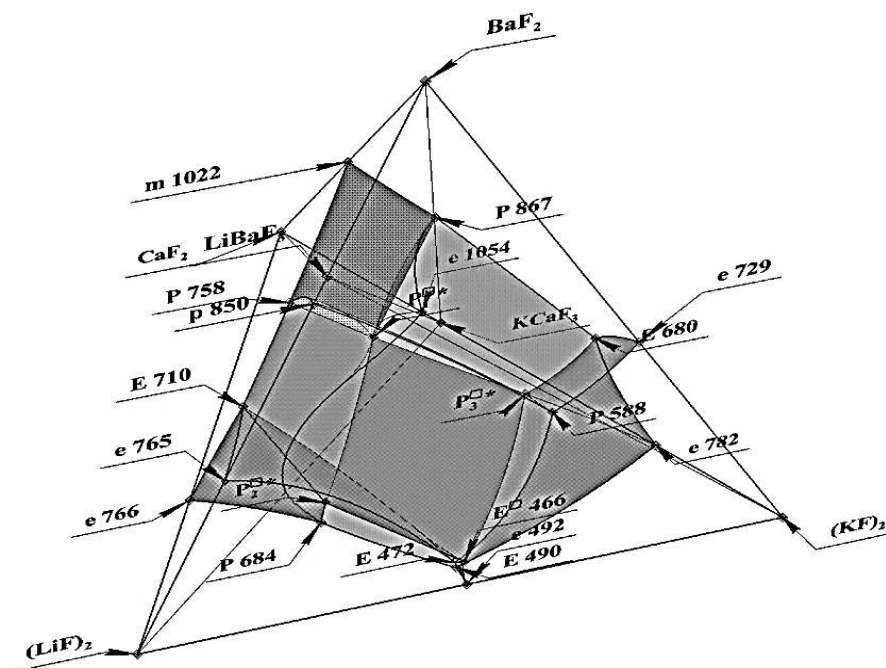
Рис. 9. Второй вариант модели, описывающий области концентрации компонентов системы Li,K,Ca,Ba//F, в которых прогнозируются нонвариантные равновесия

Таким образом, выявлено строение фазового комплекса четырехкомпонентной системы, с помощью сочетания двух методов: схемы кристаллизации и модели, описывающей области концентрации компонентов системы, в которых прогнозируются нонвариантные равновесия. Чтобы согласовать прогнозируемые равновесия в системе с данными на элементах ограничения, в работе предлагается воспользоваться 3D моделью фазового комплекса системы в виде концентрационного тетраэдра (рис.10). Моделирование фазового комплекса обширно представлено в работах [15,16].

Моделирование фазового комплекса систем, содержащих скрытые секущие, является трудоемкой задачей и требует поэтапной реализации. Необходимыми исходными данными для осуществления моделирования являются:

1. Информация о равновесиях в системах мерности  $(n-1)$  – элементах ограничения изучаемой МКС (рис. 1);
2. Информация о фазовом комплексе систем – внутренних стабильных секущих изучаемой МКС (рис. 2);
3. Сведения о совокупности кристаллизующихся (твердых) фаз системы – древо фаз системы (рис. 3-5);
4. Соблюдение теоретических закономерностей строения фазового комплекса МКС: правило фаз Гиббса [17]; правило о

соприкасающихся пространствах Ландау и Палатникова [18]; принципа непрерывности и соответствия Курнакова Н.С [19].



Р и с . 1 0 . 3D модель системы Li,K,Ca,Ba//F

В соответствии с проведенными исследованиями, на примере четырехкомпонентной системы Li,K,Ca,Ba//F со стабильным внутренним секущим  $\text{KCaF}_3 - \text{LiBaF}_3$ , в работе предлагается алгоритм моделирования схем кристаллизации фазовых равновесий для систем высокой мерности, заключающийся в качественном описании фазовых равновесий нон- и моновариантного типа.

### Алгоритм выявления фазовых реакций в МКС

1. Сбор информации о моно- и невариантных фазовых равновесиях в системах меньшей мерности – элементах ограничения изучаемой МКС, а также внутренних стабильных секущих данной системы (рис.1, 2).

2. Выявление древа фаз системы с целью получения информации о твердых фазах, которые участвуют в совокупности с жидкой фазой в фазовых реакциях невариантного типа в изучаемой МКС (рис. 3-5);

3. Составление невариантных фазовых реакций в изучаемой системе (табл. 2);

4. Составление схемы кристаллизации системы – схемы моновариантного и невариантного фазовых равновесий, соответствующих изучаемой МКС и ее элементам ограничения.

Построение схемы кристаллизации разбивается на следующие этапы:

а). Создают столбцы, характеризующие исследуемую систему, т.е. элементы меньшей мерности ( $n-1$ ) и секущие элементы. В середине схемы располагают столбец, отвечающий изучаемой системе (рис. 6, 8).

б). В столбцы наносятся невариантные фазовые реакции в соответствии с наименованием системы и температурой равновесия. Используются сведения о фазовых равновесиях и превращениях в системах ограничения и секущих элементах, а также в самой изучаемой системе (рис. 6, 8).

в). Соединяют линиями невариантные точки между собой в системах ограничения и самой изучаемой системе (меньшей мерности), если требуется (например, перитектику с перитектикой  $P_1 758 \rightarrow P_1^*$ ). Также соединяют линиями невариантные точки, принадлежащие ограничивающим системам и секущим системам, с невариантными точками изучаемой системы.

При этом руководствуются следующими правилами:

1. Линии, соединяющие невариантные точки, описываются моновариантными фазовыми реакциями. В соответствии с правилом фаз Гиббса число равновесных сосуществующих фаз равно  $\Phi = K - C + 1$ , тогда для моновариантной линии четырехкомпонентной системы  $\Phi = 4 - 1 + 1 = 4$ . Например, моновариантная линия  $P_3^* \rightarrow E^{\square*} 466$  в четырехкомпонентной системе Li,K,Ca,Ba/F описывается фазовой реакцией



2. Согласно правилу о соприкасающихся пространствах Ландау и Палатникова, фазовая реакция для моновариантной линии, расположенной внутри системы, отличается на одну фазу от фазовых реакций невариантных точек, которые соединены этой линией. Фазовая реакция этого равновесия состоит из фаз, которые имеются в фазовых реакциях обеих невариантных точек.

3. Также на основе этого правила фазовая реакция для моновариантной линии, выходящей из невариантной точки, принадлежащей системе мерности  $n-1$ , совпадает с фазовой реакцией самой точки. При этом все фазы, входящие в состав этой фазовой реакции, имеются и в фазовой реакции для невариантной точки, в которую входит данная моновариантная линия. Например, для моновариантной линии  $E^{\Delta} 710 \rightarrow P_2^*$  фазовая реакция выглядит следующим образом:



4. Количество моновариантных линий, входящих и исходящих из четырехкомпонентных невариантных точек, равно компонентности системы, то есть четырем.

Моно- и невариантные фазовые реакции соответствующие четырехкомпонентной системе  $Li, Na, K, Ca // F$ , выведенные в соответствии с предложенным алгоритмом приведены в таблице 2.

Т а б л и ц а 2

Моновариантные и невариантные равновесия, протекающие в системе  $Li, K, Ca, Ba // F$ , и соответствующие им геометрические элементы фазовой диаграммы

Геометрический элемент	Тип геометрического элемента и фазового равновесия	Фазовая реакция
$P_1^{■*}$	точка, невариантное равновесие	$ж + CaF_2 + BaF_2 \rightleftharpoons LiBaF_3 + KCaF_3$
$P_2^{■*}$	точка, невариантное равновесие	$ж + CaF_2 \rightleftharpoons LiF + LiBaF_3 + KCaF_3$
$P_3^{■*}$	точка, невариантное равновесие	$ж + BaF_2 \rightleftharpoons KF + LiBaF_3 + KCaF_3$
$E^{\square} 465$	точка, невариантное равновесие	$ж \rightleftharpoons LiF + KF + LiBaF_3 + KCaF_3$
$P^{\blacktriangle} 758 - P_1^{■*}$	линия, моновариантное равновесие	$ж + BaF_2 \rightleftharpoons LiBaF_3 + CaF_2$
$P^{\blacktriangle} 867 - P_1^{■*}$	линия, моновариантное равновесие	$ж + CaF_2 \rightleftharpoons KCaF_3 + BaF_2$
$E^{\blacktriangle} 710 - P_2^{■*}$	линия, моновариантное равновесие	$ж \rightleftharpoons LiF + CaF_2 + LiBaF_3$
$P^{\blacktriangle} 684 - P_2^{■*}$	линия, моновариантное равновесие	$ж + CaF_2 \rightleftharpoons LiF + KCaF_3$
$E^{\blacktriangle} 490 - E^{\square} 465$	линия, моновариантное равновесие	$ж \rightleftharpoons LiF + KF + KCaF_3$
$P^{\blacktriangle} 867 - P_1^{■}$	линия, моновариантное равновесие	$ж + CaF_2 \rightleftharpoons BaF_2 + KCaF_3$
$E^{\blacktriangle} 680 - P_3^{■}$	линия, моновариантное равновесие	$ж \rightleftharpoons KF + BaF_2 + KCaF_3$
$P^{\blacktriangle} 588 - P_3^{■}$	линия, моновариантное равновесие	$ж + BaF_2 \rightleftharpoons LiBaF_3 + KF$
$E^{\blacktriangle} 472 - E^{\square} 465$	линия, моновариантное равновесие	$ж \rightleftharpoons LiF + KF + LiBaF_3$
$P_1^{■*} - P_2^{■}$	линия, моновариантное равновесие	$ж + CaF_2 \rightleftharpoons LiBaF_3 + KCaF_3$
$P_1^{■*} - P_3^{■}$	линия, моновариантное равновесие	$ж + BaF_2 \rightleftharpoons LiBaF_3 + KCaF_3$
$P_2^{■*} - E^{\square} 465$	линия, моновариантное равновесие	$ж \rightleftharpoons LiF + LiBaF_3 + KCaF_3$
$P_3^{■*} - E^{\square} 465$	линия, моновариантное равновесие	$ж \rightleftharpoons KF + LiBaF_3 + KCaF_3$

### Заключение

Важным этапом исследования многокомпонентной системы с соединениями является определение принадлежности невариантного состава к соответствующему симплексу, т.е. формирование древа кристаллизаций. Наличие такой информации предотвращает проведение эксперимента в областях составов системы, где нет эвтектик и перитектик. Древа кристаллизаций выявляют методом, предложенным в [20]. Это связано с исследованием ДТА единичных равномассовых составов в каждом симплексе многокомпонентной системы с одновременной регистрацией исчезновения жидкой фазы. Исчезновение жидкой фазы определяют по электропроводности расплава, но солевые расплавы могут быть проводниками и после кристаллизации.

Преимуществом данного метода является определение температуры плавления невариантного состава, недостатком – сложность интерпретации экспериментальных данных расплавов проводников.

Предложенный нами алгоритм позволяет на основе анализа исследованных систем низшей мерности, с применением теоретических закономерностей строения фазового комплекса многокомпонентных систем, выявлять моно- и невариантные фазовые реакции и прогнозировать принадлежность невариантного состава к соответствующему симплексу.

#### Список литературы

1. Трунин А.С., Лукиных В.А., Климова М.В., Чуваков А.В., Котляров Н.В // Известия ВУЗов. «Химия и химическая технология», Иваново 2005, т. 48, Выпуск 10. С.103–106.
2. Трунин А.С., Климова М.В. Моделирование и идентификация древ фаз четырехкомпонентных взаимных солевых систем с различными типами химического взаимодействия. Тр. Самарской школы по физико-химическому анализу многокомпонентных систем. Сам. ГТУ. Ч.10. 2005. 122 с.
3. Вердиев Н.Н. // Изв. ВУЗов. «Северо-Кавказский регион». Естественные науки. 2006. №5. С. 36 – 42.
4. 4. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Неорганическая химия в реакциях. Справочник под ред. Р.А. Лидина. Изд.2-е, пер. и доп. М.: Дрофа. 2007. 636 с.
5. Трунин А.С. Комплексная методология исследования многокомпонентных систем. Самара: Самар. гос. тех. ун-т, СамВен.1997. 308 с.
6. Вердиева З.Н., Вердиев Н.Н. // Материалы IX Школы молодых ученых им. Э.Э. Шпильрайна. Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов. Махачкала. В.7. 2018. С. 374 – 377.
7. Вердиева З.Н., Вердиев Н.Н. // Материалы Международной научно-практической конференции «Химия, химические технологии и экология: наука, производство, образование» Махачкала. ДГУ. 2018. С. 9–10.
8. Егунов В.П., Гаркушин И.К., Флоров Е.И., Мощенский Ю.В. Термический анализ и калориметрия: учебное пособие для вузов. Самара: СамГТУ. 2013. 460 с.
9. NETZSCH Proteus Thermal Analysis v.4.8.1. NETZSCH-Gerätebau – Bayern, Germany. 2005.
10. Вердиева З.Н., Арбуханова П.А., Магомедбеков У.Г. // Мат. Межд. науч-практ. конф. «Химия, химическая технология и

- экология: наука, производство, образование». Махачкала. ДГУ. 2018. С.53.
11. Заявка на патент РФ С09 К 5/06. Теплоаккумулирующий состав / З.Н. Вердиева, А.Б. Алхасов, Н.Н. Вердиев, П.А. Мусаева, Э.Г. Искендеров, М.Ш. Зейналов, (Россия), №2019100176; Заявлено 09.01.2019.
  12. Краева А.Г., Давыдова Д.С., Первикова В.Н. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 202. №4. С. 850–853.
  13. Посыпайко В.И., Алексеева Е.А. Диаграммы плавкости солевых систем. Многокомпонентные системы. М.: Химия. 1977. 392 с.
  14. Бурмистрова Н.П., Прибылов К.П., Савельев В.П. Комплексный термический анализ. Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1981. 110 с.
  15. Kang J., Liu B. // Journal of Alloys and Compounds, V.673, 15 July 2016, P. 309.
  16. Liang Y., Kato H., Taya M. // Mechanics of Materials, V. 38, Issues 5–6, May–June 2006, P. 564–570.
  17. Гиббс Дж. В. Термодинамические работы / Пер. с англ. под ред. проф. В. К. Семенченко. – М.-Л.: Гостехтеориздат, 1950. 492 с.
  18. Палатник Л.С., Ландау А.И. Фазовые равновесия в многокомпонентных системах. Монография. Харьков: Изд-во Харьк. ун-та, 1961. 406 с.
  19. Курнаков Н.С. Избранные труды. Т.1. М.: АН СССР, 1960. 595 с.
  20. Трунин А.С. Комплексная методология исследования многокомпонентных систем. Самара: СамГТУ. 1997. 308 с

## MODELING PHASE REACTIONS IN MULTICOMPONENT SYSTEMS

Z.N. Berdieva<sup>1</sup>, A.V. Burchakov<sup>2</sup>, N.N. Verdiyev<sup>1</sup>, A.B. Alkhasov<sup>1</sup>,  
U.G. Magomedbekov<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Branch of the Joint Institute of High Temperatures RAS, Makhachkala,

<sup>2</sup>Samara State Technical University, Samara,

<sup>3</sup>Dagestan State University, Makhachkala

Using the methods of physicochemical analysis: x-ray diffraction (XRD), differential thermal (DTA), differential scanning calorimetry (DSC) is defined crystallizing phases in the system  $\text{KCaF}_3\text{--LiBaF}_3$ , specified melting point and the enthalpy of melting of the eutectic ternary systems of which are elements terminated Quaternary system  $\text{Li,K,Ca,Ba//F}$ . Identified mono - and nonvariant phase of the reaction corresponding to that terminated and the system  $\text{Li,K,Ca,Ba//F}$ . It is established that three peritectics, one eutectic, are realized in it, the belonging of each nonvariant point to the corresponding simplex is defined. On the basis of the conducted researches the algorithm of

modeling of crystallization schemes of mono - and non-invariant phase reactions in multicomponent systems and determination of belonging of non-invariant points to the corresponding phase cells is offered.

**Keywords:** *phase tree, mono- and nonvariant phase reactions, eutectic, peritectic, compounds of congruent and incongruent melting, phase cell, simplex.*

*Об авторах:*

ВЕРДИЕВА Заира Надинбеговна – научный сотрудник лаборатории «Аккумуляция низкопотенциального тепла и солнечной энергии», Филиала объединенного института высоких температур РАН, e-mail: [verdieva.z@mail.ru](mailto:verdieva.z@mail.ru)

БУРЧАКОВ Александр Владимирович – кандидат химических наук, доцент кафедры общей и неорганической химии, Самарский государственный технический университет, e-mail: [turnik27@yandex.ru](mailto:turnik27@yandex.ru)

ВЕРДИЕВ Надинбег Надинбегович – кандидат химических наук, главный научный сотрудник, зав. лаб. «Аккумуляция низкопотенциального тепла и солнечной энергии», Филиала объединенного института высоких температур РАН, e-mail: [verdiev55@mail.ru](mailto:verdiev55@mail.ru)

АЛХАСОВ Алибек Басирович – доктор технических наук, профессор, директор Филиала объединенного института высоких температур РАН, e-mail: [alibek\\_alhasov@mail.ru](mailto:alibek_alhasov@mail.ru)

МАГОМЕДБЕКОВ Ухумаали Гаджиевич – доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой неорганической химии, Дагестанский государственный университет, e-mail: [ukhgmag@mail.ru](mailto:ukhgmag@mail.ru)

Поступила в редакцию 16 февраля 2019 г.