

Р. Х. АДАМЯН, М. Г. АРУТЮНЯН, С. К. ГРИГОРЯН, Г. Г. БАБАЯН<sup>1</sup>,  
С. З. САГЯН<sup>2</sup>

### ДИАГРАММА ПЛАВКОСТИ СИСТЕМЫ $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{KCaF}_3$

Методами термографического, рентгенофазового, кристаллооптического анализов и измерением удельной электропроводности расплавов нами впервые была исследована бинарная система  $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{KCaF}_3$ , являющаяся частью трехкомпонентной системы  $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{KMgF}_3$  к  $\text{KCaF}_3$ . Показано, что в данной системе образуются два конгруэнтно плавящихся соединения состава  $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{KCaF}_3$  и  $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 2\text{KCaF}_3$ .

Целью данной работы является систематическое исследование системы  $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{KCaF}_3$  методами физико-химического анализа с построением диаграммы плавкости.

Нами сперва были синтезированы исходные компоненты.

Для синтеза двойных фторидов, служащих исходными компонентами исследуемых нами систем ( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  и  $\text{KCaF}_3$ ) были использованы фториды щелочных, щелочноземельных металлов и фторид алюминия марки "хч". Ввиду чрезвычайной гигроскопичности простых фторидов, а также синтезированных двойных фторидов, все операции с ними осуществлялись в сухой изолированной камере.

Синтез  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  и  $\text{KCaF}_3$  осуществлялся плавлением фторидов в платиновых тиглях при температурах на 20-30°C превышающих температуры плавления этих соединений. (1,2).

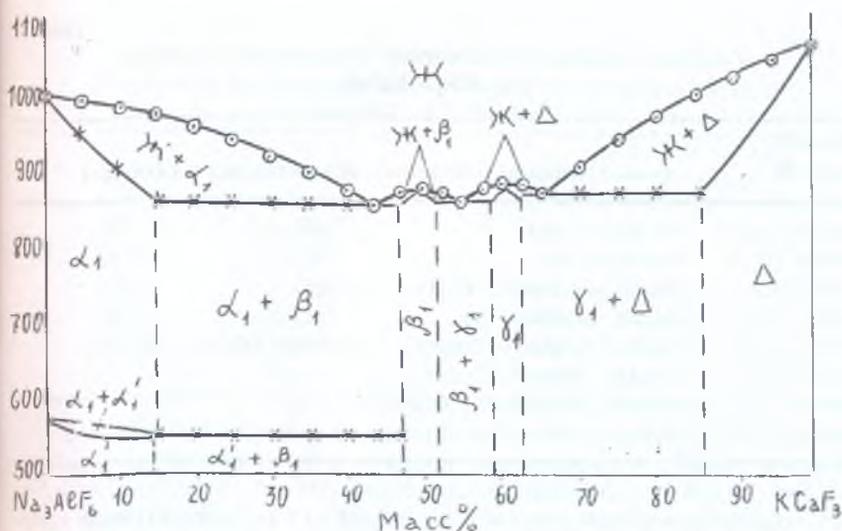
Индивидуальность синтезированных соединений было доказано методами физико-химического анализа.

Бинарная система  $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{KCaF}_3$  была изучена нами впервые.

Диаграмма плавкости двойной системы  $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{KCaF}_3$  была построена на основе исследования 30 образцов содержащих от 100 %  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  до 100 %  $\text{KCaF}_3$ . В некоторых случаях запись повторяли для подтверждения воспроизводимости полученных данных. На основании термограмм были определены температуры фазовых превращений в системе  $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{KCaF}_3$ . Для подтверждения данных термического анализа были проведены рентгенофазовые и кристаллооптические исследования твердых фаз. Для этой цели образцы приготовились методом твердофазного синтеза. Хорошо растертые в агатовой ступке образцы находящиеся в боксе выси-

<sup>1</sup> ЕГУ

<sup>2</sup> АрГУ



пались в платиновые тигли и выдерживались в сосудах из оптического кварца при 650°C, в вакууме  $10^{-3}$  мм. рт. ст. в течение 10-15 часов, затем закаливались в четыреххлористом углероде. На основании этих анализов была построена диаграмма плавкости бинарной системы  $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{KCaF}_3$  (рис.1).

Данные ликвидуса были подтверждены измерением удельной электропроводности расплавов.

Температуры и составы, отвечающие неинвариантным точкам, приведены в табл. 1, а в табл. 2 приведены условные обозначения и составы фаз по данным рентгенофазового и кристаллооптического анализов.

Табл. 1

Неинвариантные равновесия в системе  
 $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{KCaF}_3$

$\text{Na}_3\text{AlF}_6$ мол%	t°С	Тип превращения	Фазовые превращения
100	1000	конгруэнтное плавление	$\text{ж} \rightleftharpoons \alpha_1 - \text{Na}_3\text{AlF}_6$
	563	полиморфный переход	$\alpha_1 - \text{Na}_3\text{AlF}_6 \rightleftharpoons \alpha_1' - \text{Na}_3\text{AlF}_6$
56,5	850	эвтектика	$\text{ж} \rightleftharpoons \alpha_1 - \text{Na}_3\text{AlF}_6(\text{т.р.}) + \text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{KCaF}_3(\text{т.р.})$
	660	полиморфный переход	$\alpha_1 - \text{Na}_3\text{AlF}_6(\text{т.р.}) \rightleftharpoons \alpha_1' - \text{Na}_3\text{AlF}_6(\text{т.р.})$
50	870	конгруэнтное плавление	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{KCaF}_3$
45	860	эвтектика	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{KCaF}_3(\text{т.р.}) + 2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 3\text{KCaF}_3(\text{т.р.})$
40	880	конгруэнтное плавление	$\text{ж} \rightleftharpoons 2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 3\text{KCaF}_3$
35	870	эвтектика	$\text{ж} \rightleftharpoons 2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 3\text{KCaF}_3(\text{т.р.}) + 3\text{KCaF}_3(\text{т.р.})$
0	1068	конгруэнтное плавление	$\text{ж} \rightleftharpoons \text{KCaF}_3$

Состав и условные обозначения твердых фаз в системе  
 $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{KCaF}_3$

$\text{Na}_3\text{AlF}_6$ мол %	фазы (условные обозначения приведены в скобках)
100-85	$\text{Na}_3\text{AlF}_6(\text{т.р.}) - (\alpha_1)$
100-85	$\text{Na}_3\text{AlF}_6(\text{т.р.}) - \alpha_1$
85-53	$\text{Na}_3\text{AlF}_6(\text{т.р.}) + \text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{KCaF}_3(\text{т.р.}) - (\alpha_1 + \beta_1)$
53-47	$\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{KCaF}_3(\text{т.р.}) - (\beta_1)$
47-42	$\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{KCaF}_3(\text{т.р.}) + 2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{KCaF}_3 \cdot \text{KCaF}_3(\text{т.р.}) - (\beta_1 + \gamma_1)$
42-38	$2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 3\text{Na}_3\text{AlF}_6(\text{т.р.}) - (\gamma_1)$
38-14	$2\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot 3\text{Na}_3\text{AlF}_6(\text{т.р.}) + \text{KCaF}_3(\text{т.р.}) - (\gamma_1 + \Delta)$
14-0	$\text{KCaF}_3(\text{т.р.}) - (\Delta)$

На диаграмме плавкости системы  $\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{KCaF}_3$  видны II поле кристаллизации твердых растворов, которые образованы на основе исходных компонентов и вновь образовавшихся соединений.

Методом рентгенофазового анализа исследованы исходные компоненты, а также образцы этой системы содержащие  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  и  $\text{KCaF}_3$  в отношении 1:1, и 2:3, то есть образцы вновь образовавшихся соединений.

Указанные конгруэнтно плавящиеся соединения кристаллизуются в кубической сингонии с параметром элементарной ячейки  $8,085 \pm 0,004 \text{ \AA}$  и  $8,109 \pm 0,008 \text{ \AA}$  соответственно (табл. 3,4).

Табл.3

Результаты индцирования линий рентгенограммы образца 1:1

l	dэ, $\text{ \AA}^0$	hkl	$d_{\text{Выс}}$ $\text{ \AA}^0$
20	4,6818	111	4,67
5	4,1006	200	4,05
100	2,8648	220	2,862
70	2,3388	222	2,337
80	2,0205	400	2,024
5	1,8582	331	1,857
20	1,6528	422	1,6524
5	1,5581	333	1,5579
5	1,4300	440	1,4310
10	1,2798	620	1,2799

Результаты индирования линий рентгенограммы образца  $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \cdot \text{KCaF}_3=2:3$

l	$d_{\text{э}} \cdot \text{А}^\circ$	hkl	$d_{\text{выс}} \cdot \text{А}^\circ$
10	4,6942	111	4,68
100	3,0782	126	3,075
20	2,2396	222	2,341
40	2,0280	400	2,027
10	1,6554	422	1,655
5	1,4334	440	1,4335

Линии рентгенограммы используемые нами в системе  $\text{KCaF}_3$  индицируются в орторомбической сингонии с параметром  $a=6,209 \text{ А}^\circ$ ,  $b= 8,757 \text{ А}^\circ$ ,  $c=6,164 \text{ А}^\circ$ , (3) а  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  моноклинной сингонии  $a=7,769 \text{ А}^\circ$ ,  $b=5,593 \text{ А}^\circ$ ,  $c=5,404 \text{ А}^\circ$  (4).

Кафедра неорганической химии

ЛИТЕРАТУРА

1. Дергунов Е. П. ДАН СССР 60, 7, 1185, 1948.
2. Краузе И. Э. ДАН ССР, 31, 91, 1942.
3. ASTM-Card-21-1341
4. ASTM-Card-3-0627

Ռ. Խ. ԱԴԱՄՅԱՆ, Մ. Գ. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ, Ս. Կ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ,  
Գ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ, Ս. Զ. ՍԱԴՅԱՆ

$\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-KCaF}_3$  ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ՀԱՆՈՒԹՅԱՅԻՆ ԴԻԱԳՐԱՄԱՆ

Ամփոփում

Թերմոգրաֆիական, ռենտգենոֆազ, բյուրեղաօպտիկ և հալոյրենրի տեսակարար էլեկտրահաղորդականության որոշման եղանակներով ուսումնասիրվել է  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-KCaF}_3$  երկկոմպոնենտ համակարգի հալույթային դիագրաման: Ցույց է տրված, որ նշված համակարգում առաջանում են կոնգրուենտ հալվող երկու նոր միացություններ  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-KCaF}_3$  և  $2\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-3KCaF}_3$ : Առաջացած միացությունները բյուրեղանում են խորանարդային սինգոնիայով:

R. KH. ADAMYAN, M. G. HAROUTUNYAN, S. K. GRIGORIAN,  
H. G. BABAYAN, S. Z. SAGYAN

MELTING DIAGRAM OF  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-KCaF}_3$  SYSTEM

Summary

At the first time  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-KCaF}_3$  binary system has been studied which is a part of  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-KMgF}_3\text{-KCaF}_3$  ternary system, using methods of thermogravimetric, roentgeno-phase, and crystal-optic analysis and measuring specific electroconductivity of melts.

It has been shown that two  $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-KCaF}_3$   $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-3KCaF}_3$  congruent melting compounds are forming in this system.