

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.123.3+546.34+546.35+546.36

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМЫ
 ФТОРАЛЮМИНАТОВ РЕДКИХ ЩЕЛОЧНЫХ
 МЕТАЛЛОВ

IV. ДИАГРАММЫ ПЛАВКОСТИ РЯДА РАЗРЕЗОВ
 ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ Li_3AlF_6 — Rb_3AlF_6 — Cs_3AlF_6

Г. Г. БАБАЯН и К. А. ТЕР-АРАКЕЛЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 26 IV 1971

Построены диаграммы плавкости 10 разрезов: семи с постоянным весовым отношением рубидиевого гексафторалюмината к цезиевому 9:1, 6:4, 1:1, 4:6, 3:7, 2:8, 1:9 и трех изоконцентратов 80, 50 и 20 мол. % Li_3AlF_6 .

Рис. 6.

Составы тройных сплавов были взяты на разрезах, исходящих из угла литиевого гексафторалюмината с постоянным весовым отношением рубидиевого гексафторалюмината к цезиевому 9:1, 1:1, 4:6, 3:7, 2:8, 1:9 и на изоконцентратах 80, 50 и 20 мол. % Li_3AlF_6 . Сплавы этих разрезов изучались методом термического анализа, путем записи на пирометре кривых охлаждения. Изучалась также микроструктура сплавов. На основании полученных данных построены диаграммы плавкости указанных разрезов.

Разрез с постоянным весовым отношением рубидиевого гексафторалюмината к цезиевому 9:1 (рис. 1). Линия ликвидуса состоит из четырех кривых: первичной кристаллизации высокотемпературной модификации гексафторалюмината линия $\beta\text{-Li}_3\text{AlF}_6$, его низкотемпературной модификации $\alpha\text{-Li}_3\text{AlF}_6$, соединения $\text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Rb}_3\text{AlF}_6$ и твердого раствора α . Первые две кривые пересекаются при температуре 622° в точке, находящейся на линии моновариантного равновесия, соответствующего полиморфному превращению гексафторалюмината лития; вторая и третья — при 597° в точке на линии моновариантного равновесия, соответствующего совместной кристаллизации $\alpha\text{-Li}_3\text{AlF}_6$ и $\text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Rb}_3\text{AlF}_6$; третья и четвертая — при 700° в точке на линии, вдоль которой происходит перитектический процесс перехода α твердого раствора в химическое соединение $\text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Rb}_3\text{AlF}_6$ в соответствии с уравнением $\text{ж}_1 + \alpha = \text{ж}_2 + \text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Rb}_3\text{AlF}_6$.

Разрез с постоянным весовым отношением рубидиевого гексафторалюмината к цезиевому 6:4. Линия ликвидуса состоит из четырех кривых первичного выделения следующих фаз; β - Li_3AlF_6 , α - Li_3AlF_6 , соединения $\text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Rb}_3\text{AlF}_6$ и α твердого раствора. Первая и вторая кривые пересекаются при 622° ; вторая и третья — при 585° , а третья и четвертая — при 665° . В основном настоящий разрез аналогичен предыдущему.

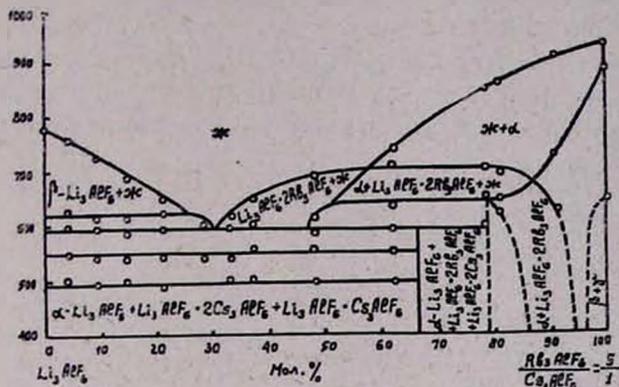


Рис. 1. Диаграмма плавкости разреза с постоянным весовым отношением рубидиевого гексафторалюмината к цезиевому 9:1.

Разрез с постоянным весовым отношением рубидиевого гексафторалюмината к цезиевому 1:1 (рис. 2). Линия ликвидуса состоит из пяти кривых первичной кристаллизации следующих фаз: β - Li_3AlF_6 , α - Li_3AlF_6 , соединений $\text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Cs}_3\text{AlF}_6$, $\text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Rb}_3\text{AlF}_6$ и твердого раствора α . Первые две кривые пересекаются при 622° в точке, находящейся на линии моновариантного равновесия, соответствующего полиморфному переходу: $\text{ж} + \beta\text{-Li}_3\text{AlF}_6 \rightleftharpoons \text{ж} + \alpha\text{-Li}_3\text{AlF}_6$; вторая и третья при 555° в точке на линии моновариантного равновесия, соответствующего совместной кристаллизации α - Li_3AlF_6 и $\text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Cs}_3\text{AlF}_6$; третья и четвертая — при 602° в точке на линии совместной кристаллизации $\text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Rb}_3\text{AlF}_6$ и $\text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Cs}_3\text{AlF}_6$; четвертая и пятая — при 655° в точке на линии, вдоль которой происходит перитектический процесс перехода твердого раствора α в соединение $\text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Rb}_3\text{AlF}_6$.

Разрез с постоянным весовым отношением рубидиевого гексафторалюмината к цезиевому 4:6. Линия ликвидуса состоит из пяти кривых первичной кристаллизации следующих фаз β - Li_3AlF_6 , α - Li_3AlF_6 , соединений $\text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Cs}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Rb}_3\text{AlF}_6$ и твердого раствора α . Первая и вторая кривые пересекаются при 622° ; вторая и третья — при 542° в точке, находящейся на линии моновариантного равновесия, соответствующего совместной кристаллизации α - Li_3AlF_6 и $\text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Cs}_3\text{AlF}_6$; третья и четвертая — при 620° в точке на линии, вдоль которой происходит совместная кристаллизация $\text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Rb}_3\text{AlF}_6$ с $\text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Cs}_3\text{AlF}_6$;

четвертая и пятая—при 642° в точке на линии, вдоль которой происходит перитектический процесс перехода твердого раствора α в соединение $\text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Rb}_3\text{AlF}_6$.

Разрез с постоянным весовым отношением рубидиевого гексафторалюмината к цезиевому 3:7. Линия ликвидуса состоит из четырех кривых первичной кристаллизации следующих фаз: $\beta\text{-Li}_3\text{AlF}_6$, $\alpha\text{-Li}_3\text{AlF}_6$, соединения $\text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Cs}_3\text{AlF}_6$ и твердого раствора α . Первые две кривые пересекаются при 622° ; вторая и третья — при 540° в точке на линии многовариантного равновесия, соответствующего совместной кристаллизации $\alpha\text{-Li}_3\text{AlF}_6$ и $\text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Cs}_3\text{AlF}_6$; третья и четвертая — при 640° в точке на линии, вдоль которой происходит перитектический процесс перехода твердого раствора α в химическое соединение $\beta\text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Cs}_3\text{AlF}_6$.

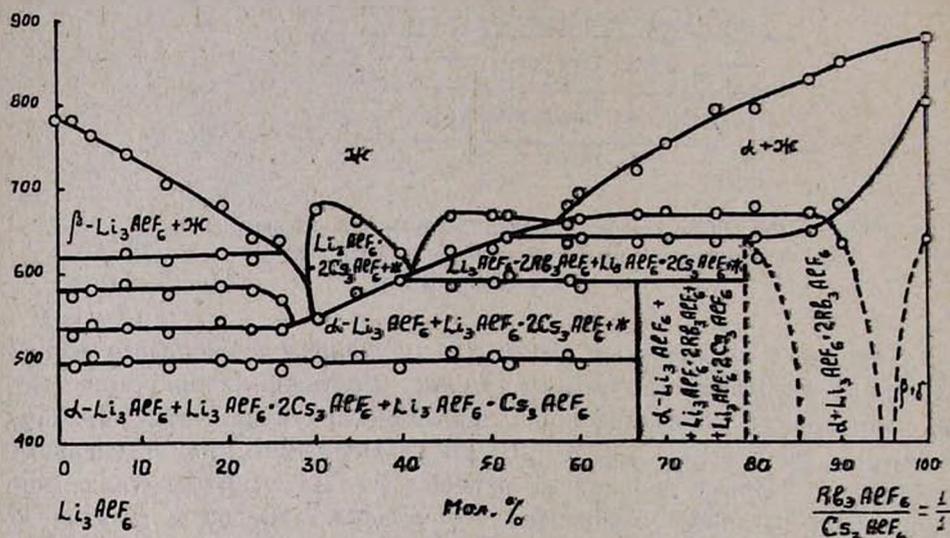


Рис. 2. Диаграмма плавкости разреза с постоянным весовым отношением рубидиевого гексафторалюмината к цезиевому 1:1.

Разрез с постоянным весовым отношением рубидиевого гексафторалюмината к цезиевому 2:8 (рис. 3). Линия ликвидуса состоит из четырех кривых первичной кристаллизации следующих фаз: $\beta\text{-Li}_3\text{AlF}_6$, $\alpha\text{-Li}_3\text{AlF}_6$, соединения $\text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Cs}_3\text{AlF}_6$ и твердого раствора α . Первые две кривые пересекаются при 622° ; вторая и третья — при 538° в точке, находящейся на линии многовариантного равновесия, соответствующего совместной кристаллизации $\alpha\text{-Li}_3\text{AlF}_6$ и $\text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Cs}_3\text{AlF}_6$; третья и четвертая — при 650° в точке на линии, вдоль которой происходит перитектический процесс перехода твердого раствора α в соединение $\text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Cs}_3\text{AlF}_6$.

Разрез с постоянным весовым отношением рубидиевого гексафторалюмината к цезиевому 1:9 (рис. 4). Линия ликвидуса состоит из пяти кривых первичной кристаллизации следующих фаз: $\beta\text{-Li}_3\text{AlF}_6$,

α - Li_2AlF_6 , твердого раствора δ , соединения $\text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Cs}_3\text{AlF}_6$ и твердого раствора α . Первые две кривые пересекаются при 622° ; вторая и третья — при 553° в точке на линии многовариантного равновесия, соответствующего совместной кристаллизации α - Li_2AlF_6 и твердого раствора δ ; третья и четвертая — при 655° в точке на линии моновариантного равновесия, соответствующего совместной кристаллизации твердого раствора δ и соединения $\text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Cs}_3\text{AlF}_6$; четвертая и пятая — при 662° в точке на линии, вдоль которой происходит перитектический процесс перехода твердого раствора α в соединение $\text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Cs}_3\text{AlF}_6$.

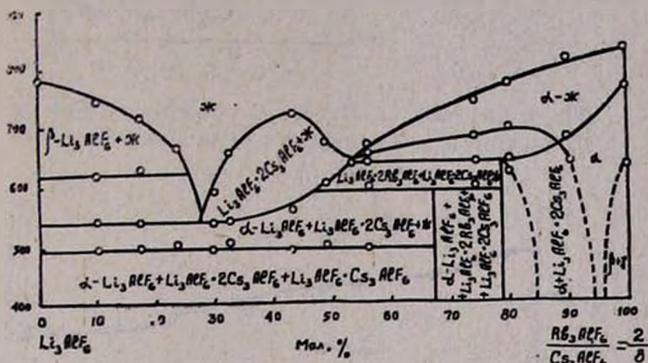


Рис. 3. Диаграмма плавкости разреза с постоянным весовым отношением рубидиевого гексафторалюмината к цезиевому 2:8.

Изоконцентра 80 мол. % Li_2AlF_6 (рис. 5). Линия ликвидуса состоит из одной кривой, соответствующей первичному выделению фазы β - Li_2AlF_6 .

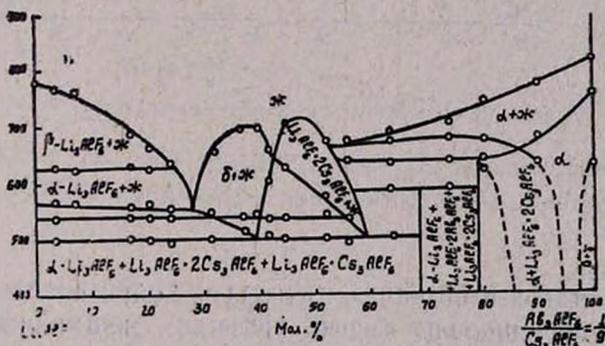


Рис. 4. Диаграмма плавкости разреза с постоянным весовым отношением рубидиевого гексафторалюмината к цезиевому 1:9.

Изоконцентра 50 мол. % Li_2AlF_6 (рис. 5). Линия ликвидуса состоит из трех кривых первичной кристаллизации следующих фаз: соединений $\text{Li}_2\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Rb}_3\text{AlF}_6$ и $\text{Li}_2\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Cs}_3\text{AlF}_6$ и твердого раствора δ . Пересечение первых двух кривых при 612° происходит в точке, на-

ходящейся на линии совместной кристаллизации $\text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Rb}_3\text{AlF}_6$ с $\text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Cs}_3\text{AlF}_6$; вторая и третья кривые пересекаются при 615° в точке на линии моновариантного равновесия, соответствующего совместной кристаллизации соединения $\text{Li}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{Cs}_3\text{AlF}_6$ и твердого раствора δ .

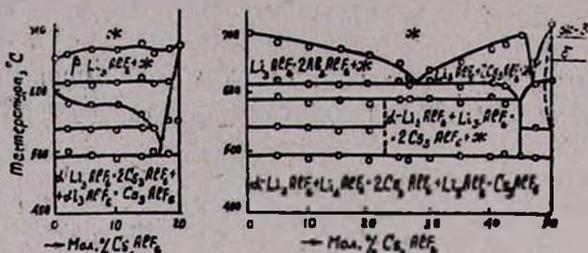


Рис. 5. Диаграмма плавкости изоконцентрады 80 мол. % Li_3AlF_6 и диаграмма плавкости изоконцентрады 50 мол. % Li_3AlF_6 .

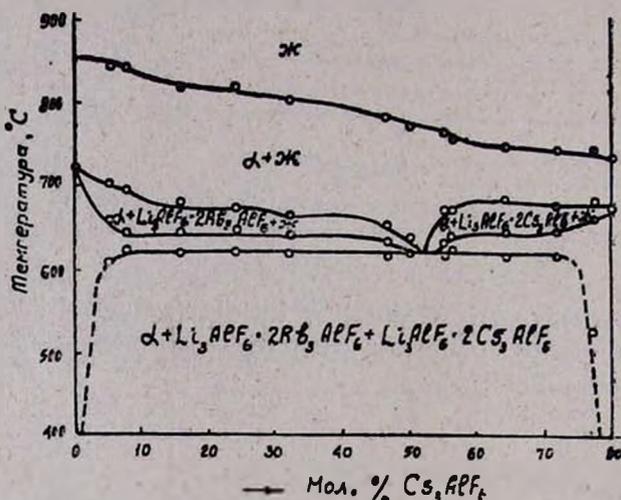


Рис. 6. Диаграмма плавкости изоконцентрады 20 мол. % Li_3AlF_6 .

Изоконцентрада 20 мол. % Li_3AlF_6 (рис. 6). Линия ликвидуса состоит из одной, соответствующей первичному выделению твердого раствора α .

ՀԱԶՎԱԳՅՈՒՏ ԱՎԱՎԱԿԱՆ ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ՅՏՈՐԱՎՅՈՒՄԻՆԱՏՆԵՐ ՊԱՐՈՒՆԱԿՈՂ ՄԻՍՏԵՄԻ ՖԻԶԻԿԱ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

IV. Li_3AlF_6 — Rb_3AlF_6 — Cs_3AlF_6 ԵՌԱԿԻ ՄԻՍՏԵՄԻ ՄԻ ՇԱՐՔ ԿՅՐՎԱՍՔՆԵՐԻ ՀԱՎԱՆ ԴԻԱԳՐԱՄԵՆԵՐ

Հ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ Ե Կ. Ա. ՏԵՐ-ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ

Ա մ փ ո փ ո մ

Բյուրեղաօպտիկական և թեմոդրաֆիկ հետազոտությունների հիման վրա կառուցված են Li_3AlF_6 — Rb_3AlF_6 — Cs_3AlF_6 հոսակի սիստեմի 10 կարվածքների

հալման դիագրամները. դրանցից առաջին յոթում ուրիդիումի և ցեզիումի և քաաֆտորալլումինատների կշռային հարաբերությունը հաստատուն է՝ 9:1, 6:4, 1:1, 4:6, 3:7, 2:8, 1:9, իսկ մյուս երեքում համապատասխանում 80, 50, 20 մոլ. % Li_3AlF_6 հաստատուն պարունակությունը:

Առաջին երկու կտրվածքների լիկվիդուսի գծերը կազմված են 4, երրորդ և չորրորդինը՝ 5, հինգերորդ և վեցերորդինը՝ 4, յոթերորդինը՝ 5, ութերորդինը՝ 1, իններորդինը՝ 3 և տասներորդինը՝ 1՝ Li_3AlF_6 — Rb_3AlF_6 — Cs_3AlF_6 սխեմամբ պինդ ֆազաների նախնական բյուրեղացման կորերից: