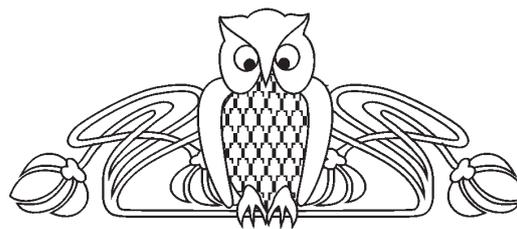




УД 541.1+544.012+544.013

## Расчет плотности для расплавов смесей LiF + NaF

И. К. Гаркушин, О. В. Лаврентьева,  
А. С. Никитина, Я. А. Андреева



Гаркушин Иван Кириллович, доктор химических наук, заведующий кафедрой общей и неорганической химии, Самарский государственный технический университет, gik49@yandex.ru

Лаврентьева Ольга Владимировна, кандидат химических наук, доцент кафедры общей и неорганической химии, Самарский государственный технический университет, olavolga1965@gmail.com

Никитина Алина Сергеевна, студент химико-технологического факультета, Самарский государственный технический университет, nikitina.ke@yandex.ru

Андреева Яна Андреевна, аспирант, Самарский государственный технический университет, andreevayaa2505@gmail.com

Солевые смеси находят применение в качестве расплавляемых электролитов химических источников тока, расплавов-растворителей неорганических веществ, теплоаккумулирующих составов, флюсов для сварки и пайки. В состав современных теплоносителей входят щелочные металлы и их галогениды. Особое место занимают литийсодержащие теплоносители. Одним из важных свойств применяемых расплавов является их плотность. В работе представлено аналитическое описание плотности для расплавов смесей системы LiF + NaF различного состава в интервале температур 1130...1320° К, в результате которого получено аналитическое уравнение, позволившее выполнить расчет плотности расплава эвтектической смеси выше ликвидуса на 5, 10, 50, 75, 100, 150, 200 и до 1130° К. Аналогичные данные для эвтектических составов в справочной литературе отсутствуют. Для описания применены изотермический и изоконцентрационный методы, сравнительные методы М. Х. Карапетьянца.

**Ключевые слова:** T-x-диаграмма, ликвидус, фторид лития, фторид натрия, расплавы, температуры плавления, эвтектика, плотность, расчет, графические зависимости, прогнозирование.

Поступила в редакцию: 25.12.2019 / Принята: 28.01.2020 / Опубликовано: 31.08.2020

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-3-290-299>

### Введение

Солевые смеси находят применение в технологии и научных исследованиях [1–8]. Важными характеристиками электролитов и теплоаккумулирующих веществ являются температуры плавления, концентрации компонентов, молярная

и удельная (удельная объемная) энтальпии плавления, плотность, удельная электропроводность и др. В литературе в основном приводятся данные о свойствах расплавов смесей при сравнительно высоких температурах, а для эвтектических смесей данные зачастую отсутствуют [9–17]. Применение классических методов расчета, прогнозирование и моделирование свойств элементов, простых веществ, соединений и смесей соединений в однотипных рядах [18–27] в сочетании с современными пакетами компьютерных программ [28] позволяет получить недостающую и интересующую исследователей информацию о свойствах.

Задача уточнения и накопления новой информации о свойствах элементов, их соединений и смесей осуществляется тремя методами – экспериментальными, расчетом по теоретическим уравнениям и поиском различных приближенных зависимостей. Применение приближенных методов эффективно, если эти методы обобщены, т. е. применимы к разнообразным свойствам различных веществ, достаточно просты и позволяют с удовлетворительной точностью оценить ту или иную величину [18–22].

Различные приближенные уравнения и методы расчета можно объединить в несколько групп [18]. Часть их представляет собой интерполяционные уравнения, постоянные в которых определяются на основании опытных данных [21–23]. Рассматриваемое свойство в этих уравнениях в большинстве случаев выражено как степенная функция переменного параметра. Сравнительно небольшую группу образуют методы вычисления, основанные на принципах аддитивности. Третью группу составляют методы, основанные на принципе соответственных состояний.

Одним из первых методов, применяемых для расчета и прогнозирования свойств, является метод Д. И. Менделеева, который предложил следующее правило [18–22]: если некий элемент  $\mathcal{E}_5$  окружают элементы  $\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2, \mathcal{E}_3, \mathcal{E}_4$ , то свойства  $\mathcal{E}_5$  определяется по свойствам  $\mathcal{E}_1(f_1), \mathcal{E}_2(f_2), \mathcal{E}_3(f_3)$  и  $\mathcal{E}_4(f_4)$ , т. е.

$$f_5 = 1/4(f_1 + f_2 + f_3 + f_4).$$



Широко распространены методы сравнительного расчета свойств М. Х. Карапетянца [21]. Выделяется шесть методов (шесть соотношений), основанных на сравнении физико-химических свойств для сходных (однотипных) веществ. Эти соотношения позволяют с разной степенью точности обобщить большой материал по многим свойствам различных веществ и различных процессов, определяя свойства как интерполяцией, так и экстраполяцией.

В настоящее время расчет и прогнозирование свойств тесно связаны математическим аппаратом и редакторами, включающими пакеты компьютерных программ [18, 21–28]. Компьютерное прогнозирование позволяет проводить построение графических зависимостей в разных системах координат, которые наглядно демонстрируют изменение данного свойства и позволяют прогнозировать физико-химические свойства элементов периодической системы, их соединений и смесей.

**Целью работы** являются аналитическое описание по известным справочным данным [3, 4, 9–18] взаимосвязи плотности для расплавов сме-

сей LiF+NaF разного состава, в том числе эвтектического, в интервале температур  $T_{пл} + n$  ( $n = 5, 10, 50, 75, 100, 150, 200^\circ$  выше температуры плавления  $T_{пл}$  смесей LiF+NaF) и до 1130 К по изоконцентрационным и изотермическим зависимостям, рекомендации по применению полученных аналитических уравнений, получение данных по плотности расплавов смесей LiF+NaF, позволяющих пополнить справочную базу.

#### Материалы и методы

Аналитическое описание выполнено с помощью пакетов программ Table Curve 2D производства фирмы «Jandel scientific<sup>TM</sup>» и Microsoft Excel для Windows 98 производства фирмы «Microsoft Corporation<sup>TM</sup>». При выборе уравнения должно соблюдаться требование:  $R \rightarrow \max$ ,  $\sigma \rightarrow \min$ , где  $R$  – коэффициент корреляции,  $\sigma$  – среднеквадратичное отклонение [29–31]. В качестве исходных данных использованы числовые значения плотности (табл. 1), приведенные в [11, 14, 15] и  $T$ - $x$ -диаграмма системы LiF-NaF (рис. 1) [11, 12]. Из табл. 1 видно, что часть данных отсутствует, в том числе при температурах плавления ниже 1130° К.

Таблица 1 / Table 1

Числовые значения плотности ( $\text{г/см}^3$ ) расплавов смесей LiF+NaF [8]  
Density numerical values ( $\text{g/cm}^3$ ) of mixture melts LiF+NaF [8]

$T, \text{K}$	Содержание LiF, % мол. / LiF content, % mol.										
	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
1130	1.8	1.856	1.822	1.875	1.905	1.924	1.949	1.964	–	–	–
1140	1.795	1.848	1.816	1.869	1.9	1.919	1.944	1.959	–	–	–
1150	1.791	1.841	1.811	1.864	1.894	1.913	1.938	1.954	–	–	–
1160	1.786	1.833	1.806	1.859	1.888	1.907	1.932	1.948	–	–	–
1170	1.781	1.826	1.801	1.854	1.883	1.902	1.927	1.943	–	–	–
1180	1.777	1.818	1.796	1.848	1.877	1.896	1.921	1.937	–	–	–
1190	1.772	1.811	1.791	1.843	1.872	1.891	1.916	1.932	–	–	–
1200	1.767	1.803	1.786	1.838	1.866	1.885	1.91	1.926	–	–	–
1210	1.763	1.796	1.781	1.832	1.861	1.879	1.905	1.921	–	–	–
1220	1.758	1.788	1.776	1.827	1.855	1.874	1.899	1.916	–	–	–
1230	1.753	1.781	1.771	1.822	1.85	1.868	1.893	1.91	1.933	–	–
1240	1.749	1.773	1.765	1.817	1.844	1.863	1.888	1.905	1.927	–	–
1250	1.744	1.766	1.76	1.811	1.838	1.857	1.882	1.899	1.921	–	–
1260	1.739	1.758	1.755	1.806	1.833	1.851	1.877	1.894	1.915	–	–
1270	1.734	1.751	1.75	1.801	1.827	1.846	1.871	1.888	1.909	–	–
1280	1.73	1.743	1.745	1.796	1.822	1.84	1.865	1.883	1.903	1.922	1.941
1290	1.725	1.736	1.74	1.79	1.816	1.835	1.86	1.877	1.897	1.914	1.935
1300	1.72	1.72	1.735	1.785	1.811	1.829	1.854	1.872	1.891	1.906	1.928
1310	1.716	1.721	1.73	1.78	1.805	1.823	1.849	1.867	1.885	1.898	1.922
1320	1.711	1.713	1.725	1.774	1.8	1.818	1.843	1.861	1.879	1.891	1.915

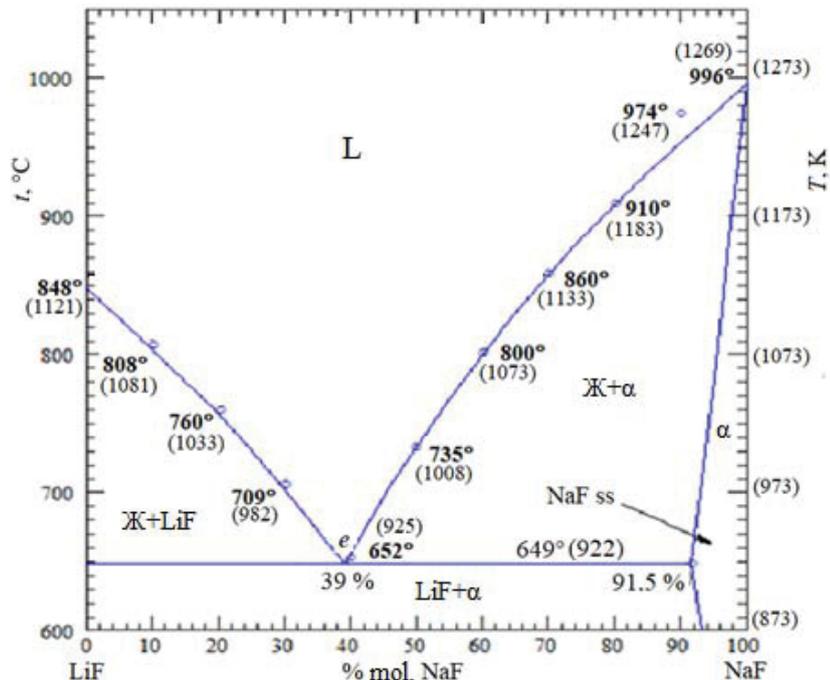


Рис. 1.  $T$ - $x$ -диаграмма системы LiF-NaF с указанием температур плавления [8, 9]  
Fig. 1.  $T$ - $x$ -diagram of the LiF-NaF system with melting points [8, 9]

Предварительно нанесены температуры (в градусах Кельвина и Цельсия) плавления смесей для системы LiF-NaF, которые приведены на рис. 1. Аналитическое описание проводили для расплавов смесей LiF+NaF с содержанием 30...80% мол. LiF, так как в данном температурном интервале наблюдается монотонное изменение плотности расплавов. Температурные зависимости плотности расплавов смесей LiF+NaF являются прямолинейными (рис. 2):

$\rho = a + bT$ ,  
где  $T$  – температура, К;  $a$  и  $b$  – коэффициенты;  $\rho$  – плотность, г/см<sup>3</sup>. Результаты описания и характеристики уравнения представлены в табл. 2.

Плотность расплава эвтектической смеси (61% мол. LiF, 39% мол. NaF, 649 °C) рассчитана интерполированием для изоконцентрационных зависимостей (табл. 3, выделены жирным курсивом).

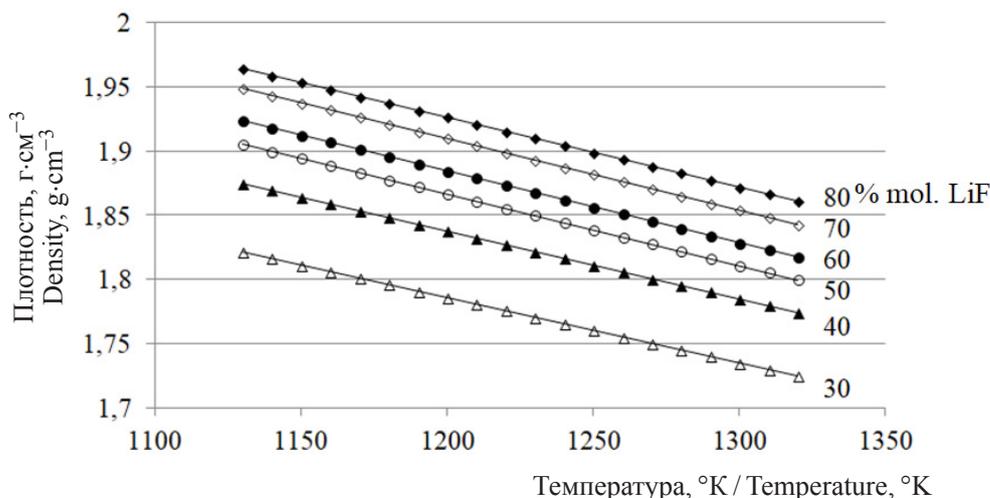


Рис. 2. Графические зависимости плотности расплавов смеси LiF+NaF от температуры  
Fig. 2. Graphical dependences of the density of LiF+NaF mixture melt on temperature



Таблица 2 / Table 2

Результаты аналитического описания зависимости  $\rho(\text{LiF}+\text{NaF})$  от температуры  $T$   
 The results of the analytical description of the dependence  $\rho(\text{LiF}+\text{NaF})$  on the temperature  $T$

Содержание LiF, % мол. / LiF content, % mol.	Коэффициент корреляции $R$ / The correlation coefficient $R$	Среднеквадратичное отклонение $\sigma \cdot 10^3$ , г/см <sup>3</sup> / The root-mean-square deviation $\sigma \cdot 10^3$ , g/cm <sup>3</sup>	Коэффициенты в уравнении / The coefficients in equation	
			$a$	$b \cdot 10^4$
30	0.99996	0.29	2.5787	-5.4
40	0.99996	0.28	2.5802	-5.6
50	0.99996	0.28	2.5570	-5.6
60	0.99996	0.29	2.5322	-5.5
70	0.99995	0.30	2.4710	-5.3
80	0.99995	0.28	2.3965	-5.1

Таблица 3 / Table 3

Значения плотности  $\rho(\text{LiF-NaF})$ , полученные с помощью методов расчета  
 Density values  $\rho(\text{LiF-NaF})$  obtained using calculation methods

$T$ , К	Содержание LiF, % мол. / LiF content, % mol.						
	80	70	<b>61 (e)</b>	60	50	40	30
1130	1.821	1.875	<b>1.902</b>	1.905	1.924	1.949	1.964
1140	1.816	1.869	<b>1.897</b>	1.900	1.919	1.944	1.959
1150	1.811	1.864	<b>1.891</b>	1.894	1.913	1.938	1.954
1160	1.806	1.859	<b>1.885</b>	1.888	1.907	1.932	1.948
1170	1.801	1.854	<b>1.880</b>	1.883	1.902	1.927	1.943
1180	1.796	1.848	<b>1.874</b>	1.877	1.896	1.921	1.937
1190	1.791	1.843	<b>1.869</b>	1.872	1.891	1.916	1.932
1200	1.786	1.838	<b>1.863</b>	1.866	1.885	1.910	1.926
1210	1.781	1.832	<b>1.858</b>	1.861	1.879	1.905	1.921
1220	1.776	1.827	<b>1.852</b>	1.855	1.874	1.899	1.916
1230	1.771	1.822	<b>1.847</b>	1.850	1.868	1.893	1.910
1240	1.765	1.817	<b>1.841</b>	1.844	1.863	1.888	1.905
1250	1.760	1.811	<b>1.836</b>	1.838	1.857	1.882	1.899
1260	1.755	1.806	<b>1.830</b>	1.833	1.851	1.877	1.894
1270	1.750	1.801	<b>1.825</b>	1.827	1.846	1.871	1.888
1280	1.745	1.796	<b>1.819</b>	1.822	1.840	1.865	1.883
1290	1.740	1.790	<b>1.814</b>	1.816	1.835	1.860	1.877
1300	1.735	1.785	<b>1.808</b>	1.811	1.829	1.854	1.872
1310	1.730	1.780	<b>1.803</b>	1.805	1.823	1.849	1.867
1320	1.725	1.774	<b>1.797</b>	1.800	1.818	1.843	1.861

Примечание.  $e$  – эвтектика.

Note.  $e$  – eutectic.

Уравнение зависимости плотности эвтектической смеси, полученное по данным табл. 3, имеет вид:

$$\rho = 2.5253 - 0.00055T, (R = 0.99996; \sigma = 0.00028).$$

По полученным уравнениям для изоконцентрированных зависимостей рассчитана плот-

ность расплавов смесей системы LiF-NaF в интервале температур  $T_{\text{пл}} + n$  ( $n = 5, 10, 50, 75, 100, 150, 200^\circ$  выше  $T_{\text{пл}}$ , отвечающих ликвидации) включая расплав эвтектической смеси. Результаты расчета представлены в табл. 4 и на рис. 3.



Таблица 4 / Table 4

Результаты расчета  $\rho$  расплавов смесей LiF+NaF в интервале температур  $T_{пл} + n$  ( $n = 5, 10, 50, 75, 100, 150, 200^\circ$  выше  $T_{пл}$ , отвечающих ликвидусу)  
 The calculation results  $\rho$  of the LiF+NaF mixtures melts in the temperature range  $T_{melt} + n$  ( $n = 5, 10, 50, 75, 100, 150, 200^\circ$  higher than  $T_{melt}$  corresponding to liquidus)

$n, ^\circ$	Содержание LiF, % мол. / LiF content, % mol.						
	80	70	61(e)	60	50	40	30
5	1.961	1.963	<b>2.014</b>	1.981	1.993	2.020	1.953
10	1.958	1.960	<b>2.011</b>	1.978	1.990	2.017	1.950
50	1.955	1.957	<b>1.989</b>	1.975	1.987	2.014	1.948
75	1.931	1.936	<b>1.975</b>	1.953	1.965	1.992	1.926
100	1.916	1.922	<b>1.962</b>	1.939	1.951	1.978	1.913
150	1.901	1.908	<b>1.934</b>	1.925	1.937	1.964	1.900
200	1.871	1.881	<b>1.906</b>	1.897	1.909	1.937	1.874

Примечание. *e* – эвтектика.

Note. *e* – eutectic.

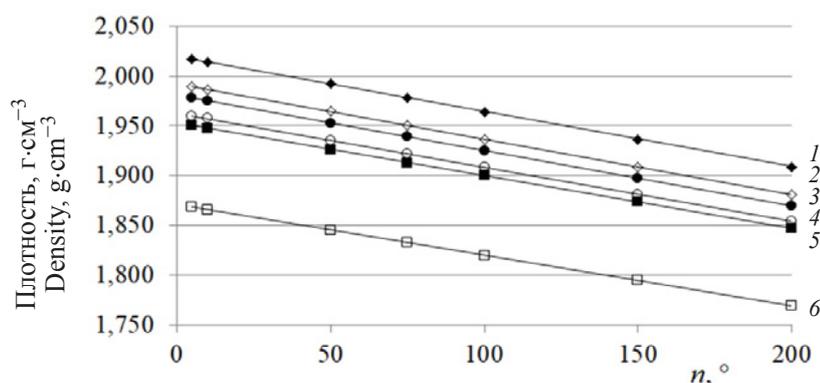


Рис. 3. Графическая зависимость плотности расплавов смесей LiF+NaF от температуры в интервале  $T_{пл} + n$  ( $n = 5, 10, 50, 75, 100, 150, 200^\circ$  выше  $T_{пл}$ , отвечающих ликвидусу), % мол. LiF: 1 – 60; 2 – 50; 3 – 40; 4 – 30; 5 – 70; 6 – 80  
 Fig. 3. Graphical dependences of the density of LiF+NaF mixture melts on the temperature in the range of  $T_{melt} + n$  ( $n = 5, 10, 50, 75, 100, 150, 200^\circ$  higher than  $T_{melt}$  corresponding to liquidus), % mol. LiF: 1 – 60; 2 – 50; 3 – 40; 4 – 30; 5 – 70; 6 – 80

При переходе к реальным температурам в интервале  $T_{пл} + n$  ( $n = 5, 10, 50, 75, 100, 150, 200^\circ$  выше  $T_{пл}$ , отвечающих ликвидусу) отмечается удовлетворительная согласованность полученных расчетом числовых значений плотности со справочными данными (табл. 1, 3).

На  $T$ - $x$ -диаграмме системы LiF-NaF (рис. 4) разграничены изотермой 1130 К области известных значений плотности из литературы [11] (выше изотермы) и область выше ликвидуса на  $5^\circ$  и ниже 1130 К.

Проведено аналитическое описание взаимосвязи плотности расплавов смеси LiF-NaF и концентрации фторида лития в смеси изотермическим методом. Изотермические зависимости показаны на рис. 5.

Анализ полученных изотерм плотности (рис. 5) показал, что в зависимости от содержания LiF они описываются уравнением  $\rho = a + bx + cx^2 + dx^3$ , где  $x$  – содержание LiF, % мол. Коэффициенты  $a, b, c, d$  меняются линейно в зависимости от температуры:

$$a = 2.547 - 3.900 \cdot 10^{-4} T \quad (R = 0.9886);$$

$$b = 5.939 \cdot 10^{-3} - 1.206 \cdot 10^{-6} T \quad (R = 0.9846);$$

$$c = -2.304 \cdot 10^{-6} - 1.445 \cdot 10^{-8} T \quad (R = 0.9926);$$

$$d = -1.668 \cdot 10^{-7} - 7.800 \cdot 10^{-10} T \quad (R = 0.9673).$$

Полученные зависимости позволяют рассчитать коэффициенты для разных температур и затем числовое значение плотности для других заданных концентраций LiF в расплаве смесей

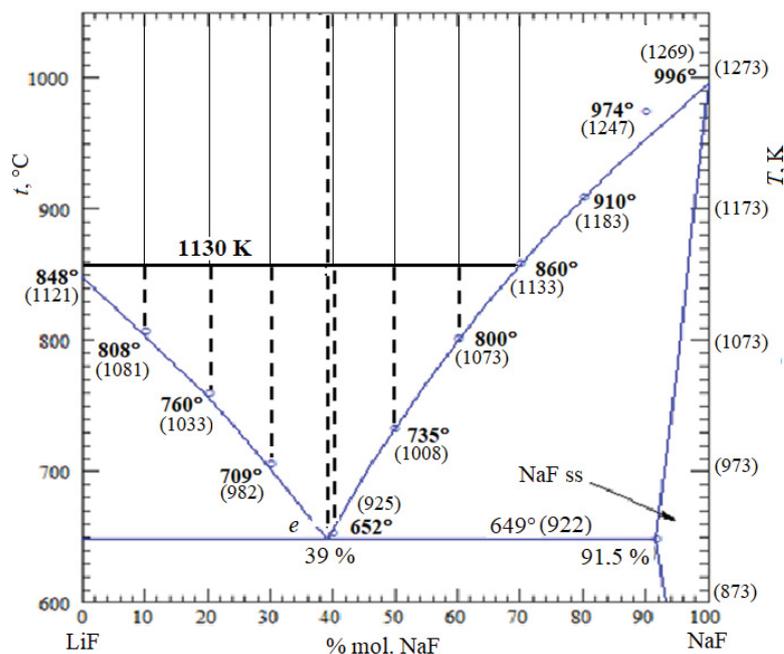


Рис. 4.  $T$ - $x$ -диаграмма системы LiF-NaF (область рассчитанных значений плотности выделена пунктирной линией)

Fig. 4.  $T$ - $x$ -diagram of the LiF-NaF system (the area of calculated density values is indicated by a dashed line)

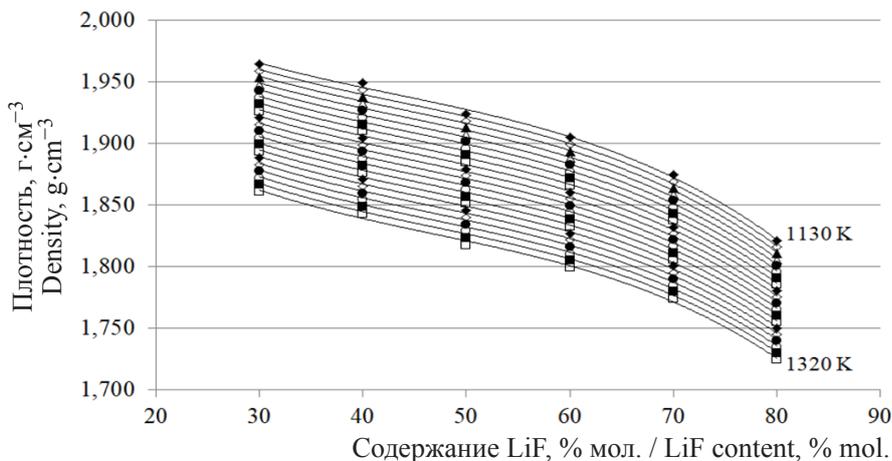


Рис. 5. Графическая зависимость плотности расплавов смесей LiF+NaF от содержания LiF в интервале температур 1130...1320 К (см. табл. 1) [8, 9]

Fig. 5. Graphical dependences of the density of LiF+NaF mixture melts on the LiF content in the temperature range of 1130...1320 K (see table 1) [8, 9]

LiF+NaF в диапазоне от 30 до 80% мол. LiF, которые не входят в исходные данные.

В табл. 5 приведены числовые значения плотности, полученные изотермическим методом для интервала температур 1130...1320 К, и относительные отклонения от значений плотности расплава эвтектической смеси (61% мол. LiF, 39% мол. NaF, 649 °С), рассчитанных интерполированием (см. табл. 3).

С учетом коэффициентов, представленных в табл. 3, рассчитали значения плотности эвтектической смеси с содержанием 61% мол. LiF для интервала температур 1130...1320 К. Относительное отклонение рассчитанных изотермическим методом числовых значений плотности эвтектического состава от значений, полученных интерполяцией справочных значений (см. табл. 3), составило  $-0.84...-1.27\%$ .



Таблица 5 / Table 5

Результаты расчета плотности расплавов смесей LiF+NaF для интервала температур 1130...1320 К по уравнению  $\rho = a + bx + cx^2 + dx^3$   
 The results of the density calculation of the LiF+NaF mixtures melts in the temperature range of 1130...1320 K according to the equation  $\rho = a + bx + cx^2 + dx^3$

T, K	a	b · 10 <sup>6</sup>	c · 10 <sup>5</sup>	d · 10 <sup>6</sup>	ρ, г·см <sup>-3</sup>	δ, %
1130	2.106	-7.686	1.407	-1.053	1.918	-0.86
1140	2.102	-7.807	1.421	-1.061	1.913	-0.86
1150	2.098	-7.928	1.436	-1.069	1.908	-0.90
1160	2.094	-8.048	1.450	-1.077	1.903	-0.95
1170	2.090	-8.169	1.465	-1.085	1.898	-0.95
1180	2.086	-8.289	1.479	-1.093	1.893	-0.99
1190	2.082	-8.410	1.494	-1.101	1.887	-0.99
1200	2.078	-8.530	1.508	-1.108	1.882	-1.04
1210	2.074	-8.651	1.523	-1.116	1.877	-1.03
1220	2.070	-8.772	1.537	-1.124	1.872	-1.08
1230	2.067	-8.892	1.552	-1.132	1.867	-1.07
1240	2.063	-9.013	1.566	-1.140	1.862	-1.12
1250	2.059	-9.133	1.581	-1.148	1.857	-1.12
1260	2.055	-9.254	1.595	-1.155	1.851	-1.17
1270	2.051	-9.375	1.610	-1.163	1.846	-1.16
1280	2.047	-9.495	1.624	-1.171	1.841	-1.21
1290	2.043	-9.616	1.639	-1.179	1.836	-1.21
1300	2.039	-9.736	1.653	-1.187	1.831	-1.26
1310	2.035	-9.857	1.668	-1.195	1.826	-1.25
1320	2.031	-9.977	1.682	-1.203	1.820	-1.30

Отмечается незначительное увеличение относительного отклонения с повышением температуры от 1130 до 1320 К.

В табл. 6 представлены результаты расчета плотности расплавов смесей LiF+NaF для

температур  $T_{пл} + n$ . Средняя относительная погрешность составила 2.81%. Знак «-» означает отклонение рассчитанного изотермическим методом значения в меньшую сторону от значений, полученных интерполированием.

Таблица 6 / Table 6

Результаты расчета ρ расплавов смесей LiF+NaF в интервале температур  $T_{пл} + n$  ( $n = 5, 10, 50, 75, 100, 150, 200^\circ$  выше ликвидуса) по уравнению  $\rho = a + bx + cx^2 + dx^3$

The results of the ρ calculation of the LiF+NaF mixtures melts in the temperature range  $T_{melt} + n$  ( $n = 5, 10, 50, 75, 100, 150, 200^\circ$  higher than liquidus) according to the equation  $\rho = a + bx + cx^2 + dx^3$

n, °	Содержание LiF, % мол. / LiF content, % mol.						
	80	70	61 (e)	60	50	40	30
5	1.911	2.058	<b>2.023</b>	2.170	2.185	2.196	2.195
10	1.908	2.055	<b>2.020</b>	2.167	2.183	2.194	2.193
50	1.880	2.031	<b>2.000</b>	2.147	2.165	2.177	2.177
75	1.862	2.017	<b>1.987</b>	2.134	2.154	2.167	2.167
100	1.845	2.002	<b>1.974</b>	2.122	2.142	2.157	2.157
150	1.810	1.972	<b>1.948</b>	2.096	2.120	2.136	2.138
200	1.775	1.943	<b>1.923</b>	2.071	2.097	2.115	2.118
δ, %	5.7	2.0	-0.82	-0.2	-2.5	-3.7	-4.7

Примечание. e – эвтектика.

Note. e – eutectic.



Сравнение результатов, полученных изоконцентрационным и изотермическим методами, показало удовлетворительную согласованность рассчитанных числовых значений плотности расплавов смесей LiF+NaF в интервале температур  $T_{пл} + n$  ( $n = 5, 10, 50, 75, 100, 150, 200^\circ$  выше  $T_{пл}$ , отвечающей ликвидусу) и до 1130 К, что позволяет судить о корректности предложенных методов аналитического описания плотности составов расплавов смесей LiF+NaF.

### Заключение

По данным литературы проведено аналитическое описание политерм плотности расплавов смесей LiF+NaF для содержания LiF в смеси от 30, 40, 50, 60, 70, 80% мол. По полученным уравнениям, соответствующим прямой, построены графические зависимости.

Интерполяционным и изотермическим методами рассчитаны числовые значения плотности расплава эвтектики (61 % мол. LiF, 39% мол.) для интервала температур 1130...1320 К.

Изоконцентрационным и изотермическим методами рассчитана плотность расплавов смесей LiF+NaF для температур ( $T_{пл} + n$ ) ( $n = 5, 10, 50, 75, 100, 150, 200^\circ$  выше температур ликвидуса) и до 1130 К.

Проведен сравнительный анализ числовых значений плотности составов расплавов смесей LiF + NaF включая эвтектический состав, полученных предложенными методами.

Даны рекомендации по использованию аналитических уравнений для описания плотности составов расплавов смесей LiF+NaF включая эвтектический состав.

### Благодарности

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания Самарского государственного технического университета на 2020 г. (проект № 4.5534.2017/8.9).

### Список литературы

1. Коровин Н. В. Химические источники тока : справочник / под ред. Н. В. Коровина, А. М. Скундина. М. : Изд-во МЭИ, 2003. 740 с.
2. Делимарский Ю. К., Барчук Л. П. Прикладная химия ионных расплавов. Киев : Наук. думка, 1988. 192 с.
3. Химическая энциклопедия : в 5 т. / гл. ред. И. Л. Кнунянц. М. : Сов. энцикл., 1990. Т. 2. 671 с.
4. Химическая энциклопедия : в 5 т. / гл. ред. И. Л. Кнунянц. М. : Большая Российская энцикл., 1992. Т. 3. 639 с.
5. Присяжный В. Д., Кириллов С. А. Химические процессы в расплавленных солевых средах // Ионные расплавы. 1975. № 3. С. 82–90.
6. Блинкин В. Л., Новиков В. Н. Жидкосолевые ядерные реакторы. М. : Атомиздат, 1978. 111 с.
7. Гаркушин И. К. Применение солевых, оксидно-солевых и оксидных составов в технологии // Термический анализ и фазовые равновесия. Пермь : Пермск. гос. ун-т, 1984. С. 101–111.
8. Гасаналиев А. М., Гаркушин И. К., Дебиров М. А., Трунин А. С. Применение расплавов в современной науке и технике. Махачкала : ООО «Деловой мир», 2011. С. 159.
9. Минченко В. И., Степанов В. П. Ионные расплавы : упругие и калорические свойства. Екатеринбург : УроРАН, 2008. 340 с.
10. Васина Н. А., Грызлова Е. С., Шапошникова С. Г. Теплофизические свойства многокомпонентных солевых систем. М. : Химия, 1984. 112 с.
11. Janz G. J., Garner G. L., Krebs U., Tomkins R. P. T. Molten salts : Vol. 4. Part 1. Fluorides and mixtures. Electrical conductance, density, viscosity, and surface tension data // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1974. Vol. 3. P. 81.
12. A CerS-NIST. Phase Equilibria Diagrams. CD-ROM Database. Version 3.1.0. American Ceramic Society. National Institute of Standards and Technology [Электронный ресурс]. URL: <http://ceramics.org/> (дата обращения: 02.03.2019).
13. Справочник по расплавленным солям : в 2 т. / под ред. А. Г. Морачевского. Л. : Химия, 1971. Т. 1. 168 с.
14. Воскресенская Н. К., Евсеева Н. Н., Беруль С. И., Верещагина И. П. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей : в 2 т. / сост. под общ. ред. Н. К. Воскресенской. М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1961.
15. Посыпайко В. И., Алексеева Е. А. Диаграммы плавкости солевых систем : в 2 ч. Ч. 1. Двойные системы с общим анионом. М. : Metallurgia, 1977. 416 с.
16. Воздвиженский В. М. Прогноз двойных диаграмм состояния. М. : Metallurgia, 1975. 224 с.
17. Кондратьев И. М. Фазовые равновесия в системах из галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов : автореф. дис. ... д-ра хим. наук. Самара, 2008. 47 с.
18. Замалдинова Г. И., Парфенова С. Н., Гаркушин А. И., Гаркушин И. К., Слепушкин В. В. Свойства  $s^1$ -элементов, простых веществ, галогенидов и их смесей : аналитическое описание, расчет и взаимосвязь. Самара : Самар. гос. техн. ун-т, 2010. 202 с.
19. Гаркушин И. К., Трунова А. Н., Парфенова С. Н., Бамбуров В. Г. Аналитическое описание и расчет свойств водно-солевых систем элементов ПА группы. Екатеринбург : УрО РАН, 2009. 148 с.
20. Гаркушин И. К., Кондратьев И. М., Дворянова Е. М., Данилушкина Е. Г. Анализ, прогнозирование и экспериментальное исследование рядов систем из галогенидов щелочных и щелочноземельных элементов. Екатеринбург : УрО РАН, 2006. 148 с.
21. Карапетьянц М. Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М. : Химия, 1965. 403 с.
22. Гаркушин И. К., Лаврентьева О. В., Истомова М. А. Методы расчета свойств элементов, простых веществ, соединений и смесей : учеб. пособие. Самара : Самар. гос. техн. ун-т, 2017. 467 с.



23. Викторов М. М. Методы вычисления физико-химических величин и прикладные расчеты. Л. : Химия. Ленингр. отд-ние, 1977. 360 с.
24. Кафаров В. В., Дорохов И. Н., Ветохин В. Н., Волков Л. П. Формирование автоматизированной информационно-поисковой системы для идентификации сложных химических соединений // Докл. АН СССР. 1989. Т. 306, № 4. С. 911–915.
25. Кафаров В. В., Дорохов И. Н., Ветохин В. Н., Волков Л. П. Автоматизированная идентификация структур химических соединений на ЭВМ // Докл. АН СССР. 1988. Т. 301, № 6. С. 1389–1392.
26. Волков Л. П. Закономерные и корреляционные взаимосвязи физико-химических свойств веществ. Теоретические и практические применения. Самара : Изд-во «Парус-Принт», 2002. 30 с.
27. Волков Л. П. Новые закономерные и корреляционные взаимосвязи физико-химических свойств веществ на множестве элементарных функциональных частиц. Теоретические и практические применения. Самара : Изд-во «Парус-Принт». 2003. 39 с.
28. Table Curve 2D. Automated Curve Fitting & Equation Discovery. Version 5.01. SYSTAT Software Inc., 2002.
29. Вентцель Е. С. Теория вероятностей. М. : Наука. 1969. С. 157.
30. Чарыков А. К. Математическая обработка результатов химического анализа. Л. : Химия. Ленингр. отд-ние, 1984. С. 168.
31. Зайдель А. Н. Ошибки измерений физических величин. М. : Наука, 1974. 108 с.

#### Образец для цитирования:

Гаркушин И. К., Лаврентьева О. В., Никитина А. С., Андреева Я. А. Расчет плотности для расплавов смесей LiF + NaF // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2020. Т. 20, вып. 3. С. 290–299. DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-3-290-299>

#### Density Calculation for Mixture Melts of LiF + NaF

I. K. Garkushin, O. V. Lavrenteva,  
A. S. Nikitina, Ya. A. Andreeva

Ivan K. Garkushin, <https://orcid.org/0000-0001-6038-8519>, Samara State Technical University, 244 Molodogvardeyskaya St., Samara 443100, Russia, [gik49@yandex.ru](mailto:gik49@yandex.ru)

Olga V. Lavrenteva, <https://orcid.org/0000-0001-8110-2495>, Samara State Technical University, 244 Molodogvardeyskaya St., Samara 443100, Russia, [olavolga1965@gmail.com](mailto:olavolga1965@gmail.com)

Alina C. Nikitina, Samara State Technical University, 244 Molodogvardeyskaya St., Samara 443100, Russia, [nikitina.ke@yandex.ru](mailto:nikitina.ke@yandex.ru)

Yana A. Andreeva, Samara State Technical University, 244, Molodogvardeyskaya St., Samara 443100, Russia, [andreevayaa2505@gmail.com](mailto:andreevayaa2505@gmail.com)

Salt mixtures are used as molten electrolytes of chemical current sources, solvent melts of inorganic substances, heat storing compositions, fluxes for welding and soldering. Modern coolants include alkali metals and their halogenides. Lithium-containing thermofors have a special place. Density is one of the important properties of the melts used. The paper presents the analytical description of the density for the mixture melts of LiF + NaF of various compositions in the temperature range of 1130 ... 1320° K. As a result, an analytical equation was obtained, which made it possible to calculate the melt density of the eutectic mixture above liquidus by 5, 10, 50, 75, 100, 150, 200 and up to 1130° K. Similar data for eutectic compositions in the reference literature are not available. The isothermic and isoconcentration methods, the Karapetyans's comparative method were used for description.

**Keywords:** T-x-diagram, liquidus, lithium fluoride, sodium fluoride, melts, melting temperature, eutectic, density, calculation, graphical dependence.

Received: 25.12.2019 / Accepted: 28.01.2020 / Published: 31.08.2020

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

*Acknowledgements:* The work was carried out within the framework of the basic part of the state task of the Samara State Technical University 2020 (project No. 4.5534.2017/8.9).

#### References

1. Korovin N. V. *Khimicheskiye istochniki toka: spravochnik* [Chemical Current Sources: Handbook]. Ed. by N. V. Korovin, A. M. Skundina. Moscow, Izd-vo MEI, 2003. 740 p.
2. Delimarsky Yu. K., Barchuk L. P. *Prikladnaya khimiya ionnykh rasplavov* [Applied chemistry of ionic melts]. Kiev, Naukova dumka Publ., 1988. 192 p.
3. Knunyants I. L., ed. *Khimicheskaya entsiklopediya* [The Chemical Encyclopedia: in 5 vols.]. Moscow, Sovetskaya entsiklopediya Publ., 1990, vol. 2. 671 p.
4. Knunyants I. L., ed. *Khimicheskaya entsiklopediya* [The Chemical Encyclopedia: in 5 vols.]. Moscow, Bol'shaya Rossiyskaya entsiklopediya Publ., 1992, vol. 3. 639 p.
5. Prisyazhny V. D., Kirillov S. A. Chemical processes in molten salt media. *Ionic melts*, 1975, vol. 3, pp. 82–90.
6. Blinkin B. L., Novikov V. N. *Zhidkosolevyye yadernyye reaktory* [Liquid Salt Nuclear Reactors]. Moscow, Atomizdat Publ., 1978. 111 p.
7. Garkushin I. K. Primeneniye solevykh, oksidno-solevykh i oksidnykh sostavov v tekhnologii [The use of salt, oxide-salt and oxide compositions in technology]. In: *Termicheskyy analiz i fazovyye ravnovesiya* [Thermal Analysis and Phase Equilibria]. Perm', Permsk. gos. un-t, 1984, pp. 101–111.
8. Gasannaliev A. M., Garkushin I. K., Debirov M. A., Trunin A. S. *Primeneniye rasplavov v sovremennoy nauke i tekhnike* [The use of melts in modern science and technology]. Makhachkala, "Delovoy mir" Publ., 2011. 159 p.



9. Minchenko V. I., Stepanov V. P. *Ionnyye rasplavy: uprugiy i kaloricheskiye svoystva* [Ionic melts: elastic and calorific properties]. Ekaterinburg, UroRAN, 2008. 340 p.
10. Vasina N. A., Gryzlova E. S., Shaposhnikova S. G. *Teplofizicheskiye svoystva mnogokomponentnykh solevykh sistem* [Thermophysical properties of multicomponent salt systems]. Moscow, Khimiya Publ., 1984. 112 p.
11. Janz G. J., Garner G. L., Krebs U., Tomkins R. P. T. Molten salts: Vol. 4. Part 1. Fluorides and mixtures. Electrical conductance, density, viscosity, and surface tension data. *J. Phys. Chem. Ref., Data* 1974, vol. 3, pp. 81.
12. *ACerS-NIST. Phase Equilibria Diagrams. CD-ROM Database. Version 3.1.0. American Ceramic Society. National Institute of Standards and Technology* [Electronic resource]. Available at: <http://ceramics.org/> (accessed 2 March 2019).
13. Morachevsky A. G., ed. *Spravochnik po rasplavlennym solyam* [Handbook of molten salts. Vol. 1]. Leningrad, Khimiya Publ., 1971. 168 p.
14. Voskresenskaya N. K., Evseeva N. N., Berul S. I., Veshchagina I. P. *Spravochnik po plavkosti sistem iz bezvodnykh neorganicheskikh soley: v 2 t.* [A handbook to the fusibility of systems of anhydrous inorganic salts: in 2 vol.]. Comp. under the total. ed. N. K. Voskresenskaya. Moscow, Leningrad, Izd-vo AN SSSR, 1961.
15. Posypayko V. I., Alekseeva E. A. *Diagrammy plavkosti solevykh sistem. CH. 1. Dvoynnye sistemy s obshchim anionom* [Fusibility diagrams of salt systems. Part 1. Binary systems with a common anion]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1977. 416 p.
16. Vozdvizhensky V. M. *Prognoz dvoynykh diagramm sostoyaniya* [Forecast of double state diagrams]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1975. 224 p.
17. Kondratyuk I. M. *Fazovyye ravnovesiya v sistemakh iz galogenidov shchelochnykh i shchelochnozemel'nykh metallov* [Phase equilibria in systems of halides of alkali and alkaline earth metals]. Diss. Dr. Sci. (Chem.). Samara, 2008. 47 p.
18. Zamaldinova G. I., Parfenova S. N., Garkushin A. I., Garkushin I. K., Slepushkin V. V. *Svoystva s1-elementov, prostykh veshchestv, galogenidov i ikh smesey: analiticheskoye opisanie, raschet i vzaimosvyaz'* [Properties of s<sup>1</sup>-elements, simple substances, halogenides and their mixes: analytical description, calculation and interrelation]. Samara, Samar. gos. tekhn. un-t, 2010. 202 p.
19. Garkushin I. K., Trunova A. N., Parfenova S. N., Bamburov V. G. *Analiticheskoye opisanie i raschet svoystv vodno-solevykh sistem elementov IIA gruppy* [Analytical description and calculation of the properties of water-salt systems of IIA-group elements]. Ekaterinburg, UrO RAN, 2009. 148 p.
20. Garkushin I. K., Kondratyuk I. M., Dvoryanova E. M., Danilushkina E. G. *Analiz, prognozirovaniye i eksperimental'noye issledovaniye ryadov sistem iz galogenidov shchelochnykh i shchelochnozemel'nykh elementov* [Analysis, forecasting and experimental study of series of halogenides systems of alkaline and alkaline-earth elements]. Ekaterinburg, UrO RAN, 2006. 148 p.
21. Karapet'yants M. Kh. *Metody sravnitel'nogo rascheta fiziko-khimicheskikh svoystv* [Methods of comparative calculation of physical and chemical properties]. Moscow, Khimiya Publ., 1965. 403 p.
22. Garkushin I. K., Lavrenteva O. V., Istomova M. A., Trunova A. N., Parfenova S. N., Garkushin A. I., Kolyado A. V. *Metody rascheta svoystv elementov, prostykh veshchestv, soyedineniy i smesey* [Methods for calculating the properties of elements, simple substances, compounds and mixes]. Samara, Samar. gos. tekhn. un-t, 2017. 467 p.
23. Viktorov M. M. *Metody vychisleniya fiziko-khimicheskikh velichin i prikladnyye raschety* [Methods for calculating physico-chemical quantities and applied calculations]. Leningrad, Khimiya Publ., 1977. 360 p.
24. Kafarov V. V., Dorokhov I. N., Vetokhin V. N., Volkov L. P. Formation of an automated information retrieval system for the identification of complex chemical compounds. *USSR Academy of Sciences*, 1989, vol. 306, no. 4, pp. 911–915.
25. Kafarov V. V., Dorokhov I. N., Vetokhin V. N., Volkov L. P. Automated computer structure identification of chemical compounds. *USSR Academy of Sciences*, 1988, vol. 301, no. 6, pp. 1389–1392.
26. Volkov L. P. *Zakonomernyye i korrelyatsionnyye vzaimosvyazi fiziko-khimicheskikh svoystv veshchestv. Teoreticheskiye i prakticheskiye primeneniya* [Regular and correlation relationships of physicochemical properties of substances. Theoretical and practical applications]. Samara, Izd-vo "Parus-Print", 2002. 30 p.
27. Volkov L. P. *Novyye zakonomernyye i korrelyatsionnyye vzaimosvyazi fiziko-khimicheskikh svoystv veshchestv na mnozhestve elementarnykh funktsional'nykh chastits. Teoreticheskiye i prakticheskiye primeneniya* [New regular and correlation relationships of physicochemical properties of substances on a multitude of elementary functional particles. Theoretical and practical applications]. Samara, Izd-vo "Parus-Print", 2003. 39 p.
28. *Table Curve 2D. Automated Curve Fitting & Equation Discovery. Version 5.01. SYSTAT Software Inc.*, 2002.
29. Ventzel E. S. *Teoriya veroyatnostey* [Probability Theory]. Moscow, Nauka Publ., 1969. P. 157.
30. Charykov A. K. *Matematicheskaya obrabotka rezul'tatov khimicheskogo analiza* [Mathematical Processing of the Results of Chemical Analysis]. Leninurad, Khimiya Publ., 1984. 168 p.
31. Seidel A. N. *Oshibki izmereniy fizicheskikh velichin* [Errors of Measurement of Physical Quantities]. Moscow, Nauka Publ., 1974. 108 p.

#### Cite this article as:

Garkushin I. K., Lavrenteva O. V., Nikitina A. S., Andreeva Ya. A. Density Calculation for Mixture Melts of LiF + NaF. *Izv. Saratov Univ. (N. S.), Ser. Chemistry. Biology. Ecology*, 2020, vol. 20, iss. 3, pp. 290–299 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2020-20-3-290-299>