

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Матвеев Андрей Александрович

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$

1.4.1. Неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
химических наук

Научный руководитель:
Гаркушин Иван Кириллович
доктор химических наук,
профессор

Самара – 2026

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. Обзор литературы	10
1.1. Применение фторидов, хлоридов, молибдатов и вольфраматов натрия и стронция	11
1.2. Основные методы исследования	13
1.2.1. Теоретические методы исследования многокомпонентных систем .	13
1.2.2. Экспериментальные методы исследования систем	15
1.3. Обзор изученных систем, входящих в объект исследования	16
1.3.1. Двухкомпонентные системы.....	16
1.3.2. Трехкомпонентные системы	18
1.3.3. Трехкомпонентные взаимные системы	19
1.3.4. Четырехкомпонентные и четырехкомпонентные взаимные системы...	19
ГЛАВА 2. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ.....	21
2.1. Двухкомпонентные системы $\text{SrF}_2 - \text{Sr}\text{ЭО}_4$ ($\text{Э} - \text{Mo}, \text{W}$)	23
2.2. Трехкомпонентные системы $\text{SrF}_2 - \text{SrCl}_2 - \text{Sr}\text{ЭО}_4$ ($\text{Э} = \text{Mo}, \text{W}$)	26
2.3. Моделирование разбиения тройных взаимных систем $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \text{F}^-, \text{ЭО}_4^{2-}$ ($\text{Э} - \text{Mo}, \text{W}$)	31
2.4. Моделирование ликвидусов тройных взаимных систем $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \text{F}^-, \text{ЭО}_4^{2-}$ ($\text{Э} - \text{Mo}, \text{W}$)	33
2.5. Химическое взаимодействие в тройных взаимных системах, содержащих фториды, хлориды, молибдаты и вольфраматы натрия и стронция	34
2.6. Четырехкомпонентные системы.....	36
2.6.1. Четырехкомпонентная система $\text{NaF}-\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{MoO}_4-\text{Na}_2\text{WO}_4$	36
2.6.2. Четырёхкомпонентная система $\text{SrF}_2 - \text{SrCl}_2 - \text{SrMoO}_4 - \text{SrWO}_4$	38
2.7. Разбиение четырехкомпонентных взаимных систем на стабильные и секущие элементы, построение древ фаз.....	40
2.7.1. Четырехкомпонентная взаимная система $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \text{F}^-, \text{MoO}_4^{2-}-\text{WO}_4^{2-}$	40

2.7.2. Описание химического взаимодействия в четырёхкомпонентной взаимной системе $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \text{F}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$	44
2.7.3. Разбиение четырёхкомпонентных взаимных систем $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{ЭO}_4^{2-}$ ($\text{Э} - \text{Mo}, \text{W}$)	45
2.7.4. Изучение химического взаимодействия в системах $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{ЭO}_4^{2-}$ ($\text{Э} - \text{Mo}, \text{W}$) методом ионного баланса	48
2.7.5. Разбиение пятикомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ и прогноз кристаллизующихся фаз	53
2.7.6. Описание химического взаимодействия в пятикомпонентной взаимной системе $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$	59
ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	61
3.1. Инструментальное обеспечение исследований	61
3.1.1. Дифференциальный термический анализ и термогравиметрия	61
3.1.2. Рентгенофазовый анализ	63
3.1.3. Исследование систем	63
3.1.3.1. Трёхкомпонентные системы $\text{SrF}_2 - \text{SrCl}_2 - \text{SrЭO}_4$ ($\text{Э} - \text{Mo}, \text{W}$)	63
3.1.3.2. Трёхкомпонентные взаимные системы $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \text{F}^-, \text{ЭO}_4^{2-}$ ($\text{Э} = \text{Mo}, \text{W}$)	69
3.1.3.3. Четырёхкомпонентная система $\text{NaF} - \text{NaCl} - \text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{Na}_2\text{WO}_4$	75
3.1.3.4. Исследование фазового комплекса сечения $\text{Na}_4\text{F}_2\text{MoO}_4 - \text{Na}_4\text{F}_2\text{WO}_4 - \text{Na}_3\text{ClMoO}_4 - \text{Na}_3\text{ClWO}_4$	80
3.1.3.5. Четырёхкомпонентная система $\text{SrF}_2 - \text{SrCl}_2 - \text{SrMoO}_4 - \text{SrWO}_4$	81
3.1.3.6. Четырёхкомпонентная взаимная система $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \text{F}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$	83
3.1.3.7. Четырёхкомпонентные взаимные системы $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{ЭO}_4^{2-}$ ($\text{Э} - \text{Mo}, \text{W}$)	86
3.1.3.8. Пятикомпонентная взаимная система $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$	94
ГЛАВА 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	103
4.1. Анализ двухкомпонентных систем $\text{SrF}_2 - \text{SrЭO}_4$	103
4.2 Анализ трёхкомпонентных систем $\text{MF}_2 - \text{MCl}_2 - \text{MЭO}_4$	105
4.3. Анализ трёхкомпонентных взаимных систем $\text{Na}^+, \text{M}^{2+} \text{Hal}^-, \text{ЭO}_4^{2-}$	111

4.4. Анализ четырёхкомпонентных систем	117
4.5 Анализ четырёхкомпонентных взаимных систем	119
4.6. Анализ элементов пятикомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$	122
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	125
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	127
ПРИЛОЖЕНИЕ	146

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Молибдаты и вольфраматы щелочноземельных металлов имеют широкую область оптической прозрачности, что позволяет получать излучение в ближнем и среднем ИК – диапазоне спектра, необходимое для применения в лазерных приборах. Кристаллы молибдата стронция как наиболее технологичные, имеют близкие к рекордным характеристики эффекта вынужденного комбинационного рассеивания (ВКР). Интерес представляют также как ВКР – активные среды монокристаллы твердых растворов (НРТР) $\text{MMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ (М – Ca, Sr, Ba) для применения в приборах лазерного зондирования, локации, дальномерах и т.д. Молибдат и вольфрамат стронция, а также твердые растворы $\text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$, имеют высокие температуры плавления, поэтому для изучения растворимости, снижения температур плавления смесей можно применить в качестве растворителей фторид и хлорид натрия как наиболее традиционные и доступные вещества, которые с молибдатом и вольфрамом стронция в совокупности катионов (К) и анионов (А) образуют систему класса $2\text{K}||4\text{A}$ – пятикомпонентную взаимную систему $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$.

Степень разработанности темы. Известен ряд систем, включающих молибдаты и вольфраматы, входящих в пятикомпонентную взаимную систему $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$. Однако неизученными являются системы: $\text{SrF}_2 - \text{SrCl}_2 - \text{SrMoO}_4$, $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{MoO}_4^{2-}$, $\text{NaF} - \text{NaCl} - \text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{Na}_2\text{WO}_4$, $\text{SrF}_2 - \text{SrCl}_2 - \text{SrMoO}_4 - \text{SrWO}_4$, $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{EO}_4^{2-}$, $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ и пятикомпонентная взаимная система $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ в целом.

Цель работы – выявление равновесных состояний фаз и химического взаимодействия в пятикомпонентной взаимной системе из фторидов, хлоридов, молибдатов и вольфрамов натрия и стронция.

Задачи исследования:

– моделирование и экспериментальное подтверждение химического взаимодействия во взаимных системах комплекса $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$;

- расчет координат двойных эвтектик в системах $\text{SrF}_2 - \text{Sr}\text{ЭО}_4$ и в трехкомпонентных системах $\text{SrF}_2 - \text{SrCl}_2 - \text{Sr}\text{ЭО}_4$ ($\text{Э} - \text{Mo}, \text{W}$);
- моделирование и экспериментальное подтверждение фазовых комплексов неизученных систем;
- экспериментальное выявление равновесных состояний фаз.

Научная новизна. Заключается в следующих положениях:

- проведено моделирование фазовых комплексов трёхкомпонентных $\text{SrF}_2 - \text{SrCl}_2 - \text{Sr}\text{ЭО}_4$, трёхкомпонентных взаимных $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{ЭО}_4^{2-}$, четырехкомпонентных $\text{NaF} - \text{NaCl} - \text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{Na}_2\text{WO}_4$, $\text{SrF}_2 - \text{SrCl}_2 - \text{SrMoO}_4 - \text{SrWO}_4$, четырехкомпонентных $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{ЭО}_4^{2-}$ и пятикомпонентной $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ взаимных систем;
- проведен расчет координат эвтектик в двухкомпонентных $\text{SrF}_2 - \text{Sr}\text{ЭО}_4$ и трёхкомпонентных $\text{SrF}_2 - \text{SrCl}_2 - \text{Sr}\text{ЭО}_4$ системах;
- проведено термодинамическое моделирование и экспериментальное подтверждение химического взаимодействия для смесей в точках эквивалентности и методом ионного баланса в неизученных взаимных системах комплекса $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$;
- впервые изучена трёхкомпонентная система $\text{SrF}_2 - \text{SrCl}_2 - \text{SrMoO}_4$, уточнены данные по фазовому комплексу и координатам точек невариантных равновесий в системе $\text{SrF}_2 - \text{SrCl}_2 - \text{SrWO}_4$ и исследованы 10 квазитройных систем;
- впервые изучена трехкомпонентная взаимная система $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{MoO}_4^{2-}$, уточнены фазовый комплекс и координаты точек невариантных равновесий в системе $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$;
- впервые исследованы стабильные треугольник $\text{NaF} - \text{Na}_3\text{ClMoO}_4 - \text{Na}_3\text{ClWO}_4$ и четырёхугольник $\text{Na}_4\text{F}_2\text{MoO}_4 - \text{Na}_4\text{F}_2\text{WO}_4 - \text{Na}_3\text{ClMoO}_4 - \text{Na}_3\text{ClWO}_4$ системы $\text{NaF} - \text{NaCl} - \text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{Na}_2\text{WO}_4$; доказано отсутствие точек невариантных равновесий в системах $\text{NaF} - \text{NaCl} - \text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{Na}_2\text{WO}_4$ и $\text{SrF}_2 - \text{SrCl}_2 - \text{SrMoO}_4 - \text{SrWO}_4$;

- впервые методами дифференциального термического анализа (ДТА), термогравиметрического анализа (ТГА) и рентгенофазового анализа (РФА) изучены фазовые равновесия и описано химическое взаимодействие в системах $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{ЭO}_4^{2-}$;

- подтвержден фазовый комплекс системы $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$, описано химическое взаимодействие и исследованы некоторые стабильные и секущие элементы; подтверждено отсутствие точек невариантных равновесий методами ДТА, ТГА и РФА.

- проведен анализ топологии ликвидусов в рядах систем $\text{MF}_2 - \text{MCl}_2 - \text{MЭO}_4$ ($\text{M} - \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{Э} - \text{Mo}, \text{W}$), $\text{Na}^+, \text{M}^{2+} || \text{Г}^-, \text{ЭO}_4^{2-}$ ($\text{Г}^-, \text{F}^-, \text{Cl}^-$); $\text{Na}^+, \text{M}^{2+} || \text{Г}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$.

Теоретическая и практическая значимость. Установлено, что в каждом ряду трёхкомпонентных $\text{MF}_2 - \text{MCl}_2 - \text{MЭO}_4$ ($\text{M} - \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{Э} - \text{Mo}, \text{W}$), трёхкомпонентных взаимных $\text{Na}^+, \text{M}^{2+} || \text{Г}^-, \text{ЭO}_4^{2-}$, четырёхкомпонентных $\text{MF}_2 - \text{MCl}_2 - \text{MMoO}_4 - \text{MWO}_4$ и четырёхкомпонентных взаимных $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{ЭO}_4^{2-}$ систем однотипные деревья фаз.

Выявлены экспериментально координаты 16 эвтектик в тройных, квазитройных и четырёхкомпонентных системах комплекса $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$. Доминирующие поля и объёмы кристаллизации на фазовых диаграммах занимают тугоплавкие $\text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$, SrЭO_4 . Выявленные низкоплавкие составы в системах $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{ЭO}_4^{2-}$, $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{ЭO}_4^{2-}$, $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ могут быть основой для возможного электрохимического получения молибдена, вольфрама и молибден-вольфрамовых сплавов из расплавов, а также для выращивания монокристаллов $\text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$, SrЭO_4 из расплавов.

Положения, выносимые на защиту.

1. Фазовые комплексы систем $\text{SrF}_2 - \text{SrCl}_2 - \text{SrЭO}_4$ ($\text{Э} - \text{Mo}, \text{W}$), $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{MoO}_4^{2-}$, $\text{SrF}_2 - \text{SrCl}_2 - \text{SrЭO}_4$, $\text{SrF}_2 - \text{SrCl}_2 - \text{SrMoO}_4 - \text{SrWO}_4$, $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{ЭO}_4^{2-}$, $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ и $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$.

2. Результаты термодинамического моделирования и экспериментального подтверждения химических взаимодействий в неизученных взаимных системах.

3. Данные по изученным 13 тройным и квазитройным, четырем тройным взаимным, двум четырёхкомпонентным, двум четырёхкомпонентным взаимным и пятикомпонентной взаимной системам.

4. Топология ликвидусов систем $\text{MF}_2 - \text{MCl}_2 - \text{MЭО}_4$ ($\text{M} - \text{Ca, Sr, Ba; Э} - \text{Mo, W}$), $\text{Na}^+, \text{M}^{2+} || \text{F}^-, \text{ЭО}_4^{2-}$ и результаты анализа древ фаз систем $\text{Na}^+, \text{M}^{2+} || \text{F}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$

Личный вклад соискателя заключается в анализе данных литературы, проведении экспериментов и обработке полученных результатов. Тема и задачи диссертационной работы, обсуждение, анализ и представление результатов выполнены совместно с научным руководителем, д.х.н. профессором И.К. Гаркушиным.

Степень достоверности. Результаты выполненных исследований были получены с использованием сертифицированного и поверенного оборудования для проведения экспериментальных работ с обеспечением воспроизводимости получаемых данных, в том числе при использовании оборудования центра коллективного пользования СамГТУ

Апробация работы. Материалы диссертационной работы докладывались в научных конференциях: «Материалы Всероссийской научно-технической и научно-методической конференции, посвященной 25-летию кафедры безопасности жизнедеятельности, экологии и химии» (Ковров 2025); «Наука России: Цели и задачи» (Москва 2025); Всероссийская молодежная научная конференция с международным участием «Функциональные материалы: Синтез. Свойства. Применение» YOUNG ISC (Санкт-Петербург 2025).

Публикации. Основное содержание диссертации изложено в 7 статьях (в журналах перечня ВАК), 3 тезисах докладов.

Объем и структура работы. Диссертационная работа включает введение, четыре главы (обзор литературы, теоретическую часть, экспериментальное исследование систем, обсуждение результатов), заключение, список литературы из 176 наименований и приложение. Диссертация изложена на 148 страницах машинописного текста, включая 17 таблиц и 126 рисунков.

Глава 1. Обзор литературы

Систематическое исследование систем из различных веществ в России было осуществлено в работах Курнакова Н. С., основателя физико – химического анализа [1-3]. Дальнейшее развитие физико – химический анализ получил в работах Аносова В.Я., Погодина С.А., Фиалкова Ю.Я. [4,5], Бергмана А.Г.[6,7], Лепешкова И.Н., Данилова В.П.[8-10], Радищева В.П.[11], Посыпайко В.И. с сотр.[12,13]. Геометрия фазовых диаграмм и разбиение систем на симплексы развиты в работах Перельман Ф.М. [14], Первиковой В.Н. [15], Краевой А.Г.[16], Луцыка В.И с сотр.[17]. Комплексная методология исследования многокомпонентных систем разработана Труниным А.С. с сотр.[18].

Термодинамике фазовых равновесий посвящены работы Сторонкина А.В. [19,20] и Тойкка А.М. [21,22]. $P - T - x$ – диаграммы двухкомпонентных систем исследованы Зломановым В.П. [23]. Оксидные системы из нескольких компонентов представлены в работах Бережного А.С. [24,25], Фотиева А.А. [26,27], в работах института химии силикатов [28], Мохосоева М.В. [29,30]. Металлические системы приведены в справочниках [31-33], системы со сверхпроводящими материалами приведены в монографии Савицкого Е.М. с сотр. [34]. Гетерогенным равновесиям в водно-солевых системах посвящены работы Журавлева Е.Ф. [35], Мерцлина Р.В. [36], Ильина К.К. и Черкасова Д.Г.[37], Кудряшовой О.С. [38,39], Мазунина С.А. [40]. Исследование сульфидных систем изложено в работах Андреева О.В. с сотр [41,42].

Молибдаты и вольфраматы щелочных и щелочноземельных металлов находят широкое применение в научных исследованиях и для синтеза функциональных материалов. Важное значение имеет изучение растворимости молибдатов и вольфраматов в галогенидах щелочных и щелочноземельных элементов, которые составляют многокомпонентные системы. Из пятикомпонентных взаимных систем, в том числе включающих молибдаты и вольфраматы, исследованы следующие: $\text{Na, K} || \text{F, Cl, MoO}_4, \text{WO}_4$ [18,43];

Na,K,Ca||Cl,MoO₄,WO₄[44,45,]; Na,K,Ba||F,MoO₄,WO₄[46-49];
 Na,K,Ba||Cl,MoO₄,WO₄[50], K,Ca||F,Cl,MoO₄,WO₄[18,130]; Na,K,Ca||F,MoO₄,WO₄[51], Li,Na,K||F,Cl,VO₃[52-54], Na,K,Ca||F,Cl,WO₄ [55-57],
 Li,K||F,Cl,VO₃,MoO₄ [58,59], Li,K||F,Br,MoO₄,WO₄[60,61], Li,K||F,Cl,Br,VO₃
 [62], Li,K||F,Cl,Br,MoO₄[63,64], Li,Na,K||F,Br,VO₃[65] Li,Na,K,Cs||F,Cl
 [66,67], Li,Na,Ca,Sr||F,WO₄[68],Na,K||F,Cl,Br,MoO₄[69], Li,Ca||F,Cl,SO₄,MoO₄[7
 0], Na,K,Ca,Ba||F,MoO₄ [71-73], Na,K||F,Cl,Br,WO₄[74].

В шестикомпонентной системе Na,K,Ba||F,Cl,MoO₄,WO₄ проведено только разбиение на симплексы [18]. Однако, система из восьми солей Na,Sr||F,Cl,MoO₄,WO₄ в полном объеме не изучена и поэтому она является объектом исследования в диссертационной работе.

1.1. Применение фторидов, хлоридов, молибдатов и вольфраматов натрия и стронция

Фторид натрия. Применяется в различных следующих отраслях промышленности и сферах деятельности человека: как фторирующий компонент [75,77], в металлургии [76], в водоподготовке [78], для очищения газов от фторидов урана [79], в керамике, огнеупорах, флюсах, как растворитель неорганических веществ [76,80].

Хлорид натрия. Применяется в производстве гидроксида натрия и хлора электролизом водного раствора, для получения монокристаллов и в качестве растворителей неорганических веществ [81,82].

Молибдат натрия. Используется как компонент смесей для получения оксидных молибденовых бронз, для получение молибдена электролизом расплавов и ингибитор коррозии металлов в воде [83-85].

Вольфрамат натрия. Используется как компонент смесей для получения оксидных вольфрамовых бронз, как ингибитор коррозии, в производстве пигментов, огнестойких веществ. [83-85].

Фторид стронция. Применяется как оптический материал, компонент спецстекло, люминофоров, лазерный материал [86-92].

Хлорид стронция. Относится к пиротехническим составам, применяется также в холодильной промышленности [93].

Молибдат стронция. Молибдат стронция синтезируют по керамической технологии, из растворов и в расплаве NaNO_3 по обменной реакции $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ и Na_2MoO_4 . Применяется молибдат стронция как люминофор, как активная среда в качестве монокристалла с вынужденным комбинационным рассеянием в лазерной технике, для получения молибдена из расплавов [94-99].

Вольфрамат стронция. Вольфрамат стронция синтезируют керамическим и гидротермальным способами, используется для получения вольфрама из расплавов, как активная среда для материалов с вынужденным комбинационным рассеянием в лазерной технике [94-100]. Твердые растворы молибдатов и вольфраматов стронция также используются как ВКР – активные среды в лазерах [101].

В современной технике непрерывно увеличивается потребность применения на практике расплавленных солевых смесей, которые представляют собой чаще всего многокомпонентные системы, которые характеризуются протеканием в них сложных и разных процессов. Для выяснения химического взаимодействия необходимы термодинамические данные (энтальпия, энергия Гиббса и энтропия) и фазовые диаграммы.

Один из возможных способов получения излучения в новых спектральных диапазонах – преобразование излучения имеющихся лазеров при использовании эффекта вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР), в связи с чем возникает необходимость поиска и исследования новых эффективных нелинейных материалов для ВКР, применяемых в лазерных дальномерах, приборах для лазерного зондирования, локации, адаптивной оптике. Кристаллы молибдатов и вольфраматов щелочноземельных элементов обладают этими свойствами и являются одним из наиболее перспективных

классов ВКР-активных сред. Среди них, в свою очередь, наиболее интересны кристаллы с упорядоченной структурой, в которых отсутствует неоднородное уширение ВКР-линии, т.е. наблюдаются более высокие значения пикового сечения рассеяния – молибдаты и вольфраматы щелочноземельных металлов со структурой шеелита. Смеси молибдатов и вольфрамов щелочноземельных металлов широко используются в качестве монокристаллов в лазерной технике, в качестве люминесцентных материалов [94-101]. Вольфраматы щелочноземельных металлов являются типичными самоактивированными люминофорами. Синтез монокристаллов молибдата стронция возможен на основе фазовых диаграмм систем из двух и более компонентов, включающих молибдаты и галогениды щелочных элементов. Фазовые диаграммы показывают не только взаимную растворимость и соотношения фаз, но и основные реакции химического взаимодействия во взаимных системах. Поэтому диссертационная работа включает теоретическую часть (разбиение на симплексы, описание химического взаимодействия) и экспериментальное выявление растворимости молибдата, вольфрамата стронция, твердых растворов на их основе и равновесного состояния фаз в комплексе $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$.

1.2. Основные методы исследования

1.2.1. Теоретические методы исследования многокомпонентных систем

На первом этапе изучения многокомпонентных систем рассматривают данный объект с теоретической точки зрения. Для этого систему $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ и системы низшей мерности, входящие в неё, разбивают на фрагменты, называемые стабильными зонами – симплексами [102-104]. В современной физико-химической практике для разбиения многокомпонентных систем различных классов соединений принято выделять три основных методологических подхода. К ним относятся геометрический, математический, а также термодинамический методы, каждый из которых

обладает специфическим набором инструментов для анализа фазовых равновесий. Важно подчеркнуть, что выбор конкретного способа деления системы на симплексы определяется сложностью исследуемого фазового комплекса. Результатом разбиения является построение древ фаз.

Геометрический метод разбиения применяется тогда, когда отсутствуют бинарные соединения, или присутствует одно бинарное соединение в системе. [102-104].

Математический метод применяется как аналитический способ построения из матрицы смежности, по которой составляется логическое выражение согласно координатному принципу. Решением логического выражения является нестабильный комплекс, а выписыванием недостающих вершин формируется стабильный фазовый комплекс [105,106].

Термодинамический метод. Известный теоретический метод применяется для расчёта изобарно – изотермического потенциала, который также называется энергией Гиббса [107-109]. С помощью этого термодинамического параметра изучается возможность направления химического взаимодействия во взаимных системах. Следующим этапом для изучения многокомпонентных систем является конверсионный метод.

Конверсионный метод. Применение данного метода основано на использовании геометрического анализа и термодинамического анализа элементов конверсии – точек, линий, плоскостей и позволяет наглядно отобразить совокупность протекающих основных реакций обмена. С алгебраической и графической точек зрения подобные фигуры выступают результатом пересечения стабильных и нестабильных составляющих системы [12,13,47-49].

Существует метод, позволяющий описать химическое взаимодействие во взаимных системах для любых смесей исходных веществ и бинарных соединений остовов составов. Этот метод - *метод ионного баланса* [108,109], сущность которого заключается в уравнивании коэффициентов при ионах в

правой и левой частях уравнений химических реакций при переборе симплексов древа фаз.

1.2.2. Экспериментальные методы исследования систем

Исследование фазовых диаграмм систем различных классов соединений может осуществляться при помощи экспериментальных методов – дифференциального термического анализа (ДТА), визуально-политермического анализа (ВПА), термогравиметрического анализа (ТГА), рентгенофазового анализа (РФА).

Реализация методики ДТА. Как показано в работах [110-115], ДТА дает возможность в графической форме отслеживать температурную разность между исследуемой системой и инертным эталоном (Al_2O_3) при варьировании теплового режима. Указанный инструментальный подход эффективен при поиске эндо- и экзотермических эффектов, сопровождающих превращения в веществе или смесях. На получаемых термограммах (дифференциальных кривых) данные процессы фиксируются в виде соответствующих пиков.

Метод визуально-политермического анализа (ВПА) [116]. Данный метод базируется на прямой фиксации момента возникновения первой кристаллической фазы в расплаве при его охлаждении, а также её полного растворения в процессе нагрева. В ходе эксперимента температурные изменения фиксируются при строгом соблюдении идентичности скоростей нагрева и охлаждения. Непрерывное перемешивание смеси, как показывает практика, является обязательным условием для достижения температурной гомогенности во всем объеме и минимизации времени перехода системы к равновесному состоянию.

Термогравиметрический анализ (ТГА) [110-115] В качестве выходного аналитического сигнала при данном методе выступают термогравиметрические кривые. Стоит сделать акцент на том, что такие зависимости позволяют не только отслеживать уменьшение или приток массы, но и сопоставлять эти

данные с температурными значениями фазовых переходов или химических процессов, протекающих в системе.

Метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) [110-115]. Этот термический метод находит использование при оценке интенсивности тепловых эффектов, сопровождающих процессы в различных температурных интервалах. Кроме того, изучение полученных данных ДСК позволяет устанавливать значения теплоемкости как для разных соединений, так и для многокомпонентных смесей. Высокая чувствительность метода делает его наиболее эффективным при количественном определении тепловых эффектов при фазовых переходах и теплоёмкости.

Проекционно-термографический метод (ПТГМ) Сущность метода заключается в планировании эксперимента, включающем рационально выбранные политермические разрезы, их экспериментальном исследовании и анализе T - x – диаграмм, которые являются проекцией части фазовых комплексов в направлении кристаллизации фаз в зависимости от расположения полюсов кристаллизации [50,117,118].

Подтверждение квалификации исходных веществ и кристаллизующихся из расплавов фаз осуществляется *рентгенофазовым анализом* [119-121].

1.3. Обзор изученных систем, входящих в объект исследования

1.3.1. Двухкомпонентные системы

NaF - NaCl [122]. Выявлены координаты эвтектики (e_1): температура плавления 680°C и 33,5% мол. NaF. Кристаллизующиеся в эвтектике фазы NaF, NaCl.

NaF – Na₂MoO₄ [46,48,49]. В системе образуются: эвтектика (e_2) при температуре 611°C и 11% (экв) NaF, соединение состава 2NaF·Na₂MoO₄ (D_{n1}). Твёрдые фазы 2NaF·Na₂MoO₄, Na₂MoO₄; перитектика (p_1) при температуре 666°C и 50% (экв) NaF.

NaF – Na₂WO₄ [46,48,49]. Эвтектика (e₃) при температуре 632°C и 89,5% (экв) Na₂WO₄. Твёрдые фазы: Na₂WO₄, 2NaF • Na₂WO₄; перитектика (p₂) при температуре 690°C и 72,5 % (экв) Na₂WO₄.

NaCl – Na₂MoO₄ [122,124]. В системе образуются: эвтектика (e₄) при 628°C и 42% (экв) NaCl, твёрдые фазы NaCl, NaCl • Na₂MoO₄; (e₅) образуется при 606°C и 19 % (экв) NaCl, твёрдые фазы NaCl • Na₂MoO₄, Na₂MoO₄; образуется соединение конгруэнтного плавления (D_{к1}) при 644°C и 33,3 % (экв) NaCl.

NaCl – Na₂WO₄ [122,124]. Образуется эвтектика (e₆) при температуре 619°C и 89,5 % (экв) Na₂WO₄; твёрдые фазы Na₂WO₄, NaCl • Na₂WO₄. Дистектика D_{к2} при температуре 680°C и 66,7 % (экв) Na₂WO₄; твёрдая фаза NaCl • Na₂WO₄. Эвтектика (e₇) при температуре 662°C и 52,5 % (экв) NaCl. Твёрдые фазы NaCl • Na₂WO₄, NaCl.

Na₂MoO₄ – Na₂WO₄ [122,124].. Система характеризуется образованием НРТР Na₂Mo_xW_{1-x}O₄. Координаты минимума (m₁): температура плавления смеси 680°C и 30,0 % (экв) Na₂MoO₄.

SrF₂ – SrCl₂ [126]. Образуются две эвтектики: (e₈) – при температуре 745°C 89,5 % (экв) SrCl₂ с фазами SrCl₂ • SrF₂, SrCl₂, дистектика D_{к3} – SrF₂ • SrCl₂ при температуре 970°C с содержанием 50 % (экв) SrF₂; (e₉) – при температуре 950°C при 59% (экв) SrF₂ с фазами SrCl₂ • SrF₂, SrF₂.

SrMoO₄ – SrWO₄ [125]. Образуется НРТР SrMo_xW_{1-x}O₄ без экстремумов.

NaF – SrF₂ [121,127]. Координаты эвтектики (e₁₀): температура плавления 858 °C и 49,5 % (экв) SrF₂.

NaCl – SrCl₂ [122,127]. Образуется эвтектика (e₁₁) при температуре 570 °C и 50% (экв) NaCl.

Na₂WO₄-SrWO₄ [127-130]. В системе образуется эвтектика (e₁₂) при 685°C из 2,0 % экв. SrWO₄.

Na₂MoO₄-SrMoO₄ [125,125130]. Граничный твердый раствор (ОТР) на основе Na₂MoO₄ с координатами максимума при 690°C и 2,5 % (экв) SrMoO₄. Координаты эвтектики (e₁₃): при 687°C и 3,5 % (экв) SrMoO₄

SrCl₂-SrMoO₄ [125,126]. Координаты эвтектики (e₁₄): температура плавления 760°C и содержание молибдата стронция 9 % экв.

SrCl₂-SrWO₄ [125,126]. Координаты эвтектики – температура плавления 780°C и содержание вольфрамата стронция 7 % экв.

1.3.2. Трехкомпонентные системы

NaF – NaCl – Na₂MoO₄ [131]. Эвтектика (E₁) при температуре 580°C и 86%(экв) Na₂MoO₄, 6% (экв) NaCl, 8%NaF. Твёрдые фазы: Na₂MoO₄, NaCl•Na₂MoO₄(D_{к1}), 2NaF•Na₂MoO₄(D_{и1}). Эвтектика (E₂) при температуре 584°C и 16,5%(экв) NaF, NaCl 36,5% и 47% Na₂MoO₄. Твёрдые фазы: NaF, NaCl, NaCl•Na₂MoO₄; перитектика (P₁) при 590°C и 11%NaCl, 13,5%NaF, 75,5%Na₂MoO₄.

NaF – NaCl – Na₂WO₄ [18,129]. Выявлена эвтектика (E₃) при 606°C и 10% NaF, 7% NaCl 83%Na₂WO₄. Присутствуют твердые фазы Na₂WO₄, NaCl•Na₂WO₄, Na₂WO₄•2NaF. Эвтектика (E₄) при 613°C и 39,5% Na₂WO₄ 19%NaF, 41,5% NaCl Твёрдые фазы: NaF, NaCl, NaCl•Na₂WO₄. Перитектика (P₂) при 627°C и 67,5% Na₂WO₄, 14,5% NaCl, 18%NaF.

NaF – Na₂MoO₄ – Na₂WO₄ [46,48,49] - Фазовый комплекс представлен тремя полями кристаллизации: НРТР Na₂Mo_xW_{1-x}O₄, Na₄F₂Mo_xW_{1-x}O₄ и NaF. Тройные точки неинвариантных равновесий отсутствуют.

NaCl – Na₂MoO₄ – Na₂WO₄ [123,124]. Фазовый комплекс представлен полями кристаллизации: НРТР Na₂Mo_xW_{1-x}O₄, Na₃ClMo_xW_{1-x}O₄ и NaCl. Тройные точки неинвариантных равновесий отсутствуют.

SrF₂ – SrCl₂ – SrWO₄ [132]. В трехкомпонентной системе была найдена тройная эвтектика E₅, которая отвечает содержанию солей 10% экв SrF₂ + 87% экв.SrCl₂ + 3% экв. SrWO₄ и температурой плавления 752 °C. Авторами сделано

допущение, что между SrF_2 и SrWO_4 образуется ряд непрерывных твердых растворов.

$\text{SrCl}_2 - \text{SrMoO}_4 - \text{SrWO}_4$ [125,130]. Поверхность ликвидуса подавлена двумя полями кристаллизации – SrCl_2 и $\text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$.

1.3.3. Трехкомпонентные взаимные системы

$\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{Cl}^-$ [133]. Образуются три тройные эвтектики: E_6 содержания компонентов 62 экв.% $\text{NaCl} + 32$ экв.% $\text{NaF} + 6$ экв.% SrF_2 температура плавления составляет 664°C ; содержание компонентов в E_7 69 экв.% $\text{NaCl} + 86,5$ экв.% $\text{SrCl}_2 + 17,5$ экв.% SrF_2 , температура плавления составляет 733°C ; содержание компонентов в E_8 составляет 25 экв.% $\text{NaCl} + 70$ экв.% $\text{SrCl}_2 + 5$ экв.% SrF_2

$\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ [125,134]. Кристаллизующиеся фазы в системе: НРТР $\text{Na}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$, НРТР $\text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$. Нонвариантные точки отсутствуют.

$\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$ [68,135]. Выявлена эвтектика E_9 с температурой плавления 632°C , при соотношении компонентов 15 мол.% $\text{NaF} + 3$ мол.% $\text{SrF}_2 + 82$ мол.% Na_2WO_4 . Выявлено две перитектики: $P_3 681^\circ\text{C}$ и содержания компонентов 36 мол. % $\text{NaF} + 3$ мол.% $\text{SrF}_2 + 61$ мол.% Na_2WO_4 ; $P_4 702^\circ\text{C}$ и содержания компонентов 37 мол. % $\text{NaF} + 16$ мол.% $\text{SrF}_2 + 47$ мол.% Na_2WO_4 . Система разбивается авторами по диагональному типу.

$\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}$ [125,135]. Выявлены тройные эвтектики: $E_{10} 623^\circ\text{C}$ с содержанием 0,5 экв.% $\text{SrWO}_4 + 89$ экв.% $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 10,5\%$ экв.% NaCl ; $E_2 657^\circ\text{C}$ (0,75 экв.% $\text{SrWO}_4 + 52,1$ экв.% $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 47,15\%$ экв.% NaCl);

1.3.4. Четырехкомпонентные и четырехкомпонентные взаимные системы

$\text{NaF} - \text{NaCl} - \text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{Na}_2\text{WO}_4$ [18,43]. Включает две тройные системы – $\text{NaF}-\text{Na}_2\text{MoO}_4-\text{Na}_2\text{WO}_4$ и $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{MoO}_4-\text{Na}_2\text{WO}_4$ с образованием НРТР $\text{Na}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$, и две системы – $\text{NaF}-\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{EO}_4$ ($\text{Э} - \text{Mo}, \text{W}$) – с наличием точек невариантных равновесий. Тройные системы $\text{NaF}-\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{EO}_4$ ($\text{Э} -$

Mo, W) разбиваются на три симплекса: $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--Na}_3\text{ClWO}_4\text{--Na}_3\text{FWO}_4$, $\text{NaF--Na}_3\text{ClWO}_4\text{--Na}_3\text{FWO}_4$, $\text{NaF--Na}_3\text{ClWO}_4\text{--NaCl}$ двумя стабильными секущими $\text{Na}_3\text{ClWO}_4\text{--Na}_3\text{FWO}_4$ и $\text{NaF--Na}_3\text{ClWO}_4$.

$\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}$ [135,136]. Проведено разбиение системы на шесть стабильных симплексов и исследован стабильный тетраэдр $\text{SrCl}_2 - \text{SrWO}_4 - \text{NaCl} - \text{SrF}_2 \cdot \text{SrCl}_2$. Выявлена четверная эвтектика Е с температурой плавления 499°C и содержания компонентов 2,3 мас.% $\text{SrF}_2 + 65,9$ мас.% $\text{SrCl}_2 + 22,3$ мас.% $\text{NaCl} + 8,5$ мас.% SrWO_4 .

$\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ [125,137]. Осуществлена процедура разбиения на симплексы и построено древо фаз, характеризующееся линейной структурой. Нужно отметить, что в каждом секущем и стабильном элементе формируются непрерывные ряды твердых растворов между соответствующими вольфраматными и молибдатными соединениями. При этом в исследуемой системе не найдено четверных эвтектик. Описание процессов химического взаимодействия выполнено с применением методов ионного баланса и конверсионным.

Обзор литературы показал, что не все системы объекта исследования изучены. Поэтому они изучены в диссертационной работе.

ГЛАВА 2. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В рамках обзора подходов к исследованию многокомпонентных объектов представляется обоснованным вначале теоретический анализ их фазовых комплексов. Последние объединяют элементы ограничения, выступающие фундаментом для последующего моделирования поверхностей ликвидуса и формализации процессов химического взаимодействия. Объект данной работы - пятикомпонентная взаимная система $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$. В геометрической интерпретации модель системы – тригональная бипризма (рис. 2.1). Данная сложная система интегрирует в себя 16 бинарных, а также 14 тройных (включая системы взаимного типа) и 6 четырехкомпонентных (взаимных и невзаимных) систем (табл. 2.1).

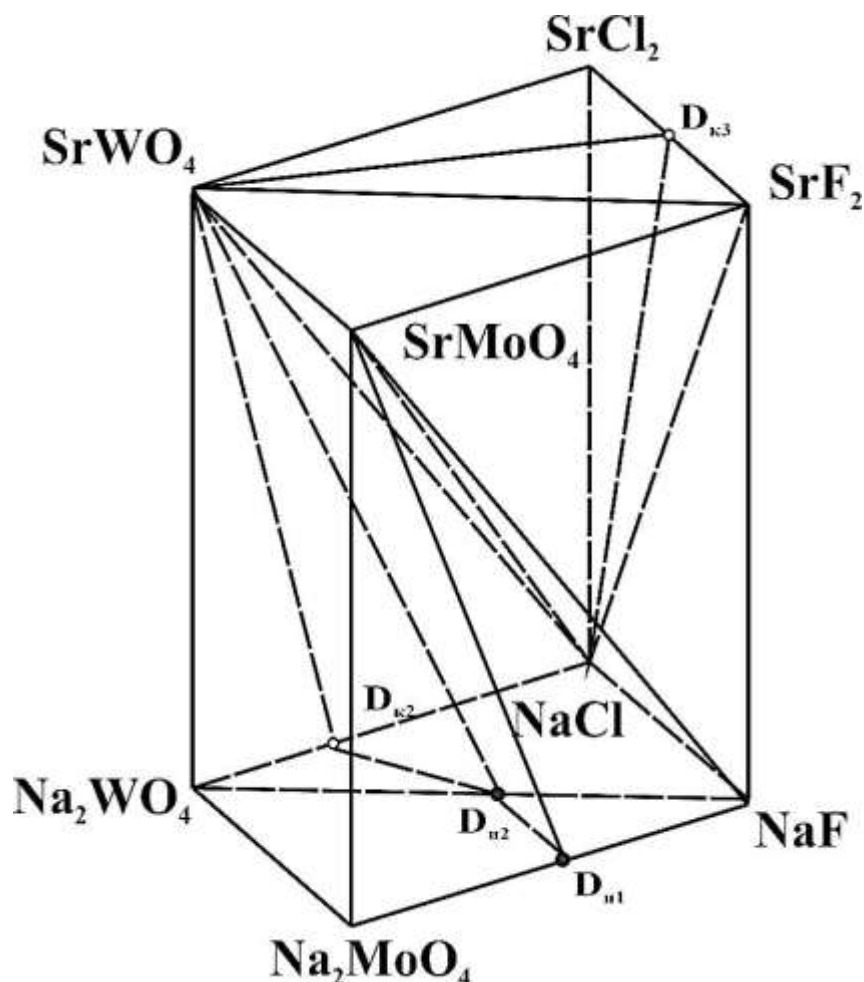


Рисунок 2.1 – Тригональная бипризма составов пятикомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$

Таблица 2.1 - Системы низшей размерности, входящие в пятикомпонентную взаимную систему $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$.

Двухкомпонентные	Трёхкомпонентные	Четырёхкомпонентные
$\text{Na} \text{F}^-, \text{Cl}^-$	$\text{NaF} - \text{NaCl} - \text{Na}_2\text{MoO}_4$	$\text{NaF} - \text{NaCl} - \text{Na}_2\text{MoO}_4 -$
$\text{Na}^+ \text{F}^-, \text{MoO}_4^{2-}$	$\text{NaF} - \text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{Na}_2\text{WO}_4$	Na_2WO_4
$\text{Na}^+ \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$	$\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{Na}_2\text{WO}_4$	$\text{SrF}_2 - \text{SrCl}_2 - \text{SrMoO}_4 -$
$\text{Na}^+ \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}$	$\text{NaF} - \text{NaCl} - \text{Na}_2\text{WO}_4$	SrWO_4
$\text{Na}^+ \text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}$	$\text{SrF}_2 - \text{SrCl}_2 - \text{SrMoO}_4$	$\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}$
$\text{Na}^+ \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$	$\text{SrF}_2 - \text{SrCl}_2 - \text{SrWO}_4$	$\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \text{Cl}^-, \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$
$\text{Sr}^{2+} \text{F}^-, \text{Cl}^-$	$\text{SrF}_2 - \text{SrMoO}_4 - \text{SrWO}_4$	$\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \text{F}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$
$\text{Sr}^{2+} \text{F}^-, \text{MoO}_4^{2-}$	$\text{SrCl}_2 - \text{SrMoO}_4 - \text{SrWO}_4$	$\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$
$\text{Sr}^{2+} \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$	$\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \text{Cl}^-, \text{F}^-$	
$\text{Sr}^{2+} \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}$	$\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}$	
$\text{Sr}^{2+} \text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}$	$\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}$	
$\text{Sr}^{2+} \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$	$\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \text{F}^-, \text{MoO}_4^{2-}$	
$\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \text{F}^-$	$\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$	
$\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \text{Cl}^-$	$\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$	
$\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \text{MoO}_4^{2-}$		
$\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \text{WO}_4^{2-}$		

Примечание: курсивом выделены системы, которые изучены в диссертации

Термические и термодинамические данные по исходным веществам, двойным соединениям приведены в табл. 2.2.

Таблица 2.2 – Температуры, энтальпии и энергии Гиббса фазовых переходов индивидуальных веществ и двойных соединений системы $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ [138,139]

№ п/п	Вещество	Фазовый переход	Температура плавления веществ, °С	Энтальпия образования и энергия Гиббса	
				$\Delta_f H^\circ_{298}$ кДж/моль	$\Delta_f G^\circ_{298}$ кДж/моль
1	NaF	к → ж	996	-572,831	-542,572
2	NaCl	к → ж	801	-411,412	-384,384

Продолжение таблицы 2.2

3	SrCl_2	$\kappa \rightarrow \text{ж}$	870	-834,331	-785,491
4	SrF_2	$\kappa \rightarrow \text{ж}$	1477	-1220,891	-1168,335
5	SrMoO_4	$\kappa \rightarrow \text{ж}$	1457	-1561,468	-1449,612
6	SrWO_4	$\kappa \rightarrow \text{ж}$	1535	-1635,015	-1527,578
7	Na_2MoO_4	$\alpha \rightarrow \beta$	451	-1469,002	-1355,147
		$\beta \rightarrow \gamma$	585		
		$\gamma \rightarrow \delta$	635		
		$\delta \rightarrow \text{ж}$	688		
8	Na_2WO_4	$\alpha \rightarrow \beta$	573	-1547,661	-1433,099
		$\beta \rightarrow \gamma$	585		
		$\gamma \rightarrow \text{ж}$	696		
9	$\text{Na}_4\text{F}_2\text{MoO}_4(D_{u1})$	$\kappa \rightarrow \text{жс} + \text{NaF}$	666	-2614,664	-2440,291
10	$\text{Na}_4\text{F}_2\text{WO}_4(D_{u2})$	$\kappa \rightarrow \text{жс} + \text{NaF}$	690	-2693,323	-2518,243
11	$\text{Na}_3\text{ClMoO}_4(D_{\kappa1})$	$\kappa \rightarrow \text{жс}$	644	-1880,414	-1739,531
12	$\text{Na}_3\text{ClWO}_4(D_{\kappa2})$	$\kappa \rightarrow \text{жс}$	680	-1959,073	-1817,483
13	$\text{SrF}_2 \cdot \text{SrCl}_2(D_{\kappa3})$	$\kappa \rightarrow \text{жс}$	970	-2055,222	-1953,826

Примечание: 1) курсивом выделены расчетные данные по аддитивности;

2) κ – кристалл, ж – жидкость.

2.1. Двухкомпонентные системы $\text{SrF}_2 - \text{SrЭО}_4$ (Э – Mo, W)

Как видно из табл.3.2., SrF_2 , SrMoO_4 и SrWO_4 имеют высокие температуры плавления и, следовательно, также все смеси этих веществ будут тугоплавкие. Поэтому данные системы не изучались, а координаты двойных эвтектик были рассчитаны. Данные для расчета были взяты из изученных ранее аналогичных систем ряда $\text{Na}^+, \text{M}^{2+} \parallel \text{F}^-, \text{ЭО}_4^{2-}$ - $\text{Na}^+, \text{Ba}^{2+} \parallel \text{F}^-, \text{ЭО}_4^{2-}$ и $\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+} \parallel \text{F}^-, \text{ЭО}_4^{2-}$ (Э – Mo, W) [18,46–49]. Аналитически описаны в Microsoft Excel и построены линейные зависимости в координатах $f(t)=g(Z(M))$ и $f(x(\text{MF}_2)) = g(Z(M))$, где $f(t)$ – функциональная зависимость температуры плавления

эвтектики от заряда ядра щелочноземельного элемента в соединении М – Са, Ва, $f(x(MF_2))$ – функциональная зависимость содержания фторида щелочноземельного металла от его заряда ядра [140] (рис.2.2 и 2.3). По полученным уравнениям $t = -4,5Z + 1210$ и $x = 0,2083Z + 51,833$ определены координаты эвтектики в системе $SrF_2 - SrMoO_4$.

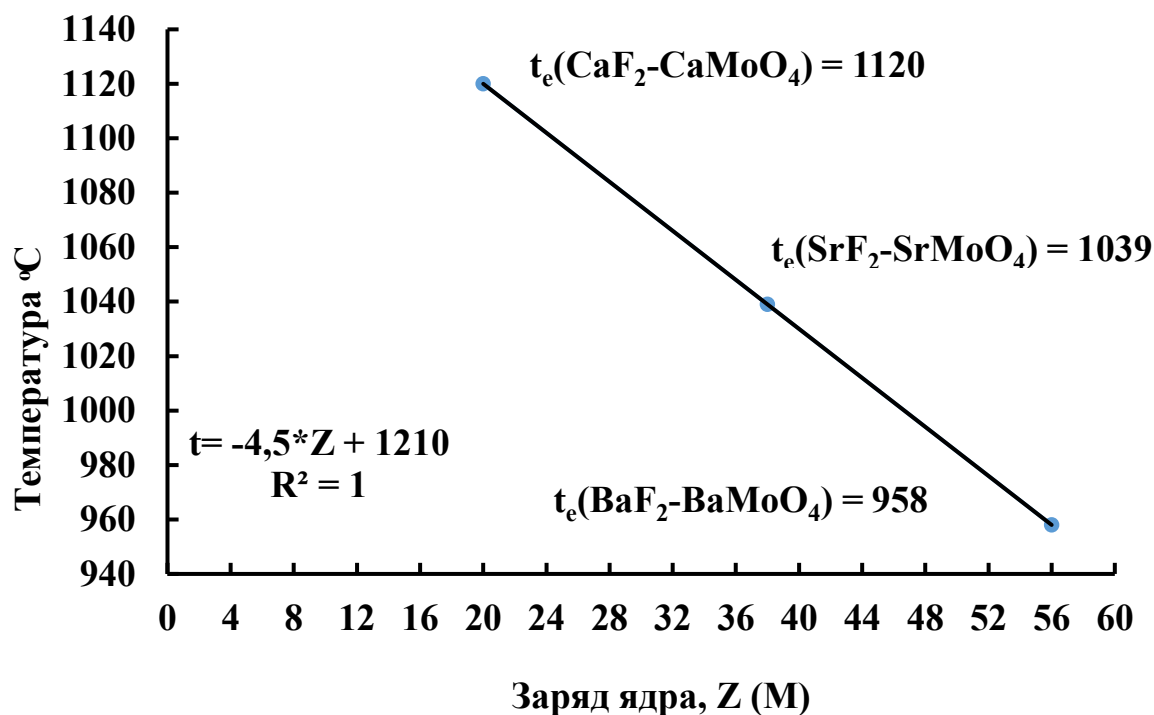


Рисунок 2.2 – Расчет температуры плавления эвтектики в системе $SrF_2 - SrMoO_4$

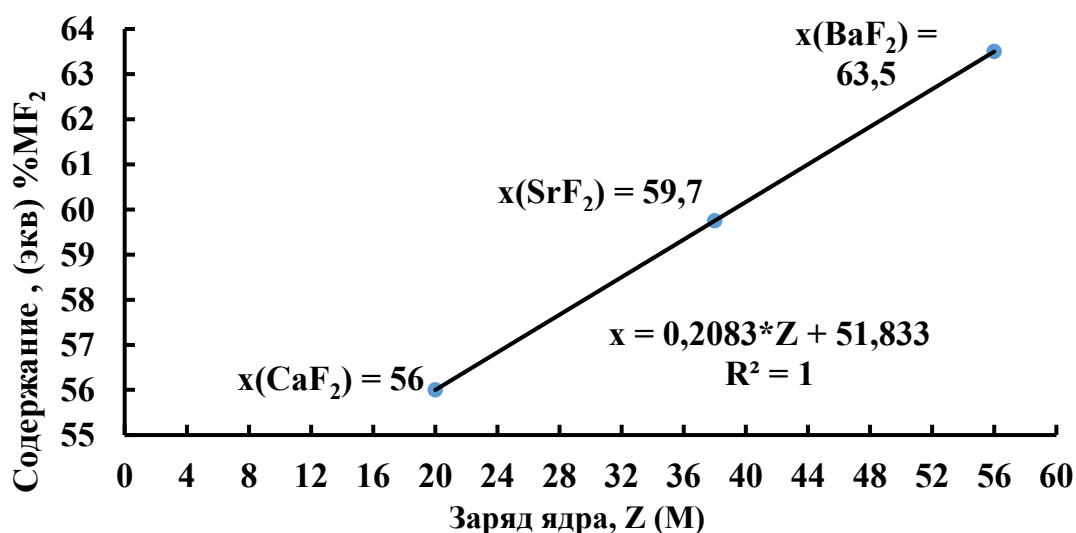


Рисунок 2.3 – Расчет содержания фторида стронция в эвтектике системы $SrF_2 - SrMoO_4$

Аналогичным образом был проведен расчет состава и температуры плавления эвтектики системы $\text{SrF}_2 - \text{SrWO}_4$ (рис.2.4. и 2.5.):

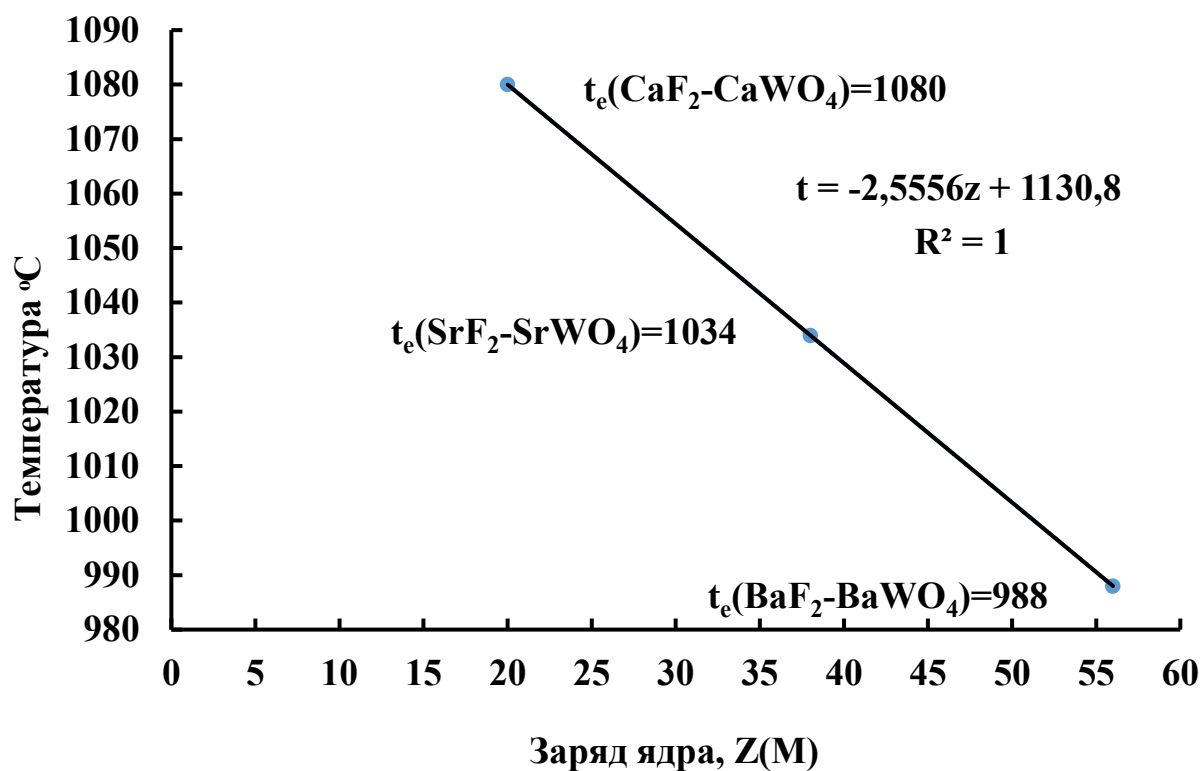


Рисунок 2.4 – Расчет температуры плавления эвтектики системы $\text{SrF}_2 - \text{SrWO}_4$

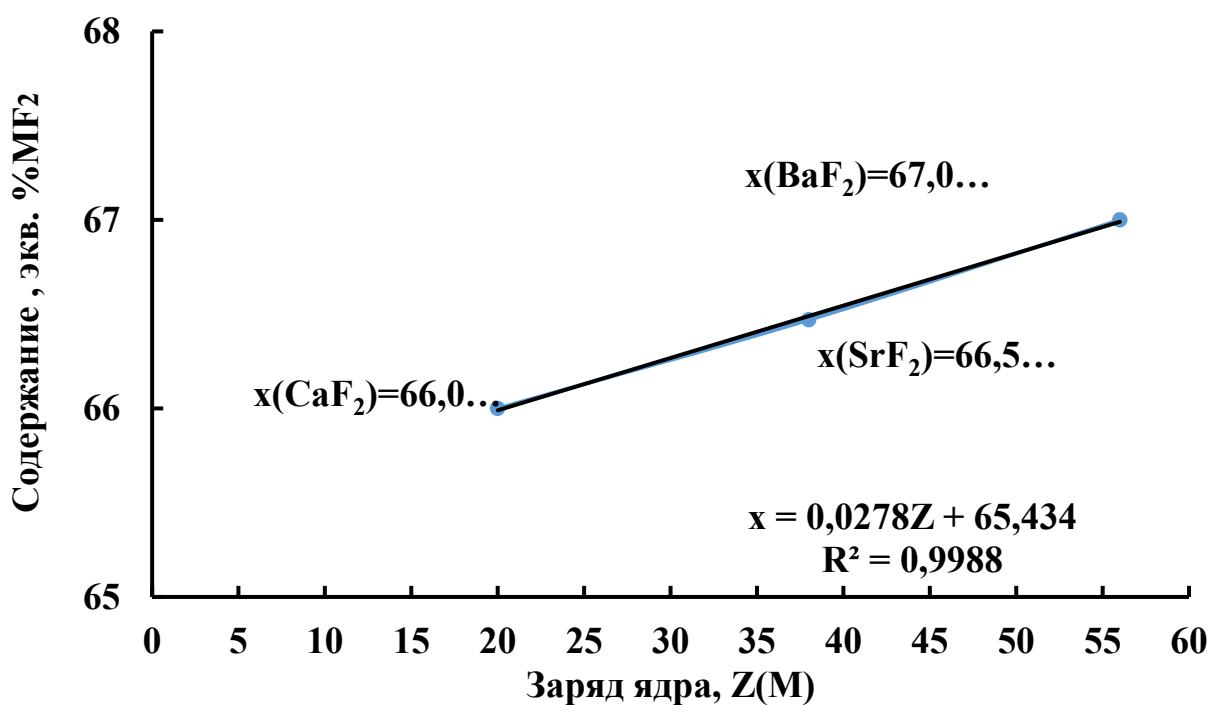


Рисунок 2.5 – Расчет содержания фторида стронция в эвтектике системы $\text{SrF}_2 - \text{SrWO}_4$

2.2. Трехкомпонентные системы $\text{SrF}_2 - \text{SrCl}_2 - \text{Sr}\text{Э}\text{O}_4$ ($\text{Э} = \text{Mo}, \text{W}$)

Существуют теоретические методы расчета фазовых диаграмм CALPHAD, FactSage, MTDATA, PANDAT, Thermo-Calc, NUCLEA/GEMINI и др., которые основываются на платформе CALPHAD. Методом CALPHAD рассчитываются системы из металлов и неметаллов [141 – 143], оксидные системы [144] и органические системы [145]. Построены модели фазовых комплексов безводных солевых систем с применением программного комплекса FactSage и PyCALPHAD [146-148]. Известны методы, основанные на квазихимической модели, которая применяется для моделирования бинарных, в том числе оксидных систем [149-152], данные по которым экстраполируются на многокомпонентные оксидные системы для расчета параметров – полной и избыточной энергии Гиббса, энтальпии смешения, конфигурационной энтропии смешения, химических потенциалов и активностей [153]. Однако расчеты фазовых равновесий в работе [153] не приводятся. Существует метод молекулярно – динамического моделирования, который применяется для расчета $P - T$ – диаграмм однокомпонентных систем [154]. Все существующие варианты CALPHAD используют экспериментальную информацию о фазовых равновесиях и термодинамическую информацию, полученную из экспериментальных термохимических исследований.

Известны 3D – моделирования фазовых диаграмм, в том числе в солевых системах [155,156], использующие графический редактор КОМПАС 3D. Также практически полная информация, полученная на основе эксперимента, необходима в методах 3D – моделирования [155,156].

Приведенные программы метода CALPHAD сложны и дороги. Поэтому, в диссертационной работе был применен программный продукт на основе использования метода Мартыновой – Сусарева, который необходим для расчета координат точек невариантных равновесий перед планированием эксперимента в двух трехкомпонентных системах $\text{SrF}_2 - \text{SrCl}_2 - \text{Sr}\text{Э}\text{O}_4$, где ($\text{Э} = \text{Mo}, \text{W}$).

Рассмотрим разбиение и модели ликвидусов тройных систем $\text{SrF}_2 - \text{SrCl}_2 - \text{Sr}\text{ЭО}_4$. Варианты разбиения и моделей ликвидусов систем $\text{SrF}_2 - \text{SrCl}_2 - \text{Sr}\text{ЭО}_4$ могут быть изображены следующим образом (рис.2.6.):

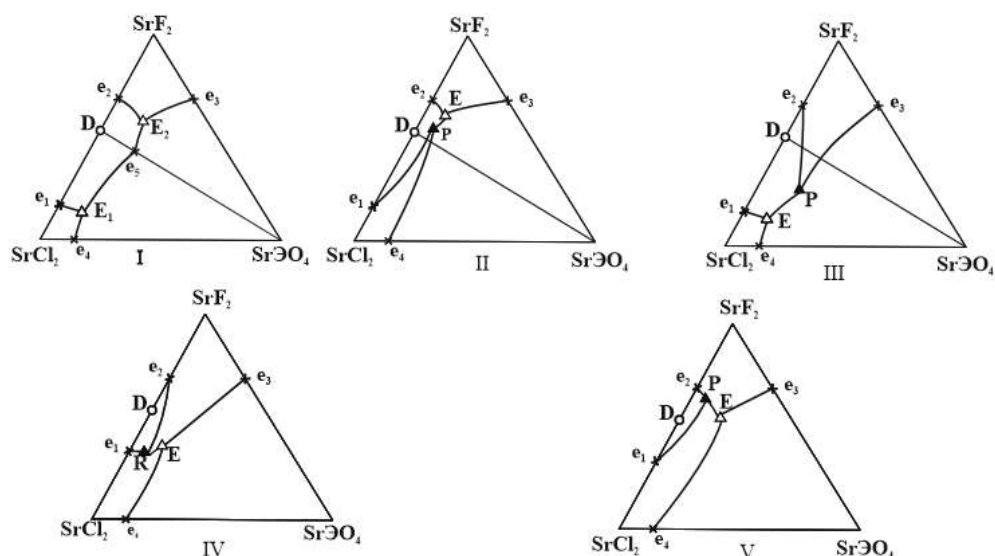


Рисунок 2.6 – Моделирование разбиения и ликвидусов систем $\text{SrF}_2 - \text{SrCl}_2 - \text{Sr}\text{ЭО}_4$

В вариантах I – III разбиение происходит на два симплекса $D_k - \text{Sr}\text{ЭО}_4 - \text{SrCl}_2$, и $D_k - \text{Sr}\text{ЭО}_4 - \text{SrF}_2$.

Для систем $\text{SrF}_2 - \text{SrCl}_2 - \text{Sr}\text{ЭО}_4$ был предварительно проведен расчет тройных эвтектик по методу Мартыновой – Сусарева [157,158] с учетом экспериментальных данных (глава 3) по координатам перевальной точки квазибинарной системы $\text{SrF}_2 \cdot \text{SrCl}_2 - \text{Sr}\text{ЭО}_4$. Реализация расчетных процедур предполагает наличие сведений о температурах плавления индивидуальных веществ (в абсолютной шкале Кельвина), а также о параметрах плавления эвтектик в бинарных и квазибинарных составляющих, формирующих тройные системы. Для расчета все концентрации выражены в мольных процентах соответствующих веществ [157,158].

На основе двух вариантов этого метода был разработан алгоритм для расчёта состава и температуры эвтектического сплава тройных систем [159], который реализован в виде программного продукта на языке визуального программирования Delphi [160,161]. На рисунках 2.7 - 2.11 приведена процедура расчета координат тройных эвтектик в системах $\text{SrF}_2 - \text{SrCl}_2 - \text{Sr}\text{ЭО}_4$.

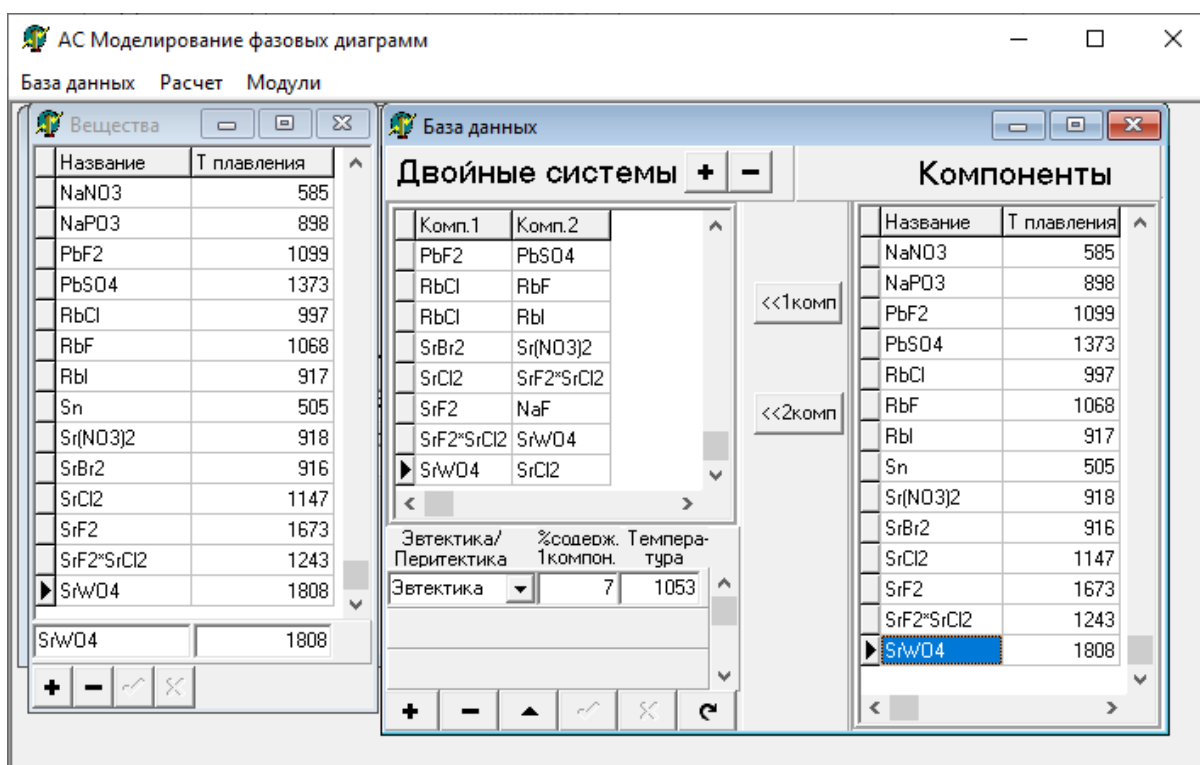


Рисунок 2.7- Интерфейс для ввода данных о компонентах и бинарных системах, необходимых для расчёта состава и температуры тройной эвтектики (состав в молярных %, температура в °K)

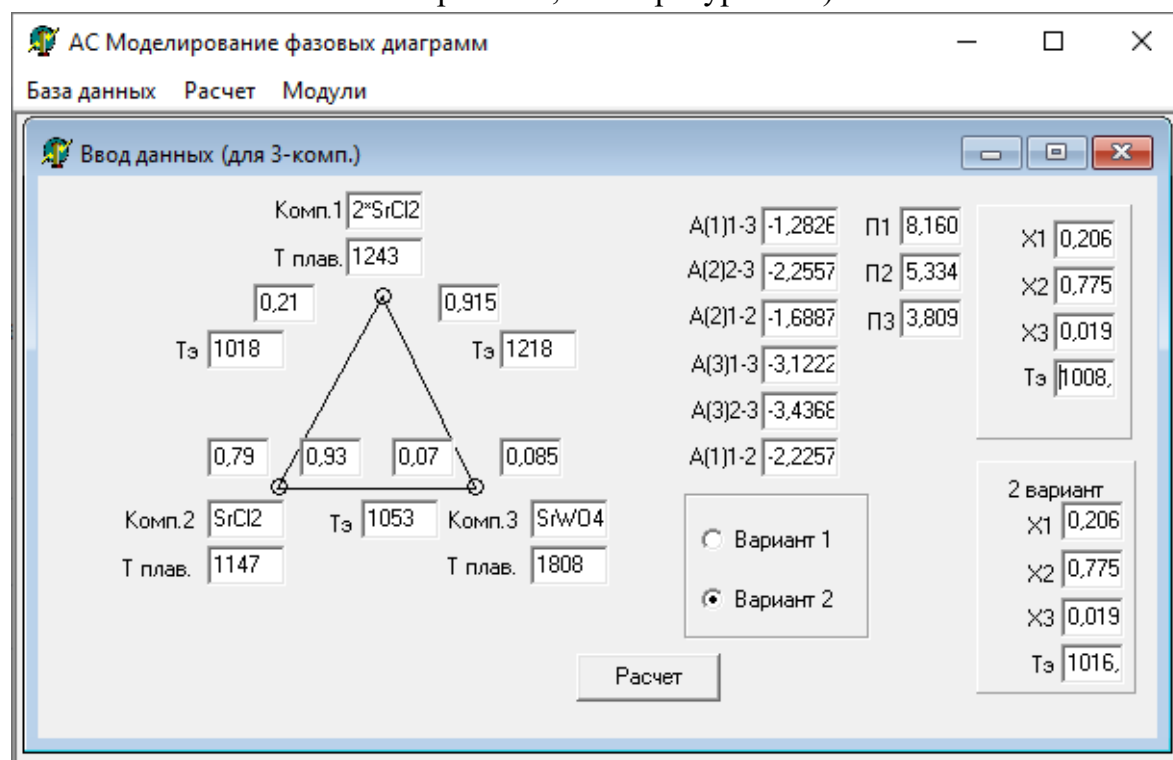


Рисунок. 2.8 - Результаты расчёта состава и температуры тройной эвтектики подсистемы $\text{SrF}_2\text{-SrCl}_2\text{-SrCl}_2\text{-SrWO}_4$, выполненные с использованием автоматизированной системы

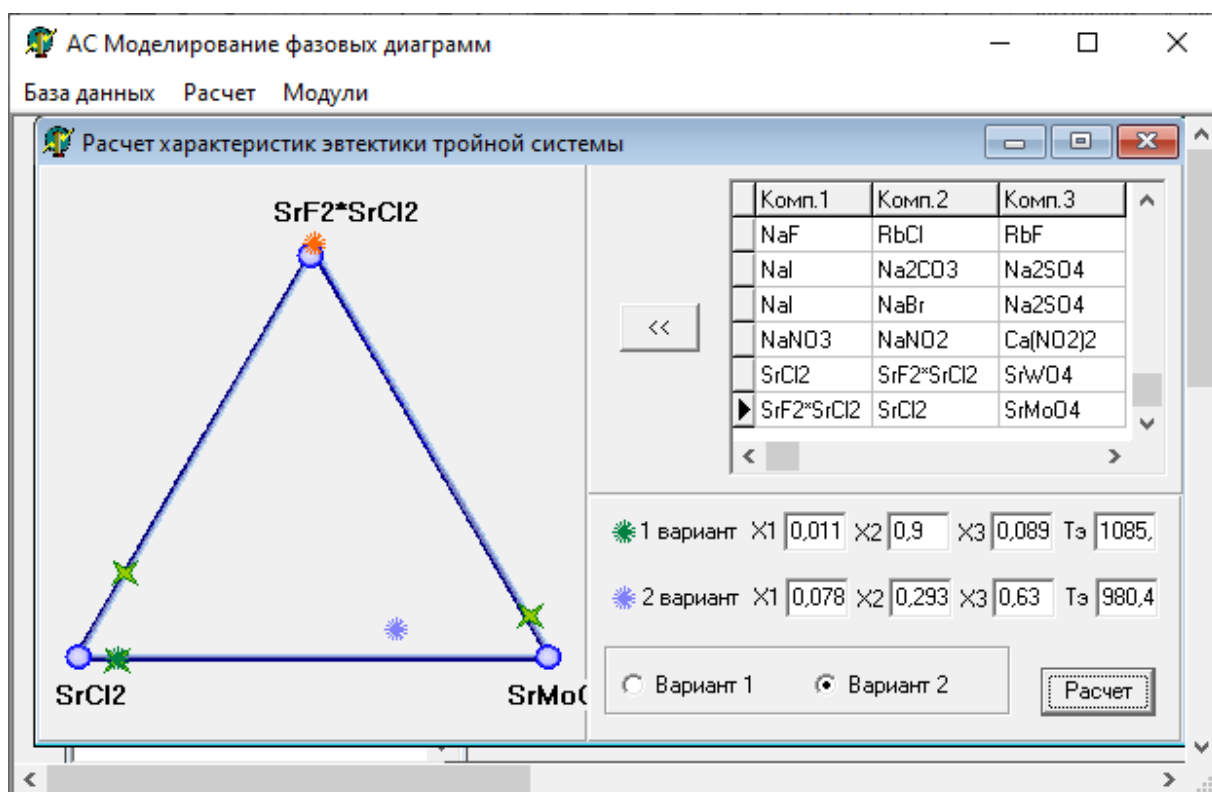


Рисунок 2.9 - Результаты расчёта состава и температуры тройной эвтектической точки в подсистеме $\text{SrF}_2\text{-SrCl}_2\text{-SrMoO}_4$

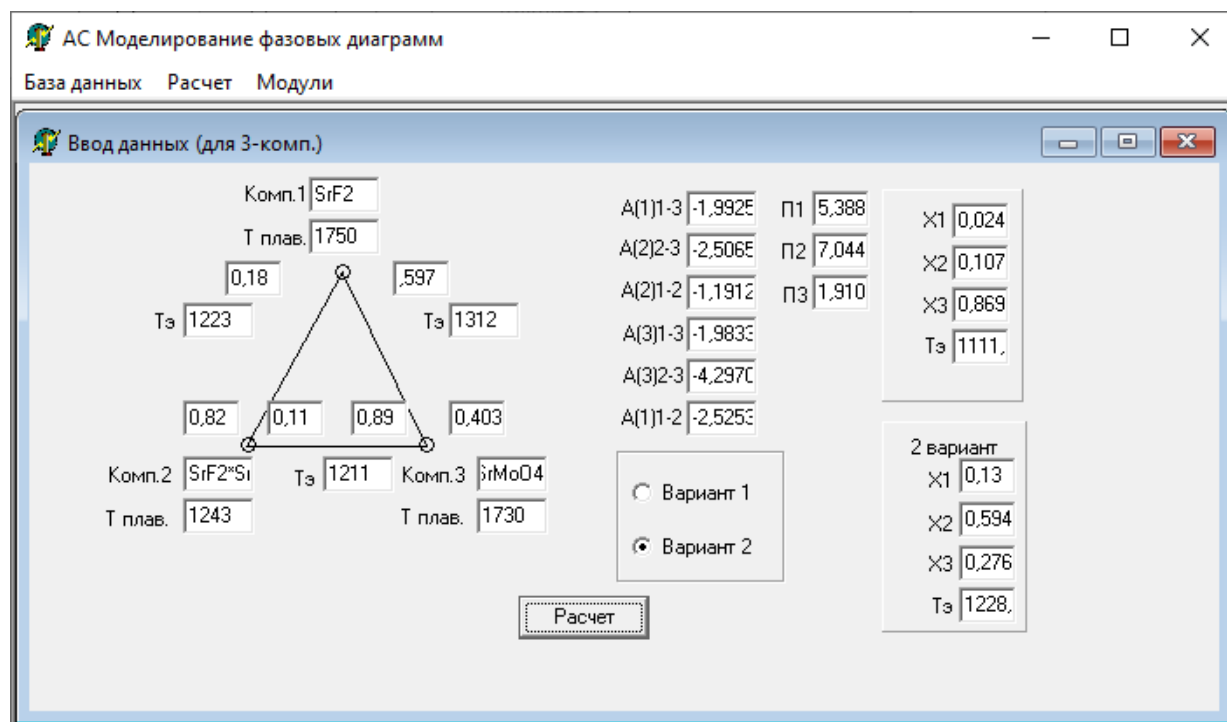


Рисунок 2.10 - Результаты расчёта состава и температуры тройной эвтектической точки в подсистеме $\text{SrF}_2\text{-SrF}_2\text{-SrCl}_2\text{-SrMoO}_4$

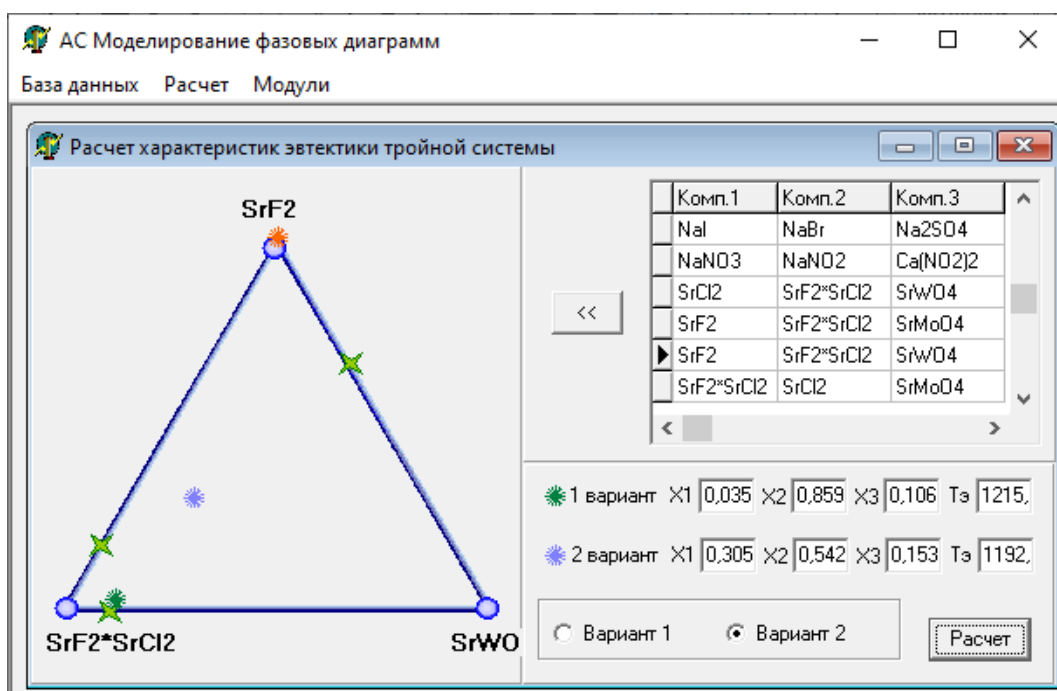


Рисунок 2.11 - Результаты расчёта состава и температуры тройной эвтектической точки в подсистеме $\text{SrF}_2\text{-SrF}_2\cdot\text{SrCl}_2\text{-SrWO}_4$.

Согласно расчету можно предположить, что тройная эвтектика симплекса $D_{k3} - \text{SrF}_2 - \text{SrMoO}_4$ будет иметь температуру меньше, чем температура плавления тройной эвтектики в симплексе $D_{k3} - \text{SrF}_2 - \text{SrWO}_4$, что будет уточнено в экспериментальной части. Расчетные координаты тройных эвтектик приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Расчётные координаты тройных эвтектик систем $\text{SrF}_2 - \text{SrCl}_2 - \text{SrEO}_4$

№ Системы	Компонент			Содержание компонентов в эвтектике и температура, мольные.% и °К			
				Вычислено			
	1	2	3	1	2	3	T
1	$\text{SrF}_2\cdot\text{SrCl}_2$	SrCl_2	SrMoO_4	1,1	90,0	8,9	1086
				7,8	29,3	63,0	980
2	$\text{SrF}_2\cdot\text{SrCl}_2$	SrCl_2	SrWO_4	20,6	77,5	1,9	1009
				20,6	77,5	1,9	1017
3	$\text{SrF}_2\cdot\text{SrCl}_2$	SrF_2	SrMoO_4	10,7	2,4	86,9	1112
				59,4	13	27,6	1228
4	$\text{SrF}_2\cdot\text{SrCl}_2$	SrF_2	SrWO_4	85,9	3,5	10,6	1215
				54,2	30,5	15,3	1193

2.3. Моделирование разбиения тройных взаимных систем $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{ЭО}_4^{2-}$ (Э – Мо, W)

Наличие соединения $\text{Na}_4\text{F}_2\text{ЭО}_4$ на бинарной стороне $\text{NaF} - \text{Na}_2\text{ЭО}_4$ предполагает несколько вариантов разбиения тройных взаимных систем $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{ЭО}_4^{2-}$, которые можно осуществить геометрическим и термодинамическими методами. Рассмотрим сначала геометрический метод разбиения систем $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{ЭО}_4^{2-}$ (рис. 2.12). Предполагается пять вариантов разбиения квадрата составов на вторичные фазовые треугольники, из которых два типа диагонального (рис. 2.11 г,д), диагонального и адиагонального разбиения (рис. 2.12 а,в), один вариант адиагонального разбиения (рис. 2.12 б). В вариантах рис. 2.12 г, д образуются только по два фазовых треугольника вследствие выклинивания соединения $\text{Na}_4\text{F}_2\text{ЭО}_4$.

Для выбора варианта разбиения проведён термодинамический расчет теплового эффекта и энергии Гиббса реакции обмена в точке полной конверсии K_1 при стандартных условиях по исходным данным. Для системы $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{МоО}_4^{2-}$ уравнение реакции обмена в точке полной конверсии K_1 (рис. 2.15) выглядит следующим образом:

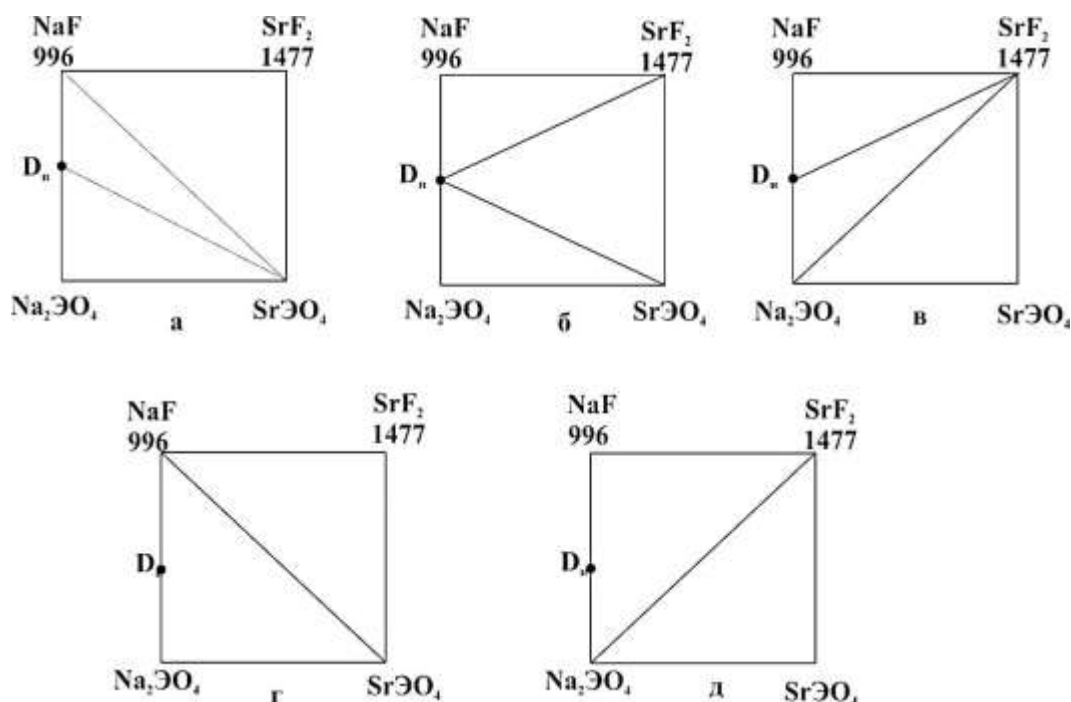


Рисунок 2.12 – Варианты разбиения системы $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{ЭО}_4^{2-}$



$$\Delta_r H^\circ_{298} = [\Delta_f H^\circ_{298}(SrMoO_4) + 2\Delta_f H^\circ_{298}(NaF)] - [\Delta_f H^\circ_{298}(Na_2MoO_4) + \Delta_f H^\circ_{298}(SrF_2)] \\ = [-1561.468 + 2(-572,831)] - [-1220.891 + (-1469.0)] = -17.237 \text{ кДж} \quad (2.2),$$

$$\Delta_r G^\circ_{298} = [\Delta_f G^\circ_{298}(SrMoO_4) + 2\Delta_f G^\circ_{298}(NaF)] - [\Delta_f G^\circ_{298}(Na_2MoO_4) + \Delta_f G^\circ_{298}(SrF_2)] \\ = [-1449.622 + 2(-542.572)] - [-1168.335 + (-1355.2)] = -11,274 \text{ кДж}. \quad (2.3)$$

Аналогичным образом проведем термодинамический расчет для системы $Na^+, Sr^{2+} || F^-, WO_4^{2-}$ (K₄, рис. 2.16):



$$\Delta_r H^\circ_{298} = [\Delta_f H^\circ_{298}(SrWO_4) + 2\Delta_f H^\circ_{298}(NaF)] - [\Delta_f H^\circ_{298}(Na_2WO_4) + \Delta_f H^\circ_{298}(SrF_2)] = \\ = [2 \cdot (-572,831) + (-1635,015)] - [-1220,891 + (-1547)] = -12,125 \text{ кДж}. \quad (2.5)$$

$$\Delta_r G^\circ_{298} = [\Delta_f G^\circ_{298}(SrWO_4) + 2\Delta_f G^\circ_{298}(NaF)] - [\Delta_f G^\circ_{298}(Na_2WO_4) + \Delta_f G^\circ_{298}(SrF_2)] = \\ = [2 \cdot (-542,572) + (-1527,578)] - [-1168,335 + (-1433,099)] = -11,288 \text{ кДж}. \quad (2.6)$$

Согласно термодинамическому расчету для систем $Na^+, Sr^{2+} || F^-, MoO_4^{2-}$ и $Na^+, Sr^{2+} || F^-, WO_4^{2-}$ должен реализоваться вариант разбиения, приведенный на рис.2.12 а. Данному разбиению соответствуют древа фаз систем (рис. 2.13).

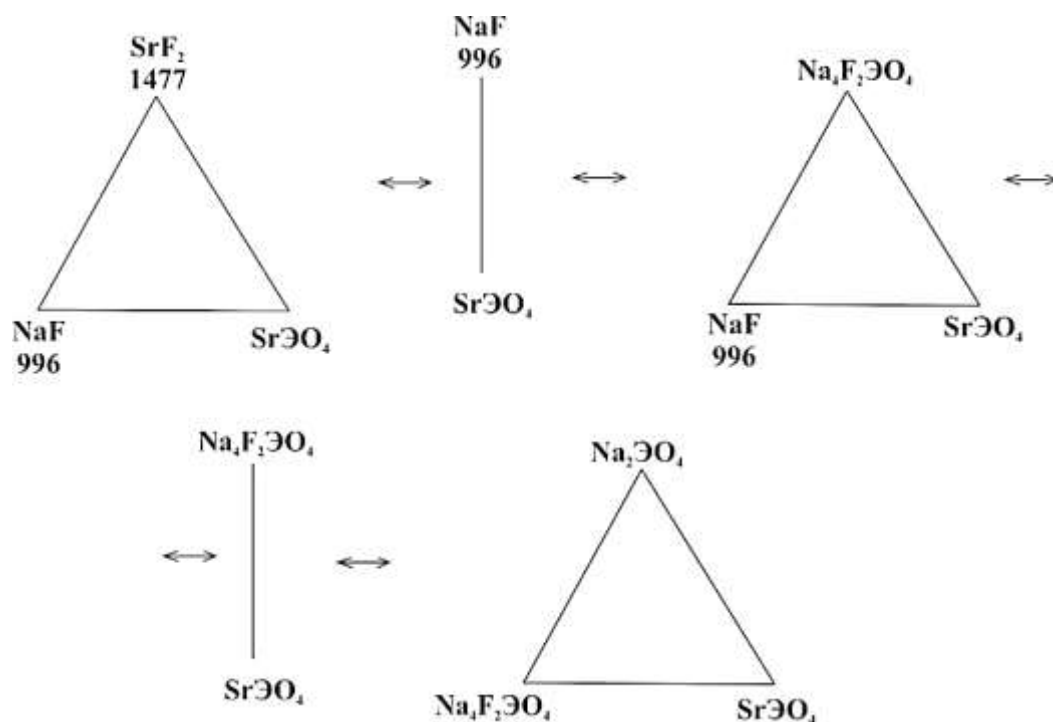
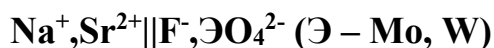


Рисунок 2.13 – Древа фаз систем $Na^+, Sr^{2+} || F^-, EO_4^{2-}$

2.4. Моделирование ликвидусов тройных взаимных систем



Все двухкомпонентные системы $\text{NaF} - \text{Na}_2\text{MoO}_4$, $\text{NaF} - \text{Na}_2\text{WO}_4$, $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{SrWO}_4$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{SrMoO}_4$ являются эвтектическими. Кроме эвтектик, в системах $\text{NaF} - \text{Na}_2\text{MoO}_4$, $\text{NaF} - \text{Na}_2\text{WO}_4$ образуются соединения инконгруэнтного типа плавления $\text{Na}_4\text{F}_2\text{ЭО}_4$ (D_n). Системы $\text{SrF}_2 - \text{SrЭО}_4$ ($\text{Э} - \text{Mo}, \text{W}$) не изучены вследствие высоких температур плавления фторида стронция и SrЭО_4 ($\text{Э} - \text{Mo}, \text{W}$), а расчетные координаты эвтектик приведены в п.2.1.

Для рассчитанного термодинамического варианта разбиения систем $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{F}^-, \text{ЭО}_4^{2-}$ (рис.2.12 а) проведем моделирование ликвидусов (рис. 2.14).

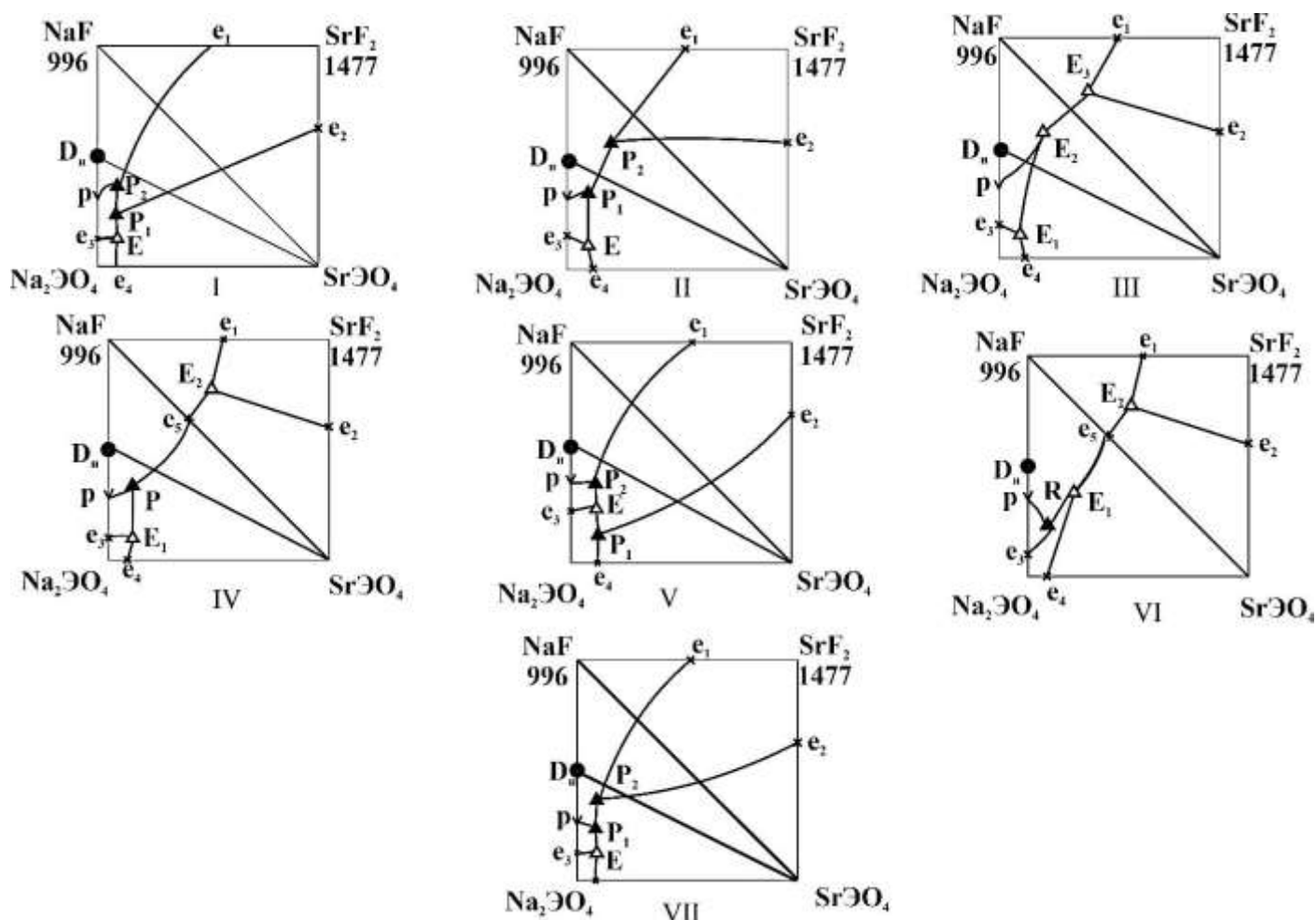


Рисунок 2.14 – Варианты моделей ликвидуса системы $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{F}^-, \text{ЭО}_4^{2-}$

Один из вариантов модели ликвидусов будет приведён и подтвержден в экспериментальной части.

2.5. Химическое взаимодействие в тройных взаимных системах, содержащих фториды, хлориды, молибдаты и вольфраматы натрия и стронция

Химическое взаимодействие, отвечающее точкам полной конверсии тройных взаимных систем $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{F}^-, \text{MoO}_4^{2-}$, приведено в уравнениях (2.1-2.6). Однако, кроме точек полной конверсии, в системах $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{F}^-, \text{MoO}_4^{2-}$ отмечаются еще точки эквивалентности $K_2 - K_6$, то есть точки пересечения стабильных и нестабильных секущих, в смесях которых также возможны взаимодействия.

Согласно термодинамическому расчету можно оценить химическое взаимодействие в точках конверсии K_2 и K_3 и интерпретировать на фазовом квадрате трехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{F}^-, \text{MoO}_4^{2-}$ стабильные диагонали (рис.2.14):



$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ_{298} &= [4 \cdot (\Delta_f H^\circ_{298}(\text{NaF})) + \Delta_f H^\circ_{298}(\text{SrMoO}_4)] - [\Delta_f H^\circ_{298}(\text{SrF}_2) + \Delta_r H^\circ_{298}(\text{Na}_4\text{F}_2\text{MoO}_4)] \\ &= [4 \cdot (-572,831) + (-1561,468)] - [(-1220,891) + (-2614,664)] = -17,237 \text{ кДж}. \end{aligned} \quad (2.8)$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ_{298} &= [4 \cdot (\Delta_f G^\circ_{298}(\text{NaF})) + \Delta_f G^\circ_{298}(\text{SrMoO}_4)] - [\Delta_f G^\circ_{298}(\text{SrF}_2) + \Delta_r G^\circ_{298}(\text{Na}_4\text{F}_2\text{MoO}_4)] \\ &= [4 \cdot (-542,572) + (-1449,612)] - [(-1168,335) + (-2440,291)] = -11,274 \text{ кДж}. \end{aligned} \quad (2.9)$$



$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ_{298} &= (\Delta_f H^\circ_{298}(\text{SrMoO}_4) + \Delta_r H^\circ_{298}(\text{Na}_4\text{F}_2\text{MoO}_4)) - (2 \cdot (\Delta_f H^\circ_{298}(\text{Na}_2\text{MoO}_4) + \Delta_f H^\circ_{298}(\text{SrF}_2))) \\ &= [(-2614,664) + (-1561,468)] - [(-1220,891) + 2 \cdot (-1469,002)] = -17,237 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

(2.11)

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ_{298} &= (\Delta_f G^\circ_{298}(\text{SrMoO}_4) + \Delta_r G^\circ_{298}(\text{Na}_4\text{F}_2\text{MoO}_4)) - (2 \cdot (\Delta_f G^\circ_{298}(\text{Na}_2\text{MoO}_4) + \Delta_f G^\circ_{298}(\text{SrF}_2))) \\ &= [(-2440,291) + (-1449,612)] - [(-1168,335) + 2 \cdot (-1355,147)] = -11,274 \text{ кДж..} \end{aligned} \quad (2.12)$$

Согласно термодинамическому расчету, стабильными секущими являются диагональ $\text{NaF} - \text{SrMoO}_4$ и $\text{Na}_4\text{F}_2\text{MoO}_4 - \text{SrMoO}_4$, поэтому разбиение будет под вариантом, рис.2.14 а. Секущие $\text{SrF}_2 - \text{Na}_2\text{MoO}_4$ и $\text{SrF}_2 - \text{Na}_4\text{F}_2\text{MoO}_4$ не являются квазибинарными, так как изобарно – изотермический потенциал и энтальпий данных реакций обмена являются положительным (рис.2.15).

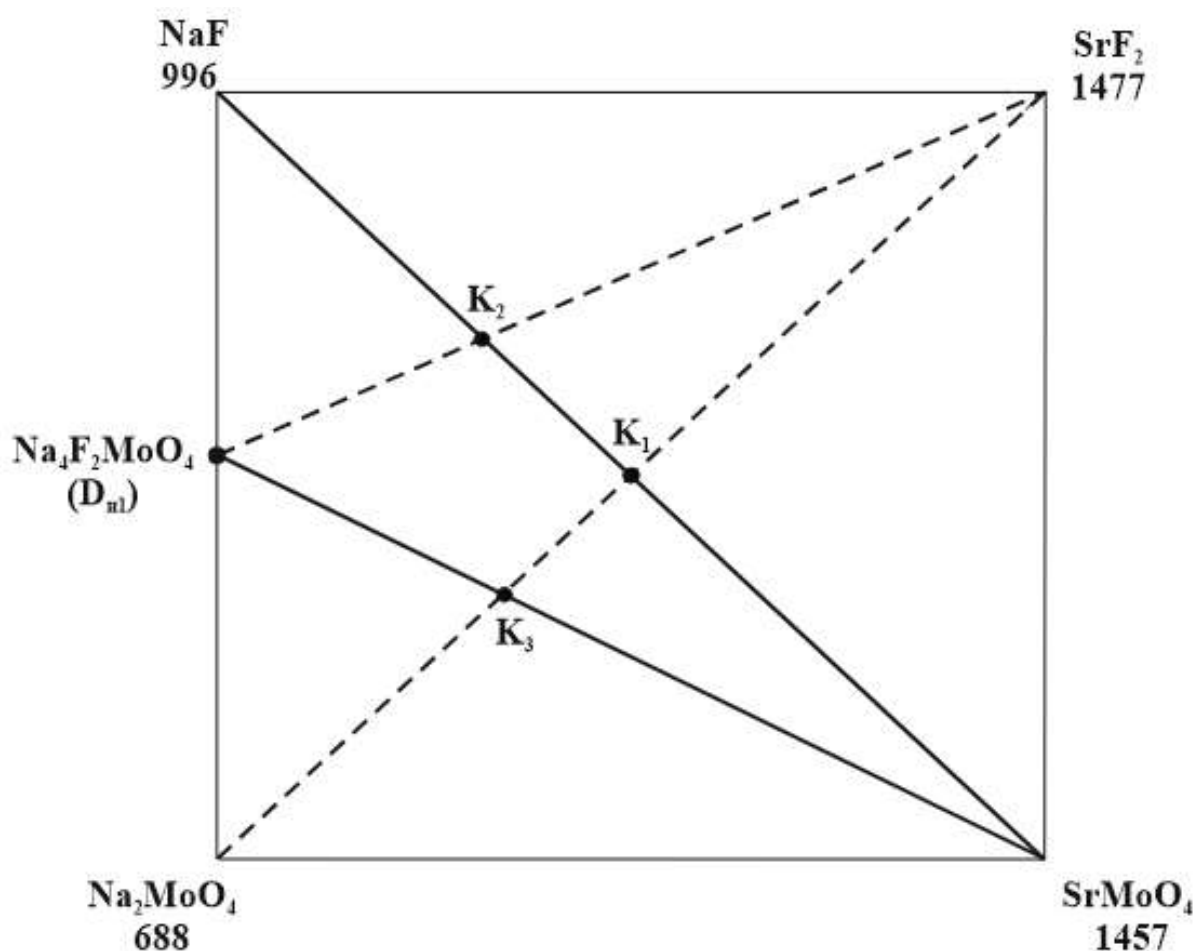


Рисунок 2.15 – Вариант разбиения системы $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{MoO}_4^{2-}$ термодинамическим методом

Приведем аналогичный расчет химического взаимодействия в системе $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$:



$$\begin{aligned} \Delta_r H^\circ_{298} &= [4 \cdot (\Delta_f H^\circ_{298}(\text{NaF})) + \Delta_f H^\circ_{298}(\text{SrWO}_4)] - [\Delta_f H^\circ_{298}(\text{SrF}_2) + \Delta_f H^\circ_{298}(\text{Na}_4\text{F}_2\text{WO}_4)] \\ &= [4 \cdot (-572.831) + (-1635.015)] - [(-2693.323) + (-1220.891)] = -12,125 \text{ кДж.} \end{aligned} \quad (2.14)$$

$$\begin{aligned} \Delta_r G^\circ_{298} &= [4 \cdot (\Delta_f G^\circ_{298}(\text{NaF})) + \Delta_f G^\circ_{298}(\text{SrWO}_4)] - [\Delta_f G^\circ_{298}(\text{SrF}_2) + \Delta_f G^\circ_{298}(\text{Na}_4\text{F}_2\text{WO}_4)] \\ &= [4 \cdot (-542.572) + (-1527.578)] - [(-2518.243) + (-1168.335)] = -11,288 \text{ кДж.} \end{aligned} \quad (2.15)$$



$$\Delta_r H^\circ_{298} = [\Delta_f H^\circ_{298}(\text{SrWO}_4) + \Delta_f H^\circ_{298}(\text{Na}_4\text{F}_2\text{WO}_4) - [\Delta_f H^\circ_{298}(\text{SrF}_2) + 2\Delta_f H^\circ_{298}(\text{Na}_2\text{WO}_4)] = [(-2693.323) + (-1635.015)] - [2(-1547.661) + (-1220.891)] = -12,125 \text{ кДж.} \quad (2.17).$$

$$\Delta_r G^\circ_{298} = [(-2518.243) + (-1527.578)] - [2(-1433.099) + (-1168.335)] = -11,288 \text{ кДж.} \quad (2.18)$$

Разбиение, согласно термодинамическому расчету, можно представить следующим образом (рис.2.16):

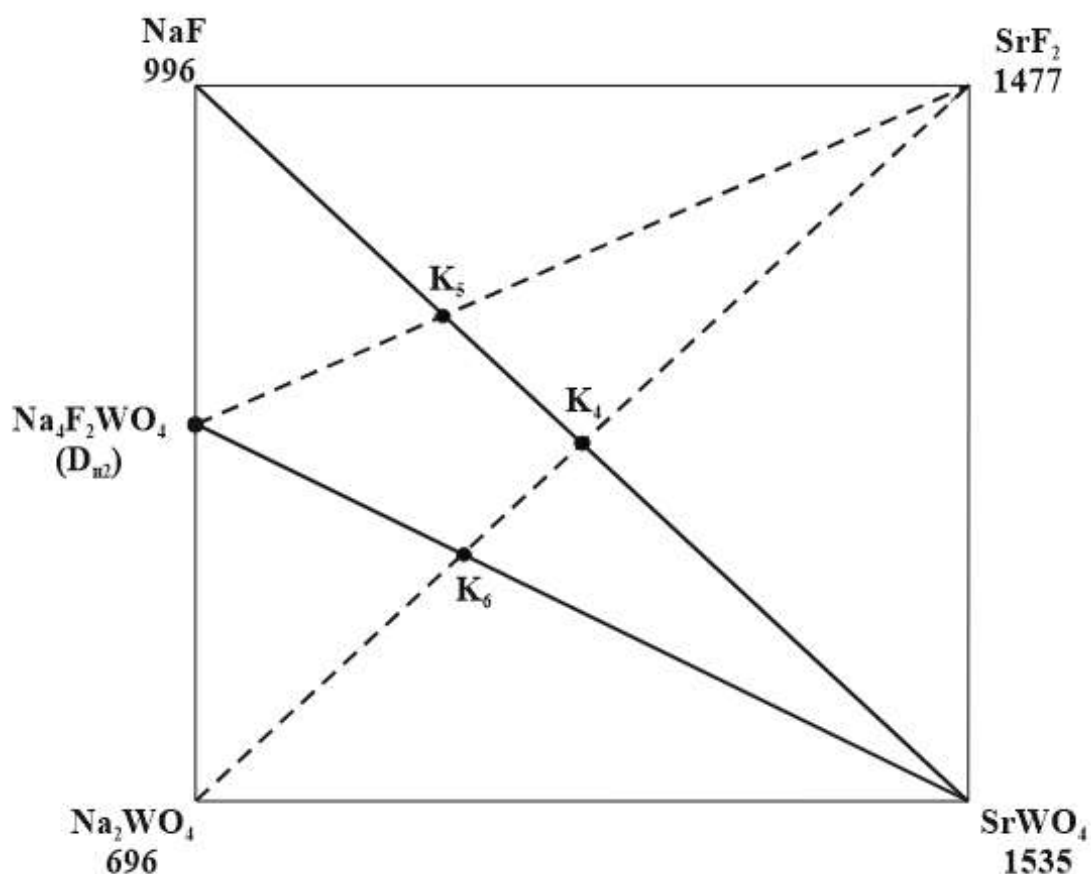


Рисунок 2.16 – Подтвержденный вариант разбиения системы $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$

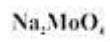
2.6. Четырехкомпонентные системы

2.6.1. Четырехкомпонентная система NaF–NaCl–Na₂MoO₄–Na₂WO₄

Разбиение на симплексы четырехкомпонентной системы NaF – NaCl – Na₂MoO₄–Na₂WO₄ проводили геометрическим методом. Тетраэдр и развертка составов исследуемой системы приведены на рис. 2.17 и 2.18. Все четыре соединения Na₃ClMoO₄ (D_{k1}) Na₃ClWO₄ (D_{k2}) Na₄F₂MoO₄ (D_{и1}) Na₄F₂WO₄ (D_{и2})

участвуют в разбиении системы на симплексы. Древо фаз представлено на рис. 2.19. Оно имеет линейное строение и состоит из стабильного тетраэдра $\text{NaF}-\text{NaCl}-\text{Na}_3\text{ClMoO}_4-\text{Na}_3\text{ClWO}_4$, пентатопы $\text{NaF}-\text{Na}_3\text{ClMoO}_4-\text{Na}_3\text{ClWO}_4-\text{Na}_3\text{FMoO}_4-\text{Na}_3\text{FWO}_4$ и гексатопы $\text{Na}_2\text{MoO}_4-\text{Na}_2\text{WO}_4-\text{Na}_3\text{ClMoO}_4-\text{Na}_3\text{ClWO}_4-\text{Na}_4\text{F}_2\text{MoO}_4-\text{Na}_4\text{F}_2\text{WO}_4$, разделенных секущими треугольником $\text{NaF}-\text{Na}_3\text{ClMoO}_4-\text{Na}_3\text{ClWO}_4$ и квадратом $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4-\text{Na}_3\text{ClWO}_4-\text{Na}_4\text{F}_2\text{MoO}_4-\text{Na}_4\text{F}_2\text{WO}_4$ (рис. 2.19). Так как в тройных системах ограничения имеются только две системы $\text{NaF}-\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{ЭО}_4$ с наличием тройных эвтектик, а в двух системах $\text{NaF}-\text{Na}_2\text{MoO}_4-\text{Na}_2\text{WO}_4$ и $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{MoO}_4-\text{Na}_2\text{WO}_4$ отсутствуют точки невариантных равновесий, то, согласно данным [125,134], при устойчивости бинарных тверды растворов в четырехкомпонентной системе также будут отсутствовать точки невариантных равновесий. Древо фаз позволяет провести прогноз кристаллизующихся фаз:

- 1) Кристаллизующиеся фазы стабильного тетраэдра $\text{NaF}-\text{NaCl}-D_{k1}-D_{k2}$ - НРТР на основе соединений конгруэнтного плавления $\text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$, фторид и хлорид натрия;
- 2) В секущем треугольнике $\text{NaF}-D_{k1}-D_{k2}$ кристаллизуются две фазы: НРТР на основе соединений конгруэнтного плавления $\text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ и фторида натрия;
- 3) Кристаллизующиеся фазы квадратной пирамиды $\text{NaF}-D_{k1}-D_{k2}-D_{и1}-D_{и2}$: НРТР $\text{Na}_4\text{F}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$, $\text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ и NaF ;
- 4) Кристаллизующиеся фазы четырехугольника $D_{k1}-D_{k2}-D_{и1}-D_{и2}$: $\text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$, $\text{Na}_4\text{F}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ и NaF ;
- 5) В гексатопе $\text{Na}_2\text{MoO}_4-\text{Na}_2\text{WO}_4-D_{и1}-D_{и2}$ кристаллизуются три фазы: НРТР на основе $\text{Na}_4\text{F}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$, $\text{Na}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ и $\text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$



NaF – NaCl – Na₂MoO₄ – Na₂WO₄



Рисунок 2.18 – Тетраэдр составов системы $\text{NaF} - \text{NaCl} - \text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{Na}_2\text{WO}_4$



Рисунок 2.19 – Древо фаз системы $\text{NaF} - \text{NaCl} - \text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{Na}_2\text{WO}_4$

2.6.2. Четырёхкомпонентная система $\text{SrF}_2 - \text{SrCl}_2 - \text{SrMoO}_4 - \text{SrWO}_4$

Огранивающие элементы системы приведены на рис.2.20

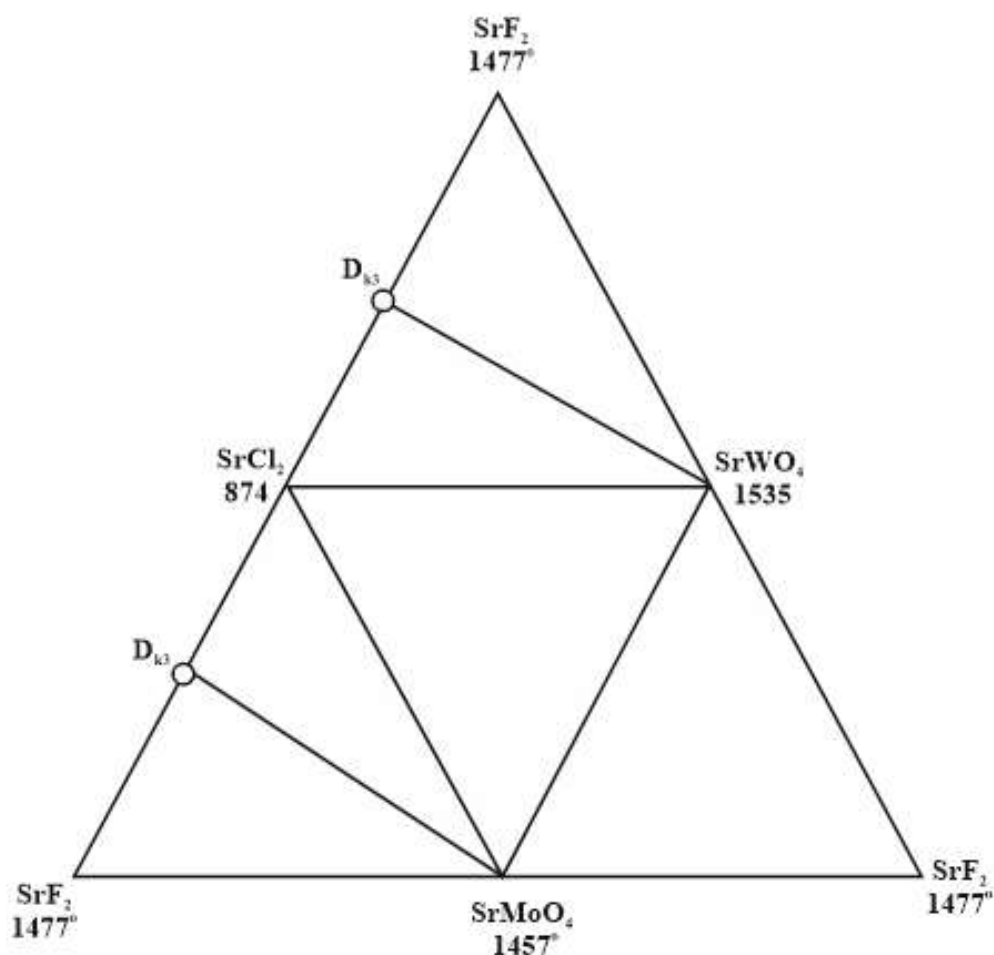


Рисунок 2.20 - Развертка тетраэдра составов системы $\text{SrF}_2 - \text{SrCl}_2 - \text{SrMoO}_4 - \text{SrWO}_4$

Так как в тройных системах ограничения имеются только две системы $\text{SrF}_2 - \text{SrCl}_2 - \text{Sr}\text{Э}\text{O}_4$ с наличием тройных эвтектик, а в двух системах $\text{SrF}_2 - \text{SrMoO}_4 - \text{SrWO}_4$ и $\text{SrCl}_2 - \text{SrMoO}_4 - \text{SrWO}_4$ реализуются только моновариантные равновесия, то, согласно данным [125,134], в системе будут отсутствовать точки неинвариантных равновесий.

Наличие соединения $\text{SrF}_2 \cdot \text{SrCl}_2$ в двойной системе позволяет разбить тетраэдр составов и построить древо фаз (рис.2.21, 2.22). В соответствии с древом проведен прогноз кристаллизующихся фаз в стабильных тетраэдрах и стабильном секущем треугольнике:

1) В стабильном треугольнике прогнозируются кристаллизующиеся две фазы D_{k3} и $\text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$;

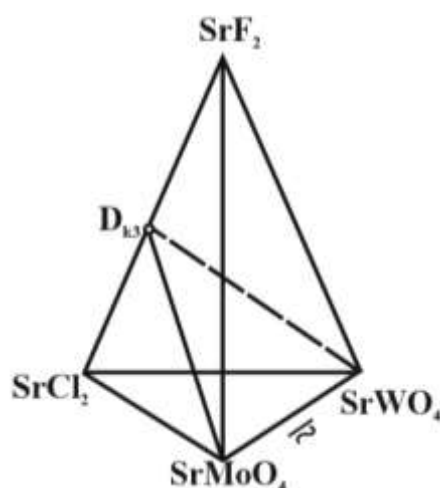


Рисунок 2.21 - Тетраэдр составов системы $\text{SrF}_2 - \text{SrCl}_2 - \text{SrMoO}_4 - \text{SrWO}_4$

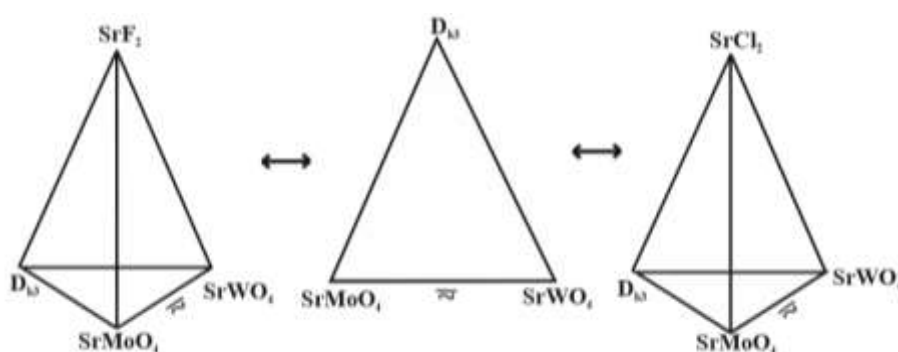


Рисунок 2.22 - Древо фаз системы $\text{SrF}_2 - \text{SrCl}_2 - \text{SrMoO}_4 - \text{SrWO}_4$

- 2) В тетраэдре и $\text{SrF}_2 - \text{D}_{\text{K}3} - \text{SrMoO}_4 - \text{SrWO}_4$ будут кристаллизоваться три фазы: SrF_2 , $\text{D}_{\text{K}3}$, $\text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$;
- 3) Тетраэдр $\text{SrCl}_2 - \text{D}_{\text{K}3} - \text{SrMoO}_4 - \text{SrWO}_4$ будет содержать фазы SrCl_2 , $\text{D}_{\text{K}3}$, $\text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$.

2.7. Разбиение четырехкомпонентных взаимных систем на стабильные и секущие элементы, построение древ фаз

Используя теорию графов, проведем разбиение на стабильные и секущие элементы четырехкомпонентных взаимных систем $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{MoO}_4^{2-} - \text{WO}_4^{2-}$, $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{ЭO}_4^{2-}$ [12-16].

2.7.1. Четырехкомпонентная взаимная система $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{MoO}_4^{2-} - \text{WO}_4^{2-}$

Призма составов и плоские граневые элементы показаны на рисунках 2.23 и 2.24:

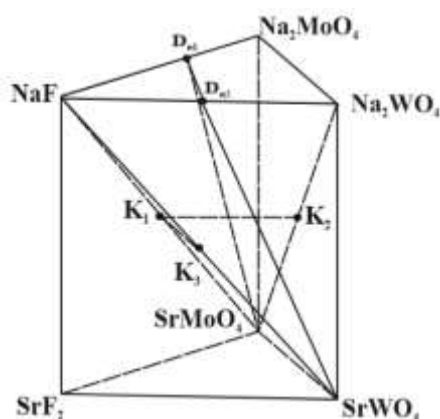


Рисунок 2.23 - Призма составов системы $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{F}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$

При разбиении системы на симплексы учитывали положения стабильных секущих элементов в системах низшей размерности. Данные рисунка 2.23 позволяют вывести следующую матрицу смежности (табл. 2.4).

Из матрицы смежности, можно записать следующее логическое выражение:

$$\text{ЛВ} = (x_1 + x_2)(x_1 + x_3)(x_2 + x_4)(x_3 + x_4)(x_7 + x_4)(x_8 + x_4).$$

Данное логическое выражение можно разбить по действиям, преобразовывая с учётом метода поглощения:

- 1) $(x_1 + x_2)(x_1 + x_3) = x_1 + x_2x_3,$
- 2) $(x_2 + x_4)(x_3 + x_4)(x_7 + x_4)(x_8 + x_4) = x_4 + x_2x_3x_7x_8.$
- 3) $(x_1 + x_2x_3)(x_4 + x_2x_3x_7x_8).$

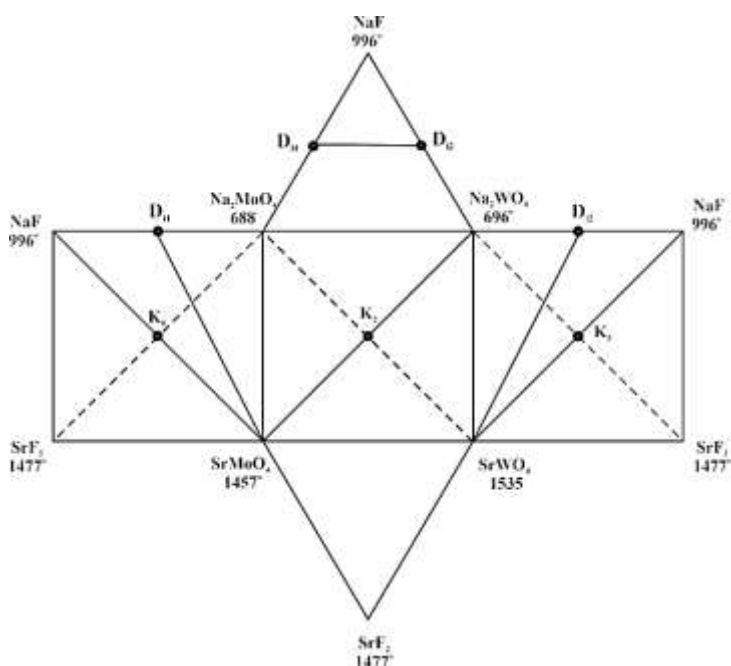


Рисунок 2.24 – Развертка граневых элементов призмы составов системы $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{F}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$

Логическое выражение имеет окончательный вид:

$$ЛВ = x_1x_4 + x_2x_3x_4 + x_2x_3x_7x_8.$$

Для каждого слагаемого логического выражения получаем нестабильный комплекс.

Таблица 2.4 - Матрица смежности системы $Na^+, Sr^{2+} || F^-, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}$

Вещество	NaF	Na ₂ MoO ₄	Na ₂ WO ₄	SrF ₂	SrMoO ₄	SrWO ₄	D _{и1}	D _{и2}
X _i	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇	X ₈
NaF X ₁	1	0	0	1	1	1	1	1
Na ₂ MoO ₄ X ₂		1	1	0	1	1	1	1
Na ₂ WO ₄ X ₃			1	0	1	1	1	1
SrF ₂ X ₄				1	1	1	0	0
SrMoO ₄ X ₅					1	1	1	1
SrWO ₄ X ₆						1	1	1
D _{и1} X ₇							1	1
D _{и2} X ₈								1

Выписывая недостающие вершины получаем стабильный фазовый комплекс (симплексы C1...C3), заменяя каждый индекс на соответствующее вещество:

$$C1. x_2x_3x_5x_6x_7x_8 - (Na_2MoO_4 - Na_2WO_4 - SrMoO_4 - SrWO_4 - D_{и1} - D_{и2})$$

$$C2. x_1x_5x_6x_7x_8 - (NaF - SrMoO_4 - SrWO_4 - D_{и1} - D_{и2})$$

$$C3. x_1x_4x_5x_6 - (NaF - SrF_2 - SrMoO_4 - SrWO_4)$$

Смежные симплексы соединяются между собой стабильными секущими треугольником NaF – SrMoO₄ – SrWO₄ и четырехугольником SrMoO₄ – SrWO₄ – D_{и1} – D_{и2}, Древo фаз системы приведено на рисунке 2.25.

Так как тройные взаимные системы ограничения $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ имеют неинвариантные точки, а две тройных $\text{NaF} - \text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{Na}_2\text{WO}_4$, $\text{SrF}_2 - \text{SrMoO}_4 - \text{SrWO}_4$ и тройная взаимная система системы $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ характеризуются отсутствием точек неинвариантных равновесий и устойчивыми бинарными твердыми растворами между SrMoO_4 и SrWO_4 , Na_2MoO_4 и Na_2WO_4 , $\text{Na}_4\text{F}_2\text{MoO}_4$ и $\text{Na}_4\text{F}_2\text{WO}_4$, то в четырехкомпонентной взаимной системе будет реализовано только как минимальное моновариантное равновесное состояние [125,134] и будут отсутствовать точки неинвариантных равновесий.

Проведем прогноз кристаллизующихся фаз в стабильных и секущих элементах древа фаз.

1) В треугольнике $\text{NaF} - \text{SrMoO}_4 - \text{SrWO}_4$ стороны, образуемые диагоналями $\text{NaF} - \text{SrMoO}_4$, $\text{NaF} - \text{SrWO}_4$, не являются квазибинарными, поэтому прогнозируются кристаллизующиеся три фазы – НРТР на основе $\text{SrMo}_x\text{W}_{(1-x)}\text{O}_4$, NaF и SrF_2 , так как кристаллизация будет заканчиваться в тетраэдре $\text{NaF} - \text{SrF}_2 - \text{SrMoO}_4 - \text{SrWO}_4$;

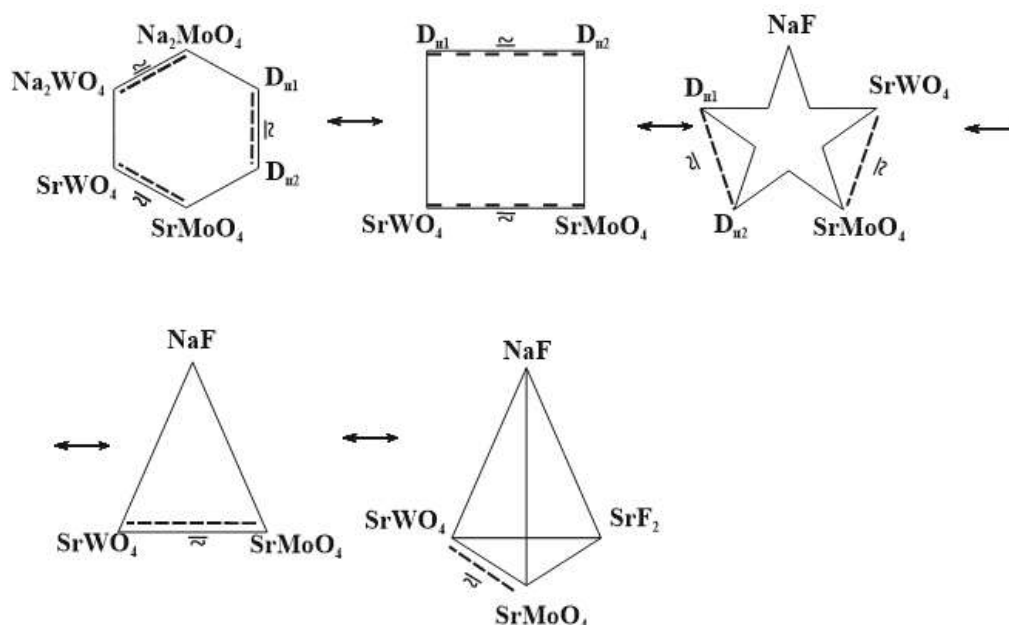


Рис.2.25 - Древо фаз системы $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$

2) В четырехугольнике $\text{SrMoO}_4 - \text{SrWO}_4 - \text{D}_{\text{н1}} - \text{D}_{\text{н2}}$ кристаллизуются три фазы: NaF , НРТР на основе $\text{SrMo}_x\text{W}_{(1-x)}\text{O}_4$ и НРТР на основе соединений инконгруэнтного плавления $\text{Na}_4\text{F}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$

- 3) В тетраэдре $\text{NaF} - \text{SrF}_2 - \text{SrMoO}_4 - \text{SrWO}_4$ кристаллизуются три фазы: НРТР на основе $\text{SrMo}_x\text{W}_{(1-x)}\text{O}_4$, а также фториды натрия и стронция.
- 4) Пентатоп - $\text{NaF} - \text{SrMoO}_4 - \text{SrWO}_4 - \text{D}_{\text{и1}} - \text{D}_{\text{и2}}$ должен включать фазы: НРТР $\text{SrMo}_x\text{W}_{(1-x)}\text{O}_4$, НРТР $\text{Na}_4\text{F}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ и NaF .
- 5) В гексатопе $\text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{SrMoO}_4 - \text{SrWO}_4 - \text{D}_{\text{и1}} - \text{D}_{\text{и2}}$ кристаллизуются четыре фазы: NaF , НРТР на основе $\text{Na}_4\text{F}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$, $\text{Na}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ и $\text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$.

2.7.2. Описание химического взаимодействия в четырёхкомпонентной взаимной системе $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$

Числовые значения тепловых эффектов и изобарно – изотермических потенциалов обменных реакций в трёхкомпонентных взаимных системах при стандартных условиях для смесей, отвечающих точкам полной конверсии, приведены в таблице 2.5.:

Таблица 2.5 - Тепловые эффекты реакций обмена в тройных взаимных системах

$\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{MoO}_4^{2-}$, $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$ и $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$

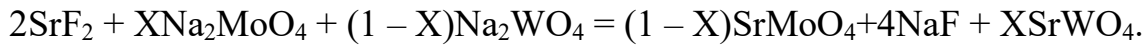
Система	$\Delta_r H^\circ_{298}$	$\Delta_r G^\circ_{298}$	Точка конверсии	Стабильная диагональ
$\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \text{F}^-, \text{MoO}_4^{2-}$	-17,237	-11,274	K_1	$\text{NaF} - \text{SrMoO}_4$
$\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$	-12,125	-11,288	K_3	$\text{NaF} - \text{SrWO}_4$
$\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$	-5,112	0,014	K_2	$\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{SrMoO}_4$

Для описания химического взаимодействия в смесях, отвечающих линиям конверсии, которые сходятся в точке конверсии K_1 , необходимо алгебраически суммировать реакции в точках полной конверсии K_1 и K_3 , K_1 и K_2 . Для смеси отвечающей центральной точке линии конверсии $K_1 - K_3$ (рис.2.23) суммарное уравнение реакций обмена имеет вид:



($\Delta_r H^\circ_{298} = -29,362$ кДж, $\Delta_r G^\circ_{298} = -22,562$ кДж).

Выражая содержание точки K_1 через x , а K_3 через $(1 - X)$, получаем реакцию обмена для произвольной смеси на линии конверсии $K_1 - K_3$:



По данным двойных систем известно, SrMoO_4 и SrWO_4 образуют в любых соотношениях НРТР, следовательно, при всех значениях X в правой части уравнения будут кристаллизироваться две фазы $\text{SrMo}_x\text{W}_{(1-x)}\text{O}_4$ и NaF , которые принадлежат стабильному секущему треугольнику $\text{SrMoO}_4 - \text{NaF} - \text{SrWO}_4$.

2.7.3. Разбиение четырёхкомпонентных взаимных систем



Для разбиения систем на симплексы используем теорию графов [27], составив матрицу смежности (табл.2.6) по данным ограничивающих элементов (рис.2.26, 2.27). и построим древо фаз систем. Развертка граневых элементов систем $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{ЭO}_4^{2-}$ приведена на рис.2.26.

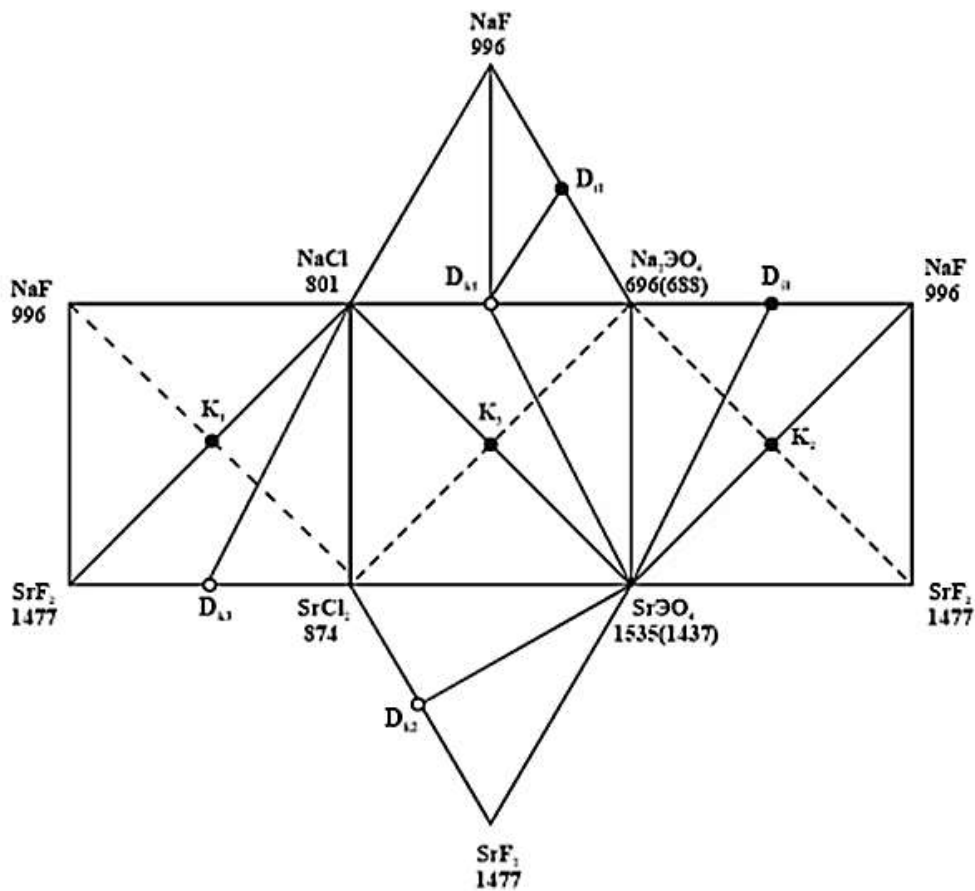
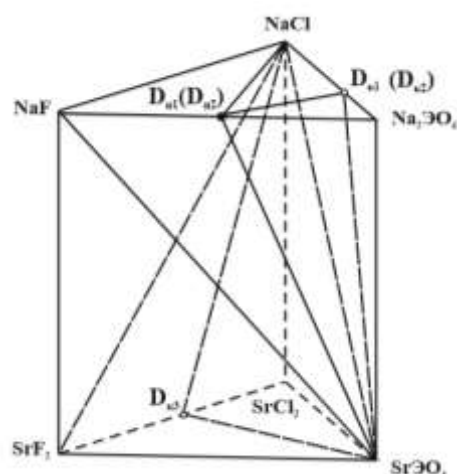


Рисунок 2.26 – Развертка граневых элементов призмы составов системы $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{ЭO}_4^{2-} (\text{Э} - \text{Mo, W})$

Рисунок 2.27 – Призма составов системы $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}$ ($\text{S} = \text{Mo}, \text{W}$)Таблица 2.6 - Матрица смежности систем $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}$

Вещество X_i	NaF	NaCl	Na ₂ SO ₄	Na ₄ F ₂ SO ₄	Na ₃ ClSO ₄	SrF ₂	SrCl ₂	SrSO ₄	SrF ₂ ·SrCl ₂
X_1	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6	X_7	X_8	X_9
NaF X_1	1	1	0	1	1	1	0	1	0
NaCl X_2		1	0	0	1	1	1	1	1
Na ₂ SO ₄ X_3			1	1	1	0	0	1	0
Na ₄ F ₂ SO ₄ X_4				1	1	0	0	1	0
Na ₃ ClSO ₄ X_5					1	0	0	1	0
SrF ₂ X_6						1	0	1	1
SrCl ₂ X_7							1	1	1
SrSO ₄ X_8								1	1
SrF ₂ ·SrCl ₂ X_9									1

Составим произведение индексов несмежных вершин для каждой строки матрицы смежности:

$$\begin{aligned}
 1) & (x_1 + x_3)(x_1 + x_7)(x_1 + x_9) = x_1 + x_3x_7x_9; \quad (x_2 + x_3)(x_2 + x_4) = x_2 + x_3x_4; \quad (x_3 + x_6) \\
 & (x_3 + x_7)(x_3 + x_9) = x_3 + x_6x_7x_9; \quad (x_4 + x_6)(x_4 + x_7)(x_4 + x_9) = x_4 + x_6x_7x_9; \\
 & (x_5 + x_6)(x_5 + x_7)(x_5 + x_9) = x_5 + x_6x_7x_9; \quad (x_6 + x_7).
 \end{aligned}$$

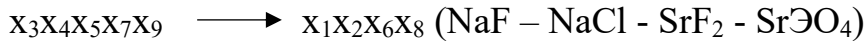
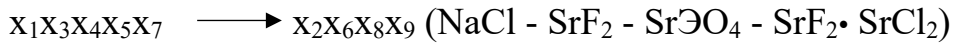
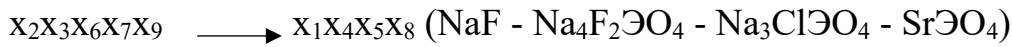
Запишем произведение полученных результатов преобразований (ЛВ)

$$\text{ЛВ} = (x_1 + x_3x_7x_9)(x_2 + x_3x_4)(x_3 + x_6x_7x_9)(x_4 + x_6x_7x_9)(x_5 + x_6x_7x_9)(x_6 + x_7)$$

Решением логического выражения является нестабильный комплекс системы

$$\text{ЛВ} = x_1x_3x_4x_5x_6 + x_3x_4x_6x_7x_9 + x_1x_2x_6x_7x_9 + x_2x_3x_6x_7x_9 + x_1x_3x_4x_5x_7x_3x_4x_5x_7x_9.$$

Для каждого слагаемого нужно выписать не входящие в него множители, характеризующие вершины стабильного политопа:



Смежные стабильные тетраэдры соединяются следующими стабильными треугольниками: $x_2x_6x_8$ - (NaCl - SrF₂ - Sr $\mathcal{E}$ O₄), $x_1x_5x_8$ - (NaF - Na₃Cl $\mathcal{E}$ O₄ - Sr $\mathcal{E}$ O₄), $x_2x_8x_9$ - (NaCl - Sr $\mathcal{E}$ O₄ - SrF₂ • SrCl₂), $x_4x_5x_8$ - (Na₄F₂ $\mathcal{E}$ O₄ - Na₃Cl $\mathcal{E}$ O₄ - Sr $\mathcal{E}$ O₄), $x_1x_2x_8$ - (NaF - NaCl - Sr $\mathcal{E}$ O₄).

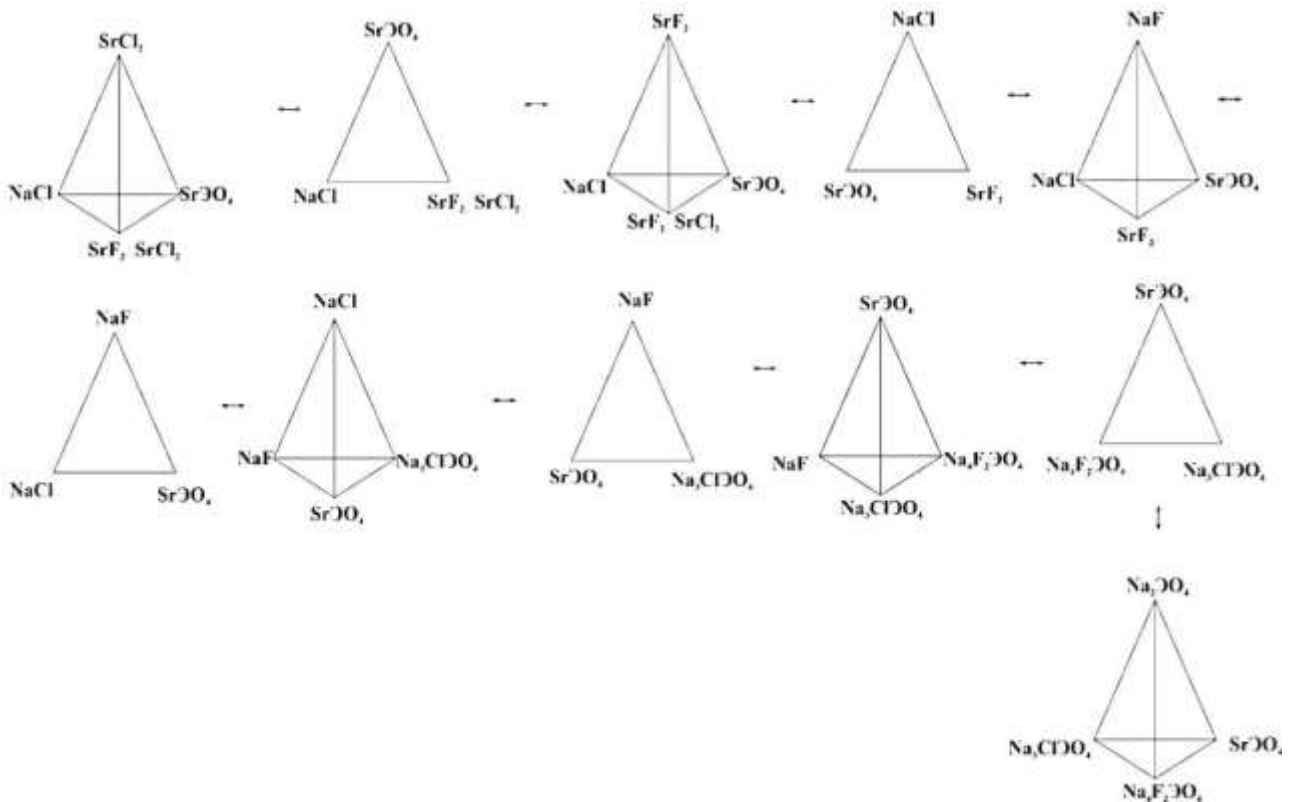


Рисунок 2.28 - Древа фаз систем $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \mathcal{E}\text{O}_4^{2-}$ ($\mathcal{E} = \text{Mo, W}$)

2.7.4. Изучение химического взаимодействия в системах

$\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{ЭО}_4^{2-}$ (Э - Мо, W) методом ионного баланса

Основная задача метода ионного баланса — использование любого сочетания смесей солей (от трех и более) и анализ продуктов реакций путем перебора симплексов, то есть в какой симплекс попадает исходный состав после раплавления и кристаллизации. В этом случае должно достигаться равенство ионов в левой и правой частях уравнений реакций. При этом исходные вещества должны быть выражены в молярных концентрациях эквивалентов [108,109]. Опишем химическое взаимодействие методом ионного баланса для произвольно выбранных составов.

Пример 1. Исходная смесь представлена тремя солями $2\text{Na}_2\text{ЭО}_4 + 3\text{NaF} + 2\text{SrCl}_2$. Возьмем симплекс $\text{NaF} - \text{NaCl} - \text{SrЭО}_4$ (Э = Мо, W), составим уравнение с правой частью в общем виде

$$\text{а) } 2\text{Na}_2\text{ЭО}_4 + 3\text{NaF} + 2\text{SrCl}_2 = a\text{NaF} + b\text{NaCl} + c\text{SrЭО}_4$$

и определим неизвестные коэффициенты a, b, c :

$$\begin{cases} a + b = 7 = \text{Na}^+ \\ c = 2 = \text{Sr}^{2+} \\ a = 3 = \text{F}^- \end{cases} \quad a=3, b=4, c=2.$$

Так все коэффициенты положительные, можно записать брутто – реакцию в виде: $2\text{Na}_2\text{ЭО}_4 + 3\text{NaF} + 2\text{SrCl}_2 = 3\text{NaF} + 4\text{NaCl} + 2\text{SrЭО}_4$,

(в молибдатной системе - $\Delta_f H^\circ_{298} = -161,918$ кДж. $\Delta_f G^\circ_{298} = -155,484$ кДж.;

в вольфраматной системе - $\Delta_f H^\circ_{298} = -151,694$ кДж. $\Delta_f G^\circ_{298} = -155,512$ кДж.).

Пример 2. Исходная смесь представлена четырьмя солями $4\text{NaF} + 3\text{Na}_2\text{ЭО}_4 + 2\text{NaCl} + 2\text{SrCl}_2$. Возьмем симплекс $\text{NaF} - \text{NaCl} - \text{SrЭО}_4 - \text{Na}_3\text{ClЭО}_4$. Возьмем симплекс $\text{NaF} - \text{NaCl} - \text{SrЭО}_4 - \text{Na}_3\text{ClЭО}_4$, составим уравнение с правой частью в общем виде:

$$4\text{NaF} + 3\text{Na}_2\text{ЭО}_4 + 2\text{NaCl} + 2\text{SrCl}_2 = a\text{NaF} + b\text{NaCl} + c\text{SrЭО}_4 + d\text{Na}_3\text{ClЭО}_4$$

$$\begin{cases} a + b + d = 12 = \text{Na}^+ \\ c = 2 = \text{Sr}^{2+} \\ a = 4 = \text{F}^- \\ c + d = 3 = \text{ЭО}_4^{2-} \\ b + d = 6 = \text{Cl}^- \end{cases} \quad a=4, b=5, c=2, d=1$$

Так все коэффициенты положительные, можно записать брутто – реакцию в виде: $4\text{NaF} + 3\text{Na}_2\text{ЭО}_4 + 2\text{NaCl} + 2\text{SrCl}_2 = 4\text{NaF} + 5\text{NaCl} + 2\text{SrЭО}_4 + \text{Na}_3\text{ClЭО}_4$

(в молибдатной системе $\Delta_r H^\circ_{298} = -161,918$ кДж. $\Delta_r G^\circ_{298} = -155,484$ кДж,

в вольфраматной системе $\Delta_r H^\circ_{298} = -151,694$ кДж. $\Delta_r G^\circ_{298} = -155,512$ кДж)

Приведенную брутто-реакцию можно разложить на более простые:

$2\text{Na}_2\text{ЭО}_4 + 2\text{SrCl}_2 = 2\text{SrЭО}_4 + 4\text{NaCl}$ - реакция ионного обмена

$\text{Na}_2\text{ЭО}_4 + \text{NaCl} = \text{Na}_3\text{ClЭО}_4$ – реакция присоединения

NaF – не вступает в реакцию,

$2\text{NaCl} + 3\text{NaCl} = 5\text{NaCl}$ - накопление за счет взаимодействия.

Пример 3. Исходная смесь представлена пятью солями: $2\text{NaF} + 3\text{Na}_2\text{MoO}_4 + 4\text{NaCl} + 3\text{SrCl}_2 + \text{SrF}_2$. Возьмем симплекс NaF-NaCl-SrWO_4 - $(\text{SrF}_2 \cdot \text{SrCl}_2)$. Составим уравнение с правой частью в общем виде:

$2\text{NaF} + 3\text{Na}_2\text{ЭО}_4 + 4\text{NaCl} + 3\text{SrCl}_2 + \text{SrF}_2 = a\text{NaF} + b\text{NaCl} + c\text{SrЭО}_4 + d(\text{SrF}_2 \cdot \text{SrCl}_2)$

$$\begin{cases} a + b = 12 = \text{Na}^+ \\ a + 2d = 4 = \text{F}^- \\ c = 3 = \text{ЭО}_4^{2-} \quad a=3, b=9, c=3, d=0,5 \\ b + 2d = 10 = \text{Cl}^- \\ c + 2d = 4 = \text{Sr}^{2+} \end{cases}$$

Так все коэффициенты положительные, можно записать брутто – реакцию в следующем виде:

$2\text{NaF} + 3\text{Na}_2\text{ЭО}_4 + 4\text{NaCl} + 3\text{SrCl}_2 + \text{SrF}_2 = 3\text{NaF} + 9\text{NaCl} + 3\text{SrЭО}_4 + 0,5(\text{SrF}_2 \cdot \text{SrCl}_2)$

(в молибдатной системе $\Delta_r H^\circ_{298} = -211,016$ кДж кДж. $\Delta_r G^\circ_{298} = -199,992$ кДж.;

в вольфраматной системе $\Delta_r H^\circ_{298} = -195,680$ кДж. $\Delta_r G^\circ_{298} = -200,034$ кДж.)

Данную реакцию можно представить в виде более простых реакций:

$0,5\text{SrCl}_2 + 0,5\text{SrF}_2 = 0,5(\text{SrF}_2 \cdot \text{SrCl}_2)$ – реакция присоединения,

$0,5\text{SrF}_2 + 0,5\text{Na}_2\text{ЭО}_4 = 0,5\text{SrЭО}_4 + \text{NaF}$ – реакция обмена,

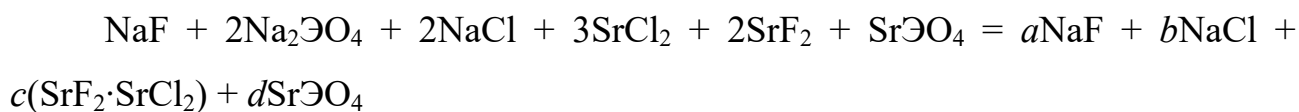
$2,5\text{SrCl}_2 + 2,5\text{Na}_2\text{ЭО}_4 = 2,5\text{SrЭО}_4 + 5\text{NaCl}$ - реакция обмена,

$2\text{NaF} + \text{NaF} = 3\text{NaF}$ - накопление за счет взаимодействия,

$4\text{NaCl} + 5\text{NaCl} = 9\text{NaCl}$ - накопление за счет взаимодействия.

Пример 4. Исходная смесь представлена шестью солями $\text{NaF} + 2\text{Na}_2\text{ЭО}_4 + 2\text{NaCl} + 3\text{SrCl}_2 + 2\text{SrF}_2 + \text{SrЭО}_4$. Возьмем симплекс

NaF – NaCl - (SrF₂·SrCl₂)-SrЭО₄ составим уравнение с правой частью в общем виде:



$$\begin{cases} a + b = 7 = \text{Na}^+ \\ a + 2c = 5 = \text{F}^- \\ b + 2c = 8 = \text{Cl}^- \cdot a=2, b=5, c=1,5, d=3. \\ 2c + d = 6 = \text{Sr}^{2+} \\ d = 3 = \text{ЭО}_4^{2-} \end{cases}$$

Так все коэффициенты положительные, можно записать брутто – реакцию в виде; $\text{NaF} + 2\text{Na}_2\text{ЭО}_4 + 2\text{NaCl} + 3\text{SrCl}_2 + 2\text{SrF}_2 + \text{SrЭО}_4 = 2\text{NaF} + 5\text{NaCl} + 1,5(\text{SrF}_2 \cdot \text{SrCl}_2) + 3\text{SrЭО}_4$

(в молибдатной системе $\Delta_f H^\circ_{298} = -130,057$ кДж. $\Delta_f G^\circ_{298} = -122,250$ кДж;

в вольфраматной системе $\Delta_f H^\circ_{298} = -119,833$ кДж. $\Delta_f G^\circ_{298} = -122,278$ кДж).

Данную реакцию можно представить в виде более простых;

$1,5\text{SrCl}_2 + 1,5\text{SrF}_2 = 1,5(\text{SrF}_2 \cdot \text{SrCl}_2)$ – реакция присоединения,

$1,5\text{SrCl}_2 + 1,5\text{Na}_2\text{ЭО}_4 = 1,5\text{SrЭО}_4 + 3\text{NaCl}$ - реакция обмена,

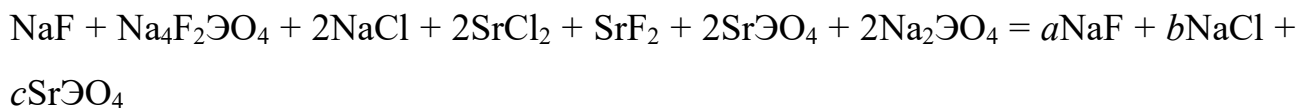
$0,5\text{SrF}_2 + 0,5\text{Na}_2\text{ЭО}_4 = 0,5\text{SrЭО}_4 + \text{NaF}$ - реакция обмена,

$2\text{NaCl} + 3\text{NaCl} = 5\text{NaCl}$ - накопление за счет взаимодействия,

$\text{SrЭО}_4 + 2\text{SrЭО}_4 = 3\text{SrЭО}_4$ - накопление за счет взаимодействия,

$\text{NaF} + \text{NaF} = 2\text{NaF}$ - накопление за счет взаимодействия.

Пример 5. Исходная смесь представлена семью солями NaF + Na₄F₂ЭО₄ + 2NaCl + 2SrCl₂ + SrF₂ + 2SrЭО₄ + 2Na₂ЭО₄. Возьмем симплекс NaF – NaCl – SrЭО₄ составим уравнение с правой частью в общем виде:



$$\begin{cases} a + b = 11 = \text{Na}^+ \\ a = 5 = \text{F}^- \\ c = 5 = \text{Sr}^{2+} \\ c = 5 = \text{ЭО}_4^{2-} \\ b = 6 = \text{Cl}^- \end{cases} \quad a=5, b=6, c=5.$$

Так все коэффициенты положительные, можно записать брутто – реакцию в виде: $\text{NaF} + \text{Na}_4\text{F}_2\text{ЭО}_4 + 2\text{NaCl} + 2\text{SrCl}_2 + \text{SrF}_2 + 2\text{SrЭО}_4 + 2\text{Na}_2\text{ЭО}_4 = 5\text{NaF} + 6\text{NaCl} + 5\text{SrЭО}_4$

(в молибдатной системе $\Delta_r H^\circ_{298} = -179,155$ кДж. $\Delta_r G^\circ_{298} = -166,758$ кДж

в вольфраматной системе $\Delta_r H^\circ_{298} = -163,819$ кДж. $\Delta_r G^\circ_{298} = -166,800$ кДж)

Данную реакцию можно представить в виде более простых реакций:

- $\text{SrCl}_2 + \text{Na}_4\text{F}_2\text{ЭО}_4 = \text{SrЭО}_4 + 2\text{NaCl} + 2\text{NaF}$ - реакция обмена,
- $\text{SrCl}_2 + \text{Na}_2\text{MoO}_4 = \text{SrЭО}_4 + 2\text{NaCl}$ - реакция обмена,
- $\text{SrF}_2 + \text{Na}_2\text{ЭО}_4 = \text{SrЭО}_4 + 2\text{NaF}$ - реакция обмена,

$2\text{NaCl} + 4 \text{NaCl} = 6 \text{NaCl}$ - накопление за счет взаимодействия,

$2\text{SrЭО}_4 + 3\text{SrЭО}_4 = 5\text{SrЭО}_4$ - накопление за счет взаимодействия.

Пример 6. Исходная смесь представлена восемью солями $2\text{NaF} + 3\text{NaCl} + \text{Na}_4\text{F}_2\text{ЭО}_4 + 3\text{Na}_2\text{ЭО}_4 + \text{SrCl}_2 + 2\text{SrF}_2 + 3\text{SrЭО}_4 + \text{Na}_3\text{ClЭО}_4$, возьмем симплекс $\text{NaF}-\text{NaCl}-\text{SrЭО}_4-\text{Na}_3\text{ClЭО}_4$ составим уравнение с правой частью в общем виде: $2\text{NaF} + 3\text{NaCl} + \text{Na}_4\text{F}_2\text{ЭО}_4 + 3\text{Na}_2\text{ЭО}_4 + \text{SrCl}_2 + 2\text{SrF}_2 + 3\text{SrЭО}_4 + \text{Na}_3\text{ClЭО}_4 = a\text{NaF} + b\text{NaCl} + c\text{SrЭО}_4 + d\text{Na}_3\text{ClЭО}_4$

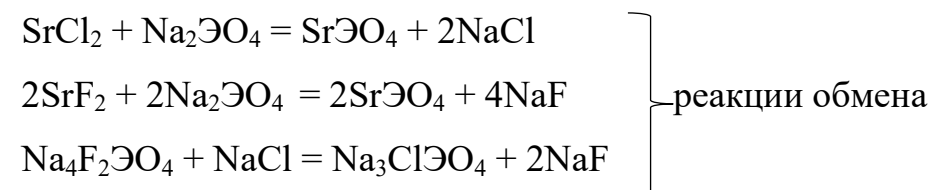
$$\begin{cases} a + b + 3d = 18 = \text{Na}^+ \\ a = 8 = \text{F}^- \\ c = 6 = \text{Sr}^{2+} \\ c + d = 8 = \text{ЭО}_4^{2-} \\ b + d = 6 = \text{Cl}^- \end{cases} \quad a=8, b=4, c=6, d=2.$$

Так все коэффициенты положительные, можно записать брутто – реакцию в виде: $2\text{NaF} + 3\text{NaCl} + \text{Na}_4\text{F}_2\text{ЭО}_4 + 3\text{Na}_2\text{ЭО}_4 + \text{SrCl}_2 + 2\text{SrF}_2 + 3\text{SrЭО}_4 + \text{Na}_3\text{ClЭО}_4 = 8\text{NaF} + 4\text{NaCl} + 6\text{SrЭО}_4 + 2\text{Na}_3\text{ClЭО}_4$

(в молибдатной системе $\Delta_r H^\circ_{298} = -115,433$ кДж. $\Delta_r G^\circ_{298} = -100,290$ кДж;

в вольфраматной системе $\Delta_r H^\circ_{298} = -100,097$ кДж. $\Delta_r G^\circ_{298} = -100,332$ кДж.)

Данную реакцию можно представить в виде более простых реакций



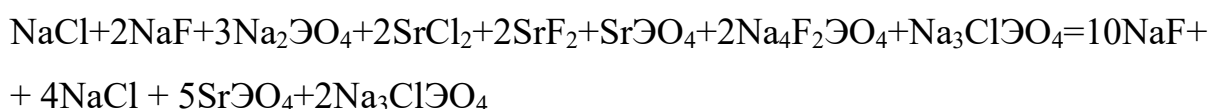
$2 \text{NaF} + 6\text{NaF} = 8\text{NaF}$ – накопление за счет взаимодействия,

$3\text{Sr}\text{ЭО}_4 + 3\text{Sr}\text{ЭО}_4 = 6\text{Sr}\text{ЭО}_4$ - накопление за счет взаимодействия.

Пример 7. Исходная смесь представлена восемью солями, $\text{NaCl} + 2\text{NaF} + 3\text{Na}_2\text{ЭО}_4 + 2\text{SrCl}_2 + 2\text{SrF}_2 + \text{Sr}\text{ЭО}_4 + 2\text{Na}_4\text{F}_2\text{ЭО}_4 + \text{Na}_3\text{ClЭО}_4$, возьмем симплекс $\text{NaF}-\text{NaCl}-\text{Sr}\text{ЭО}_4-\text{Na}_3\text{ClЭО}_4$. Составим уравнение с правой частью в общем виде: $\text{NaCl} + 2\text{NaF} + 3\text{Na}_2\text{ЭО}_4 + 2\text{SrCl}_2 + 2\text{SrF}_2 + \text{Sr}\text{ЭО}_4 + 2\text{Na}_4\text{F}_2\text{ЭО}_4 + \text{Na}_3\text{ClЭО}_4 = a\text{NaF} + b\text{NaCl} + c\text{Sr}\text{ЭО}_4 + d\text{Na}_3\text{ClЭО}_4$.

$$\begin{cases} a + b + 3d = 20 = \text{Na}^+ \\ a = 10 = \text{F}^- \\ c = 5 = \text{Sr}^{2+} \\ c + d = 7 = \text{ЭО}_4^{2-} \\ b + d = 6 = \text{Cl}^- \end{cases} \quad a=10, b=4, c=5, d=2.$$

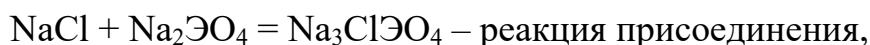
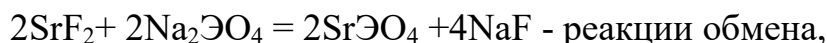
Так все коэффициенты положительные, можно записать брутто – реакцию в виде:



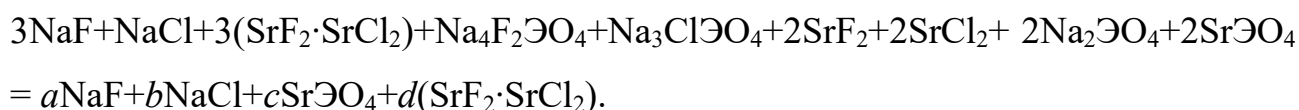
(в молибдатной системе $\Delta_r H^\circ_{298} = -196,392$ кДж. $\Delta_r G^\circ_{298} = -178,032$ кДж;

(в вольфраматной системе $\Delta_r H^\circ_{298} = -175,944$ кДж. $\Delta_r G^\circ_{298} = -178,088$ кДж.).

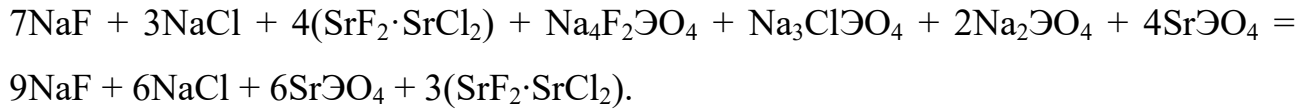
Данную реакцию можно представить в виде более простых реакций:



Пример 8. Исходная смесь представлена девятью солями $3\text{NaF} + \text{NaCl} + 3(\text{SrF}_2 \cdot \text{SrCl}_2) + \text{Na}_4\text{F}_2\text{ЭО}_4 + \text{Na}_3\text{ClЭО}_4 + 2\text{SrF}_2 + 2\text{SrCl}_2 + 2\text{Na}_2\text{ЭО}_4 + 2\text{Sr}\text{ЭО}_4$. Возьмем симплекс $\text{NaF}-\text{NaCl}-\text{Sr}\text{ЭО}_4-\text{SrF}_2 \cdot \text{SrCl}_2$. Составим уравнение с правой частью в общем виде:



$$\begin{cases} a + b = 15 = Na^+ \\ a + 2d = 15 = F^- \\ c + 2d = 12 = Sr^{2+} \quad a = 15, b = 6, c = 12, d = 0 \\ c = 12 = \text{ЭО}_4^{2-} \\ 2d + b = 12 = Cl^- \end{cases}$$



(в молибдатной системе – $\Delta_r H^\circ_{298} = -196,392$ кДж, $\Delta_r G^\circ_{298} = -2385,116$ кДж;
в вольфраматной системе – $\Delta_r H^\circ_{298} = -2768,398$ кДж, $\Delta_r G^\circ_{298} = -2697,124$ кДж)

2.7.5. Разбиение пятикомпонентной взаимной системы

$Na^+, Sr^{2+}, [F^-, Cl^-, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}]$ и прогноз кристаллизующихся фаз

Данные по огранивающим тройным и двойным взаимным системам (рис.2.29) позволили составить матрицу смежности (табл.2.6), на основе которой получим логическое выражение для каждой строки:

- 1) $(x_1 + x_3)(x_1 + x_4)(x_1 + x_6)(x_1 + x_{13}) = x_1 + x_3x_4x_6x_{13}$
- 2) $(x_2 + x_3)(x_2 + x_4)(x_2 + x_9)(x_2 + x_{11}) = x_2 + x_3x_4x_9x_{11}$
- 3) $(x_3 + x_5)(x_3 + x_6)(x_3 + x_{13}) = x_3 + x_5x_6x_{13}$
- 4) $(x_4 + x_5)(x_4 + x_6)(x_4 + x_{13}) = x_4 + x_5x_6x_{13}$
- 5) $(x_5 + x_6)(x_5 + x_9)(x_5 + x_{10})(x_5 + x_{11})(x_5 + x_{12}) = x_5 + x_6x_9x_{10}x_{11}x_{12}$
- 6) $(x_6 + x_9)(x_6 + x_{10})(x_6 + x_{11})(x_6 + x_{12}) = x_6 + x_9x_{10}x_{11}x_{12}$
- 7) $(x_9 + x_{13})$
- 8) $(x_{10} + x_{13})$
- 9) $(x_{11} + x_{13})$
- 10) $(x_{12} + x_{13})$

Перемножая выражения в правой части и используя в соответствии с теорией графов [106] принцип поглощения, получаем набор неоднородных несвязанных графов:

$$ЛВ = (x_1 + x_3x_4x_6x_{13})(x_2 + x_3x_4x_9x_{11})(x_3 + x_5x_6x_{13})(x_4 + x_5x_6x_{13})(x_5 + x_6x_9x_{10}x_{11}x_{12})(x_6 + \\ x_9x_{10}x_{11}x_{12})(x_{13} + x_9x_{10}x_{11}x_{12})$$

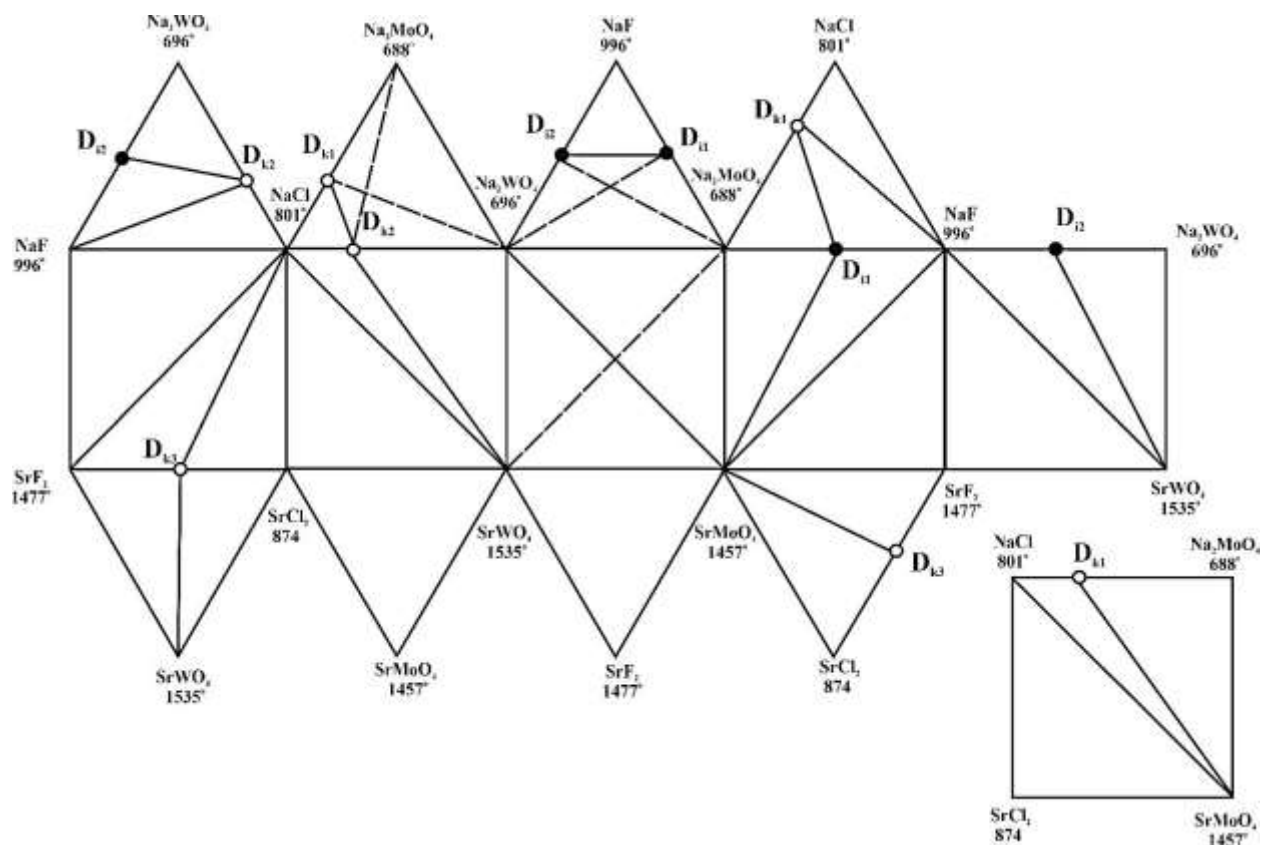
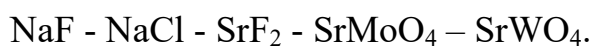
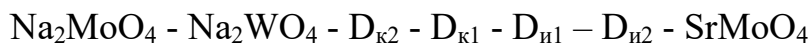


Рисунок 2.29 – Развёртка граневых элементов пятикомпонентной взаимной системы

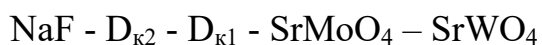
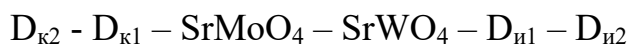


Решением логического выражения получаем набор неоднородных несвязанных графов. Выписывая недостающие вершины получаем стабильный фазовый комплекс – древо фаз (рис.2.30), которое включает шесть стабильных элементов и 5 секущих элементов.

Стабильные элементы:



Секущие элементы:





В двух четырёхкомпонентных взаимных системах $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}$ образуются точки невариантных равновесий, а две четырехкомпонентные $\text{NaF} - \text{NaCl} - \text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{Na}_2\text{WO}_4$, $\text{SrF}_2 - \text{SrCl}_2 - \text{SrMoO}_4 - \text{SrWO}_4$ и две четырехкомпонентные взаимные $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ системы не имеют точек невариантных равновесий, поэтому в пятикомпонентной взаимной системе $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ невариантные точки будут отсутствовать [125,134].

На основе древа проведем прогноз кристаллизующихся фаз в стабильных и секущих элементах. В секущих элементах прогнозируются следующие фазы:
 - в секущем гексатопе $D_{K2} - D_{K1} - \text{SrMoO}_4 - \text{SrWO}_4 - D_{И1} - D_{И2}$ прогнозируется четыре фазы: NaF , НПТР на основе $\text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$, $\text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ и $\text{Na}_4\text{F}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$;



- в секущем пентатопе $\text{NaF} - D_{k2} - D_{k1} - \text{SrMoO}_4 - \text{SrWO}_4$ прогнозируется четыре фазы NaF , НПТР на основе $\text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ и $\text{SrMo}_x\text{W}_{(1-x)}\text{O}_4$;
- секущий тетраэдр $\text{NaCl} - \text{NaF} - \text{SrMoO}_4 - \text{SrWO}_4$ будет содержать фазы NaF , NaCl и НПТР $\text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$;
- секущий тетраэдр $\text{NaF} - \text{NaCl} - \text{SrMoO}_4 - \text{SrWO}_4$ будет содержать фазы NaF , NaCl и $\text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$;
- секущий тетраэдр $D_{k3} - \text{NaCl} - \text{SrMoO}_4 - \text{SrWO}_4$ будет содержать фазы D_{k3} , NaCl и $\text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$.

В стабильных элементах прогнозируются следующие фазы:

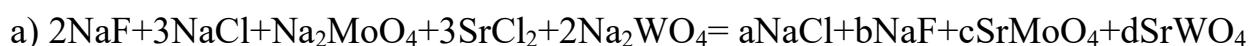
- в стабильном октатопе $\text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{Na}_2\text{WO}_4 - D_{k2} - D_{k1} - D_{и1} - D_{и2} - \text{SrMoO}_4 - \text{SrWO}_4$ прогнозируется пять фаз: NaF , НПТР на основе $\text{Na}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$, $\text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$, $\text{Na}_4\text{F}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ и $\text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$.
- в стабильном гептатопе $\text{NaF} - D_{k2} - D_{k1} - D_{и1} - D_{и2} - \text{SrMoO}_4 - \text{SrWO}_4$ прогнозируется четыре фазы NaF , НПТР на основах $\text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$, $\text{Na}_4\text{F}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ и $\text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$;
- в стабильном гексатопе $D_{k2} - D_{k1} - \text{NaF} - \text{NaCl} - \text{SrMoO}_4 - \text{SrWO}_4$ прогнозируется четыре фаз: НПТР $\text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ и $\text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$, NaF и NaCl ;
- в стабильном пентатопе $\text{NaCl} - \text{SrCl}_2 - \text{SrMoO}_4 - \text{SrWO}_4 - D_{k3}$ прогнозируется 4 фазы NaCl , SrCl_2 , НПТР $\text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ и D_{k3} ;
- в стабильном пентатопе $\text{NaCl} - D_{k3} - \text{SrMoO}_4 - \text{SrWO}_4 - \text{SrF}_2$: прогнозируется четыре фазы NaCl , D_{k3} , SrF_2 и НПТР $\text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$;
- в стабильном пентатопе $\text{NaF} - \text{NaCl} - \text{SrF}_2 - \text{SrMoO}_4 - \text{SrWO}_4$ прогнозируются 4 фазы NaF , NaCl , SrF_2 и $\text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$.

Согласно древу фаз неинвариантные точки в системе $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ будут отсутствовать, так как образуются непрерывные ряды твердых растворов между однотипными молибдатными и вольфраматными соединениями.

2.7.6. Описание химического взаимодействия в пятикомпонентной взаимной системе $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$

Опишем химическое взаимодействие методом ионного баланса для некоторых произвольно выбранных составов пятикомпонентной взаимной системы.

Пример 1. Исходная смесь представлена пятью солями $2\text{NaF} + 3\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{MoO}_4 + 3\text{SrCl}_2 + 2\text{Na}_2\text{WO}_4$ возьмем симплекс $\text{NaCl} - \text{NaF} - \text{SrMoO}_4 - \text{SrWO}_4$ и составим уравнение с правой частью



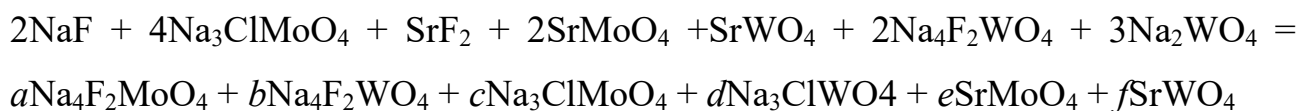
и определим неизвестные коэффициенты a, b, c, d

$$\begin{cases} a + b = 11 = \text{Na}^+ \\ b = 2 = \text{F}^- \\ c + d = 3 = \text{Sr}^{2+} \\ c = 1 = \text{MoO}_4^{2-} \end{cases} \quad a = 9, b = 2, c = 1, d = 2.$$

Так все коэффициенты положительные, можно записать брутто – реакцию в следующем виде: $2\text{NaF} + 3\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{MoO}_4 + 3\text{SrCl}_2 + 2\text{Na}_2\text{WO}_4 = 9\text{NaCl} + 2\text{NaF} + \text{SrMoO}_4 + 2\text{SrWO}_4$

$$\Delta_r H^\circ_{298} = -232,653 \text{ кДж}, \Delta_r G^\circ_{298} = -233,254 \text{ кДж}$$

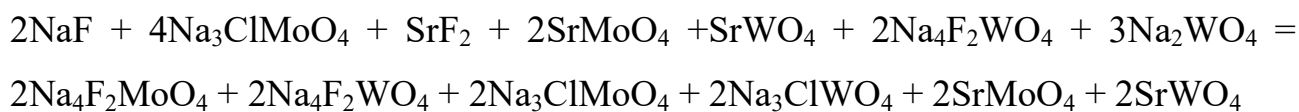
Пример 2. Исходная смесь представлена семью солями $2\text{NaF} + 4\text{Na}_3\text{ClMoO}_4 + \text{SrF}_2 + 2\text{SrMoO}_4 + \text{SrWO}_4 + 2\text{Na}_4\text{F}_2\text{WO}_4 + 3\text{Na}_2\text{WO}_4$ возьмем симплекс $\text{Na}_4\text{F}_2\text{MoO}_4 - \text{Na}_4\text{F}_2\text{WO}_4 - \text{Na}_3\text{ClMoO}_4 - \text{Na}_3\text{ClWO}_4 - \text{SrMoO}_4 - \text{SrWO}_4$ и составим уравнение с правой частью:



и определим неизвестные коэффициенты a, b, c, d, e, f

$$\begin{cases} 4a + 4b + 3c + 3d = 28 = \text{Na}^+ \\ 2a + 2b = 8 = \text{F}^- \\ c + d = 4 = \text{Cl}^- \\ e + f = 4 = \text{Sr}^{2+} \\ a + c + e = 6 = \text{MoO}_4^{2-} \\ b + d + f = 6 = \text{WO}_4^{2-} \end{cases} \quad a = b = c = d = f = e = 2.$$

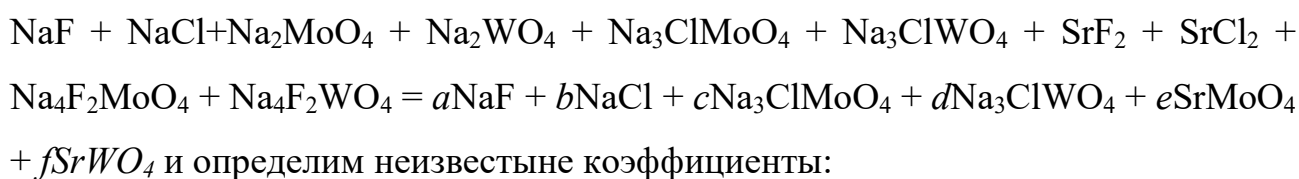
Так все коэффициенты положительные, можно записать брутто – реакцию в следующем виде:



$$\Delta_r H^\circ_{298} = -12,125 \text{ кДж}, \Delta_r G^\circ_{298} = -11,288 \text{ кДж}.$$

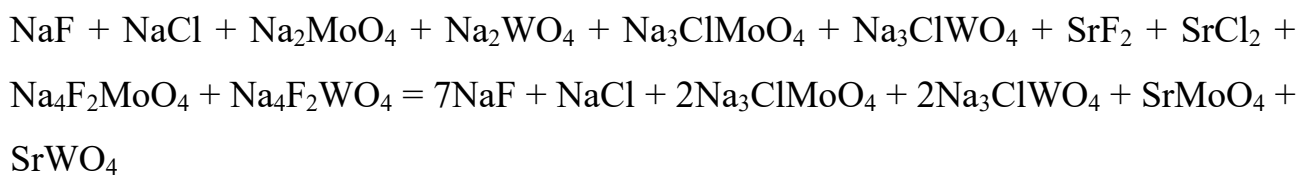
Пример 3. Исходная смесь представлена 10 солями $\text{NaF} + \text{NaCl} + \text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{Na}_3\text{ClMoO}_4 + \text{Na}_3\text{ClWO}_4 + \text{SrF}_2 + \text{SrCl}_2 + \text{Na}_4\text{F}_2\text{MoO}_4 + \text{Na}_4\text{F}_2\text{WO}_4$ возьмем симплекс $\text{NaF} - \text{NaCl} - \text{Na}_3\text{ClMoO}_4 - \text{Na}_3\text{ClWO}_4 - \text{SrMoO}_4 - \text{SrWO}_4$

составим уравнение с правой частью:



$$\left\{ \begin{array}{l} a + b + 3c + 3d = 20 = \text{Na}^+ \\ a = 7 = \text{F}^- \\ b + c + d = 6 = \text{Cl}^- \\ e + f = 2 = \text{Sr}^{2+} \\ c + e = 3 = \text{MoO}_4^{2-} \\ d + f = 3 = \text{WO}_4^{2-} \end{array} \right. \quad a=7, b=1, c=2, d=2, e=1, f=1$$

Так все коэффициенты положительные, можно записать брутто – реакцию в следующем виде:



$$\Delta_r H^\circ_{298} = -93,084 \text{ кДж}, \Delta_r G^\circ_{298} = -89,030 \text{ кДж}.$$

ГЛАВА 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Инструментальное обеспечение исследований

Основным инструментальным методом в настоящей работе использовался дифференциальный термический анализ (ДТА). Мониторинг изменения массы образцов осуществлялся с помощью термогравиметрии (ТГ), в то время как для идентификации исходных веществ и кристаллизующихся смесей использован рентгенофазовый анализ (РФА).

3.1.1. Дифференциальный термический анализ и термогравиметрия [105-110]

Установка ДТА состояла из печи шахтного типа, включающей внешнюю стенку, изготовленную из асбеста, слой теплоизоляции из керамических гранул. Стакан изготовлен из кварцевого стекла, на который был помещен нагревательный элемент, изготовленный из нихромового сплава Х20Н80 (около 20% хрома и 80% процентов никеля, предельная рабочая температура около 1200 °С). Внутри стакана установлен шамот-ультралегковес, в котором выделены ячейки для микротиглей с исследуемым и индифферентным веществами. В качестве индифферентного вещества используется свежепрокаленный безводный оксид алюминия. Термопары изготовлены из платины и сплава платины с родием (10% родия). Аналоговый сигнал с термопар поступает в аналогово-цифровой преобразователь ЛА-20USB (многофункциональное устройство аналогово-цифрового преобразования для IBM PC/AT совместимых компьютеров на шину USB). Далее он преобразовывается в цифровой и поступает на персональный компьютер. На компьютере данные выводятся в программе DSC Tool 2.0 в виде температурных и дифференциальных кривых (рис.3.1).

Экспериментальное исследование проводили в платиновых микротиглях №108 – 3 при скорости нагрева 10–15 К/мин. Точность измерения температуры $\pm 2,5$ градуса, при доверительной вероятности $P = 0,95$ программы

DSC Tool 2.0. Эталонem служил свежепрокаленный (Al_2O_3). Градуировку термопар проводили по температурам плавления и полиморфных превращений безводных неорганических солей – реперных веществ, рекомендованных ИСТАС (таблица П.1) [110-113].

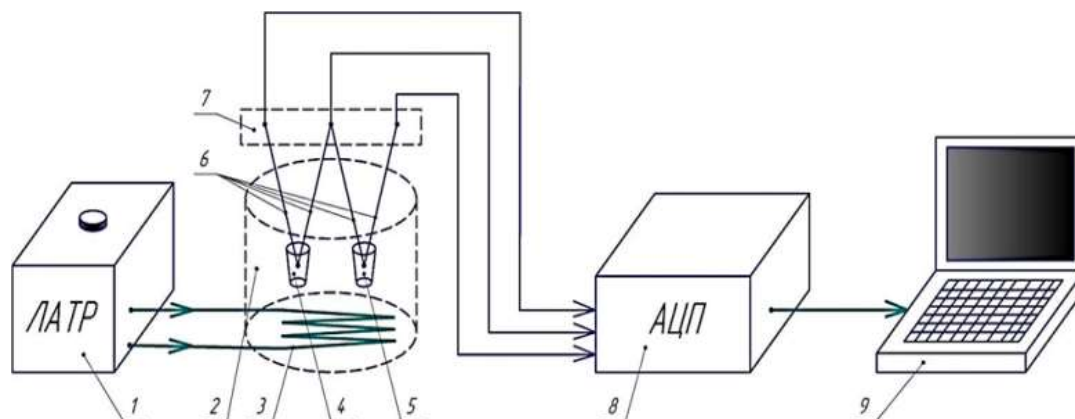


Рисунок 3.1 – Принципиальная схема установки ДТА с верхним подводом термопар и с выводом данных на компьютер: 1 – ЛАТР, 2 – печь шахтного типа, 3 – нагревательный элемент, 4, 5 – тигель с образцом и Al_2O_3 , 6 – комбинированная термопара; 7 – сосуд Дьюара с тающим льдом, 8 – аналого-цифровой преобразователь (АЦП); 9 – компьютер с программой DSC Tool 2.0

Масса исходных навесок составляла 0,3 грамма. Исходные вещества (приложение П.2) были предварительно высушены и обезвожены при 400 °С в течение 3 часов. Навески исходных веществ и смесей взвешивали на аналитических весах Shimadzu AUX 220 (точность взвешивания 0,0001г). Для воспроизводимости данных смесь каждого состава взвешивалась дважды и снимали дифференциальные кривые дважды. Термогравиметрические измерения проводили на дериватографе Q – 1500D, в котором в качестве датчиков термо – ЭДС использованы платиновая и платинородиевая термопары. Построение $T - x$ – диаграмм, проекции фазовых комплексов и построение эскизов трехмерных объектов осуществлено в графическом редакторе Corel-DRAW X6. Точность в определении состава $\pm 0,1\%$. Исследования проводили в режиме контролируемой скорости нагрева 20 К/мин до 980 в атмосфере воздуха в платиновых микротиглях.

3.1.2. Рентгенофазовый анализ [119-121]

Экспериментальные исследования методом РФА выполнялись с применением дифрактометра ARL X'TRA, на котором автоматически осуществлялась идентификация исходных веществ и кристаллизующихся фаз в смесях систем. Использовано CuK_α -излучение с никелевым β - фильтром при значениях тока 15 мА и напряжения 30 кВ. Съемку дифрактограмм осуществляли при скорости 1 град/мин. Идентификацию фаз осуществляли по межплоскостным расстояниям d (нм) и относительным интенсивностям I (%) рефлексов с использованием картотеки ASTM (PDF-1, PDF-2) и программы PCPDFWIN.

Смеси веществ расплавляли, выдерживали при температурах ниже исчезновения жидкой фазы на 20 – 30 градусов в течение 2 часов с последующей закалкой во льду. Затем смесь извлекали и гомогенизировали в агатовой ступке и помещали в стеклянные бюксы. Работа по съемке рентгенограмм была организована в лаборатории рентгеновской дифрактометрии, электронной и зондовой микроскопии СамГТУ.

3.1.3. Исследование систем

3.1.3.1. Трёхкомпонентные системы SrF_2 - SrCl_2 – SrЭО_4 (Э – Mo, W)

Система SrF_2 - SrCl_2 – SrMoO_4 . Вначале была исследована квазибинарная система D_{k3} – SrMoO_4 , T – x – диаграмма которой представлена на рис.3.2.

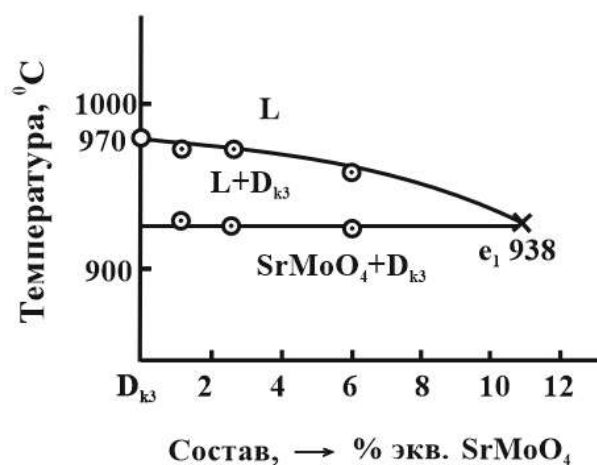


Рисунок 3.2 – T – x – диаграмма разреза D_{k3} – SrMoO_4

Из $T - x$ – диаграммы определены координаты квазибинарной эвтектики: 11% экв. SrMoO_4 + 89% экв. $\text{D}_{\text{к3}}$, температура плавления 938°C . Дифференциальная кривая охлаждения квазибинарной эвтектической смеси представлена на рис.3.3. Экспериментально были определены координаты тройной эвтектики в симплексе $\text{D}_{\text{к3}} - \text{SrCl}_2 - \text{SrMoO}_4$ путем изучения и построения $T - x$ – диаграмм разрезов АВ (рис.3.4) и $\text{SrCl}_2 \rightarrow \bar{\text{E}}_1 \rightarrow \text{E}_1$ (рис.3.5). Дифференциальная кривая охлаждения эвтектической смеси изображена на рис.3.6. Фазовый комплекс системы $\text{SrF}_2 - \text{SrCl}_2 - \text{SrMoO}_4$ изображен на рис.3.7



Рисунок 3.3 – Дифференциальная кривая охлаждения квазидвойной эвтектики $e_1 938$

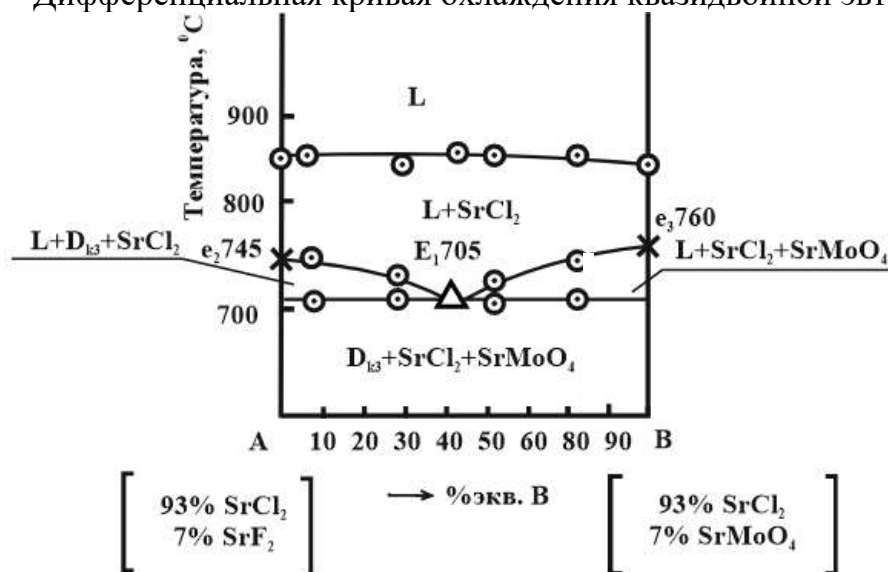


Рисунок 3.4 – $T - x$ – диаграмма разреза АВ

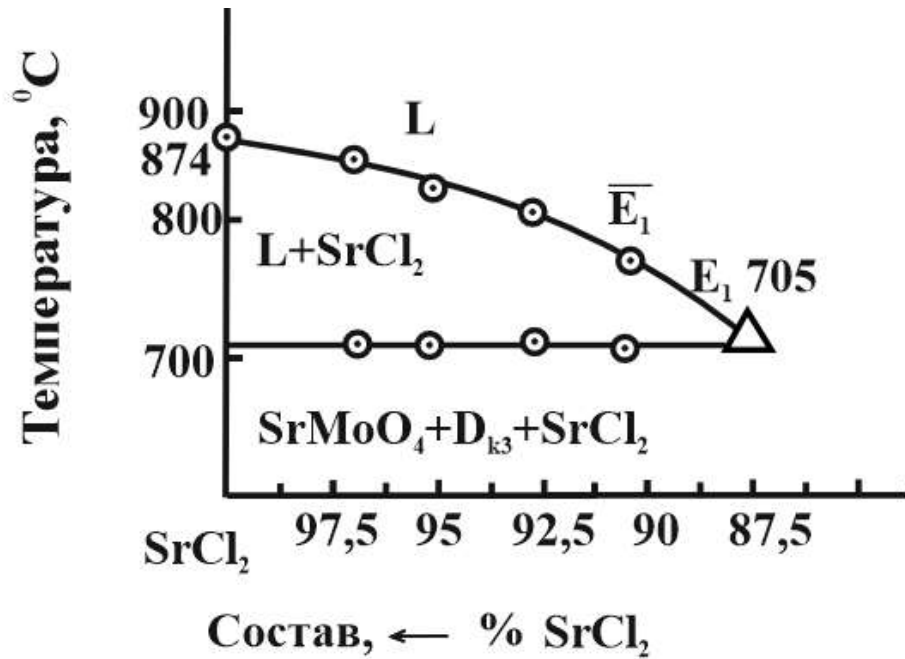


Рисунок 3.5 – $T-x$ – диаграмма разреза $\text{SrCl}_2 \rightarrow \bar{E}_1 \rightarrow E_1$

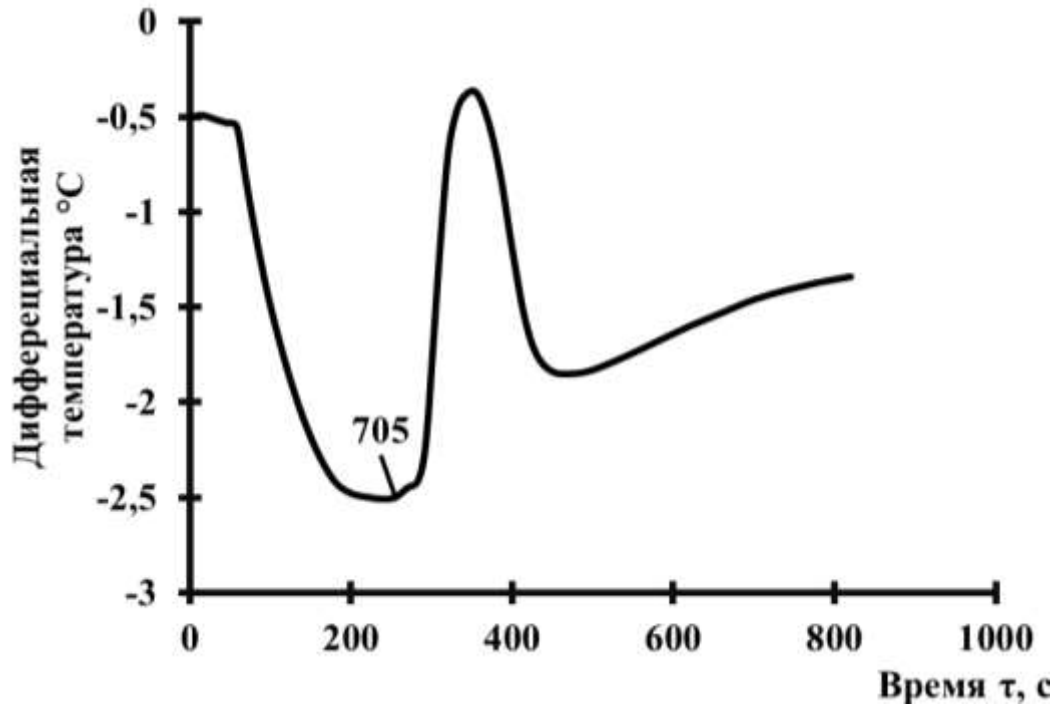


Рисунок 3.6 – Дифференциальная кривая охлаждения тройной эвтектики E_1705

Система $\text{SrF}_2 - \text{SrCl}_2 - \text{SrWO}_4$. Для нахождения координаты квазибинарной эвтектики был исследован разрез $D_{k3} \rightarrow \text{SrWO}_4$. $T-x$ -диаграмма разреза приведена на рис.3.8, который показывает наличие в продуктах кристаллизации двух фаз – D_{k3} и SrWO_4 .

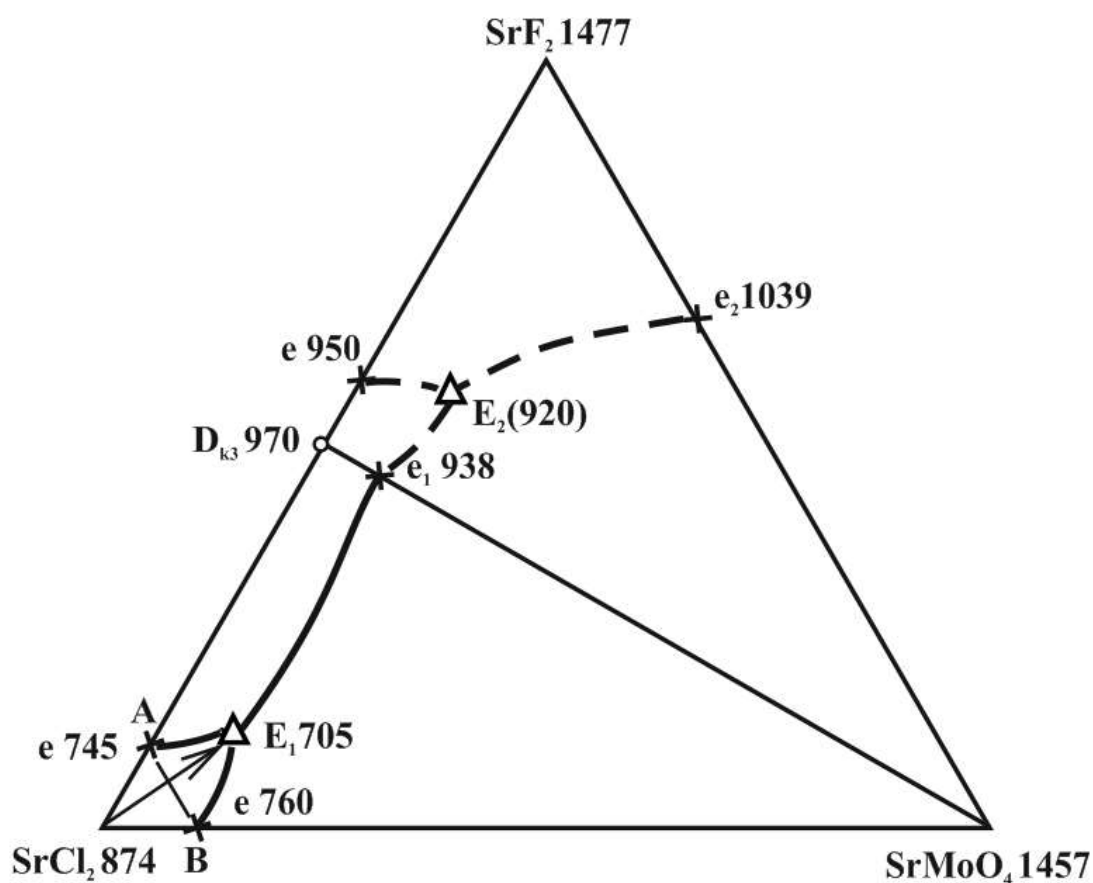


Рисунок 3.7 – Фазовый комплекс системы SrF_2 – SrCl_2 – SrMoO_4

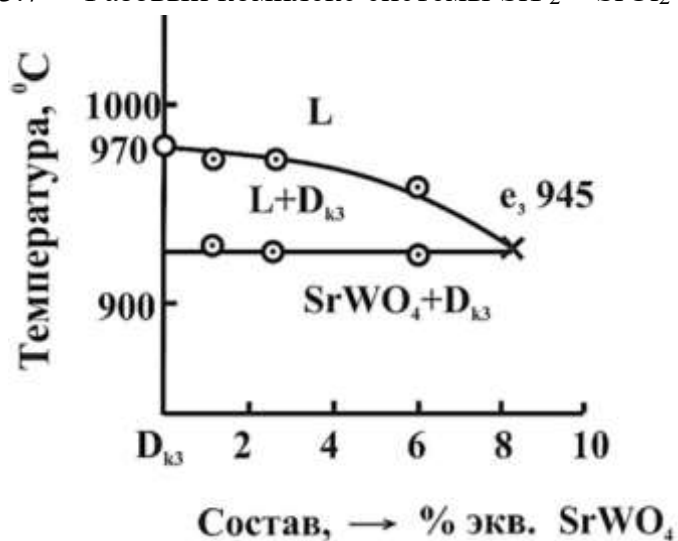
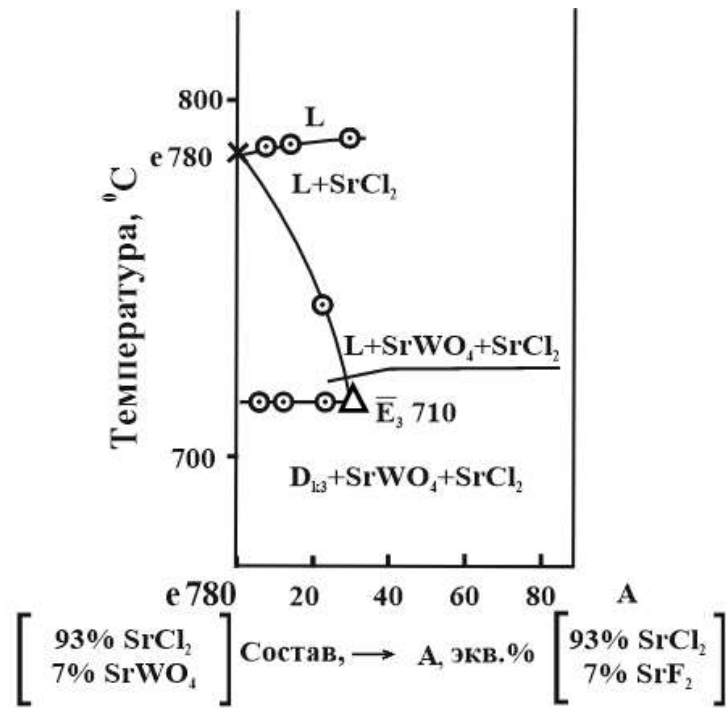
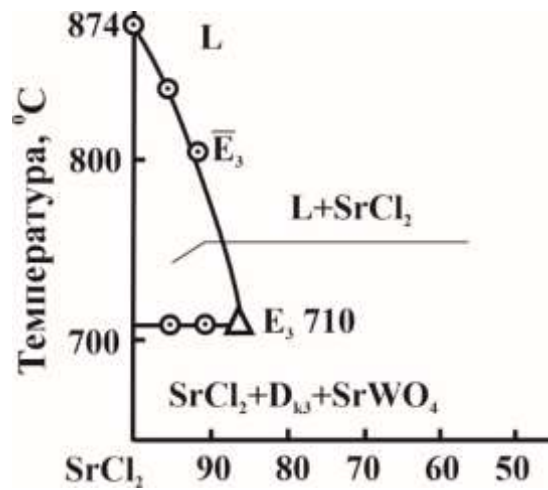
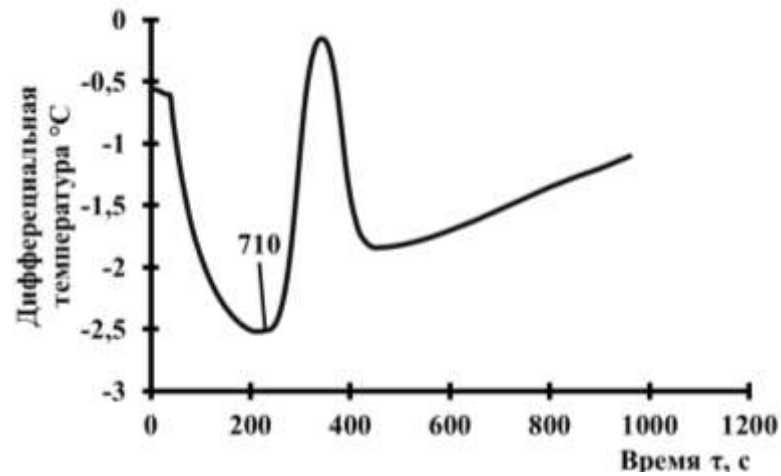


Рисунок 3.8 - $T-x$ – диаграмма разреза D_{k3} – SrWO_4

Для нахождения координат тройной эвтектики E_3 в симплексе SrCl_2 – D_k – SrWO_4 исследованы политермические разрезы e_{780} –A (7 % экв. SrF_2 + 93 % экв. SrCl_2) и SrCl_2 – $\bar{E}_3$ – E_3 (рис. 3.9, 3.10). Дифференциальная кривая ДТА охлаждения тройной эвтектики E_3 приведена на рис. 3.11.

Рисунок 3.9 - $T-x$ – диаграмма е780 – АРисунок 3.10 - $T-x$ – диаграмма разреза SrCl₂ → E₃ → E₃Рисунок 3.11 – Дифференциальная кривая охлаждения тройной эвтектики E₃ 710

Вследствие незначительной растворимости SrWO_4 в тройной эвтектике E_3 (7 % экв.), моновариантная кривая $e(745)E_3$ практически не отклоняется от направления на вольфрамат стронция из двойной эвтектики e_1 , т.е. эвтектика E_3 расположена на разрезе $e(745) \rightarrow E_3 \rightarrow \text{SrWO}_4$. Поэтому для выявления координат эвтектики E_4 в фазовом треугольнике $\text{SrF}_2\text{--SrF}_2\cdot\text{SrCl}_2\text{--SrWO}_4$ исследован политермический разрез $e_{950} \rightarrow E_4 \rightarrow \text{SrWO}_4$ (рис. 3.12).

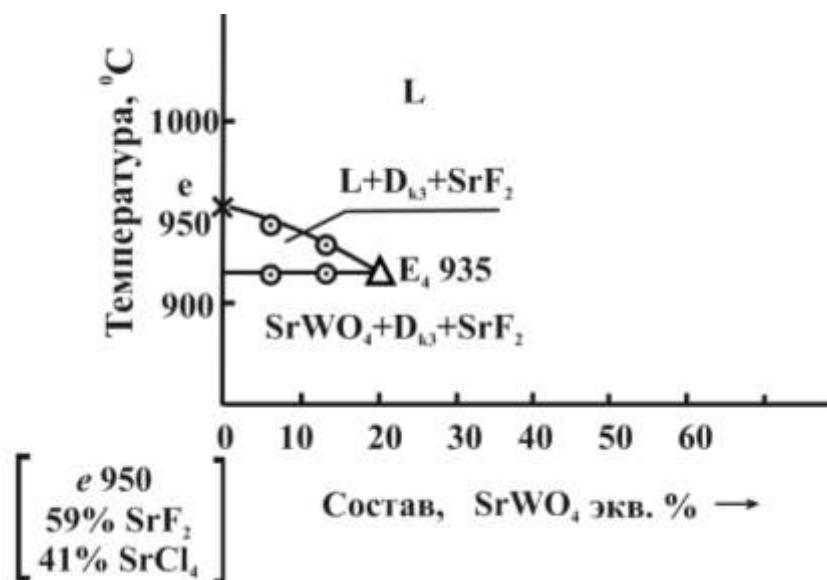


Рисунок 3.12 – $T-x$ – диаграмма разреза $e_{950} \rightarrow E_4 \rightarrow \text{SrWO}_4$

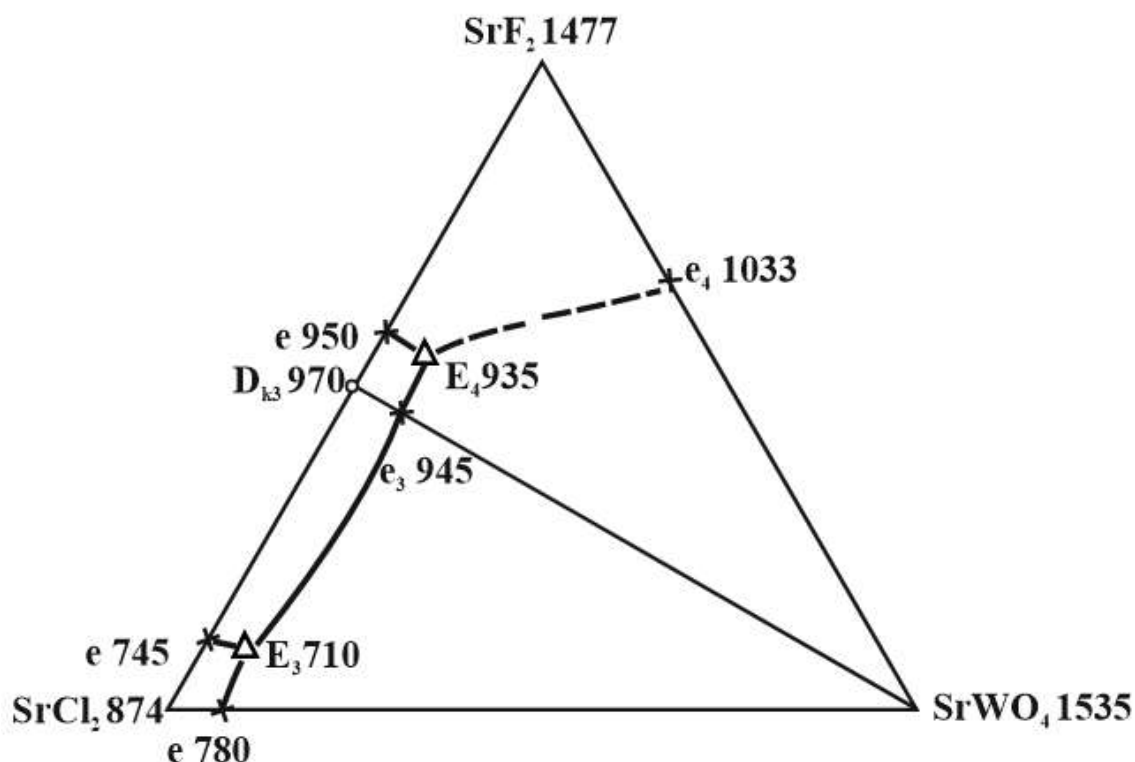


Рисунок 3.13 - Фазовый комплекс системы $\text{SrF}_2\text{--SrCl}_2\text{--SrWO}_4$

Построено древо кристаллизации трёхкомпонентной системы $\text{SrF}_2\text{--SrCl}_2\text{--SrWO}_4$ (рис.3.14).

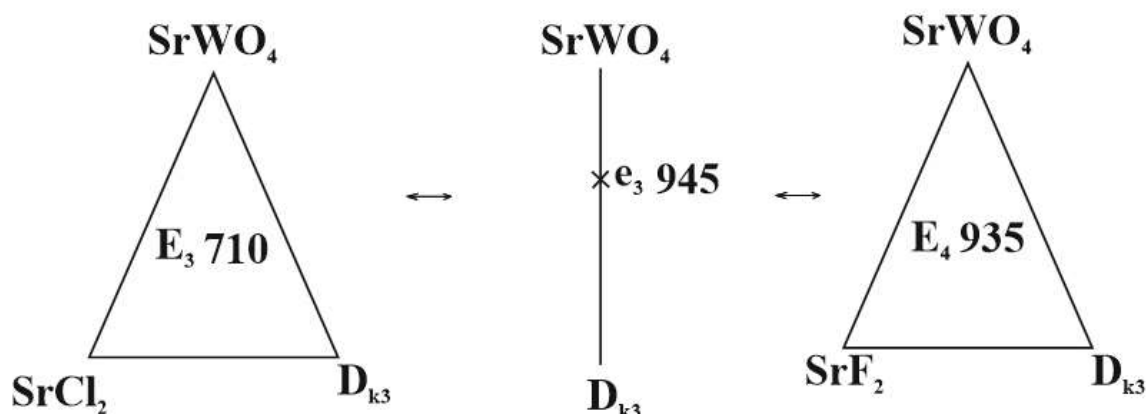


Рисунок 3.14 Древо кристаллизации системы $\text{SrF}_2\text{--SrCl}_2\text{--SrWO}_4$

Система $\text{SrF}_2\text{--SrCl}_2\text{--SrWO}_4$ изучена в работе [132]. Поскольку, в системах $\text{CaF}_2\text{--CaWO}_4$ и $\text{BaF}_2\text{--BaWO}_4$ образуются эвтектики, то в системе $\text{SrF}_2\text{--SrWO}_4$, как показали расчеты в теоретической части, также образуется эвтектика и не должны образовываться непрерывные ряды твердых растворов между фторидом и вольфраматом стронция, которые приведены в работе [132]. Поэтому нами проведены исследования по уточнению фазового комплекса системы.

3.1.3.2. Трёхкомпонентные взаимные системы $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{ЭO}_4^{2-}$ ($\text{Э} = \text{Mo}, \text{W}$)

Система $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{MoO}_4^{2-}$. Для подтверждения разбиения методом РФА была исследована смесь, которая отвечает точке полной конверсии К (рис.3.15.). Смеси исходных веществ (50 экв.% Na_2MoO_4 + 50 экв.% SrF_2) была переплавлена, выдержана при 600°C в течение двух часов и закалена при 0°C во льду.

На рентгенограмме отмечено четыре фазы, NaF , SrF_2 и SrMoO_4 и $\text{D}_{\text{и1}}$ что подтверждает термодинамический вариант разбиения на три фазовых треугольника $\text{NaF} - \text{D}_{\text{и1}} - \text{SrMoO}_4$, $\text{D}_{\text{и1}} - \text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{SrMoO}_4$ и $\text{NaF} - \text{SrF}_2 - \text{SrMoO}_4$.

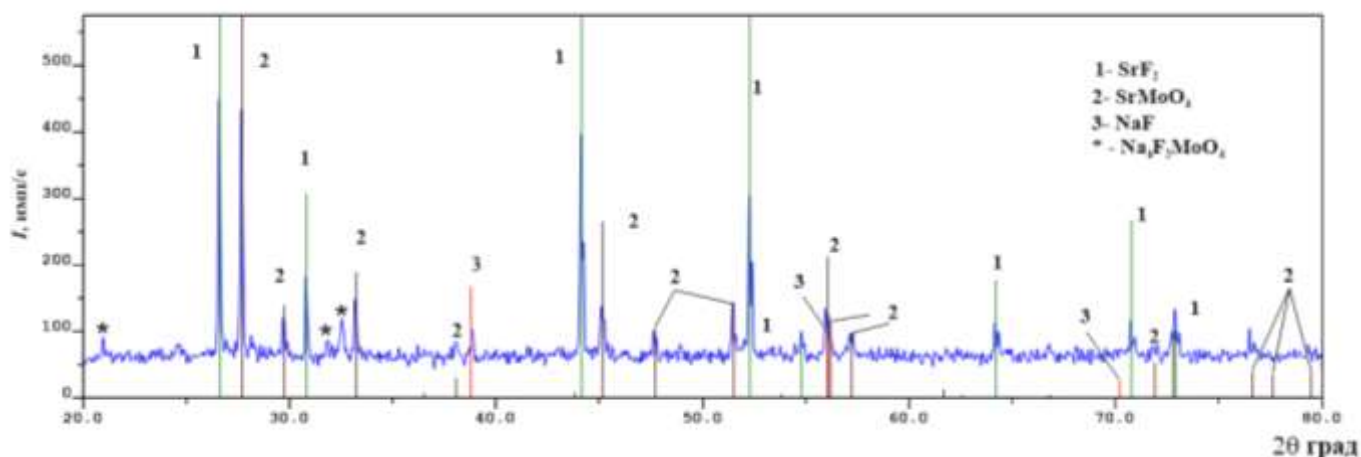


Рисунок 3.15. – Рентгенограмма смеси 50 экв.% Na_2MoO_4 + 50 экв.% SrF_2

Для выявления точек невариантных равновесий и граничных точек на моновариантных кривых исследован ряд политермических разрезов (AB – рис.3.16., $\text{NaF} - \text{SrMoO}_4$ – рис.3.17. (a , b), $E_1 \rightarrow \bar{E}_1 \rightarrow \text{SrMoO}_4$, $P_1 \rightarrow \bar{P}_1 \rightarrow \text{SrMoO}_4$ – рис.3.18). Из $T - x$ – разреза $\text{NaF} - \text{SrMoO}_4$ определены граничные точки 3 и 4 на моновариантных кривых e_2P_2 и e_3P_2 , (рис.3.17).

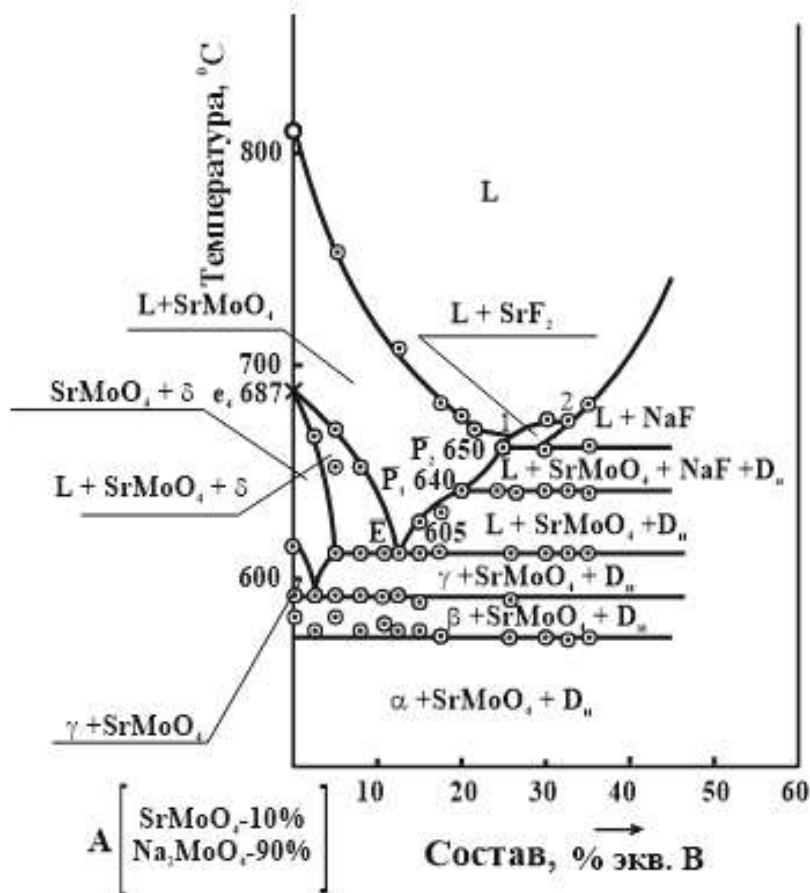


Рисунок 3.16 – $T - x$ – диаграмма разреза AB

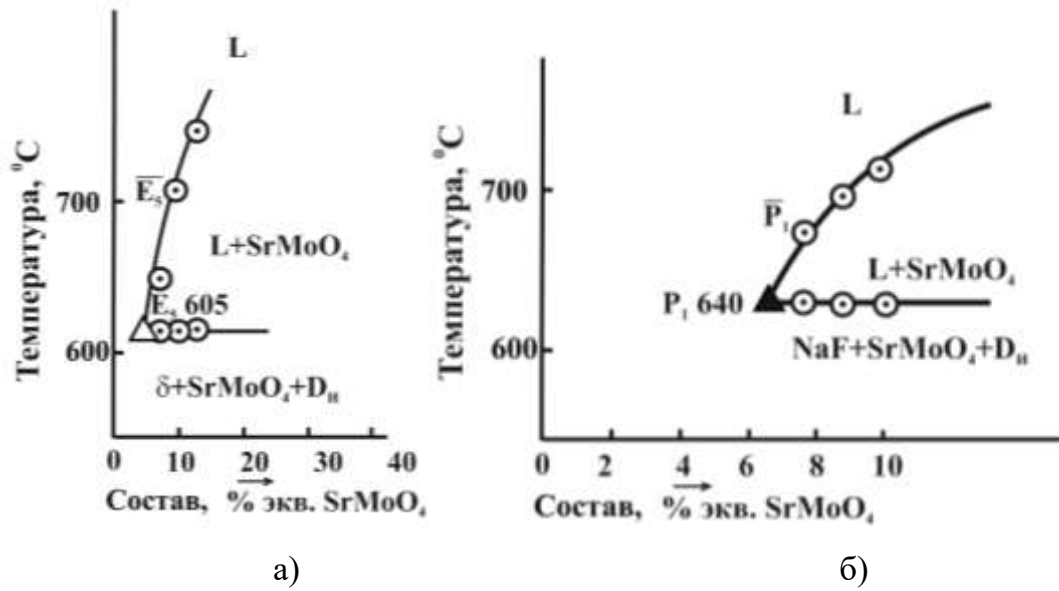


Рисунок 3.17– $T-x$ – диаграмма разреза а) $E_5 \rightarrow \bar{E}_5 \rightarrow \text{SrMoO}_4$, б) $P_1 \rightarrow \bar{P}_1 \rightarrow \text{SrMoO}_4$

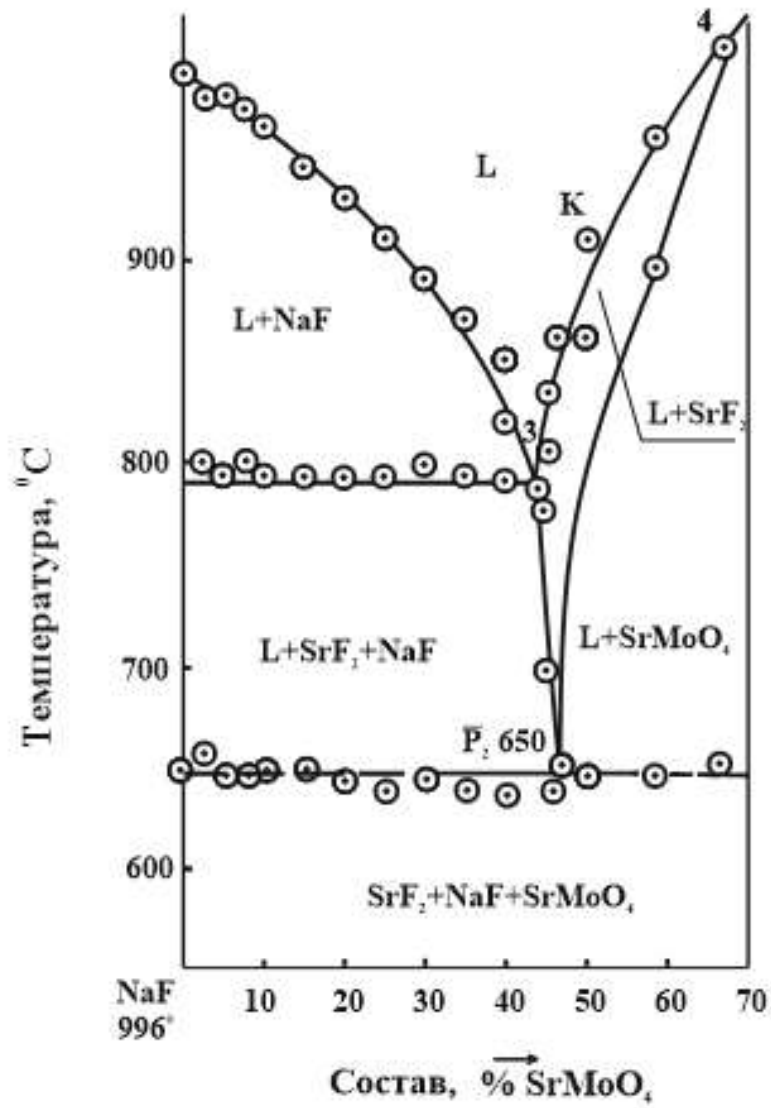


Рисунок 3.18 – $T-x$ – диаграмма разреза NaF – SrMoO_4

Из $T - x$ – диаграммы разреза АВ определены направления на тройные эвтектики $\bar{E}_5$, перитектики $\bar{P}_1$, $\bar{P}_2$ и их температуры плавления – 605, 640 и 650 °С соответственно. Исследованием разрезов $E_5 \rightarrow \bar{E}_5 \rightarrow \text{SrMoO}_4$ и $P_1 \rightarrow \bar{P}_1 \rightarrow \text{SrMoO}_4$ определены составы тройных эвтектики E_5 (12,5% NaF + 82,5% Na_2MoO_4 + 5% SrMoO_4) и перитектики P_1 (14,5% NaF + 80% Na_2MoO_4 + 5,5% SrF_2). Состав P_2 определен пересечением разрезов $\bar{P}_2 \rightarrow \text{SrMoO}_4$ и $P_2 \rightarrow \text{SrF}_2$ (16,5% NaF + 78% Na_2MoO_4 + 5,5% SrF_2). Проекция фазового комплекса системы представлена на рис.3.19.

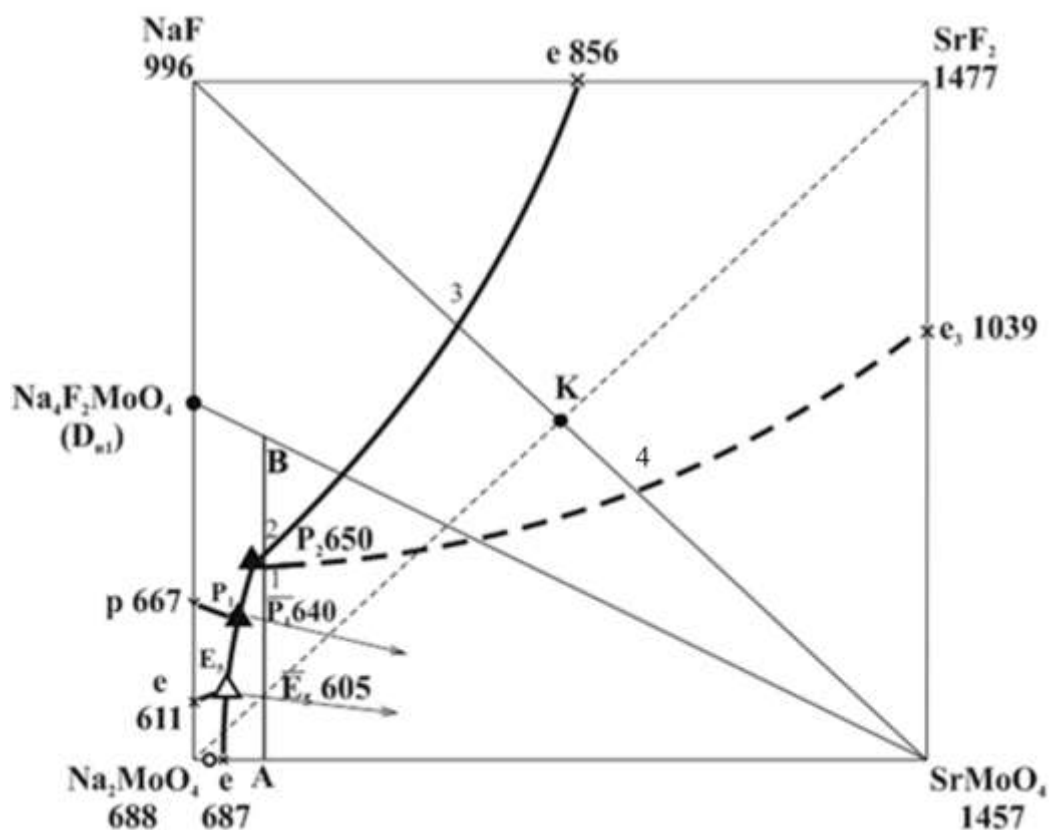


Рисунок 3.19. - Фазовый комплекс системы $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{MoO}_4^{2-}$

Система $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$. Для обоснования разбиения методом РФА была исследована смесь, которая отвечает точке полной конверсии K_1 (рис.3.20). Смеси исходных веществ (50 экв. % Na_2WO_4 + 50 экв. % SrF_2) была переплавлена, выдержана при 600°C в течение двух часов и закалена при 0°C во льду.

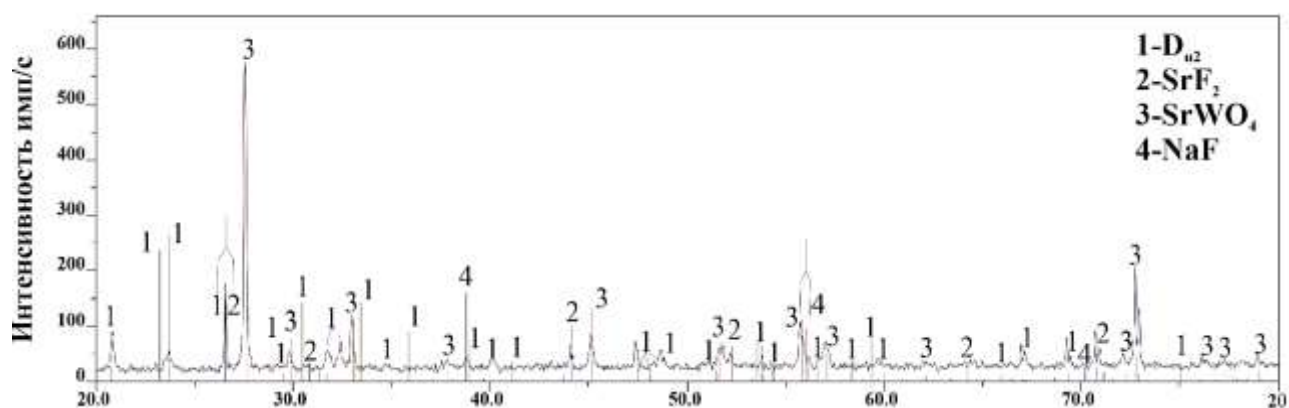


Рисунок 3.20 - Рентгенограмма смеси 50 экв.% Na_2WO_4 + 50 экв.% SrF_2

Для нахождения точек невариантных равновесий и граничных точек на моновариантных кривых исследован ряд политермических разрезов (AB – рис.3.21., $\text{NaF} - \text{SrWO}_4$ – рис.3.22., $E_6 \rightarrow \bar{E}_6 \rightarrow \text{SrWO}_4$, $P_3 \rightarrow \bar{P}_3 \rightarrow \text{SrWO}_4$ (рис.3.23 а,б).

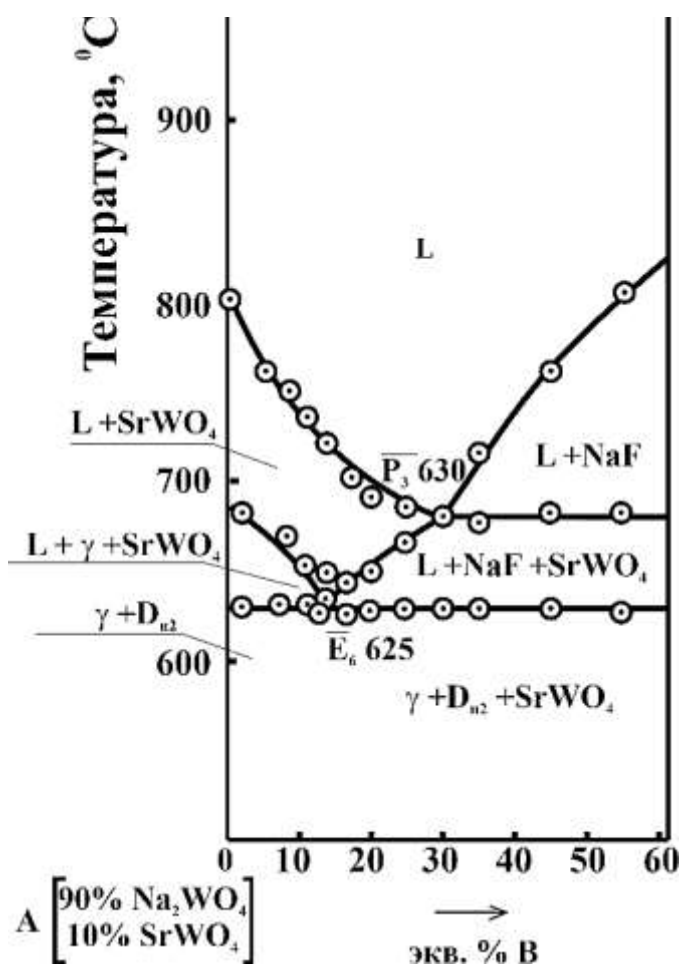


Рисунок 3.21 – $T-x$ - диаграмма разреза АВ

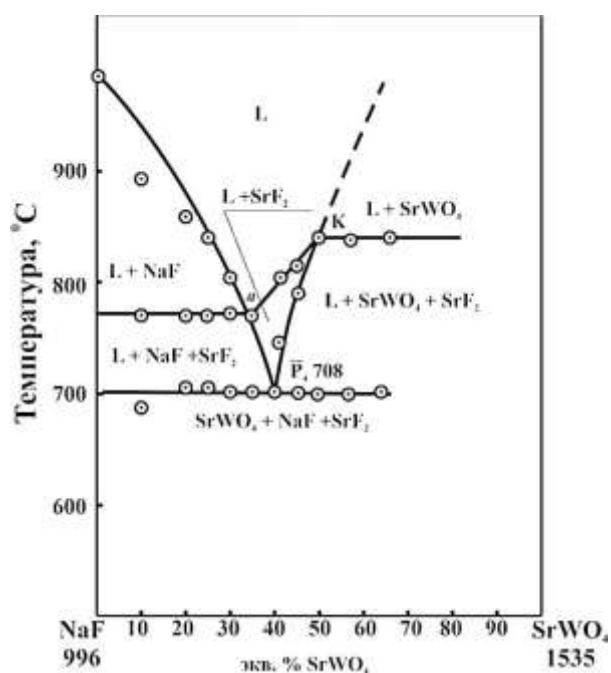


Рисунок 3.22 - $T-x$ – диаграмма разреза $\text{NaF} - \text{SrWO}_4$

Из $T-x$ – диаграммы разреза $\text{NaF} - \text{SrWO}_4$ (рис. 3.22) определены граничные точки a и c на моновариантных кривых $e_{10}P_3$ и P_3P_4 . Из $T-x$ – диаграммы разреза АВ (рис. 3.21) определены направления на тройные эвтектику $\bar{E}_6$, перитектику $\bar{P}_3$ и их температуры плавления – 625°C , 673°C соответственно.

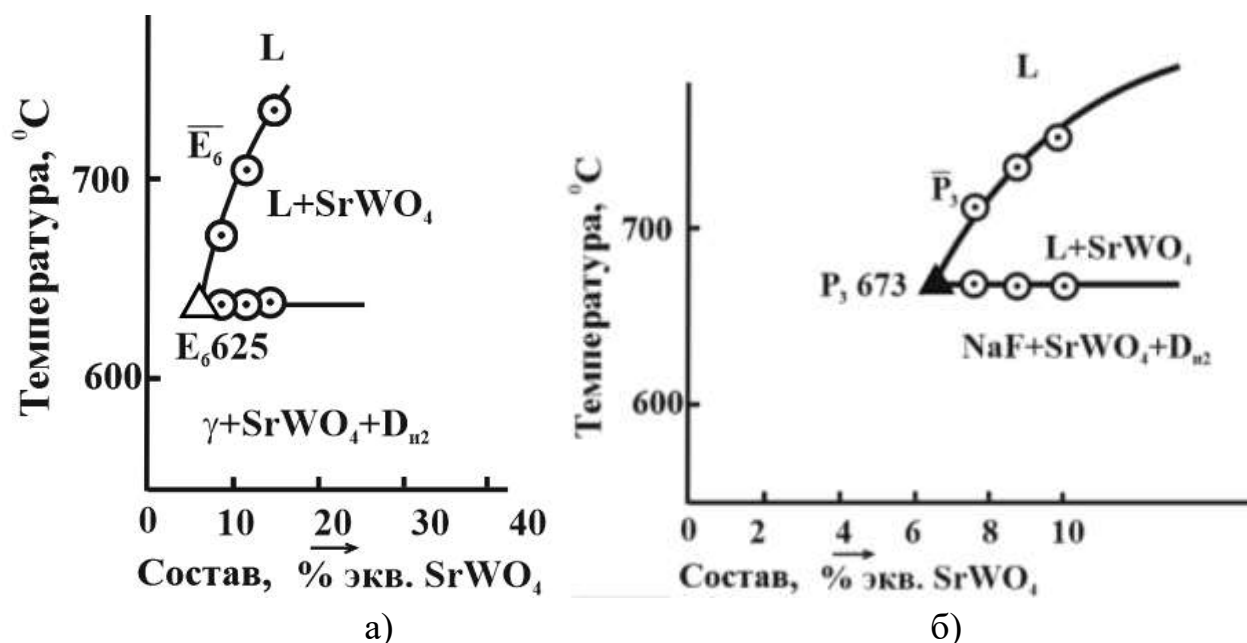


Рисунок 3.23. – а) $T-x$ – диаграмма разреза $E_6 \rightarrow \bar{E}_6 \rightarrow \text{SrWO}_4$ б) $T-x$ – диаграмма разреза $P_3 \rightarrow \bar{P}_3 \rightarrow \text{SrWO}_4$; γ – фаза Na_2WO_4

Исследованием разрезов $E_6 \rightarrow \bar{E}_6 \rightarrow \text{SrWO}_4$ (рис.3.23 а) и $P_3 \rightarrow \bar{P}_3 \rightarrow \text{SrWO}_4$ (рис.3.22 б) определены составы тройных эвтектик E_6 (10 экв.% NaF + 87 экв.% Na_2WO_4 + 3 экв.% SrWO_4) и перитектик P_3 (20,5 экв.% NaF + 73,5 экв.% Na_2WO_4 + 6 экв.% SrF_2). Состав P_4 определен исследованием разреза $P_4 \rightarrow \bar{P}_4 \rightarrow \text{SrF}_2$ (22,5 экв.% NaF + 55 экв.% Na_2WO_4 + 22,5 экв.% SrF_2). Проекция фазового комплекса системы представлена на рис.3.24.

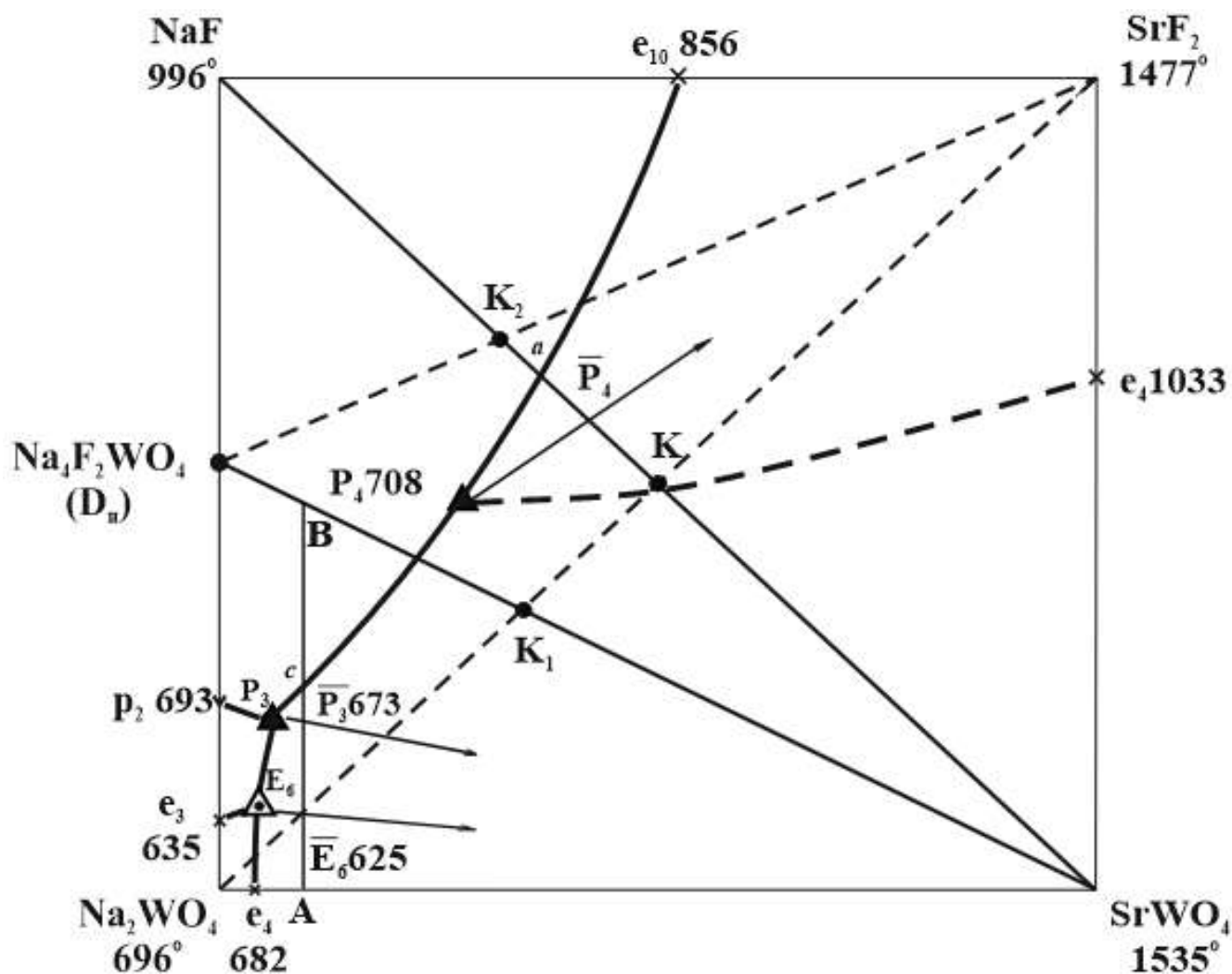


Рисунок 3.24 – Фазовый комплекс системы $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$

3.1.3.3. Четырёхкомпонентная система $\text{NaF} - \text{NaCl} - \text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{Na}_2\text{WO}_4$

Развертка граневых элементов приведена на рис.3.25. В тетраэдре был исследован стабильный треугольник $\text{NaF} - \text{Na}_3\text{ClMoO}_4 - \text{Na}_3\text{ClWO}_4$.

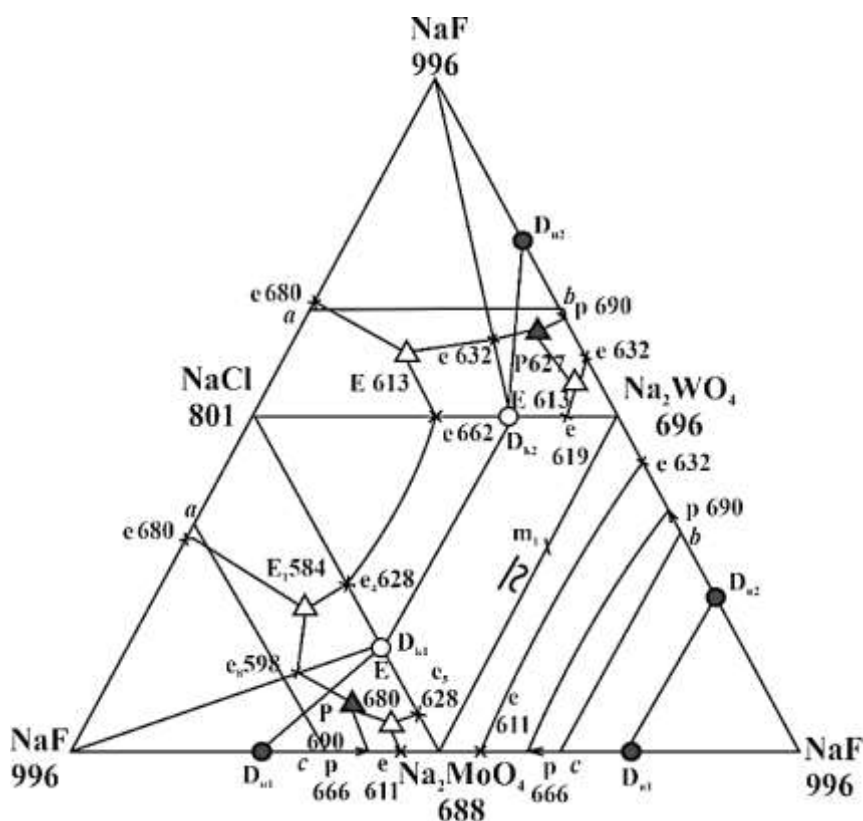
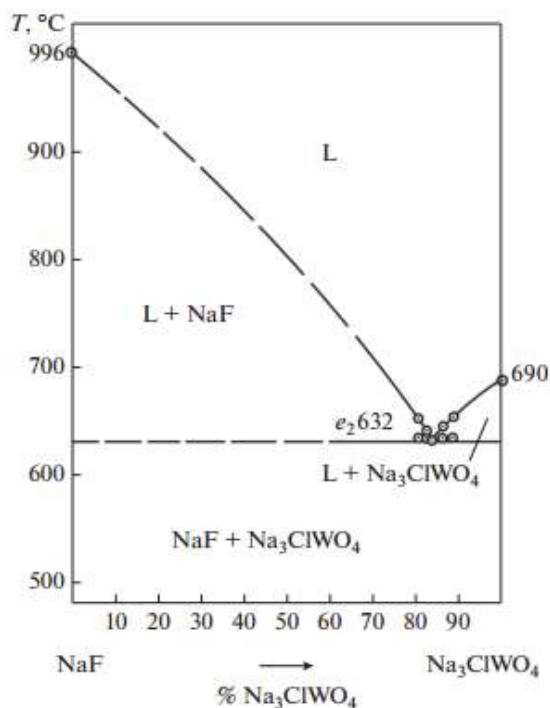


Рисунок 3.25 – Развертка граневых элементов четырехкомпонентной системы
 $\text{NaF-NaCl-Na}_2\text{MoO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$

Стабильный треугольник $\text{NaF} - \text{Na}_3\text{ClMoO}_4 - \text{Na}_3\text{ClWO}_4$. Исследована квазидвойная система $\text{NaF-Na}_3\text{ClWO}_4$, T - x -диаграмма которой представлена на рис. 3.26:



Согласно данным литературы, температура плавления эвтектики составляет 598°C , состав – 17.5 экв. % $\text{NaF} + 82.5$ экв. % $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4$. Выявленные в результате экспериментального исследования характеристики системы: температура плавления квазидвойной эвтектики 632°C , состав - 16 экв. % NaF , 84 экв. % Na_3ClWO_4 .

Рисунок 3.26 – T - x -диаграмма квазидвойной системы $\text{NaF-Na}_3\text{ClWO}_4$

В квазидвойной системе $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4\text{--Na}_3\text{ClWO}_4$ точки невариантных равновесий отсутствуют, образуется НРТР на основе соединений $\text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$.

Две эвтектические системы $\text{NaF--Na}_3\text{ClMoO}_4$ и $\text{NaF--Na}_3\text{ClWO}_4$ треугольника с температурами плавления двойных эвтектик e_1 598°C, e_2 632°C соответственно; третья система $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4\text{--Na}_3\text{ClWO}_4$ является системой с образованием НРТР без экстремумов. Проекция фазового комплекса квазитройной системы на треугольник составов приведена на рис. 3.27.

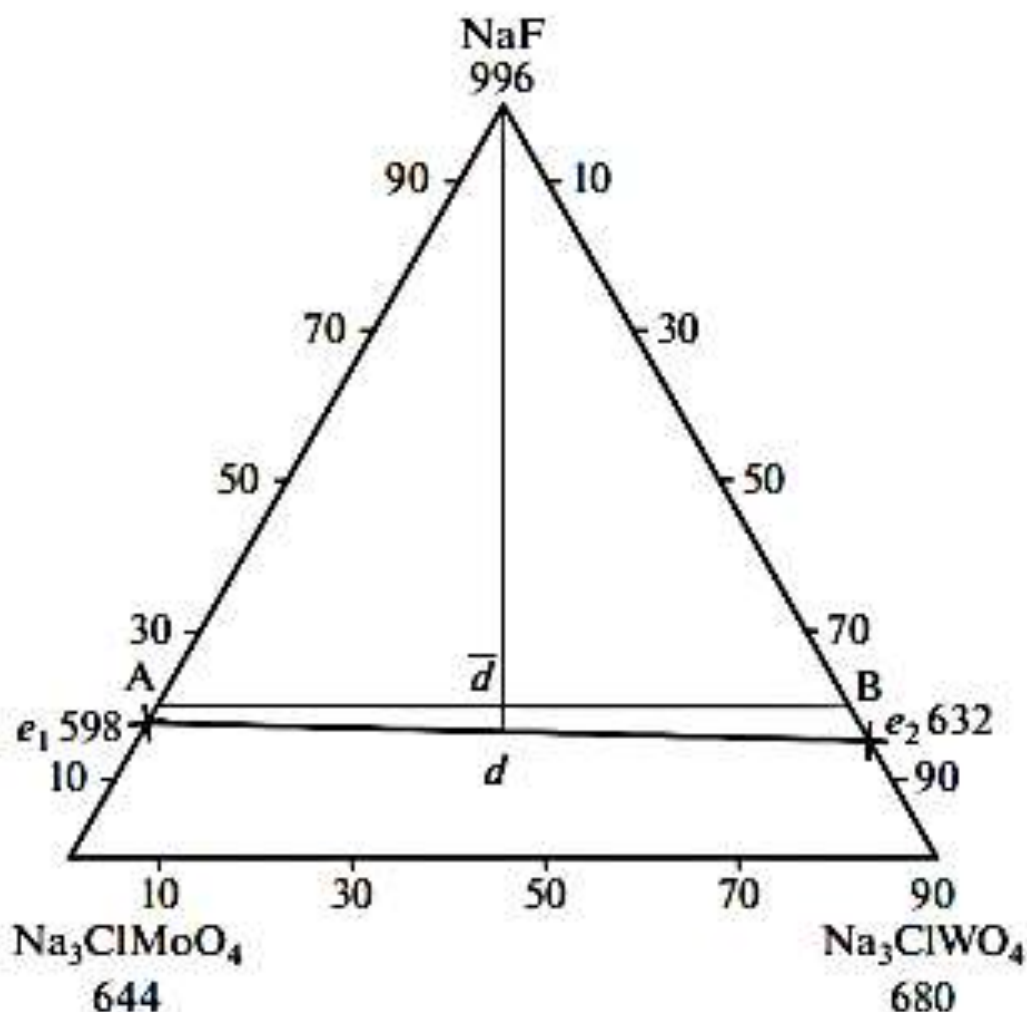
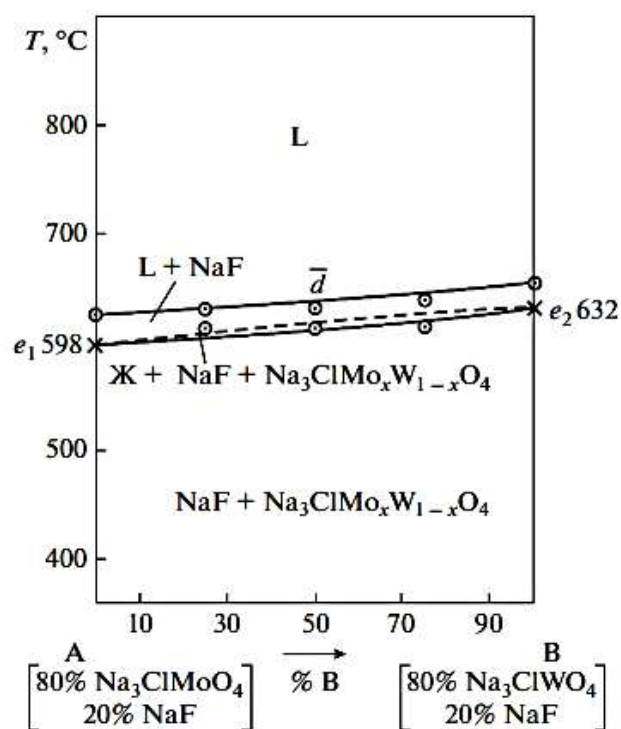
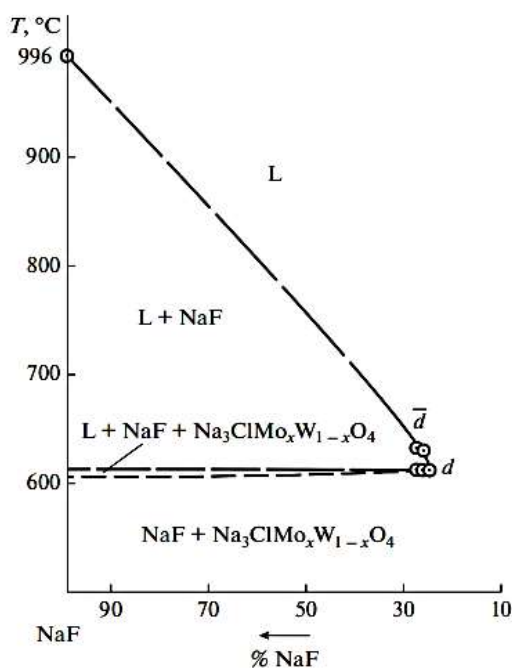


Рисунок 3.27 – Проекция ликвидуса на плоскость треугольника составов тройной системы $\text{NaF--Na}_3\text{ClMoO}_4\text{--Na}_3\text{ClWO}_4$

Для экспериментального исследования квазитройной системы в поле кристаллизации NaF был выбран политермический разрез AB (рис.3.28) [A (20 экв. % NaF , 80 экв. % $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4$), B (20 экв. % NaF , 80 экв. % Na_3ClWO_4)]:

Рисунок 3.28 – T - x -диаграмма разреза АВ

Исследованием политермического разреза, проведенного из вершины NaF через точку $\bar{d}$ (рис.3.29), выявлены состав и температура плавления сплава, отвечающего точке d , лежащей на моновариантной кривой e_1e_2 . Температура плавления смеси 615°C , состав: NaF – 17 экв. %, $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4$ – 41,5 экв. %, Na_3ClWO_4 – 41,5 экв. %.

Рисунок 3.29 – T - x -диаграмма разреза $\text{NaF} \rightarrow \bar{d} \rightarrow d$

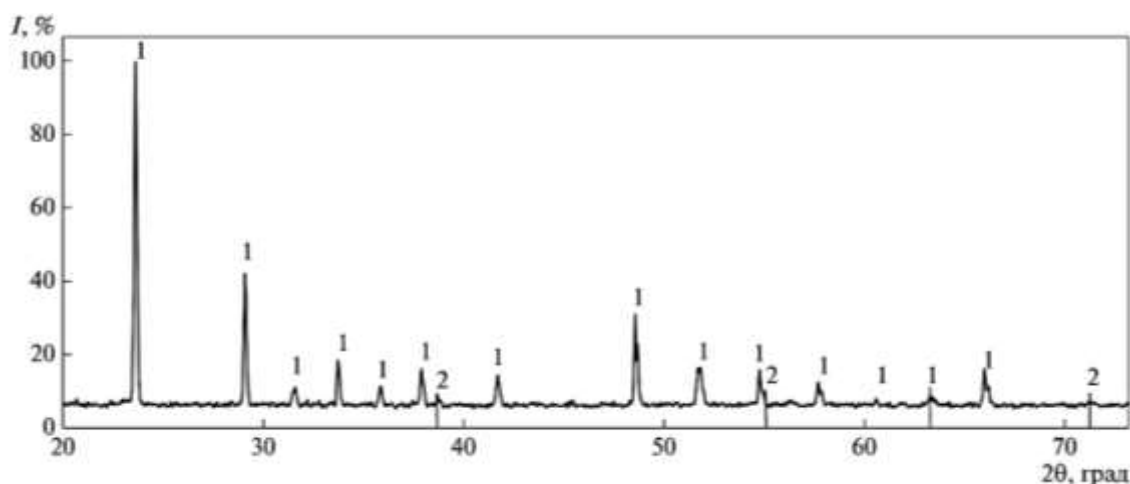
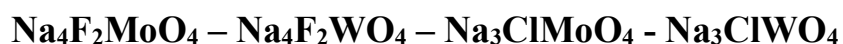


Рисунок 3.30 – Дифрактограмма образца смеси состава точки d: фаза 1 – НРТР $\text{Na}_3\text{ClMo}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_4$; фаза 2 – NaF (данные по соединениям $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4$ и Na_3ClWO_4 приведены в [50, 162])

Рентгенофазовый анализ образца состава точки d показал наличие в образце двух твердых фаз – фторида натрия и НРТР на основе соединений $\text{Na}_3\text{ClMo}_{0.5}\text{W}_{0.5}\text{O}_4$ (рис. 3.30). Экспериментально установлено, что в системе отсутствуют точки невариантных равновесий. НРТР является устойчивым и не распадается внутри квазитройной системы.

3.1.3.4. Исследование фазового комплекса сечения



Проведено исследование фазового состояния системы $\text{Na}_4\text{F}_2\text{MoO}_4 - \text{Na}_4\text{F}_2\text{WO}_4 - \text{Na}_3\text{ClMoO}_4 - \text{Na}_3\text{ClWO}_4$ рис.3.31:

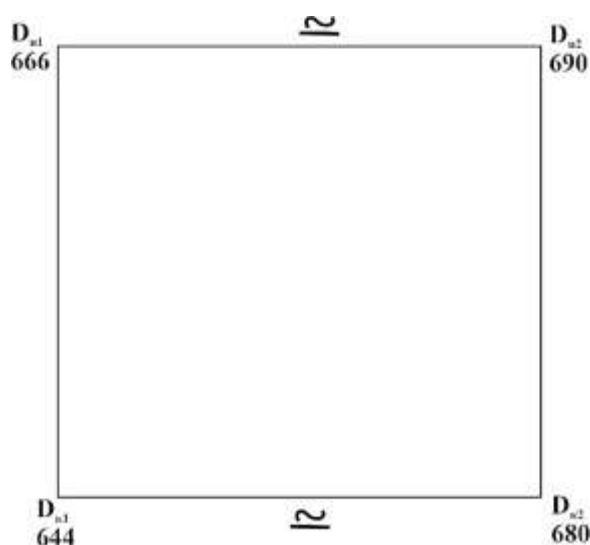


Рисунок 3.31 – Развертка граничных элементов сечения $\text{Na}_4\text{F}_2\text{MoO}_4 - \text{Na}_4\text{F}_2\text{WO}_4 - \text{Na}_3\text{ClMoO}_4 - \text{Na}_3\text{ClWO}_4$

В системах $\text{Na}_4\text{F}_2\text{MoO}_4 - \text{Na}_4\text{F}_2\text{WO}_4$ и $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4 - \text{Na}_3\text{ClWO}_4$ образуются непрерывные ряды твердых растворов состава $\text{Na}_4\text{F}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ и $\text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ соответственно.

В системах $\text{Na}_4\text{F}_2\text{MoO}_4 - \text{Na}_3\text{ClMoO}_4$ и $\text{Na}_4\text{F}_2\text{WO}_4 - \text{Na}_3\text{ClWO}_4$ должны образовываться точки нонвариантных равновесий. Проведено экспериментальное исследование квазибинарных систем методом ДТА, были построены $T - x$ – диаграммы, на основе которых были определены квазибианные эвтектики (рис.3.32, и 3.33)

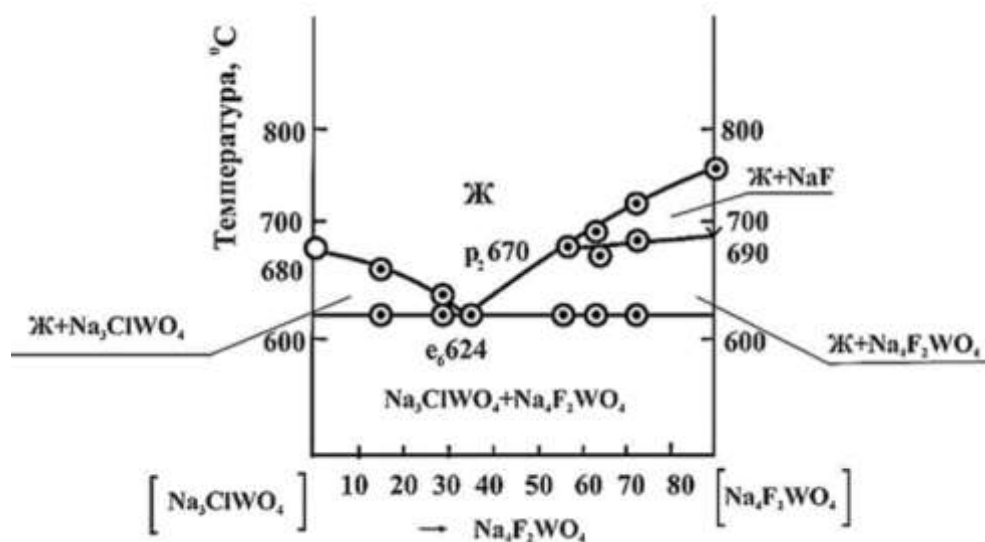


Рисунок 3.32 – $T - x$ – диаграмма системы $\text{Na}_3\text{ClWO}_4 - \text{Na}_4\text{F}_2\text{WO}_4$

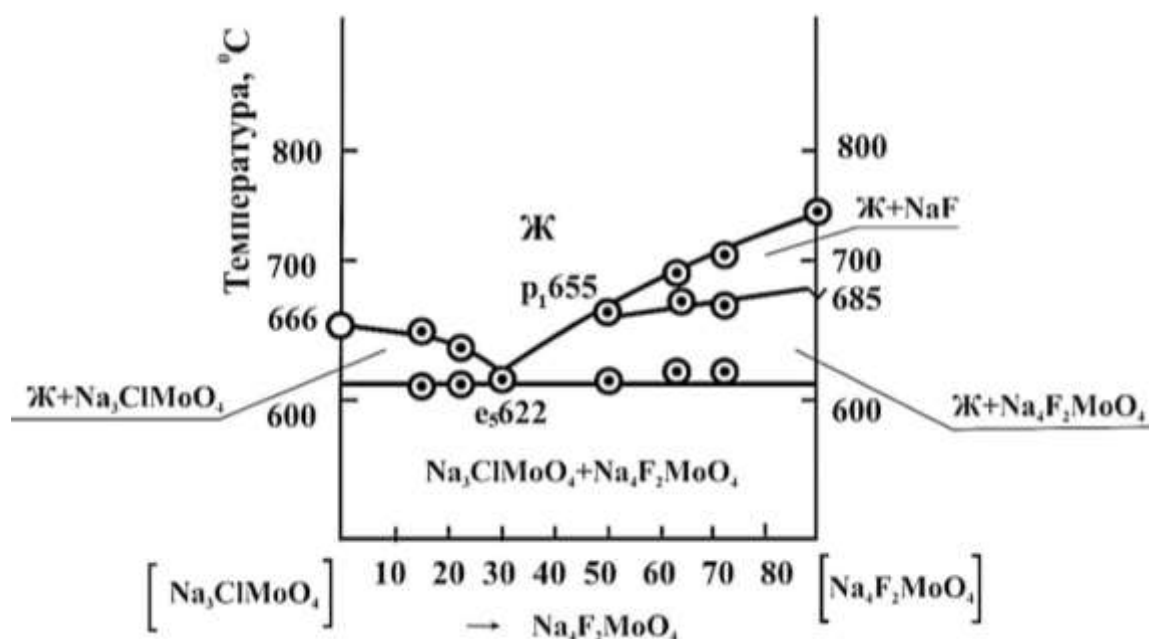


Рисунок 3.33 – $T - x$ – диаграмма системы $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4 - \text{Na}_4\text{F}_2\text{MoO}_4$

Проекция фазового комплекса с нанесенными точками новариантных равновесий будет иметь следующий вид (рис.3.34).

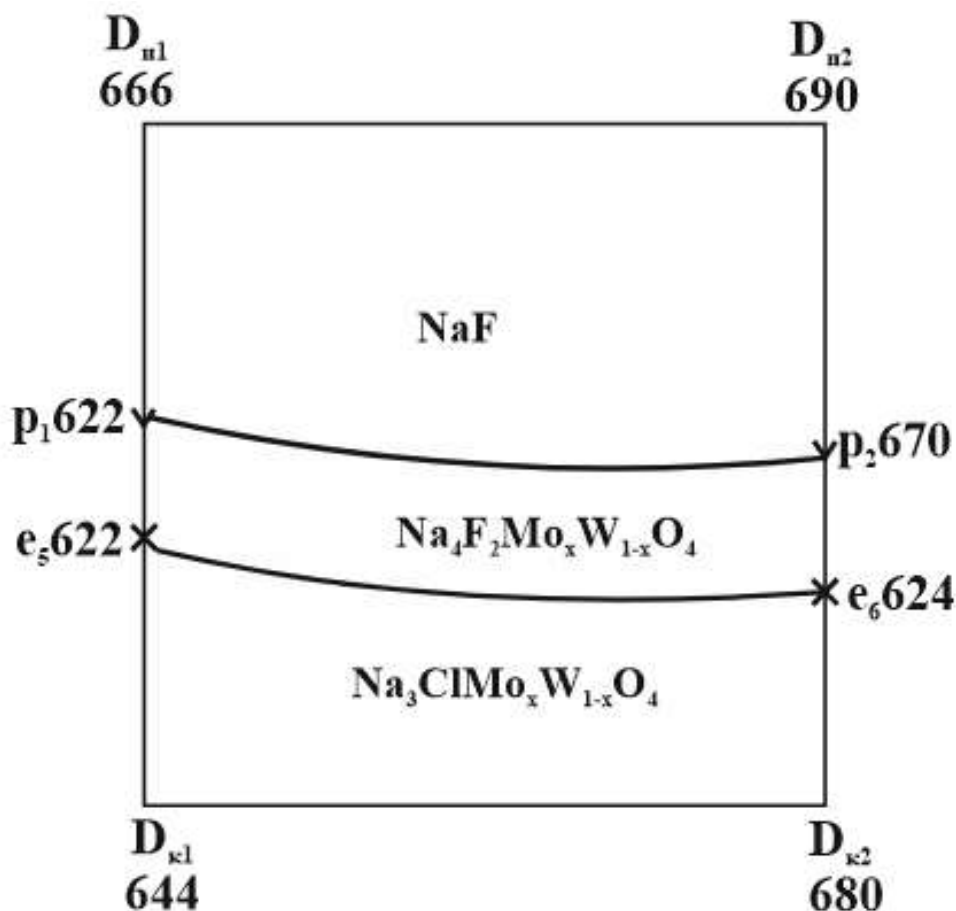


Рисунок 3.34 – Фазовый комплекс системы
 $\text{Na}_4\text{F}_2\text{MoO}_4 - \text{Na}_4\text{F}_2\text{WO}_4 - \text{Na}_3\text{ClMoO}_4 - \text{Na}_3\text{ClWO}_4$

3.1.3.5. Четырёхкомпонентная система $\text{SrF}_2 - \text{SrCl}_2 - \text{SrMoO}_4 - \text{SrWO}_4$

Развертка граневых элементов тетраэдра составов приведена на рис.3.33. Подтверждение отсутствия точек новариантных равновесий, проведено на примере исследования разреза $E_1705 - E_3710$ в объёме кристаллизации SrCl_2 методом дифференциального термического анализа.

T - x -диаграмма разреза E_1-E_3 (рис.3.36) показывает отсутствие совместной кристаллизации четырех фаз, поэтому точки новариантных равновесий в тетраэдре $D_{k3} - \text{SrCl}_2 - \text{SrMoO}_4 - \text{SrWO}_4$ отсутствуют. Следовательно, и во втором тетраэдре $D_{k3} - \text{SrF}_2 - \text{SrMoO}_4 - \text{SrWO}_4$ также будут отсутствовать точки новариантных равновесий.

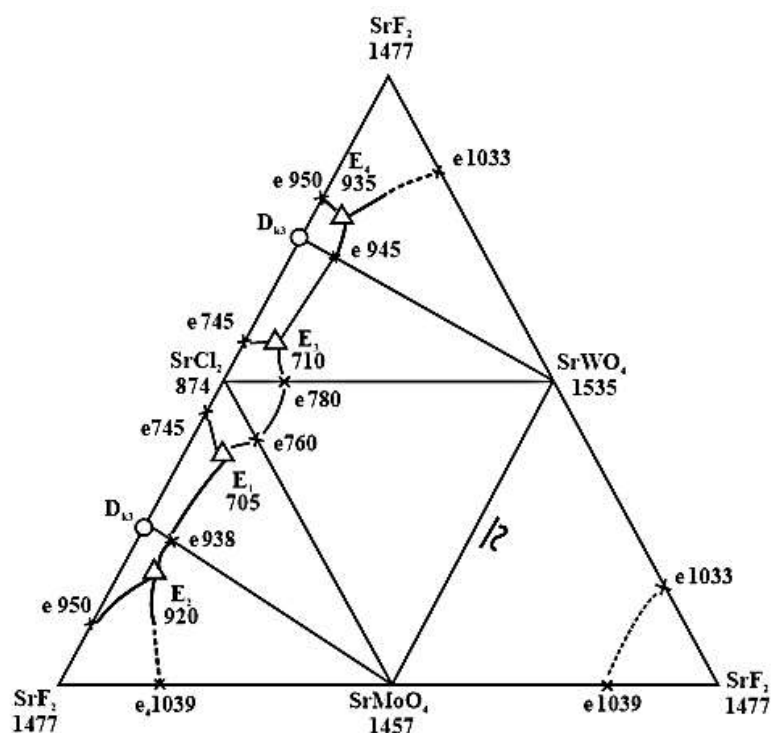


Рисунок 3.35 – Развёртка тетраэдра системы $\text{SrF}_2\text{--SrCl}_2\text{--SrMoO}_4\text{--SrWO}_4$

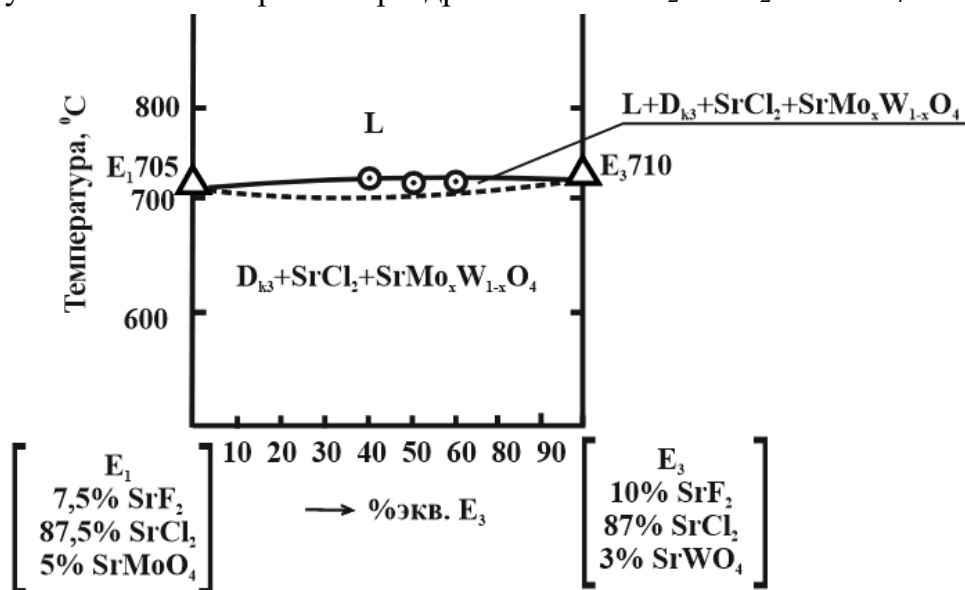


Рисунок 3.36 – T - x -диаграмма разреза $E_1 - E_3$

Тетраэдр $\text{SrF}_2 - D_{k3} - \text{SrMoO}_4 - \text{SrWO}_4$ не является эвтектическим, поэтому четверные эвтектики в нем отсутствуют (рис.3.37). Для подтверждения отсутствия четверной эвтектики в тетраэдре была изучена смесь в объеме между тройными эвтектиками $E_2 - E_4$ в соотношении (50/50%), на кривой охлаждения ДТА которой отмечено два экзоэффекта при 918 и 866 °C (рис.3.38).

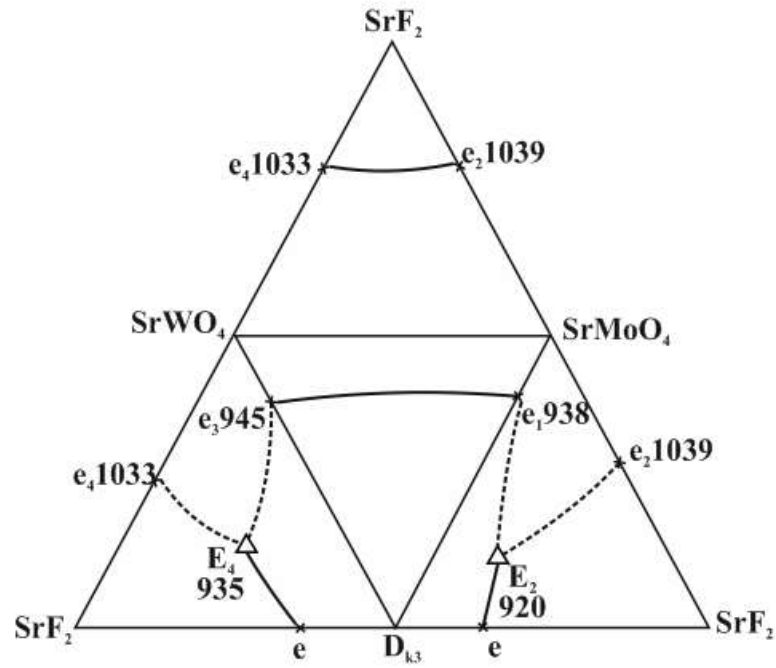


Рисунок 3.37 – Развертка фазового комплекса SrF_2 - D_{k3} – SrMoO_4 - SrWO_4

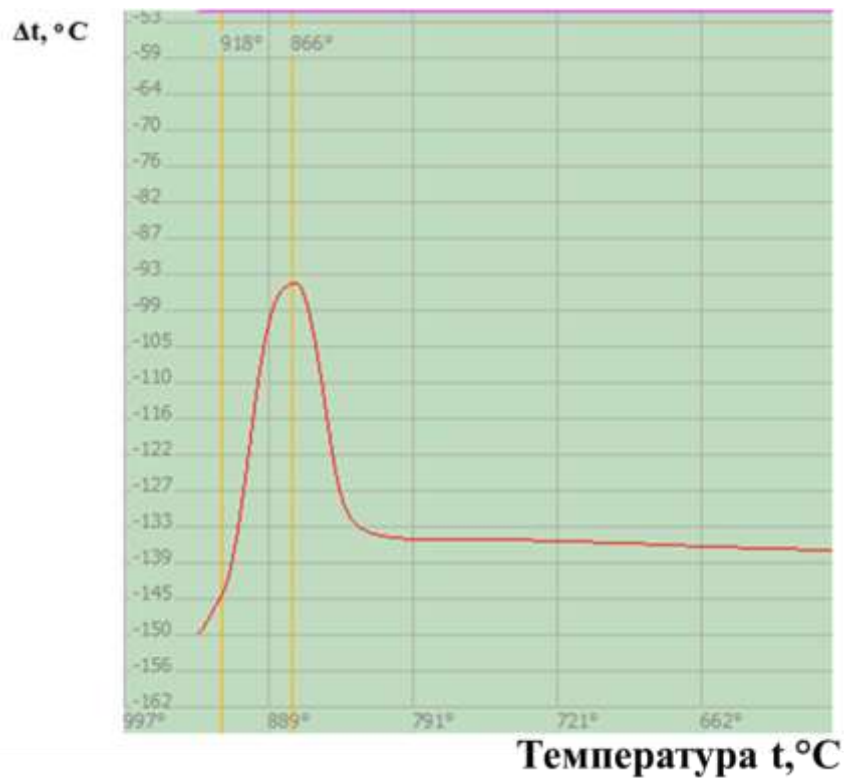


Рисунок 3.38 – Дифференциальная кривая смеси $\text{E}_2(50\%) + \text{E}_4(50\%)$

3.1.3.6. Четырёхкомпонентная взаимная система $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$

На основании изученных данных по ограничивающим элементам трехкомпонентных взаимных систем ряда $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{ЭO}_4^{2-}$ и трехкомпонентной

системы $\text{SrF}_2 - \text{SrMoO}_4 - \text{SrWO}_4$ можно сделать вывод о том, что данная система не является эвтектической из – за образования между соединениями SrMoO_4 и SrWO_4 , а также Na_2MoO_4 и Na_2WO_4 НРТП $\text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ и

$\text{Na}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ соответственно. Соединения инконгруэнтного типа плавления $\text{Na}_4\text{F}_2\text{MoO}_4$ и $\text{Na}_4\text{F}_2\text{WO}_4$ аналогичным образом образуют НРТП состава $\text{Na}_4\text{F}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$.

Развертка граневых элементов системы изображена на рис.3.39:

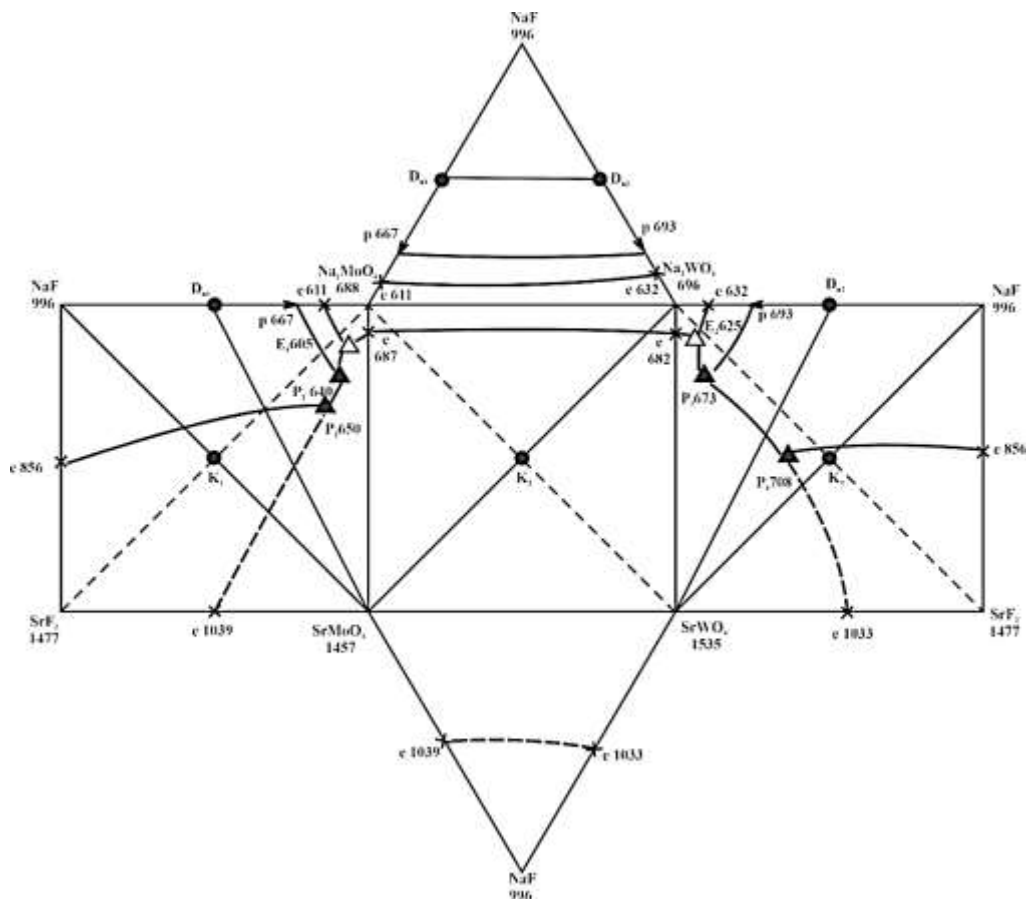


Рисунок 3.39 – Развертка граневых элементов четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$

Для экспериментального подтверждения разбиения четырёхкомпонентной взаимной системы исследован методами ДТА и РФА стабильный треугольник $\text{NaF} - \text{SrMoO}_4 - \text{SrWO}_4$ (рис.3.40). Для подтверждения, что выбранный треугольник не является эвтектическим, был выбран и построен политермический разрез ab методом ДТА (рис. 3.41) и РФА смеси $60\%\text{NaF}+20\%\text{SrMoO}_4+20\%\text{SrWO}_4$ (рис. 3.42).

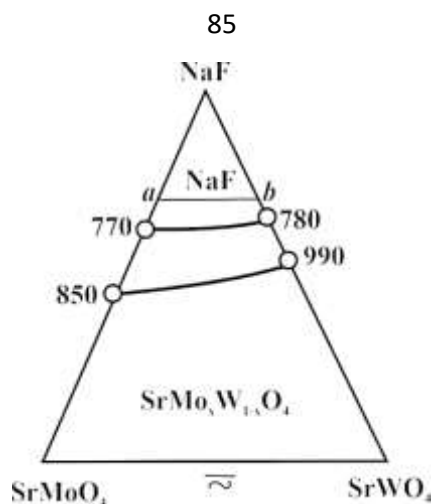


Рисунок 3.40 – Фазовый комплекс $\text{NaF} - \text{SrMoO}_4 - \text{SrWO}_4$

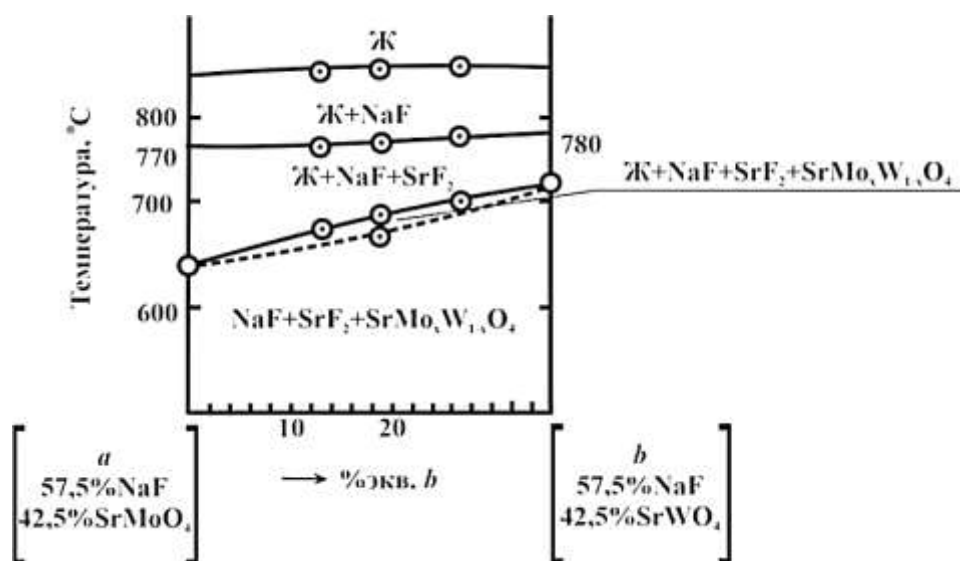


Рисунок 3.41 – $T - x$ – диаграмма разреза ab

Рентгенофазовый анализ смеси $60\%\text{NaF}+20\%\text{SrMoO}_4+20\%\text{SrWO}_4$ приведен на рис.3.42:

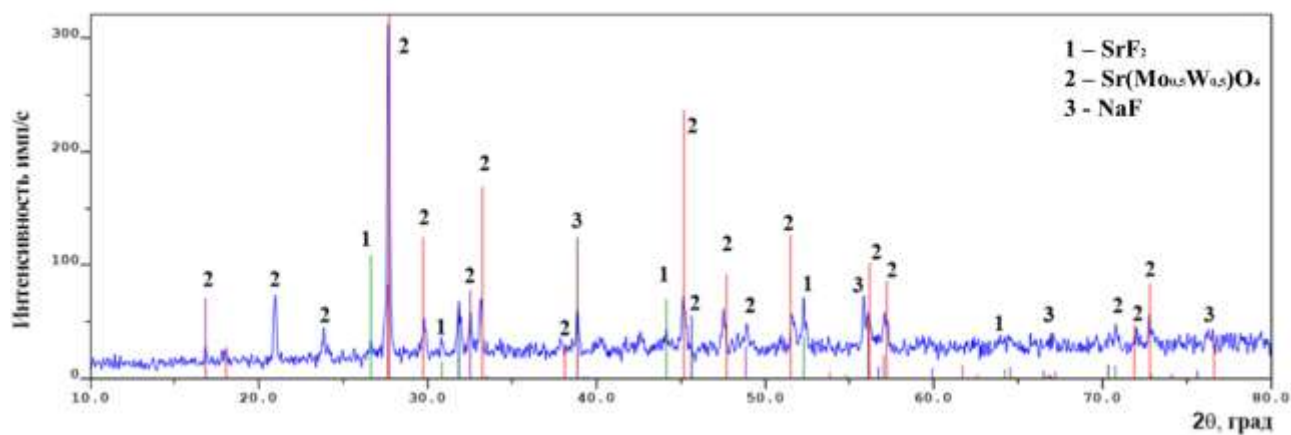


Рисунок 3.42. – Дифрактограмма смеси $60\%\text{NaF}+20\%\text{SrMoO}_4+20\%\text{SrWO}_4$ (Данные по $\text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ – соответствуют работе [163])

Для подтверждения отсутствия четверных точек невариантных равновесий в призме составов $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ был исследован разрез $E_5 - E_6$ (рис.3.41).

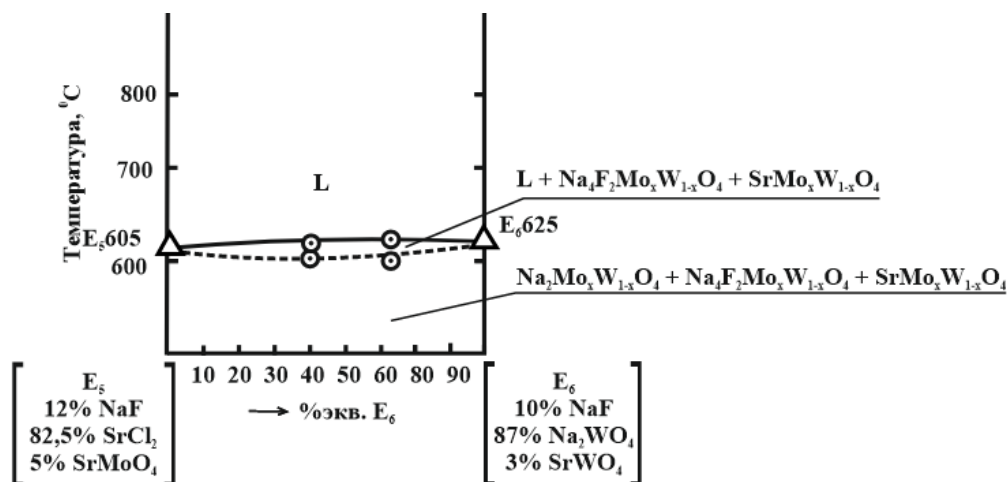


Рисунок 3.43 – $T - x$ – диаграмма разреза $E_5 - E_6$

Также для подтверждения отсутствия точек невариантных равновесий был проведен рентгенофазовый анализ смеси состава 50% E_5 +50% E_6 (рис.3.44).

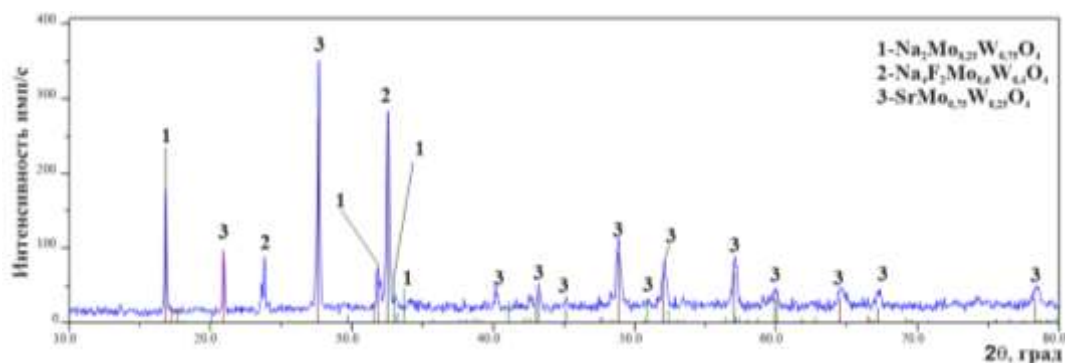


Рисунок 3.44 – Дифрактограмма смеси 50% E_5 +50% E_6 (РФА по соединениям $\text{Na}_4\text{F}_2\text{MoO}_4$ и $\text{Na}_4\text{F}_2\text{WO}_4$ приведены в [163])

3.1.3.7. Четырёхкомпонентные взаимные системы



Система $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}$. Для подтверждения фазового комплекса четырёхкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}$ [130] исследованы два стабильных треугольника $\text{NaCl} - \text{SrMoO}_4 - \text{SrF}_2 \cdot \text{SrCl}_2$, $\text{NaCl} - \text{SrF}_2 - \text{SrMoO}_4$, а также стабильный тетраэдр $\text{NaCl} - \text{SrMoO}_4 - \text{SrF}_2 \cdot \text{SrCl}_2 - \text{SrCl}_2$. Так как $\text{SrF}_2 \cdot \text{SrCl}_2$ является соединением конгруэнтного типа плавления стороны $\text{NaCl} - \text{SrF}_2 \cdot \text{SrCl}_2$, $\text{SrF}_2 \cdot \text{SrCl}_2 - \text{SrMoO}_4$ имеют квазибинарный характер,

а также и сторона $\text{NaCl} - \text{SrMoO}_4$ является эвтектической, а значит треугольники $\text{NaCl} - \text{SrMoO}_4 - \text{SrF}_2 \cdot \text{SrCl}_2$, $\text{NaCl} - \text{SrF}_2 - \text{SrMoO}_4$ и тетраэдр должны иметь эвтектики. Нанесены данные по ограниющим сторонам треугольника $\text{NaCl} - \text{SrMoO}_4 - D_{k3}$, $e_1 938$, $e_7 720$ и $e_1 938$ на рис.3.45:

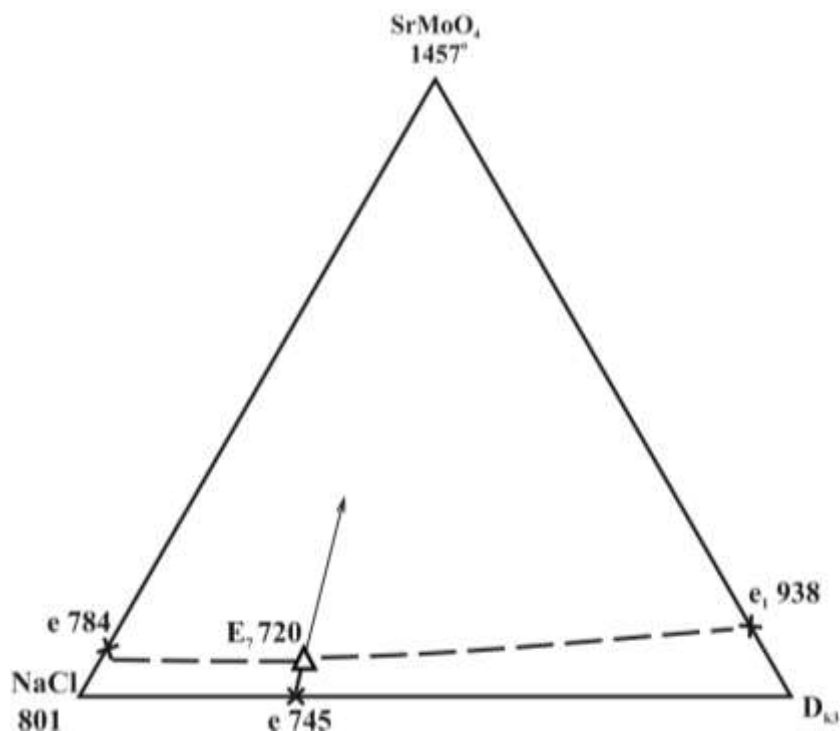


Рисунок 3.45 - Стабильный треугольник $\text{NaCl} - \text{SrMoO}_4 - D_{k3}$

Вследствие незначительной растворимости SrMoO_4 в NaCl и D_k в квазидвойных эвтектиках e_{784} и e_{938} для выявления тройной эвтектики исследован разрез $e_{745} \rightarrow \text{SrMoO}_4$, $T-x$ – диаграмма, которого приведена на рис.3.46.

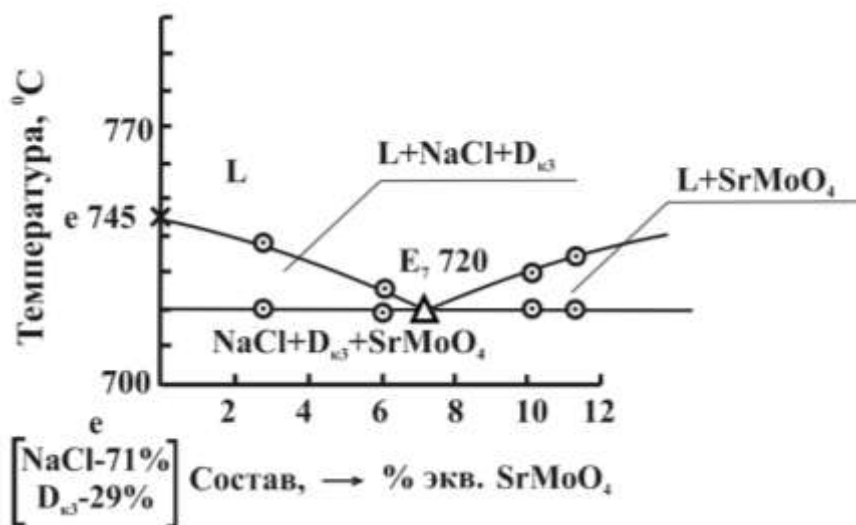


Рисунок 3.46 – $T-x$ – диаграмма разреза $e_{745} \rightarrow \text{SrMoO}_4$

Дифференциальная кривая охлаждения эвтектической смеси, содержащей 64,5% экв. NaCl + 7,5% экв. SrMoO₄ и 28% экв. D_{k3} при температуре кристаллизации 720 °С (рис.3.47):

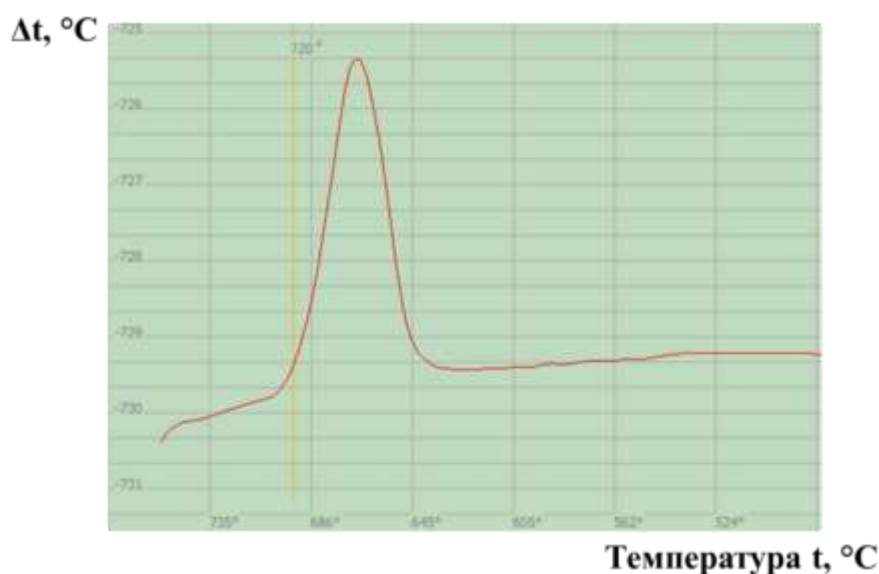


Рисунок 3.47 – Дифференциальная кривая эвтектической смеси 64,5% экв. NaCl + 7,5% экв. SrMoO₄ и 28% экв. D_{k3}

Фазовый комплекс треугольника NaCl – SrF₂ – SrMoO₄ изображен на рис.3.48 с нанесенными данными по ограничивающим элементам сторон NaCl – SrF₂, NaCl – SrMoO₄, SrF₂ – SrMoO₄.

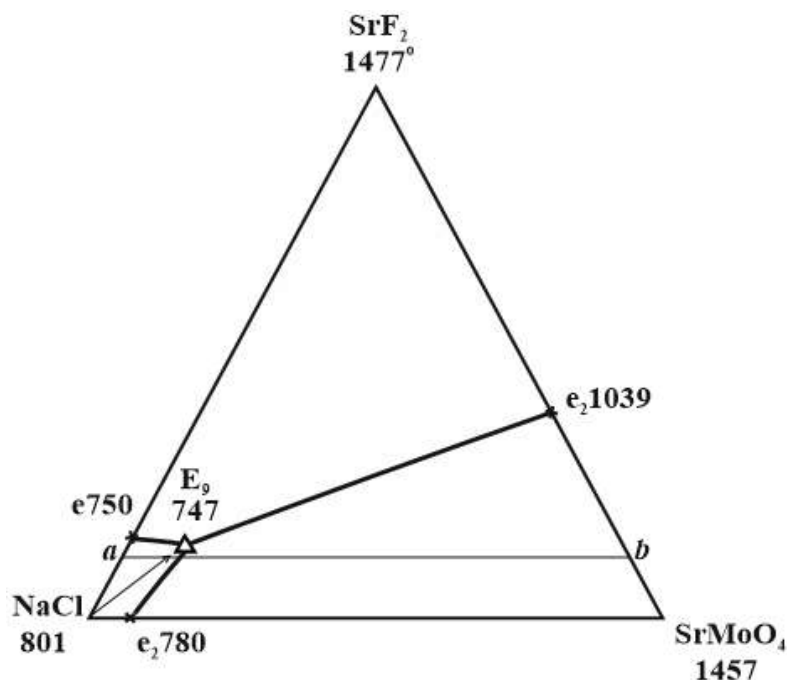


Рисунок 3.48 – Проекция фазового комплекса NaCl – SrF₂ – SrMoO₄

Для выявления проекции квазитройной эвтектики методом ДТА была построена $T - x$ – диаграмма разреза $a[90\%\text{NaCl} + 10\%\text{SrF}_2] - b[90\%\text{NaCl}+10\%\text{SrMoO}_4]$; построен до 12% b (рис.3.49).

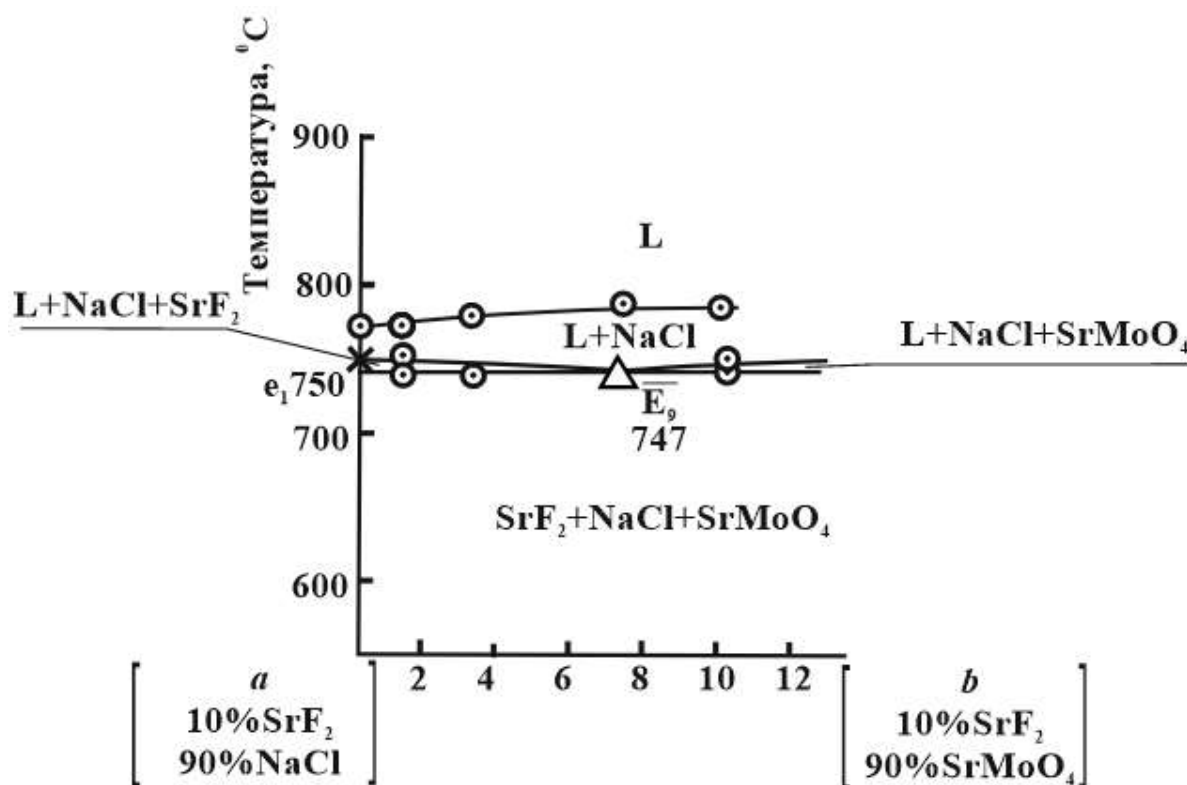


Рисунок 3.49 – $T - x$ – диаграмма разреза ab

После выявления проекции тройной эвтектики методом ДТА был построен невариантный разрез $\text{NaCl} \rightarrow \bar{E}_9 \rightarrow E_9$, выходящий из полюса кристаллизации NaCl (рис.3.50).

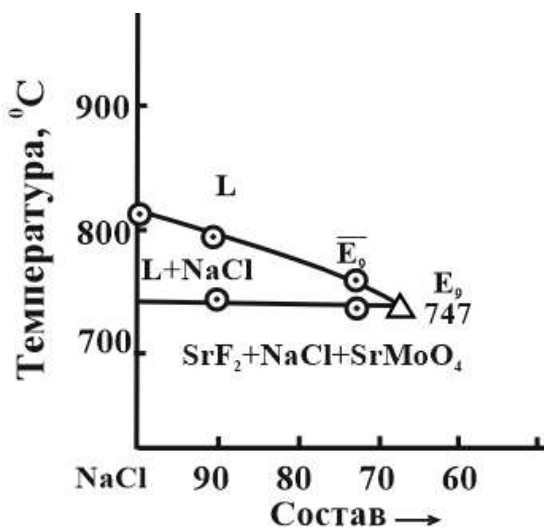


Рисунок 3.50 – $T - x$ – диаграмма разреза $\text{NaCl} \rightarrow \bar{E}_9 \rightarrow E_9$

Температура плавления тройной эвтектики 72%экв.NaCl + 19%экв.SrF₂ + 9%экв.SrMoO₄ составляет 747°С. Дифференциальная кривая эвтектической смеси представлена на рис.3.51.

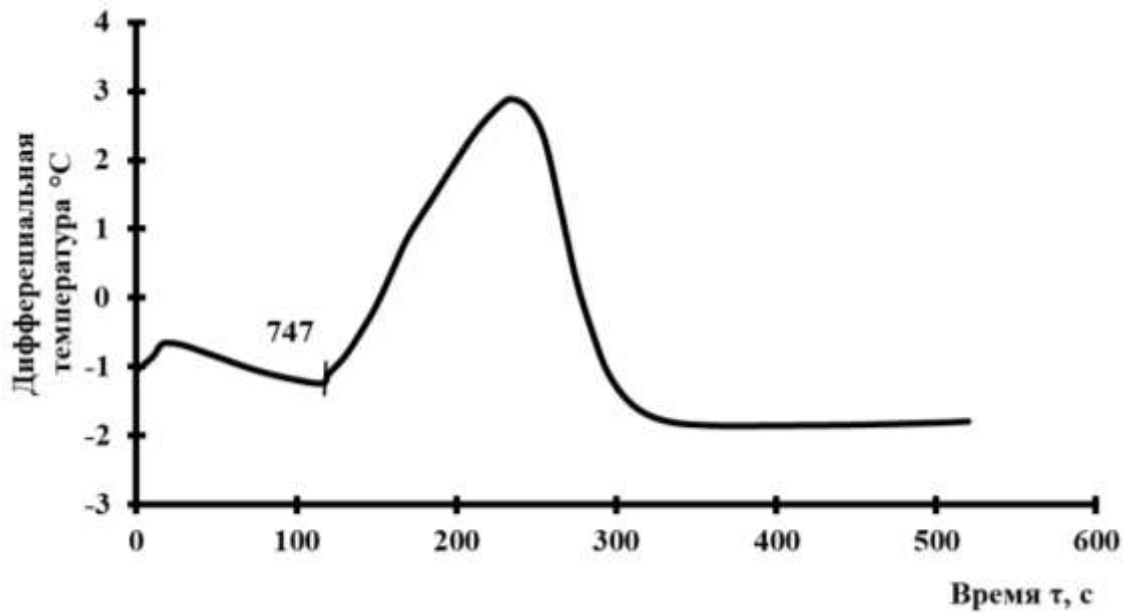


Рисунок 3.51. – Дифференциальная кривая тройной эвтектики E₉ 747

Развертка фазового комплекса тетраэдра NaCl - SrCl₂ – D_{к3} - SrMoO₄ с данными по ограняющим элементам представлена на рис.3.52:

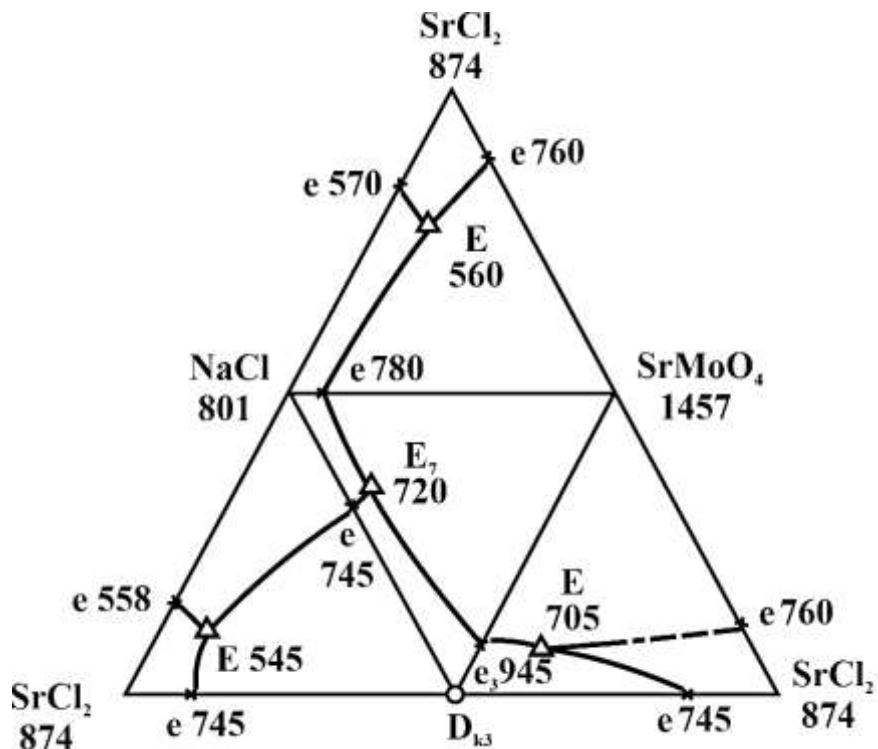


Рисунок 3.52 – Развертка тетраэдра NaCl - SrCl₂ – SrF₂•SrCl₂ SrMoO₄

Для нахождения четырёхкомпонентной эвтектики была построена методом ДТА $T - x$ – диаграмма разреза, выходящего из трёхкомпонентной эвтектики E_1 545 на вершину полюса кристаллизации SrMoO_4 (рис.3.53):

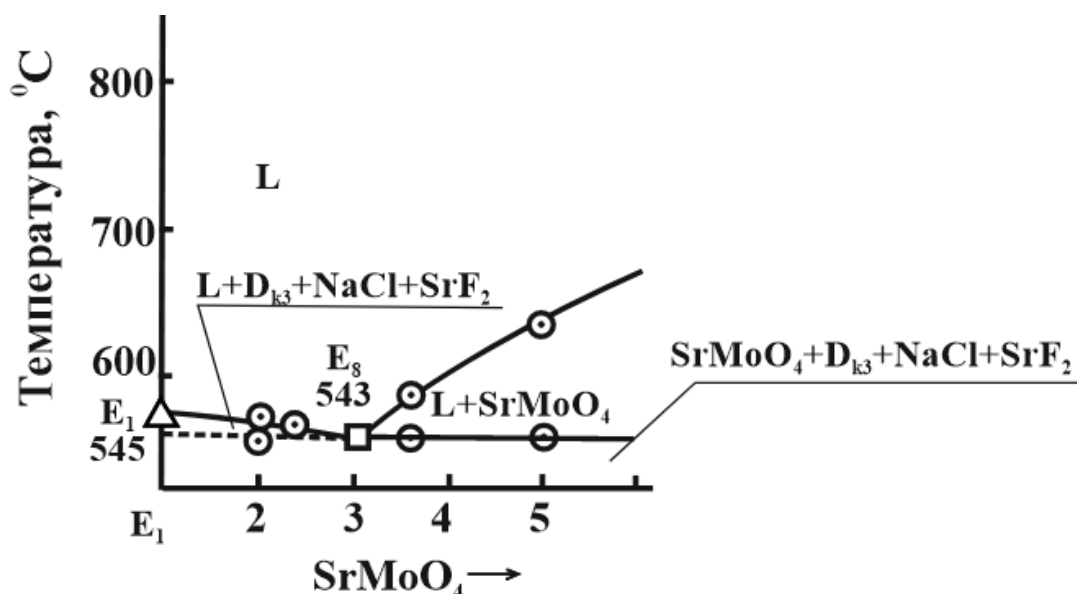


Рисунок 3.53 – $T - x$ диаграмма разреза $E_1 - \text{SrMoO}_4$

Дифференциальная кривая эвтектической смеси E_8 состава 24,25% экв. NaCl + 33,950% экв. SrCl_2 + 38,8% экв. D_{k3} + 3% экв. SrMoO_4 с температурой плавления 543°C представлены на рис.3.54:

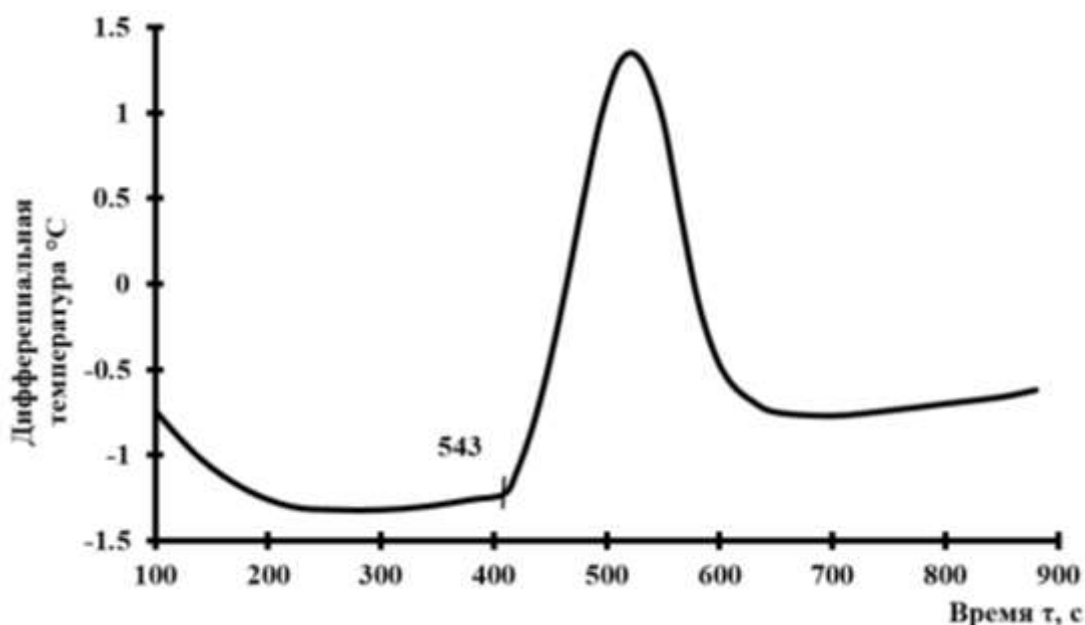


Рисунок 3.54 – Дифференциальная кривая эвтектической смеси состава E_8 тетраэдра $\text{NaCl} - \text{SrCl}_2 - \text{D}_{k3} - \text{SrMoO}_4$

Развертка граневых элементов четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}$ изображена на рис.3.55.

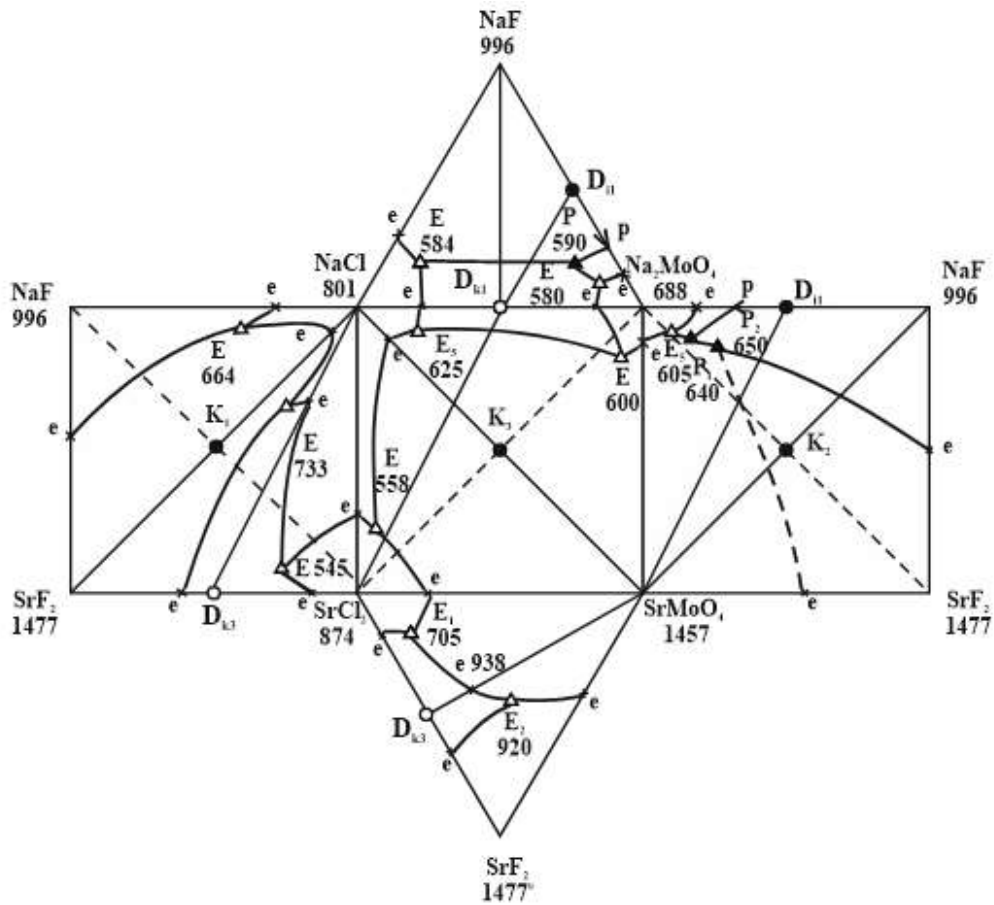


Рисунок 3.55 – Развертка граневых элементов четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}$

Система $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}$ Для подтверждения фазового комплекса четырёхкомпонентной взаимной системы исследован стабильный треугольник $\text{NaCl} - \text{SrWO}_4 - \text{D}_{\text{K3}}$ (рис. 3.56), на стороны которого нанесены данные по квазидвойным эвтектикам e_{785} и e_{945} и двойной эвтектике e_{745} .

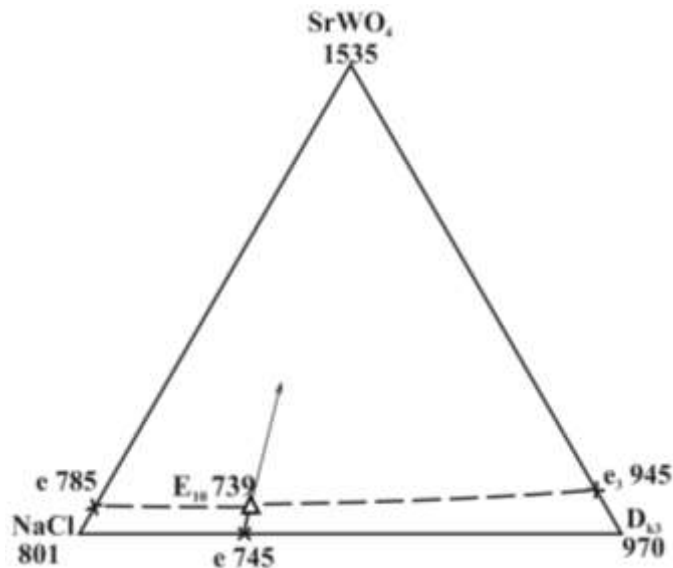


Рисунок 3.56 - Стабильный треугольник $\text{NaCl} - \text{SrWO}_4 - \text{SrF}_2 \cdot \text{SrCl}_2$

Вследствие незначительной растворимости SrWO_4 в NaCl и $\text{SrF}_2 \cdot \text{SrCl}_2$ в квазидвойных эвтектиках e_{785} и e_{945} для выявления тройной эвтектики исследован разрез $e_{745} \rightarrow \text{SrWO}_4$, T - x – диаграмма, которого приведена на рис.3.57.

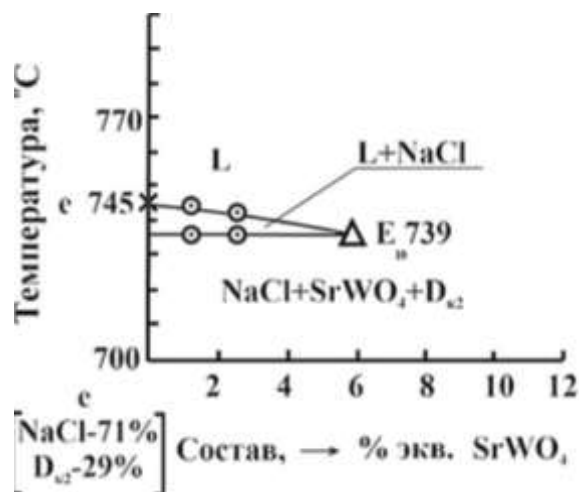


Рисунок 3.57 – T - x – диаграмма разреза $e_{745} \rightarrow \text{SrWO}_4$

Дифференциальная кривая охлаждения эвтектической смеси E_{10} , содержащей 65%экв. NaCl +6%экв. SrWO_4 29%экв. $\text{SrF}_2 \cdot \text{SrCl}_2$, приведена на рис.3.58.

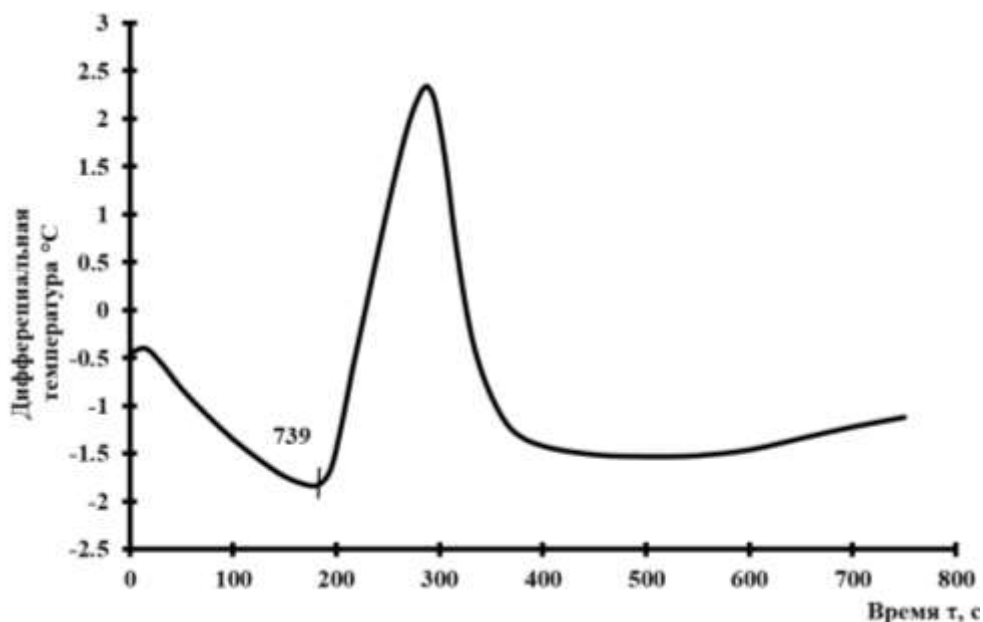


Рисунок 3.58 – Дифференциальная кривая охлаждения эвтектической смеси E_{10}

Для подтверждения фазового состава, эвтектическая смесь выдержали в течение часа при температуре 700°C и закалили во льду, а затем проведен рентгенофазовый анализ (рис.3.59), который подтвердил существование трех фаз.

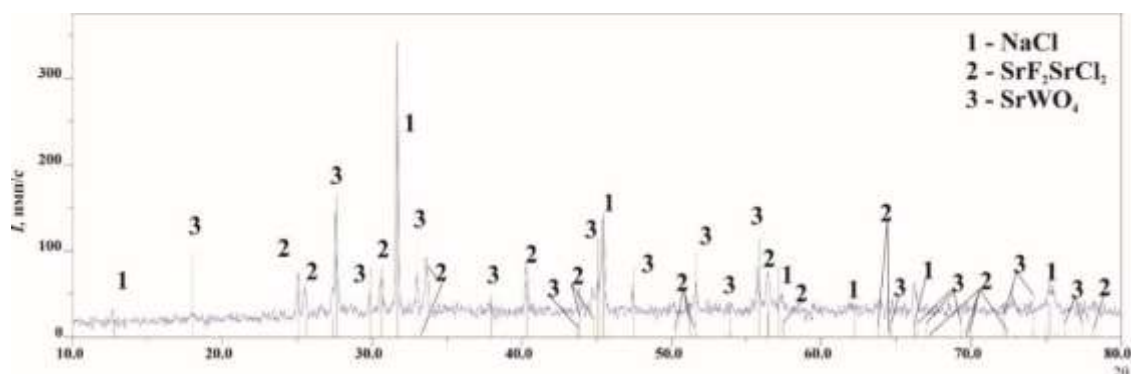


Рисунок 3.59 – Дифрактограмма эвтектической смеси $E_{10} 65\% \text{ экв. NaCl} + 6\% \text{ экв. SrWO}_4$
 $29\% \text{ экв. SrF}_2 \cdot \text{SrCl}_2$

3.1.3.8. Пятикомпонентная взаимная система $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$

Для подтверждения разбиения было выбрано 2 гексатопы - $\text{NaF} - \text{NaCl} - D_{k2} - D_{k1} - \text{SrMoO}_4 - \text{SrWO}_4$, $D_{и2} - D_{и1} - D_{k2} - D_{k1} - \text{SrMoO}_4 - \text{SrWO}_4$

Стабильный пятивершинник $\text{NaF} - D_{k2} - D_{k1} - \text{SrMoO}_4 - \text{SrWO}_4$ гексатопы $\text{NaF} - \text{NaCl} - D_{k2} - D_{k1} - \text{SrMoO}_4 - \text{SrWO}_4$. Развертка гераневых элементов пятивершинника $\text{NaF} - D_{k2} - D_{k1} - \text{SrMoO}_4 - \text{SrWO}_4$ представлена рис.3.60.

Для изучения фазового комплекса граневых элементов $\text{NaF} - D_{k1} - \text{SrMoO}_4$ (рис.3.61 – 3,64) и $\text{NaF} - D_{k2} - \text{SrWO}_4$ (рис.3.65 - 3.68) пятивершинника методом ДТА были изучены серии политермических и нонвариантных разрезов, с помощью которых определены координаты квазитройных эвтектик.

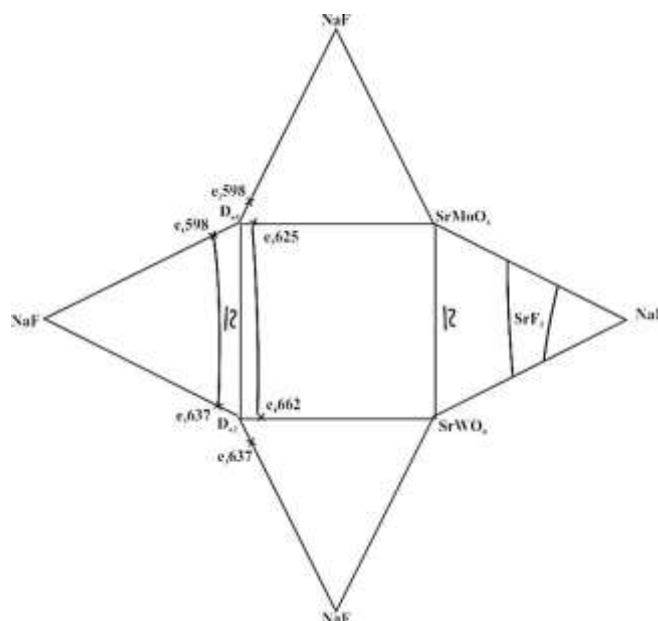


Рисунок 3.60 – Развертка элемента фазового комплекса $\text{NaF} - D_{k2} - D_{k1} - \text{SrMoO}_4 - \text{SrWO}_4$

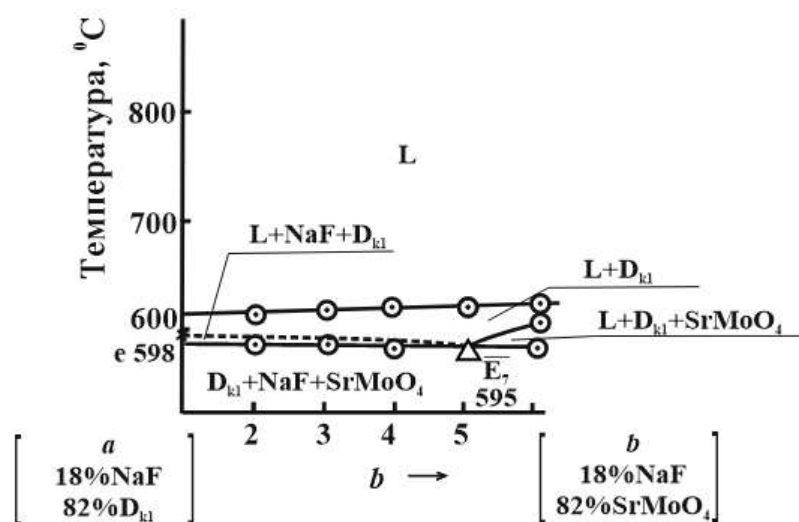


Рисунок 3.61 – $T-x$ – диаграмма разреза ab

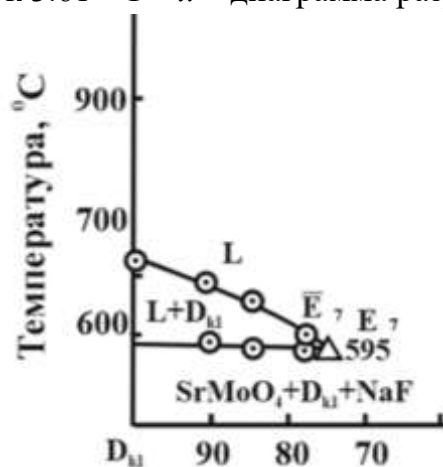


Рисунок 3.62 – $T-x$ – диаграмма разреза $\text{D}_{\text{kl}}-\bar{E}_7-E_{7595}$

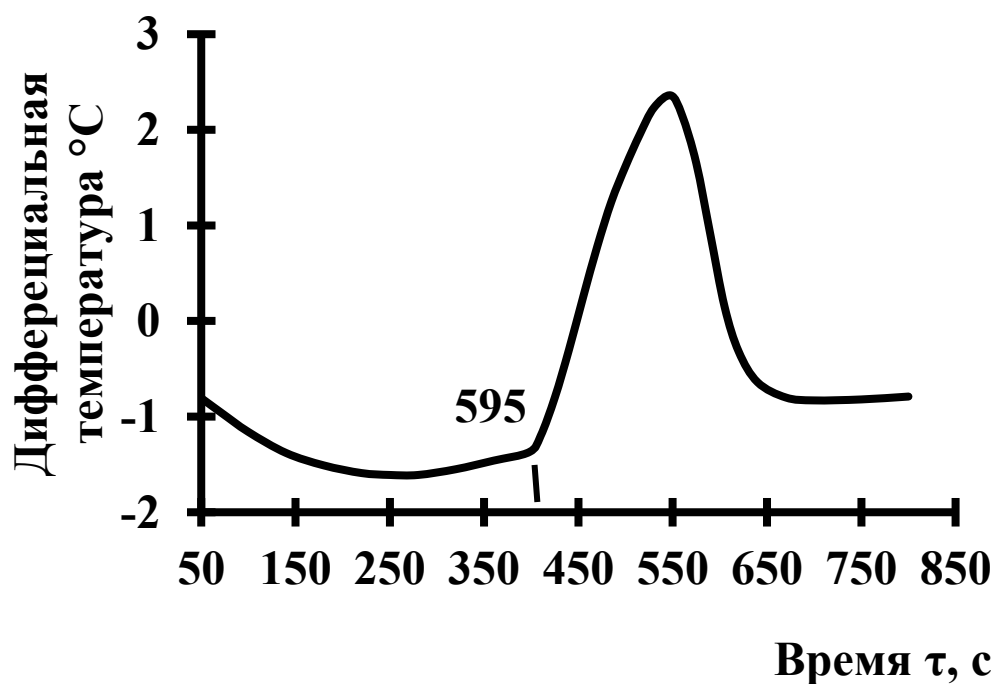


Рисунок 3.63 – Дифференциальная кривая эвтектической смеси состава E_7 (5% $\text{SrMoO}_4 + 18.5\% \text{NaF} + 76.5\% \text{D}_{\text{kl}}$)

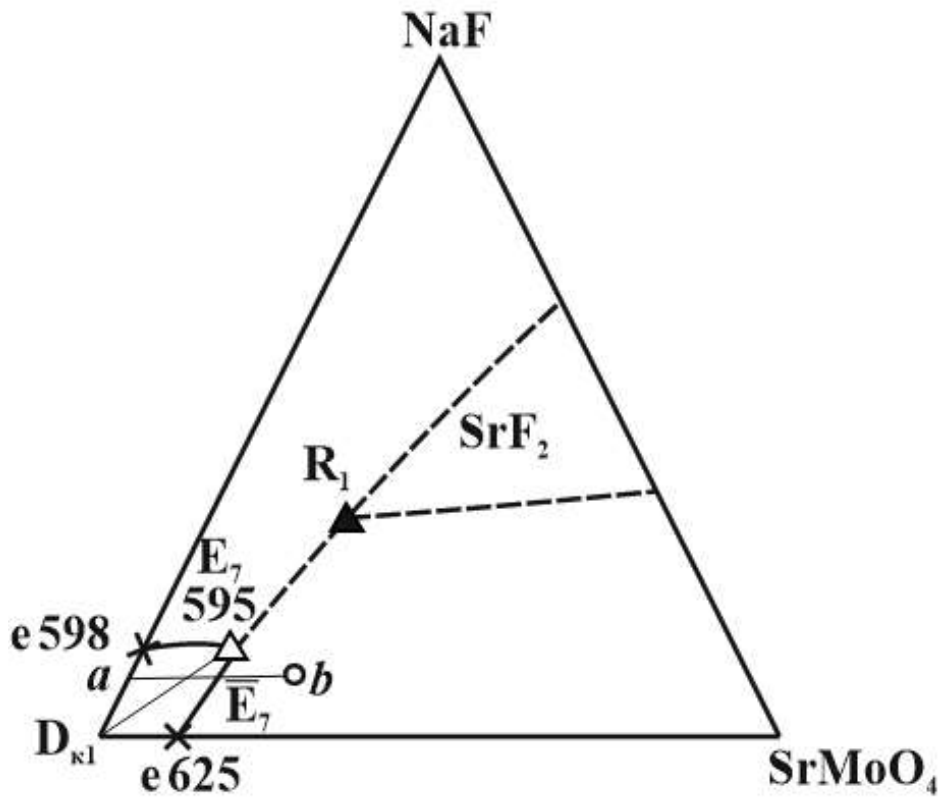


Рисунок 3.64 – Фазовый комплекс проекции грани пентатопы
Аналогичным образом была исследована грань NaF – D_{k2} – $SrWO_4$ (рис.3.66, 3.67).

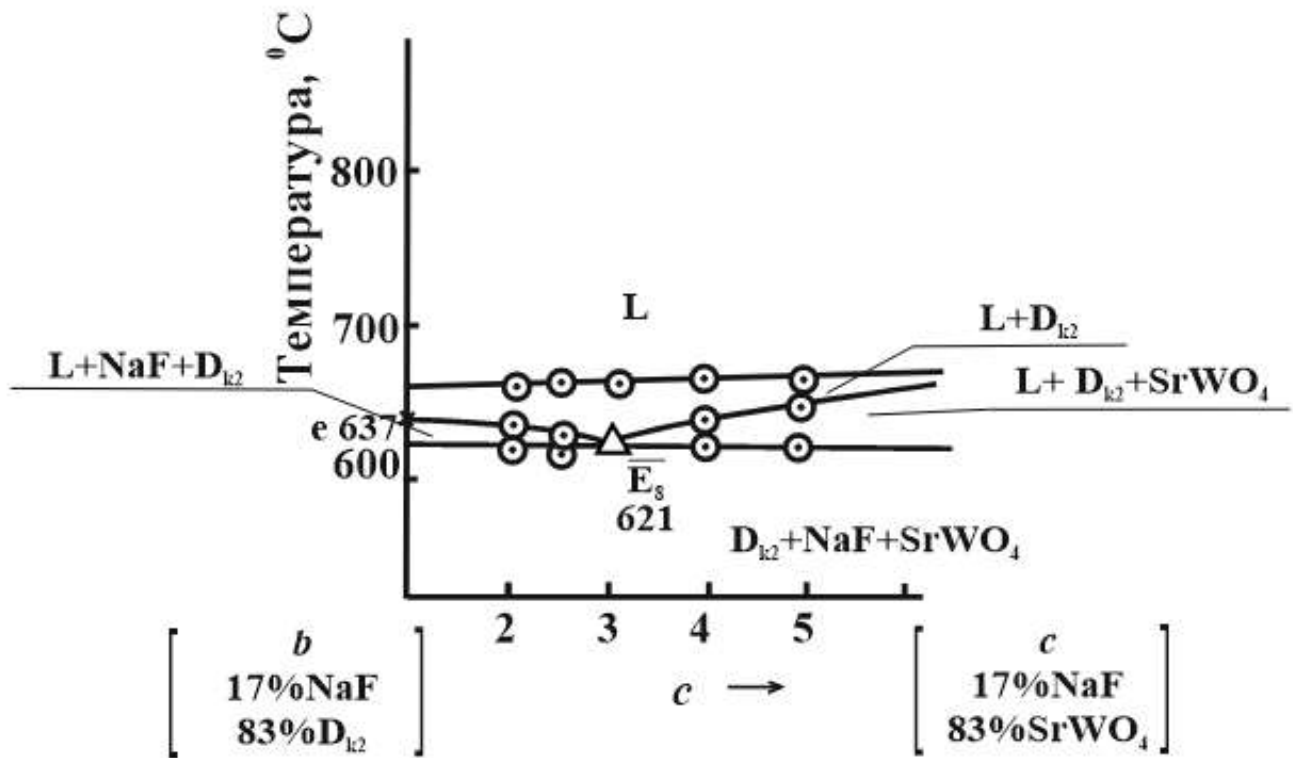


Рисунок 3.65 – $T-x$ – диаграмма разреза bc

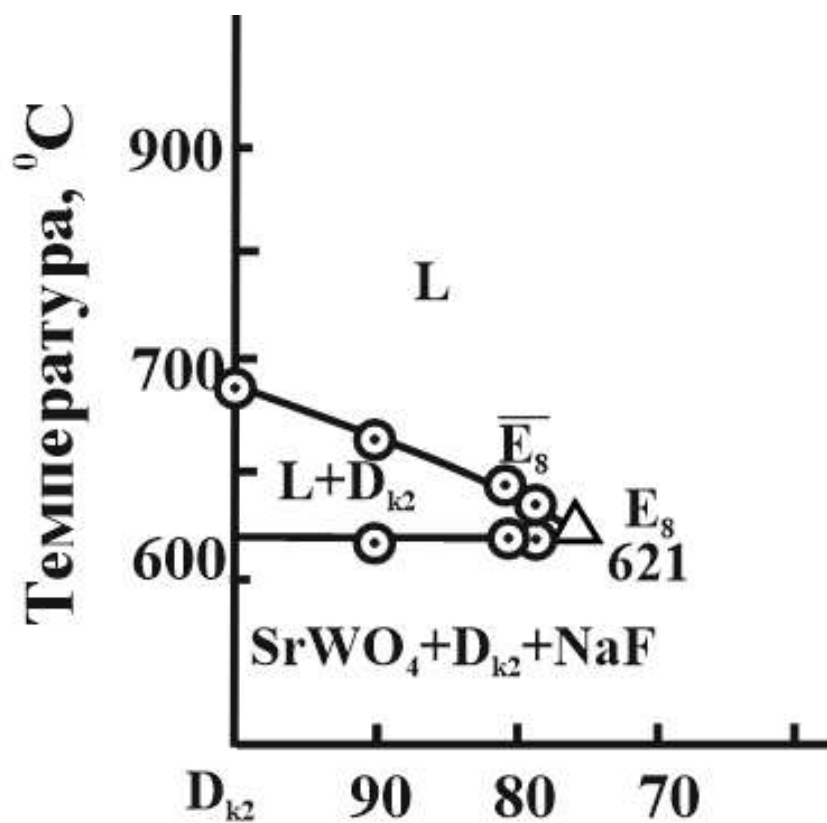


Рисунок 3.66 – $T-x$ – диаграмма разреза $D_{k2} - \bar{E}_8 - E_{8621}$

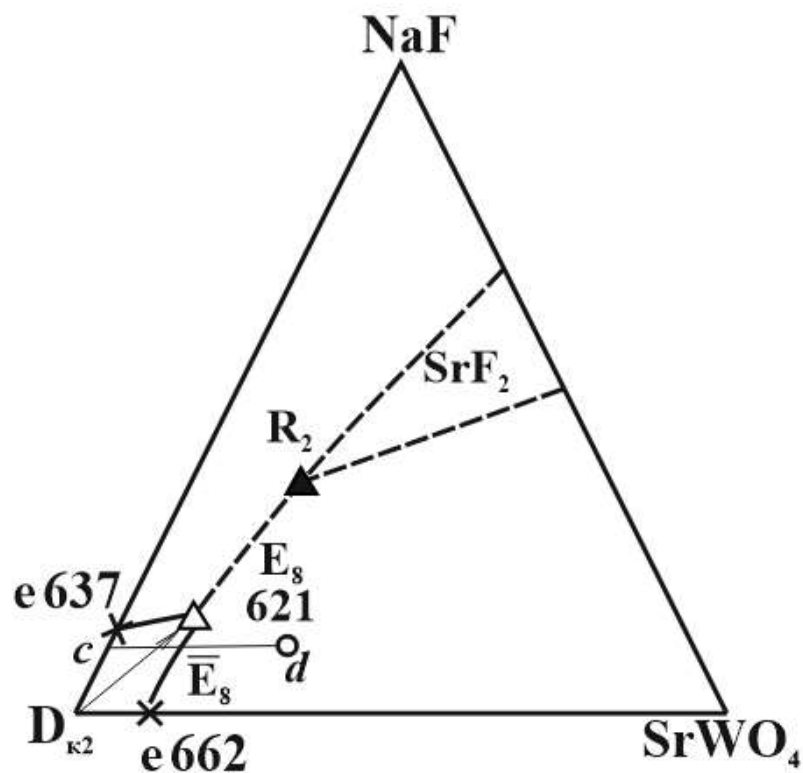


Рисунок 3.67 – Фазовый комплекс проекции грани пентатопы

Дифференциальная кривая эвтектической смеси изображена рис.3.68.



Рисунок 3.68 – Дифференциальная кривая эвтектической смеси E₈
(22%экв.NaF+3%экв.SrWO₄+75D_{k2})

Для подтверждения отсутствия точек невариантных равновесий в четырехугольнике D_{k2} – D_{k1} – SrMoO₄ – SrWO₄ (рис.3.69) и наличие твердых растворов SrMo_xW_{1-x}O₄ и Na₃ClMo_xW_{1-x}O₄ исследован политермический разрез e₆₄₂ – e₆₇₀ (рис.3.70).

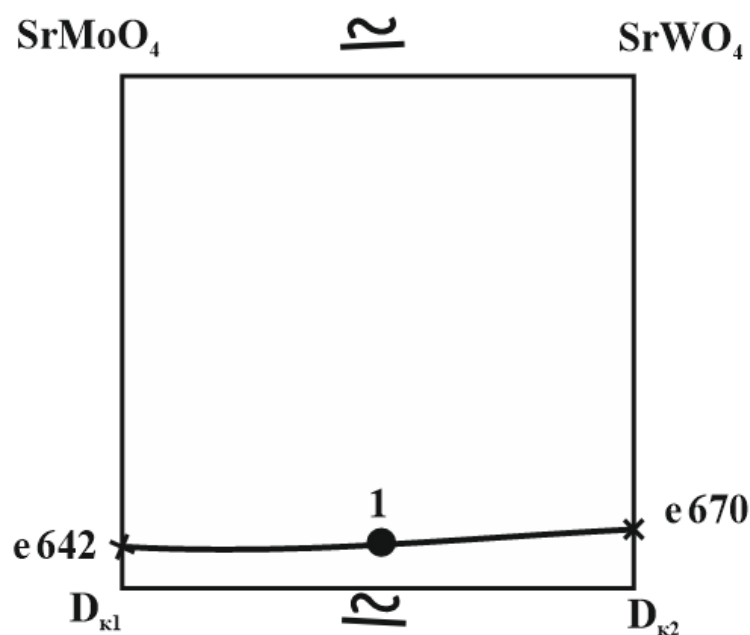


Рисунок 3.69 – Фазовый комплекс грани пятивершинника
NaF – D_{k2} – D_{k1} – SrMoO₄ – SrWO₄

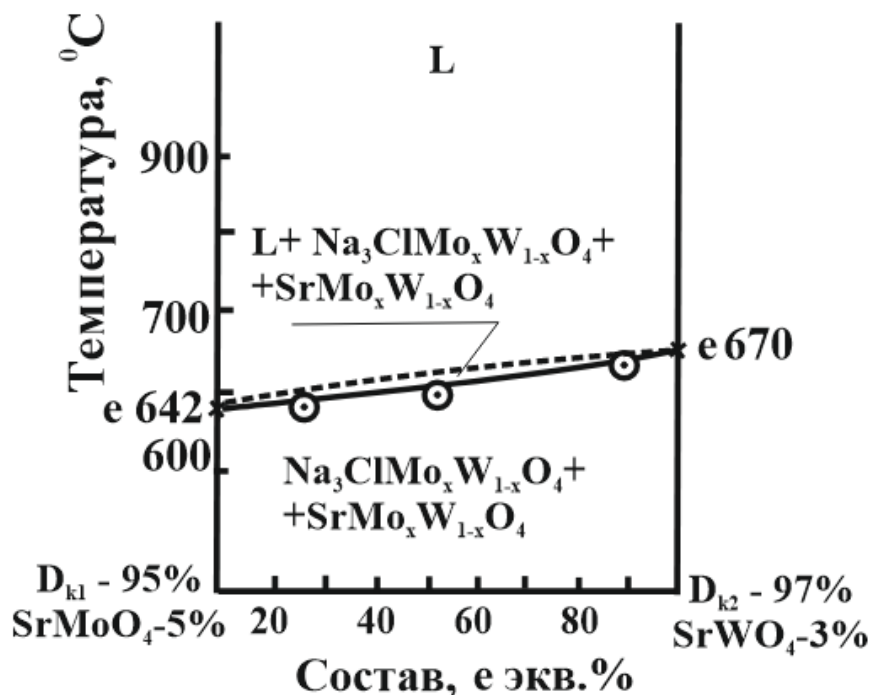


Рисунок 3.70 – $T-x$ - диаграмма разреза

$e_{642}(95\%D_{k1}+5\text{SrMoO}_4) - e_{670}(97\%D_{k2}+3\text{SrWO}_4)$

Подтверждение образования двух НРТР $\text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ и $\text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ проведено методом РФА для смеси $e_{642}(50\%(95\%D_{k1}+5\text{SrMoO}_4)) + e_{670}(50\%(97\%D_{k2}+3\text{SrWO}_4))$ (рис.3.71).

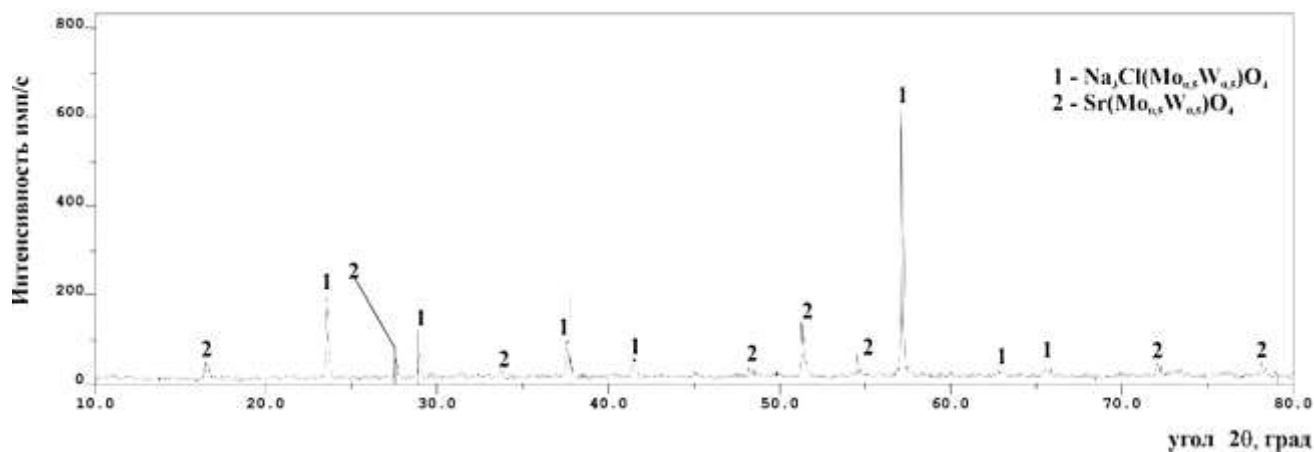


Рисунок 3.71 – Дифрактограмма смеси 1 $e_{642}(50\%) + e_{670}(50\%)$ (данные по

$\text{Sr}(\text{Mo}_{0.5}\text{W}_{0.5})\text{O}_4$ приведены в [164])

Дополненные данные по граням $\text{NaF} - D_{k1} - \text{SrMoO}_4$ и $\text{NaF} - D_{k2} - \text{SrWO}_4$ пятивершинника $\text{NaF} - D_{k2} - D_{k1} - \text{SrMoO}_4 - \text{SrWO}_4$ приведены на рис.3.72.

Гексатоп $D_{u2} - D_{u1} - D_{k2} - D_{k1} - SrMoO_4 - SrWO_4$. Для удобства исследования гексатоп был изображен в виде треугольника с составами вершин (50/50%) между изоморфными веществами (рис.3.74).



Рисунок 3.74 – Гексатоп $D_{u2} - D_{u1} - D_{k2} - D_{k1} - SrMoO_4 - SrWO_4$

Экспериментальным методами ДТА и ТГА была исследована смесь состава (2) в низкотемпературной области треугольника в эквивалентных концентрациях $(92\%[50\%D_{k2} + 50\%D_{k1} + 4\%[50\%SrMoO_4 + 50\%SrWO_4] + 4\%[50\%D_{u2} + 50\%D_{u1}])$

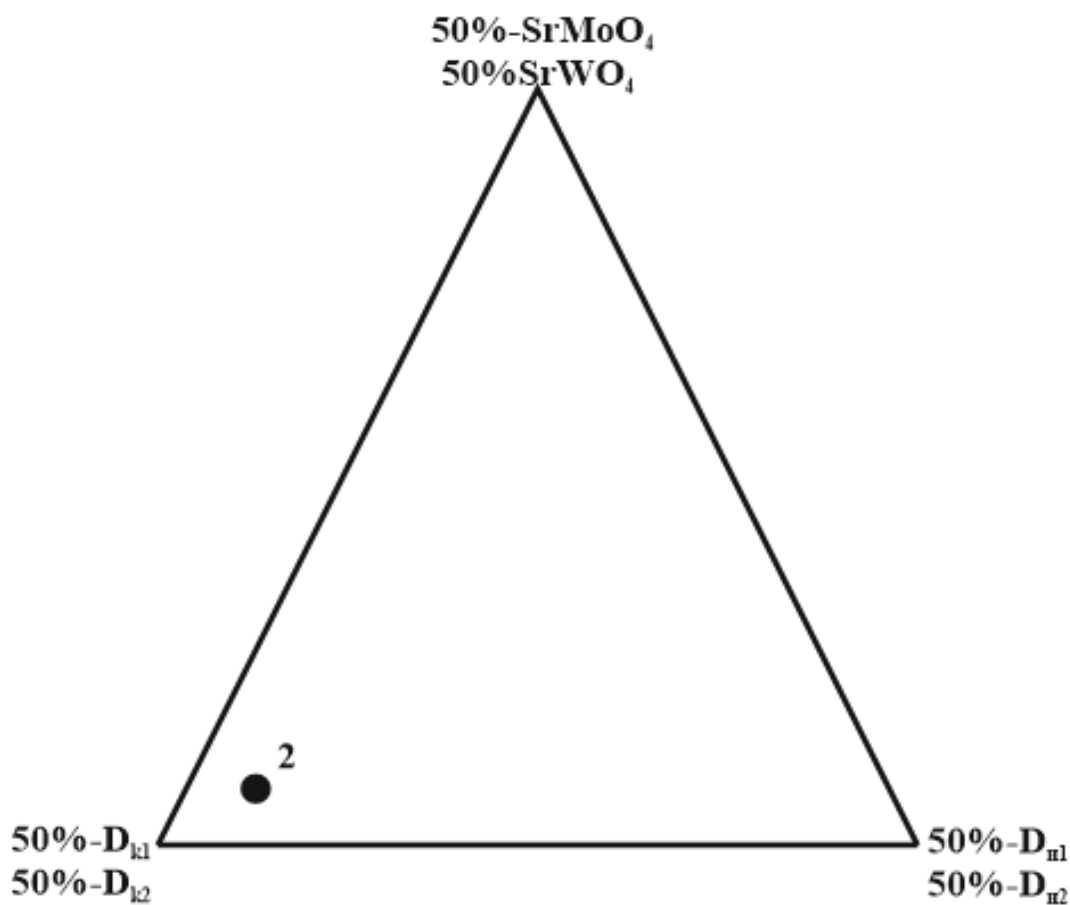


Рисунок 3.75. – Сечение фазового комплекса $D_{u2} - D_{u1} - D_{k2} - D_{k1} - SrMoO_4 - SrWO_4$

Дифференциальная кривая охлаждения и нагревания смеси (2) изображена на рис.3.76, на которой отмечено три экзоэффекта, а на кривой нагревания при скорости 20 К/мин. отмечается только начало и конец плавления (один эндоэффект), что свидетельствует о наложении термоэффектов. На кривой охлаждения отмечено незначительное переохлаждение до четырех градусов. В гексатопе $D_{и2} - D_{и1} - D_{к2} - D_{к1}$ отсутствуют точки невариантных равновесий.



а)



б)

Рисунок 3.76 – Дифференциальные кривая нагревания смеси 2 ($92\%[50\%D_{к2} + 50\%D_{к1} + 4\%[50\%\text{SrMoO}_4 + 50\%\text{SrWO}_4] + 4\%[50\%D_{и2} + 50\%D_{и1}]$): а) – охлаждение; б) – нагрев

ГЛАВА 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1. Анализ двухкомпонентных систем $\text{SrF}_2 - \text{SrЭО}_4$

Координаты эвтектик в системах $\text{SrF}_2 - \text{SrЭО}_4$ (раздел 2.1) рассчитаны по зависимостям от заряда ядра щелочноземельного элемента в ряду систем $\text{MF}_2 - \text{МЭО}_4$. (М – Ca, Sr, Ba; Э – Mo, W). В данном разделе для сравнения приведем аналогично расчет координат эвтектик в системах $\text{SrF}_2 - \text{SrЭО}_4$ в зависимости от радиуса ионов M^{2+} по Бокию [165] для этого же ряда $\text{MF}_2 - \text{МЭО}_4$. Данные расчета приведены на рис.4.1...4.6.

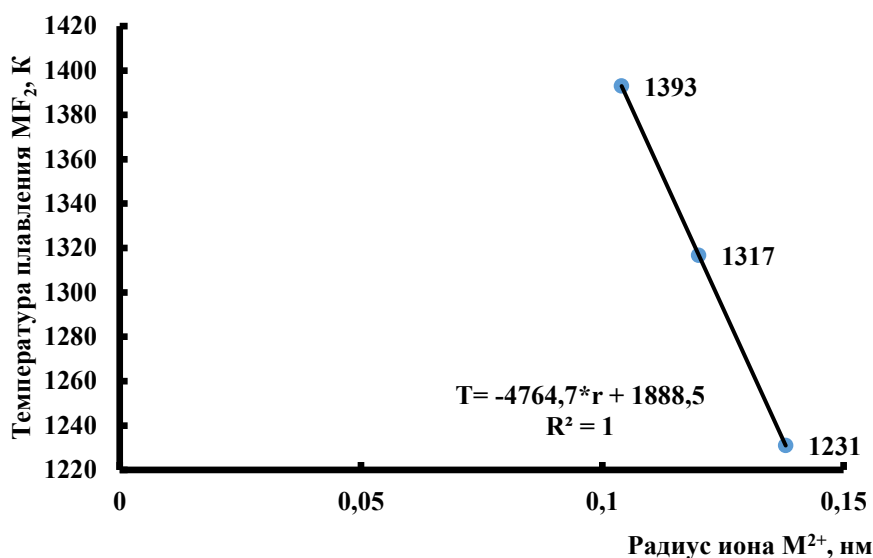


Рисунок 4.1 – Зависимость температуры плавления эвтектик от ионного радиуса M^{2+} в системе $\text{MF}_2 - \text{ММoO}_4$

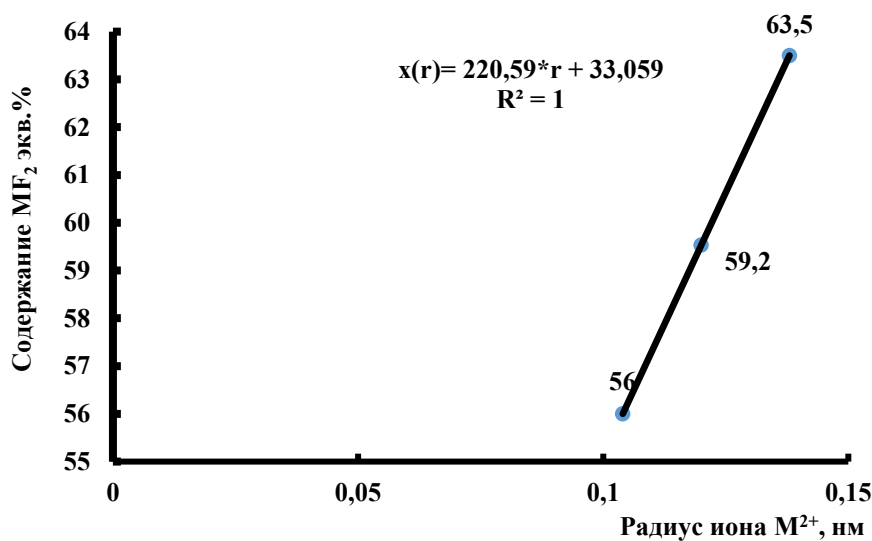


Рисунок 4.2 – Зависимость содержания MF_2 от ионного радиуса M^{2+} в системе $\text{MF}_2 - \text{ММoO}_4$

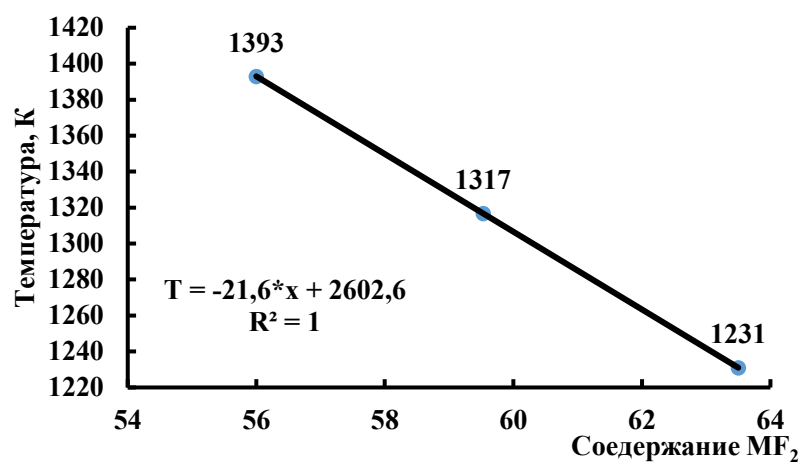


Рисунок 4.3 – Зависимость температуры плавления от содержания MF_2 в системе $\text{MF}_2 - \text{MMoO}_4$

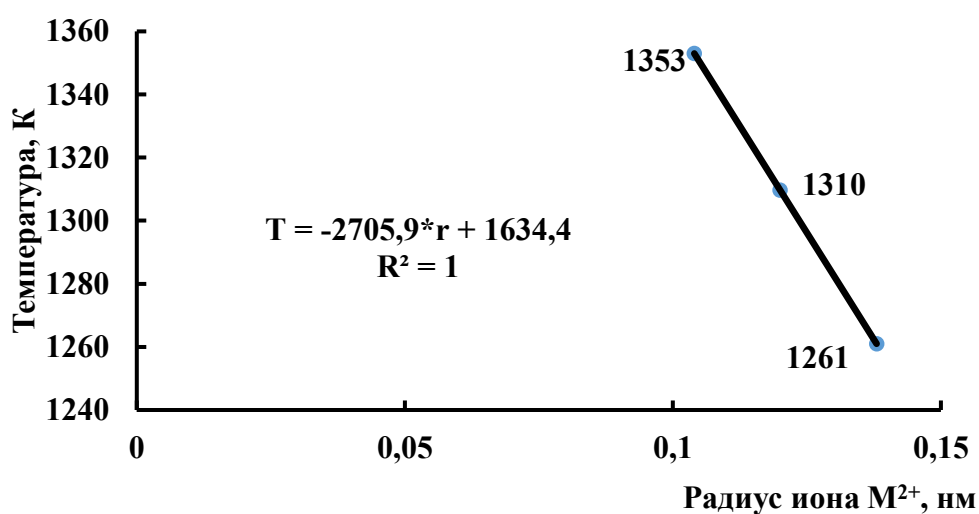


Рисунок 4.4 – Зависимость температуры плавления эвтектик от ионного радиуса M^{2+} в системе $\text{MF}_2 - \text{MWO}_4$

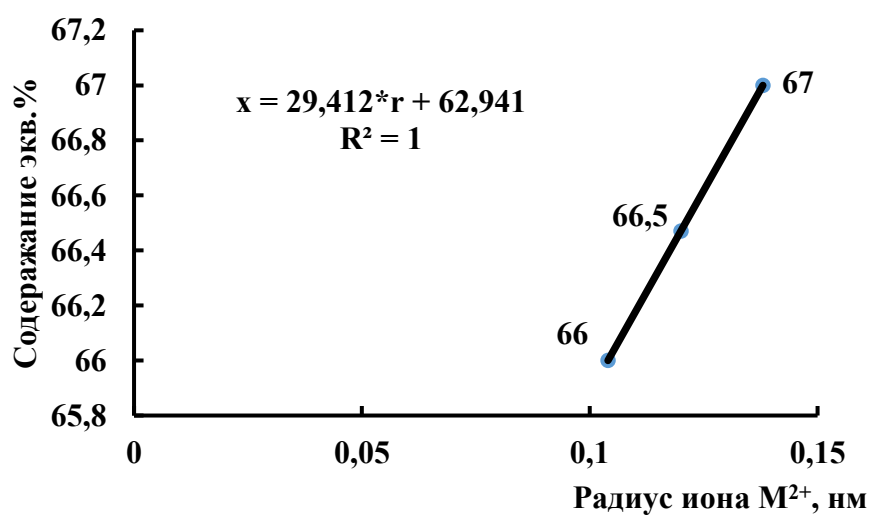


Рисунок 4.5 – Зависимость содержания MF_2 от радиуса M^{2+} в системе $\text{MF}_2 - \text{MWO}_4$

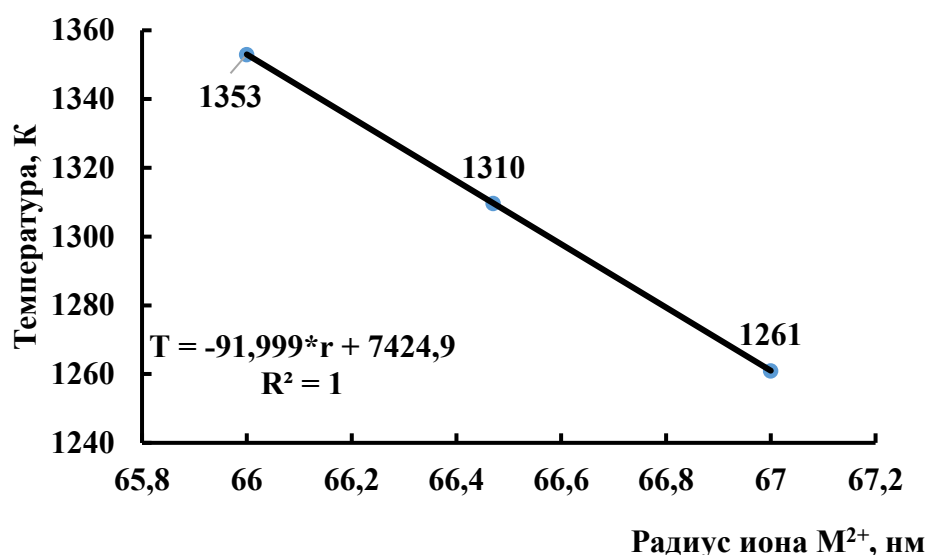


Рисунок 4.6 – Зависимость температуры плавления от содержания MF_2 в системе $MF_2 - MWO_4$

Расчётные данные координат эвтектик в системах $SrF_2 - SrEO_4$ по двум методам приведены в таблице 4.1. Как видно из таблицы 4.1, числовые значения координат двойных эвтектик коррелируют между собой по обоим методам расчета.

Таблица 4.1 - Сравнение результатов расчета координат эвтектик двойных систем $SrF_2 - SrMoO_4$ и $SrF_2 - SrWO_4$

Система	От заряда ядра (М)		От ионного радиуса (M^{2+})	
	х(экв.%)	t°C	х(экв.%)	t°C
$SrF_2 - SrMoO_4$	59,7	1039	59,2	1044
$SrF_2 - SrWO_4$	66,5	1033	66,5	1037

4.2 Анализ трёхкомпонентных систем $MF_2 - MCl_2 - MEO_4$

Фторид стронция имеет кубическую кристаллическую решетку с параметрами $a = 5,8 \text{ \AA}$, $b = 5,8 \text{ \AA}$, $c = 5,8 \text{ \AA}$; $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 90^\circ$, $\gamma = 90^\circ$.

Молибдат и вольфрамат стронция имеют схожие по структурному типу, параметры решеток $a = b = 5,3944 \text{ \AA}$, $c = 12,020 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ и $a = b = 5,428$, $c = 11,989 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ соответственно. С учетом приведенных структурных типов фторида, молибдата и вольфрамата стронция доказано исследованием в разделе 3 наличие тройных эвтектик в системах $SrF_2 - SrCl_2 -$

SrЭО_4 , ($\text{Э} - \text{Mo}, \text{W}$) [129,132], что позволило дополнить ряды систем $\text{MF}_2 - \text{MCl}_2 - \text{МЭО}_4$ (рис.4.7).

В системах $\text{SrF}_2 - \text{SrCl}_2 - \text{SrЭО}_4$, как и в остальных системах ряда $\text{MF}_2 - \text{MCl}_2 - \text{МЭО}_4$, максимальные поля кристаллизации соответствуют тугоплавким МЭО_4 , а минимальные поля кристаллизации принадлежат MCl_2 . Анализ горизонтальных рядов систем $\text{MF}_2 - \text{MCl}_2 - \text{МЭО}_4$ ($\text{М} - \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $\text{Э} - \text{Mo}, \text{W}$) показывает, что происходит повышение стабильности двойных соединений от инконгруэнтного плавления $\text{CaF}_2 \cdot \text{CaCl}_2$ до соединений, плавящихся конгруэнтно $\text{SrF}_2 \cdot \text{SrCl}_2$, $\text{BaF}_2 \cdot \text{BaCl}_2$ в двойных системах $\text{SrF}_2 - \text{SrCl}_2$ и $\text{BaF}_2 - \text{BaCl}_2$. Поэтому в системах $\text{CaF}_2 - \text{CaCl}_2 - \text{CaЭО}_4$ образуются тройные эвтектики и перитектики, расположенные в фазовом треугольнике $\text{CaCl}_2 - \text{CaF}_2 \cdot \text{CaCl}_2 - \text{CaЭО}_4$. В остальных системах соединение конгруэнтного плавления не меняют характер плавления внутри систем и в каждом фазовом треугольнике образуются тройные эвтектики. Минимальная температура плавления эвтектики отмечается в системе $\text{CaF}_2 - \text{CaCl}_2 - \text{CaMoO}_4$, а максимальная температура плавления соответствует эвтектике в системе $\text{BaF}_2 - \text{BaCl}_2 - \text{BaMoO}_4$.

Для изученных систем $\text{SrF}_2 - \text{SrCl}_2 - \text{SrЭО}_4$ фазовые реакции приведены в таблицах 4.2, 4.3 (рис.3.7, 3.13).

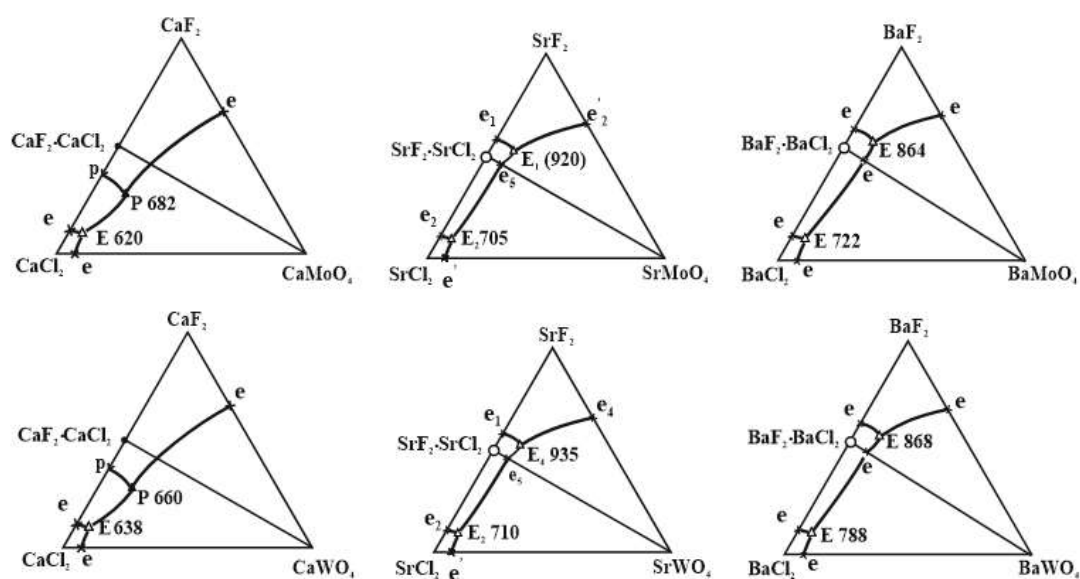


Рисунок. 4.7 – Ряды проекций ликвидусов систем $\text{MF}_2 - \text{MCl}_2 - \text{МЭО}_4$ на треугольники составов

Таблица 4.2 - Фазовые реакции в системе $\text{SrF}_2\text{--SrCl}_2\text{--SrMoO}_4$ [166]

Элементы диаграммы	Равновесия	Фазовые реакции
Поля кристаллизации		
$\text{SrCl}_2 \text{ e}_{745} \text{ E}_1 \text{ e}_{760}$	Дивариантное	$\text{L} \rightleftharpoons \text{SrCl}_2$
$\text{e}_{745} \text{ E}_1 \text{ e}_1 \text{ E}_2 \text{ e}_{950}$	Дивариантное	$\text{L} \rightleftharpoons \text{D}_{k3}$
$\text{e}_{950} \text{ E}_2 \text{ e}_2 \text{ SrF}_2$	Дивариантное	$\text{L} \rightleftharpoons \text{SrF}_2$
$\text{E}_2 \text{ E}_2 \text{ e}_1 \text{ E}_1 \text{ e}_{760} \text{ SrMoO}_4$	Дивариантное	$\text{L} \rightleftharpoons \text{SrMoO}_4$
Линии		
$\text{e}_{745} \text{ E}_1$	Моновариантное	$\text{L} \rightleftharpoons \text{D}_{k3} + \text{SrCl}_2$
$\text{E}_1 \text{ e}_1 \text{ E}_2$	Моновариантное	$\text{L} \rightleftharpoons \text{D}_{k3} + \text{SrMoO}_4$
$\text{e}_{950} \text{ E}_2$	Моновариантное	$\text{L} \rightleftharpoons \text{D}_{k3} + \text{SrF}_2$
$\text{e}_2 \text{ E}_2$	Моновариантное	$\text{L} \rightleftharpoons \text{SrF}_2 + \text{SrMoO}_4$
$\text{e}_{760} \text{ E}_1$	Моновариантное	$\text{L} \rightleftharpoons \text{SrCl}_2 + \text{SrMoO}_4$
Точки		
E_1	Нонвариантное	$\text{L} \rightleftharpoons \text{SrCl}_2 + \text{D}_{k3} \text{ SrMoO}_4$
E_2	Нонвариантное	$\text{L} \rightleftharpoons \text{SrF}_2 + \text{D}_{k3} + \text{SrMoO}_4$

Таблица 4.3. - Фазовые реакции в системе $\text{SrF}_2\text{--SrCl}_2\text{--SrWO}_4$ [166, 167]

Элементы диаграммы	Равновесия	Фазовые реакции
Поля кристаллизации		
$\text{SrCl}_2 \text{ e}_{745} \text{ E}_3 \text{ e}_{780}$	Дивариантное	$\text{L} \rightleftharpoons \text{SrCl}_2$
$\text{e}_{745} \text{ E}_3 \text{ e}_3 \text{ E}_4 \text{ e}_{950}$	Дивариантное	$\text{L} \rightleftharpoons \text{D}_{k3}$
$\text{e}_{950} \text{ E}_4 \text{ e}_4 \text{ SrF}_2$	Дивариантное	$\text{L} \rightleftharpoons \text{SrF}_2$
$\text{E}_2 \text{ E}_2 \text{ e}_1 \text{ E}_1 \text{ e}_{760} \text{ SrMoO}_4$	Дивариантное	$\text{L} \rightleftharpoons \text{SrWO}_4$
Линии		
$\text{e}_{745} \text{ E}_3$	Моновариантное	$\text{L} \rightleftharpoons \text{D}_{k3} + \text{SrCl}_2$
$\text{E}_3 \text{ e}_3 \text{ E}_4$	Моновариантное	$\text{L} \rightleftharpoons \text{D}_{k3} + \text{SrWO}_4$
$\text{e}_{950} \text{ E}_4$	Моновариантное	$\text{L} \rightleftharpoons \text{D}_{k3} + \text{SrF}_2$
$\text{e}_4 \text{ E}_4$	Моновариантное	$\text{L} \rightleftharpoons \text{SrF}_2 + \text{SrWO}_4$
$\text{e}_{780} \text{ E}_3$	Моновариантное	$\text{L} \rightleftharpoons \text{SrCl}_2 + \text{SrWO}_4$

Точки

Продолжение табл. 4.3

E_3	Нонвариантное	$L \rightleftharpoons \text{SrCl}_2 + D_{k3} \text{SrWO}_4$
E_4	Нонвариантное	$L \rightleftharpoons \text{SrF}_2 + D_{k3} + \text{SrWO}_4$



В таблице 4.4. приведено сравнение экспериментальных и расчетных данных координат эвтектик систем $\text{SrF}_2\text{--SrCl}_2\text{--Sr}\text{ЭО}_4$.

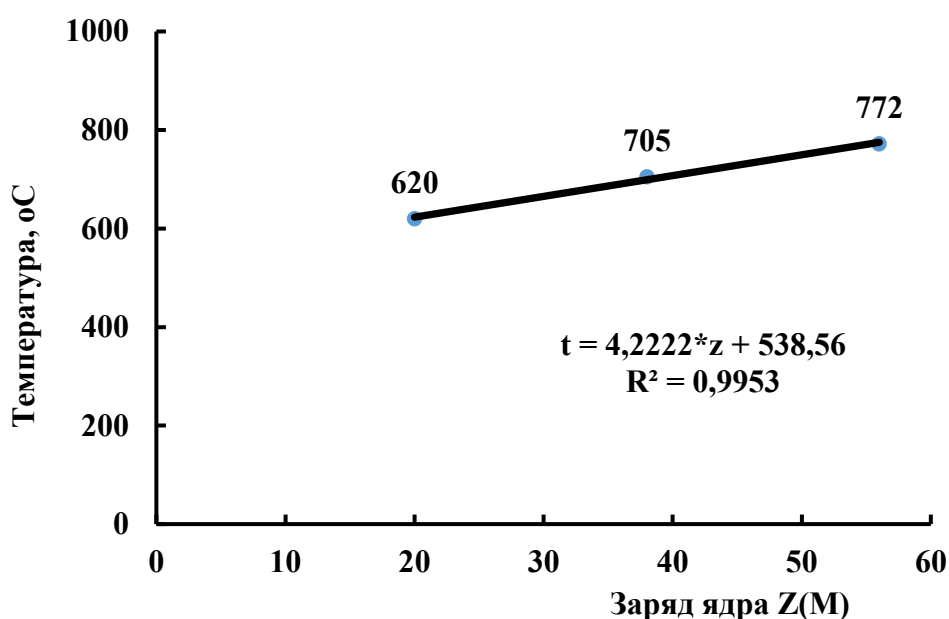
Таблица 4.4 - Сравнение экспериментальных и расчетных данных координат эвтектик систем $\text{SrF}_2\text{--SrCl}_2\text{--Sr}\text{ЭО}_4$

Система	Компоненты систем	Погрешность и среднее отклонение в определении составов				Температура, К	
		Погрешность абсолютная $ \Delta x , \%$		Среднее отклонение, %		Погрешность	
		1 Вариант.	2 Вариант.	1 Вариант	2 Вариант	Абсолютная. $ \Delta T , \text{К}$	Относительная. $\delta T, \%$
SrF ₂ – SrCl ₂ – SrMoO ₄	E ₁ SrF ₂	7	3,6	4,65	38,67	108	11
	SrCl ₂	3,05	54,4				
	SrMoO ₄	3,9	58				
SrF ₂ – SrCl ₂ – SrWO ₄	E ₃ SrF ₂	0,3	0,3	0,31	0,31	26	2,6
	SrCl ₂	0,8	0,8				
	SrWO ₄	1,1	1,1				
	E ₄ SrF ₂	8,55	2,1	5,87	7,6	0,6	1,2
	SrCl ₂	4,45	11,4				
	SrWO ₄	4,6	9,3				

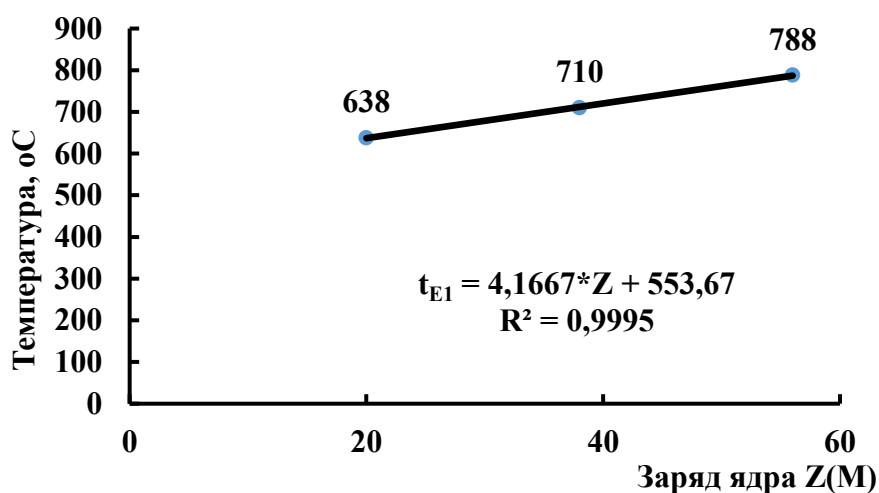
Как видно из таблицы 4.4, минимальное среднее отклонение по составу отвечает эвтектике E_1 системы $\text{SrF}_2\text{--SrCl}_2\text{--SrMoO}_4$ в первом и втором вариантах

метода Мартыновой – Сусарева. Минимальное относительное отклонение в определении температур плавления соответствует эвтектике E_4 системы $SrF_2-SrCl_2-SrWO_4$.

Полученные экспериментальные данные по температурам плавления тройных эвтектик систем $SrF_2-SrCl_2-SrEO_4$ (раздел 3.1.3.1) позволили построить зависимость температур плавления тройных эвтектик от заряда ядра щелочноземельного элемента (рис.4.8, 4.9).



Рисунко.4.8 – Зависимость температуры плавления тройных эвтектик E_1 $MF_2-MCl_2-MMoO_4$ от заряда ядра M



Рисунко.4.9. – Зависимость температуры плавления тройных эвтектик E_1 $MF_2-MCl_2-MWO_4$ от заряда ядра M

Все изученные квазитройные системы приведены на рис.4.10. Только две системы с отсутствием точек невариантных равновесий.

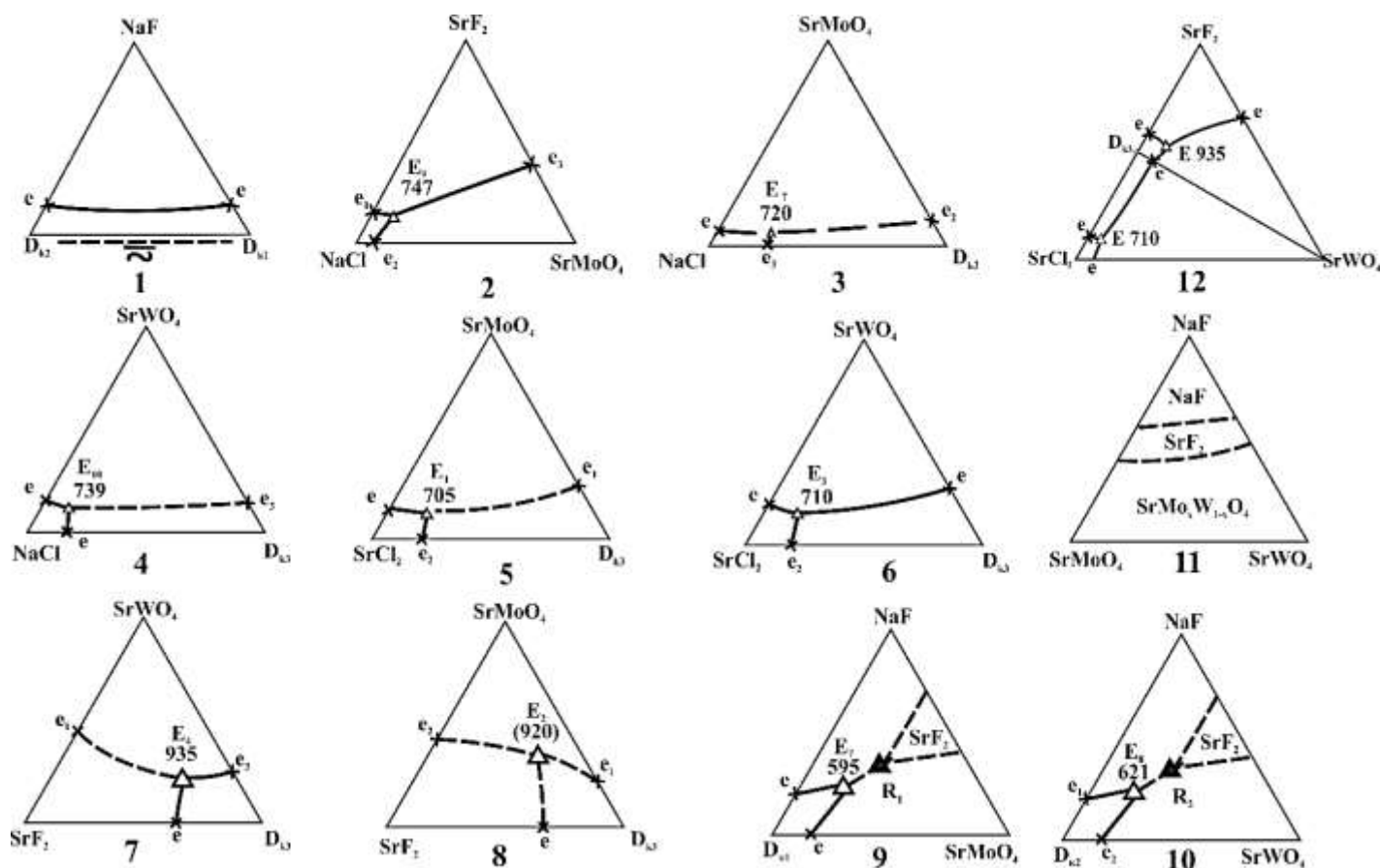
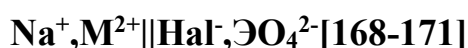


Рисунок. 4.10 – Изученные квазитройные системы

4.3. Анализ трёхкомпонентных взаимных систем



В трёхкомпонентных взаимных системах $\text{Na}^+, \text{M}^{2+} \parallel \text{NaF}, \text{ЭО}_4^{2-}$ максимальные поля кристаллизации соответствуют MЭО_4 , а минимальные соответствуют $\text{Na}_2\text{ЭО}_4$ и соединениям инконгруэнтного и конгруэнтного типа плавления $\text{Na}_4\text{F}_2\text{ЭО}_4$, $\text{Na}_3\text{ClЭО}_4$. Наблюдается смена разбиения квадратов составов с диагонального типа ($\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+} \parallel \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$) на диагональный ($\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$) и ($\text{Na}^+, \text{Ba}^{2+} \parallel \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$) с соподчиненными секущими.

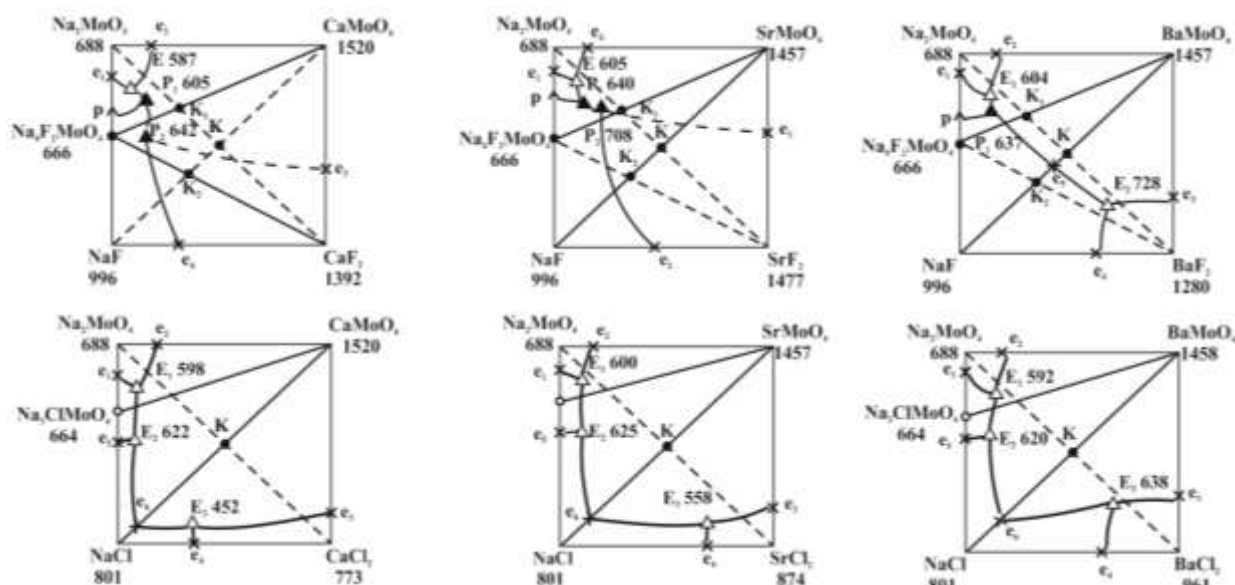


Рисунок 4.9 – Ряды трехкомпонентных взаимных систем $\text{Na}^+, \text{M}^{2+} || \text{F}^-, \text{MoO}_4^{2-}$ и $\text{Na}^+, \text{M}^{2+} || \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}$

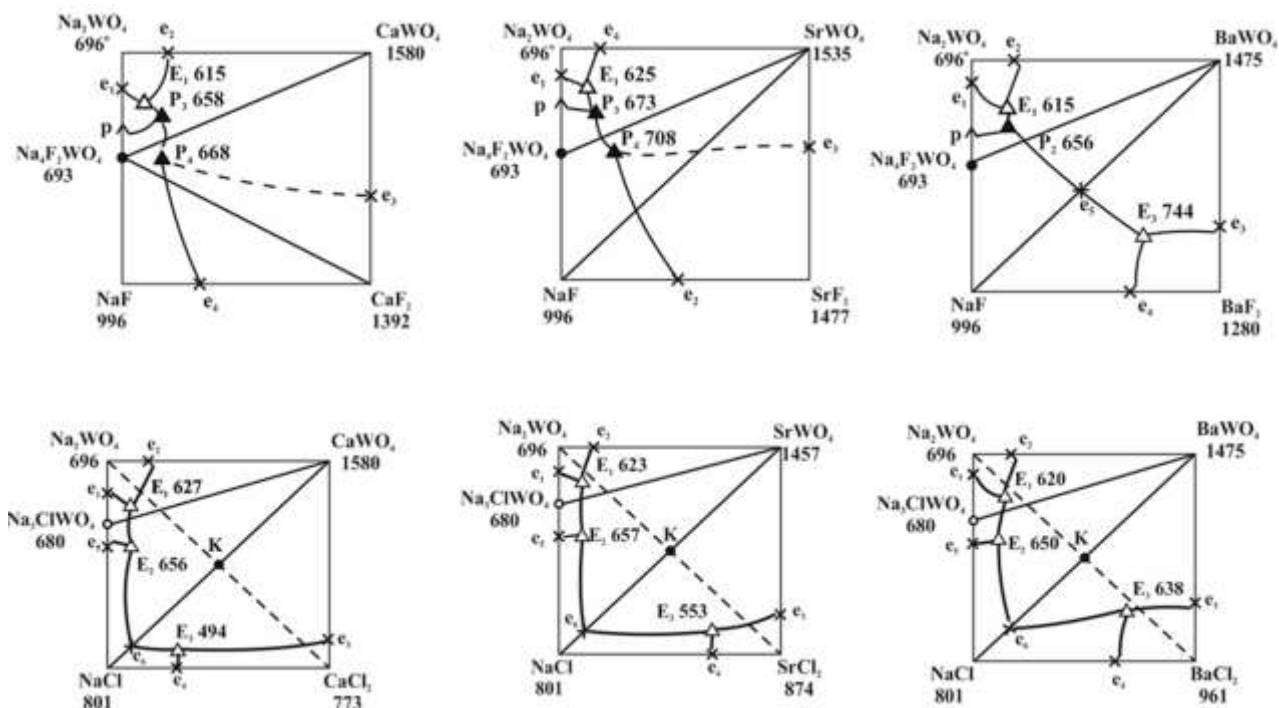
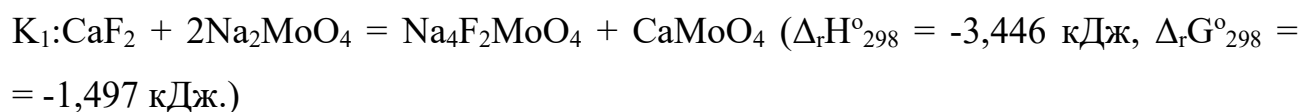
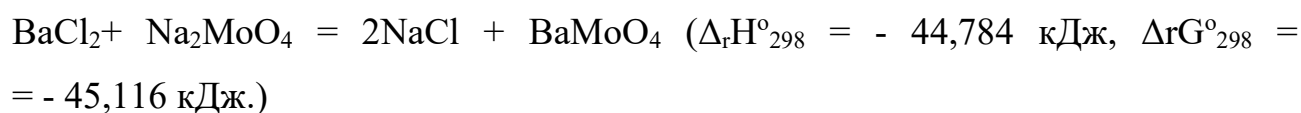
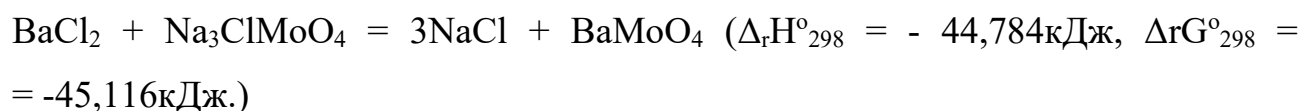
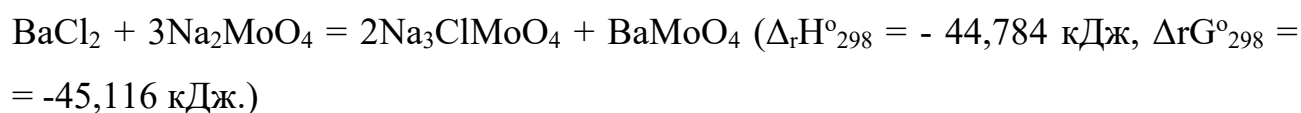
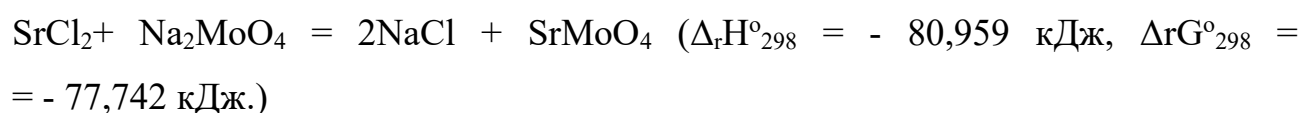
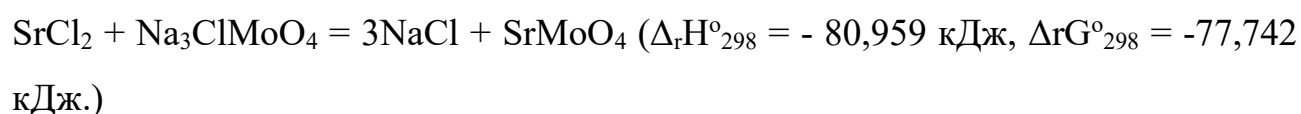
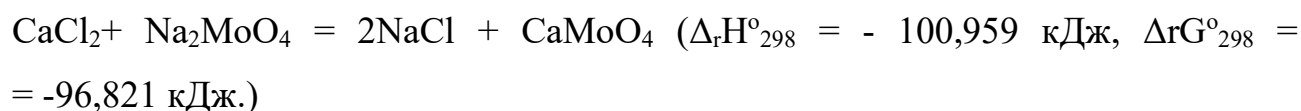
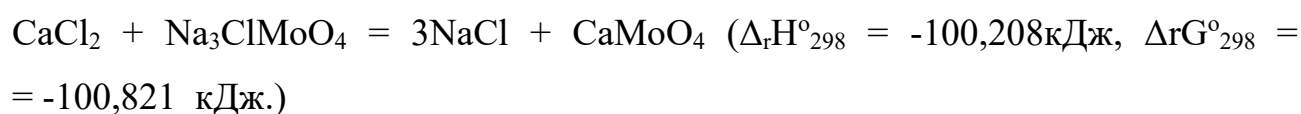
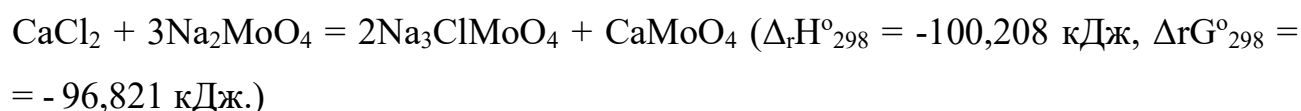
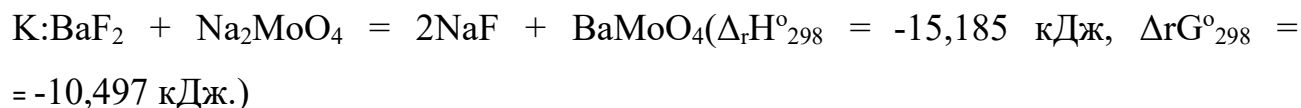
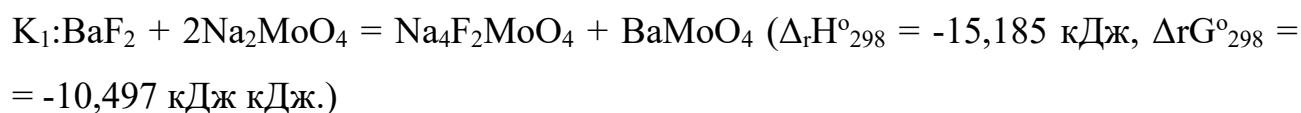


Рисунок 4.10 – Ряды трехкомпонентных взаимных систем $\text{Na}^+, \text{M}^{2+} || \text{F}^-, \text{MoO}_4^{2-}$ и $\text{Na}^+, \text{M}^{2+} || \text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}$

В точках эквивалентности рядов тройных взаимных систем возможны следующие основные реакции обмена:





Тройные нонвариантные точки E_1 и P_1 системы $Na^+, Ca^{2+} || F^-, WO_4^{2-}$ расположены в фазовом треугольнике $Na_4F_2WO_4 - CaWO_4 - Na_2WO_4$, а тройная перитектика P_2 принадлежит фазовому треугольнику $CaWO_4 - Na_4F_2WO_4 - CaF_2$. Тройные нонвариантные точки E_2 и P_3 системы $Na^+, Sr^{2+} || F^-, WO_4^{2-}$

расположены в фазовом треугольнике $\text{Na}_4\text{F}_2\text{WO}_4$ - SrWO_4 - Na_2WO_4 , а тройная перитектика P_4 расположена в фазовом треугольнике $\text{Na}_4\text{F}_2\text{WO}_4$ - SrWO_4 – NaF .

Система $\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+} || \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$ является обратимо - взаимной, система $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$ близка к необратимо - взаимной, система $\text{Na}^+, \text{Ba}^{2+} || \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$ - необратимо-взаимная.

Тройные невариантные точки системы $\text{Na}^+, \text{Ba}^{2+} || \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$ E_3 и P_5 расположены в фазовом треугольнике $\text{Na}_4\text{F}_2\text{WO}_4$ - BaWO_4 - Na_2WO_4 , а тройная эвтектика E_4 расположена в фазовом треугольнике NaF – BaWO_4 – BaF_2 . Фазовые реакции в точках невариантных равновесий системы $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$ приведены в таблицах 4.5, 4.6.

Таблица 4.5 - Фазовые реакции в системе $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{MoO}_4^{2-}$

Характер точки	Равновесия	Фазовые реакции
Точки		
$E_5 605^\circ\text{C}$	Нонвариантное	$L \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{SrMoO}_4 + \text{Na}_4\text{F}_2\text{MoO}_4$
$P_1 640^\circ\text{C}$	Нонвариантное	$L + \text{NaF} \rightleftharpoons \text{Na}_4\text{F}_2\text{MoO}_4 + \text{SrMoO}_4$
$P_2 650^\circ\text{C}$	Нонвариантное	$L + \text{SrF}_2 \rightleftharpoons \text{NaF} + \text{SrMoO}_4$

Таблица 4.6 - Фазовые реакции в системе $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$

Характер точки	Равновесия	Фазовые реакции
Точки		
$E_6 625^\circ\text{C}$	Нонвариантное	$L \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{SrWO}_4 + \text{Na}_4\text{F}_2\text{WO}_4$
$P_3 673^\circ\text{C}$	Нонвариантное	$L + \text{NaF} \rightleftharpoons \text{Na}_4\text{F}_2\text{WO}_4 + \text{SrWO}_4$
$P_4 708^\circ\text{C}$	Нонвариантное	$L + \text{SrF}_2 \rightleftharpoons \text{NaF} + \text{SrWO}_4$

Как видно из рис.4.9, 4.10 во фторидных системах $\text{Na}^+, \text{M}^{2+} || \text{F}^-, \text{ЭO}_4^{2-}$ происходит изменение разбиения с адиагонального типа системы $\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+} || \text{F}^-, \text{ЭO}_4^{2-}$ на диагональный с соподчиненной секущей $\text{Na}_4\text{F}_2\text{ЭO}_4$ – МЭO_4 ($\text{Na}^+, \text{M}^{2+} || \text{F}^-, \text{ЭO}_4^{2-}$) (M – Sr , Ba). В системах $\text{Na}^+, \text{M}^{2+} || \text{Cl}^-, \text{ЭO}_4^{2-}$ разбиение диагональное со стабильной секущей $\text{Na}_3\text{ClЭO}_4$ – МЭO_4 , однотипное.

Зависимости температур плавления от заряда M низкоплавких тройных эвтектик в системах $\text{Na}^+, \text{M}^{2+} || \text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}$ представлены на (рис.4.11 - 4.13).

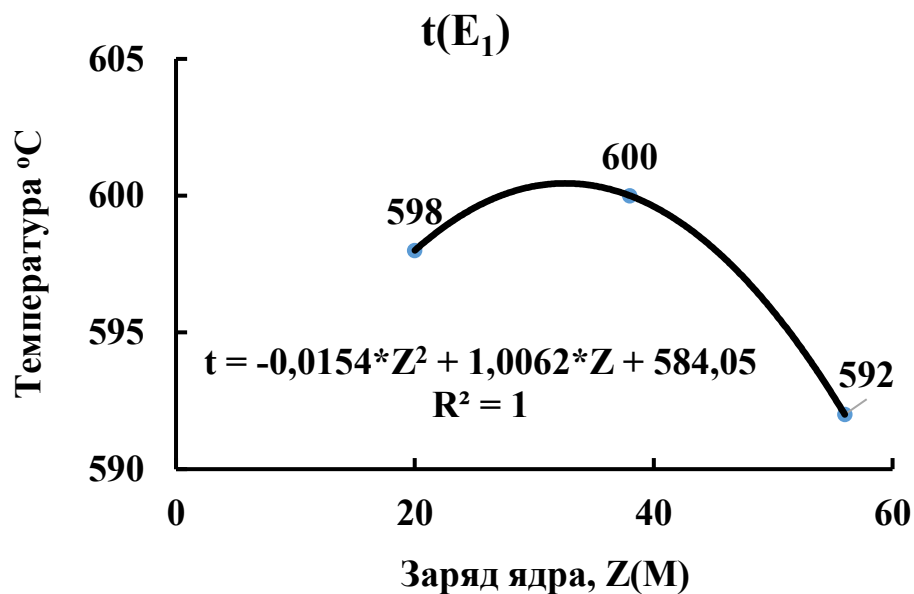


Рисунок 4.11 – Зависимость температур плавления тройных эвтектик E_1 систем $Na^+, M^{2+} || Cl^-, MoO_4^{2-}$ от заряда ядра M (M – Ca, Sr, Ba)

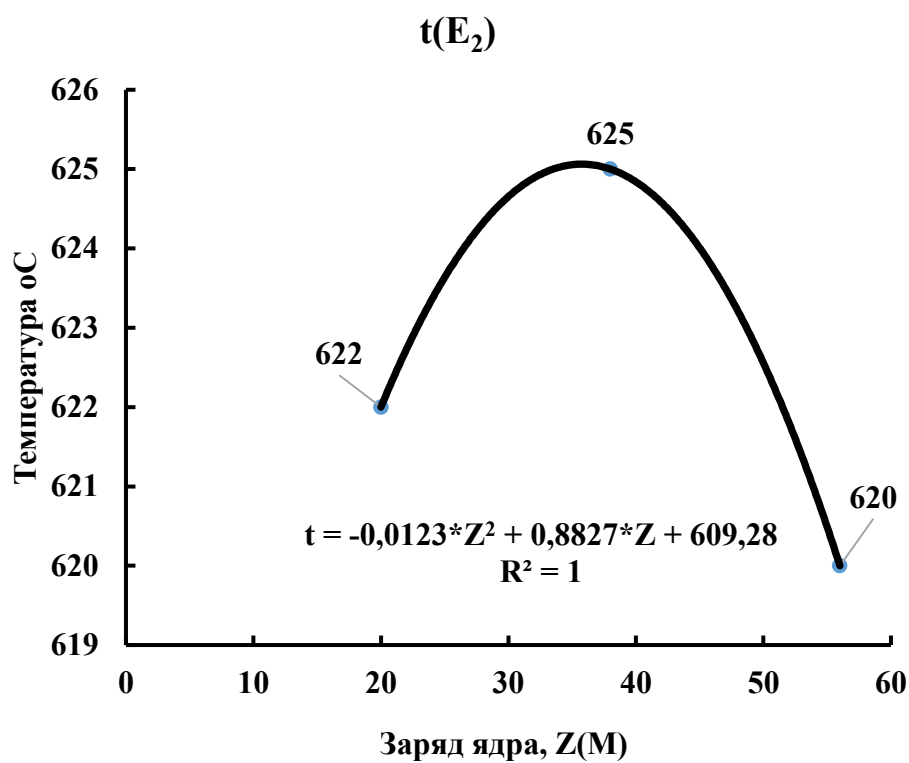


Рисунок 4.12 – Зависимость температур плавления тройных эвтектик E_2 системы $Na^+, M^{2+} || Cl^-, MoO_4^{2-}$ от заряда ядра M (M – Ca, Sr, Ba)

Для эвтектик E_3 наблюдается линейная зависимость (рис.4.13).

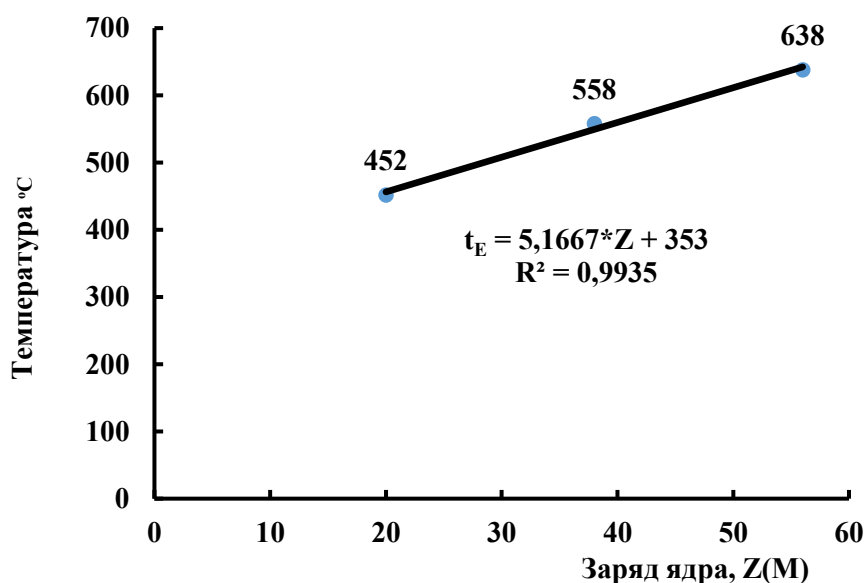
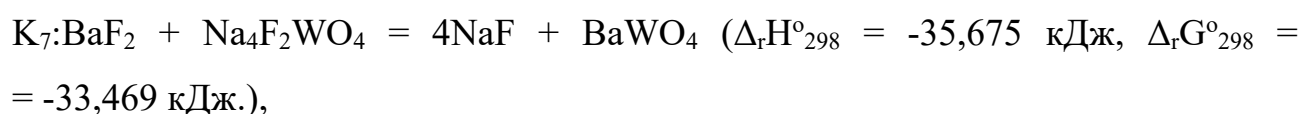
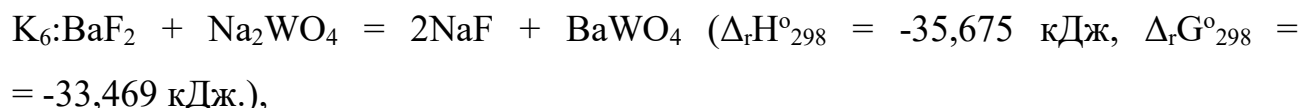
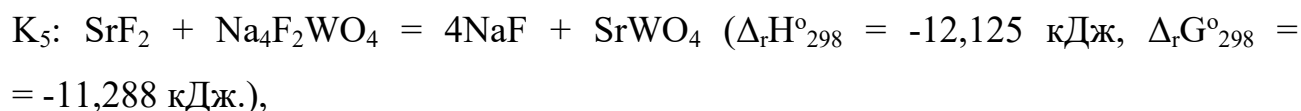
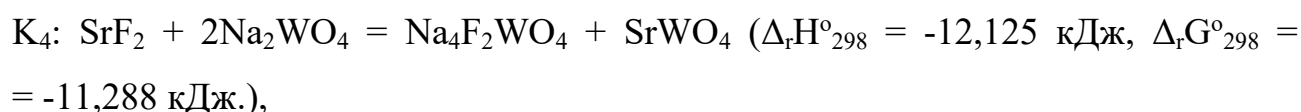
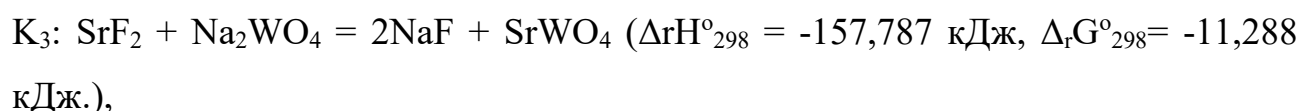
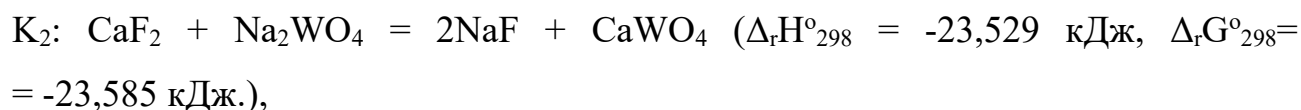
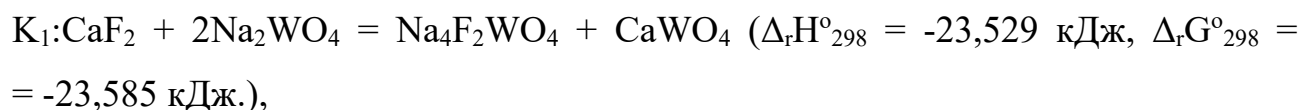
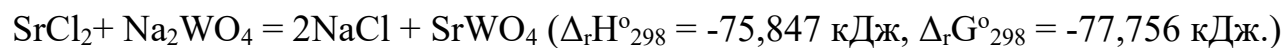
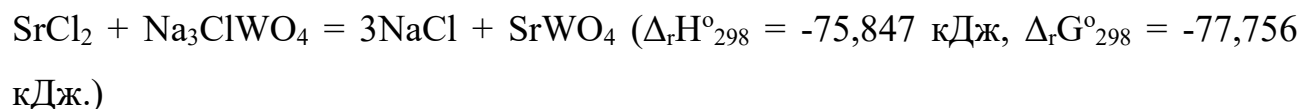
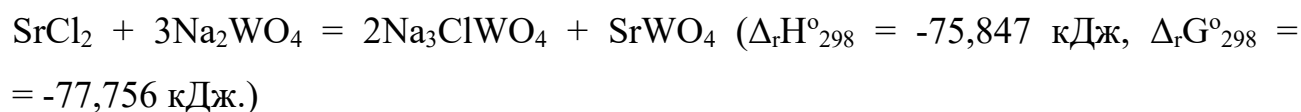
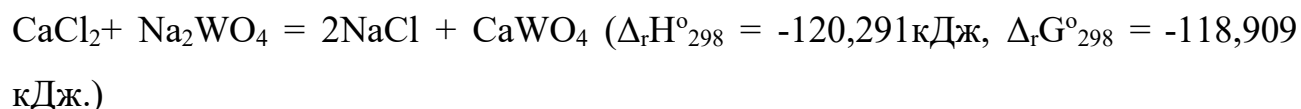
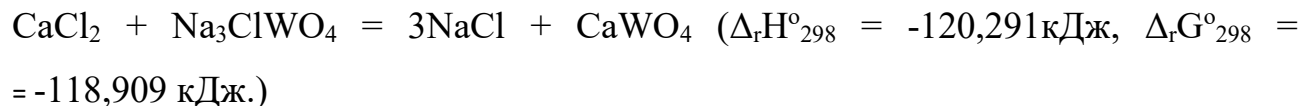


Рисунок 4.13 – Зависимости температуры плавления тройной эвтектики E_3 от порядкового номера в ряду систем $\text{Na}^+, \text{M}^{2+} || \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}$

В точках эквиваленности возможны следующие описания основных реакций обмена в рядах тройных взаимных систем:



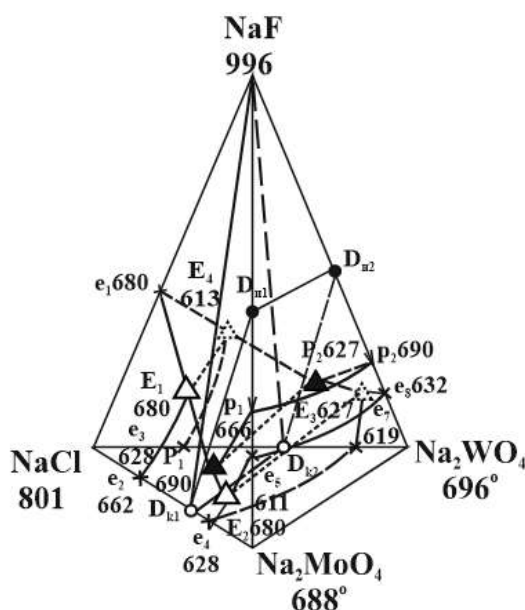


В системах $\text{Na}^+, \text{M}^{2+} \| (\text{F}^-)\text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}$ термодинамически возможны протекания реакций обмена при стандартных условиях в смесях, отвечающих точкам эквивалентности с отрицательными значениями энергии Гиббса.

4.4. Анализ четырёхкомпонентных систем

Система NaCl – NaCl – Na₂MoO₄ – Na₂WO₄. Эскиз объемов кристаллизации изображён на рис.4.14. Четырёхкомпонентная система не является эвтектической, так как присутствуют изоморфные соли Na₂ЭО₄ и изоморфные соединения Na₃ClЭО₄ и Na₄F₂ЭО₄.

Молибдат и вольфрамат натрия образуют непрерывный ряд твёрдых растворов состава Na₂Mo_xW_{1-x}O₄, и, соответственно, соединения Na₃ClЭО₄ и Na₄F₂ЭО₄, $\text{Na}^+, \text{M}^{2+} \| \text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}$ также образуются НРТР соответствующих составов Na₃ClMo_xW_{1-x}O₄ и Na₄F₂Mo_xW_{1-x}O₄. Соединения Na₃ClЭО₄ и Na₄F₂ЭО₄



В системе отсутствуют невариантные равновесия.

Анализ ряда систем $\text{MF}_2 - \text{MCl}_2 - \text{MMoO}_4 - \text{MWO}_4$. Эскиз объемов кристаллизации тетраэдра системы $\text{SrF}_2 - \text{SrCl}_2 - \text{SrMoO}_4 - \text{SrWO}_4$ приведен на рис.4.14, а фазовые равновесные состояния для элементов тетраэдра приведены в табл.4.7. Максимальный объем кристаллизации соответствует непрерывному ряду твердых растворов $\text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$, а минимальный - SrCl_2 .

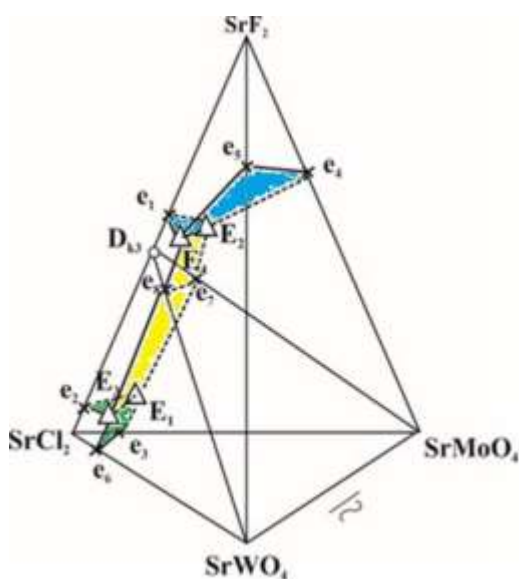


Рисунок 4.14 - Эскиз объёмов кристаллизации фаз в системе $\text{SrF}_2 - \text{SrCl}_2 - \text{SrMoO}_4 - \text{SrWO}_4$. [166]

Таблица 4.7 - Фазовые реакции в системе $\text{SrF}_2 - \text{SrCl}_2 - \text{SrMoO}_4 - \text{SrWO}_4$

Элементы диаграммы	Фазовая реакция
Объем (тривариантное равновесие)	
$\text{SrCl}_2\text{e}_2\text{E}_2\text{e}_3\text{e}_6\text{E}_3$	$\text{L} \rightleftharpoons \text{SrCl}_2$
$\text{e}_2\text{E}_3\text{E}_2\text{E}_1\text{E}_4\text{e}_1$	$\text{L} \rightleftharpoons \text{D}_k$
$\text{e}_1\text{E}_4\text{E}_1\text{e}_4\text{e}_5\text{SrF}_2$	$\text{L} \rightleftharpoons \text{SrF}_2$
$\text{e}_6\text{E}_3\text{E}_2\text{e}_3\text{E}_1\text{E}_4\text{e}_4\text{e}_5\text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$	$\text{L} \rightleftharpoons \text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$
Поверхности (дивариантное равновесия)	
$\text{e}_2\text{E}_3\text{E}_2$	$\text{L} \rightleftharpoons \text{D}_k + \text{SrCl}_2$
$\text{E}_2\text{E}_3\text{e}_3\text{e}_6$	$\text{L} \rightleftharpoons \text{SrCl}_2 + \text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$
$\text{E}_1\text{E}_4\text{E}_3\text{E}_2$	$\text{L} \rightleftharpoons \text{D}_k + \text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$
$\text{E}_1\text{E}_4\text{e}_5\text{e}_4$	$\text{L} \rightleftharpoons \text{SrF}_2 + \text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$
$\text{E}_1\text{E}_4\text{e}_1$	$\text{L} \rightleftharpoons \text{D}_k + \text{SrF}_2$
Линии (моновариантное равновесия)	
E_1E_4	$\text{L} \rightleftharpoons \text{SrF}_2 + \text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4 + \text{D}_k$
E_3E_2	$\text{L} \rightleftharpoons \text{SrCl}_2 + \text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4 + \text{D}_k$

Система $\text{CaF}_2 - \text{CaCl}_2 - \text{CaMoO}_4 - \text{CaWO}_4$. Эскиз объемов кристаллизации тетраэдра приведен на рис.4.15. Максимальный объем кристаллизации соответствует непрерывному ряду твердых растворов $\text{CaMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$, а минимальный – соединения $\text{CaF}_2 \cdot \text{CaCl}_2$. Соединение $\text{CaF}_2 \cdot \text{CaCl}_2$ имеет инкогруэнтный тип плавления и участвует в разбиении данного тетраэдра на два вторичных: $\text{CaF}_2 - \text{CaF}_2 \cdot \text{CaCl}_2 - \text{CaMoO}_4 - \text{CaWO}_4$ и $\text{CaCl}_2 - \text{CaF}_2 \cdot \text{CaCl}_2 - \text{CaMoO}_4 - \text{CaWO}_4$. В системе $\text{CaF}_2 - \text{CaCl}_2 - \text{CaMoO}_4 - \text{CaWO}_4$ полностью отсутствуют точки невариантных равновесий вследствие образования непрерывных твердых растворов между CaMoO_4 и CaWO_4 .

Система $\text{BaF}_2 - \text{BaCl}_2 - \text{BaMoO}_4 - \text{BaWO}_4$. Разбиение данной системы аналогично системе $\text{SrF}_2 - \text{SrCl}_2 - \text{SrMoO}_4 - \text{SrWO}_4$. Поэтому и в четырехкомпонентной системе $\text{BaF}_2 - \text{BaCl}_2 - \text{BaMoO}_4 - \text{BaWO}_4$ четверные точки невариантных равновесий отсутствуют, так как в двух тройных ограничивающих системах $\text{BaF}_2 - \text{BaMoO}_4 - \text{BaWO}_4$, $\text{BaCl}_2 - \text{BaMoO}_4 - \text{BaWO}_4$ только два поля кристаллизации вследствие образования устойчивых бинарных твердых растворов $\text{BaMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$, а в двух тройных системах $\text{BaF}_2 - \text{BaCl}_2 - \text{BaMoO}_4$ и $\text{BaF}_2 - \text{BaCl}_2 - \text{BaWO}_4$ образуются тройные невариантные точки.

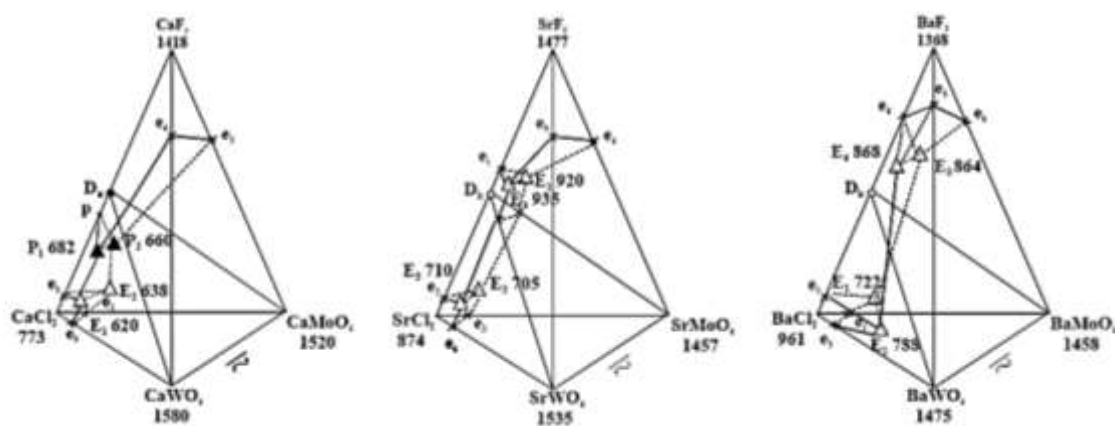


Рисунок 4.15 – Ряд систем $MF_2 - MCl_2 - MMoO_4 - MWO_4$

4.5 Анализ четырёхкомпонентных взаимных систем

Система $Na^+, Sr^{2+} || F^-, Cl^-, MoO_4^{2-}$ Для подтверждения разбиения был выбран объект- стабильный тетраэдр $NaCl - SrCl_2 - SrF_2 \cdot SrCl_2 - SrMoO_4$, развертка которого представлена в экспериментальной части (раздел 3.2.7). Фазовый комплекс остова составов тетраэдра $NaCl - SrCl_2 - SrF_2 \cdot SrCl_2 - SrMoO_4$ представлен на рис.4.16. С помощью исследования стабильного тетраэдра $NaCl - SrCl_2 - SrF_2 \cdot SrCl_2 - SrMoO_4$ было подтверждено разбиение четырёхкомпонентной взаимной системы $Na^+, Sr^{2+} || F^-, Cl^-, MoO_4^{2-}$ и определены координаты четверной эвтектики.

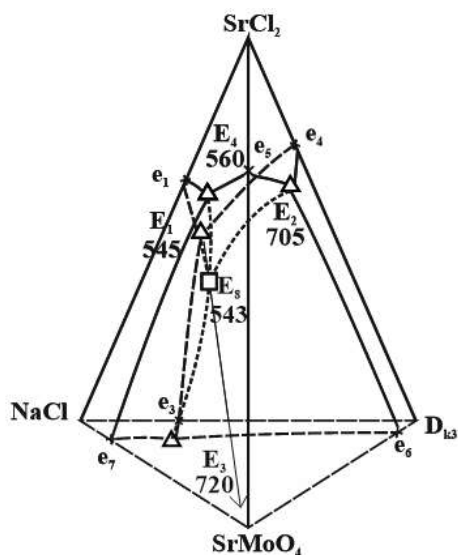


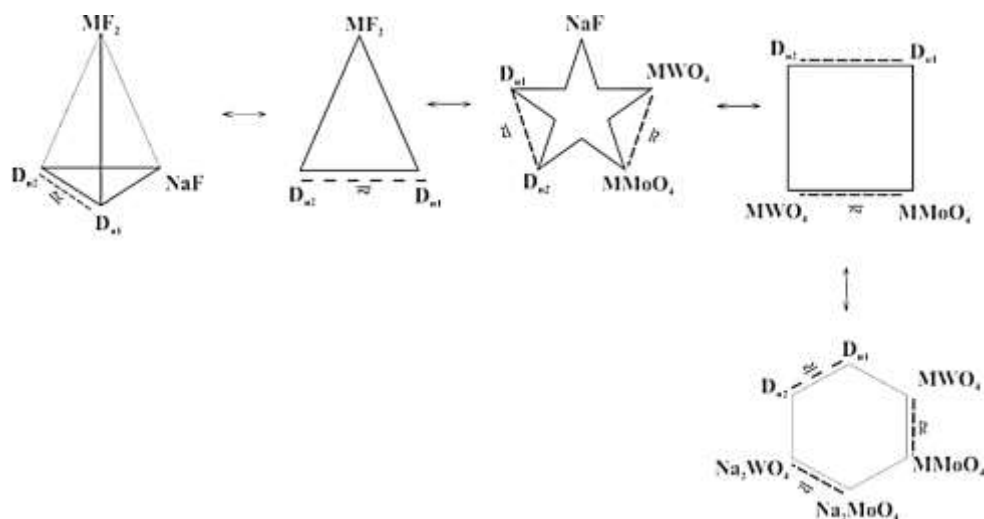
Рисунок 4.16 – Фазовый комплекс объемов кристаллизации четырёхкомпонентной системы $NaCl - SrCl_2 - SrF_2 \cdot SrCl_2 - SrMoO_4$

Фазовые реакции для различных элементов тетраэдра $\text{NaCl} - \text{SrCl}_2 - \text{SrF}_2 \cdot \text{SrCl}_2 - \text{SrMoO}_4$ приведены в таблице 4.8.

Таблица 4.8 - Фазовые реакции в системе

Элементы диаграммы	Фазовая реакция
Объем	
$\text{SrCl}_2\text{e}_4\text{E}_2\text{e}_5\text{E}_4\text{e}_1\text{E}_1\text{E}$	$\text{L} \rightleftharpoons \text{SrCl}_2$
$\text{E}_2\text{e}_4\text{E}_1\text{E}_2\text{e}_6\text{E}_3\text{e}_3\text{D}_{k3}$	$\text{L} \rightleftharpoons \text{D}_{k3}$
$\text{e}_1\text{EE}_4\text{e}_3\text{E}_1\text{E}_3\text{e}_7\text{NaCl}$	$\text{L} \rightleftharpoons \text{NaCl}$
$\text{e}_7\text{E}_4\text{EE}_2\text{e}_6$	$\text{L} \rightleftharpoons \text{SrMoO}_4$
Поверхности	
$\text{e}_4\text{E}_2\text{EE}_1$	$\text{L} \rightleftharpoons \text{D}_{k3} + \text{SrCl}_2$
$\text{e}_5\text{E}_2\text{E}_4\text{E}$	$\text{L} \rightleftharpoons \text{SrCl}_2 + \text{SrMoO}_4$
$\text{e}_1\text{E}_4\text{E}_1\text{E}$	$\text{L} \rightleftharpoons \text{SrCl}_2 + \text{NaCl}$
Линии	
E	$\text{L} \rightleftharpoons \text{SrCl}_2 + \text{NaCl} + \text{SrMoO}_4 + \text{D}_{k3}$

Системы $\text{Na}^+, \text{M}^{2+} || \text{F}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$. В разделе 3.2.6 экспериментально было подтверждено методами РФА и ДТА отсутствие четверных точек неинвариантных равновесий в системе $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$. Древо фаз данной системы аналогично системам $\text{Na}^+, \text{Ba}^{2+} || \text{F}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ и $\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+} || \text{F}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ (рис.4.17) [46].

Рисунок 4.17. – Древо фаз систем $\text{Na}^+, \text{M}^{2+} || \text{F}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$

Четырёхкомпонентная взаимная система $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ также не является эвтектической из – за образования НРТР $\text{Na}_4\text{F}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$, $\text{Na}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ и $\text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$. Эскиз фазового комплекса приведен на рис.4.18

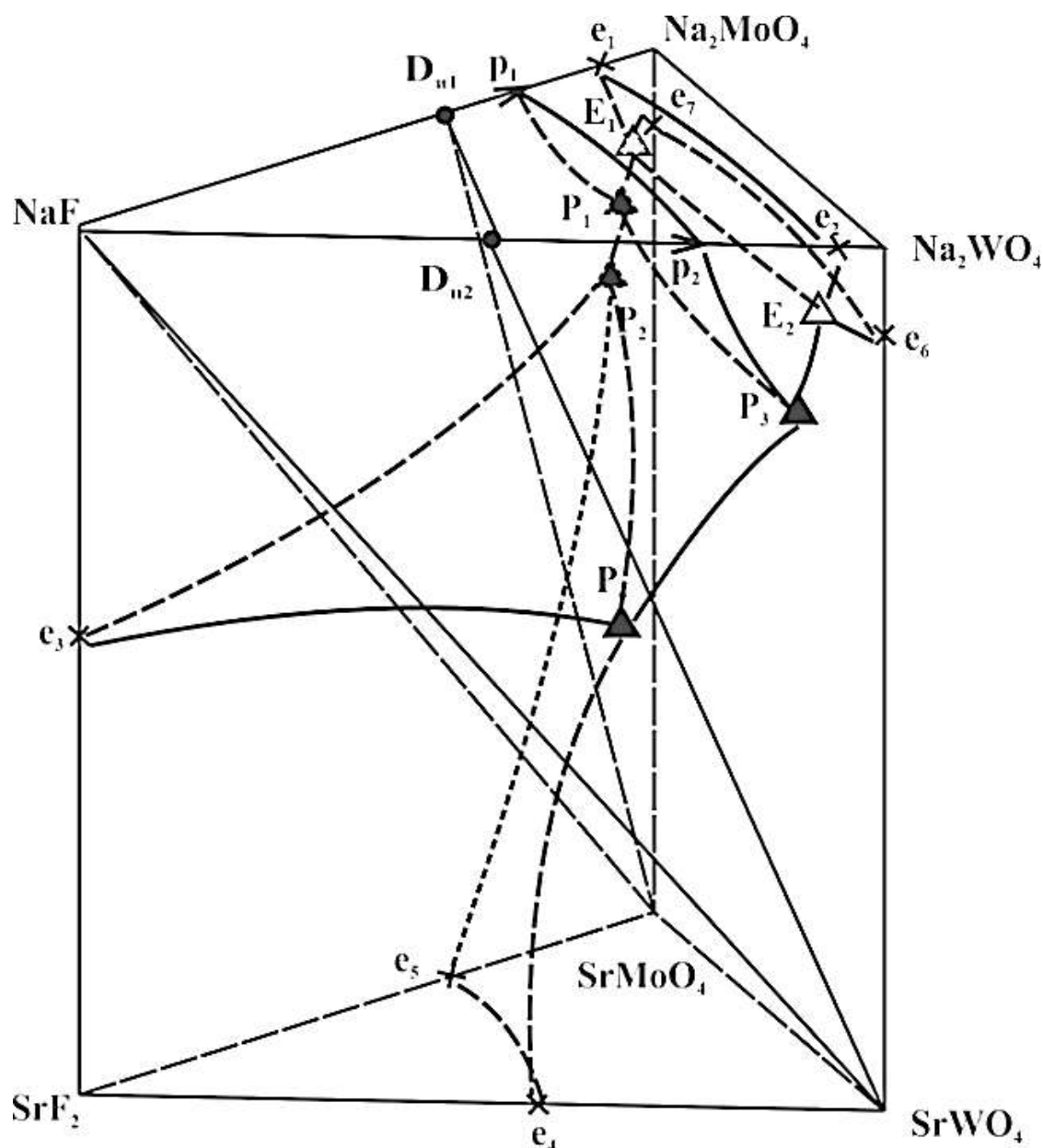


Рисунок 4.18 – Эскиз четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$

Минимальные объемы кристаллизации соответствуют непрерывным рядам твердых растворов из соединений инконгруэнтного типа плавления состава $\text{Na}_4\text{F}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$, а также из молибдата и вольфрамата натрия $\text{Na}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$, а максимальные объемы кристаллизаций соответствуют непрерывному ряду твердых растворов молибдата и вольфрамата стронция $\text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ и фторида стронция.

4.6. Анализ элементов пятикомпонентной взаимной системы



Гексатон $\text{NaF} - \text{NaCl} - D_{k2} - D_{k1} - \text{SrMoO}_4 - \text{SrWO}_4$. Для подтверждения разбиения была выбрана шестивершинная бипирамида, с учетом низкоплавкого сечения $D_{k2} - D_{k1} - \text{SrMoO}_4 - \text{SrWO}_4$, которая была экспериментально исследована методом РФА и ДТА, развёртка которой приведена в разделе 3.2.8. Стабильный фазовый комплекс, не является эвтектическим, так как образуются непрерывные ряды твердых растворов из соединений конгруэнтного типа плавлений $\text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ и $\text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$, ее проекция приведена рис.4.19.

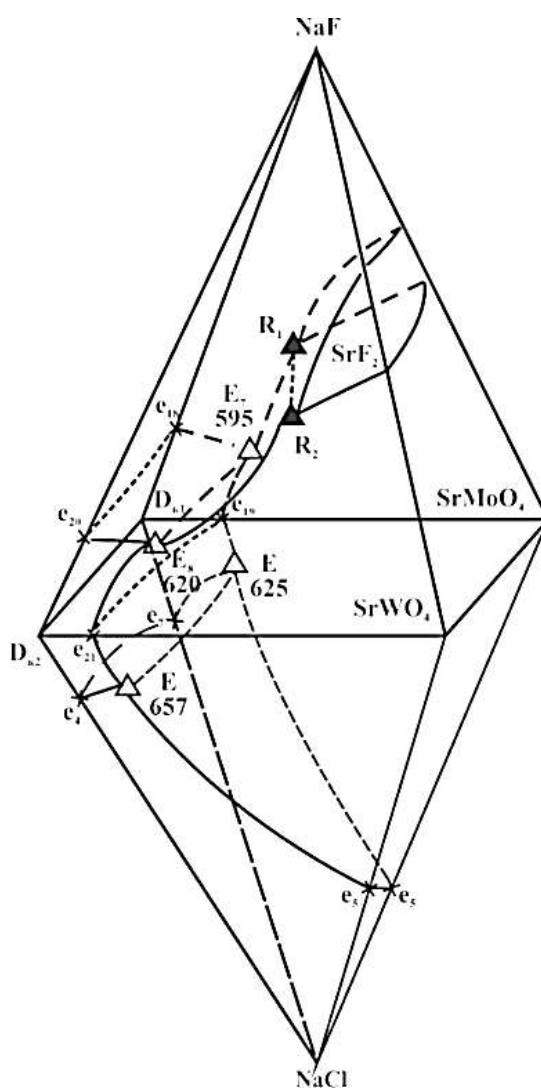


Рисунок. 4.19 –Эскиз стабильного гексатона
 $\text{NaF} - \text{NaCl} - D_{k2} - D_{k1} - \text{SrMoO}_4 - \text{SrWO}_4$

Обобщенные данные по координатам неинвариантных точек и изученным системам с НРТР пятикомпонентной взаимной системы сведены в таблицу 4.9.

Как видно из табл. 4.9 минимальную температуру плавления имеет смесь E_8 543 °С.

Таблица 4.9 - Данные по изученным системам [166 – 175]

Система	Состав неинвариантной точки в экв. %					T °C
$SrF_2-SrCl_2-SrMoO_4$	E_1	7,5	87,5	5,0		705
	E_2^*	(42,7)	(29,7)	(27,6)		(920)
	$e_1(D_{k3}-SrMoO_4)$	89		11,0		938
	$e_2(SrF_2 - SrMoO_4)^*$	59,7		40,3		1039
$SrF_2-SrCl_2-SrWO_4$	E_3	10	87,0	3,0		710
	E_4	55,5	38,5	6,0		935
	$e_3(D_{k3}-SrWO_4)$	91,5		8,5		945
	$e_4(SrF_2 - SrWO_4)^*$	66,5		33,5		1033
$Na^+, Sr^{2+} F^-, MoO_4^{2-}$	E_5	12,5	82,5	-	5,0	605
	P_1	14,5	80,0	-	5,5	640
	P_2	16,5	78,0	5,5	-	650
$Na^+, Sr^{2+} F^-, WO_4^{2-}$	E_6	10,0	87,0		3,0	625
	P_3	20,5	73,5	6	-	673
	P_4	22,5	55	22,5	-	708
$SrF_2 - SrCl_2 - SrMoO_4 - SrWO_4$	HPTP		Неинвариантные точки отсутствуют			
$Na^+, Sr^{2+} F^-, Cl^-, MoO_4^{2-}$	$E_7(NaCl-D_{k3}-SrMoO_4)$	64,5	28,0	7,5		720
	$E_8(NaCl-D_{k3}-SrCl_2-SrMoO_4)$	24,25	38,8	39,95	3	543
	$E_9(NaCl - SrF_2 - SrMoO_4)$	73,0	19,0	9,0		747
$Na^+, Sr^{2+} F^-, Cl^-, WO_4^{2-}$	$E_{10}(NaCl-D_{k3}-SrWO_4)$	65,0	29,0	6,0		739
$Na^+, Sr^{2+} F^-, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}$	HPTP		Неинвариантные точки отсутствуют			
$NaF - NaCl - Na_2MoO_4 - Na_2WO_4$	$D_{n1} - D_{k1}$	e_5	70,0	30,0		622
		p_1	50,0	50,0		655
	$D_{n2} - D_{k2}$	e_6	67,5	32,5		624
		p_2	55,0	45,0		670
	$NaF - D_{k2}$	e_7	17,5	82,5		598
$Na^+, Sr^{2+} F^-, Cl^-, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}$	$NaF-D_{k1}-SrMoO_4$	E_7	18,5	5	76,5	595
	$NaF-D_{k2}-SrWO_4$	E_8	22,0	75	3,0	621
	$D_{n1} - D_{n1} - Na_2MoO_4 - Na_2WO_4 - SrMoO_4 - SrWO_4$	HPTP	Неинвариантные точки отсутствуют			
	$D_{k3} - SrF_2 - SrMoO_4 - SrWO_4$	HPTP	Неинвариантные точки отсутствуют			

* - Расчётные данные

Низкоплавкие эвтектические расплавленные смеси могут быть использованы для возможного получения молибдена, вольфрама молибденвольфрамовых сплавов, аналогично кальциевым системам [98,169]. Для выращивания монокристаллов приведем теоретический расчет для неинвариантных разрезов $E_2 605 \rightarrow \text{SrMoO}_4$ от 900°C до 605°C и $E_5 625 \rightarrow \text{SrWO}_4$ от 900°C до 625°C (рис.4.20). Возьмем исходные смеси расплава массой $m_r = 1$ кг и для расчета воспользуемся правилом рычага. Масса монокристалла

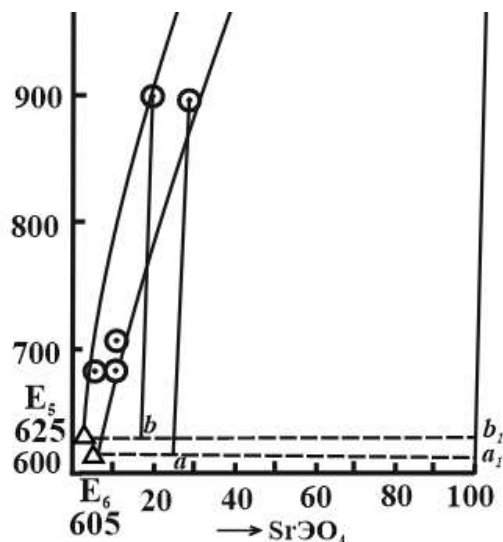


Рисунок. 4.20 – Неинвариантные разрезы $E_2 605 \rightarrow \text{SrMoO}_4$ (1), $E_5 625 \rightarrow \text{SrWO}_4$ (2) систем $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{EO}_4^{2-}$

SrMoO_4 и SrWO_4 определим следующими соотношениями по правилу рычага[4]:

$$m(\text{SrMoO}_4) = \frac{E_5 a}{a a_1} \cdot m_r = \frac{(30,32 - 6,42)}{(100 - 6,42)} \cdot 1 = \frac{23,9}{93,58} = 0,255 \text{ кг} = 255 \text{ г.}$$

$$m(\text{SrWO}_4) = \frac{E_6 b}{b b_1} \cdot m_r = \frac{(23,43 - 3,67)}{(100 - 3,67)} \cdot 1 = \frac{19,76}{96,33} = 0,205 \text{ кг} = 205 \text{ г.}$$

Составы эвтектик и составы 1,2 пересчитаны в массовые проценты.

Аналогичным образом можно рассчитать массы монокристаллов в других системах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведено моделирование и экспериментальное подтверждение фазовых комплексов трёхкомпонентной $\text{SrF}_2 - \text{SrCl}_2 - \text{SrMoO}_4$, 10 квазитройных систем и уточнены координаты тройной эвтектики в системе $\text{SrF}_2 - \text{SrCl}_2 - \text{SrWO}_4$. Все системы (кроме $\text{NaF} - D_{k1} - D_{k2}$ и $\text{NaF} - \text{SrMoO}_4 - \text{SrWO}_4$) являются эвтектическими. Проведен анализ ликвидусов рядов систем $\text{MF}_2 - \text{MCl}_2 - \text{MEO}_4$ ($M - \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}; \text{Э} - \text{Mo}, \text{W}$).

2. Впервые проведено моделирование и экспериментальное подтверждение фазового комплекса и химического взаимодействия в системе $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{MoO}_4^{2-}$. Уточнён фазовый комплекс системы $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$. Данные ДТА и ТГА подтверждены методом РФА. Минимальную температуру плавления имеет эвтектика 605°C в системе $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{MoO}_4^{2-}$. Проведен анализ ликвидусов рядов систем $\text{Na}^+, \text{M}^{2+} || \text{F}^-, \text{ЭO}_4^{2-}$ ($\Gamma - \text{F}, \text{Cl}$). Подтверждено отсутствие точек невариантных равновесий в сечениях $D_{k1} - D_{k2} - D_{и1} - D_{и2}$ (система $\text{NaF} - \text{NaCl} - \text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{Na}_2\text{WO}_4$) и $D_{k1} - D_{k2} - \text{SrMoO}_4 - \text{SrWO}_4$ (система $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$).

3. Экспериментально подтверждено отсутствие четверных точек невариантных равновесий в системах $\text{NaF} - \text{NaCl} - \text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{Na}_2\text{WO}_4$ и $\text{SrF}_2 - \text{SrCl}_2 - \text{SrMoO}_4 - \text{SrWO}_4$, в которых, кроме галогенидных компонентов, кристаллизуются непрерывные ряды твёрдых растворов $\text{Na}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$, $\text{Na}_4\text{F}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$, $\text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ и $\text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ соответственно.

4. Установлен фазовый комплекс четырёхкомпонентных взаимных систем $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{ЭO}_4^{2-}$, $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ и выявлено химическое взаимодействие методами ДТА, ТГА и РФА. В системах $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{ЭO}_4^{2-}$ выявлены точки невариантных равновесий, а в системе $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ они отсутствуют. Минимальная температура плавления эвтектики (543°C) в симплексе $\text{NaCl} - D_{k3} - \text{SrF}_2 - \text{SrMoO}_4$.

5. Установлен фазовый комплекс пятикомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$, дерево фаз которой включает 6 стабильных и 5

секущих элементов. Проведено термодинамическое моделирование и экспериментальное подтверждение химического взаимодействия в пятикомпонентной взаимной системе $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$. Методами ДТА ТГА и РФА подтверждено отсутствие пятерных точек невариантных равновесий.

6. Полученные данные по фазовым равновесиям могут быть использованы в качестве основы для электрохимического получения молибдена и вольфрама из низкоплавких смесей, а также как среды для выращивания монокристаллов SrEO_4 и НРТП $\text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Курнаков, Н. С. Избранные труды. В 3 т. Т. 1 / Н. С. Курнаков. — М. : Изд-во АН СССР, 1960. — 595 с.
2. Курнаков, Н. С. Избранные труды. В 3 т. Т. 2 / Н. С. Курнаков. — М. : Изд-во АН СССР, 1961. — 611 с.
3. Курнаков, Н. С. Избранные труды. В 3 т. Т. 3 / Н. С. Курнаков. — М. : Изд-во АН СССР, 1963. — 567 с.
4. Аносов, В. Я. Основные начала физико-химического анализа / В. Я. Аносов, С. А. Погодин. — М. : Изд-во АН СССР, 1947. — 876 с.
5. Аносов, В. Я. Основы физико-химического анализа / В. Я. Аносов, М. И. Озерова, Ю. Я. Фиалков. — М. : Наука, 1976. — 504 с.
6. Бергман, А. Г. Физико-химические основы изучения и использования соляных месторождений хлорид-сульфатного типа / А. Г. Бергман, Н. П. Лужная. — М. : Изд-во АН СССР, 1951. — 232 с.
7. Бергман, А. Г. Термодинамические взаимоотношения в тройных взаимных системах с комплексобразованием / А. Г. Бергман, Г. А. Бухалова // Изв. сектора физ.-хим. анализа. — 1952. — Т. 21. — С. 228–249.
8. Лепешков, И. Н. Минеральные дары моря / И. Н. Лепешков, Б. Я. Розен. — М. : Наука, 1972. — 121 с.
9. Перспективы использования солевых богатств Кара-Богаз-Гола / И. Н. Лепешков, Д. В. Буйневич, Н. А. Буйневич, Г. С. Седельников. — М. : Наука, 1981. — 274 с.
10. Данилов, В. П. Влияние сульфатов и гидрокосульфатов металлов на гидратацию портландцемента / В. П. Данилов, Б. Э. Юдович, И. Н. Лепешков // Физ.-хим. основы жаростойких цементов и бетонов : сб. науч. тр. — М. : Наука, 1986. — С. 42–51.
11. Радищев, В. П. Многокомпонентные системы / В. П. Радищев. — М. : ИОНХ АН СССР, 1963. — 502 с.

12. Посыпайко, В. И. Методы исследования многокомпонентных солевых систем / В. И. Посыпайко. — М. : Наука, 1978. — 255 с.
13. Посыпайко, В. И. Прогнозирование химического взаимодействия в системах из многих компонентов / В. И. Посыпайко, С. А. Тарасевич, Е. А. Алексеева. — М. : Наука, 1984. — 215 с.
14. Перельман, Ф. М. Методы изображения многокомпонентных систем: системы пятикомпонентные / Ф. М. Перельман. — М. : Изд-во АН СССР, 1959. — 135 с.
15. Первикова, В. Н. Аксонометрические изображения и применение их для исследования многокомпонентных систем: автореф. дис. ... канд. техн. наук. 05.00.00 / Первикова Валентина Николаевна. — М., 1955. — 14 с.
16. Краева, А. Г. Вопросы комбинаторной геометрии выпуклых полиэдров в приложении к физ.-хим. анализу многокомпонентных систем: дис. ... канд. техн. наук. 05.00.00 / Краева Ариадна Георгиевна. — М., 1968. — 134 с.
17. Луцык, В. И. Визуализация пятикомпонентных систем в проекциях пентатопы / В. И. Луцык, В. П. Воробьева, А. Э. Зеленая. — Текст : электронный // International Conference Graphicon Proceedings. — М., 1998. — С. 256–257.
18. Трунин, А. С. Комплексная методология исследования многокомпонентных систем / А. С. Трунин. — Самара : СамГТУ, 1997. — 308 с.
19. Сторонкин, А. В. Термодинамика гетерогенных систем : в 3 ч. Ч. 1 и 2 / А. В. Сторонкин. — Л.: Изд-во ЛГУ, 1967. — 447 с.
20. Сторонкин, А. В. Термодинамика гетерогенных систем : в 3 ч. Ч. 3 / А. В. Сторонкин. — Л. : Изд-во ЛГУ, 1969. — 190 с.
21. Тойкка, А. М. Термодинамические неравенства для сложных равновесных систем / А. М. Тойкка // Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений : сб. науч. тр. Вып. 9. — СПб. : Изд-во СПбГУ, 1992. — С. 51–64.
22. Тойкка, А. М. Термодинамический анализ равновесных свойств гетерогенных систем на основе теории устойчивости: автореф. дис. ... д-ра хим. наук. 02.00.04 / Тойкка Александр Матвеевич. — СПб., 1995. — 34 с.

23. Зломанов, В. П. P – T -х диаграммы двухкомпонентных систем / В. П. Зломанов. — М. : МГУ, 1980. — 132 с.
24. Бережной, А. С. Многокомпонентные системы окислов / А. С. Бережной. — Киев : Наукова думка, 1970. — 544 с.
25. Бережной, А. С. Многокомпонентные щелочные оксидные системы / А. С. Бережной. — Киев : Наукова думка, 1988. — 193 с.
26. Фотиев, А. А. Оксидные ванадиевые бронзы / А. А. Фотиев, В. Л. Волков, В. К. Капусткин. — М. : Наука, 1978. — 176 с.
27. Фотиев, А. А. Химия и технология высокотемпературных сверхпроводников / А. А. Фотиев, Б. В. Слободин, Б. А. Фотиев. — Екатеринбург : УрО РАН, 1994. — 491 с.
28. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов : справочник / Ин-т химии силикатов. — СПб. : Наука, 1997. — 336 с.
29. Мохосоев, М. В. Сложные оксиды молибдена и вольфрама с элементами I–IV групп / М. В. Мохосоев, Ж. Г. Базарова. — М. : Наука, 1990. — 256 с.
30. Мохосоев, М. В. Диаграммы состояния молибдатных и вольфраматных систем / М. В. Мохосоев, Ф. П. Алексеев, В. И. Луцык. — Новосибирск : Наука, 1978. — 320 с.
31. Диаграммы состояния двойных металлических систем : справочник : в 3 т. Т. 1 / под ред. Н. П. Лякишева. — М. : Машиностроение, 1996. — 992 с.
32. Диаграммы состояния двойных металлических систем : справочник : в 3 т. Т. 2 / под ред. Н. П. Лякишева. — М. : Машиностроение, 1996. — 1024 с.
33. Диаграммы состояния двойных металлических систем : справочник : в 3 т. Т. 3 / под ред. Н. П. Лякишева. — М. : Машиностроение, 2001. — 872 с.
34. Савицкий, Е. М. Сверхпроводящие материалы / Е. М. Савицкий, Ю. В. Ефимов, Н. Д. Козлов (и др.). — М. : Metallurgy, 1976. — 296 с.
35. Журавлев, Е. Ф. Двухфазное жидкое состояние в трехкомпонентных системах : автореф. дис. ... д-ра хим. наук / Журавлев Е. Ф. — Пермь, 1963. — 45 с.

36. Мерцлин, Р. В. Гетерогенные равновесия. Ч. 1 / Р. В. Мерцлин, Н. И. Никурашина. — Саратов : Изд-во Саратов. ун-та, 1971. — 194 с.
37. Ильин, К. К. Топология фазовых диаграмм тройных систем соль – два растворителя с всаливанием-высаливанием : монография / К. К. Ильин, Д. Г. Черкасов. — Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2020. — 209 с.
38. Кудряшова, О. С. Круговые изогидрические процессы получения водорастворимых солей калия учеб. пособие / О.С. Кудряшова — Пермь: Перм.ун-т, 2006. — 76 с.
39. Кудряшова, О. С. Изогидрические процессы в водно-солевых системах: автореф. дис. ... д-ра хим. наук. 02.00.01 / Кудряшова Ольга Станиславовна. — Пермь, 1998. — 40 с.
40. Мазунин, С. А. Физико-химический анализ в химии и химической технологии: учеб. пособие / С. А. Мазунин. — Пермь: Перм. гос. нац. исслед. ун-т, 2014. — 492 с.
41. Андреев, О. В. Химия простых и сложных сульфидов в системах с участием s-, d-, f-элементов: дис. ... д-ра хим. наук. 02.00.04 / Андреев Олег Валерьевич. — Тюмень, 1999. — 430 с.
42. Андреев, О. В. Фазообразование в системах сульфидов в мезо- и наносостояниях : монография / О. В. Андреев (и др.). — Тюмень : Изд-во ТюмГУ, 2008. — 139 с.
43. Гасаналиев, А. М. Дифференциация системы $\text{Na,K||F,Cl,MoO}_4,\text{WO}_4$ / А. М. Гасаналиев, А. И. Сечной, А. С. Трунин // Журн. прикл. химии. — 1987. — Т. 60. №11 — С. 2454 - 2457.
44. Гаркушин, И. К. Исследование пятикомпонентной взаимной системы из хлоридов, молибдатов и вольфраматов натрия, калия и кальция: дис. ... канд. хим. наук. 02.00.01 / Гаркушин И. К. — Куйбышев, 1979. — 237 с.
45. Трунин, А. С. Система $\text{Na,K,Ca||Cl,MoO}_4,\text{WO}_4$ / А. С. Трунин, И. К. Гаркушин // Журн. неорг. химии. — 1979. — Т. 24, № 8. — С. 2218–2223.

46. Штер, Г. Е. Исследование химического взаимодействия в пятикомпонентной взаимной системе: дис. ... канд. хим. наук. 02.00.01/ Штер Геннадий Ефимович. — Куйбышев, 1976. — 192 с.
47. Посыпайко, В. И. Конверсионный метод исследования многокомпонентных взаимных солевых систем / В. И. Посыпайко, Н. А. Васина, Е. С. Грызлова // Докл. АН СССР. — 1975. — Т. 223, № 5. — С. 1191–1194.
48. Посыпайко, В. И. Практическое применение конверсионного метода / В. И. Посыпайко, Г. Е. Штер, Н. А. Васина // Докл. АН СССР. — 1976. — Т. 228, № 3. — С. 613–616.
49. Посыпайко, В. И. Химическое взаимодействие в пятикомпонентной взаимной системе Na, K, Ba || F, MoO₄, WO₄ / В. И. Посыпайко, Г. Е. Штер, Н. А. Васина // Журн. неорг. химии. — 1978. — Т. 23, № 4. — С. 1085–1091.
50. Космынин, А. С. Проекционно-термографический метод исследования гетерогенных равновесий: дис. ... канд. хим. наук. 02.00.01/ Космынин Александр Сергеевич. — Куйбышев, 1977. — 207 с.
51. Мифтахов, Т. Т. Исследование взаимодействия в пятикомпонентной взаимной системе Na, K, Ca || F, MoO₄, WO₄ : дис. ... канд. хим. наук. 02.00.01 / Мифтахов Тимерхан Тимергалиевич. — Куйбышев, 1979. — 234 с.
52. Петров, А. С. Химическое взаимодействие и топология пятикомпонентной взаимной системы Li, Na, K || F, Cl, VO₃: дис. ... канд. хим. наук. 02.00.01 / Петров Алексей Stanisлавович. — М. : ИОНХ, 1993. — 134 с.
53. Петров, А. С. Стабильный комплекс пятикомпонентной взаимной системы Li, Na, K || F, Cl, VO₃/ А. С. Петров, А. С. Трунин, И.К. Гаркушин и др. // Журн. неорг. химии. — 1991. — Т. 36, вып. 7. — С. 1854–1859.
54. Гаркушин, И. К. Фазовые равновесия в системах с участием метаванадатов щелочных металлов / Гаркушин И.К., Губанова Т.В., Петров А.С., Анипченко Б.В. — М. : Машиностроение, 2005. — 118 с.

55. Васильченко, Л. М. Исследование взаимодействия в ограничивающих элементах пятерной взаимной системы $\text{Na,K,Ca||F,Cl,WO}_4$ / Л. М. Васильченко // Тез. докл. Всесоюз. симпоз. по химии неорг. фторидов. — М. : Наука, 1978. — С. 68–69.
56. Васильченко, Л. М. Реакции обмена в пятерной взаимной системе $\text{Na,K,Ca||F,Cl,WO}_4$ / Л. М. Васильченко (и др.) // Журн. неорг. химии. — 1983. — Т. 28, №10. — С. 2711–2713.
57. Васильченко, Л. М. Рациональные подходы к исследованию многокомпонентных солевых систем : дис. ... д-ра хим. наук. 02.00.04/ Васильченко Лидия Михайловна. — Екатеринбург, 2000. — 46 с.
58. Сорокина, Е. И. Химическое взаимодействие и фазовые равновесия в пятикомпонентной взаимной системе $\text{Li,K||F,Cl,VO}_3,\text{MoO}_4$: спец. 02.00.04 : дис. ... канд. хим. наук / Сорокина Е. И. — Самара: СамГТУ, 2012. — 228 с.
59. Гаркушин, И. К. Фазовые равновесия и химическое взаимодействие в многокомпонентных системах из солей лития и калия / И.К. Гаркушин, Е.И. Сорокина, Т.В. Губанова, В.Г. Бамбуров. - Екатеринбург: УрО РАН ; Самара : СамГТУ, 2012. — 163 с.
60. Радиховская, М. А. Фазовые равновесия и химическое взаимодействие в пятикомпонентной взаимной системе $\text{Li,K||F,Br,MoO}_4,\text{WO}_4$: дис. ... канд. хим. наук. 02.00.04 / Радиховская Мария Александровна. — Самара: СамГТУ, 2013. — 189 с.
61. Гаркушин, И. К. Фазовые равновесия и химическое взаимодействие в системах из лития и калия / И. К. Гаркушин, М.А. Радиховская, Е. Г. Данилушкина. — Екатеринбург : РИО УрО РАН, 2013. — 162 с.
62. Дорошева, Е. В. Физико-химическое взаимодействие в пятикомпонентной взаимной системе $\text{Li,K||F,Cl,Br,VO}_3$: дис... канд. хим. наук. 02.00.04/ Дорошева Екатерина Вячеславовна. — Самара: СамГТУ, 2013. — 143 с.
63. Демина, М. А. Физико-химическое взаимодействие в пятикомпонентной взаимной системе $\text{Li,K||F,Cl,Br,MoO}_4$: дис. ... канд. хим. наук. 02.00.04 / Демина Мария Александровна. — Самара: СамГТУ, 2014. — 163 с.

64. Гаркушин, И. К. Физико-химическое взаимодействие в многокомпонентных системах из галогенидов, хроматов, молибдатов и вольфраматов лития и калия / И. К. Гаркушин, М. А. Демина и Е. М. Дворянова. — Самара : СамГТУ, 2014. — 135 с.
65. Самсонова, И. Н. Химическое взаимодействие и фазовые равновесия в пятикомпонентной взаимной системе $\text{Li,Na,K||F,Br,VO}_3$:: дис. ... канд. хим. наук. 02.00.04 / Самсонова Ирина Николаевна. — Самара, 2016. — 184 с.
66. Козырева, М. С. Физико-химический анализ системы Li,Na,K,Cs||F,Cl : дис... канд. хим. наук. 02.00.04 / Козырева Мария Сергеевна. — Самара: СамГТУ, 2018. — 185 с.
67. Гаркушин, И. К. Фазовые равновесия и химическое взаимодействие в пятикомпонентной взаимной системе из фторидов и хлоридов лития, натрия, калия и цезия / Козырева М.С., Сухаренко М.А.. — Самара : СамГТУ, 2019. — 156 с.
68. Салманова, С. Д. Физико-химическое взаимодействие в пятерной взаимной системе $\text{Li,Na,Ca,Sr||F,WO}_4$ / С. Д. Салманова, А.М. Гасаналиев, Б.Ю. Гаматаева // Системные технологии. — 2016. — № 19–20. — С. 72–77.
69. Искендеров, Э. Г. Фазовые равновесия и химические превращения на основе фторидов, хлоридов, бромидов, молибдатов натрия и калия:: дис. ... канд. хим. наук. 02.00.04 / Искендеров Эльдар Гаджимурадович. — Махачкала, 2009. — 117 с.
70. Дибиров, Я. А. Ограничивающие элементы системы $\text{Li,Ca||F,Cl,SO}_4,\text{MoO}_4$ / Я. А. Дибиров, Н.Н. Вердиев, П.А. Арбуханова [и др] // Журн. прикл. химии. — М., 2001. — 11 с. — Деп. в ВИНТИ 06.03.01, № 592-В.
71. Гасаналиев, А. М. Ограничивающие элементы системы $\text{Na,K,Ca,Ba||F,MoO}_4$ / А. М. Гасаналиев, Б.Ю. Гаматаева // Журн. прикл. химии. — М., 1987. — 12 с. — Деп. в ВИНТИ 25.04.86, № 3094-86.

72. Гасаналиев, А. М. Дифференциация системы $\text{Na,K,Ca,Ba}\|\text{F,MoO}_4$ / А. М. Гасаналиев, Б.Ю. Гаматаева и др.// Журн. физ. химии. — 1989. — Т. 63, № 3. — С. 742–746.
73. Вердиев, Н. Н. Экспериментальное изучение пентатопа $(\text{NaF})_2 - \text{CaF}_2 - \text{BaF}_2 - \text{K}_2\text{Ba}(\text{MoO}_4)_2 - \text{BaMoO}_4$ / Н. Н. Вердиев, У.Г. Магомедбеков, Вердиева З.Н. и др.// Журн. неорг. химии. — 1988. — Т. 33, №4. — С. 1019–1023.
74. Зейналов, Н. Ш. Древо фаз пятикомпонентной взаимной системы $\text{Na,K}\|\text{F,Cl,Br,WO}_4$ / Н. Ш. Зейналов и др. // Современные проблемы химии и материаловедения : тез. докл. Рос. науч. конф. — Махачкала, 2008. — С. 54,55.
75. Лобко, С. С. Фторсодержащие зубные пасты и здоровье полости рта / С. С. Лобко, О. А. Шульга // Мед. новости. — 2015. — № 3. — С. 29–31.
76. Химическая энциклопедия : в 5 т. Т. 3 / гл. ред. И. Л. Кнунянц. — М. : БРЭ, 1992. — 639 с.
77. Pan, C. Sodium fluoride for protection of wood / C. Pan, C. Wang // Journal of Economic Entomology. — 2015. — Vol. 108, is. 4. — P. 2121–2124.
78. Reeves, T. G. Water fluoridation: a manual for engineers and technicians / T. G. Reeves. — Atlanta : CDC, 1986. — 138 p.
79. Шаталов, В. В. Газофторидная технология переработки отработавшего оксидного топлива / В. В. Шаталов, М.Б. Серегин, В.Ф. Харин [и др] // Атомная энергия. — 2001. — № 3. — С. 212–248.
80. Фиргер, И. В. Термическая обработка сплавов / И. В. Фиргер. — Л. : Машиностроение, 1982. — 304 с.
81. Позин, М. Е. Технология минеральных солей. Ч. 1 / М. Е. Позин. — Л. : Химия, 1974. — 792 с.
82. Brown, T. J., Salt production / T. J. Brown, L.E. Hetherington [et all] // Production of minerals in the world. 2003–2007. — Nottingham: ISBN: 978-0-85272-638-9., 2009. — P. 84 - 109.
83. Оксидные бронзы/ Под ред акад В.И.Спицына : сб. ст. — М. : Наука, 1982. — 192 с.

84. Химия соединений Мо (VI) и W (VI) /Под ред. д.х.н. М.В. Мохосоева— М. : Наука, 1979. — 159 с.
85. Патент № 2697401 С1 Российская Федерация, МПК А61К8/19 (2006.01), А61К8/22 (2006.01), А61К8/46 (2006.01), А61Q11/02 (2006.01). Способ отбеливания эмали зубов / А. И. Астанин: № 2018126683: заявл. 23.07.18 ; опубл. 14.08.19, Бюл. № 23. — 7 с./ Патентообладатель(и):Общество с ограниченной ответственностью "Вайт-Смайл" (ООО "Вайт-Смайл").
86. Рожнова, Ю. А. Получение и характеристика порошков фторида стронция активированного фторидом неодима / Ю. А. Рожнова, С.В. Кузнецов, П.П. Федоров [и др] // Науч.-техн. вестн. информ. технологий, механики и оптики. — 2015. — № 4. — 578 – 586 с.
87. Payne, S.A.. Spectroscopy and gain measurements of Nd^{3+} in SrF_2 and other fluorite- structure hosts / S.A. Payne, L.K. Smith, N.D. Nielsen, W.F. Krupke // J. of Optical Society of America B. 1991. V. 8. N 4. P. 726–740.
88. Kaminskii, A. A. Laser Crystals: Their Physics and Properties / A. A. Kaminskii. — Berlin : Springer-Verlag, 1981. — 470 p.
89. Карисс, Ю. Е. Поглощение, люминесценция и лазерная генерация неодима в кристалле SrF_2 / Ю. Е. Карисс, П. П. Феофилов // Оптика и спектроскопия. — 1963. — Т. 14. — С. 89–90.
90. Каминский, А. А. Стимулированное излучение твёрдых растворов типа $\text{M}_{(1-x)}\text{Nd}_{(x)}\text{F}_{(2+x)}$ со структурой флюорита/ А. А. Каминский, В. А. Ломонова // Неорг. материалы. — 1984. — Т. 20, № 12. — С. 1799–1801.
91. Payne, S. A. Spectroscopy and gain measurements of Nd^{3+} in SrF_2 and other fluorite-structure hosts/ S. A. Payne, J. A.Caird, L. L Chase [et all] // J. of Optical Society of America B. — 1991. — Vol. 8, № 4. — P. 726 — 740.
92. Investigation of Nd^{3+} ions spectroscopic properties in SrF_2 / О. К. Alimov (et al.) // Optical Materials. — 2012. — Vol. 34, № 5. — P. 799.
93. Химическая энциклопедия : в 5 т. Т. 4 / под ред. Н. С. Зефирова. — М. : БРЭ, 1995. — 639 с.

94. Лебедев, А. В. Синтез, структурные и спектроскопические исследования: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. 01.04.07 / Лебедев Андрей Валерьевич. — Краснодар, 2013. — 26 с.
95. Басиев, Т. Т. Новые кристаллы для лазеров на вынужденном комбинационном рассеянии / Т. Т. Басиев // Физ. твердого тела. — 2006. — Т. 74. — №6. — С. 1354 - 1358.
96. Sulc, J. Nd:SrWO₄ and Nd:BaWO₄ Raman lasers / J. Sulc, H. Jelinkova, T. T. Basiev, M. E. Doroshenko // Opt. Mat. — 2007. — Vol. 30. — P. 195 - 197.
97. Басиев, Т. Т. Генерационные свойства ВКР-активных кристаллов молибдатов и вольфраматов, активированных ионами Nd³⁺ при селективной оптической накачке/ Т. Т. Басиев, М. Е. Дорошенко, Л. И. Ивлевой, [и др.] // Квантовая электроника. — 2006. — Т. 36, № 8. — С. 720 — 726.
98. Барабошкин, А. Н. Электrokристаллизация металлов из расплавленных сред / А. Н. Барабошкин. — М. : Наука, 1976. — 280 с.
99. Делимарский, Ю. К. Прикладная химия ионных расплавов / Ю. К. Делимарский, Л. П. Барчук. — Киев : Наукова думка, 1988. — 192 с.
100. Андрюнас, К. ВКР-самопреобразование лазерного излучения Nd³⁺ / К. Андрюнас // Письма в ЖЭТФ. — 1985. — Т. 42, № 8. — С. 333.
101. Воронина, И. С. Выращивание и исследование монокристаллов твердых растворов / И. С. Воронина // Перспективные материалы и технологии (ПМТ-2025) : сб. докл. конф. — М. : РТУ МИРЭА, 2025. — С. 643.
102. Гаркушин, И.К. Функциональные материалы : учеб. пособие. Ч. 1 / И. К. Гаркушин, Е.М. Дворянова, Т.В. Губанова, М.А. Сухаренко— Самара: СамГТУ, 2015. — 387 с. ISBN 978-5-7964-1854-3.
103. Краева, А. Г. О комбинаторной геометрии многокомпонентных систем / А. Г. Краева // Журн. геологии и геофизики. — 1970. — № 7. — С. 121.
104. Краева, А. Г. Определение комплексов триангуляции n-мерных полиэдров / А. Г. Краева // Прикладная многомерная геометрия : сб. тр. МАИ. — М., 1969. — № 187. — С. 76.

105. Зефирова, Н. С. Применение теории графов в химии / Н. С. Зефирова, С. И. Кучанова. — Новосибирск : Наука, 1988. — 306 с.
106. Оре, О. Теория графов / О. Оре. — М. : Наука, 1980. — 336 с.
107. Лупейко, Т. Г. Анализ солевых систем / Т. Г. Лупейко. — Ростов-на-Дону : Изд-во РГУ, 1981. — 144 с.
108. Сечной, А. И. Моделирование равновесного состояния смесей фаз: автореф. дис... д-ра хим. наук. 02.00.04 / Сечной Андрей Иванович. — Новосибирск, 2003. — 39 с.
109. Сечной, А. И. Фазовый комплекс многокомпонентных систем : учеб. пособие / А. И. Сечной, И. К. Гаркушин. — Самара : СамГТУ, 1999. — 116 с.
110. Егунов, В. П. Термический анализ и калориметрия : учеб. пособие / В. П. Егунов, И.К. Гаркушин, Е.И. Фролов. Ю.В. Мощенский. — Самара : СамГТУ, 2013. — 583 с.
111. Егунов, В. П. Введение в термический анализ / В. П. Егунов. — Самара : СамВен, 1996. — 270 с.
112. Егунов, В. П. ДТА : метод. указания / В. П. Егунов. — Самара : СамГТУ, 2006. — 31 с.
113. Уэндландт, У. Термические методы анализа / У. Уэндландт. — М. : Мир, 1978. — 527 с.
114. Ситникова, В. Е. Методы термического анализа : практикум / В. Е. Ситникова, А.А. Пономарева, М.В. Успенская— СПб. : ИТМО, 2021. — 152 с.
115. Шестак, Я. Теория термического анализа : пер. с англ. / Я. Шестак. — М. : Мир, 1987. — 456 с.
116. Трунин, А. С. Визуально-политермический метод / А. С. Трунин, Д. Г. Петрова. — Куйбышев, 1977. — 93 с. — Деп. в ВИНТИ 20.02.78, № 584-78.
117. Трунин, А. С. Проекционно-термографический метод / А. С. Трунин, А. С. Космынин. — Куйбышев, 1977. — 68 с. — Деп. в ВИНТИ 12.04.77, № 1372-77.

118. Космынин, А. С. Проекционно-термографический метод исследования : монография / А. С. Космынин, А. С. Трунин // Тр. Самар. науч. школы по физ.-хим. анализу. Т. 9. — Самара, 2006. — 183 с.
119. Ковба, Л. М. Рентгенофазовый анализ / Л. М. Ковба, В. К. Трунов. — М. : Изд-во МГУ, 1976. — 321 с.
120. Ковба, Л. М. Рентгенография в неорг. химии / Л. М. Ковба. — М. : Изд-во МГУ, 1991. — 256 с.
121. Князев, А. В. Основы рентгенофазового анализа : учеб.-метод. пособие / А. В. Князев, Е. В. Сулейманов. — Н. Новгород : Изд-во НГУ, 2005. — 23 с.
122. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. В 2 т. Т. 1 : Двойные системы / сост.: Н. К. Воскресенская, Н. Н. Евсеева, С. И. Беруль, И. П. Верещетина ; под ред. Н. К. Воскресенской. — М. - Л. Изд-во АН СССР, 1961. — 845 с.
123. Матейко, З. А. Тройные системы $\text{Na}||\text{Cl}, \text{MoO}_4, \text{WO}_4$ и $\text{K}||\text{Cl}, \text{MoO}_4, \text{WO}_4$ / З. А. Матейко, Г. А. Бухалова // Журн. неорг. химии. — 1958. — Т. 3, № 8. — С. 1183 – 1187.
124. Трунин, А. С. Изучение химического взаимодействия в четвертной взаимной системе $\text{Na}, \text{Ca}||\text{Cl}, \text{MoO}_4, \text{WO}_4$ конверсионным методом / А. С. Трунин, И.К. Гаркушин, Г.Е. Штер // Укр. хим. журнал. — 1978. — Т. 44, № 5. — С.456 – 461.
125. Гаркушин, И. К. Моделирование и исследование фазовых равновесных состояний и химического взаимодействия в системах из молибдатов и вольфраматов s^1 и s^2 – элементов: / И. К. Гаркушин, М.А. Сухаренко, А.В. Бурчаков и др. — М. : Инновационное машиностроение, 2022. — 352 с.
126. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. III / В. И. Посыпайко и др. — М. : Металлургия, 1979. — 204 с.
127. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. II / Под ред. В. И. Посыпайко. — М. : Металлургия, 1977. — 203 с.

128. Гаркушин, И. К. Исследование трёхкомпонентной взаимной системы $\text{Na}, \text{Sr} \parallel \text{Cl}, \text{WO}_4$ / И. К. Гаркушин, Вердиев Н.Н. С.Г. Гаджиева, Трунин А.С. // Изв. вузов. Цветная металлургия. — 1988. — № 6. — С. 121-122.
129. Васильченко, Л. М. Дифференциация и фазообразование четырёхкомпонентной взаимной системе $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}$ / Л. М. Васильченко, Н. В. Сотова // В мире науч. открытий. — 2009. — № 2. — С. 57.
130. Милов, С. Н. Ограничающие элементы четырёхкомпонентной взаимной системы $\text{Na}, \text{Sr} \parallel \text{Cl}, \text{MoO}_4, \text{WO}_4$ / С. Н. Милов, И. К. Гаркушин // Актуальные проблемы современной химии. — Куйбышев, 1989. — С. 153.
131. Трунин, А. С. Термический анализ системы $\text{Na} \parallel \text{F}, \text{Cl}, \text{MoO}_4$ / А. С. Трунин, А. К. Фельзинг, И. К. Гаркушин // Журн. неорг. химии. — 1976. — Т. 21, №.9. — С. 2506 – 2509.
132. Чертыковцева, Н. В. Термический анализ трёхкомпонентной системы $\text{SrF}_2 - \text{SrCl}_2 - \text{SrWO}_4$ / Н. В. Чертыковцева, Л. М. Васильченко, Н. В. Сотова // Изв. вузов. Химия и хим. технология. — 2006. — Т. 49, №. 5. — С. 110, 111.
133. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. В 2 т. Т. 2: Системы тройные, тройные взаимные и более сложные / сост.: Н. К. Воскресенская, Н. Н. Евсеева, С. И. Беруль, И. П. Верещетина; под общ. ред. Н. К. Воскресенской. — М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1961. — 586 с.
134. Гаркушин, И. К. Образование непрерывных рядов твердых растворов / И. К. Гаркушин, М. В. Чугунова, С. Н. Милов. — Екатеринбург: УрО РАН, 2011. — 140 с.
135. Васильченко, Л. М. Дифференциация и фазообразование в системе $\text{Na}, \text{Sr} \parallel \text{F}, \text{Cl}, \text{WO}_4$ / Л. М. Васильченко, Н. В. Сотова // В мире науч. открытий. — 2009. — № 2. — С. 57.
136. Патент № 2405019 С1 Российская Федерация. МПК С09К 5/06 (2006.01) Теплоаккумулирующий соста/ Л. М. Васильченко, Н. В. Сотова: № 2009114093: заявл. 13.04.09: опубл. 27.11.10, Бюл. № 33. — 6 с./Патентообладатель СамГУПС.

137. Описание и исследование химического взаимодействия во взаимных системах $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{ЭO}_4^{2-}$ ($\text{Э} = \text{Mo}, \text{W}$) и $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ / И. К. Гаркушин, А. В. Бурчаков, М. А. Сухаренко [и др.] // Журн. неорг. химии. — 2020. — Т. 65, № 9. — С. 1256–1264..
138. Термические константы веществ : справочник. Вып. IX. / под ред. В. П. Глушко. — М. : ВИНТИ, 1979. — 574 с.
139. Термические константы веществ : справочник. Вып. IX. Ч. 1. / под ред. В. П. Глушко. — М. : ВИНТИ, 1981. — 299 с.
140. Карапетьянц, М. Х. Методы сравнительного расчета физ.-хим. свойств / М. Х. Карапетьянц. — М. : Ленанд, 2014. — 408 с.
141. Spencer, P. J. A Brief History of CALPHAD : [англ.] // CALPHAD. — 2008. — Vol. 32. — P. 1–8. — doi:10.1016/j.calphad.2007.10.001.
142. Saunders, N. Calphad / N. Saunders, P. Miodownik. — Oxford : Elsevier Science Ltd, 1998. — 496 p. — (Pergamon Materials Series ; vol. 1). — ISBN 0-08-042129-6.
143. Austin, Chang Y. Phase diagram calculation: past, present and future / Y. Austin Chang // Progress in Materials Science. — 2004. — Vol. 49, № 3. — P. 313—345. — doi: 10.1016/S0079-6425(03)00025-2.
144. Li Na. Development and application of phase diagrams for Li-ion batteries using CALPHAD approach / Na Li, Dajian Li, Weibin Zhang, Hans J. Seifert // Progress in Natural Science: Materials International. — 2019. — Vol. 29, №. 3. — P. 265—276. — doi: 10.1016/j.pnsc.2019.05.007.
145. Shi, Renhai. Applications of CALPHAD (CALculation of PHAse diagram) modeling in organic orientationally disordered phase change materials for thermal energy storage/ Renhai Shi/ Thermochimica Acta. — 2020. — Vol. 683. — P.178461. — doi:10.1016/j.tca.2019.178461.
146. Reis, B. Development of a novel thermodynamic database for salt systems: diss. ... Dr. rer. nat. / Bruno Reis ; Brandenburgische Technische Universität Cottbus-Senftenberg. — Cottbus, 2021. — 1 электрон. опт. диск (CD-ROM). —

URL:https://opus4.kobv.de/opus4-btu/files/5590/Bruno_Reis.pdf (дата обращения: 02.07.2026).

147. Gong, R. Demonstrating PyCalphad, ESPEI, and MSTDB-TC for MSR Applications : Technical Report № ANL/NSE-24/64 / R. Gong, S. Shahbazi ; Argonne National Laboratory. – Lemont : Argonne National Laboratory, 2024. (Fundamental Issues Identified for Thermodynamic Description of Molten Salts.)
148. Alders, D. C. Experimental Investigation and Thermodynamic Modeling Assessment of the NaCl–NaI–MgCl₂–MgI₂ Quaternary System / D. C. Alders, B. A. S. Rooijakkers, R. J. M. Konings, A. L. Smith. – DOI 10.1021/acs.jpcc.4c07788 // The Journal of Physical Chemistry C. – 2025. – Vol. 129, iss. 7. – P. 2726–2738.
149. Pelton, A. D. The Modified Quasi-Chemical Model: Part II. Multicomponent Solutions / A. D. Pelton, P. Chartrand / Metallurgical and Materials Transactions A. – 2001. – Vol. 32A, № 6. – P. 1355–1360.
150. Pelton, A. D. The Modified Quasichemical Model I—Binary Solutions / A. D. Pelton, S. A. Degterov, G. Eriksson [et al.] // Metallurgical and Materials Transactions B. – 2000. – Vol. 31B, August. – P. 651–659.
151. Eriksson, G. Critical Evaluation and Optimization of the Thermodynamic Properties and Phase Diagrams of the MnO–TiO₂, MgO–TiO₂, FeO–TiO₂, Ti₂O₃–TiO₂, Na₂O–TiO₂, and K₂O–TiO₂ Systems / G. Eriksson, A. D. Pelton // Metallurgical Transactions B. – 1993. – Vol. 24B, October. – P. 795–805.
152. Eriksson, G. Critical evaluation and optimization of the thermodynamic properties and phase diagrams of the MgO–Al₂O₃, MnO–Al₂O₃, FeO–Al₂O₃, Na₂O–Al₂O₃, and K₂O–Al₂O₃ systems / G. Eriksson, P. Wu, A. D. Pelton / CALPHAD. – 1993. – Vol. 17, № 2. – P. 189–205.
153. Pelton, A. D. Thermodynamic analysis of multicomponent slags / A. D. Pelton, G. Eriksson, M. Blander // Proc. 3rd Int. Symp. Metall. Slags and Fluxes. – London : The Institute of Metals, 1989. – P. 66–69.

154. Kofke, D. A. Direct evaluation of phase coexistence by molecular simulation via integration along the saturation line / D. A. Kofke / The Journal of Chemical Physics. – 1993. – Vol. 98, № 5. – P. 4149–4157.
155. Kang, J. 3D Stereo spatial phase diagram for a typical complex ternary system / J. Kang. – DOI 10.15406/mseij.2019.03.00086 // Material Science & Engineering International Journal. – 2019. – Vol. 3, iss. 1. – P. 38–40.
156. Бурчаков, А. В. Моделирование фазового комплекса и экспериментальное выявление составов электролитных низкоплавких смесей в стабильном треугольнике LiF-NaF-KCl четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ || \text{F}^-, \text{Cl}^-$ / А. В. Бурчаков, У. А. Емельянова, И. К. Гаркушин [и др.] – DOI 10.18500/1608-4039-2024-24-2-103-112 // Электрохимическая энергетика. – 2024. – Т. 24, № 2. – С. 103–112.
157. Мартынова, Н. С. Расчет температуры плавления тройной эвтектики / Н. С. Мартынова, М. П. Сусарев // Журн. прикл. химии. — 1971. — Т. 44. — С. 2643 – 2646.
158. Мартынова, Н. С. Расчёт состава тройной эвтектики / Н. С. Мартынова, М. П. Сусарев // Журн. прикл. химии. — 1971. — Т. 44. — С. 2647 - 2651.
159. Трунин, А. С. Алгоритм моделирования характеристик эвтектик / А. С. Трунин (и др.) // Актуальные проблемы современной науки. Ч. 9. — Самара, 2003. — С. 44–48.
160. Мощенская, Е. Ю. Программный комплекс для моделирования фазовых диаграмм: свид. о рег. прогн. для ЭВМ № 2006612377 от 05.09.06 / Е. Ю. Мощенская. – 20 с.
161. Мощенская, Е. Ю. Моделирование фазовых диаграмм солевых и металлических систем: автореф. дис... канд. хим. наук. 02.00.04 / Мощенская Елена Юрьевна.— Самара: СамГТУ, 2006. – 24 с.
162. Космынин, А. С. Проекционно-термографический метод исследования гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентных системах:

- автореф. дис. ... канд. хим. наук. 02.00.01/ Космынин Александр Сергеевич. — М., 1977. — 16 с.
163. Гаркушин, И.К. Физико-химическое взаимодействие в системах из галогенидов, хроматов, молибдатов и вольфраматов лития, натрия и калия / И. К. Гаркушин, Е. О. Игнатьева, Е. М. Бехтерева, В. Г. Бамбуров ; [отв. ред. В. Г. Бамбуров] ; Рос. акад. наук, Урал. отд-ние, Ин-т химии твердого тела. — Екатеринбург : РИО УрО РАН, 2013. — 169 с. — ISBN 978-5-7691-2389-4.
 164. Sousa, P. B. Synthesis and characterization of solid solution of crystals obtained by the sonochemical method and their sonophotocatalytic properties / P. B. de Sousa, I. C. Nogueira, G. O. de Meira Gusmão [et al]// Research Square. — 2022. — 20. doi10.21203/rs.3.rs-1384887/v1..
 165. Рабинович, В.А.. Краткий химический справочник: Под ред. А.А. Потехина, А.И. Ефимова. — 3 — е изд., перераб. и доп. — Л.: Химия, 1991. — 432 с. — ISBN 5 — 7245 — 0703 — X.
 166. Матвеев, А. А. Фазовые равновесия в четырёхкомпонентной системе $\text{SrF}_2\text{--SrCl}_2\text{--SrMoO}_4\text{--SrWO}_4$ / А. А. Матвеев, И. К. Гаркушин, М. А. Сухаренко, Е.Ю. Мощенская // Расплавы. — 2026. — Т. 76, №. 2. — С. 170–182. doi: 10.7868/S0235010626020151.
 167. Матвеев, А. А. Фазовые равновесия в трехкомпонентной системе $\text{SrF}_2\text{--SrCl}_2\text{--SrWO}_4$ / А. А. Матвеев, И. К. Гаркушин, М. А. Сухаренко, Е. М. Дворянова// Неорган. материалы. — 2026. — Т. 62, №. 2. — С. 406–415. DOI: 10.7868/S0025456826020124.
 168. Матвеев, А. А. Анализ ряда тройных взаимных систем $\text{Na}^+, \text{M}^{2+} || \text{F}^-, \text{MoO}_4^{2-}$ (М — Ca, Sr, Ba) / А. А. Матвеев, И. К. Гаркушин, М. А. Сухаренко // Безопасность жизнедеятельности, экология и химия : материалы Всерос. науч.-техн. и науч.-метод. конф. — Ковров : КГТА, 2025. — С. 238–241.
 169. Матвеев, А. А. Анализ ряда тройных взаимных систем $\text{Na}^+, \text{M}^{2+} || \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$ (М — Ca, Sr, Ba) / А. А. Матвеев, И. К. Гаркушин, М. А. Сухаренко // Функциональные материалы: синтез, свойства, применение (YOUNG ISC 2025):

- материалы Всерос. молодеж. науч. конф. – Санкт-Петербург, 2025. – С.136 – 138.
170. Матвеев, А. А. Фазовые равновесия в трехкомпонентной взаимной системе $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{F}^-, \text{MoO}_4^{2-}$ / А. А. Матвеев, И. К. Гаркушин, М. А. Сухаренко и др. // Журн. неорг. химии. – 2025. – Т. 69. – № 11 С. 1637–1645.
 171. Матвеев, А. А. Фазовые равновесия в трехкомпонентной взаимной системе $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$ / А. А. Матвеев, И. К. Гаркушин, М. А. Сухаренко // Изв. Саратовского ун-та. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. – 2025. – Т. 25, №. 4. – С. 406–415. doi: 10.18500/1816-9775-2025-25-4-406-415.
 172. Матвеев, А. А. Фазовые равновесия в четырехкомпонентной системе $\text{NaF} - \text{NaCl} - \text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{Na}_2\text{WO}_4$ / И. К. Гаркушин, А. А. Матвеев, М. А. Сухаренко // Журн. неорг. химии. – 2024. – Т. 69, № 7. – С. 1057–1064. doi: 10.31857/S0044457X24070134.
 173. Матвеев, А. А. Фазовые равновесия в стабильном треугольнике $\text{NaF} - \text{Na}_3\text{ClMoO}_4 - \text{Na}_3\text{ClWO}_4$ четырехкомпонентной системы $\text{NaF} - \text{NaCl} - \text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{Na}_2\text{WO}_4$ / И. К. Гаркушин, А. А. Матвеев, М. А. Сухаренко // Журн. неорг. химии. – 2023. – Т. 68, № 12. – С. 1792–1798. doi10.31857/S0044457X23700253.
 174. Матвеев, А. А. Фазовый комплекс четырехкомпонентных взаимных систем $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{ЭO}_4^{2-}$ (Э – Мо, W) / А. А. Матвеев, И. К. Гаркушин, М. А. Сухаренко // Наука России: цели и задачи: сб. науч. трудов. – Москва, 2025. – С. 72–74.
 175. Матвеев, А. А. Фазовые равновесия в трехкомпонентных системах $\text{SrF}_2 - \text{SrCl}_2 - \text{SrЭO}_4$ (Э – Мо, W) и анализ ликвидусов ряда $\text{MF}_2 - \text{MCl}_2 - \text{MЭO}_4$ (М – Ca, Sr, Ba / А. А. Матвеев, И. К. Гаркушин, М. А. Сухаренко, Е.Ю. Мощенская // Расплавы. – 2026. – Т. 76, №. 1. – С. 82–100. doi:10.7868/S0235010626010143
 176. Молчанов, А. М. Электроосаждение вольфрама и расплавленных солей / А. М. Молчанов; отв. ред. В. А. Исаев; Ин-т высокотемпературной электрохимии

УрО РАН. — Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2014. — 124 с. — ISBN 978-5-7691-2402-0.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Приложение П.1

№	Вещество	Фазовый переход	Температура, °C	Марка	
1	KNO_3	плавление	337	хч	ГОСТ 4217-77
2	Na_2SO_4	полиморфное превращение	240	хч	ГОСТ 4166-76
		плавление	890	хч	
3	NaNO_3	полиморфное превращение	275	хч	ГОСТ 4168-79
		плавление	310	хч	
4	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	плавление	398	хч	ГОСТ 4220-75
5	Na_2CrO_4	полиморфное превращение	413	хч	ТУ 6-09-2848-84
		плавление	792	хч	
6	K_2MoO_4	полиморфное превращение	323	хч	ТУ 6-09-4066-79
			458		
			480		
		плавление	926	хч	
7	Li_2SO_4	полиморфное превращение	575	хч	ГОСТ 10563-76
		плавление	859	хч	
8	K_2CrO_4	полиморфное превращение	665	хч	ГОСТ 4459-75
		плавление	980	хч	
9	K_2SO_4	полиморфное превращение	583	хч	ГОСТ 4145-74

Квалификации используемых для исследований реактивов

Исходный реактив (наименование)	Марка реактива	ГОСТ или ТУ
NaF	хч	ГОСТ 4463-76
NaCl	хч	ГОСТ 4233-77
Na ₂ MoO ₄	чда	ГОСТ 10931-74
Na ₂ WO ₄	чда	ГОСТ 18289-78
SrF ₂	хч	ТУ 6-09-1434-77
SrCl ₂	хч	ТУ 6-09-1434-77
SrMoO ₄	ч	ТУ 6-09-01-244-77
SrWO ₄	ч	ТУ 6-09-02-357-89