

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
САМАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

*На правах рукописи*

**Милов Сергей Николаевич**



**МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ НЕКОТОРЫХ  
КОНДЕНСИРОВАННЫХ ТРЁХ- И ЧЕТЫРЁХКОМПОНЕНТНЫХ  
СИСТЕМ**

02.00.04 - физическая химия

диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук,  
профессор И.К. Гаркушин

САМАРА – 2020

## Оглавление

ВВЕДЕНИЕ .....	5
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	10
1.1. Применение молибдатов и вольфраматов щелочноземельных элементов и их изоморфных смесей .....	11
1.2. Синтез молибдатов и вольфраматов щелочноземельных металлов и изоморфных смесей .....	12
1.3. Молибдатные, вольфраматные и молибдат-вольфраматные системы.....	14
1.3.1. Двойные системы с общим катионом .....	14
1.3.2. Двойные системы с общим анионом.....	14
1.3.3. Тройные системы .....	17
1.3.4. Тройные взаимные системы .....	18
1.3.5. Четырехкомпонентные и четырехкомпонентные взаимные системы.....	19
1.4. Теоретические методы исследования систем .....	21
1.4.1. Моделирование фазовых равновесий.....	21
1.4.2. Компьютерное 3D-моделирование.....	23
1.4.3. Разбиение фазовых комплексов на симплексы.....	23
1.4.4. Описание химического взаимодействия в многокомпонентных взаимных системах.....	24
1.4.5. Проекционно-термографический метод (ПТГМ) .....	25
2. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ .....	27
2.1. Моделирование фазовых комплексов систем .....	30
2.1.1. Трехкомпонентные системы.....	30
2.1.2. Трехкомпонентные взаимные системы .....	33
2.1.3. Четырехкомпонентные системы.....	36
2.1.4. Четырехкомпонентные взаимные системы.....	39
2.2. Компьютерное 3D моделирование .....	42
2.2.1. Трехкомпонентная система $\text{LiCl-Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$ .....	42
2.2.2. Моделирование фазовых равновесий на границе «жидкость-твердое тело» в системе $\text{NaCl-Na}_2\text{MoO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$ .....	49

2.2.3. Моделирование фазовых равновесий в трехкомпонентной взаимной системе $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ .....	66
2.3. Четырёхкомпонентная взаимная система $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ .....	76
2.3.1. Разбиение на симплексы .....	76
2.3.3. Описание химического взаимодействия методом ионного баланса .....	84
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	93
3.1. Инструментальное обеспечение исследований .....	93
3.2. Взаимодействие во взаимных системах $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}(\text{WO}_4^{2-})$ ; $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ .....	98
3.3. Исследование составов смесей, отвечающих линиям конверсии... ..	103
3.4. Выявление низкоплавких составов в водно-солевых системах.....	105
4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ .....	111
4.1. Система $\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{MoO}_4-\text{Li}_2\text{WO}_4$ .....	111
4.2. Система $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{MoO}_4-\text{Na}_2\text{WO}_4$ .....	112
4.3. Сравнение экспериментальных данных с данными о системе $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{WO}_4^{2-}, \text{MoO}_4^{2-}$ , извлеченными из 3D-модели .....	114
4.4. Анализ кривых нагревания и охлаждения порошкообразных смесей эквивалентных количеств $\text{SrCl}_2+\text{Na}_2\text{ЭO}_4$ (Э -Mo, W) и $2 \text{SrCl}_2 +\text{Na}_2\text{MoO}_4 +\text{Na}_2\text{WO}_4$ .....	119
4.5. Сравнение ряда четырёхкомпонентных взаимных систем $\text{Na}^+, \text{M}^{2+} \parallel \text{Hal}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ ( $\text{M}^{2+}$ - $\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ ; $\text{Hal}^-$ - $\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ ) .....	122
Заключение .....	128
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	128

## Условные обозначения:

$e(\ast)$  – двойная эвтектика,

$E(\Delta)$  – Тройная эвтектика,

$p(\Rightarrow)$  – двойная перитектика,

$P(\blacktriangle)$  – тройная перитектика,

$\overline{\infty}$  - непрерывный ряд твердых растворов (НРТР),

$E^{\square}$  – четырехкомпонентная эвтектика,

$P^{\blacksquare}$  - четырехкомпонентная перитектика,

$D(-\bigcirc-)$  – дистектика (полюс соединения конгруэнтного плавления),

$D(-\bullet-)$  – полюс соединения инконгруэнтного плавления,

ДТА - дифференциальный термический анализ,

РФА – рентгенофазовый анализ.

## ВВЕДЕНИЕ

### Общая характеристика работы

**Актуальность темы исследования.** Молибдаты и вольфраматы щёлочноземельных металлов имеют широкую область оптической прозрачности, что позволяет получать излучение в ближнем и среднем ИК – диапазоне спектра, необходимое для применения, например, в лазерных приборах. Кристаллы молибдата стронция наиболее технологичные и имеют близкие к рекордным значения характеристики эффекта вынужденного комбинационного рассеивания (ВКР). Интерес представляют как ВКР – активные среды монокристаллы твердых растворов  $M\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  ( $M$  – Ca, Sr, Ba) для применения в приборах для лазерного зондирования, локализации, дальномерах и т.д.

Молибдаты и вольфраматы щёлочноземельных металлов растворяются в традиционных растворителях – расплавах галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов. Для выявления перспективных в прикладном отношении сплавов необходимы данные о фазовых равновесиях с участием указанных компонентов. Первым этапом при изучении соотношений фаз в многокомпонентных конденсированных системах является моделирование фазовых систем и химического взаимодействия в них.

Работа выполнена в рамках базовой части государственного задания Самарского государственного технического университет № 4.5534.2017/8.9; НИР № 503/17).

**Степень разработанности темы.** Изучен ряд систем, включающих молибдаты и вольфраматы щелочных и щелочно-земельных металлов:  $M^+, M^{2+}||\text{Hal}^-, \text{ЭO}_4^{2-}$  ( $\text{Э} - \text{Mo}, \text{W}$ );  $M^+, M^{2+}||\text{Hal}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$  ( $M^+ - \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$ ;  $M^{2+} - \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ ;  $\text{Hal}^- - \text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ ). В Бурятском филиале СО РАН разработан метод компьютерного дизайна фазовых диаграмм, используемый преимущественно для систем из металлов. В Самарском государственном техническом университете используется метод компьютерного 3D моделирования солевых систем с расслоением в жидкой фазе (вза-

имные и невзаимные системы). Однако не проведено моделирование фазовых равновесий в системах с одновременным участием молибдатов и вольфраматов некоторых щелочных и щелочноземельных металлов и водно-солевых систем.

**Цель работы** – моделирование и экспериментальное исследование фазовых диаграмм некоторых тройных, четверных взаимных и невзаимных систем с участием молибдатов и вольфраматов щелочных, щелочноземельных металлов и водно-солевых систем.

**Задачами исследований** являлись следующие:

- моделирование фазовых диаграмм систем с участием галогенидов, молибдатов и вольфраматов, щелочных и щелочноземельных металлов;
- компьютерное 3D моделирование систем  $\text{LiCl} - \text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{Li}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{Na}_2\text{WO}_4$  и  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}||\text{Cl}^-$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$  по элементам ограничения и внутренним сечениям;
- разбиение на симплексы и описание химического взаимодействия в четырехкомпонентной взаимной системе  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}||\text{Cl}^-$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$  конверсионным методом и методом ионного баланса;
- прогнозирование фазовых комплексов систем  $\text{Na}^+$ ,  $\text{M}^{2+}||\text{Cl}^-$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$  ( $\text{M}^{2+} - \text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ;  $\text{Hal}^- - \text{Br}^-$ ,  $\text{J}^-$ );
- моделирование фазовых диаграмм систем  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NaCl} - \text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ;
- экспериментальное исследование химического взаимодействия и фазовых равновесий в тройных взаимных  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}||\text{Cl}^-$ ,  $\text{ЭO}_4^{2-}$  ( $\text{Э} - \text{Mo}$ ,  $\text{W}$ ) и четырехкомпонентной взаимной  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}||\text{Cl}^-$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$  системах;
- экспериментальное выявление низкоплавких составов в системах  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCl} - \text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CH}_3\text{COONa} - \text{NaNO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ .

**Научная новизна.** Установлены закономерности формирования моделей ликвидусов в тройных системах с одновременным участием молибдатов и вольфраматов;  $\text{LiHal} - \text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{Li}_2\text{WO}_4$  ( $\text{Hal} - \text{Cl}$ ,  $\text{J}$ ),  $\text{KJ} - \text{K}_2\text{MoO}_4 - \text{K}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{Hal})_2 - \text{CaMoO}_4 - \text{CaWO}_4$  ( $\text{Hal} - \text{Br}$ ,  $\text{J}$ ),  $\text{Sr}(\text{Hal})_2 - \text{SrMoO}_4 - \text{SrWO}_4$  ( $\text{Hal} - \text{F, Br}$ ,  $\text{J}$ ),  $\text{Ba}(\text{Hal})_2 - \text{BaMoO}_4 - \text{BaWO}_4$  ( $\text{Hal} - \text{Br}$ ,  $\text{J}$ ).

Выявлены закономерности формирования фазовых диаграмм четырёхкомпонентных и четырёхкомпонентных взаимных систем  $\text{LiF-LiHal-Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$  ( $\text{Hal} - \text{Cl, J}$ ),  $\text{NaF - NaHal - Na}_2\text{MoO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$  ( $\text{Hal} - \text{Br, J}$ ),  $\text{KF - KHal - K}_2\text{MoO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$  ( $\text{Hal} - \text{Cl, J}$ ),  $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{Cl}^- (\text{J}^-), \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ ;  $\text{Li}^+, \text{Ca}^{2+} \parallel \text{Cl}^- (\text{J}^-), \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ ;  $\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+} \parallel (\text{J}^-), \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ ;  $\text{K, Ca} \parallel \text{Cl}^- (\text{Br, J}^-) \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ .  $\text{NaCl - CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ . Число систем ограничения с эвтектиками должно быть равно двум. Осуществлён прогноз кристаллизующихся фаз.

В графической системе КОМПАС – 3D сконструированы модели систем  $\text{LiCl-Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{NaCl-Na}_2\text{MoO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ .

Проведено разбиение на симплексы четырёхкомпонентной взаимной системы  $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ , химическое взаимодействие в этой системе описано конверсионным методом и методом ионного баланса.

Экспериментально исследованы солевая тройная взаимная система  $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{Cl}^- \text{WO}_4^{2-}$ , четырёхкомпонентная взаимная система  $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ ; выявлены низкоплавкие неинвариантные составы в водно-солевых системах  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCl - CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CH}_3\text{COONa - NaNO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ .

**Теоретическая и практическая значимость.** В диссертационной работе впервые описано и исследовано химическое взаимодействие, а также фазовые равновесия в системах  $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{Cl}^- \text{WO}_4^{2-}$ ;  $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ , которые подтверждены методом дифференциального термического анализа (ДТА) и рентгенофазового анализа (РФА).

Установлены температуры плавления и составы эвтектик в системах  $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}$ ;  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCl-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$  и  $\text{CH}_3\text{COONa - NaNO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ .

Предложена методика прогнозирования фазовых комплексов в рядах тройных и четырёхкомпонентных взаимных систем с одновременным участием молибдатов и вольфраматов лития, натрия, калия и кальция, стронция, бария. Информация по полученным геометрическим моделям может служить основой для планирования эксперимента. В графической системе КОМПАС- 3D можно применять

для моделирования систем как по элементам ограничения, так и по данным о внутренних разрезах с одновременным участием молибдатов и вольфраматов, образующих изоморфные смеси. Выявленные низкоплавкие составы в системе  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}||\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ ;  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}||\text{Cl}^-$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$  могут быть основой для электрохимического получения молибдена, вольфрама и молибден-вольфрамовых сплавов из расплавов, а также для выращивания монокристаллов  $\text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  из расплавов. Эвтектика системы  $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{H}_2\text{O}$  при соответствующих добавках может быть использовано как жидкий антигололедный реагент или низкотемпературный теплоноситель. Эвтектика системы  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2-\text{NH}_4\text{NO}_3-\text{H}_2\text{O}$  может быть использована как жидкое азотное удобрение и как антигололедный реагент. Также как антигололедный реагент может быть использована эвтектика системы  $\text{CH}_3\text{COONa}-\text{NaNO}_2-\text{H}_2\text{O}$ . Данные по фазовым равновесиям могут быть использованы для пополнения баз данных.

**Методология и методы исследования.** В диссертационной работе использованы общепринятые методы физико-химического анализа многокомпонентных систем. В качестве источников информации использованы периодические издания, научная, патентная информация и монографии. В качестве специальных методов научного исследования применены компьютерное 3D моделирование, дифференциальный термический и рентгенофазовый анализы.

На защиту выносятся следующие **основные положения**:

- геометрическое моделирование трех- и четырехкомпонентных взаимных и невзаимных систем с участием молибдатов, вольфраматов и галогенидов некоторых щелочных и щелочноземельных металлов;

- компьютерное 3D моделирование трех- и четырехкомпонентных взаимных и невзаимных систем с участием хлоридов, молибдатов и вольфраматов лития, натрия, стронция;

- результаты экспериментального исследования и низкоплавкие составы четырехкомпонентной взаимной солевой системы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}||\text{Cl}^-$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$  и водно-солевых систем  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2-\text{NH}_4\text{NO}_3-\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCl}-\text{CaCl}_2-\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CH}_3\text{COONa}-\text{NaNO}_2-\text{H}_2\text{O}$ .



**Степень достоверности полученных данных.** Исследования методом ДТА проведены на сертифицированном и поверенном оборудовании ЦКП СамГТУ с получением воспроизводимых данных нескольких измерений. Некоторые исследования получены с использованием оборудования фирмы NETZSCH.

**Личный вклад автора** заключается в выборе цели исследования, определении задач, планировании эксперимента и проведении исследований в Самарском государственном техническом университете.

Обсуждение результатов и подготовка их публикации проводились с участием соавторов со значительным вкладом соискателя. Общая постановка цели и задач по диссертационной работе проведены совместно с научным руководителем.

Автором получены следующие **наиболее значимые результаты**:

- предложено моделирование систем с участием молибдатов и вольфраматов некоторых  $s^1$ - и  $s^2$ - элементов геометрическим методом и с помощью графической системы КОМПАС – 3D;

- определен фазовый комплекс системы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}||\text{Cl}^-$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$  и проведен прогноз состава кристаллизующихся фаз, который подтвержден экспериментальными исследованиями методами ДТА и РФА.

- описано химическое взаимодействие в тройных взаимных  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}||\text{Cl}^-$ ,  $\text{EO}_4^{2-}$  ( $\text{E} - \text{Mo}, \text{W}$ ) и четырехкомпонентной взаимной  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}||\text{Cl}^-$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$  системах конверсионным методом и методом ионного баланса; экспериментально исследовано взаимодействие порошков нестабильных веществ взаимных систем при программированном нагреве.

Также описано взаимодействие и построены 3D модели фазовых комплексов систем  $\text{NaCl-Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}||\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ , на основе которых сконструированы политермические и изотермические разрезы.

**Апробация работы.** Материалы работы докладывались на следующих конференциях: «Актуальные проблемы современной химии», г. Куйбышев, 1988 г., 1989 г; VIII Всесоюзн. совещании по физ.-хим. анализу, г. Саратов, 1991 г., «Окружающая среда для нас и будущих поколений», международ. конф., г. Самара, 2002 г. 2004 г., «Безопасность и логистика транспортных систем», Междунар. научно-

практическая конф., г. Самара, 2004 г., XII Междунар. научно-практическая конф., г. Сочи, 2020.

Публикации. По теме диссертации опубликованы 7 статей (в журналах перечня ВАК), 9 тезисов и материалов докладов, одна монография.

**Объем и структура работы.** Диссертационная работа включает введение, четыре главы – теоретическую часть, экспериментальная часть, обзор литературы, обсуждение результатов, заключение и список литературы из наименования. Работа изложена на 153 страницах, включая 28 таблиц и 65 рисунков. Список цитируемой литературы включает 220 источников.

## 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Явление изоморфизма, открытое в начале XIX века, привлекало внимание все время, так как оно тесно связано с практическим значением для науки и техники. Наиболее приемлемое определение понятия изоморфизма дано академиком В.С. Урусовым: *это свойство атомов различных химических элементов замещать друг друга в кристаллических структурах* [1]. К кристаллохимическим факторам, которые необходимо учитывать при образовании изоморфных смесей относят следующие: 1) размерный; 2) фактор сходства структур; 3) характер химической связи в компонентах [2].

Если компоненты неограниченно растворимы изоморфизм называли *совершенным* (НРТР – непрерывный ряд твердых растворов), если растворимость ограничена – *несовершенным* (граничные или ограниченные твердые растворы). Анализ 2260 двойных систем по справочнику Н.К. Воскресенской, приведенный в [2], показал, что число систем с непрерывными рядами твердых растворов составляет ~ 25% от всех систем, с граничными твердыми растворами ~ 30%. Поэтому актуальным с теоретической и практической точек зрения является изучение фазовых диаграмм, в том числе с участием молибдатов и вольфраматов некоторых s-элементов.

## **1.1. Применение молибдатов и вольфрамов щелочноземельных элементов и их изоморфных смесей**

Применение соединений типа  $MЭO_4$  (где  $M$  – щелочноземельный элемент,  $Э$  –  $Mo$  или  $W$ ) основано на особенностях их структуры, исследованию которой посвящен ряд работ [3-9].

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 и др. исследования показали, что кристаллы молибдатов и вольфрамов обладают этими свойствами 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. О первом наблюдении ВКР в кристалле  $CaWO_4$  сообщалось еще в 1966 г. Однако этот кристалл не нашел широкого практического применения вследствие малого коэффициента ВКР-усиления [10, 11].

Следует отметить кристаллы вольфрамов бария и стронция и молибдата стронция как наиболее технологичные и демонстрирующие близкие к рекордным ВКР-характеристики. Кроме того, кристаллы молибдата и вольфрамата стронция допускают легирование редкоземельными ионами в значительных концентрациях, что открывает перспективы создания многофункциональных устройств на их основе, таких как ВКР-лазеры, осуществляющие генерацию и ВКР-преобразование частоты внутри одной и той же активной среды [12-16].

Молибдаты и вольфраматы двухвалентных металлов характеризуются широкой областью оптической прозрачности (0,3-5 мкм), что позволит получать излуче-

ние в ближнем и среднем ИК-диапазоне спектра, необходимое для многих применений, в частности, в лазерных приборах, безопасных для человеческого зрения. В виде монокристаллов  $\text{CaWO}_4$  применяется для получения катодолуминофора в рентгенокопии, индикатора  $\gamma$ -излучения в счетчиках [17]. Исследованию твердых растворов со структурой шеелита поликристаллических образцов  $\text{MMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  [18], полученных по золь-гель технологии или твердофазным синтезом, а также монокристаллов  $\text{CaMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ , выращенных методом Чохральского посвящены работы [19-21]. Фотолюминисценцию молибдатосодержащих шеелитов исследовали авторы [22].

## **1.2. Синтез молибдатов и вольфраматов щелочноземельных металлов и изоморфных смесей**

Молибдаты и вольфраматы щелочноземельных металлов синтезируют различными способами – гидротермальным [23-31], по керамической технологии [32-53] и из расплавов [54, 55]. Рассмотрим эти способы более подробно.

Теоретическим основам и практической реализации гидротермального способа посвящены работы [23-31]. Твердофазное взаимодействие, механизмы твердофазных реакций и получение  $\text{MЭO}_4$  описано в работах [10-31, 34-39]. Теоретические основы синтеза  $\text{MЭO}_4$  на основе фазовых диаграмм взаимных систем и их практическое использование для синтеза  $\text{MЭO}_4$  изложены в работах [54, 55, 63-68].

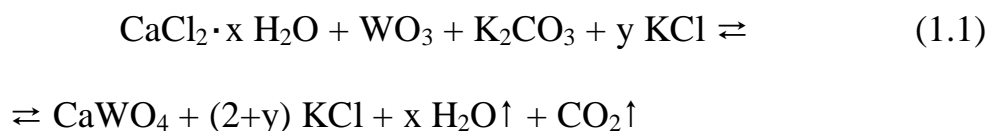
Молибдат кальция синтезируют по керамической технологии спеканием стехиометрических количеств  $\text{MoO}_3$  и  $\text{CaO}$  или  $\text{MoO}_3$  и  $\text{CaCO}_3$ , гидротермальным способом ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  или  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  с  $\text{CaCl}_2$ ;  $\text{MoO}_3$  с  $\text{CaO}$  или  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) и в расплаве нитрата натрия по обменной реакции  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  [44]. Образование  $\text{CaMoO}_4$  контролируется диффузией Mo и Ca.

Молибдат стронция синтезируют по керамической технологии, из растворов и в расплаве  $\text{NaNO}_3$  по обменной реакции  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ .

Молибдат бария получают по керамической технологии, спекая оксид молибдена с оксидом или гидроксидом либо солями бария, в растворах – методом контролируемой диффузии в силикатном геле по реакции:  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + (\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 \rightleftharpoons$

$\text{BaMoO}_4 + 2\text{NH}_4\text{NO}_3$  [50], а также в расплавах аналогично  $\text{CaMoO}_4$ ,  $\text{SrMoO}_4$ . При этом, как в керамической технологии, так и из растворов могут получиться кроме  $\text{BaMoO}_4$  и другие молибдаты бария ( $\text{BaMo}_2\text{O}_7$ ;  $\text{Ba}_2\text{MoO}_5$ ,  $\text{Ba}_3\text{MoO}_6$ ,  $\text{Ba}_7\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ ;  $\text{Ba}_4\text{MoO}_7$ ).

Для получения вольфрамата кальция применяют керамический способ, используя оксид вольфрама (VI) и оксид кальция (или  $\text{Ca}_3\text{WO}_6$ ). Однако, чаще используют гидротермальный синтез, в основе которого лежит взаимодействие вольфрамата щелочного металла (чаще  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ) с раствором хлорида кальция или растворение порошка металла и  $\text{H}_2\text{WO}_4$  в дистиллированной воде.  $\text{CaWO}_4$  можно синтезировать из расплавов, содержащих флюсы  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ , по реакциям, подобным данной:



Реакционная смесь выдерживается 10 часов при температуре  $1150^\circ\text{C}$ , а затем охлаждается со скоростью 5 град / мин [46].

Вольфрамат стронция синтезируют керамическим и гидротермальным способами.

Вольфрамат бария получают керамическим (по реакции  $\text{W} + \text{BaCrO}_4 + \text{KClO}_3$ ) и гидротермальным способами. Для получения монокристаллов – по реакции  $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{BaCl}_2$ , выдерживая 3 часа при  $1000^\circ\text{C}$  с последующим охлаждением со скоростью 2 град / час до  $750^\circ\text{C}$ . Также получают трибохимической реакцией  $(\text{BaO}, \text{Ba}(\text{OH})_2, \text{BaCO}_3, \text{BaSO}_4) + \text{WO}_3$ , где при размалывании в турбомельнице  $\text{WO}_3$  с  $\text{BaO}$  и  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  переход в  $\text{BaWO}_4$  происходит полностью за 5 часов, а с  $\text{BaSO}_4$  и  $\text{BaCO}_3$  – за 50 часов на 30%. В работах [47, 48] приведена совместная кристаллизация  $\text{CaMoO}_4$ ,  $\text{CaWO}_4$  и хлоридов лития, натрия, калия.

В работе [49] приведены режимы и концентрации компонентов при синтезе изоморфных смесей  $\text{MMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  из смеси молибдата и вольфрамата натрия с хлоридом щелочного металла.

### 1.3. Молибдатные, вольфраматные и молибдат-вольфраматные системы

#### 1.3.1. Двойные системы с общим катионом

***Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>***. В системе образуется непрерывный ряд твердых растворов  $Li_2Mo_xW_{1-x}O_4$  без экстремумов на кривой моновариантных равновесий [2, 72-75].

***Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>***. В системе образуется непрерывный ряд твердых растворов  $Na_2Mo_xW_{1-x}O_4$  с минимумом при 676°C и 40,0 %  $Na_2MoO_4$  [2, 74-77].

***K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>***. В системе образуется непрерывный ряд твердых растворов  $K_2Mo_xW_{1-x}O_4$ . Ликвидус представляет собой практически прямую линию [2, 72, 74-77].

***CaMoO<sub>4</sub>-CaWO<sub>4</sub>***. В системе образуется непрерывный ряд твердых растворов  $Ca_2Mo_xW_{1-x}O_4$  без экстремумов на кривой моновариантных равновесий [2, 78-81].

***SrMoO<sub>4</sub>-SrWO<sub>4</sub>***. В системе образуется непрерывный ряд твердых растворов  $Sr_2Mo_xW_{1-x}O_4$  без экстремумов на кривой моновариантных равновесий [2].

***BaMoO<sub>4</sub>-BaWO<sub>4</sub>***. В системе образуется непрерывный ряд твердых растворов  $Ba_2Mo_xW_{1-x}O_4$ . Отмечается только моновариантное равновесие [2].

#### 1.3.2. Двойные системы с общим анионом

***Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>***. Эвтектика в системе образуется при 450°C и 49,5 % мол.  $Na_2MoO_4$  [75, 82].

***Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>***. В системе отмечено образование соединения конгруэнтного плавления состава  $LiKM_oO_4$  с температурой плавления 575°C, которое разбивает систему на две подсистемы с координатами эвтектик: 521°C и 67 %, 551°C и 41 % мол.  $Li_2MoO_4$  [74].

***Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-BaMoO<sub>4</sub>***. Эвтектика в системе образуется при 682°C и 9,0 % мол.  $BaMoO_4$  [86].

***Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>***. Эвтектика в системе образуется при 663°C и 19,0 % мол.  $K_2MoO_4$ . Переходная точка при 682°C, 34,0 %  $K_2MoO_4$ . Соединение состава  $Na_2MoO_4 \cdot K_2MoO_4$  ( $NaKM_oO_4$ ) [74-76, 84].

***Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-CaMoO<sub>4</sub>***. Система была исследована методами ДТА и ВПА [87] и установлено соответствие данных с ранее полученными [83]. Установлены ограниченные твердые растворы на основе молибдата натрия с максимумом при 7,5 % CaMoO<sub>4</sub> и 712°C, распадающиеся с образованием эвтектики при 709 °C и 9,5 % CaMoO<sub>4</sub>. Выявлен эвтектоид при 594°C, полиморфным переходом β/γ и α/β на диаграмме состояния отвечают термаэффекты при 578°C и 448°C.

***Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-SrMoO<sub>4</sub>***. В системе образуются ограниченные твердые растворы на основе молибдата натрия с максимумом при 690°C и 2,5 мол. % SrMoO<sub>4</sub>. Эвтектика при 687°C и 3,5 мол. % SrMoO<sub>4</sub> [83].

***Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-BaMoO<sub>4</sub>***. В ликвидусе при 4 мол. % BaMoO<sub>4</sub> образуется максимум граничных твердых растворов на основе молибдата натрия с температурой плавления смеси при 694°C. Эвтектике отвечают координаты: температура плавления – 678°C и 9,7 мол. % BaMoO<sub>4</sub> [83-85].

***K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-CaMoO<sub>4</sub>***. Система исследована нами в работе [88]. Установлено образование ограниченных твердых растворов на основе молибдата калия с максимумом при 932°C и 3,0 мол. % CaMoO<sub>4</sub>. Эвтектика: 862°C и 26,5 мол. % CaMoO<sub>4</sub>.

***K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-BaMoO<sub>4</sub>***. При 3 % мол. BaMoO<sub>4</sub> и температуре плавления смеси 936°C в ликвидусе образуется максимум. Эвтектике отвечает содержание молибдата бария, равное 9,0 мол. % при температуре плавления 925°C. Образуется соединение K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>·BaMoO<sub>4</sub> инконгруэнтного плавления с перитектикой при 1067°C и 49,0 мол. % BaMoO<sub>4</sub> [84, 85].

***CaMoO<sub>4</sub>-SrMoO<sub>4</sub>***. По данным рентгенографических исследований в системе образуется непрерывный ряд твердых растворов [75].

***Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>***. В системе образуется эвтектика при температуре плавления ~ 490°C и 52,0 мол. % Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> и эвтектоид при температуре 485°C и 20,0 мол.% Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>. В эвтектических сплавах отмечены перитектики, отвечающие твердым растворам на основе различных фаз вольфрамата натрия. Также отмечается метотектика при 506°C [5, 12].

***Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>***. В системе образуется соединение конгруэнтного плавления  $\text{Li}_2\text{WO}_4 \cdot \text{K}_2\text{WO}_4$  ( $\text{LiKWO}_4$ ) с температурой плавления 626°C. Данное соединение разбивает систему на две подсистемы с координатами эвтектик: 570°C и 33 мол. %  $\text{K}_2\text{WO}_4$ , 592°C и 64 мол. %  $\text{K}_2\text{WO}_4$  [5].

***Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-BaWO<sub>4</sub>***. Эвтектическая система с координатами эвтектики: температура 694°C и 6,0 мол. %  $\text{BaWO}_4$  [86].

***Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>***. *T-x*-диаграмма аналогична системе  $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-K}_2\text{MoO}_4$ . Эвтектика при температуре плавления 642°C и 15,5 мол. %  $\text{K}_2\text{WO}_4$ . Соединение инконгруэнтного плавления состава  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot \text{K}_2\text{WO}_4$  отвечает перитектике при 682°C и 42,0 мол. %  $\text{K}_2\text{WO}_4$  [92].

***Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-CaWO<sub>4</sub>***. Исследовалась методами ДТА и ВПА. В системе образуется эвтектика при 683°C и 4,0 мол. %  $\text{CaWO}_4$  [90].

***Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-SrWO<sub>4</sub>***. В системе образуется эвтектика при 685°C и 2,0 мол. %  $\text{SrWO}_4$  [75, 82].

***Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-BaWO<sub>4</sub>***. В системе образуется эвтектика при 680°C и 4,0 мол. %  $\text{BaWO}_4$  [75].

***K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-CaWO<sub>4</sub>***. Ликвидус исследован методами ДТА и ВПА. Отмечены ограниченные твердые растворы на основе вольфрамата калия с максимумом при 929°C и 3,0 мол. %  $\text{CaWO}_4$ . В системе образуется эвтектика при 883°C и 19,0 мол. %  $\text{CaWO}_4$  [88].

***K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-BaWO<sub>4</sub>***. Образуются граничные твердые растворы на основе  $\text{K}_2\text{WO}_4$  с максимумом при 931°C и 3,0 мол. %  $\text{BaWO}_4$ . Эвтектика при 924°C и 10,5 мол. %  $\text{BaWO}_4$ . Отмечено образование соединения инконгруэнтного плавления  $\text{K}_2\text{WO}_4 \cdot \text{BaWO}_4$ . Перитектика при 1068°C и 38,5 мол. %  $\text{BaWO}_4$  [84, 85].

***CaWO<sub>4</sub>-SrWO<sub>4</sub>***. По данным рентгенофазового анализа образцов, отожденных при 1100°C установлено образование непрерывного ряда твердых растворов [75].

***SrWO<sub>4</sub>-BaWO<sub>4</sub>***. Выявлено образование непрерывного ряда твердых растворов [75].



### 1.3.3. Тройные системы

***LiF-Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>***. Система образована тремя двухкомпонентными системами, две из которых эвтектического типа - LiF-Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> и LiF-Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, а система Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> – с непрерывным рядом твердых растворов Li<sub>2</sub>Mo<sub>x</sub>W<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub>. Твердые растворы внутри тройной системы не распадаются, поэтому проекция фазового комплекса на треугольник состава представлена двумя полями кристаллизации – LiF и Li<sub>2</sub>Mo<sub>x</sub>W<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub>. На моновариантной кривой, соединяющей эвтектики двухкомпонентных систем LiF-Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> и LiF-Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> экстремумы отсутствуют [92].

***LiBr-Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>***. В данной трехкомпонентной системы бинарные твердые растворы Li<sub>2</sub>Mo<sub>x</sub>W<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> устойчивы и фазовый комплекс представлен двумя полями кристаллизации – LiBr и Li<sub>2</sub>Mo<sub>x</sub>W<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> [93, 94].

***NaF-Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>***. В системе на бинарных сторонах NaF-Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> и NaF-Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> образуются соединения инконгруэнтного плавления Na<sub>3</sub>FЭO<sub>4</sub> (где Э – Mo, W). Поэтому проекция фазового комплекса на остов состава представлена тремя полями кристаллизации – NaF, Na<sub>2</sub>Mo<sub>x</sub>W<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> и Na<sub>3</sub>FMo<sub>x</sub>W<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> [85, 96].

***NaCl-Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>***. В системе выявлена устойчивость бинарных твердых растворов Na<sub>2</sub>Mo<sub>x</sub>W<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> и Na<sub>3</sub>ClMo<sub>x</sub>W<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub>. проекция политермы кристаллизации представлена тремя полями кристаллизации: NaCl, Na<sub>2</sub>Mo<sub>x</sub>W<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> и Na<sub>3</sub>ClMo<sub>x</sub>W<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> [95].

***KF-K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>***. Система характеризуется наличием в двойных системах KF-K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> и KF-K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> соединений конгруэнтного плавления K<sub>3</sub>FЭO<sub>4</sub> (где Э – Mo, W), между которыми образуется непрерывный ряд твердых растворов K<sub>3</sub>FMo<sub>x</sub>W<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub>. Поверхность ликвидуса представлена тремя полями, отвечающими фазам KF, K<sub>2</sub>Mo<sub>x</sub>W<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> и K<sub>3</sub>FMo<sub>x</sub>W<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> [85, 95].

***KCl-K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>***. Двойные системы огранения данной трехкомпонентной системы KCl-K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> и KCl-K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> относятся к системам эвтектического типа, а в системе K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> образуется непрерывный ряд твердых растворов K<sub>2</sub>Mo<sub>x</sub>W<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub>. Проекция политермы кристаллизации на треугольник состава представлена двумя полями кристаллизации: KCl и K<sub>2</sub>Mo<sub>x</sub>W<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub>.

***KBr-K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>***. Проекция фазового комплекса системы показывает, что он представлен двумя полями кристаллизации - бромиде калия и непрерывного ряда твердых растворов  $K_2Mo_xW_{1-x}O_4$  [94].

***CaF<sub>2</sub>-CaMoO<sub>4</sub>-CaWO<sub>4</sub>***. В работе [109] сделано предположение о том, что в двух системах ограничения  $CaF_2$ - $CaMoO_4$  и  $CaF_2$ - $CaWO_4$  образуются эвтектики, а система  $CaMoO_4$ - $CaWO_4$  относится к системам, с образованием непрерывного твердого раствора  $CaMo_xW_{1-x}O_4$ . Поэтому проекция фазового комплекса на треугольник составов представлена двумя фазами:  $CaF_2$  и  $CaMo_xW_{1-x}O_4$ .

***CaCl<sub>2</sub>-CaMoO<sub>4</sub>-CaWO<sub>4</sub>***. Доминирующая поверхность ликвидуса трехкомпонентной системы представлена непрерывным твердым раствором  $CaMo_xW_{1-x}O_4$  [7, 8, 97, 98].

***BaF<sub>2</sub>-BaMoO<sub>4</sub>-BaWO<sub>4</sub>***. Двойные системы, ограничивающие тройную,  $BaF_2$ - $BaMoO_4$  и  $BaF_2$ - $BaWO_4$  являются системами эвтектического типа, а в системе  $BaMoO_4$ - $BaWO_4$  образуется непрерывный ряд твердых растворов  $BaMo_xW_{1-x}O_4$ . Ликвидус представлен двумя поверхностями кристаллизации:  $BaF_2$  и  $BaMo_xW_{1-x}O_4$  [85].

***BaCl<sub>2</sub>-BaMoO<sub>4</sub>-BaWO<sub>4</sub>***. Треугольник составов системы представлен проекцией фазового комплекса, включающего два поля кристаллизации:  $BaCl_2$  и  $BaMo_xW_{1-x}O_4$  [84].

### 1.3.4. Тройные взаимные системы

***Li<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> // MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>***. Квадрат составов системы представлен тремя полями кристаллизации непрерывного ряда твердых растворов:  $Li_2Mo_xW_{1-x}O_4$ ,  $K_2Mo_xW_{1-x}O_4$  и  $LiKMo_xW_{1-x}O_4$  [100, 101].

***Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> // MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>***. Квадрат составов системы представлен тремя полями кристаллизации непрерывных рядов твердых растворов между компонентами и соединениями  $NaKMoO_4$ ,  $NaKWO_4$  [75, 84, 85].

***Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> // MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>***. Проекция политермы кристаллизации на квадрат составов системы представлен двумя полями кристаллизации непрерывных рядов твердых растворов:  $Na_2Mo_xW_{1-x}O_4$ ,  $CaMo_xW_{1-x}O_4$  [88, 103].

$Na^+, Sr^{2+} // MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}$  Ликвидус системы аналогичен системе  $Na^+, Ca^{2+} // MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}$  и представлен двумя полями твердых фаз:  $Na_2Mo_xW_{1-x}O_4$ ,  $SrMo_xW_{1-x}O_4$  [88, 104].

$Na^+, Ba^{2+} // MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}$ . По топологии ликвидуса системы аналогична системам  $Na^+, Ca^{2+} // MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}$  и  $Na^+, Sr^{2+} // MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}$ . Фазовые поля двух твердых растворов:  $Na_2Mo_xW_{1-x}O_4$ ,  $BaMo_xW_{1-x}O_4$  пересекаются по моновариантной кривой, соединяющей эвтектики двухкомпонентных систем  $Na_2MoO_4$ - $BaMoO_4$  и  $Na_2WO_4$ - $BaWO_4$  [84, 85].

$K^+, Ca^{2+} // MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}$  Проекция политепмы кристаллизации на квадрат составов системы представлен двумя полями кристаллизующихся фаз -  $K_2Mo_xW_{1-x}O_4$  и  $CaMo_xW_{1-x}O_4$  [88].

$K^+, Ba^{2+} // MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}$ . Поверхность кристаллизации квадрат составов системы представлен тремя полями кристаллизующихся фаз -  $K_2Mo_xW_{1-x}O_4$ ,  $BaMo_xW_{1-x}O_4$ ,  $K_2BaMo_xW_{1-x}O_4$ . [84, 85].

### 1.3.5. Четырехкомпонентные и четырехкомпонентные взаимные системы

#### *Четырехкомпонентные системы:*

$Li^+ // F^-, Br^-, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}$ . Две трехкомпонентные системы  $LiF$ - $LiBr$ - $Li_2MoO_4$  и  $LiF$ - $LiBr$ - $Li_2WO_4$  – эвтектические, а две оставшиеся системы -  $LiF$ - $Li_2MoO_4$ - $Li_2WO_4$  и  $LiBr$ - $Li_2MoO_4$ - $Li_2WO_4$  – с образованием непрерывных рядов твердых растворов  $Li_2Mo_xW_{1-x}O_4$ . Тетраэдр состава представлен тремя объемами кристаллизации –  $LiF$ ,  $LiBr$  и  $Li_2Mo_xW_{1-x}O_4$  [94].

$K^+ // F^-, Br^-, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}$ . Тетраэдр состава представлен четырьмя объемами кристаллизации –  $KF$ ,  $KBr$  и  $K_2Mo_xW_{1-x}O_4$  и  $K_3FMo_xW_{1-x}O_4$ . Нонвариантные точки в системе отсутствуют [94].

$Ca^{2+} // F^-, Br^-, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}$ . Две трехкомпонентные системы  $CaF_2$ - $CaMoO_4$ - $CaWO_4$  и  $CaCl_2$ - $CaMoO_4$ - $CaWO_4$  характеризуется образованием непрерывного ряда твердых растворов  $CaMo_xW_{1-x}O_4$ , а две другие системы эвтектического типа  $CaF_2$ - $CaCl_2$ - $CaMoO_4$  и  $CaF_2$ - $CaCl_2$ - $CaWO_4$  с близким строением ликвидуса.

Остов составов представлен тремя объемами кристаллизации:  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{CaMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  [105].

***Четырехкомпонентные взаимные системы.***

***$\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+ // \text{F}^-$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ .*** Призма составов представлена шестью объемами кристаллизации:  $\text{LiF}$ ,  $\text{KF}$ ,  $\text{Li}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ ,  $\text{LiKMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  и  $\text{K}_3\text{FMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  [94].

***$\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+ // \text{Br}^-$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ .*** Призма составов представлена пятью объемами кристаллизации:  $\text{LiBr}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{Li}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ ,  $\text{LiKMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  [94, 106, 107].

***$\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+ // \text{F}^-$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ .*** Призма составов представлена объемами кристаллизации фторида натрия, граничных твердых растворов на основе фторида калия и непрерывных рядов твердых растворов  $\text{Na}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{FMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  и  $\text{K}_3\text{FMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  [85, 108].

***$\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+} // \text{F}^-$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ .*** Призма составов включает следующие объемы кристаллизации:  $\text{NaF}$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ ,  $\text{CaMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{FMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  [109].

***$\text{Na}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+} // \text{F}^-$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ .*** Остов составов представлен следующими твердыми фазами:  $\text{NaF}$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ ,  $\text{BaMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{FMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  [84].

***$\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+} // \text{F}^-$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ .*** Фазы, представляющие объемы кристаллизации, следующие:  $\text{KF}$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{K}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ ,  $\text{CaMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ ,  $\text{K}_3\text{FMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ ,  $\text{KCaF}_3$  [100].

***$\text{K}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+} // \text{F}^-$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ .*** Остов составов представлен твердыми фазами:  $\text{KF}$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{K}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ ,  $\text{BaMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ ,  $\text{K}_3\text{FMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  [85].

***$\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+ // \text{Cl}^-$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ .*** Призма составов представлена объемами кристаллизации твердых растворов:  $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{Cl}$ ,  $\text{Na}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  и  $\text{NaKMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  [98].

***$\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+} // \text{Cl}^-$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ .*** Три бинарных твердых раствора  $\text{Na}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ ,  $\text{CaMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  устойчивы в остове составов. Также в системе образуются фазы –  $\text{NaCl}$  и  $\text{CaCl}_2$ . Преобладает объем кристаллизации  $\text{CaMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  [103].

***$\text{Na}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+} // \text{Cl}^-$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ .*** Непрерывные ряды твердых растворов образуются между исходными компонентами –  $\text{Na}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ ,  $\text{BaMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ , а также

между соединениями -  $\text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  устойчивы в остове составов. Также объемы кристаллизации отвечают фазам  $\text{NaCl}$  и  $\text{BaCl}_2$  [84].

$\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  //  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ . Остов составов представлен объемами кристаллизации  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{KCaCl}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ ,  $\text{CaMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  [98].

$\text{K}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  //  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ . Призма составов представлена объемами кристаллизации  $\text{KCl}$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{K}_2\text{BaCl}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ ,  $\text{BaMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  и  $\text{K}_2\text{BaMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  [84].

## 1.4. Теоретические методы исследования систем

### 1.4.1. Моделирование фазовых равновесий

Из всех возможных видов моделирования в физико-химическом анализе применяют геометрическое (или графическое) моделирование [111-115]. При геометрическом моделировании диаграмм состояния (фазовых диаграмм) необходимо соблюдать *принципы непрерывности и соответствия Н.С. Курнакова* [116-118], *правило о соприкасающихся пространствах состояний* [119], применять *правило фаз Гиббса* к геометрическим элементам фазовой диаграммы, *правило дополнения Холлмана* [120].

Д.А. Петров в своих работах [121, 122] приводит теоретические варианты построения различных типов фазовых диаграмм, а также необходимое и достаточное число политермических сечений для определения координат точек неинвариантных равновесий.

В.И. Луцык предлагает для описания фазовых равновесий в многокомпонентных системах использовать аппарат аналитической геометрии для количественных расчетов [123]. Разработанный В.И. Луцыком программный продукт «Editor of PD» v5.1 на основе геометрического моделирования позволяет строить трехмерную модель тройной системы в виде совокупности геометрических фигур; точек, линий и поверхностей на основании экспериментальных данных. Но, при этом, в комплексе отсутствует возможность пользовательской корректировки этих геометрических объектов, что вызывает трудности при построении нестандартной модели системы.

Также стоит отметить, что в программном продукте отсутствует возможность создания локальных объемов модели, отвечающих за определенный тип фазового равновесия в исследуемой системе.

Геометрическое моделирование возможно и апробировано на основе анализа двойных, тройных и более сложных систем в рядах однотипных соединений. Данные по рядам систем опубликованы в работах [124-132] и обобщены в монографиях [133, 134] и диссертациях [135, 137].

Термодинамическое моделирование диаграмм состояния сводится к нахождению зависимости термодинамического потенциала (свободной энергии Гиббса) от температуры, давления и концентрации компонентов во всех фазах. Однако, не всегда можно предсказать, какие именно фазы образуются в данной системе и каково их строение. В металлических однокомпонентных системах важным является установление границ однофазных областей. На основе решения термодинамических уравнений стабильности фаз возможно провести расчет  $T$ - $x$ -диаграмм, который описан в работах Л. Кауфмана и Х. Бернтейна [138]. Расчеты проводили на компьютере в приближении идеальных и регулярных растворов; в основу которых положены методы количественной оценки теплот и энтропий фазовых переходов компонентов и теплот смешения сплавов. Для большинства систем рассчитанные фазовые диаграммы значительно отличаются от экспериментальных.

Программные продукты решают задачу моделирования фазовых превращений за счет расчета термодинамических функций равновесий фаз, с учетом уже имеющихся экспериментальных данных (для корректировки вводимых в уравнение поправочных коэффициентов), и визуализируют результат вычислений в виде фазовых диаграмм различного типа [139-150]. В этом заключается термодинамический расчет фазовых диаграмм.

Термодинамическое моделирование с привлечением математического аппарата тройных инвариантных точек в зависимости от состава твердых фаз и теплот кристаллизации бинарных эвтектик (перитектик) приведено в работах [151-153].

Математическое моделирование двойных систем эвтектического типа основано на применении уравнения Шредера – Ле Шателье [154]. Для тройных систем

нон- и моновариантные равновесия в тройных и четырехкомпонентных системах рассчитывают по методам Л.Н. Яновской [155], Н.С. Мартыновой и М.П. Сусерева [156]. Последний метод реализован в виде алгоритма Е.Ю. Мощенской с соавторами [157]. Обзор некоторых математических методов расчета трехкомпонентных эвтектик приведен в работе [158]. Определение границ температур плавления эвтектик в четырех- и пятикомпонентных взаимных и невзаимных системах без соединений конгруэнтного (инконгруэнтного) плавления и с наличием таких соединений приведено в работах [94, 159-161, 163, 164].

#### **1.4.2. Компьютерное 3D-моделирование**

Трехмерная модель, выполненная в изограмме «КОМПАС 3D» [165], позволяет построить изотермические и политермические сечения для многокомпонентных систем. В работах [166-169] приведены данные моделирования фазового комплекса трех- и четырехкомпонентных систем с участием хроматов и галогенидов щелочных металлов, в том числе и в системах с расщеплением в жидкой фазе и образованием верхних критических точек растворения.

#### **1.4.3. Разбиение фазовых комплексов на симплексы**

Для разбиения систем с числом компонентов от четырёх- и более возможно применить геометрические, термодинамические и математические методы с применением комбинаторной топологии (теории графов). Используя элементы теории графов – построение матриц смежности и составление логического выражения, получают вариант разбиения. Этот метод является наиболее универсальным [170-173]. Он позволяет разбивать полиэдры составов как с образованием непрерывных рядов твердых растворов, так и с образованием одного и более соединений, когда возможно образование одной или нескольких внутренних секущих. Теория графов позволяет разбивать полиэдры составов систем различных классов взаимных и невзаимных систем.

Результатом разбиения полиэдра составов является древо фаз – совокупность фаз в системе при полном исчезновении жидкости. Древо фаз позволяет осуществить прогноз числа и состава кристаллизующихся фаз в симплексах, выявить симплексы;

- с наличием расслоения в жидкой фазе,
- с наличием непрерывных рядов твердых растворов,
- с минимальными температурами плавления,
- максимальным значением энтальпии плавления и некоторыми другими задачами.

Также древо фаз взаимных систем позволяет выявить реакции химического взаимодействия, протекающие при расплавлении и кристаллизации смеси компонентов и соединений.

#### **1.4.4. Описание химического взаимодействия в многокомпонентных взаимных системах**

Следующим этапом качественного описания систем, после разбиения полиэдров взаимных систем на симплексы, является описание химического взаимодействия. Оно может быть реализовано двумя методами – конверсионным и ионного баланса.

*Конверсионный метод.* В.П. Радищевым впервые введено понятие элементов конверсии, т.е. различных фигур, представляющих собой геометрическое место точек пересечения стабильного и нестабильного комплексов и являющихся отражением реакций обмена между солями, расположенными в вершинах обеих фигур конверсии [174].

Фигура конверсии тройной взаимной системы – точка пересечения стабильной и нестабильной диагоналей, четырехкомпонентной взаимной системы – две линии пересечения двух стабильных и двух нестабильных треугольников, пятикомпонентной взаимной системы – плоскости, получаемые пересечением объемов стабильных и нестабильных тетраэдров и т.д.



Дальнейшее развитие конверсионный метод получил в работах [85, 98, 175-178].

*Метод ионного баланса.* Каждой симплекс взаимной системы представляет собой стабильную ассоциацию фаз, получаемую в результате химических и фазовых превращений при расплавлении исходной смеси компонентов и возвращения системы в состояние равновесия после кристаллизации расплава [173]. Сущность метода ионного баланса заключается в уравнивании коэффициентов при ионах правой и левой частей заданной реакции химического взаимодействия для любой смеси составляющих систему веществ (или веществ и соединений). Число составляющих веществ взаимных систем определяется произведением числа катионов на число анионов. Для систем классов  $3K||2A$  и  $2K||3A$  число составляющих веществ равно шести. Число веществ в исходных смесях может быть равно трем, четырем, пяти и шести. Так как вещества принадлежат системе, продукт кристаллизации исходной расплавленной смеси будет принадлежать определенному симплексу.

#### **1.4.5. Проекционно-термографический метод (ПТГМ)**

После разбиения полиэдров на симплексы и описания химического взаимодействия необходимо определить температуры плавления и составы нон-, моно- ...и n-вариантных равновесных состояний в системах. Оптимальным решением является проекционно-термографический метод, применяемый для исследования гетерогенных равновесий, заключающийся в изучении ДТА и РФА одномерных политермических сечений, геометрические образы диаграмм состояния которых содержат искомую информацию о параметрах равновесных состояний системы [84].

При исследовании системы необходимо использовать правила выбора рациональных политермических сечений:

1. Сечение должно быть параллельно одному из элементов ограничения системы;
2. Сечение мерностью больше единицы должно лежать в поле (объеме) кристаллизации одного компонента;

3. Одномерное сечение должно пересекать несколько симплексных элементов.

## 2. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

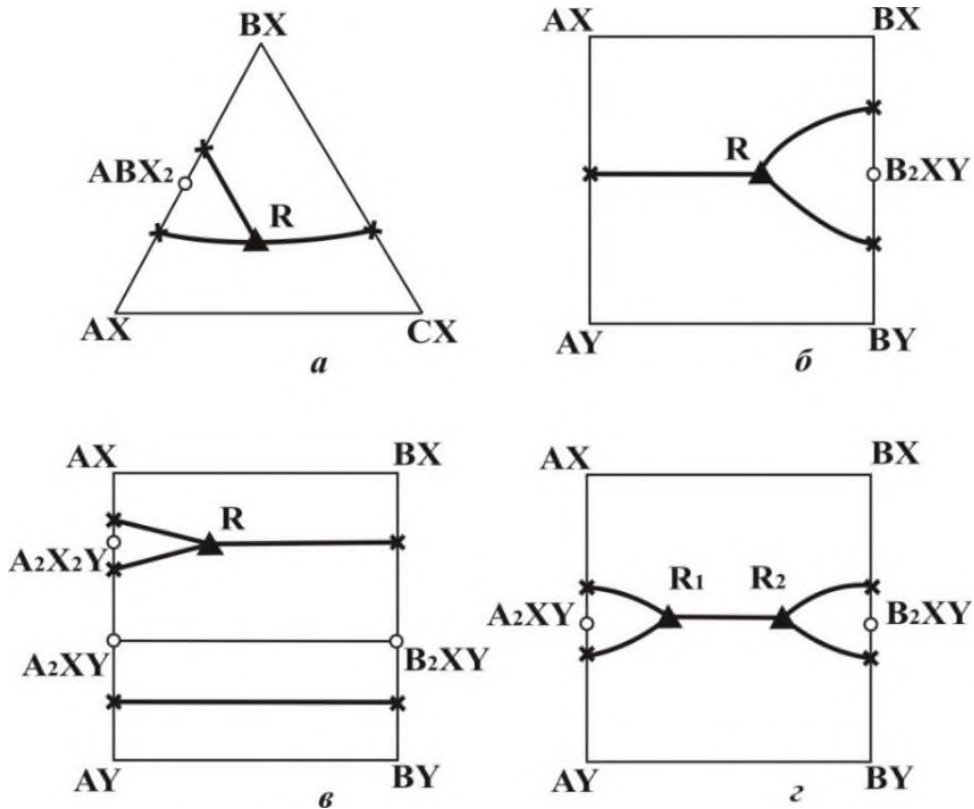
Прогноз систем с наличием бинарных непрерывных рядов твердых растворов для различных классов систем, с числом компонентов три и более логично осуществлять, используя условия образования НРТР в солевых системах [182] (таблица 2.1).

**Таблица 2.1** - Условия образования НРТР в n-компонентных системах

Число компонент ов, n	Класс систем K  A (K – катион, A – анион)	Общее число систем мерностью n – 1, q	Число солей K•A	Число систем ограничения с твердыми растворами, p	Число систем ограничения с нонвариант- ными точками, q-p
3	1  3	3	3	1	2
3	2  2	4	4	2	2
4	1  4	4	4	2	2
4	3  2, 2  3	5	6	3	2
5	1  5	5	5	3	2
5	3  3	6	9	4	2
5	4  2, 2  4	6	8	4	2

Однако бывают случаи, когда ликвидусы двойных систем различны по морфологии, например, с разным числом соединений (с одним соединением)  $ABX_2$  (рис. 2.1, а);  $B_2XY$  (рис. 2.1, б); с двумя соединениями  $A_2XY$ ,  $A_2X_2Y$  на стороне  $AX-AY$  и одним  $B_2XY$  на другой стороне  $BX-BY$  (рис. 2.1, в), при образовании устойчивых бинарных твердых растворов между компонентами и соединениями появляются точки выклинивания. Возможно образование, в редких случаях, двух точек выклинивания при одинаковой морфологии ликвидусов двойных систем (рис. 2.1, г). Примером такого типа систем являются следующие:  $CsNO_2-Ba(NO_2)_2-TiNO_2$ ;  $KF-CaF_2-SrF_2$ ;  $NaF-Na_2SO_4-Na_2CO_3$  [96];  $Li^+, Sr^{2+} || Cl^-, Br^-$ ;  $K^+ || Cl^-, ClO_3^-, NO_3^-$ ;  $Cs^+, Cd^{2+} || Br^-, I^-$ ;  $Cs^+, Pb^{2+} || Cl^-, Br^-$ ;  $K^+, Pb^{2+} || Br^{2+}, I^-$ ;  $Li^+, Na^+ || SO_4^{2-}, CrO_4^{2-}$ ;  $Li^+, Rb^+ || NO_2^-, NO_3^-$ ;  $K^+, Rb^{2+} || F^-, CO_3^{2-}$ ;  $K^+, Rb^+ || F^-, CO_3^{2-}$ ;  $Li^+, Na^+ || CrO_4^{2-}, WO_4^{2-}$  [100].

Возможны варианты, когда в тройных, тройных взаимных и более сложных системах имеются области расслаивания в жидкой фазе.



**Рисунок 2.1** - Ликвидусы тройных и тройных взаимных систем с выклиниванием одного (*a*, *б*) и двух (*в*, *г*) соединений конгруэнтного плавления

Некоторые варианты образования одной (рис. 2.2, *a*) и двух областей расслаивания (рис. 2.2, *б*, *в*, *г*) с устойчивыми бинарными твердыми растворами в тройных системах показаны на рис. 2.2. В качестве примера трехкомпонентных систем с расслоением в жидкой фазе можно привести следующие: LiF–Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>–KBr, LiF–NaBr–KBr, LiF–NaF–KBr, LiF–NaBr–RbBr, LiF–NaF–RbBr, LiF–NaBr–CsBr, LiF–NaF–CsBr [182]. В этом случае поверхность ликвидуса представлена двумя полями кристаллизации компонента – AY и непрерывных рядов твердых растворов между AX и AZ. В поле кристаллизации одного компонента (BX) существует область расслоения (рис. 2.2).

Однако, если в расплаве содержатся либо катионы, либо анионы, близкие или меньше по ионному радиусу катионов (анионов), кристаллизующихся в виде твердых растворов, может происходить образование ограниченной растворимости (разрыв сплошности бинарных твердых растворов), т.е. распад твердых растворов с образованием эвтектических (рис. 2.3, *б*, *в*, *г*, *д*) и перитектических (рис. 2.3, *е*) точек неинвариантных равновесий.

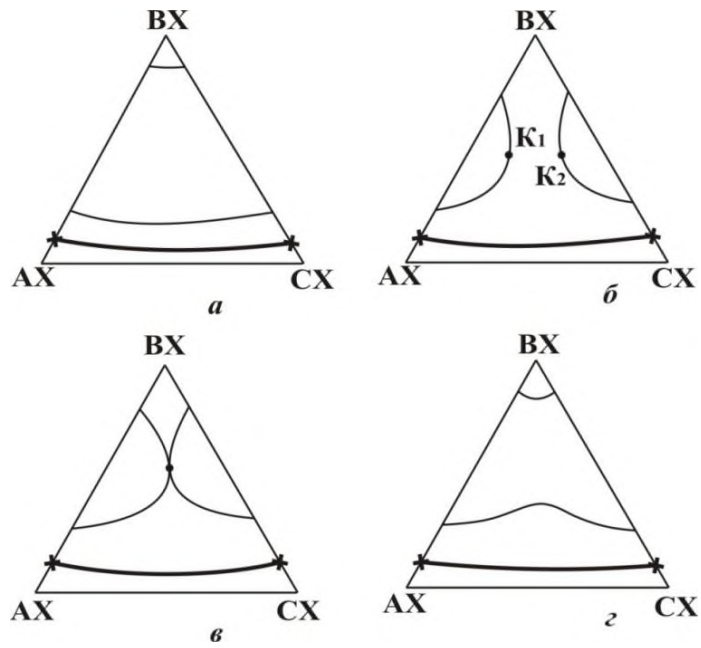


Рисунок 2.2 - Ликвидусы систем с областями расслаивания одной (а) и двумя (б,в,г)

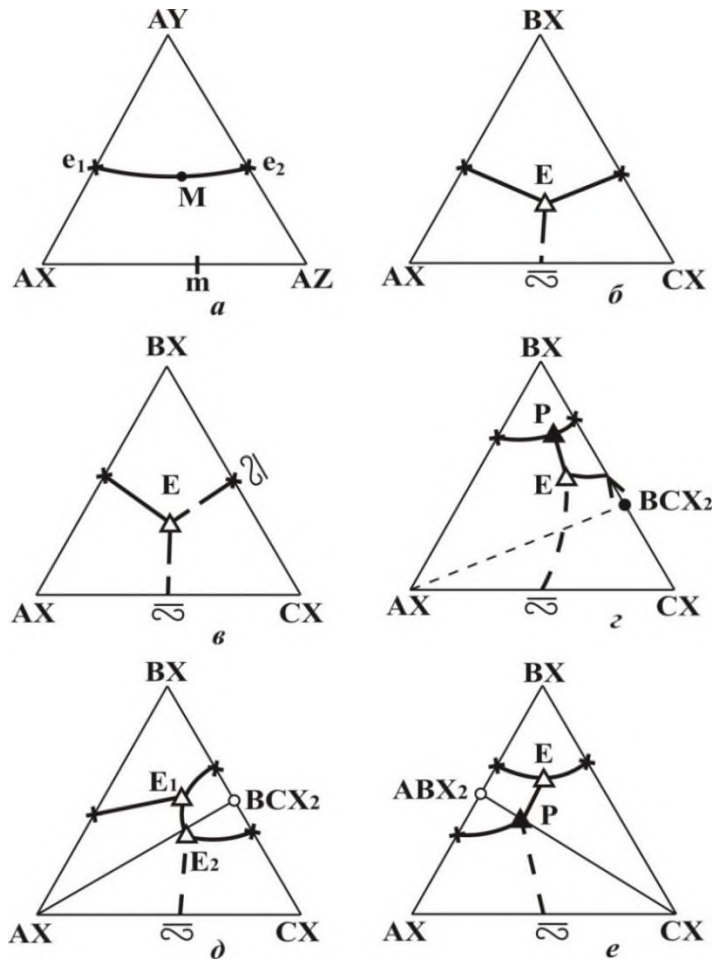


Рисунок 2.3 - Тройные системы с распадом бинарных твердых растворов с минимумом внутри тройных систем

Для топологических структур систем из трёх и более компонентов с участием галогенидов, сульфатов, хроматов, молибдатов, вольфраматов и других солей, в результате анализа, была выявлена следующая закономерность: число систем ограничения мерностью  $n-1$  с наличием точек невариантных равновесий должно быть всегда равным 2. Топологический анализ позволяет провести прогнозирование фазовых диаграмм состояния с непрерывными рядами твердых растворов. С увеличением числа компонентов ( $n = 5, 6$  и т.д.) в системах наблюдается «нивелирование» (вырождение) ликвидуса. Это подтверждено экспериментальным исследованием стабильных пентатопов систем  $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ba}^{2+}||\text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$  [84],  $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Ca}^{2+}||\text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$  [98]. В этих системах значительными гиперобъемами и гиперплоскостями кристаллизации представлены твердые растворы между молибдатами и вольфраматами щелочноземельных металлов (ЩЗМ).

## 2.1. Моделирование фазовых комплексов систем

Данные по термодинамическим и термическим свойствам молибдатов и вольфраматов лития, натрия, калия, кальция, стронция и бария приведены в табл. 2.2.

### 2.1.1. Трехкомпонентные системы

В рядах трехкомпонентных систем  $\text{MHal}-\text{M}_2\text{MoO}_4-\text{M}_2\text{WO}_4$  и  $\text{M}_2\text{Hal}-\text{MMoO}_4-\text{MWO}_4$  ( $\text{Hal} - \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ;  $\text{M}^{\text{I}} - \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ;  $\text{M}^{\text{II}} - \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) возможны различные варианты фазового комплекса. Рассмотрим каждый ряд отдельно.

**Системы  $\text{LiHal}-\text{Li}_2\text{MoO}_4-\text{Li}_2\text{WO}_4$ .** Теоретически возможны варианты ликвидусов, показанные на рис. 2.4. При устойчивости твердых растворов  $\text{Li}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}$  моновариантная кривая  $e_1e_2$  представляет собой линию без экстремумов (рис. 2.4 а) или на моновариантной кривой возможен тройной минимум М (рис. 2.4 б). Если наблюдается разрыв сплошности твердых растворов  $\text{Li}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}$ , то возможно образование тройной эвтектики Е (рис. 2.4 в).

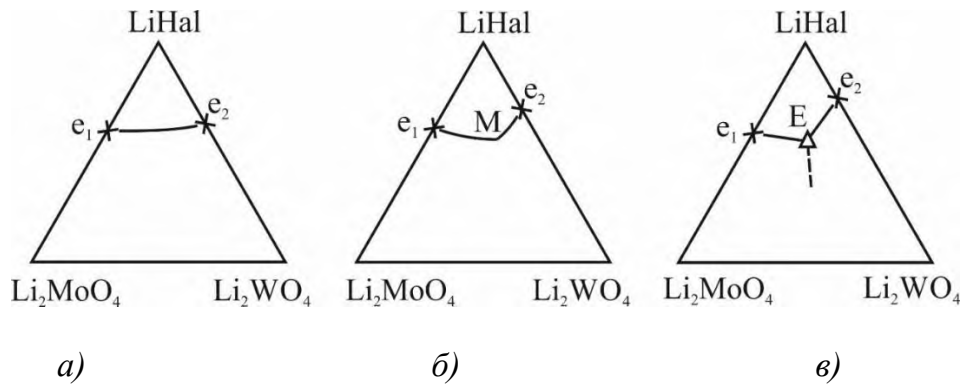
Из ряда систем  $\text{LiHal}-\text{Li}_2\text{MoO}_4-\text{Li}_2\text{WO}_4$  исследованы две системы:  $\text{LiF}-\text{Li}_2\text{MoO}_4-\text{Li}_2\text{WO}_4$  [92] и  $\text{LiBr}-\text{Li}_2\text{MoO}_4-\text{Li}_2\text{WO}_4$  [93, 94], в которых реализуется

вариант ликвидуса, показанный на рис. 2.4 а. Следовательно в двух неисследованных системах  $\text{LiCl-Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$  и  $\text{LiI-Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$  - также будет два поля кристаллизации –  $\text{LiCl (LiI)}$  и  $\text{Li}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}$ .

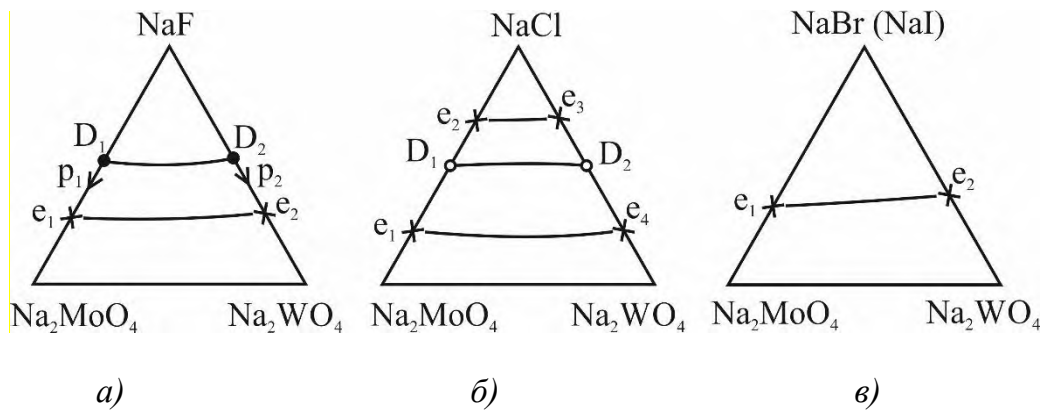
**Системы  $\text{NaHal-Na}_2\text{MoO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$  ( $\text{Hal} - \text{F, Cl, Br, I}$ ).** В четырех системах ограничения  $\text{NaF-Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{NaCl-Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{NaF-Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{NaCl-Na}_2\text{WO}_4$  образуются соединения конгруэнтного плавления и поля кристаллизации в системах  $\text{NaF-Na}_2\text{MoO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$  и  $\text{NaCl-Na}_2\text{MoO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$  представлены тремя фазами –  $\text{NaF (NaCl)} + \text{Na}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4 + \text{Na}_3\text{F(Cl)Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  (рис. 2.5 а, б). В двухкомпонентных системах  $\text{NaBr-Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{NaI-Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{NaBr-Na}_2\text{WO}_4$  и  $\text{NaI-Na}_2\text{WO}_4$  не отмечено образование соединений, поэтому проекция фазового комплекса будет представлена двумя полями кристаллизации -  $\text{NaBr (NaI)} + \text{Na}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  (рис.2.5в).

**Таблица 2.2** - Термические и термодинамические данные молибдатов и вольфраматов некоторых s-элементов [186-188]

Соединение	Температура плавления, °С	Температура полиморфного перехода, °С	Энтальпия образования, - $\Delta_f H^\circ_{298}$ , кДж/моль	Энергия Гиббса, - $\Delta_f G^\circ_{298}$ , кДж/моль
$\text{Li}_2\text{MoO}_4$	702,5°		1521,009	1407,154
$\text{Li}_2\text{WO}_4$	740°	$\alpha/\beta$ 645	1603,727	1488,043
$\text{Na}_2\text{MoO}_4$	688°	$\alpha/\beta$ 451 $\beta/\gamma$ 585 $\gamma/\delta$ 635	1469,002	1355,147
$\text{Na}_2\text{WO}_4$	695°	$\alpha/\beta$ 576 $\beta/\gamma$ 589	1547,661	1433,099
$\text{K}_2\text{MoO}_4$	926°	$\alpha/\beta$ 316 $\beta/\gamma$ 450 $\gamma/\delta$ 476	1498,457	1381,481
$\text{K}_2\text{WO}_4$	923°	$\alpha/\beta$ 375 $\beta/\gamma$ 455	1580,296	1460,872
$\text{CaMoO}_4$	1449		1543,059	1436,413
$\text{CaWO}_4$	1580		1640,128	1533,415
$\text{SrMoO}_4$	1457		1561,468	1449,612
$\text{SrWO}_4$	1535		1635,015	1527,578
$\text{BaMoO}_4$	1458		1531,177	1425,664
$\text{BaWO}_4$	1475		1697,449	1590,485



**Рисунок 2.4** - Варианты моделей ликвидусов систем LiHal-Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>



**Рисунок 2.5** - Ликвидусы систем NaHal-Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>

**Системы KHal-K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (Hal – F, Cl, Br, I).** В двойных системах KF-K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, KF-K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> образуются соединения конгруэнтного плавления K<sub>3</sub>FЭO<sub>4</sub> (Э – Mo, W), которые также изоструктурны, как и K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> с K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>. Поэтому реализуется вариант модели ликвидуса аналогичный приведенному на рис. 2.5. Далее в изученных системах KCl-K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> [95] и KBr-K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> [94] ликвидусы представлены двумя полями кристаллизации фаз (KCl(Br) и K<sub>2</sub>Mo<sub>x</sub>W<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub>). Поэтому система KI-K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> также будет представлена двумя поверхностями кристаллизации фаз - KI и K<sub>2</sub>Mo<sub>x</sub>W<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> (рис. 2.5 в).

**Системы Ca(Hal)<sub>2</sub>-CaMoO<sub>4</sub>-CaWO<sub>4</sub> (Hal – F, Cl, Br, I).** В этом ряду исследованы две системы CaF<sub>2</sub>-CaMoO<sub>4</sub>-CaWO<sub>4</sub> [109] и CaCl<sub>2</sub>-CaMoO<sub>4</sub>-CaWO<sub>4</sub> [98], которые представлены двумя полями кристаллизующихся фаз: CaF<sub>2</sub>(CaCl<sub>2</sub>) и CaMo<sub>x</sub>W<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub>. Поэтому в неизученных системах CaBr<sub>2</sub>(CaI<sub>2</sub>)-CaMoO<sub>4</sub>-CaWO<sub>4</sub> также должен реализоваться вариант, приведенный на рис. 2.5. в., на котором проекция изотерм кристаллизации будет представлена двумя фазами: CaBr<sub>2</sub>(CaI<sub>2</sub>) и CaMo<sub>x</sub>W<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub>.



**Системы  $Sr(Hal)_2-SrMoO_4-SrWO_4$  ( $Hal - F, Cl, Br, I$ ).** В этом ряду исследована система  $SrCl_2-SrMoO_4-SrWO_4$  [98,111-113]. В остальных трех системах  $SrF_2-SrMoO_4-SrWO_4$ ,  $SrBr_2-SrMoO_4-SrWO_4$ ,  $SrI_2-SrMoO_4-SrWO_4$  топология аналогична предыдущей системе и треугольник составов будет состоять из двух полей кристаллизации фаз -  $SrF_2(SrBr_2, SrI_2)$  и  $SrMo_xW_{1-x}O_4$ .

**Системы  $Ba(Hal)_2-BaMoO_4-BaWO_4$  ( $Hal - F, Cl, Br, I$ ).** В этом ряду изучены две системы  $BaF_2-BaMoO_4-BaWO_4$  [85] и  $BaCl_2-BaMoO_4-BaWO_4$  [84], в которых проекции ликвидусов представлены двумя полями кристаллизующихся фаз:  $BaF_2(BaCl_2)$  и  $BaMo_xW_{1-x}O_4$ . Моделирование фазовых комплексов двух оставшихся систем  $BaBr_2(BaI_2)-BaMoO_4-BaWO_4$  предполагает аналогичную топологию ликвидуса с двумя изученными системами ряда, т.е. два поля кристаллизации  $BaBr_2(BaI_2)$  и  $BaMo_xW_{1-x}O_4$ .

### 2.1.2. Трехкомпонентные взаимные системы

По данным таблицы 2.2 описаны реакции химического взаимодействия в тройных взаимных системах с участием молибдатов и вольфраматов лития, натрия, калия, кальция, стронция и бария (табл. 2.3). Как видно из табл. 2.3, все системы, кроме систем с молибдатом и вольфраматом бария, можно отнести к обратимо-взаимным в соответствии с правилом Бергмана-Домбровской [189].

Наиболее интересны взаимные системы, включающие катионы щелочного и щелочноземельного металлов. Рассмотрим ряд систем  $Li, M \parallel MoO_4, WO_4$  ( $M - Ca, Sr, Ba$ ). Двухкомпонентные системы  $Li_2MoO_4-BaMoO_4$  и  $Li_2WO_4-BaWO_4$  – эвтектического типа. Следовательно, системы  $Li_2MoO_4-CaMoO_4$  ( $SrMoO_4$ ) и  $Li_2WO_4-CaWO_4$  ( $SrMoO_4$ ) будут также эвтектического типа с различными температурами плавления и содержанием компонентов в эвтектиках. Системы  $MMoO_4-MWO_4$  (где  $M - Ca, Sr, Ba$ ) с непрерывным рядом твердых растворов.

Модель ликвидусов будет представлена двумя полями кристаллизации непрерывных рядов твердых растворов  $Li_2Mo_xW_{1-x}O_4 + MMo_xW_{1-x}O_4$  (рис. 2.6).

**Таблица 2.3** - Тепловые эффекты и энергии Гиббса реакций обмена в молибдат-вольфраматных системах (стандартные условия)

Система	Тепловой эффект реакции – $\Delta_r H^\circ_{298}$ , кДж	Энергия Гиббса реакции – $\Delta_r G^\circ_{298}$ , кДж	Стабильная диагональ	Уравнение реакции
$\text{Li}^+, \text{Na}^+ \parallel \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$	0,879	4,307	$\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$	$\text{Li}_2\text{WO}_4 + \text{Na}_2\text{MoO}_4 \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{MoO}_4 + \text{Na}_2\text{WO}_4$
$\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$	6,879	1,498	$\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$	$\text{Li}_2\text{WO}_4 + \text{K}_2\text{MoO}_4 \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{MoO}_4 + \text{K}_2\text{WO}_4$
$\text{Li}^+, \text{Ca}^{2+} \parallel \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$	14,313	16,113	$\text{Li}_2\text{MoO}_4 + \text{CaWO}_4$	$\text{Li}_2\text{WO}_4 + \text{CaMoO}_4 \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{MoO}_4 + \text{CaWO}_4$
$\text{Li}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$	9,171	2,923	$\text{Li}_2\text{WO}_4 + \text{SrMoO}_4$	$\text{Li}_2\text{MoO}_4 + \text{SrWO}_4 \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{WO}_4 + \text{SrMoO}_4$
$\text{Li}^+, \text{Ba}^{2+} \parallel \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$	83,554	83,932	$\text{Li}_2\text{MoO}_4 + \text{BaWO}_4$	$\text{Li}_2\text{WO}_4 + \text{BaMoO}_4 \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{MoO}_4 + \text{BaWO}_4$
$\text{Na}^+, \text{K}^+ \parallel \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$	3,180	1,439	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{K}_2\text{WO}_4$	$\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{K}_2\text{MoO}_4 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{K}_2\text{WO}_4$
$\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+} \parallel \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$	18,410	19,050	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{CaWO}_4$	$\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{CaMoO}_4 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{CaWO}_4$
$\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$	5,112	0,014	$\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{SrMoO}_4$	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{SrWO}_4 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{SrMoO}_4$

Окончание таблицы 2.3

$\text{Na}^+, \text{Ba}^{2+} \parallel \text{Mo}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$	87,613	86,869	$\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{BaWO}_4$	$\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{BaMoO}_4 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{BaWO}_4$
$\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{Mo}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$	23,522	19,036	$\text{CaWO}_4 + \text{SrMoO}_4$	$\text{CaMoO}_4 + \text{SrWO}_4 \rightleftharpoons \text{CaWO}_4 + \text{SrMoO}_4$
$\text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+} \parallel \text{Mo}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$	69,203	67,819	$\text{CaMoO}_4 + \text{BaWO}_4$	$\text{CaWO}_4 + \text{BaMoO}_4 \rightleftharpoons \text{CaMoO}_4 + \text{BaWO}_4$
$\text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+} \parallel \text{Mo}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$	92,725	86,855	$\text{SrMoO}_4 + \text{BaWO}_4$	$\text{SrWO}_4 + \text{BaMoO}_4 \rightleftharpoons \text{SrMoO}_4 + \text{BaWO}_4$
$\text{K}^+, \text{Ca}^{2+} \parallel \text{Mo}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$	15,230	17,611	$\text{K}_2\text{WO}_4 + \text{CaMoO}_4$	$\text{K}_2\text{MoO}_4 + \text{CaWO}_4 \rightleftharpoons \text{K}_2\text{WO}_4 + \text{CaMoO}_4$
$\text{K}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{Mo}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$	7,292	1,425	$\text{K}_2\text{WO}_4 + \text{SrMoO}_4$	$\text{K}_2\text{MoO}_4 + \text{SrWO}_4 \rightleftharpoons \text{K}_2\text{WO}_4 + \text{SrMoO}_4$
$\text{K}^+, \text{Ba}^{2+} \parallel \text{Mo}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$	84,433	85,430	$\text{K}_2\text{MoO}_4 + \text{BaWO}_4$	$\text{K}_2\text{WO}_4 + \text{BaMoO}_4 \rightleftharpoons \text{K}_2\text{MoO}_4 + \text{BaWO}_4$

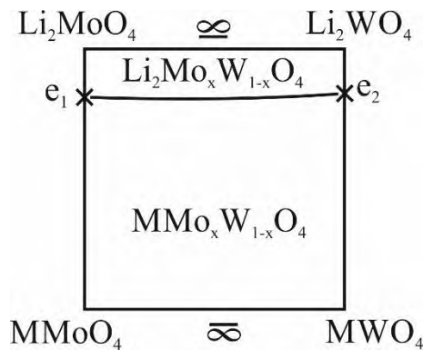
Рассмотрим ряд  $K^+, M^{2+} \parallel MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}$  ( $M^{2+} - Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$ ). В данном ряду исследованы две системы:  $K^+, Ca^{2+} \parallel MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}$  [98] и  $K^+, Ba^{2+} \parallel MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}$  [84, 85]. В системе  $K^+, Ca^{2+} \parallel MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}$  зафиксированы два поля кристаллизации непрерывных рядов твердых растворов, а в системе  $K^+, Ba^{2+} \parallel MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}$  – идентифицировано три поля кристаллизации непрерывных рядов твердых растворов между исходными молибдатами и вольфраматами, а также между соединениями  $K_2Ba(MoO_4)_2$  и  $K_2Ba(WO_4)_2$ . В двойных системах  $K_2MoO_4$ - $CaMoO_4$  и  $K_2WO_4$ - $CaWO_4$  двойные соединения не образуются, а в системах  $K_2MoO_4$ - $BaMoO_4$  и  $K_2WO_4$ - $BaWO_4$  – образуются указанные выше соединения. Поэтому в системах  $K_2MoO_4$ - $SrMoO_4$  и  $K_2WO_4$ - $SrWO_4$  может быть два варианта ликвидуса – эвтектические системы или эвтектика + соединение. Это отразится и на моделях ликвидуса систем  $K^+, Sr^{2+} \parallel MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}$  (рис. 2.7).

### 2.1.3. Четырехкомпонентные системы

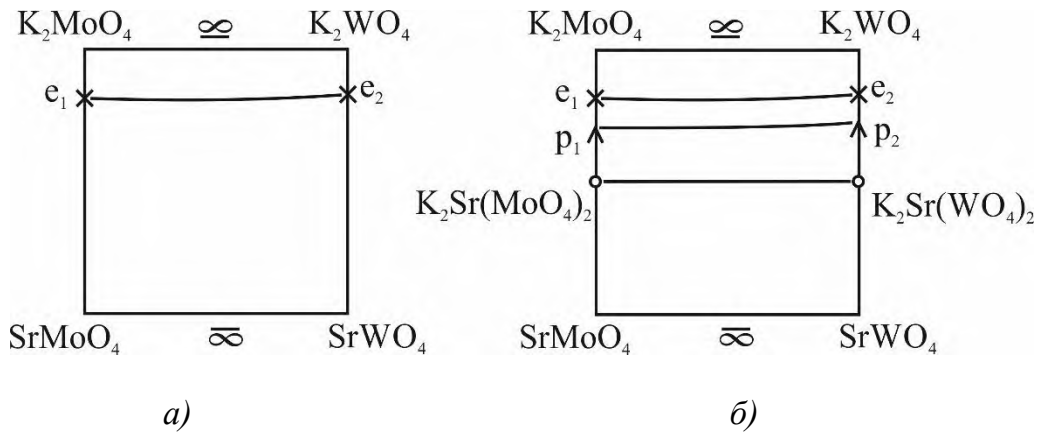
В ряду систем четверных  $Li^+ \parallel F^-, Hal^-, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}$  ( $Hal^- - Cl^-, Br^-, I^-$ ) из трех систем исследована одна –  $Li^+ \parallel F^-, Br^-, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}$  [94]. Моделирование систем  $Li^+ \parallel F^-, Cl^-, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}$  и  $Li^+ \parallel F^-, I^-, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}$  показывает, что тетраэдры составов представлены также тремя объемами кристаллизации –  $LiF$ ,  $LiCl$  ( $LiI$ ) и  $Li_2Mo_xW_{1-x}O_4$  (рис. 2.8).

Ряд систем  $Na^+ \parallel F^-, Hal^-, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}$  ( $Hal^- - Cl^-, Br^-, I^-$ ) представлен изученной системой  $Na^+ \parallel F^-, Cl^-, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}$  [181]. В двух оставшихся системах, включающих бинарные системы  $NaBr$ - $Na_2MoO_4$  и  $NaI$ - $Na_2MoO_4$  отсутствуют двойные соединения, поэтому тетраэдры составов систем будут иметь следующие объемы кристаллизации:  $NaF$ ,  $NaBr(NaI)$ ,  $Na_3FMo_xW_{1-x}O_4$  и  $Na_2Mo_xW_{1-x}O_4$  (рис.2.9).

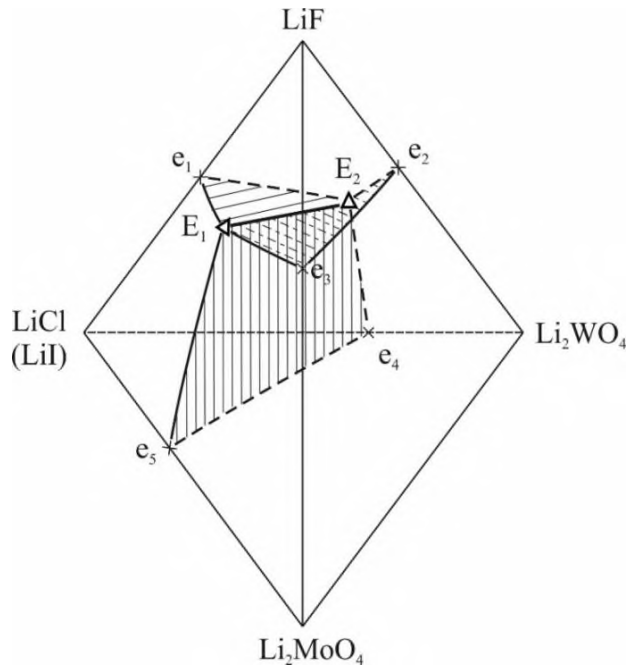
В ряду систем  $K^+ \parallel F^-, Hal^-, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}$  ( $Hal^- - Cl^-, Br^-, I^-$ ) исследована система  $K^+ \parallel F^-, Br^-, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}$  [94]. В остальных двух системах  $K \parallel F, Cl, MoO_4, WO_4$  и  $K \parallel F, I, MoO_4, WO_4$ , также, как и в первой системе, остовы составов будут представлены следующими объемами кристаллизации:  $KF$ ,  $KCl$  ( $KI$ ),  $K_2Mo_xW_{1-x}O_4$  и  $K_3FMo_xW_{1-x}O_4$  (рис. 2.10).



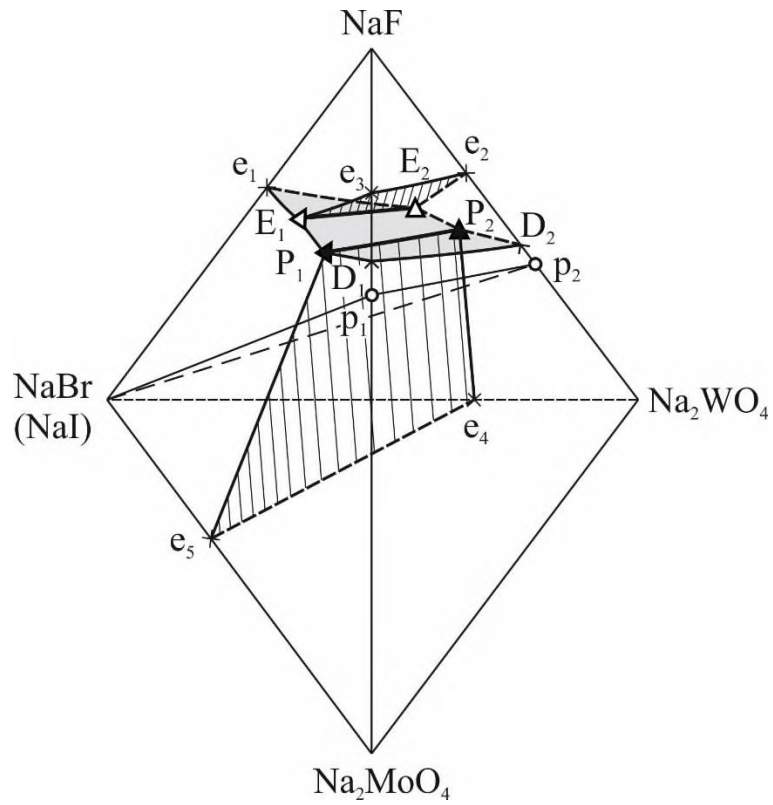
**Рисунок 2.6** - Модель ликвидусов системы Li, M || Mo<sub>4</sub>, WO<sub>4</sub> в проекции на квадрат составов



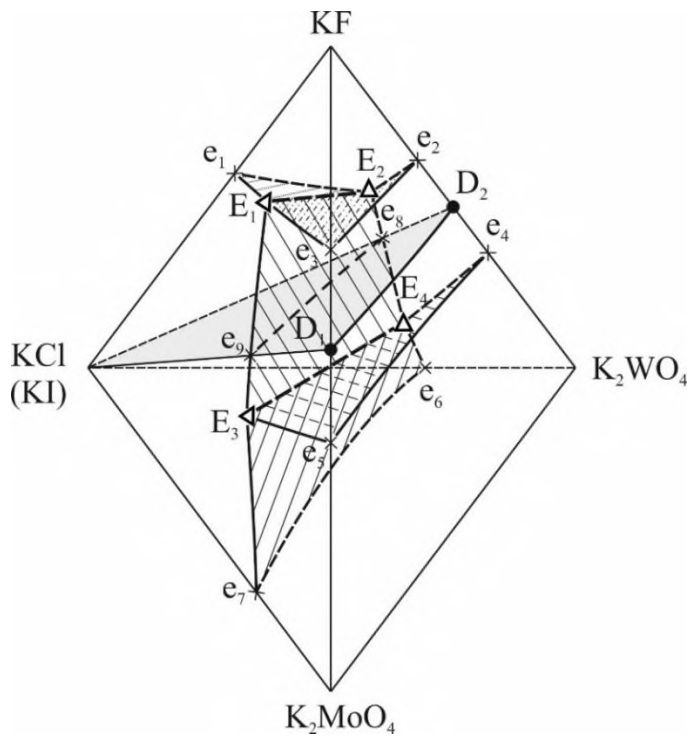
**Рисунок 2.7** - Возможные варианты моделей ликвидуса системы K, Sr || Mo<sub>4</sub>, WO<sub>4</sub>: а – без двойных соединений; б – с двойными соединениями



**Рисунок 2.8** - Эскиз моделей фазового комплекса систем LiF-LiCl (LiI)-Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>



**Рисунок 2.9** - Эскиз моделей фазового комплекса систем NaF-NaBr (NaI)-Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>



**Рисунок 2.10** - Эскиз моделей фазового комплекса систем KF-KCl (I)-K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>

### 2.1.4. Четырехкомпонентные взаимные системы

В ряду систем  $Li^+, K^+ \parallel Hal^-, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}$  ( $Hal^- - F^-, Cl^-, Br^-, I^-$ ) изучено две системы:  $Li^+, K^+ \parallel F^-, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}$  [94],  $Li^+, K^+ \parallel Br^-, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}$  [94, 106, 107]. Моделирование неизученных систем  $Li^+, K^+ \parallel Cl^-, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}$  и  $Li^+, K^+ \parallel I^-, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}$  должно быть аналогично системе  $Li^+, K^+ \parallel Br^-, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}$ , т.е. призма составов представлена объемами кристаллизующихся фаз:  $LiCl$  (I),  $KCl$  (I),  $Li_2Mo_xW_{1-x}O_4$ ,  $K_2Mo_xW_{1-x}O_4$  и  $LiKMo_xW_{1-x}O_4$  (рис. 2.11).

В ряду систем  $Li^+, Ca^{2+} \parallel Hal^-, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}$  ( $Hal^- - F^-, Cl^-, Br^-, I^-$ ) нет изученных систем. Системы  $Li^+, Ca^{2+} \parallel MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}$ ;  $Ca^{2+} \parallel Cl^-$  (I),  $MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}$  и  $Li^+ \parallel Cl^-$  (I),  $MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}$  будут с непрерывным рядом бинарных твердых растворов  $Li_2Mo_xW_{1-x}O_4$  и  $CaMo_xW_{1-x}O_4$ . В системах  $Li^+, Ca^{2+} \parallel Hal^-, MoO_4^{2-}$  и  $Li^+, Ca^{2+} \parallel Hal^-, WO_4^{2-}$  с близкой по строению топологии ликвидуса отмечено по две эвтектики. Остов составов будет представлен объемами кристаллизующихся фаз:  $LiHal$ ,  $CaHal_2$ ,  $Li_2Mo_xW_{1-x}O_4$  и  $CaMo_xW_{1-x}O_4$  (рис. 2.12). Аналогичные объемы кристаллизации  $LiHal$ ,  $MHal_2$ ,  $Li_2Mo_xW_{1-x}O_4$  и  $MMo_xW_{1-x}O_4$  ( $M - Sr, Ba$ ) должны иметь системы  $Li^+, M^{2+} \parallel Hal^-, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}$  ( $Hal^- - F^-, Cl^-, Br^-, I^-$ ).

Ряд систем  $Na^+, Ca^{2+} \parallel Hal^-, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}$  ( $Hal^- - F^-, Cl^-, Br^-, I^-$ ). В этом ряду исследованы системы  $Na^+, Ca^{2+} \parallel F^-, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}$  [109],  $Na^+, Ca^{2+} \parallel Cl^-, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}$  [103], которые имеют близкую модель фазового комплекса. Так как в двойных системах  $NaBr$  (I)- $Na_2MoO_4$  и  $NaBr$  (I)- $Na_2WO_4$  не образуются двойные соединения, то фазовые комплексы систем  $Na^+, Ca^{2+} \parallel Br^-(I^-), MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}$  будут представлены объемами кристаллизации  $NaBr$  (I),  $Na_{2-2y}Ca_yMo_xW_{1-x}O_4$  и  $CaMo_xW_{1-x}O_4$  (рис. 2.13). Аналогичный фазовый комплекс должны иметь системы  $Na, M \parallel Br$  (I),  $MoO_4, WO_4$  ( $M - Sr, Ba$ ).

В ряду  $K^+, Ca^{2+} \parallel Hal^-, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}$  ( $Hal^- - F^-, Cl^-, Br^-, I^-$ ) исследовано две системы  $K^+, Ca^{2+} \parallel F^-, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}$  [109],  $K^+, Ca^{2+} \parallel Cl^-, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}$  [98], которые отличаются фазовыми комплексами из-за наличия соединения  $K_3FMoO_4$  и  $K_3FWO_4$ . Возможным вариантом моделей фазового комплекса систем

$K^+, Ca^{2+} \parallel Br^-, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}$  и  $K^+, Ca^{2+} \parallel I^-, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}$  является аналог системы  $K^+, Ca^{2+} \parallel Cl^-, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}$  [98] (рис. 2.14).

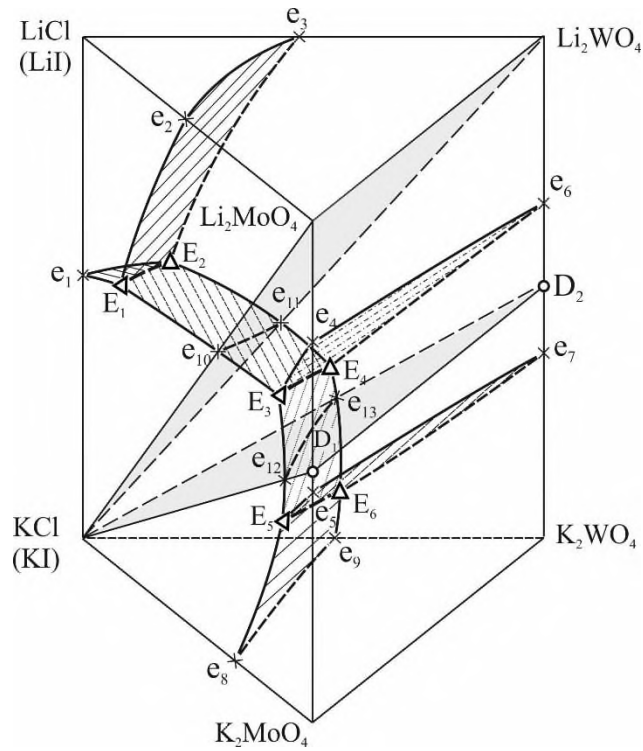


Рис. 2.11. Эскиз моделей систем  $Li^+, K^+ \parallel Cl^- (I^-), MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}$

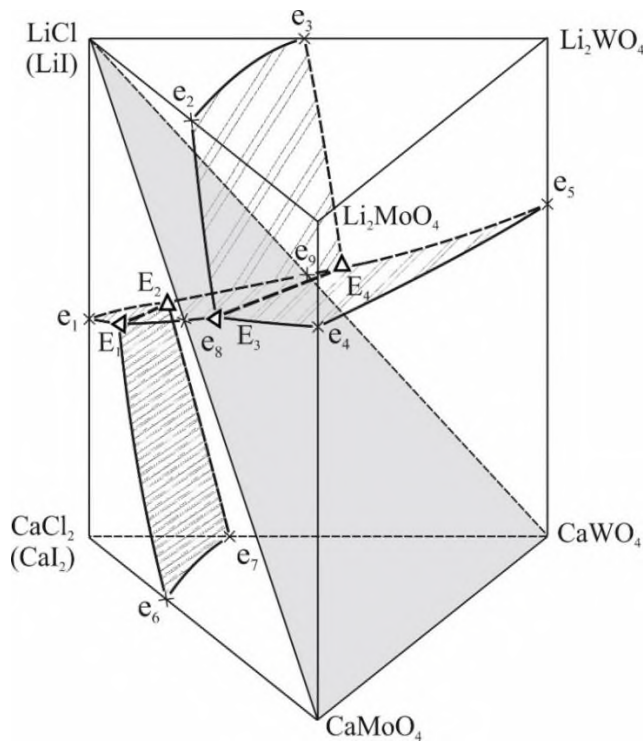


Рис. 2.12. Эскиз моделей систем  $Li^+, Ca^{2+} \parallel Cl^- (I^-), MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}$



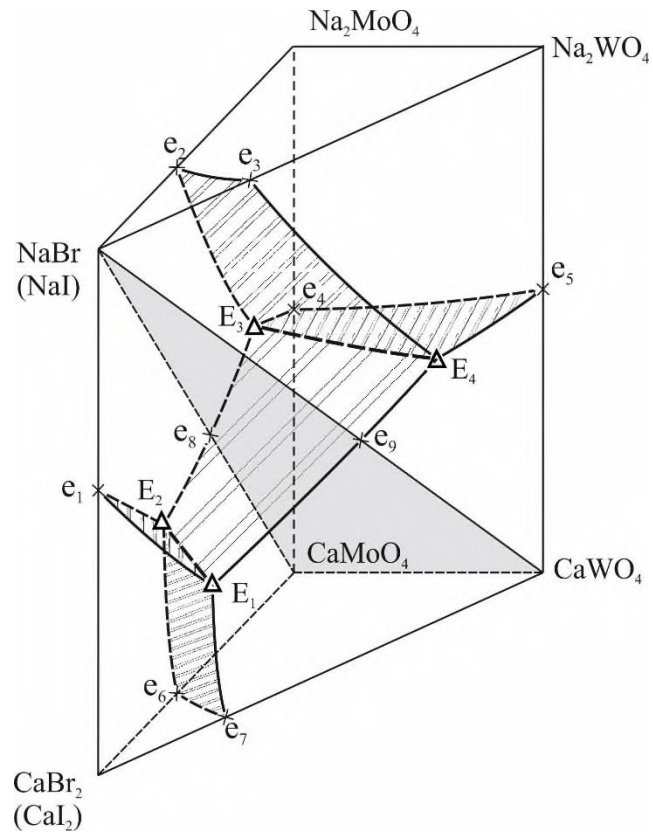


Рис. 2.13. Эскиз моделей фазового комплекса систем  $\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+} \parallel \text{Br}^-(\Gamma), \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$

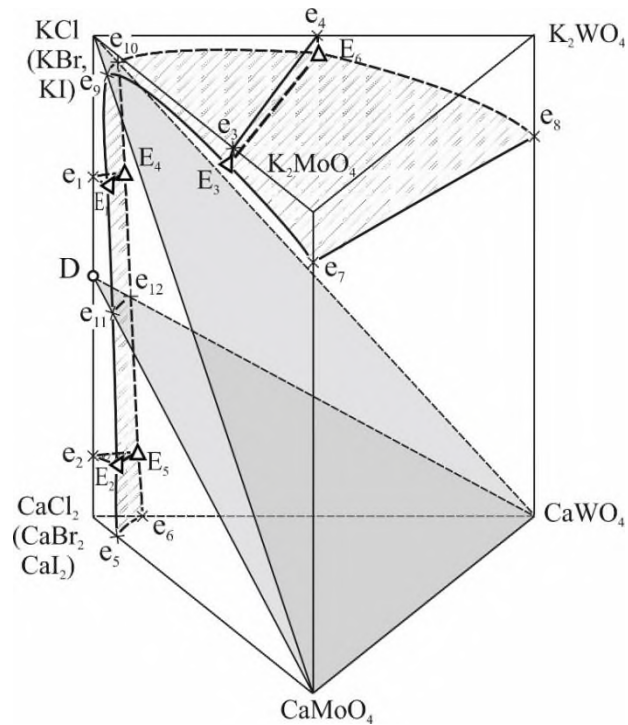


Рис. 2.14. Эскиз моделей фазового комплекса систем  $\text{K}^+, \text{Ca}^{2+} \parallel \text{Cl}^-(\text{Br}, \Gamma), \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$

## 2.2. Компьютерное 3D моделирование

Кроме моделирования фазовых равновесий по элементам ограничения систем, а также в рядах однотипных систем, возможно прогнозирование с помощью компьютерного 3D моделирования.

Рассмотрим варианты компьютерного 3D моделирования систем по элементам ограничения и данным внутри систем в среде КОМПАС-3D. Затем проведем анализ модели, выполним построение изотермических и политермических сечений, построим диаграмму материального баланса равновесных фаз.

### 2.2.1. Трехкомпонентная система $\text{LiCl-Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$

Экспериментальные данные по двухкомпонентным системам  $\text{LiCl-Li}_2\text{ЭO}_4$  (Э – Mo, W) приведены в табл. 2.4. На основе данных табл. 2.4 в среде КОМПАС-3D будет сконструирована компьютерная трехмерная модель фазового комплекса в виде  $T$ - $x$ - $y$ -фазовой диаграммы [167-169].

**Таблица 2.4** - Данные о точках ликвидуса систем  $\text{LiCl-Li}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{LiCl-Li}_2\text{WO}_4$  [98]

$(\text{LiCl})_2\text{-Li}_2\text{MoO}_4$		$(\text{LiCl})_2\text{-Li}_2\text{WO}_4$	
% экв. $\text{Li}_2\text{MoO}_4$	$t, ^\circ\text{C}$	% экв. $\text{Li}_2\text{WO}_4$	$t, ^\circ\text{C}$
0,0	610	0	610
5,0	596	5,0	597
25,0	550	25,0	543
40,0	503	40,0	498
42,0*	495	41,0*	496
45,0	504	42,5	500
50,0	518	50,0	537
57,5	537	65,0	592
58,5	540	77,5	618
62,5	567	80,0	620
70,0	605	82,5	637
80,0	647	90,0	686
95,0	695	97,5	725
100,0	702	100,0	740

*Примечание:* \* отмечены содержание компонентов и температуры плавления двойных эвтектик.

Построение модели фазового комплекса состоит из следующих этапов [191]:

1. Обзор литературы и, при необходимости, экспериментальное исследование элементов ограничения системы и фазовых равновесий в самой системе.

Для трехкомпонентной системы  $\text{LiCl-Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$  имеются экспериментальные данные по температурам линий ликвидуса, ограничивающих двухкомпонентных эвтектических систем  $\text{LiCl-Li}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{LiCl-Li}_2\text{WO}_4$ , а также координаты двойных эвтектик (см. табл. 2.4) [2, 91]. В системе  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$  отмечено образование непрерывного ряда твердых растворов без минимума [2]. Поэтому в системе  $\text{LiCl-Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$  будут отсутствовать неинвариантные точки, продуктами кристаллизации соответственно фазы: фаза непрерывного ряда твердых растворов на основе пары солей  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  и твердая фаза  $\text{LiCl}$ . Имеющихся данных по системам ограничения достаточно для построения 3D-модели системы  $\text{LiCl-Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$ .

2. Определение базовых геометрических элементов модели на основании фазовых областей, характеризующих фазовый комплекс системы [167].

При составлении табл. 2.4 было учтено одно положение, что в системе твердые фазы хлорида лития  $\text{LiCl}$  и непрерывный ряд твердых растворов на основе пары солей  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  ( $\text{Li}_2\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_4$ ) отсутствуют области гомогенности (табл. 2.5).

**Таблица 2.5** - Базовые геометрические элементы модели системы  $\text{LiCl-Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$

Фазовая область	Число фаз	Степень свободы	Тип равновесия	Геометрический элемент
$\text{Ж+LiCl}$	2	2	бивариантный	одна поверхность (LiCl-e 496-e 495-LiCl)
$\text{Ж+Li}_2\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_4$	2	2	бивариантный	одна поверхность (e 496-e 495-Li <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> -Li <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> -e 496)
$\text{Li}_2\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_4\text{+LiCl}$	2	2	бивариантный	поверхности вырождены
$\text{Li}_2\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_4\text{+LiCl+Ж}$	3	1	моновариантный	одна линия e 496-e 495

3. Перерасчет координат неинвариантных точек из координат состава и температуры в координаты декартовой системы [169].

Для перерасчета координат использовалось следующее матричное уравнение (2.1):

$$(x_i \ y_i \ z_i \ 1) = (b_i \ c_i \ t_i \ 1) \times \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ -\frac{100}{3} & -\frac{100}{3} & -\frac{T_B-T_H}{2} & 1 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0,5 & \frac{\sqrt{3}}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & k & 0 \\ 0 & 0 & -kT_H & 1 \end{pmatrix} \quad (2.1)$$

Здесь  $x_i, y_i, z_i$  – координаты фигуративной точки  $I$  – координаты декартовой системы координат;

$a_i$  ( $a_i=100- b_i - c_i$ ),  $b_i, c_i$  – содержание компонентов  $\text{LiCl}$ ,  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  (в эквивалентных процентах) сплава точки – барицентрические координаты состава точки;

$T_i$  – температура состава сплава, отвечающего фигуративной точке  $I, K$ ;

$T_H$  – задаваемая температура (кратная 100), ниже по значению минимальной температуры изучаемого фазового превращения в системе;

$k$  – нормирующий температурный коэффициент моделирования, необходим для создания модели диаграммы с высотой по температуре, равной  $h$  ед. Обычно  $h=100$  ед.

$$k = \frac{h}{T_B - T_H}; \quad (2.2)$$

$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ -\frac{100}{3} & -\frac{100}{3} & -\frac{T_B-T_H}{2} & 1 \end{pmatrix}$  – матрица параллельного переноса начала координат в центре фигуры треугольной призмы.

#### 4. Построение ограничивающих элементов (точек и линий) в объеме модели.

Для этого используются данные табл. 2.4.

5. *Построение базовых и дополнительных геометрических элементов модели.* Базовые геометрические элементы модели (табл. 2.5) характеризуют геометрическое строение фазовых областей. На рис. 2.15 изображена модель с построенными геометрическими элементами, которые отмечены в табл. 2.4. Для

того, чтобы ограничить объемы фазовых областей, необходимы дополнительные геометрические элементы – линейчатые поверхности для трехфазной области сосуществования жидкости, LiCl и  $\text{Li}_2\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_4$ . Таким образом, имеем полный вид 3D модели (рис. 2.16).

б. *Анализ геометрической модели: построение политермических и изотермических сечений, изотерм поверхности ликвидуса, расчет материального баланса равновесных фаз системы (рис. 2.17-2.18) [169].* Трехмерная модель, выполненная в программе КОМПАС-3D [165], дает возможность построить изотермические сечения системы для любого значения температуры в выбранном диапазоне (300-800 °С). Анализ сечений на рис. 2.17 показывает, что при понижении температуры в системе уменьшается область жидкости и увеличиваются области сосуществования жидкости и твердой фазы.

При температуре ниже 495 °С исчезает жидкая фаза. Если изотермические сечения получают в результате выявления линий пересечения горизонтальной плоскости со строго заданной координатой  $z$  с поверхностями модели, то политермические сечения строятся на основе пересечения вертикальной плоскости с поверхностями модели (рис. 2.18). И в том, и в другом случае получаемые линии характеризуют границы фазовых областей.

Для некоторой смеси  $x$  с составом 25 экв.% LiCl + 30 экв.%  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$  + 45 экв.%  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  проведен расчет равновесных фаз в диапазоне температур 300–800 °С (рис. 2.19). При температуре 626 °С начинается первичная кристаллизация твердого раствора  $\text{Li}_2\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_4$ , при температуре 496 °С совместно кристаллизуются непрерывный ряд твердых растворов  $\text{Li}_2\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_4$  и твердая фаза LiCl, а при температуре 495 °С жидкая фаза исчезает, в системе остаются две твердые фазы  $\text{Li}_2\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_4$  и LiCl.

Ниже 495 °С в системе происходит перераспределение компонентов между твердым раствором  $\text{Li}_2\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{O}_4$  и LiCl.

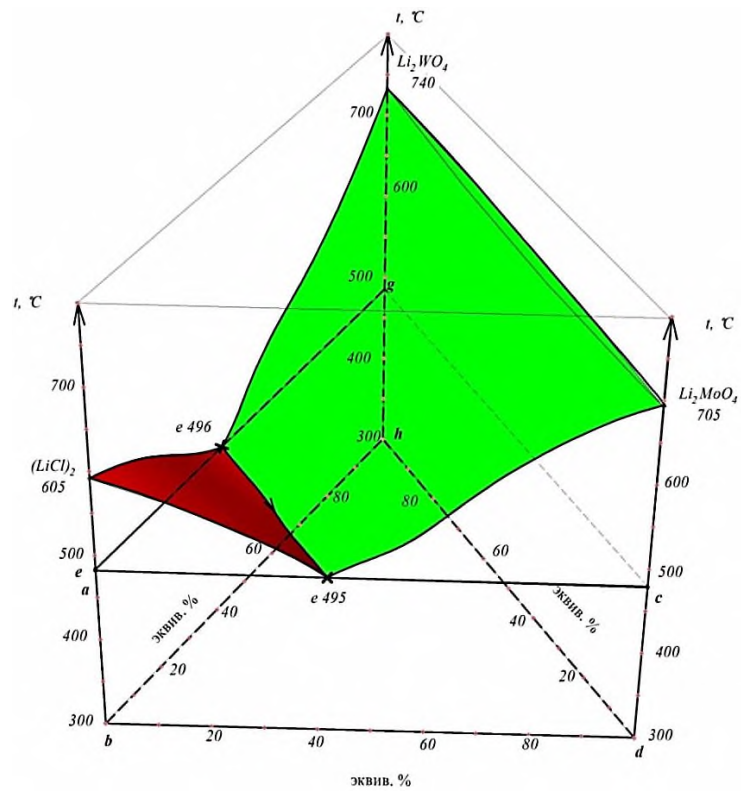


Рисунок 2.15 - Базовые геометрические элементы модели системы  $\text{LiCl-Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$

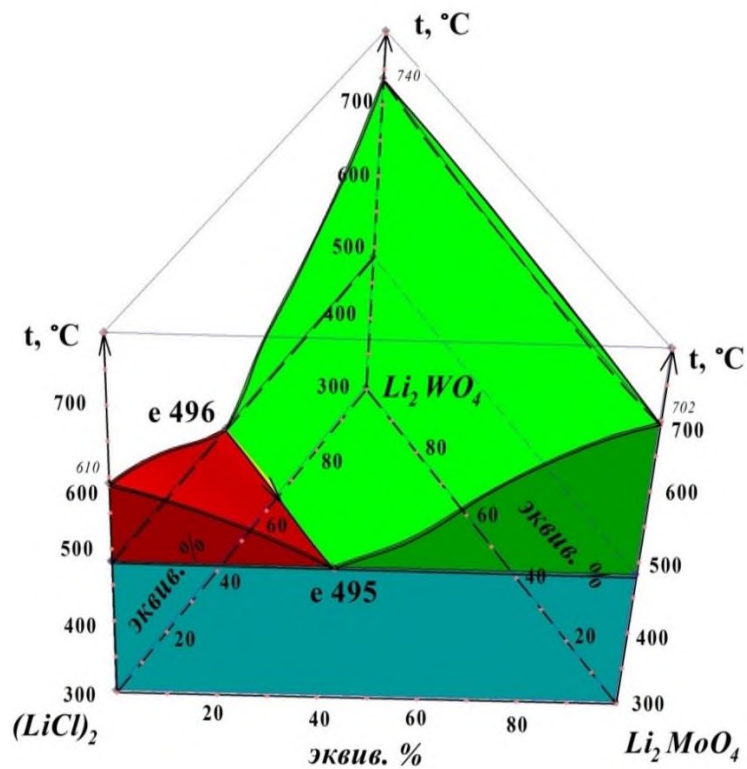


Рисунок 2.16 - 3D-модель фазового комплекса системы  $\text{LiCl-Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$

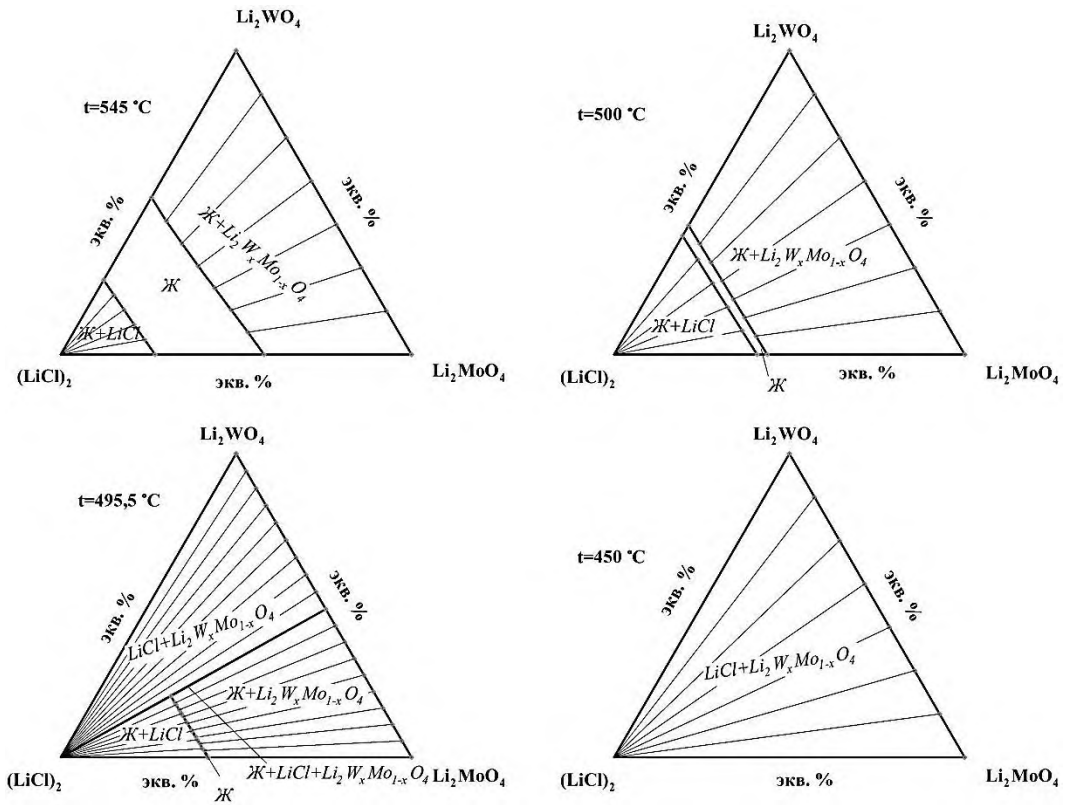


Рисунок 2.17 - Изотермические сечения системы  $\text{LiCl-Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$  при 545 °C, 500 °C, 495,5 °C, 450 °C

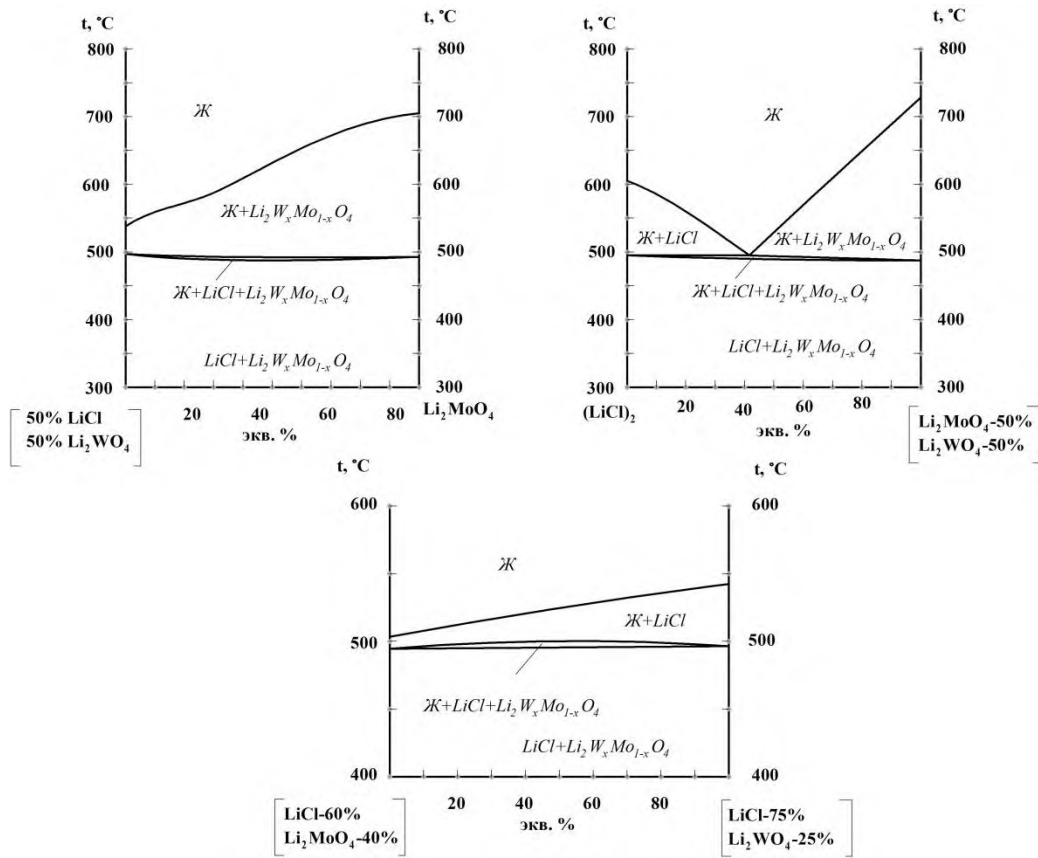


Рисунок 2.18 - Политермические сечения системы  $\text{LiCl-Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$

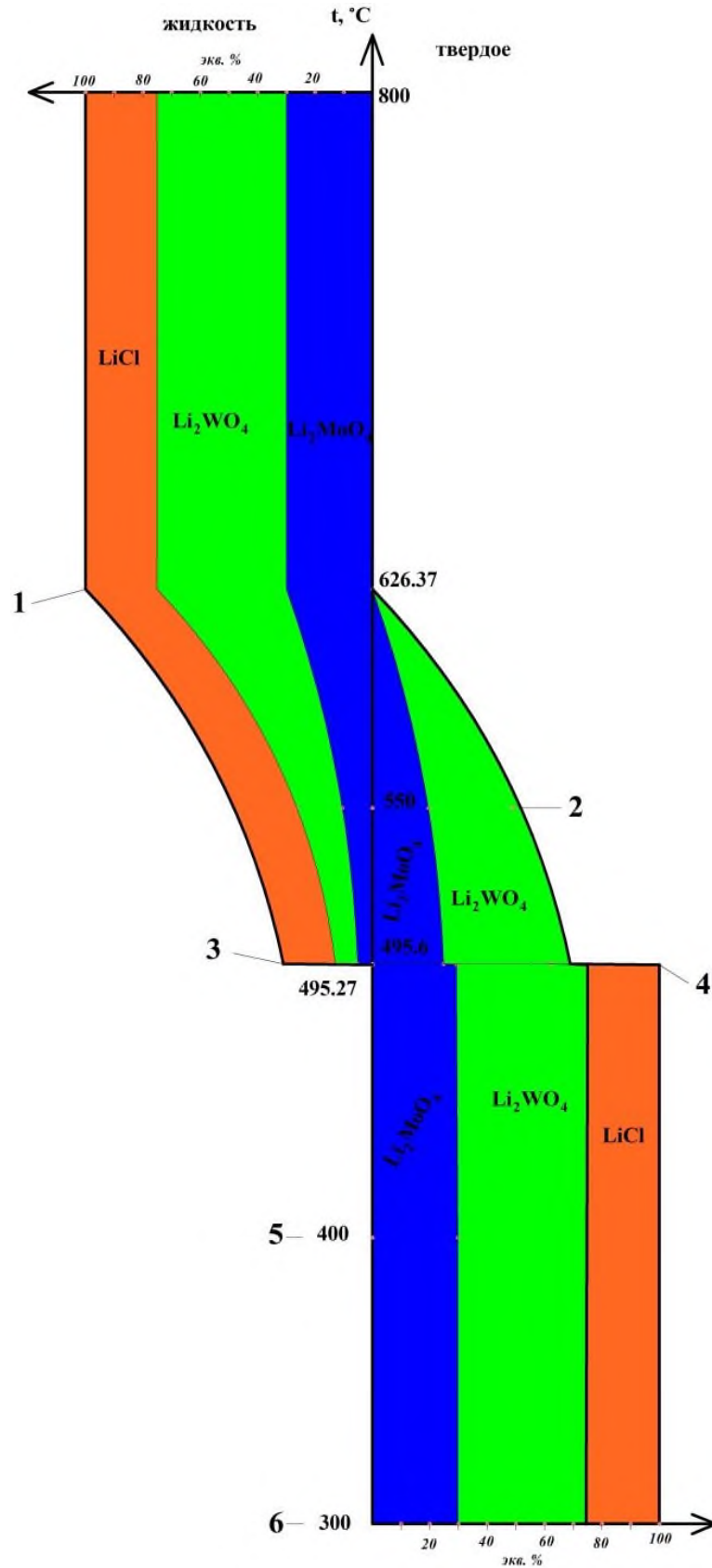


Рисунок 2.19' - Диаграмма материального баланса равновесных фаз для смеси  $x$  (25 экв.%  $\text{LiCl}$ +30 экв.%  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ +45 экв.%  $\text{Li}_2\text{WO}_4$ )



## 2.2.2. Моделирование фазовых равновесий на границе «жидкость-твёрдое тело» в системе $\text{NaCl-Na}_2\text{MoO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$

*Исходные данные о системе:* трехкомпонентная система  $\text{Na}^+||\text{Cl}^-$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$  образована тремя солями:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , а также в системе образуются два соединения состава  $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4$  и  $\text{Na}_3\text{ClWO}_4$  конгруэнтного типа плавления. Информация о фазовых превращениях этих индивидуальных веществ отображена в табл. 2.6. Для вольфрамата натрия характерно три кристаллические структуры, для молибдата натрия – четыре кристаллические структуры, для хлорида натрия и двойных соединений полиморфных превращений не отмечено [186-188].

Гранецентрированную кубическую кристаллическую решетку имеют вольфрамат натрия и молибдат натрия в низкотемпературной  $\alpha$ -модификации. Ромбическую сингонию имеют  $\gamma\text{-Na}_2\text{WO}_4$  и  $\beta\text{-Na}_2\text{MoO}_4$ . Гранецентрированная кубическая решетка принадлежит хлориду натрия ( $a = b = c = 0.5737$  нм) [192].

На рис. 2.20 изображена пространственная модель элементарной кристаллической ячейки хлорида натрия [192]. Стоит отметить, что молибдат и вольфрамат ионы имеют близкие значения ионных радиусов, а хлорид-ионы по сравнению с первыми двумя – различные. Кроме этого, кристаллические решетки  $\alpha\text{-Na}_2\text{WO}_4$  и  $\alpha\text{-Na}_2\text{MoO}_4$  изоморфны (структурный тип  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ). Отсюда можно сделать вывод, что эти пары солей будут неограниченно растворяться друг в друге в твёрдом состоянии, а две системы  $\text{NaCl-Na}_2\text{WO}_4$  и  $\text{NaCl-Na}_2\text{MoO}_4$  будут образовывать двухкомпонентные системы эвтектического типа с образованием соединений конгруэнтного типа плавления в соответствии с данными [183]. Обзор литературы по двухкомпонентным системам, являющихся элементами ограничения трехкомпонентной системы  $\text{Na}^+||\text{Cl}^-$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ , представлен в табл. 3 и подтверждает этот прогноз .

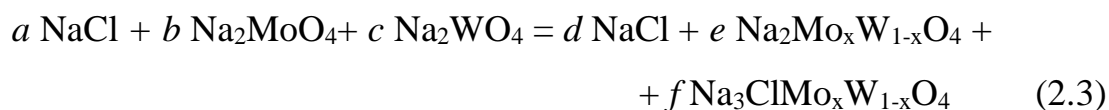
На рис. 2.21 изображен треугольник составов с нанесенной проекцией поверхности ликвидуса трехкомпонентной системы  $\text{Na}^+||\text{Cl}^-$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ . Поверхность ликвидуса системы состоит из трех полей кристаллизации: хлорида

натрия, непрерывных рядов твердых растворов на основе вольфрамата и молибдата натрия  $\text{Na}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ , и непрерывных рядов твердых растворов на основе соединений состава  $\text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ . Система изучена ранее в работах [95, 96].

*Математическая модель прогнозирования кристаллизующихся фаз системы  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ .*

Трехкомпонентная система  $\text{Na}^+/\text{Cl}^-$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$  представляет собой три стабильных элемента (локальные фазовые системы), каждую из которых можно рассматривать в отдельности: стабильный треугольник  $\text{NaCl}$ - $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4$ - $\text{Na}_3\text{ClWO}_4$ , стабильная секущая  $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4$ - $\text{Na}_3\text{ClWO}_4$ , стабильная трапеция  $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4$ - $\text{Na}_3\text{ClWO}_4$ - $\text{Na}_2\text{WO}_4$ - $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ . Древо фаз системы с кристаллизующимися фазами представлено на рис. 2.22.

Брутто-реакция, описывающая взаимодействие компонентов и образования фаз, будет иметь вид:



При этом в системе протекают следующие химические реакции:

1. Реакция образования твердого раствора  $\text{Na}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ :



2. Реакция образования твердого раствора  $\text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ :



При составлении математической модели кристаллизующихся фаз считается, что количества исходных веществ в смеси задано, то есть значения коэффициентов  $a$ ,  $b$ ,  $c$  уравнения (2.1) известно [168]. Задачей моделирования является выражение коэффициентов, характеризующих количества продуктов реакции ( $d$ ,  $e$  и  $f$ ), и коэффициентов, описывающих количественно протекающие в смеси химические реакции ( $g$ ,  $h$ ) (уравнения (2.2)-(2.3)) через коэффициенты  $a$ ,

*b, c.* Стоит отметить, что все коэффициенты представляют собой положительные числа.

**Таблица 2.6** - Данные по двухкомпонентным системам, ограничивающим трехкомпонентную систему  $\text{Na}^+||\text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}, \text{MoO}_4^{2-}$ , используемые для построения модели

Система, источник литературы	Наименование точки	состав, мол. %		Темпера тура, °C	Фазовая реакция
		I	II		
$\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$ [2]	ликвидус	90	10	685	$\text{L} \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$
		80	20	684	
		70	30	684	
		65	35	683	
		60	40	684	
		50	50	688	
		40	60	691	
		30	70	691	
		20	80	693	
		10	90	695	
$\text{NaCl-Na}_2\text{MoO}_4$ [76]	ликвидус	70	30	749	$\text{L} \rightleftharpoons \text{NaCl}$
		60	40	722	
		52	48	690	
		47	53	666	
		45	55	650	
	эвтектика	42	58	628	$\text{L} \rightleftharpoons \text{NaCl} + \text{Na}_3\text{ClMoO}_4$
	ликвидус	40	60	640	$\text{L} \rightleftharpoons \text{Na}_3\text{ClMoO}_4$
		36	64	643	
	дистектика	33.3	66.7	644	$\text{L} \rightleftharpoons \text{Na}_3\text{ClMoO}_4$
	ликвидус	33	67	643	$\text{L} \rightleftharpoons \text{Na}_3\text{ClMoO}_4$
		27	73	642	
		23	77	640	
		20	80	628	
эвтектика	19	81	606	$\text{L} \rightleftharpoons \delta\text{-Na}_2\text{MoO}_4 + \text{Na}_3\text{ClMoO}_4$	
ликвидус	15	85	613	$\text{L} \rightleftharpoons \delta\text{-Na}_2\text{MoO}_4$	
	10	90	635	$\text{L} \rightleftharpoons \delta\text{-Na}_2\text{MoO}_4$	
$\text{NaCl-Na}_2\text{WO}_4$ [95,96]	ликвидус	67.2	32.8	731	$\text{L} \rightleftharpoons \text{NaCl}$
	эвтектика	49.3	50.7	662	$\text{L} \rightleftharpoons \text{NaCl} + \text{Na}_3\text{ClWO}_4$
	ликвидус	42.9	57.1	672	$\text{L} \rightleftharpoons \text{Na}_3\text{ClWO}_4$
	дистектика	33.3	66.7	680	$\text{L} \rightleftharpoons \text{Na}_3\text{ClWO}_4$
	ликвидус	25.0	75.0	672.46	$\text{L} \rightleftharpoons \text{Na}_3\text{ClWO}_4$
	эвтектика	11.7	88.3	630	$\text{L} \rightleftharpoons \gamma\text{-Na}_2\text{WO}_4 + \text{Na}_3\text{ClWO}_4$
	ликвидус	5.3	94.7	667	$\text{L} \rightleftharpoons \gamma\text{-Na}_2\text{WO}_4$

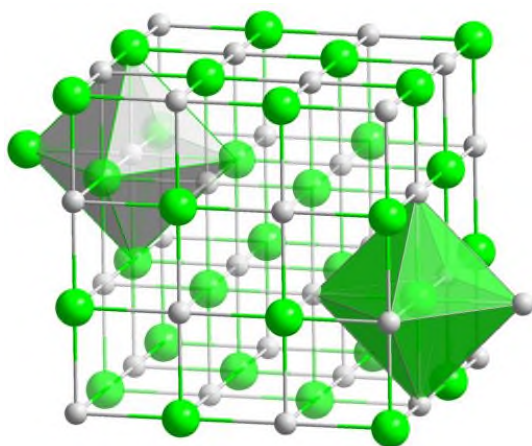


Рисунок 2.20 – Изображение пространственной модели элементарной кристаллической ячейки хлорида натрия [192]

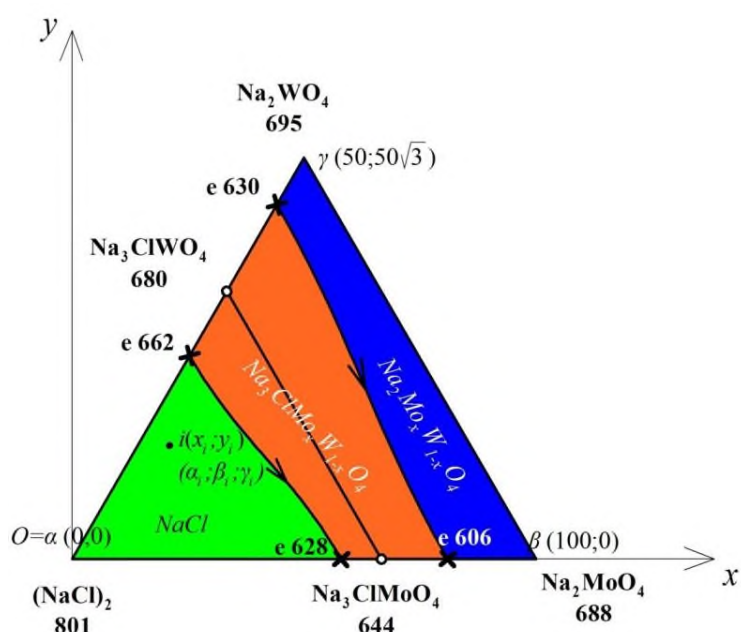


Рисунок 2.21 – Треугольник составов трехкомпонентной системы  $\text{Na}^+||\text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}, \text{MoO}_4^{2-}$  с нанесенной системой координат (в экв. %)

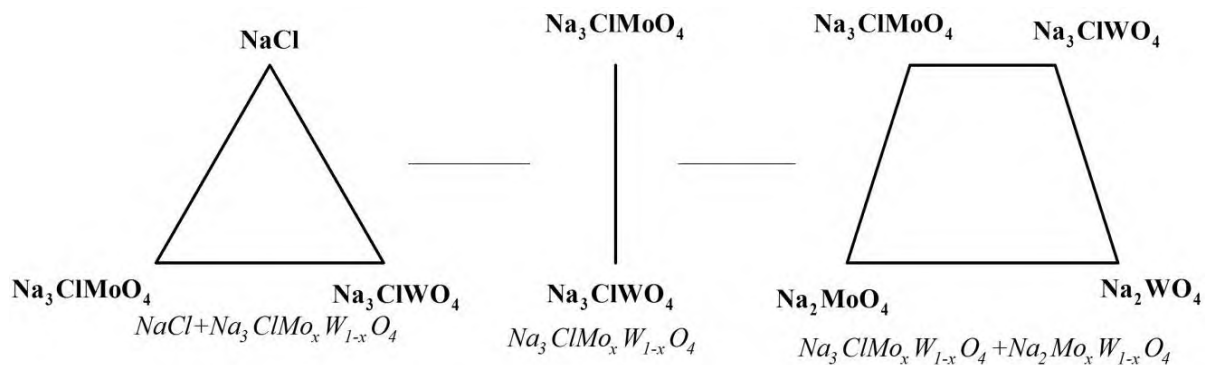


Рисунок 2.22 – Древо фаз трехкомпонентной системы  $\text{Na}^+||\text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}, \text{MoO}_4^{2-}$  и кристаллизующиеся фазы

При моделировании в молекулярных формулах твердых растворов  $\text{Na}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  и  $\text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  соотношение содержания молибдат-иона ( $x$ ) к вольфрамат-иону ( $1-x$ ) в равновесных сосуществующих фазах непрерывных рядов твердых растворов равно:

$$\frac{x}{1-x} = \frac{b}{c} \quad (2.6),$$

где  $b$  и  $c$  – стехиометрические коэффициенты в брутто-реакции (2.3)

Соответственно из уравнения (2.4) определяется переменная  $x \in (0;1)$ :

$$x = \frac{b}{b+c} \quad (2.7)$$

Задача моделирования решается с помощью мольного баланса компонентов системы: количество непрореагировавшего в ходе химической реакции вещества остается неизменным. Таким образом, получаем:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{NaCl} : a - h = d \\ \text{Na}_2\text{MoO}_4 : b - gx - hx = 0 \\ \text{Na}_2\text{WO}_4 : c - g(1-x) - h(1-x) = 0 \\ \text{Na}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4 : 0 = e - g \\ \text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4 : 0 = f - h \end{array} \right. \quad (2.8)$$

Преобразовывая систему уравнений (2.6), имеем:

$$\left\{ \begin{array}{l} h = a - d \\ g + h = b + c \\ g = e \\ h = f \end{array} \right. \quad (2.9)$$

Таким образом, получили общее решение мольного баланса для всех стабильных элементов системы. Выявляем частные решения для каждого стабильного элемента древа фаз.

*a) стабильный треугольник  $\text{NaCl}-\text{Na}_3\text{ClMoO}_4-\text{Na}_3\text{ClWO}_4$ :*

Поскольку в данном симплексе образуются только твердые фазы NaCl и  $\text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ , то  $e=0$ . Поэтому будем иметь следующую систему уравнений:

$$\begin{cases} d = a - b - c \\ f = h = b + c \\ g = e = 0 \\ x = \frac{b}{b + c} \end{cases} \quad (2.10)$$

В качестве начального условия, налагаемого на количества веществ в исходной смеси для данного симплекса будет являться неравенство (2.11):

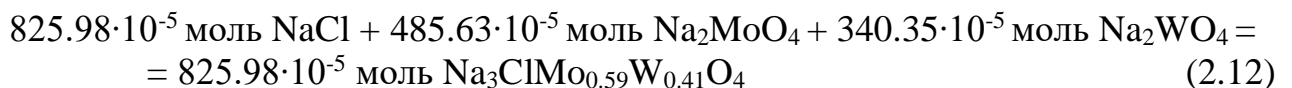
$$a > b + c \quad (2.11)$$

В табл. 2.7 представлен материальный баланс кристаллизующихся фаз или результат химического взаимодействия смеси  $\varphi$ , отвечающий по соотношению компонентов неравенству (2.11).

**Таблица 2.7** – Материальный баланс кристаллизующихся фаз для смеси  $\varphi$  системы  $\text{Na}^+||\text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}, \text{MoO}_4^{2-}$

№, п/п	Компоненты и фазы	М, г/моль	до реакций		после реакций	
			м, г	п, моль	п, моль	м, г
1	NaCl	58.44	1.0000	0.017111	0.008851	0.5173
2	$\text{Na}_2\text{MoO}_4$	205.92	1.0000	0.004856	-	-
3	$\text{Na}_2\text{WO}_4$	293.82	1.0000	0.003403	-	-
4	$\text{Na}_2\text{Mo}_{0.59}\text{W}_{0.41}\text{O}_4$	242.14	-	-	-	-
5	$\text{Na}_3\text{ClMo}_{0.59}\text{W}_{0.41}\text{O}_4$	300.58	-	-	0.008260	2.4827
	сумма		3.0000	0.025371	0.017111	3.0000

В смеси  $\varphi$  протекает следующая химическая реакция ( $x = 0.59$ ):



б) *стабильная секущая  $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4$ – $\text{Na}_3\text{ClWO}_4$ :*

Поскольку в данном симплексе образуется одна твердая фаза  $\text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ , то  $d=e=0$ . Поэтому будем иметь следующую систему уравнений:

$$\begin{cases} a - b - c = 0 \\ f = h = b + c \\ d = g = e = 0 \\ x = \frac{b}{b + c} \end{cases} \quad (2.13)$$

В качестве начального условия, налагаемого на количества веществ в исходной смеси для данного симплекса, будет являться равенство (2.14):

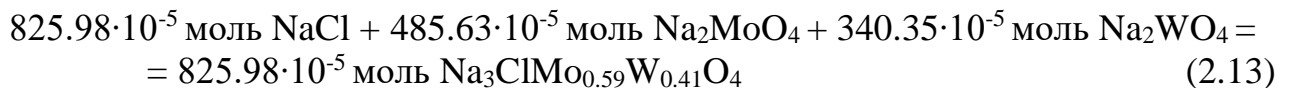
$$a = b + c \quad (2.14)$$

В табл. 2.8 представлен материальный баланс кристаллизующихся фаз или результат химического взаимодействия смеси  $\chi$ , отвечающий по соотношению компонентов равенству (2.12).

**Таблица 2.8** – Материальный баланс кристаллизующихся фаз для смеси  $\chi$  системы  $\text{Na}^+||\text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}, \text{MoO}_4^{2-}$

№, п/п	Компоненты и фазы	М, г/моль	до реакций		после реакций	
			м, г	п, моль	п, моль	м, г
1	NaCl	58.44	0.4827	0.008260	-	-
2	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	205.92	1.0000	0.004856	-	-
3	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	293.82	1.0000	0.003403	-	-
4	Na <sub>2</sub> Mo <sub>0.59</sub> W <sub>0.41</sub> O <sub>4</sub>	242.14	-	-	-	-
5	Na <sub>3</sub> ClMo <sub>0.59</sub> W <sub>0.41</sub> O <sub>4</sub>	300.58	-	-	0.008260	2.4827
	сумма		2.4827	0.016520	0.008260	2.4827

В смеси  $\chi$  протекает следующая химическая реакция ( $x = 0.59$ ):



в) *стабильная трапеция Na<sub>3</sub>ClMoO<sub>4</sub>–Na<sub>3</sub>ClWO<sub>4</sub>–Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>–Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>:*

Поскольку в данном симплексе образуется две твердые фазы Na<sub>2</sub>Mo<sub>x</sub>W<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> и Na<sub>3</sub>ClMo<sub>x</sub>W<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub>, то  $d = 0$ . Поэтому будем иметь следующую систему уравнений:

$$\begin{cases} f = h = a \\ e = g = b + c - a \\ d = 0 \\ x = \frac{b}{b + c} \end{cases} \quad (2.14)$$

В качестве начального условия, налагаемого на количества веществ в исходной смеси для данного симплекса будет являться неравенство (2.15):

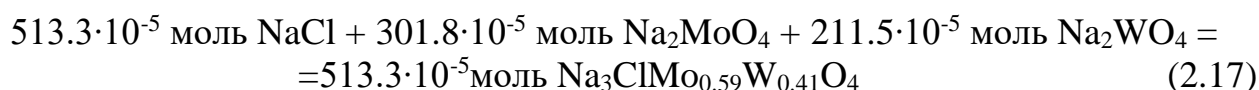
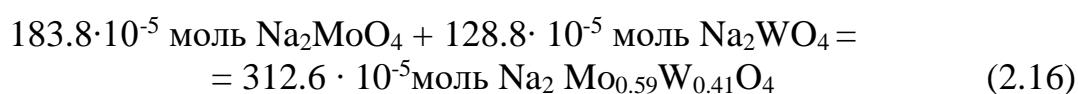
$$b+c>a \quad (2.15)$$

В табл. 2.9 представлен материальный баланс кристаллизующихся фаз или результат химического взаимодействия смеси  $\delta$ , отвечающий по соотношению компонентов равенству (2.15).

**Таблица 2.9.** Материальный баланс кристаллизующихся фаз для смеси  $\delta$  системы  $\text{Na}^+||\text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}, \text{MoO}_4^{2-}$

№, п/п	Компоненты и фазы	М, г/моль	до реакций		после реакций	
			м, г	п, моль	п, моль	м, г
1	NaCl	58.44	0.3000	0.005133	-	-
2	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	205.92	1.0000	0.004856	-	-
3	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	293.82	1.0000	0.003403	-	-
4	Na <sub>2</sub> Mo <sub>0.59</sub> W <sub>0.41</sub> O <sub>4</sub>	242.14	-	-	0.003127	0.7571
5	Na <sub>3</sub> ClMo <sub>0.59</sub> W <sub>0.41</sub> O <sub>4</sub>	300.58	-	-	0.005133	1.5429
	сумма		2.3000	0.013393	0.008260	2.3000

В смеси  $\delta$  протекают следующие химические реакции ( $x = 0.59$ ):



*Методика расчета координат точек 3D моделей фазовых диаграмм трехкомпонентных систем.*

Фазовый комплекс трехкомпонентных систем принято изображать в виде пространственной фазовой диаграммы в концентрационно-температурных координатах, в основании которого лежит треугольник составов, исполненный в барицентрических координатах, а по оси Oz откладываются температуры в градусах Цельсия.

Рассмотрим основание диаграммы – концентрационный треугольник системы  $\text{Na}^+||\text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}, \text{MoO}_4^{2-}$ . Введем две системы координат – декартовую систему  $Oxy$  и барицентрическую систему координат  $(\alpha, \beta, \gamma)$  (см. рис. 2.21).



Перерасчет координат из барицентрических в декартовые можно осуществить по следующему матричному уравнению:

$$(x_i \ y_i) = (\alpha_i \ \beta_i \ \gamma_i) \times \begin{pmatrix} x_\alpha & y_\alpha \\ x_\beta & y_\beta \\ x_\gamma & y_\gamma \end{pmatrix} = (\alpha_i \ \beta_i \ \gamma_i) \times \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 100 & 0 \\ 50 & 50\sqrt{3} \end{pmatrix} \quad (2.18)$$

где  $(x_i \ y_i)$  – матрица декартовых координат некоторой фигуративной точки  $i$  на фазовой диаграмме;

$(\alpha_i \ \beta_i \ \gamma_i)$  – матрица барицентрических координат некоторой фигуративной точки  $i$ , соответствующих мольным долям компонентов системы  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ . Точечные базисы системы изображены на рис. 2.21;

$$\begin{pmatrix} x_\alpha & y_\alpha \\ x_\beta & y_\beta \\ x_\gamma & y_\gamma \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 100 & 0 \\ 50 & 50\sqrt{3} \end{pmatrix} \text{ – матрица координат точечных базисов } \alpha, \beta \text{ и } \gamma \text{ относительно}$$

декартовой системы координат для треугольника составов (см. рис. 2).

Если описывать смесь относительно мольных процентных концентраций  $\alpha'_i, \beta'_i, \gamma'_i$ , то расчет координат будет выглядеть следующим образом:

$$(x_i \ y_i) = (\alpha'_i \ \beta'_i \ \gamma'_i) \times \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \\ 0.5 & 0.5\sqrt{3} \end{pmatrix} \quad (2.19)$$

В некоторых случаях требуется выявить состав фигуративной точки по значениям координат  $(x, y)$  на треугольнике составов. Для этого используют обратное преобразование координат:

$$(\beta'_i \ \gamma'_i) = (x_i \ y_i) \times \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0.5 & \frac{\sqrt{3}}{2} \end{pmatrix}^{-1} \quad (2.20)$$

Здесь  $\begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0.5 & \frac{\sqrt{3}}{2} \end{pmatrix}^{-1}$  – обратная матрица преобразования.

Матричное уравнение (2.20) применимо лишь в том случае, если точечный базис барицентрической координаты  $a$  совпадает с началом координат – точкой  $O$ .

*3D модель фазового комплекса трехкомпонентной системы*



Выполнено построение 3D модели фазового комплекса трехкомпонентной системы  $Na^+//Cl^-,WO_4^{2-},MoO_4^{2-}$  в программе КОМПАС 3D [165]. Методика моделирования и алгоритм представлены в работе [191]. Вводимые данные при построении модели включали данные элементов ограничения (табл. 2.8), результат моделирования представляет собой прогноз фазового комплекса. Внешний вид 3D модели изучаемой системы в виде изометрии изображен на рис. 2.23. Базовые геометрические элементы модели можно представить в виде таблицы – табл. 2.10.

3D модель дает возможность построить изотермические и политермические сечения системы. Изотермические сечения системы строятся в рассматриваемом диапазоне температур, в данном случае 400-900 °С. Выполнены изотермические сечения при 700; 670; 650; 625 °С (рис. 2.24), а также построены изотермы поверхности ликвидуса с шагом в 25 °С (рис. 2.25). Проведено построение политермических разрезов в системе, а также смоделирована *T-x*-диаграмма квазибинарной системы  $Na_3ClWO_4 - Na_3ClMoO_4$  (рис. 2.26).

*Расчет материального баланса равновесных фаз в трехкомпонентной системе  $Na^+//Cl^-,WO_4^{2-},MoO_4^{2-}$*

Выполнен расчет материального баланса равновесных фаз для смеси  $\varphi$  в диапазоне температур 600-700 °С с использованием 3D модели геометрическим методом. Расчет состава согласно значениям табл. 2.9 для данной смеси дал следующие значения:  $NaCl - 50.9$  экв.%,  $Na_2MoO_4 - 28.9$  экв.%,  $Na_2WO_4 - 20.2$  экв.%. Результаты расчета сведены в табл. 2.11 [217].

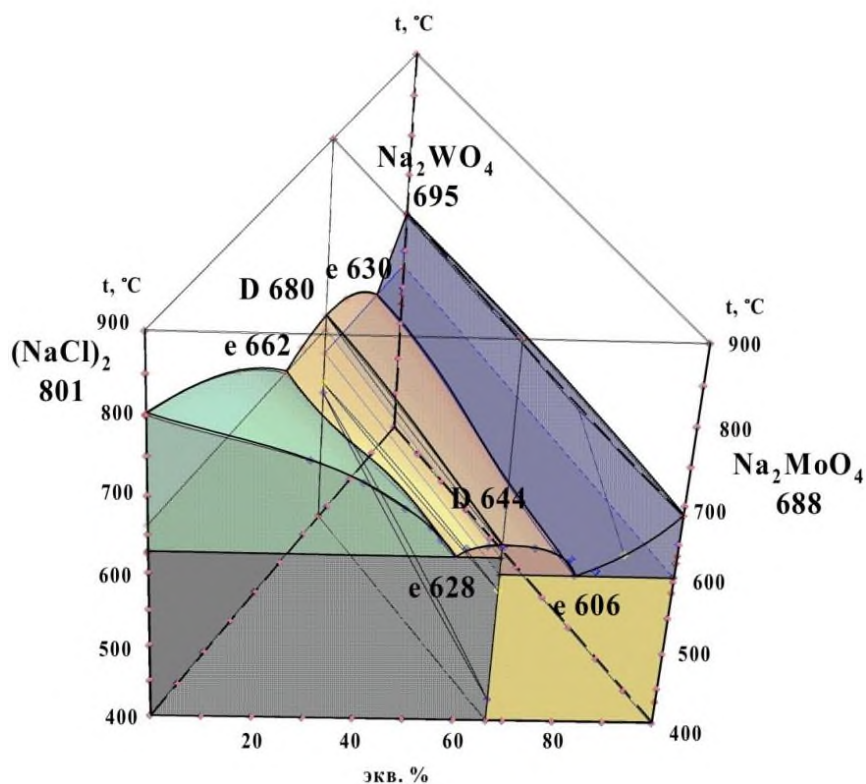


Рисунок 2.23 – 3D модель трехкомпонентной системы  $\text{Na}^+||\text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}, \text{MoO}_4^{2-}$

Таблица 2.10 – Базовые геометрические элементы модели системы  $\text{Na}^+||\text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}, \text{MoO}_4^{2-}$

Фазовая область	Число степеней свободы	Количество и тип базовых геометрических элементов
$L \rightleftharpoons \text{NaCl}$	2	одна поверхность $\text{NaCl} - e 662 - e 628 - \text{NaCl}$
$L \rightleftharpoons \text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$	2	одна поверхность $D 680 - e 662 - e 628 - D 644 - D 680$
$L \rightleftharpoons \text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$	2	одна поверхность $D 680 - e 630 - e 606 - D 644 - D 680$
$L \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$	2	одна поверхность $\text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{Na}_2\text{WO}_4 - e 630 - e 606 - \text{Na}_2\text{MoO}_4$
$L \rightleftharpoons \text{NaCl} + \text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$	1	две линии $e 662 - e 628$ и $D 644 - D 680$
$L \rightleftharpoons \text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4 + \text{Na}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$	1	три линии $e 630 - e 606$ , $D 644 - D 680$ и $\text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{Na}_2\text{WO}_4$
$\text{NaCl} + \text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$	2	одна поверхность
$\text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4 + \text{Na}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$	2	две поверхности

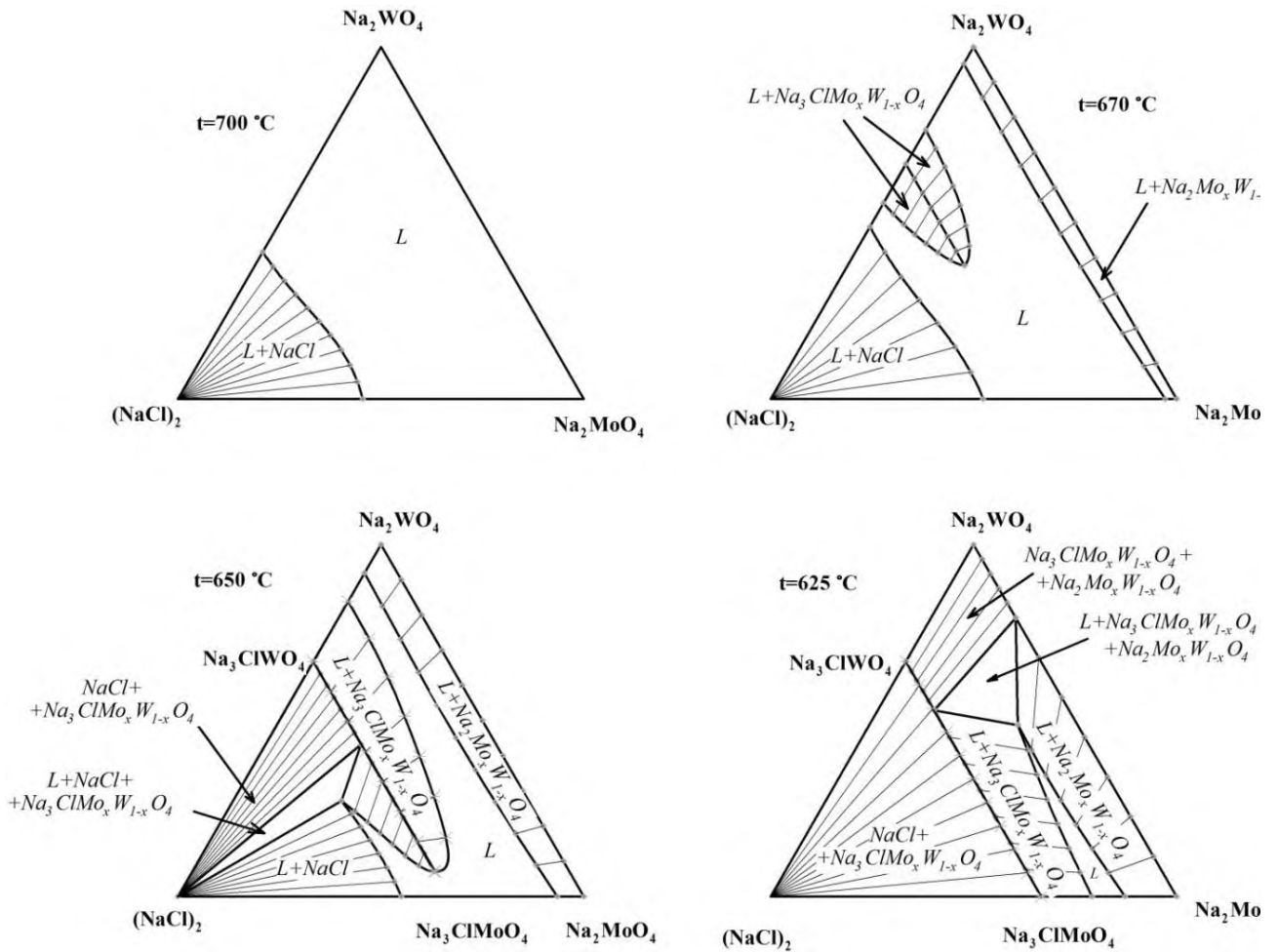


Рисунок 2.24 – Изотермические сечения системы  $\text{Na}^+||\text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}, \text{MoO}_4^{2-}$  при: 700 °C; 670 °C; 650 °C; 625 °C. Диаграммы получены на основании 3D модели

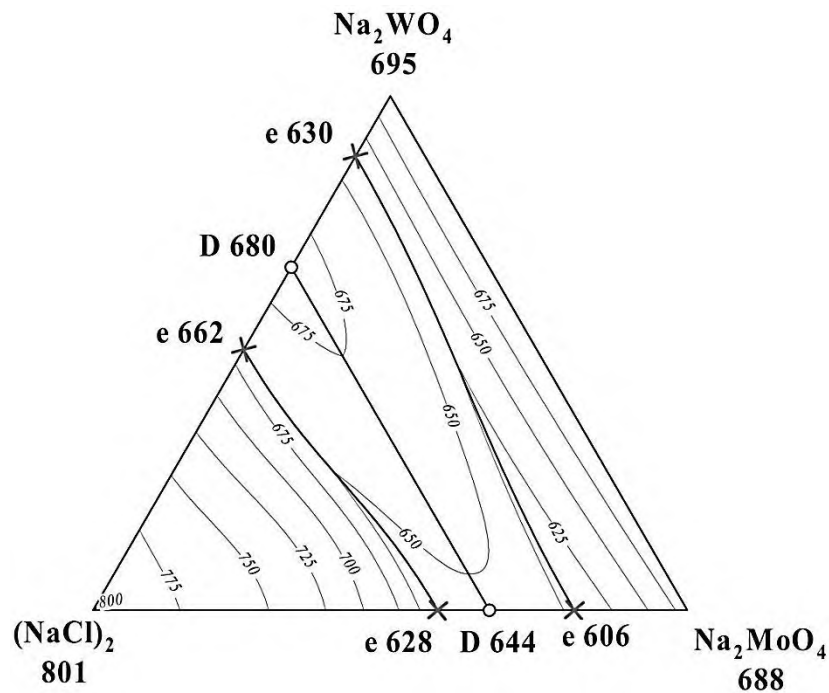
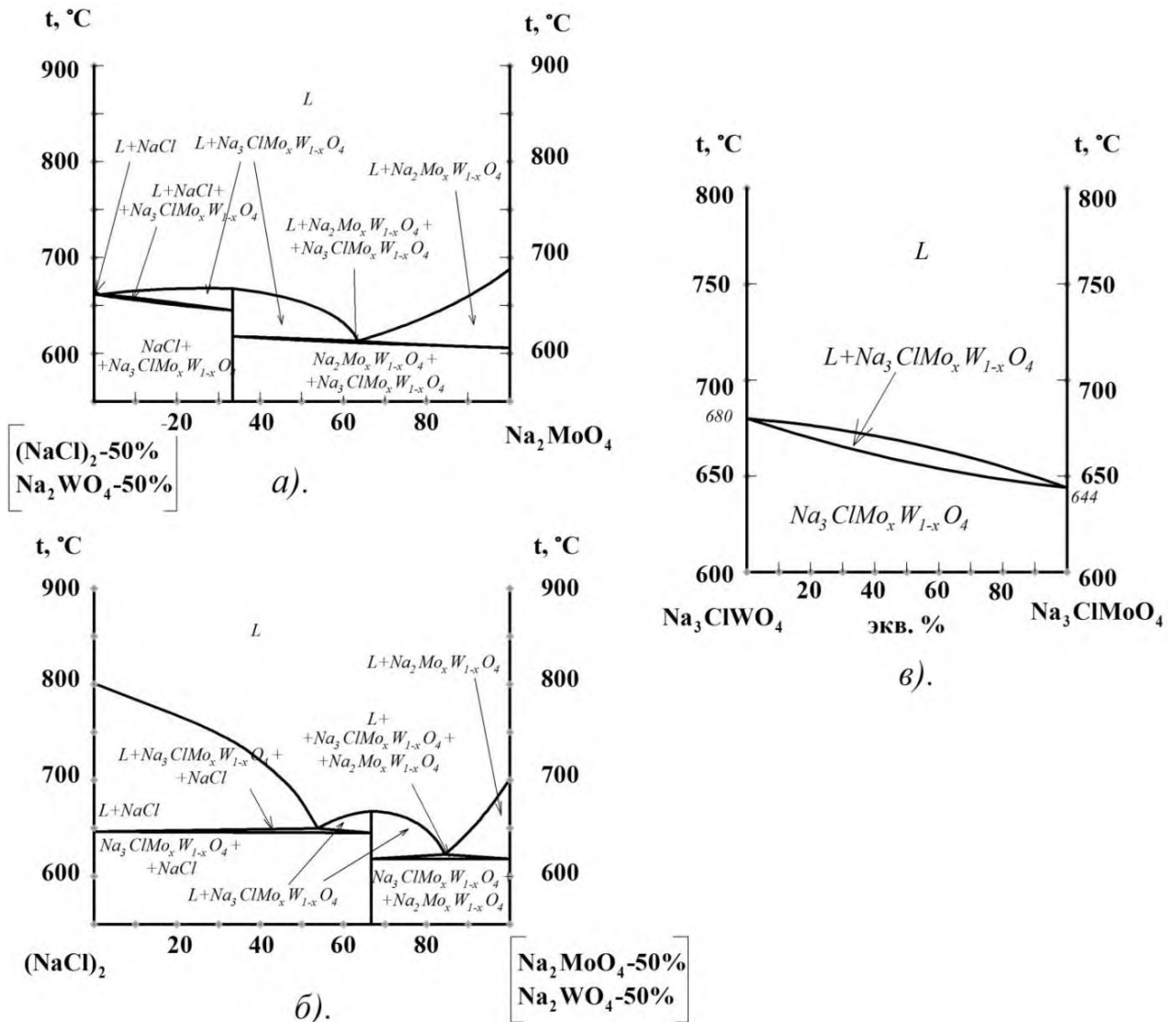


Рисунок 2.25 – Изотермы поверхности ликвидуса системы  $\text{Na}^+||\text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}, \text{MoO}_4^{2-}$  с шагом в 25 °C. Диаграммы получены на основании 3D модели



**Рисунок 2.26** – Политермические сечения (а, б) системы  $\text{Na}^+||\text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}, \text{MoO}_4^{2-}$ .  
 Т-х диаграмма квазибинарной системы  $\text{Na}_3\text{ClWO}_4$ – $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4$  (в).

Температуры фазовых переходов определены геометрическим способом при пересечении вертикального луча (имеющего  $(x, y)$  – координаты, отвечающие составу смеси  $\varphi$ ) с границами пространственных фазовых областей 3D модели фазовой диаграммы (рис. 2.23). Каждый температурный отрезок внутри фазовой области разбит на два участка (табл. 2.11).

Чтобы выполнить расчет равновесных фаз при заданной температуре, первоначально определяется тип фазового равновесия (одно-, двух-, трех- или четырехфазное) и качественный состав фаз. Далее выявляются геометрически координаты вершин коннодной фигуры. Для двухфазной области – это коннода-отрезок, например, отрезок  $3a$ – $3b$  на рис. 2.27а для смеси  $\varphi$ , а для трехфазной

области – это коннода-треугольник ( $5a-5b-5c$  на рис. 2.27 б). Причем стоит отметить, что координаты конноды-треугольника определяются однозначно, что не всегда соблюдается для конноды-отрезка. Далее полученные  $(x, y)$  – координаты вершин коннодных фигур – составы равновесных фаз – пересчитывают в барицентрические координаты по уравнению (20). Таким образом, определяются значения трех последних колонок табл. 8. Приведем пример расчета точки  $3a$ :

$$\begin{aligned} (\beta_{3a} \quad \gamma_{3a}) &= (x_{3a} \quad y_{3a}) \times \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0.5 & \frac{\sqrt{3}}{2} \end{pmatrix}^{-1} = (41.53 \quad 18.63) \times \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ -0,57735 & 1,154701 \end{pmatrix} = \\ &= (30,78 \quad 21,51) \end{aligned} \quad (2.21)$$

**Таблица 2.11.** Составы равновесных фаз при различных температурах для смеси  $\varphi$  системы  $\text{Na}^+||\text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}, \text{MoO}_4^{2-}$

№ точки	t, °C	Равновесная фаза	Точка на диаграмме	Содержание фазы в образце, экв. %	Соотношение компонентов в фазе, экв. %		
					NaCl	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>
1.	700	L	1	100	50.90	28.90	20.20
2.	688	L	2a	100	50.90	28.90	20.20
		NaCl	2b	0	100.00	0	0
3.	667	L	3a	94	47.71	30.78	21.51
		NaCl	3b	6	100.00	0	0
4.	646	L	4a	89	44.87	33.00	22.13
		NaCl	4b	11	100.00	0	0
5.	644	L	5a	44	44.24	36.23	19.53
		NaCl	5b	19	100.00	0	0
		Na <sub>3</sub> ClMo <sub>0.59</sub> W <sub>0.41</sub> O <sub>4</sub>	5c	36	33.30	35.09	31.61
6.	641	NaCl	6a	26	100.00	0	0
		Na <sub>3</sub> ClMo <sub>0.59</sub> W <sub>0.41</sub> O <sub>4</sub>	6b	74	33.30	39.26	27.44
7.	600	NaCl	7a	26	100.00	0	0
		Na <sub>3</sub> ClMo <sub>0.59</sub> W <sub>0.41</sub> O <sub>4</sub>	7b	74	33.30	39.26	27.44

Таким образом, эквивалентное процентное содержание компонентов в точке  $3a$  следующее:

$$X_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{MoO}_4) = 30.78 \text{ экв.}\%, \quad X_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{WO}_4) = 21.51 \text{ экв.}\%,$$

$$X_{\text{ЭКВ}}(\text{NaCl}) = 100 - X_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{MoO}_4) - X_{\text{ЭКВ}}(\text{Na}_2\text{WO}_4) = 100 - 30.78 - 21.51 = 47.71 \text{ экв.}\%.$$

Для выявления соотношения равновесных фаз необходимо воспользоваться следующими матричными уравнениями.

Для двухфазной области при 667 °С (рис.2.27 а) расчет имеет вид:

$$\begin{aligned} (\{L\}_\varphi \quad \{NaCl\}_\varphi \quad \{Na_2MoO_4\}_{3\varphi}) &= (\alpha_{3\varphi}' \quad \beta_{3\varphi}' \quad \gamma_{3\varphi}') \times \begin{pmatrix} \alpha_{3a} & \beta_{3a} & \gamma_{3a} \\ \alpha_{3b} & \beta_{3b} & \gamma_{3b} \\ \alpha_{3c} & \beta_{3c} & \gamma_{3c} \end{pmatrix}^{-1} = (50.9 \quad 20.2 \quad 28.1) \times \begin{pmatrix} 0.47 & 0.31 & 0.22 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix}^{-1} = \\ &= (94 \quad 6 \quad 0) \end{aligned} \quad (2.22)$$

где  $(\{L\}_{3\varphi} \quad \{NaCl\}_{3\varphi} \quad \{Na_2MoO_4\}_{3\varphi})$  – матрица соотношения равновесных фаз жидкости, твердых фаз хлорида натрия и молибдата натрия;

$(\alpha_{3\varphi}' \quad \beta_{3\varphi}' \quad \gamma_{3\varphi}')$  – эквивалентное процентное содержание компонентов

NaCl, Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> и Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> в фигуративной точке  $\varphi$ ;  $\begin{pmatrix} \alpha_{3a} & \beta_{3a} & \gamma_{3a} \\ \alpha_{3b} & \beta_{3b} & \gamma_{3b} \\ \alpha_{3c} & \beta_{3c} & \gamma_{3c} \end{pmatrix}^{-1}$  – обратная

матрица преобразования, содержащая эквивалентные доли компонентов NaCl, Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> и Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> в точках  $3a$ ,  $3b$  и  $3c$  – точечных базисах равновесных фаз жидкости, твердых фаз хлорида натрия и молибдата натрия.

Здесь используется матричное уравнение, применимое для расчета трехфазной области, поскольку в этом уравнении имеется квадратная матрица преобразования, для которой определяется обратная матрица. Условно принимаем для удобства расчета, что помимо равновесных фаз NaCl и жидкости присутствует твердая фаза молибдата натрия. Ее количество естественно определяется нулевым содержанием в равновесной смеси (уравнение (2.14)).

Для трехфазной области 644 °С (рис. 2.27б) расчет имеет вид:

$$\begin{aligned} (\{L\}_{5\varphi} \quad \{NaCl\}_{5\varphi} \quad \{Na_3ClMo_xW_{1-x}O_4\}_{5\varphi}) &= (\alpha_{5\varphi}' \quad \beta_{5\varphi}' \quad \gamma_{5\varphi}') \times \begin{pmatrix} \alpha_{5a} & \beta_{5a} & \gamma_{5a} \\ \alpha_{5b} & \beta_{5b} & \gamma_{5b} \\ \alpha_{5c} & \beta_{5c} & \gamma_{5c} \end{pmatrix}^{-1} = \\ &= (50.9 \quad 20.2 \quad 28.1) \times \begin{pmatrix} 0.44 & 0.36 & 0.20 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0.33 & 0.35 & 0.32 \end{pmatrix}^{-1} = (44 \quad 19 \quad 36) \end{aligned} \quad (2.23)$$

где  $(\{L\}_{5\varphi} \{NaCl\}_{5\varphi} \{Na_3ClMo_xW_{1-x}O_4\}_{5\varphi})$  – матрица соотношения равновесных фаз жидкости, твердых фаз хлорида натрия и твердого раствора  $Na_3ClMo_xW_{1-x}O_4$ ;

$(\alpha_{5\varphi} \beta_{5\varphi} \gamma_{5\varphi})$  – эквивалентное процентное содержание компонентов NaCl,  $Na_2MoO_4$  и  $Na_2WO_4$  в фигуративной точке  $\varphi$ ;  $\begin{pmatrix} \alpha_{5a} & \beta_{5a} & \gamma_{5a} \\ \alpha_{5b} & \beta_{5b} & \gamma_{5b} \\ \alpha_{5c} & \beta_{5c} & \gamma_{5c} \end{pmatrix}^{-1}$  – обратная матрица

преобразования, содержащая эквивалентные доли компонентов NaCl,  $Na_2MoO_4$  и  $Na_2WO_4$  в точках  $3a$ ,  $3b$  и  $3c$  – точечных базисах равновесных фаз жидкости, твердых фаз хлорида натрия и непрерывного ряда твердых растворов  $Na_3ClMo_xW_{1-x}O_4$ .

На основании данных табл. 2.11 построена диаграмма материального баланса сосуществующих фаз в диапазоне температур 600-700 °С (рис. 2.28). Она построена, опираясь на принцип непрерывного изменения свойств Н.С. Курнакова внутри фазовой области [116-118], то есть реализовано плавное соединение составов равновесных фаз сплайн-линией. С помощью данной диаграммы имеется возможность выявить состав равновесных фаз для произвольной температуры в рассматриваемом диапазоне. Например, прогноз равновесных фаз при  $T = 660$  °С, следующий (рис. 2.28).

Соотношение равновесных фаз жидкости и твердой фазы NaCl:

$$X_{\text{эКВ}}(\{L\}) = |I-IV| = 92.1 \text{ экв.}\%$$

$$X_{\text{эКВ}}(\{NaCl\}) = |IV-V| = 7.9 \text{ экв.}\%$$

Состав равновесной фазы жидкости:

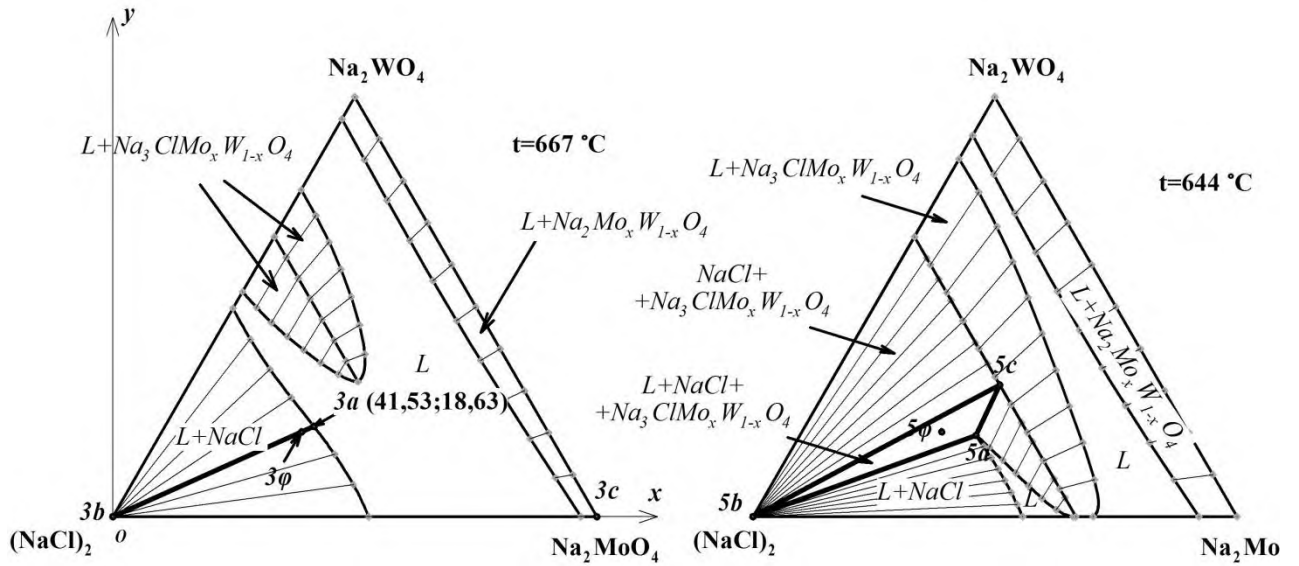
$$X_{\text{эКВ}}(NaCl) = \frac{|III-IV|}{|I-IV|} \times 100\% = \frac{43.02}{92.1} \times 100\% = 46.7 \%$$

$$X_{\text{эКВ}}(Na_2MoO_4) = \frac{|II-III|}{|I-IV|} \times 100\% = \frac{29.01}{92.1} \times 100\% = 31.5 \%$$

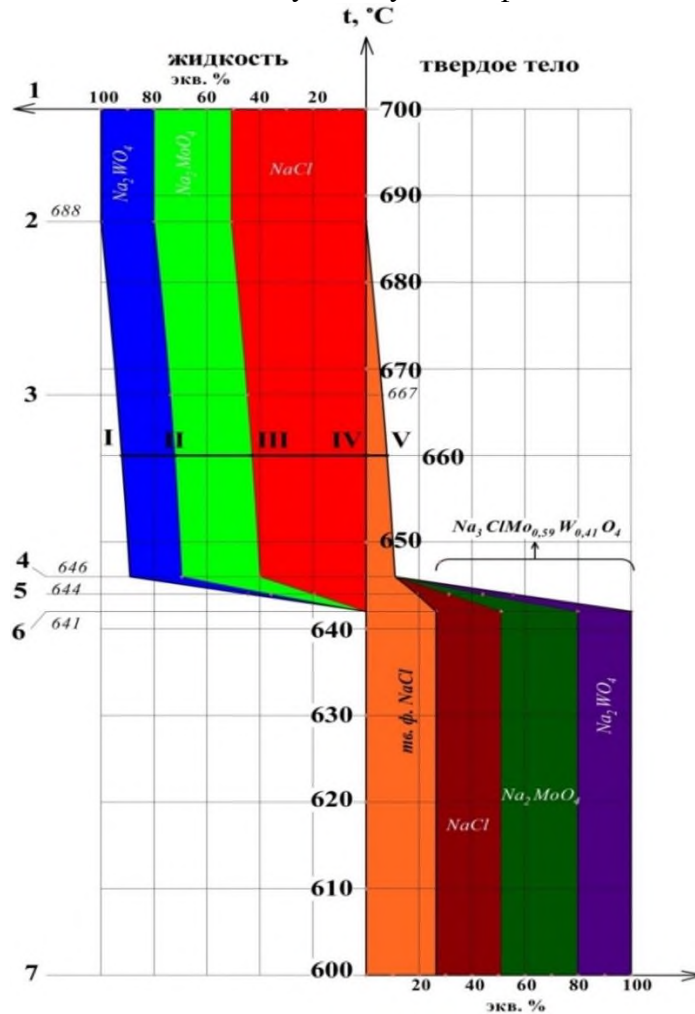
$$X_{\text{эКВ}}(Na_2WO_4) = \frac{|I-II|}{|I-IV|} \times 100\% = \frac{20.07}{92.1} \times 100\% = 21.8 \%$$



Здесь  $\{L\}$ ,  $\{NaCl\}$  – обозначение равновесных фаз жидкости и твердой фазы хлорида натрия;  $|I-IV|$  – длина отрезка  $I-IV$ , обозначенный на рис. 2.28.



**Рисунок 2.27.** Диаграммы изотермических сечений при 667 и 644 °С для системы  $Na^+||Cl^-, WO_4^{2-}, MoO_4^{2-}$ , анализ двухфазного (а) и трехфазного (б) равновесий при расчете состава сосуществующих фаз



**Рисунок 2.28** – Диаграмма материального баланса сосуществующих фаз для состава  $\varphi$  системы  $\text{Na}^+||\text{Cl}^-$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$  в диапазоне температур 600-700 °С. Диаграмма получена на основании 3D модели.

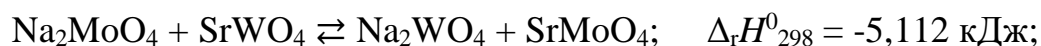
### 2.2.3. Моделирование фазовых равновесий в трехкомпонентной взаимной системе $\text{Na}^+$ , $\text{Sr}^{2+}||\text{MoO}_4^{2-}$ , $\text{WO}_4^{2-}$

Трехкомпонентная взаимная система  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}||\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$  образована четырьмя солями:  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{SrWO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{SrMoO}_4$ . Информация о фазовых превращениях этих индивидуальных веществ отображена в табл. 2.12. Для вольфрамата натрия характерно три кристаллические структуры в твердом состоянии, для молибдата натрия – четыре кристаллические структуры, для молибдата и вольфрамата стронция полиморфных превращений не отмечено.

Кристаллографические свойства солей в определенных полиморфных модификациях представлены в табл. 2.12. Гранецентрированную кубическую кристаллическую решетку имеют вольфрамат натрия и молибдат натрия в низкотемпературной  $\alpha$ -модификации. Ромбическую сингонию имеют  $\gamma$ - $\text{Na}_2\text{WO}_4$  и  $\beta$ - $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ . Тетрагональная объемноцентрированная кристаллическая решетка принадлежит вольфрамату и молибдату стронция (табл. 2.12).

На рис. 2.29 изображены пространственные модели элементарной кристаллической ячейки солей. Стоит отметить, что молибдат и вольфрамат ионы имеют близкие значения ионных радиусов, а ионы натрия и стронция – различные. Кроме этого, кристаллические решетки  $\alpha$ - $\text{Na}_2\text{WO}_4$  и  $\alpha$ - $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  изоморфны (структурный тип  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) так же, как и кристаллические решетки  $\text{SrWO}_4$  и  $\text{SrMoO}_4$  (структурный тип  $\text{CaWO}_4$ ). Отсюда можно сделать вывод, что эти пары солей будут неограниченно растворяться друг в друге в твердом состоянии, а две системы  $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{SrWO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{SrMoO}_4$  будут образовывать двухкомпонентные системы эвтектического типа с граничными твердыми растворами в соответствии с данными [183]. Обзор литературы этих двухкомпонентных систем, являющихся элементами ограничения трехкомпонентной взаимной системы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}||\text{WO}_4^{2-}$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ , представленный в табл. 2.13, подтверждает этот прогноз [183].

Кроме того, тепловой эффект реакции обмена:

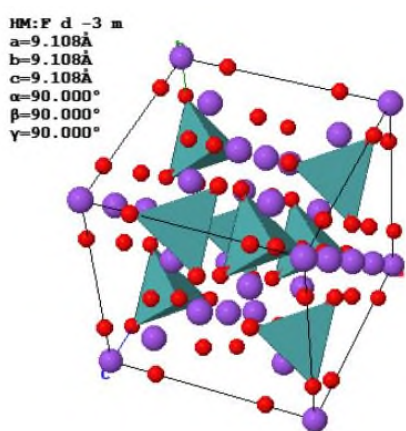


и энергия Гиббса ( $\Delta_r G^0_{298} = -0,014 \text{ кДж}$ ) имеют незначительные величины, что позволяет отнести данную систему к обратимо-взаимной, должно также подтвердить образование непрерывных рядов твердых растворов  $\text{Na}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  и  $\text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ .

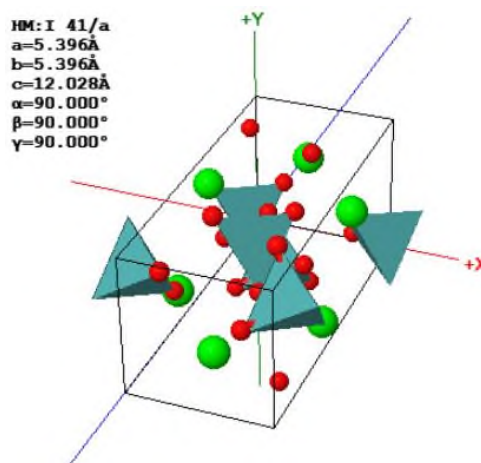
На рис. 2.30 изображен квадрат составов с нанесенной проекцией поверхности ликвидуса трехкопонентной взаимной системы  $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{WO}_4^{2-}, \text{MoO}_4^{2-}$ . Фазовые равновесия в этой системе изучены в работе [220]. Экспериментальные данные политермических разрезов представлены в табл. 2.14. Данные даются для точек ликвидуса системы.

**Таблица 2.12** Данные литературы по кристаллографическим свойствам индивидуальных веществ [192]

Вещество, полиморфная модификация	Структурный тип	Символ Пирсона	Пространственная группа	Параметры элементарной кристаллической ячейки
$\text{SrWO}_4$	$\text{CaWO}_4$	tI24	$I4_1/a$	$a = b = 0.5428 \text{ нм}$ , $c = 1.1989 \text{ нм}$ , $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
$\text{SrMoO}_4$	$\text{CaWO}_4$	tI24	$I4_1/a$	$a = b = 0.5396 \text{ нм}$ , $c = 1.2028 \text{ нм}$ , $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



a)



б)

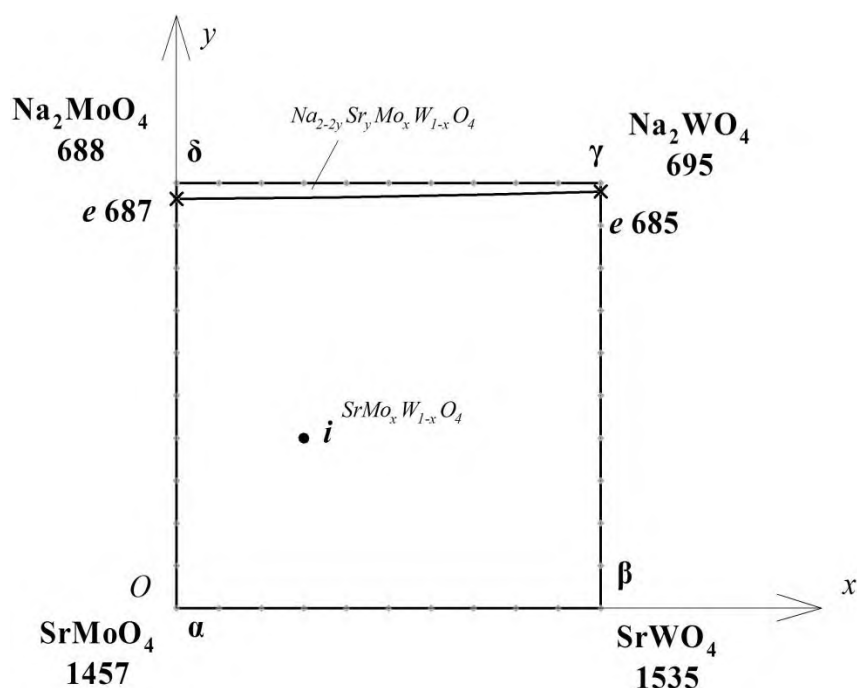
**Рисунок. 2.29.** Изображение пространственной модели элементарной кристаллической ячейки индивидуальных веществ: а).  $\alpha$ - $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ; б).  $\text{SrWO}_4$ ; в).  $\alpha$ - $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ; г).  $\text{SrMoO}_4$  [192]

**Таблица 2.13** – Данные по двухкомпонентным системам, ограничивающим трехкомпонентную взаимную систему  $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{WO}_4^{2-}, \text{MoO}_4^{2-}$

Система, источник литературы	наименование точки	состав, мол. %		Температура, °C	Фазовая реакция
		I	II		
$\text{Na}_2\text{MoO}_4$ – $\text{SrMoO}_4$ , [220]	ликвидус	98	2	685	$L \rightleftharpoons \delta\text{-Na}_2\text{MoO}_4$
		97	3	689	$L \rightleftharpoons \delta\text{-Na}_2\text{MoO}_4$
	эвтектика	96,25	3,75	687	$L \rightleftharpoons \delta\text{-Na}_2\text{MoO}_4^* + \text{SrMoO}_4$
	ликвидус	96	4	695	$L \rightleftharpoons \text{SrMoO}_4$
		92,5	7,5	790	$L \rightleftharpoons \text{SrMoO}_4$
		87,8	12,5	889	$L \rightleftharpoons \text{SrMoO}_4$
85		15	910	$L \rightleftharpoons \text{SrMoO}_4$	
$\text{Na}_2\text{WO}_4$ – $\text{SrWO}_4$ , [220]	ликвидус	99	1	688	$L \rightleftharpoons \gamma\text{-Na}_2\text{WO}_4$
	эвтектика	98	2	685	$L \rightleftharpoons \gamma\text{-Na}_2\text{WO}_4^{**} + \text{SrWO}_4$
	ликвидус	97,5	2,5	690	$L \rightleftharpoons \text{SrWO}_4$
		95	5	820	$L \rightleftharpoons \text{SrWO}_4$
$\text{Na}_2\text{MoO}_4$ – $\text{Na}_2\text{WO}_4$ [220]	ликвидус	-	-	688-695	$L \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$
		-	-	1457-1535	$L \rightleftharpoons \text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$

Примечание:  $\delta\text{-Na}_2\text{MoO}_4^*$  – граничный твердый раствор на основе  $\delta\text{-Na}_2\text{MoO}_4$  ( $\text{Na}_{2-2y}\text{Sr}_y\text{MoO}_4$ )

$\gamma\text{-Na}_2\text{WO}_4^{**}$  – граничный твердый раствор на основе  $\gamma\text{-Na}_2\text{WO}_4$  ( $\text{Na}_{2-2y}\text{Sr}_y\text{WO}_4$ ).



**Рисунок 2.30** – Квадрат составов трехкомпонентной взаимной системы  $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{WO}_4^{2-}, \text{MoO}_4^{2-}$  с нанесенной системой координат (в мол. %)

**Таблица 2.14** – Данные политермических разрезов системы  $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{WO}_4^{2-}, \text{MoO}_4^{2-}$ , применяемые для дальнейшего компьютерного моделирования фазового комплекса [98]

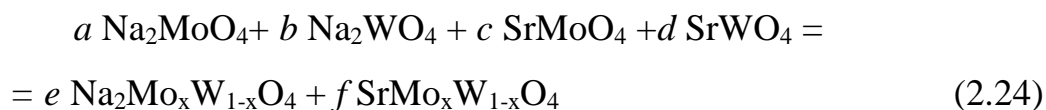
Разрез А-В, состав точки вершины разреза, мол. %		Состав фигуративной точки <i>i</i> относительно вершин разреза А-В, мол. %		Температура первичной кристаллизации <i>t</i> , °С	Фазовая реакция
А	В	А	В		
1	2	3	4	5	6
Диагонали					
Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> - 100 %	SrWO <sub>4</sub> - 100%	99	1	688	L ⇌ Na <sub>2</sub> Mo <sub>x</sub> W <sub>1-x</sub> O <sub>4</sub> *
		98	2	688	L ⇌ Na <sub>2</sub> Mo <sub>x</sub> W <sub>1-x</sub> O <sub>4</sub> *
		97	3	687	L ⇌ Na <sub>2</sub> Mo <sub>x</sub> W <sub>1-x</sub> O <sub>4</sub> *
		96.25	3.75	686	L ⇌ Na <sub>2</sub> Mo <sub>x</sub> W <sub>1-x</sub> O <sub>4</sub> *+ + SrMo <sub>x</sub> W <sub>1-x</sub> O <sub>4</sub>
		96	4	680	L ⇌ SrMo <sub>x</sub> W <sub>1-x</sub> O <sub>4</sub>
		95	5	684	L ⇌ SrMo <sub>x</sub> W <sub>1-x</sub> O <sub>4</sub>
		92,5	7,5	763	L ⇌ SrMo <sub>x</sub> W <sub>1-x</sub> O <sub>4</sub>
		90	10	823	L ⇌ SrMo <sub>x</sub> W <sub>1-x</sub> O <sub>4</sub>
		87,5	12,5	882	L ⇌ SrMo <sub>x</sub> W <sub>1-x</sub> O <sub>4</sub>
Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> - 100%	SrMoO <sub>4</sub> - 100%	99	1	690	L ⇌ Na <sub>2</sub> Mo <sub>x</sub> W <sub>1-x</sub> O <sub>4</sub> *
		98	2	686	L ⇌ Na <sub>2</sub> Mo <sub>x</sub> W <sub>1-x</sub> O <sub>4</sub> *
		97.5	2.5	686	L ⇌ Na <sub>2</sub> Mo <sub>x</sub> W <sub>1-x</sub> O <sub>4</sub> *+ + SrMo <sub>x</sub> W <sub>1-x</sub> O <sub>4</sub>
		97	3	694	L ⇌ SrMo <sub>x</sub> W <sub>1-x</sub> O <sub>4</sub>
		96	4	727	L ⇌ SrMo <sub>x</sub> W <sub>1-x</sub> O <sub>4</sub>
		95	5	746	L ⇌ SrMo <sub>x</sub> W <sub>1-x</sub> O <sub>4</sub>
		92.5	7.5	840	L ⇌ SrMo <sub>x</sub> W <sub>1-x</sub> O <sub>4</sub>
		90	10	900	L ⇌ SrMo <sub>x</sub> W <sub>1-x</sub> O <sub>4</sub>
		87.5	12.5	949	L ⇌ SrMo <sub>x</sub> W <sub>1-x</sub> O <sub>4</sub>
Разрезы					
40% Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> + 60% Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	100 % SrMoO <sub>4</sub>	99	1	681	L ⇌ Na <sub>2</sub> Mo <sub>x</sub> W <sub>1-x</sub> O <sub>4</sub> *
		98	2	683	L ⇌ Na <sub>2</sub> Mo <sub>x</sub> W <sub>1-x</sub> O <sub>4</sub> *
		97	3	684	L ⇌ Na <sub>2</sub> Mo <sub>x</sub> W <sub>1-x</sub> O <sub>4</sub> *
		96,5	3,5	685	L ⇌ Na <sub>2</sub> Mo <sub>x</sub> W <sub>1-x</sub> O <sub>4</sub> *+ + SrMo <sub>x</sub> W <sub>1-x</sub> O <sub>4</sub>
		96	4	686	L ⇌ SrMo <sub>x</sub> W <sub>1-x</sub> O <sub>4</sub>
		95	5	727	L ⇌ SrMo <sub>x</sub> W <sub>1-x</sub> O <sub>4</sub>
		92,5	7,5	790	L ⇌ SrMo <sub>x</sub> W <sub>1-x</sub> O <sub>4</sub>
		90	10	850	L ⇌ SrMo <sub>x</sub> W <sub>1-x</sub> O <sub>4</sub>
		87,5	12,5	897	L ⇌ SrMo <sub>x</sub> W <sub>1-x</sub> O <sub>4</sub>
		85	15	935	L ⇌ SrMo <sub>x</sub> W <sub>1-x</sub> O <sub>4</sub>
		82,5	17,5	965	L ⇌ SrMo <sub>x</sub> W <sub>1-x</sub> O <sub>4</sub>
		99	1	680	L ⇌ Na <sub>2</sub> Mo <sub>x</sub> W <sub>1-x</sub> O <sub>4</sub> *

60% Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> + 40% Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	100 % SrMoO <sub>4</sub>	98	2	680	L ⇌ Na <sub>2</sub> Mo <sub>x</sub> W <sub>1-x</sub> O <sub>4</sub> *
		97	3	680	L ⇌ Na <sub>2</sub> Mo <sub>x</sub> W <sub>1-x</sub> O <sub>4</sub> *+ + SrMo <sub>x</sub> W <sub>1-x</sub> O <sub>4</sub>
		96	4	710	L ⇌ SrMo <sub>x</sub> W <sub>1-x</sub> O <sub>4</sub>
		95	5	732	L ⇌ SrMo <sub>x</sub> W <sub>1-x</sub> O <sub>4</sub>
		92,5	7,5	802	L ⇌ SrMo <sub>x</sub> W <sub>1-x</sub> O <sub>4</sub>
		90	10	875	L ⇌ SrMo <sub>x</sub> W <sub>1-x</sub> O <sub>4</sub>
		87,5	12,5	917	L ⇌ SrMo <sub>x</sub> W <sub>1-x</sub> O <sub>4</sub>
80% Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> + 20% Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	100 % SrMoO <sub>4</sub>	85	15	956	L ⇌ SrMo <sub>x</sub> W <sub>1-x</sub> O <sub>4</sub>
		99	1	683	L ⇌ Na <sub>2</sub> Mo <sub>x</sub> W <sub>1-x</sub> O <sub>4</sub> *
		98	2	686	L ⇌ Na <sub>2</sub> Mo <sub>x</sub> W <sub>1-x</sub> O <sub>4</sub> *
		97	3	686	L ⇌ Na <sub>2</sub> Mo <sub>x</sub> W <sub>1-x</sub> O <sub>4</sub> *
		96,25	3,75	686	L ⇌ Na <sub>2</sub> Mo <sub>x</sub> W <sub>1-x</sub> O <sub>4</sub> *+ + SrMo <sub>x</sub> W <sub>1-x</sub> O <sub>4</sub>
		96	4	689	L ⇌ SrMo <sub>x</sub> W <sub>1-x</sub> O <sub>4</sub>
		95	5	705	L ⇌ SrMo <sub>x</sub> W <sub>1-x</sub> O <sub>4</sub>
		92,5	7,5	820	L ⇌ SrMo <sub>x</sub> W <sub>1-x</sub> O <sub>4</sub>
		90	10	884	L ⇌ SrMo <sub>x</sub> W <sub>1-x</sub> O <sub>4</sub>
		87,5	12,5	931	L ⇌ SrMo <sub>x</sub> W <sub>1-x</sub> O <sub>4</sub>
85	15	969	L ⇌ SrMo <sub>x</sub> W <sub>1-x</sub> O <sub>4</sub>		

Примечание: \* – фаза Na<sub>2-2y</sub>Sr<sub>y</sub>Mo<sub>x</sub>W<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub>.

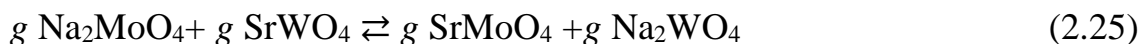
Поверхность ликвидуса системы состоит из двух полей кристаллизации: твердой фазы непрерывных рядов твердых растворов на основе вольфрамата и молибдата натрия Na<sub>2</sub>Mo<sub>x</sub>W<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub>, которое имеет малую область; доминирующее поле кристаллизации принадлежит непрерывному ряду твердых растворов на основе вольфрамата и молибдата стронция SrMo<sub>x</sub>W<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> (см. рис. 2.30).

*Математическая модель прогнозирования кристаллизующихся фаз системы Na<sup>+</sup>,Sr<sup>2+</sup>//WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> [218].* Трехкомпонентная взаимная система Na<sup>+</sup>,Sr<sup>2+</sup>//WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>,MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> представляет собой единый симплекс, в котором кристаллизуются две фазы непрерывных рядов твердых растворов Na<sub>2</sub>Mo<sub>x</sub>W<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub> и SrMo<sub>x</sub>W<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub>. Примем обозначение этих фаз в молекулярной форме, а также не будем учитывать граничную растворимость вольфрамата стронция и молибдата стронция. Смесь, принадлежащую этой системе, можно получить, смешав четыре соли: Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, SrMoO<sub>4</sub> и SrWO<sub>4</sub>. Таким образом, брутто-реакция, описывающая взаимодействие компонентов и образования фаз, будет иметь вид (2.24):



При этом в системе протекают следующие химические реакции:

1. Реакция в точке конверсии  $K$ , которая имеет обратимый характер:



2. Реакция образования твердого раствора  $\text{Na}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ :



3. Реакция образования твердого раствора  $\text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ :



При составлении математической модели кристаллизующихся фаз считается, что количества исходных веществ в смеси задано, т.е. значения коэффициентов  $a, b, c, d$  уравнения (2.24) известно [168]. Задачей моделирования является выражение коэффициентов, характеризующих количества продуктов реакции ( $e$  и  $f$ ), и коэффициентов, описывающих количественно протекающие в смеси химические реакции ( $g, h$  и  $i$ ) (уравнения (2.25)-(2.27)) через коэффициенты  $a, b, c, d$ . Стоит отметить, что все коэффициенты, за исключением коэффициента  $g$ , представляют собой положительные числа. Если  $g < 0$ , то реакция идет в обратном направлении.

Здесь мы полагаем, что в молекулярных формулах твердых растворов  $\text{Na}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  и  $\text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  соотношение содержания молибдат-иона к вольфрамат-иону равны согласно результатам исследования, приведенным в работе [193]. На этом основании можно сделать расчет величины  $x$  по уравнению (2.28):

$$\frac{x}{1-x} = \frac{a+c}{b+d} \tag{2.28}$$

Соответственно из уравнения (2.28) определяется переменная  $x \in (0;1)$ .

Задача моделирования решается с помощью мольного баланса компонентов системы: количество непрореагировавшего в ходе химической реакции вещества остается неизменным. Таким образом, получаем (2.29):

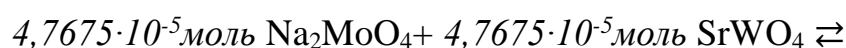
$$\left\{ \begin{array}{l} Na_2MoO_4 : a - g - hx = 0 \\ Na_2WO_4 : b - h(1 - x) = -g \\ SrMoO_4 : c - ix = -g \\ SrWO_4 : d - g - i(1 - x) = 0 \\ Na_2Mo_xW_{1-x}O_4 : 0 = e - h \\ Sr_2Mo_xW_{1-x}O_4 : 0 = f - i \end{array} \right. \quad (2.29)$$

Решением системы уравнений является (2.30):

$$\left\{ \begin{array}{l} e = a + b \\ f = c + d \\ h = a + b \\ i = c + d \\ x = \frac{a + c}{a + b + c + d} \\ g = \frac{ad - bc}{a + b + c + d} \end{array} \right. \quad (2.30)$$

Таким образом, можно однозначно определить количества продуктов реакции, молекулярные формулы твердых растворов и уравнения химических реакций для произвольной смеси компонентов системы.

Рассмотрим пример расчета мольного баланса. Возьмем некоторую смесь  $\varphi$ , содержащую 1 г  $Na_2MoO_4$  + 1 г  $Na_2WO_4$  + 1 г  $SrMoO_4$  + 1 г  $SrWO_4$ . Результаты расчета представлены в виде таблицы – табл. 2.15. В смеси  $\varphi$  протекают следующие химические реакции ( $x=0.58$ ) (2.31–2.33):





$$\rightleftharpoons 4,7675 \cdot 10^{-5} \text{ моль SrMoO}_4 + 4,7675 \cdot 10^{-5} \text{ моль Na}_2\text{WO}_4 \quad (2.31)$$

$$\begin{aligned} & 480,8647 \cdot 10^{-5} \text{ моль Na}_2\text{MoO}_4 + 345,1152 \cdot 10^{-5} \text{ моль Na}_2\text{WO}_4 = \\ & = 826,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль Na}_2\text{Mo}_{0,58}\text{W}_{0,42}\text{O}_4 \end{aligned} \quad (2.32)$$

$$\begin{aligned} & 408,7139 \cdot 10^{-5} \text{ моль SrMoO}_4 + 293,3328 \cdot 10^{-5} \text{ моль SrWO}_4 = \\ & = 702,0 \cdot 10^{-5} \text{ моль SrMo}_{0,58}\text{W}_{0,42}\text{O}_4 \end{aligned} \quad (2.33)$$

**Таблица 2.15** – Материальный баланс кристаллизующихся фаз для некоторой смеси  $\varphi$  системы  $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{WO}_4^{2-}, \text{MoO}_4^{2-}$

№, п/п	компоненты и фазы	М, г/моль	до реакций		после реакций	
			м, г	п, моль	п, моль	м, г
1	$\text{Na}_2\text{MoO}_4$	205,92	1,0000	0,004856	-	-
2	$\text{Na}_2\text{WO}_4$	293,82	1,0000	0,003403	-	-
3	$\text{SrMoO}_4$	247,56	1,0000	0,004039	-	-
4	$\text{SrWO}_4$	335,46	1,0000	0,002981	-	-
5	$\text{Na}_2\text{Mo}_{0,58}\text{W}_{0,42}\text{O}_4$	242,64	-	-	0,008260	2,0042
6	$\text{SrMo}_{0,58}\text{W}_{0,42}\text{O}_4$	284,28	-	-	0,007020	1,9958
	сумма		4,0000	0,015280	0,015280	4,0000

*Расчет координат точек 3D моделей фазовых диаграмм трехкомпонентных взаимных систем.* Фазовый комплекс трехкомпонентных взаимных систем принято изображать в виде пространственной фазовой диаграммы в концентрационно-температурных координатах, в основании которого лежит квадрат составов, исполненный в барицентрических координатах, а по оси Oz откладываются температуры в градусах Цельсия.

Рассмотрим основание диаграммы – концентрационный квадрат системы  $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{WO}_4^{2-}, \text{MoO}_4^{2-}$ . Введем две системы координат – декартовую систему  $Oxy$  и барицентрическую систему координат  $(\alpha, \beta, \gamma, \delta)$  (рис. 2.30).

Перерасчет координат из барицентрических в декартовые можно осуществить по следующему матричному уравнению (2.34):

$$(x_i \ y_i) = (\alpha_i \ \beta_i \ \gamma_i \ \delta_i) \times \begin{pmatrix} x_\alpha & y_\alpha \\ x_\beta & y_\beta \\ x_\gamma & y_\gamma \\ x_\delta & y_\delta \end{pmatrix} = (\alpha_i \ \beta_i \ \gamma_i \ \delta_i) \times \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 100 & 0 \\ 100 & 100 \\ 0 & 100 \end{pmatrix} \quad (2.34)$$

где  $(x_i \ y_i)$  – матрица декартовых координат некоторой фигуративной точки  $i$  на фазовой диаграмме;

$(\alpha_i \ \beta_i \ \gamma_i \ \delta_i)$  – матрица барицентрических координат некоторой фигуративной точки  $i$ , соответствующих мольным долям компонентов системы. Точечные базисы системы изображены на рис. 2.30.

Если описывать смесь относительно мольных процентных концентраций  $\alpha'_i, \beta'_i, \gamma'_i, \delta'_i$ , то расчет координат будет выглядеть следующим образом (2.35):

$$(x_i \ y_i) = (\alpha'_i \ \beta'_i \ \gamma'_i \ \delta'_i) \times \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 1 & 0 \\ 1 & 1 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.35)$$

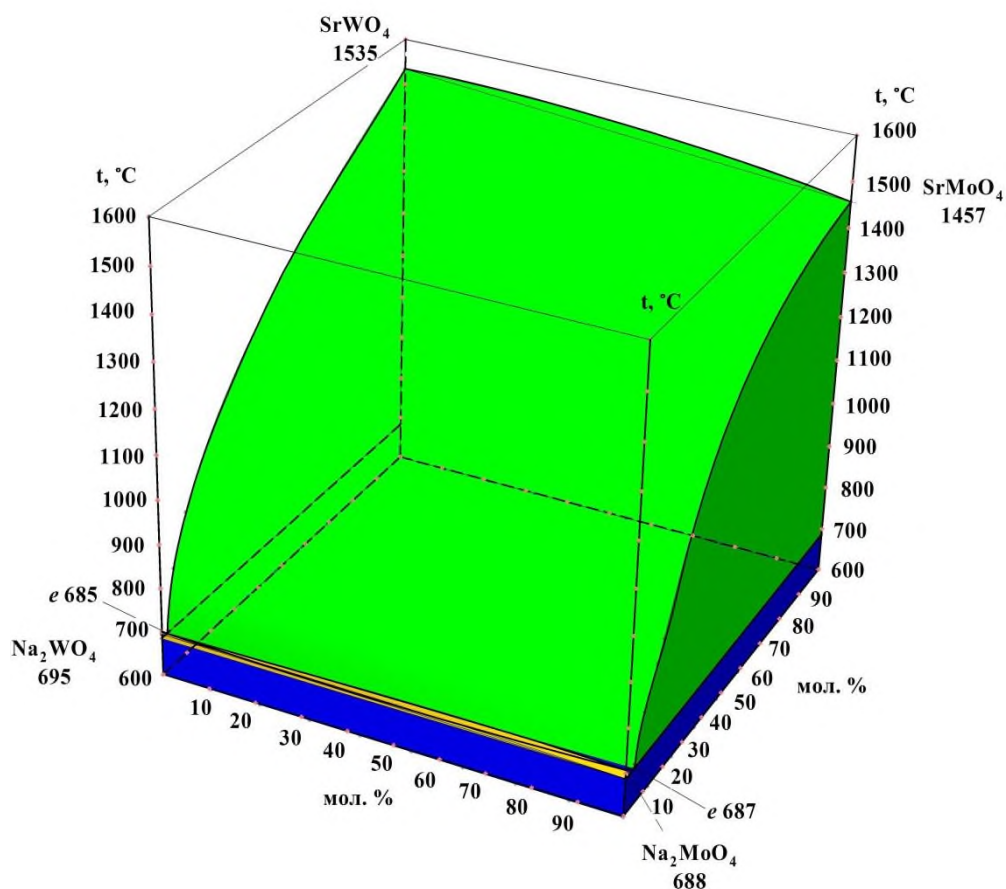
Обратное преобразование координат и иные расчеты координат для пространственных диаграмм трехкомпонентных взаимных систем описаны в работе [193].

*3D модель фазового комплекса трехкомпонентной взаимной системы  $Na^+, Sr^{2+} // WO_4^{2-}, MoO_4^{2-}$ .* Выполнено построение 3D модели фазового комплекса трехкомпонентной взаимной системы  $Na^+, Sr^{2+} // WO_4^{2-}, MoO_4^{2-}$  в программе КОМПАС 3D. Методика моделирования и алгоритм представлены в работах [191-198]. Применение трехмерной геометрии для моделирования фазового комплекса можно найти в работах. Модель построена в двух интерпретациях:

1. на основе данных об элементах ограничения – табл. 2.13 и табл. 2.14.
2. на основе всех имеющихся данных о системе: данных об элементах ограничения и внутренних данных политермических разрезов (см. табл. 2.13, табл. 2.14).

Внешний вид 3D модели изучаемой системы в виде изометрии изображен на рис. 2.31. Базовые геометрические элементы модели можно представить в виде таблицы – табл. 2.16. 3D модель дает возможность построить изотермические и политермические сечения системы. Изотермические сечения системы строятся в рассматриваемом диапазоне температур, в данном случае

600–1600 °С. Выполнены изотермические сечения при 1350 °С, 920 °С, 686 °С, а также построены изотермы поверхности ликвидуса с шагом в 100 °С (рис. 2.32).

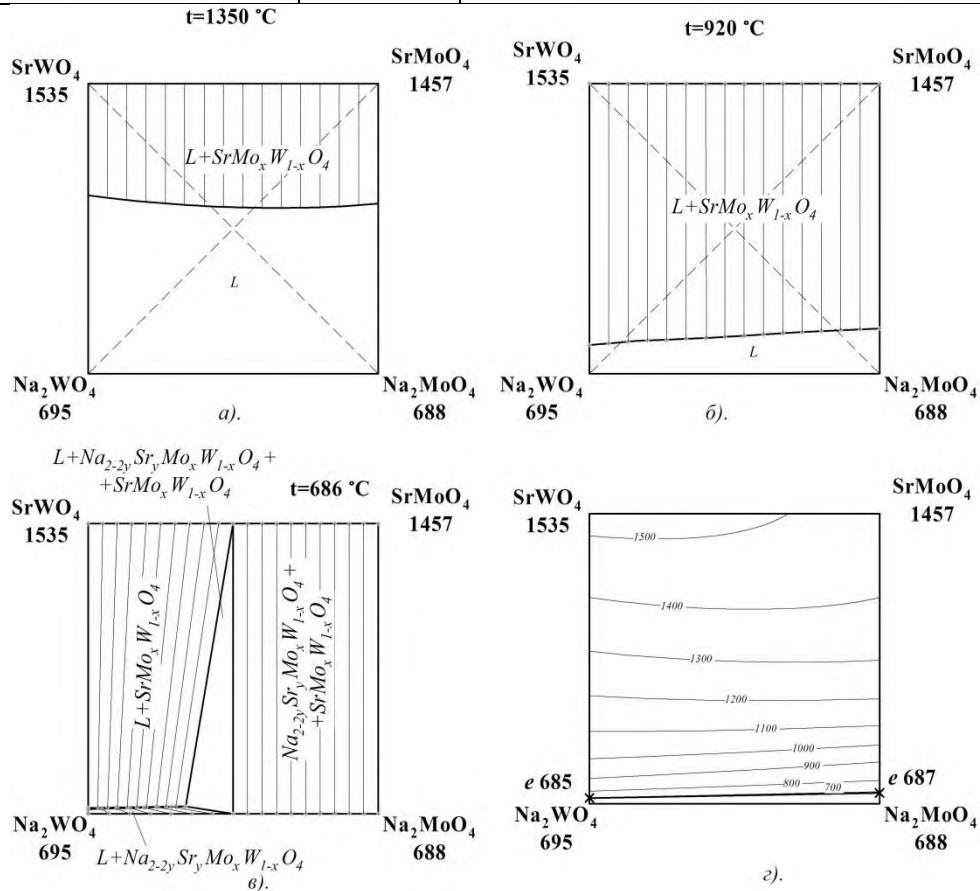


**Рисунок - 2.31.** 3D модель трехкомпонентной взаимной системы  $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{WO}_4^{2-}, \text{MoO}_4^{2-}$

**Таблица 2.16.** Базовые геометрические элементы модели системы  $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{WO}_4^{2-}, \text{MoO}_4^{2-}$

Фазовая область	Число степеней свободы	Число и тип базовых геометрических элементов
$L \rightleftharpoons \text{Na}_{2-2y}\text{Sr}_y\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$	2	одна поверхность $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4\text{-e 685-e 687- Na}_2\text{MoO}_4$
$L \rightleftharpoons \text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$	2	одна поверхность $\text{SrWO}_4\text{-SrMoO}_4\text{- e 687- e 685- SrWO}_4$
$\text{Na}_{2-2y}\text{Sr}_y\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4 + \text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$	2	отсутствуют

$L \rightleftharpoons Na_{2-2y}Sr_yMo_xW_{1-x}O_4 + SrMo_xW_{1-x}O_4$	1	одна линия - e 687- e 685
---	---	---------------------------



**Рис. 2.32.** Изотермические сечения системы  $Na^+, Sr^{2+} || WO_4^{2-}, MoO_4^{2-}$  при: а). 1350 °С; б). 920 °С; в). 686 °С; г). изотермы поверхности ликвидуса. Диаграммы получены на основании 3D модели

### 2.3. Четырёхкомпонентная взаимная система



#### 2.3.1. Разбиение на симплексы

Огранивающие элементы показаны на призме составов четырехкомпонентной взаимной системы  $Na^+, Sr^{2+} || Cl^-, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}$  (рис. 2.33). В тройной взаимной системе  $Na, Sr || MoO_4, WO_4$  образуются твердые растворы  $SrMo_xW_{1-x}O_4$ ,  $Na_2Mo_xW_{1-x}O_4$  [203]. Также образуются устойчивые бинарные твердые растворы  $SrMo_xW_{1-x}O_4$ ,  $Na_2Mo_xW_{1-x}O_4$  и  $Na_3ClMo_xW_{1-x}O_4$  в системах  $SrCl_2-SrMoO_4-SrWO_4$  и  $NaCl-Na_2MoO_4-Na_2WO_4$  [182].

Две тройные взаимные системы –  $Na, Sr || Cl, MoO_4$ ,  $Na, Sr || Cl, WO_4$  имеют одинаковую морфологию ликвидуса. В четырехкомпонентной системе

предполагается отсутствие четверных точек невариантных равновесий (таблица 2.1) и наличие устойчивых бинарных твердых растворов между  $\text{SrMoO}_4$  и  $\text{SrWO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{ClWO}_4$ , которые образуются в соответствующих двойных системах  $\text{SrMoO}_4\text{--SrWO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4$  и секущей  $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4\text{--Na}_3\text{ClWO}_4$  в системе  $\text{NaCl--Na}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4$ .

Разбиение призмы составов на симплексы можно провести как геометрическим методом (рис. 2.33), так и с помощью теории графов, составив матрицу смежности (табл. 2.16) на основе элементов ограничения. В теории графов необходимо решить логическое выражение, составленное на основе матрицы смежности. ЛВ имеет вид:

$$\text{ЛВ} = (X_1+X_3)(X_1+X_4)(X_1+X_5)(X_1+X_6)(X_2+X_3)(X_2+X_4).$$

Преобразуем это выражение с учетом закона поглощения:

$$\text{ЛВ} = (X_1+X_3X_4X_5X_6)(X_2+X_3X_4) = X_1X_2+X_1X_3X_4+X_3X_4X_5X_6$$

Выписывая недостающие вершины в решении логического выражения, получаем набор стабильных элементов – симплексов системы  $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ :

C1:  $X_3X_4X_5X_6 \quad X_7X_8 \Rightarrow \text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4\text{--Na}_3\text{ClMoO}_4\text{--Na}_3\text{ClWO}_4\text{--SrMoO}_4\text{--SrWO}_4$

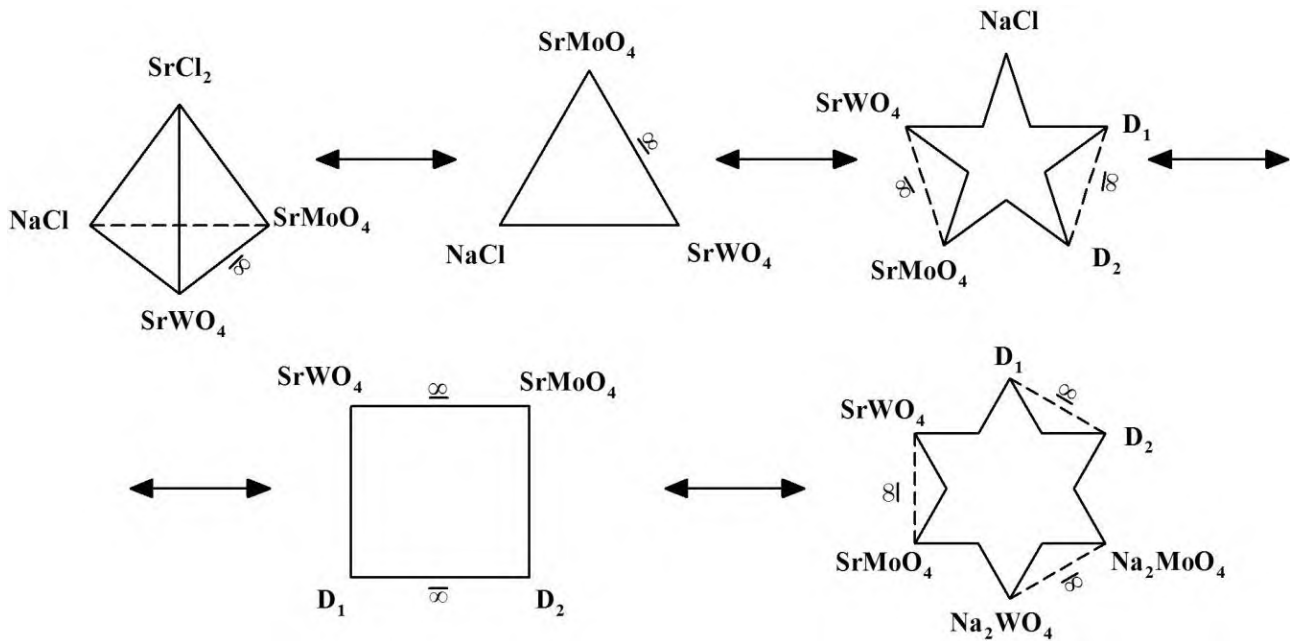
C2:  $X_2X_5X_6X_7X_8 \Rightarrow \text{NaCl--Na}_3\text{ClMoO}_4\text{--Na}_3\text{ClWO}_4\text{--SrMoO}_4\text{--SrWO}_4$

C3:  $X_1X_2X_7X_8 \Rightarrow \text{SrCl}_2\text{--NaCl--SrMoO}_4\text{--SrWO}_4$

Смежные симплексы соединяются между собой секущими элементами, имеющими общие вершины: C1 и C2, соединяются стабильным квадратным сечением (рис. 2.33)  $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4\text{--Na}_3\text{ClWO}_4\text{--SrMoO}_4\text{--SrWO}_4$ ; C2 и C3 соединяются стабильным треугольником  $\text{NaCl--SrMoO}_4\text{--SrWO}_4$ .

Древо фаз системы линейное (рис. 2.34). Оно включает стабильные элементы – тетраэдр, пентагон и гексагон, секущие элементы – треугольник и четырехвершинник (прямоугольник), Древо фаз позволяет осуществить прогноз кристаллизующихся фаз в системе.





**Рисунок 2.34** - Древо фаз четырехкомпонентной взаимной системы  $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+}||\text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$   
 $D_1$  и  $D_2$  – соединения  $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4$  и  $\text{Na}_3\text{ClWO}_4$  соответственно

Прогноз кристаллизующихся фаз в секущих и стабильных элементах проведем на основе моделирования фазовых комплексов.

Секущий треугольник  $\text{NaCl}-\text{SrMoO}_4-\text{SrWO}_4$ . В двойной системе  $\text{SrMoO}_4-\text{SrWO}_4$  [203] образуется непрерывный ряд твердых растворов  $\text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ . В двух квазидвойных системах  $\text{NaCl}-\text{SrMoO}_4$  и  $\text{NaCl}-\text{SrWO}_4$  образуются две эвтектики с температурами плавления 784 и 785 °С [203]. Модель треугольника составов (рис. 2.35) включает два поля кристаллизации фаз –  $\text{NaCl}$  и  $\text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ . Вследствие тугоплавкости индивидуальных веществ  $\text{SrMoO}_4$ ,  $\text{SrWO}_4$  и фазы  $\text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  доминирует на треугольнике составов поле фазы, отвечающей непрерывному ряду твердых растворов  $\text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ .

Секущий прямоугольник  $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4-\text{Na}_3\text{ClWO}_4-\text{SrMoO}_4-\text{SrWO}_4$ . Модель квадрата составов (рис. 2.36) включает двойную систему  $\text{SrMoO}_4-\text{SrWO}_4$  и три квазидвойные системы:  $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4-\text{SrMoO}_4$  (квазидвойная система тройной взаимной системы  $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+}||\text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}$ ),  $\text{Na}_3\text{ClWO}_4-\text{SrWO}_4$  (квазидвойная система тройной взаимной системы  $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+}||\text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}$ ) и  $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4-\text{Na}_3\text{ClWO}_4$

(стабильная секущая в тройной системе [95]  $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{MoO}_4-\text{Na}_2\text{WO}_4$ ) (рис. 2.36). Между изоструктурными соединениями  $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4$  и  $\text{Na}_3\text{ClWO}_4$  образуется непрерывный ряд твердых растворов (с образованием фазы переменного состава  $\text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ ).

Квазидвойные системы  $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4-\text{SrMoO}_4$  и  $\text{Na}_3\text{ClWO}_4-\text{SrWO}_4$  с температурами плавления эвтектик 642 и 670 °С соответственно. Модель прямоугольника будет включать две поверхности, отвечающие кристаллизующимся фазам  $\text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  и  $\text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ . Преобладает, вследствие тугоплавкости, на прямоугольнике состава фаза  $\text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ .

Стабильный тетраэдр  $\text{NaCl}-\text{SrCl}_2-\text{SrMoO}_4-\text{SrWO}_4$ . Ограничивающие элементы тетраэдра представлены на рис. 2.37. Тетраэдр включает две подсистемы:  $\text{NaCl}-\text{SrCl}_2-\text{SrMoO}_4$  и  $\text{NaCl}-\text{SrCl}_2-\text{SrWO}_4$  эвтектического типа, тройную систему  $\text{SrCl}_2-\text{SrMoO}_4-\text{SrWO}_4$ , представленную двумя фазами –  $\text{SrCl}_2$  и  $\text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  и стабильный треугольник  $\text{NaCl}-\text{SrMoO}_4-\text{SrWO}_4$  четырехкомпонентной взаимной системы, поверхности кристаллизации которого также представлены двумя фазами –  $\text{NaCl}$  и  $\text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ .

Модель тетраэдра составов (рис. 2.38) представлена тремя объемами кристаллизации фаз –  $\text{NaCl}$ ,  $\text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  и  $\text{SrCl}_2$ . Доминирует объем кристаллизации фазы  $\text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ . В тетраэдре эвтектики Е 558 °С и Е 553 °С соединяются между собой, образуя моновариантную кривую с четырехфазным равновесием  $\text{ж} \rightleftharpoons \text{SrCl}_2 + \text{NaCl} + \text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ .

В стабильном пентатопе  $\text{NaCl}-\text{Na}_3\text{ClMoO}_4-\text{Na}_3\text{ClWO}_4-\text{SrMoO}_4-\text{SrWO}_4$  прогнозируются следующие кристаллизующиеся фазы:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ ,  $\text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ .

В гексатопе  $\text{Na}_2\text{MoO}_4-\text{Na}_2\text{WO}_4-\text{Na}_3\text{ClMoO}_4-\text{Na}_3\text{ClWO}_4-\text{SrMoO}_4-\text{SrWO}_4$  кристаллизующимися из расплавов будут три фазы:  $\text{Na}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  и  $\text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ .



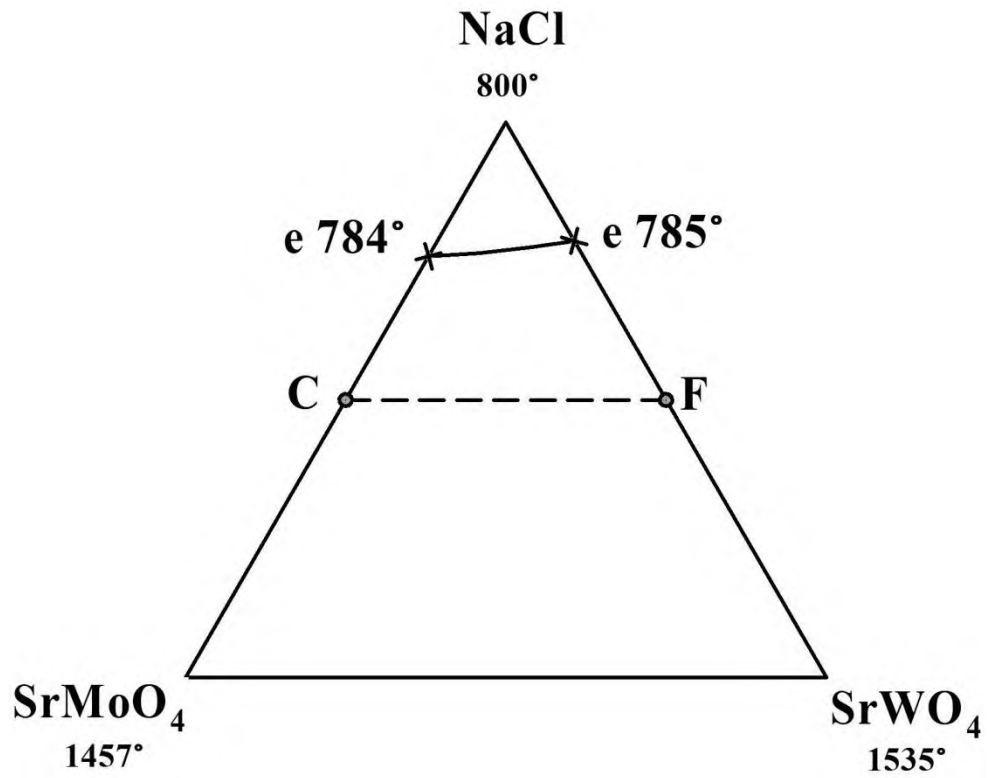


Рисунок 2.35 - Стабильный треугольник NaCl–SrMoO<sub>4</sub>–SrWO<sub>4</sub>

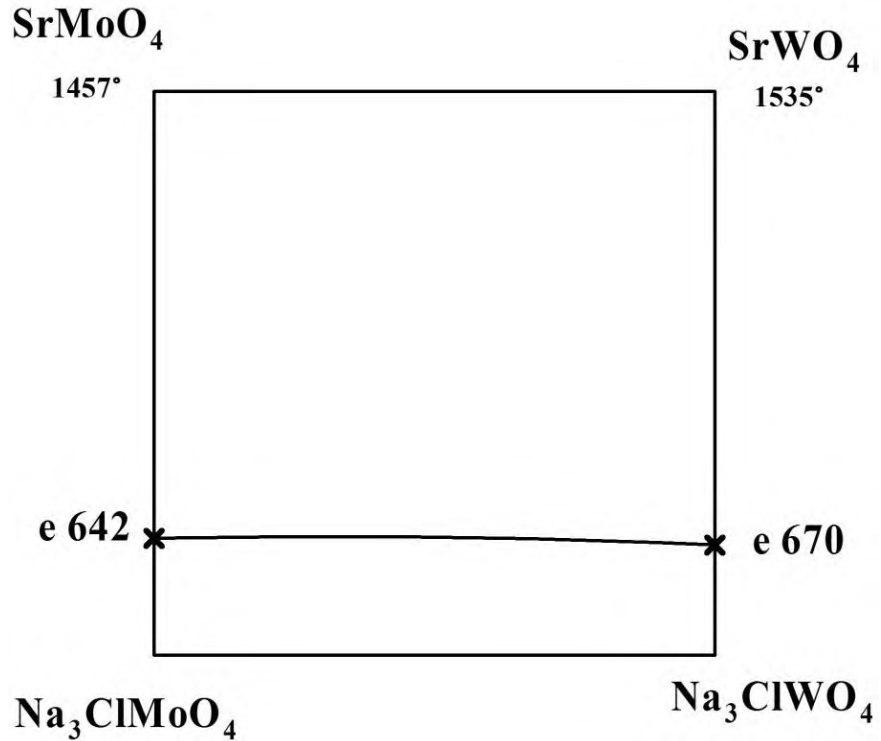


Рисунок 2.36 - Стабильное сечение Na<sub>3</sub>ClMoO<sub>4</sub>–Na<sub>3</sub>ClWO<sub>4</sub>–SrMoO<sub>4</sub>–SrWO<sub>4</sub>

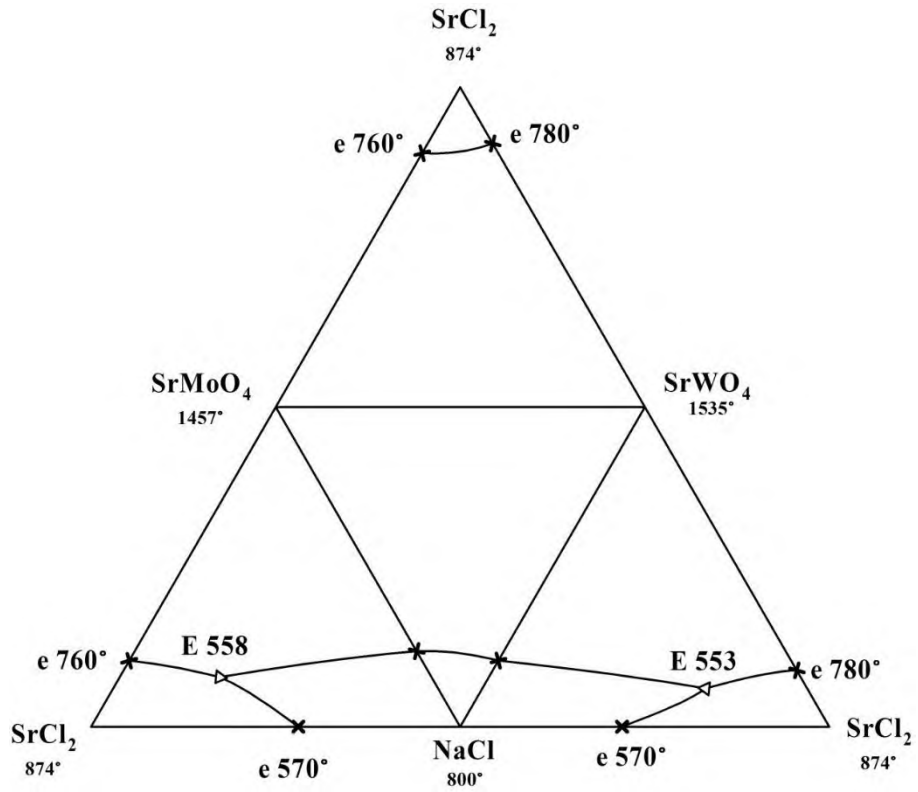


Рисунок 2.36 - Развертка граневых элементов тетраэдра  $\text{SrCl}_2$ - $\text{SrMoO}_4$ - $\text{SrWO}_4$ - $\text{NaCl}$

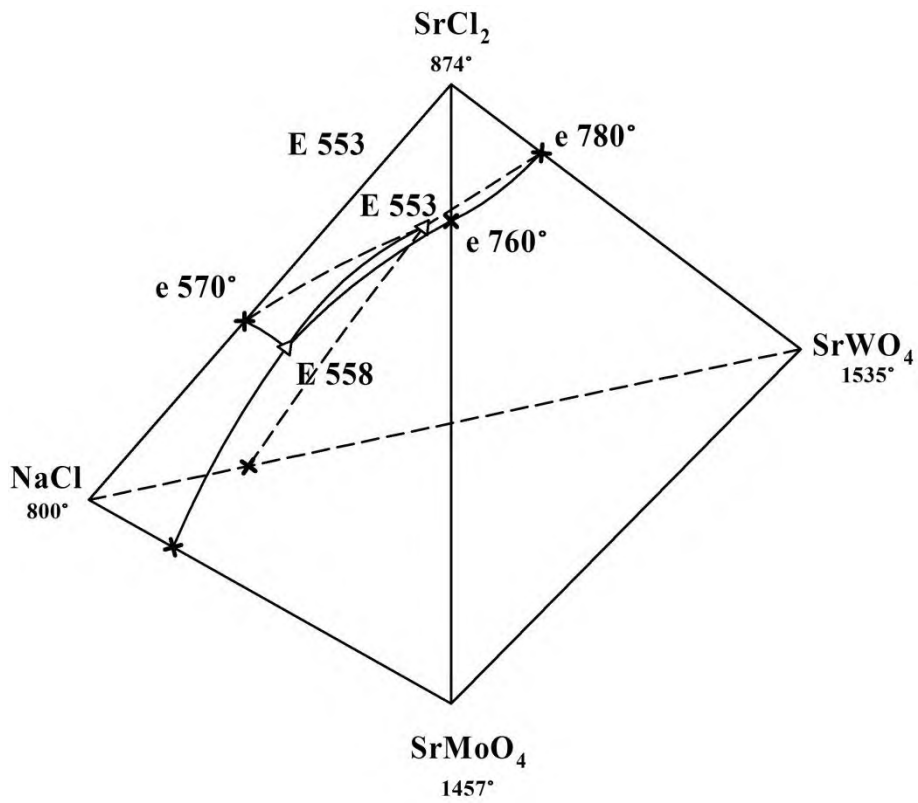


Рисунок 2.37 - Эскиз модели тетраэдра  $\text{SrCl}_2$ - $\text{SrMoO}_4$ - $\text{SrWO}_4$ - $\text{NaCl}$

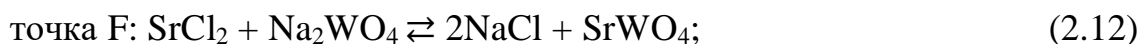
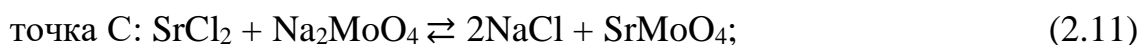
### 2.3.2. Описание химического взаимодействия конверсионным методом

В таблице 2.17 приведены тепловые эффекты реакций обмена для стандартных условий.

**Таблица 2.17** – Тепловые эффекты реакций обмена в тройных взаимных системах четверной взаимной системы  $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$

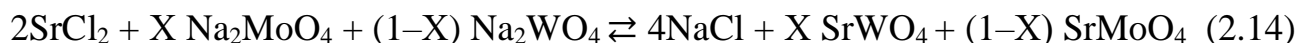
Система	Тепловой эффект и энергия Гиббса химической реакции обмена, кДж/моль		Точка конверсии	Стабильная диагональ
	$-\Delta_r H^0_{298}$	$-\Delta_r G^0_{298}$		
$\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+}    \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}$	89,716	90,468	С	$\text{NaCl}-\text{SrMoO}_4$
$\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+}    \text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}$	84,604	90,482	Ф	$\text{NaCl}-\text{SrWO}_4$
$\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+}    \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$	5,112	0,014	Д	$\text{Na}_2\text{MoO}_4-\text{SrWO}_4$

Как видно из табл. 2.17 тепловой эффект реакции обмена для состава, отвечающего точке конверсии в системе  $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}$ , равен сумме тепловых эффектов эквивалентных количеств веществ, отвечающих точкам конверсии F и D. Поэтому обе линии конверсии пересекаются в точке С. Линия полной конверсии CF образуется при пересечении стабильного  $\text{NaCl}-\text{SrMoO}_4-\text{SrWO}_4$  и метастабильного  $\text{SrCl}_2-\text{Na}_2\text{MoO}_4-\text{Na}_2\text{WO}_4$  треугольников. Суммируя уравнения реакции обмена для точек полной конверсии С и F получаем уравнения для центральной точки линии конверсии:



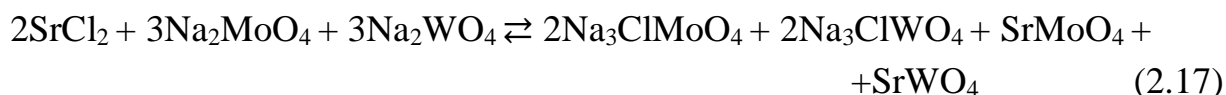
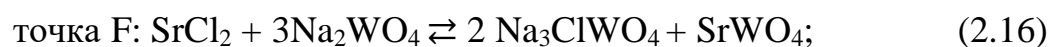
$$\Delta_r H^0_{298} = -174,32 \text{ кДж}; \quad \Delta_r G^0_{298} = -180,95 \text{ кДж};$$

Выражая содержание С через X, а смеси F через (1-X), получаем уравнение реакции обмена для произвольной точки линии конверсии CF (2.14):

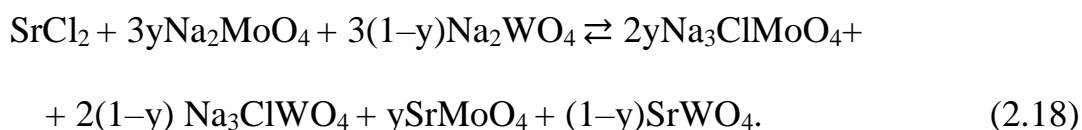


где X – эквивалентная доля компонентов, входящих в С.

Из данных по двойным системам известно, что  $\text{SrWO}_4$  и  $\text{SrMoO}_4$  образуют в любых соотношениях непрерывные ряды твердых растворов. Следовательно, при всех значениях  $X$  в пределах от 0 до 1 стабильными продуктами реакции при кристаллизации будут  $\text{NaCl}$  и  $\text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ . Как отмечено выше, точкам конверсии С и F отвечают реакции образования двойных соединений (2.15, 2.16). Поэтому все точки линии конверсии CF характеризуются следующим суммарным уравнением (2.17):



Выражая содержание смеси С через  $y$ , а смеси F через  $(1-y)$ , получаем реакции комплексообразования для любой точки конверсии CF (2.18):



Из данных по ограняющим элементам известно, что соединения  $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4$  и  $\text{Na}_3\text{ClWO}_4$  образуют непрерывные ряды твердых растворов. Следовательно, при полной кристаллизации сплава, продуктами реакции (2.18) будут фазы  $\text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  и  $\text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ . Таким образом, прогноз фаз по уравнениям (2.17) и (2.18) показывает, что конечными взаимодействиями на линии конверсии CF являются фазы  $\text{NaCl}$ ,  $\text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  и  $\text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ .

### 2.3.3. Описание химического взаимодействия методом ионного баланса

#### 1. Смешиваем три соли $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{Na}_2\text{WO}_4 + 2 \text{SrCl}_2$ .

1.1. В начале рассмотрим следующее равновесие (2.19):



где  $x$ ,  $y$ ,  $z$  – коэффициенты, которые необходимо определить.

Приравниваем коэффициенты при ионах в левой и правой частях:

$$\begin{cases} 4Na^+ = z \\ WO_4^{2-} = y \\ MoO_4^{2-} = x \\ 2Sr^{2+} = x = y \\ 4Cl^- = z \end{cases}$$

Из этой системы линейных уравнений получаем  $x=1$ ;  $y=1$  и  $z=4$ . Так как коэффициенты больше нуля, то реализуется уравнение (2.20):



Приведенная брутто реакция распадается на две более простых реакции:

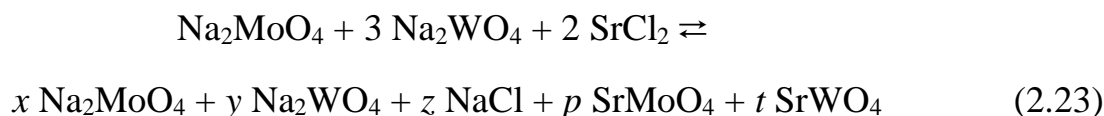


В правой части брутто-реакции приведены соли, входящие в стабильный треугольник  $SrMoO_4$ - $SrWO_4$ - $NaCl$ . Кристаллизующимися из расплава фазами будут  $NaCl$  и твердые растворы  $SrMo_{0,5}W_{0,5}O_4$ , так как соотношение  $MoO_4^{2-} / WO_4^{2-} = 1:1$ .

## 2 Смешиваем три соли $Na_2MoO_4 + 3 Na_2WO_4 + 2 SrCl_2$

2.1. Рассмотрим симплекс  $Na_2MoO_4$ - $Na_2WO_4$ - $NaCl$ - $SrMoO_4$ - $SrWO_4$ .

Уравнение реакции запишем в виде (2.23):



Приравниваем коэффициенты при ионах в левой и правой частях уравнения:

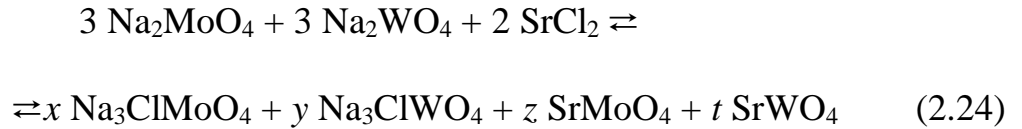
$$\begin{cases} MoO_4^{2-} = 3 = x + p \\ WO_4^{2-} = 3 = y + t \\ Na^+ = 12 = x + y + z \\ Sr^{2+} = 2 = p + t \\ Cl^- = 4 = x + z \end{cases}$$

$$x + z = 4 \Rightarrow y = 12 - 9x + z = 8; \quad t = 3 - y = 3 - 8 = -5$$

Так как коэффициент  $t=5$ , то данный симплекс не реализуется.

2.2. Рассмотрим симплекс  $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4\text{-Na}_3\text{ClWO}_4\text{-SrMoO}_4\text{-SrWO}_4$ .

Запишем уравнение реакции (2.24):



Приравниваем коэффициенты в левой и правой частях уравнения:

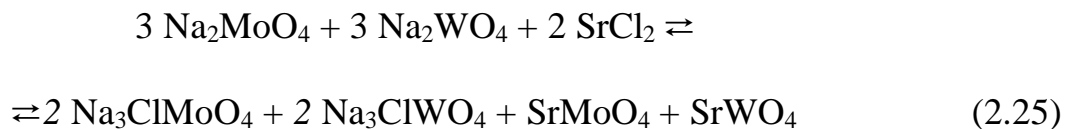
$$\begin{cases} \text{Na}^+ = 12 = 3(x + y) \\ \text{MoO}_4^{2-} = 3 = y + z \\ \text{WO}_4^{2-} = 3 = x + t \\ \text{Sr}^{2+} = 2 = z + t \\ \text{Cl}^- = 4 = x + y \end{cases}$$

Так как соотношение ионов в левой части уравнения равно  $\frac{\text{MoO}_4^{2-}}{\text{WO}_4^{2-}} = \frac{3}{3} = 1$ , то и  $\frac{z}{t} = 1$ , т.е.  $z=1$  и  $t=1$ . Тогда число ионов  $\text{MoO}_4^{2-}$  равно числу ионов  $\text{WO}_4^{2-}$  и  $x=3-z=2$ ;  $y=3-t=2$ .

Проверка для ионов натрия  $\text{Na}^+$ :

$$12=3(x+y) = 3(2+2);$$

Так как все коэффициенты больше нуля, то симплекс  $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4\text{-Na}_3\text{ClWO}_4\text{-SrMoO}_4\text{-SrWO}_4$  реализуется. Уравнение брутто реакции имеет вид (2.25):



Кристаллизующимися фазами будут два твердых раствора  $\text{Na}_3\text{ClMo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_4$  и  $\text{SrMo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_4$ .

**3. Возьмем исходный состав из смеси солей  $3\text{SrCl}_2 + 7 \text{Na}_2\text{MoO}_4 + 2 \text{NaCl} + 2\text{Na}_2\text{WO}_4$ .**

Объединяя две последние соли, получим:  $3SrCl_2 + 7 Na_2MoO_4 + 2Na_3ClWO_4$ .

3.1. Рассмотрим симплекс NaCl-SrCl<sub>2</sub>-SrMoO<sub>4</sub>-SrWO<sub>4</sub>.

Уравнение в общем виде запишется следующим образом (2.26):



Приравнивая коэффициенты при ионах в правой и левой частях уравнения, получим:

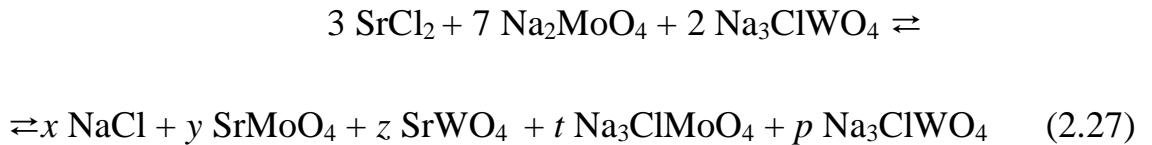
$$\begin{cases} Na^+ = 19 = x \\ Sr^{2+} = 3 = z + t \\ Cl^- = 8 = x + y \\ MoO_4^{2-} = 7 = z \\ WO_4^{2-} = 2 = t \end{cases}$$

Решая эту систему линейных уравнений, получаем коэффициенты в правой части уравнения:

$x = 19$ ;  $z = 7$ ;  $t = 2$ ;  $y = -1$ . Следовательно, данный симплекс не реализуется, так как один коэффициент отрицательный.

3.2. Рассмотрим симплекс NaCl-SrMoO<sub>4</sub>-SrWO<sub>4</sub>-Na<sub>3</sub>ClMoO<sub>4</sub>-Na<sub>3</sub>ClWO<sub>4</sub>

Запишем уравнение в общем виде (2.27):



Приравнивая коэффициенты при ионах левой и правой частей уравнения, получим:

$$\begin{cases} Sr^{2+} = 3 = y + z \\ Na^+ = 18 = x + t + p \\ MoO_4^{2-} = 6 = y + t \\ WO_4^{2-} = 2 = z + p \\ Cl^- = 8 = x + t + p \end{cases}$$

Для правильного определения коэффициентов в правой части уравнения, коэффициенты при  $\text{SrMoO}_4$  и  $\text{SrWO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4$  и  $\text{Na}_3\text{ClWO}_4$  необходимо рассматривать вместе:

$$y + z = 2; \text{MoO}_4^{2-} + \text{WO}_4^{2-} = 8 = (y+t) + (z+p);$$

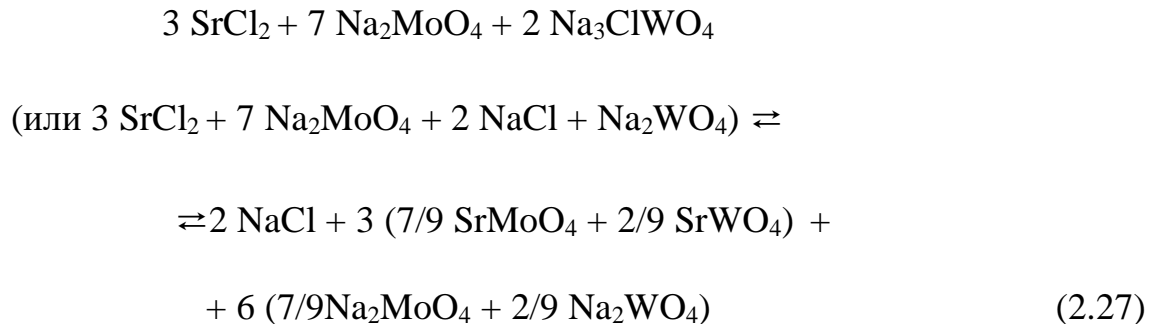
$$\text{Na}_3\text{ClMoO}_4 + \text{Na}_3\text{ClWO}_4 = t+p=6$$

$$x=12$$

Все коэффициенты больше нуля, поэтому симплекс реализуется.

Соотношение ионов  $\text{MoO}_4^{2-} / \text{WO}_4^{2-}$ , входящих в непрерывные ряды твердых растворов равно  $7/2$ , поэтому внутри объединенных скобок составы молибdates и вольфраматов будут соответствовать ионным долям: для  $\text{MoO}_4^{2-}=7/9$ ; для  $\text{WO}_4^{2-}=2/9$ .

Таким образом, окончательно фазовая реакция имеет вид (2.28):



Проверяем правильность определения коэффициентов:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Na}^+ = 2 + 6 \left( 3 \frac{7}{9} + 3 \frac{2}{9} \right) = 2 + \frac{48}{3} + \frac{12}{3} = 20 \\ \text{Cl}^- = 2 + 6 \left( \frac{7}{9} + \frac{2}{9} \right) = 8 \\ \text{Sr}^{2+} = 3 \left( \frac{7}{9} + \frac{2}{9} \right) = 3 \\ \text{MoO}_4^{2-} = 3 \frac{7}{9} + 6 \frac{7}{9} = 7 \\ \text{WO}_4^{2-} = 3 \frac{2}{9} + 6 \frac{2}{9} = 2 \end{array} \right.$$

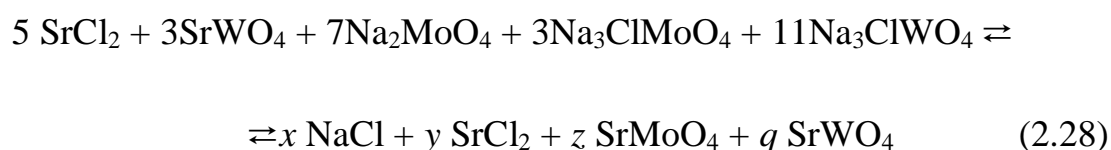


Окончательно кристаллизующиеся фазы из расплава будут:  $\text{NaCl} + \text{SrMo}_{7/9}\text{W}_{2/9}\text{O}_4 + \text{Na}_2\text{Mo}_{7/9}\text{W}_{7/9}\text{O}_4$  ( $\text{Na}_{2-2y}\text{Sr}_y\text{Mo}_{7/9}\text{W}_{6/9}\text{O}_4$ ).

**4. Смешиваем пять солей  $5 \text{SrCl}_2 + 3\text{SrWO}_4 + 7\text{Na}_2\text{MoO}_4 + 3\text{Na}_3\text{ClMoO}_4 + 11\text{Na}_3\text{ClWO}_4$**

4.1 Рассмотрим симплекс  $\text{NaCl-SrCl}_2\text{-SrMoO}_4\text{-SrWO}_4$ .

Запишем правую часть уравнения в виде (2.28):



Приравниваем коэффициенты при ионах в правой и левой частях уравнения:

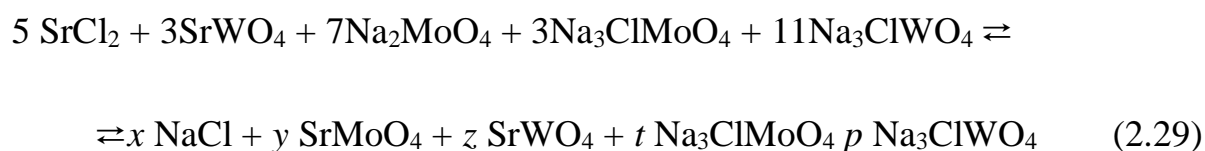
$$\begin{cases} \text{Na}^+ = 53 = x \\ \text{Sr}^{2+} = 8 = p + q + y \\ \text{Cl}^- = 23 = x + y \\ \text{MoO}_4^{2-} = 9 = z \\ \text{WO}_4^{2-} = 14 = q \end{cases}$$

$$y = 23 - x = 23 - 53 < 0$$

Так как  $y < 0$ , то указанный симплекс не реализуется.

4.2. Рассмотрим симплекс  $\text{NaCl-SrMoO}_4\text{-SrWO}_4\text{-Na}_3\text{ClMoO}_4\text{-Na}_3\text{ClWO}_4$ .

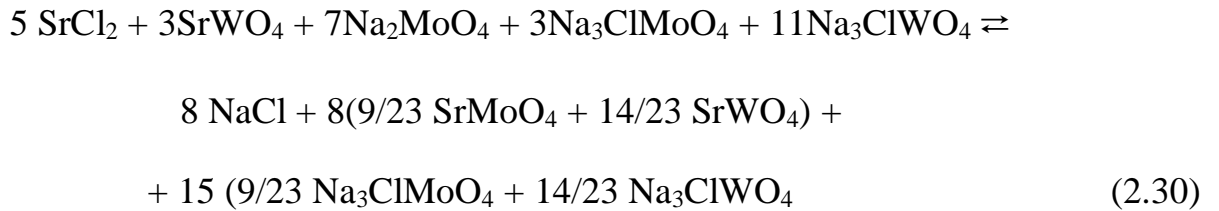
Запишем правую часть уравнения в виде (2.29):



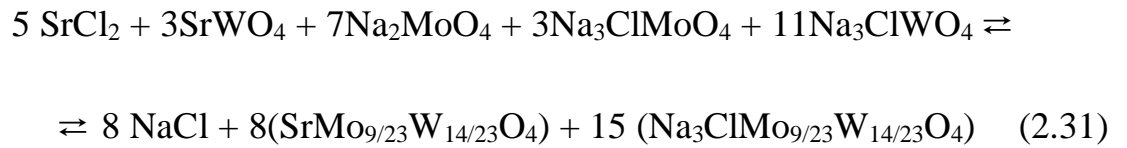
Приравниваем коэффициенты при ионах в правой и левой частях уравнения:

$$\begin{cases} Na^+ = 53 = x + 3t + 3p \\ Cl^- = 23 = x + (t + p) \\ Sr^{2+} = 8 = y + z \\ MoO_4^{2-} = 9 = y + t \\ WO_4^{2-} = 14 = z + p \end{cases}$$

$x=8>0$ . Остальные коэффициенты также больше нуля. Следовательно, реализуется этот симплекс. С учетом ионных долей  $MoO_4^{2-}=9/23$  и  $WO_4^{2-}=14/23$  получаем полную фазовую реакцию (2.30):



Правая часть уравнения может быть представлена следующим образом (2.31):



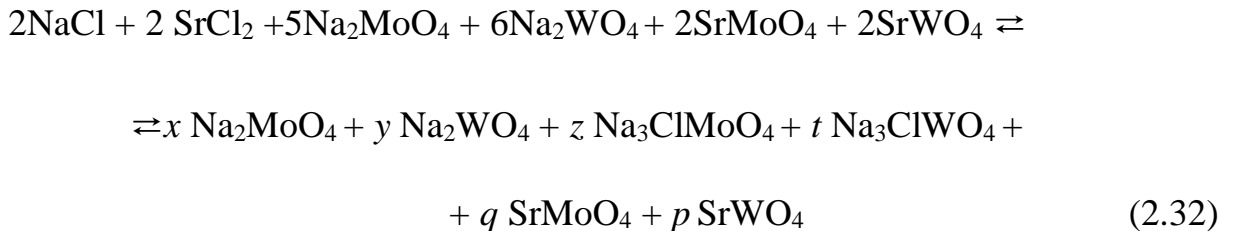
Проверяем правильность определения коэффициентов:

$$\begin{cases} Na^+ = 8 + 15 \left( 3 \frac{9}{23} + 3 \frac{14}{23} \right) = 8 + 45 = 53 \\ Sr^{2+} = 8 \left( \frac{9}{23} + \frac{14}{23} \right) = 8 \\ Cl^- = 8 + 15 \left( \frac{9}{23} + \frac{14}{23} \right) = 23 \\ MoO_4^{2-} = 8 \frac{9}{23} + 15 \frac{9}{23} = 9 \\ WO_4^{2-} = 8 \frac{14}{23} + 15 \frac{14}{23} = 14 \end{cases}$$

Кристаллизующиеся из расплава фазы:  $NaCl$ ,  $SrMo_{9/23}W_{14/23}O_4$  +  $Na_3ClMo_{9/23}W_{14/23}O_4$ .

5. Смешиваем следующее количество исходных солей  $2\text{NaCl} + 2\text{SrCl}_2 + 5\text{Na}_2\text{MoO}_4 + 6\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{SrMoO}_4 + 2\text{SrWO}_4$

5.1. Запишем правую часть уравнения для симплекса  $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4\text{-D}_1\text{-D}_2\text{-SrMoO}_4\text{-SrWO}_4$  (2.32):

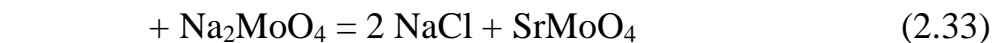


Приравниваем коэффициенты при ионных в левой и правой частях уравнения:

$$\left\{ \begin{array}{l}
 \text{Na}^+ = 24 = 2(x + y) + 3(z + t) \\
 \text{Sr}^{2+} = 6 = q + p \\
 \text{Cl}^- = 6 = z + t \\
 \text{MoO}_4^{2-} = 7 = x + z + q \\
 \text{WO}_4^{2-} = 8 = y + t + p
 \end{array} \right.$$

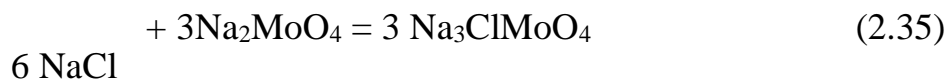
Неизвестных коэффициентов 6, которые содержатся при 5и ионах. Проведем следующий анализ коэффициентов при  $\text{MoO}_4^{2-}$  и  $\text{WO}_4^{2-}$  вместе.

Из анализа элементов ограничения (тройных взаимных систем  $\text{Na,Sr}||\text{Cl,MoO}_4$  и  $\text{Na,Sr}||\text{Cl,WO}_4$ ) видно, что в процессе кристаллизации расплава происходит объединение двух ионов  $\text{Sr}^{2+}$  с ионами  $\text{MoO}_4^{2-}$  и  $\text{WO}_4^{2-}$  с образованием  $\text{SrMoO}_4$  и  $\text{SrWO}_4$ , т.е. происходят реакции (2.33), (2.34):



Так как в исходной смеси есть 2 моль  $\text{SrMoO}_4$  и 2 моль  $\text{SrWO}_4$ , то в продуктах взаимодействия, с учетом уравнений (2.33) и (2.34) получается по 3 моль  $\text{SrMoO}_4$  и  $\text{SrWO}_4$ , т.е.  $q=p$ . Следовательно, из  $q+p=6$  (число ионов  $\text{Sr}^{2+}$ ) получается  $q=p=3$ .

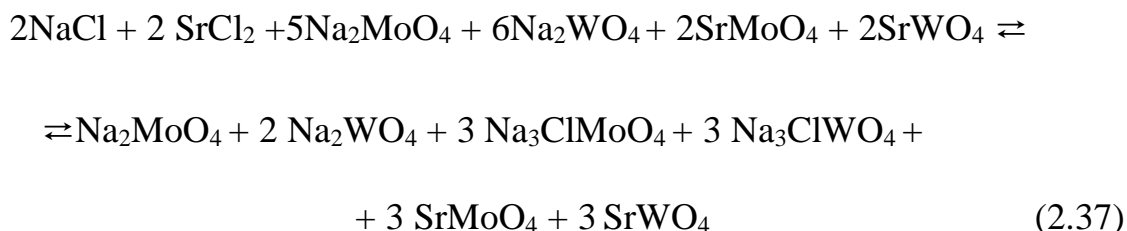
Образовалось 4 моль NaCl и 2 моль NaCl в исходной смеси соединяются с Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> и Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, образуя двойные соли (2.35), (2.36):



Поэтому  $z=t$ . Из выражения  $z+t=6$  следует  $z=t=3$  (число ионов Cl<sup>-</sup>).

Из выражения для числа ионов [MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]:  $7=x+z+q$ , находим  $x=7-3-3=1$ . А из выражения для числа ионов [WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]:  $8=y+t+p$  следует  $y=8-t-p=8-3-3=2$ .

Брутто реакция запишется в окончательном виде (2.37):



Правильность написания коэффициентов проверяем по ионам Na<sup>+</sup>:

$$2(x+y)+3(z+t)=2(1+2)+3(3+3)=24$$

Так как все коэффициенты  $x, y, z, t, q, p$  больше нуля, то реализуется симплекс Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-D<sub>1</sub>-D<sub>2</sub>-SrMoO<sub>4</sub>-SrWO<sub>4</sub>. Прогноз кристаллизующихся фаз будет следующим: Na<sub>2</sub>Mo<sub>1/3</sub>W<sub>2/3</sub>O<sub>4</sub> (Na<sub>2-2y</sub>Sr<sub>y</sub>Mo<sub>1/3</sub>W<sub>2/3</sub>O<sub>4</sub>), Na<sub>3</sub>ClMo<sub>0,5</sub>W<sub>0,5</sub>O<sub>4</sub> и SrMo<sub>0,5</sub>W<sub>0,5</sub>O<sub>4</sub>.

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### 3.1. Инструментальное обеспечение исследований

Для экспериментального изучения физико-химического взаимодействия используется комплекс методов. Основным методом исследования служить дифференциальный термический анализ (ДТА). Для контроля чистоты исходных реактивов и твердых фаз, кристаллизующихся в системах, используют рентгенофазовый анализ (РФА).

##### 3.1.1. Дифференциальный термический анализ (ДТА)

Кривые нагревания и охлаждения составов снимают на установке ДТА в стандартном исполнении. Принципиальная схема установки ДТА представлена на рис. 3.1. Датчиком температуры служили платина–платинородиевые термопары (градуировка ПП-1) изготовленные из термоэлектродной проволоки ГОСТ 10821-64. Для усиления термо-э.д.с. дифференциальной термопары использован фотоусилитель Ф-116/1. Чувствительность усиленного дифференциального сигнала регулировали с помощью делителя напряжений на базе магазина сопротивлений МСР-63. Для регистрации кривых ДТА использовали электронный автоматический потенциометр КСП-4 (градуировка ПП-1 0...13000С, скорость движения диаграммной ленты – 600 мм/ч, пробег каретки – 4 с).

Термоаналитические исследования проводят в стандартных платиновых микротиглях (изделия № 108-1, № 108-2, № 108-3 по ГОСТ 13498-68). Холодные спаи термопар термостатируют при 0 °С в сосуде Дьюара с тающим льдом. Скорость нагрева (охлаждения) образцов составляла 10 – 15 К/мин. Индифферентным веществом служит свежепрокаленный оксид алюминия квалификации "чда". Градуировку термопар проводят по температурам плавления и полиморфным превращениям безводных неорганических солей (табл. 3.1). Точность измерения температур составляет  $\pm 2,5$  °С, при точности взвешивания составов  $\pm 0.0001$  г на аналитических весах VIBРАНТ. Составы всех смесей, как правило,

выражают в молярных концентрациях эквивалента, температуры – в градусах Цельсия.

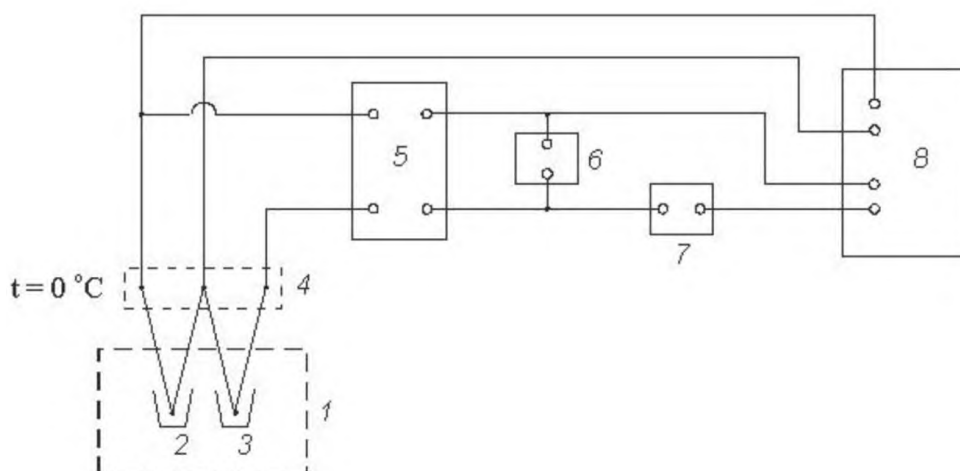


Рис. 3.1. Принципиальная схема установки ДТА: 1 – блок нагрева (печи шахтного типа), 2 – образец, 3 – эталон, 4 – холодный спай термопар (сосуд Дьюара), 5 – фотоусилитель Ф-116/1, 6 – магазин сопротивлений Р-33, 7 – источник регулируемого напряжения ИРН-64, 8 – автоматический потенциометр КСП-4.

Таблица 3.1

**Эталонные вещества для калибровки установки ДТА [186-188, 202]**

№	Вещество,	Фазовый переход	Температура, °С
1	KNO <sub>3</sub>	полиморфное превращение	128.9
2	LiNO <sub>3</sub>	плавление	253
3	NaNO <sub>3</sub>	плавление	306.5
4	KNO <sub>3</sub>	плавление	334.5
5	PbCl <sub>2</sub>	плавление	495
6	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	плавление	397
7	CsCl	полиморфное превращение	470
8	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	полиморфное превращение	584
9	LiCl	плавление	610
10	CsCl	плавление	645
11	RbCl	плавление	723
12	KCl	плавление	771
13	NaCl	плавление	801
14	LiF	плавление	849
15	KF	плавление	858
16	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	плавление	884
17	BaCl <sub>2</sub>	плавление	961
18	NaF	плавление	996
19	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	плавление	1069

Для некоторых составов, кроме записи  $T$  и  $\Delta T$ , для регистрации наличия жидкой фазы производилась одновременная запись измерения электропроводности (рис. 3.2).

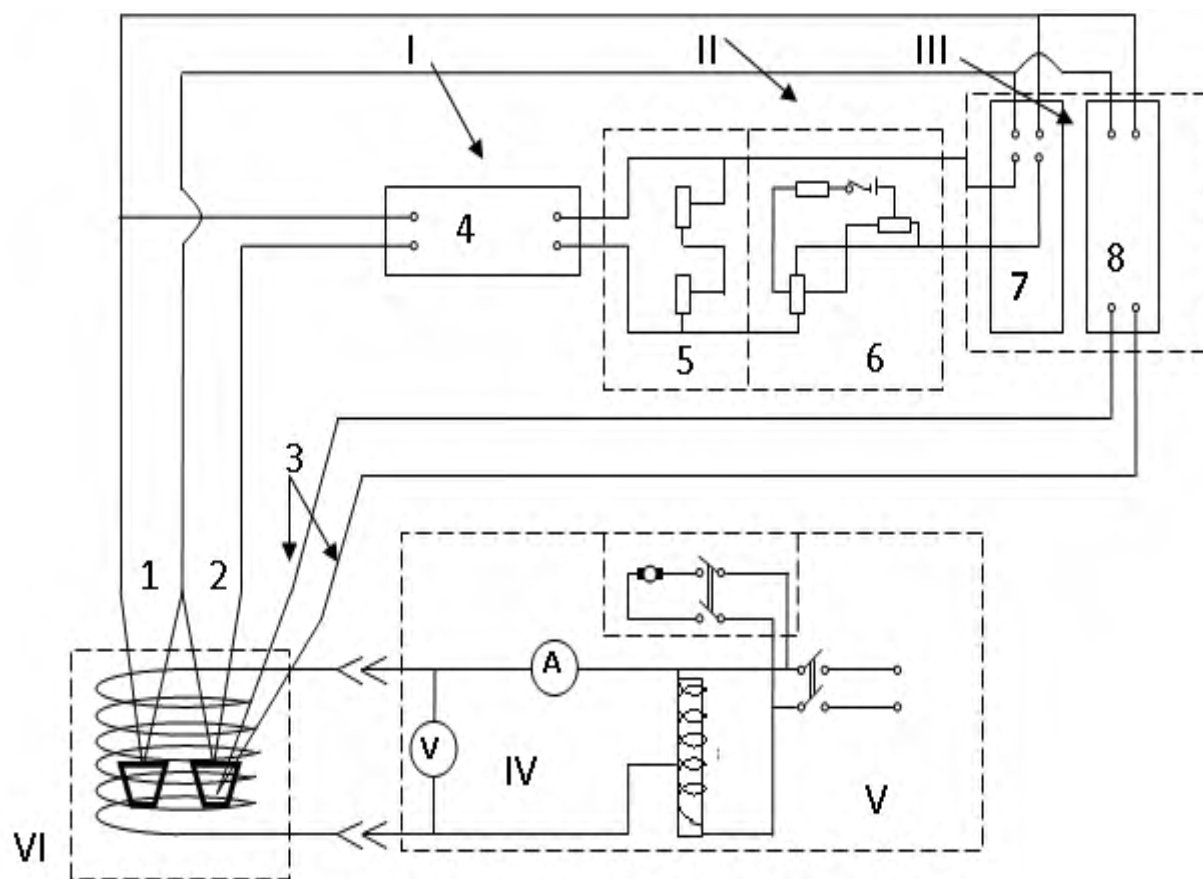


Рис. 3.2. Блок – схема установки комплексного ДТА:  
 I – блок усиления, II – блок управления, III – блок регистрации, IV, V – силовая часть, VI – печь шахтного типа. 1 – простая термопара, 2 – дифференциальная термопара, 3 – платиновые электроды, 4 – фотоусилитель Ф 116/1, 5 – магазин сопротивлений МСР – 63, 6 – источник регулируемого напряжения ИРН –64, 7, 8 – электронные потенциометры КСП-4.

Также данные ДТА снимались на установке синхронного термического анализа STA 449 F3 Phoenix, фирмы NETZSCH, предназначенной для работы в интервале температур от комнатной до 1500 °С в атмосфере аргона или гелия

### 3.1.2. Рентгенофазовый анализ (РФА)

Рентгенофазовый анализ проводят на дифрактометре ДРОН-2.0 и ДРОН-3.0. Съемка дифрактограмм осуществляется на излучении  $\text{CuK}_\alpha$  с никелевым  $\beta$ -

фильтром. Правильность юстировки прибора проверялась записью кристаллического кремния (табл. 3.2). Режим съемки стандарта: напряжение на трубке 37 кВ, ток рентгеновской трубки 10 мА, скорость съемки – 1 град/мин, угловые отметки через  $\theta=1^\circ$ . Для достоверности съемки в образец подмешивали внутренний стандарт, роль которого играл кремний (табл. 3.2). Режим съемки образца: напряжение на трубке 35 кВ, ток рентгеновской трубки 10 мА, скорость съемки – 1 град/мин, угловые отметки через  $\theta=1^\circ$ .

Таблица 3.2

**Эталонные вещества для калибровки установки ДТА [186-188, 202]**

Si (эталон), экспериментальные данные		Si (ASTM 27-1402)		Абсолютное отклонение $\Delta$ , %
Межплоскостное расстояние $d$ , нм	Относительная интенсивность $I$ , %	Межплоскостное расстояние $d$ , нм	Относительная интенсивность $I$ , %	
0,3482	16			
0,3150	100	0,3135	100	+0,48
0,2131	9			
0,1924	55	0,1919	55	0+0,24
0,1816	5			
0,1640	33	0,1637	30	+0,18
0,1505	1			
0,1382	3			
0,1360	7	0,1359		
0,1247	13	0,1245	6	+0,05
0,1229	3		11	+0,15

Образцы для РФА отжигали в течение 4 часов в платиновых тиглях при температуре на 10...20°C ниже температур конечного затвердевания расплавов, закаляли во льду, подмешивали внутренний стандарт, перетирали в агатовой ступке и запрессовывали в кюветы.

Идентификацию фаз осуществляли по межплоскостным расстояниям  $d$  (нм) и относительным интенсивностям  $I$  (%) с использованием картотеки ASTM и программы XRAYAN™ 1.80.

Межплоскостные расстояния  $d$  определяли по уравнению Брэгга-Вульфа [204-206] (3.1):



$$2d \sin\theta = n\lambda_{cp} \quad (3.1)$$

где  $n=1, 2, 3, \dots$

При проведении фазового анализа среднюю длину волны излучения К-серии в уравнении Брэгга-Вульфа рассчитывали по формуле [204-206] (3.2):

$$\lambda_{cp} = (2\lambda_{\alpha 1} + \lambda_{\alpha 2}) / 3 \quad (3.2)$$

где  $\lambda_{\alpha 1} = 0,154056$  нм,  $\lambda_{\alpha 2} = 0,1544390$  нм – длины волн дублета  $\text{CuK}_{\alpha 1 \alpha 2}$ .

Рассчитывая по уравнению (3.2) средняя длина волны  $\lambda_{cp} = 0,154154$  нм.

### 3.1.3. Низкотемпературные исследования

Принципиальная электрическая схема установки низкотемпературного дифференциального термического анализа (НДТА) не отличается от схемы установки, приведенной на рис. 3.1. Источником термо-ЭДС служит хромель-копелевая термопара. Калибровку установки осуществляют с применением *n*-алканов (содержание основного вещества  $\sim 99\%$ ). Температура определяется с точностью до  $\pm 0,2^\circ\text{C}$ . исследуемые составы охлаждаются в термокамере ТК-1 или с использованием твёрдого диоксида углерода.

Исследования проводились в диапазоне температур от  $-40$  до  $+60^\circ\text{C}$ . Анализируемые смеси охлаждались со скоростью  $3 \div 4$  град/мин. В процессе работы блок установки, включающий в себя магазин сопротивлений, ИРН-64 и потенциометр КСП-4, был заменен на двухлинейный плоский самописец TZ 4620 чешского производства. Данный прибор обеспечивает длительные записи двух исследуемых величин одновременно без специального обслуживания и работает в качестве сервомеханического компенсатора. Блок схема прибора представлена на рис. 3.3.

Измеряемый сигнал подается на входные клеммы и оттуда в усилитель 1. Усиленный сигнал подается в суммирующий модуль 2, где он суммируется с напряжением потенциометра для настройки нулевого положения пера. Потенциометры; для измерения и для настройки нулевого положения пера питаются

от источника опорного напряжения 5. Разностное напряжение поступает из суммирующего модуля в силовой усилитель 3. К выходу силового усилителя подключен серводвигатель 4. С валом серводвигателя соединены механической передачей перо и ось измерительного потенциометра. В самописце установлены два пера и электронно управляемые концевые упоры. Диапазон измерения прибора – от 1,0 мВ до 5,0 В, точность (% всего диапазона) -  $\pm 5,0\%$  ( $\pm 0,2^\circ\text{C}$ ).

Для повышения качества разделения дифференциальных пиков использовались малые количества вещества в навесках –  $0,01 \pm 0,02$  г. Смеси исходных компонентов готовились взвешиванием на аналитических весах типа ВЛР-200 с точностью до  $0,0003$  г ( $\sim 0,3\%$ ).

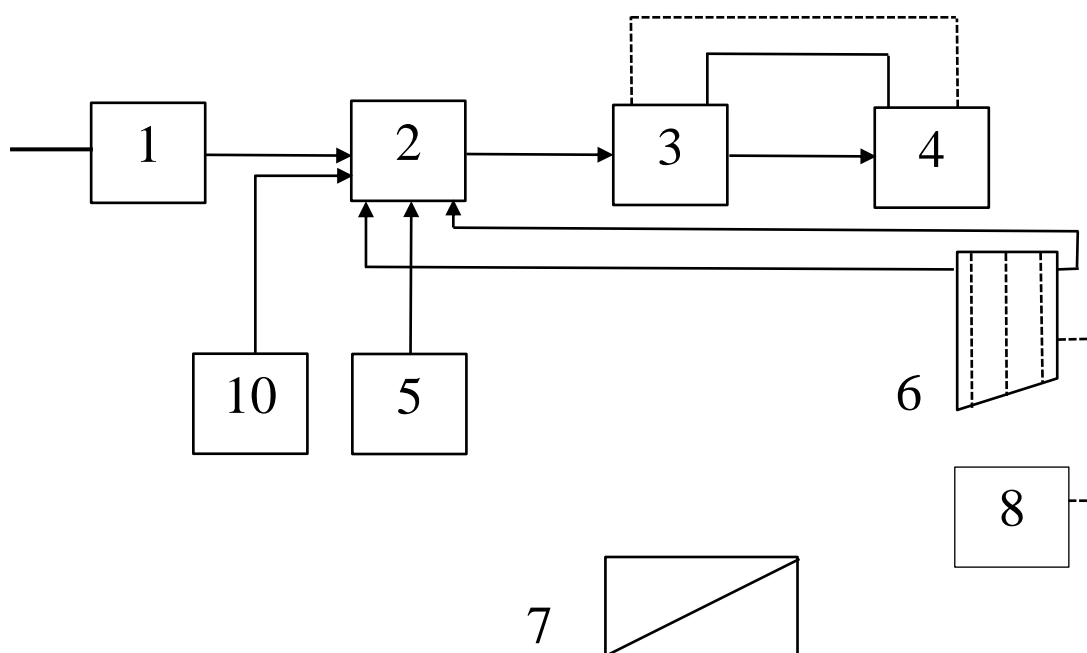
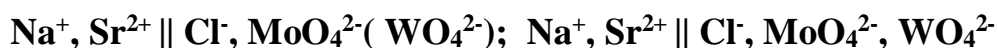


Рис. 3.3. Блок-схема самописца TZ 4620

1 – усилитель; 2 – суммирующая схема; 3 – силовой усилитель;  
4- серводвигатель; 5 – источник опорного напряжения; 6 – бумага; 7 – источник питания; 8 – электронная передача; 9 – концевые упоры; 10 – маркировка

### 3.2. Взаимодействие во взаимных системах



Исследовано взаимодействие в порошкообразных гомогенизированных смесях 0,5 экв. долей  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  + 0,5 экв. долей  $\text{SrCl}_2$ , 0,5 экв. долей  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  +

0,5 экв. долей  $\text{SrCl}_2$ , 0,25 экв. долей  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  + 0,5 экв. долей  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  + 0,5 экв. долей  $\text{SrCl}_2$ :

Состав 1 – 2,0592 г  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  + 1,5853 г  $\text{SrCl}_2$ ;

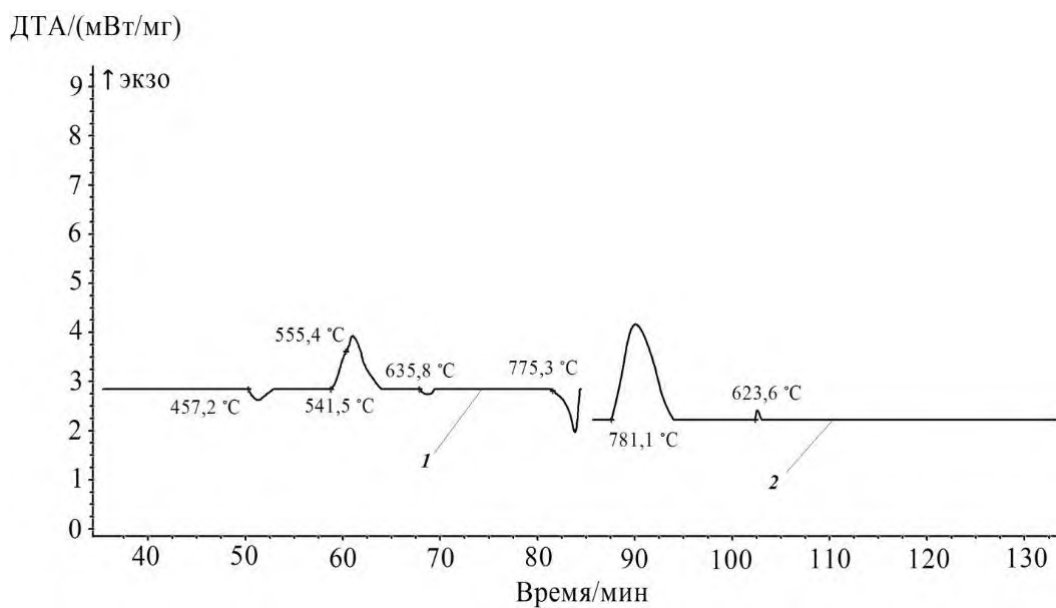
Состав 2 – 2,9383 г  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  + 1,5853 г  $\text{SrCl}_2$ ;

Состав 3 – 1,0296 г  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  + 1,4641 г  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  + 1,5853 г  $\text{SrCl}_2$ .

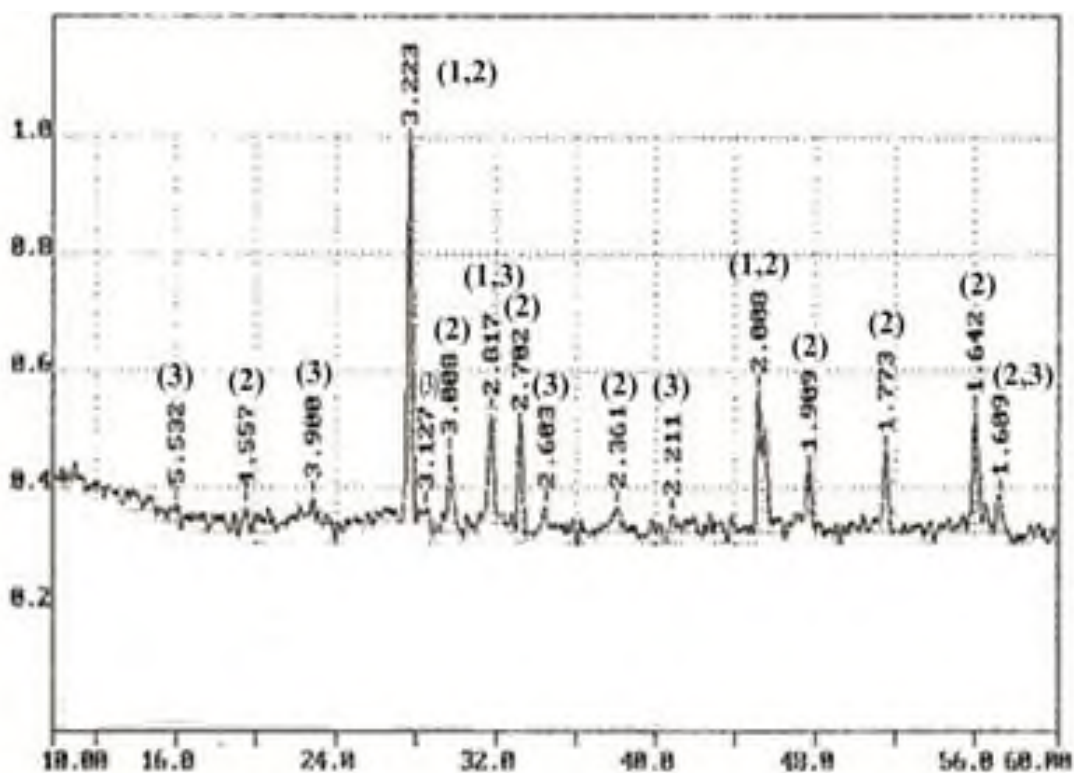
Гомогенизацию исходных безводных веществ проводили в агатовой ступке в ацетоне. Для проведения исследований при нагреве отбирали смеси массой 100 мг. Скорость нагрева образцов на установке фирмы «Netzsh» была 10 К/мин.

На кривой ДТА нагрева состава 1 (рис. 3.4) отмечены следующие термоэффекты: а) эндоэффект при  $457,2^\circ\text{C}$ , отвечающий  $\alpha/\beta$  полиморфному переходу  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ; б) экзоэффект, с началом при  $541,5^\circ\text{C}$  и завершающийся при  $555,4^\circ\text{C}$ ; в) эндоэффект при  $775,3^\circ\text{C}$ . До полного расплавления смеси не нагревали ввиду высокой температуры плавления. После получения информации о температуре плавления, соответствующей перевальной точке в  $784^\circ\text{C}$ , проводили охлаждение смесей. На кривой охлаждения смеси 1 (рис. 3.4) отмечено два экзоэффекта: при  $781,1^\circ\text{C}$  и при  $623^\circ\text{C}$ . Оставшуюся смесь 1, из которой отбирали часть для снятия ДТА, поместили в печь шахтного типа с температурой  $700^\circ\text{C}$ , выдержали в течение одного часа и закалили во льду.

Рентгенограмма закаленной смеси приведена на рис. 3.5. На кривой ДТА нагрева состава 2 (рис. 3.6) отмечены два термоэффекта: при  $562,3^\circ\text{C}$  экзоэффект, отвечающий реакции обмена  $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{SrCl}_2 \rightleftharpoons 2\text{NaCl} + \text{SrWO}_4$ , начало эндоэффекта при  $787,2^\circ\text{C}$  (отвечает перевальной точке) и при  $660,1^\circ\text{C}$ . Образец гомогенизированной смеси  $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{SrCl}_2$ , нагретый до  $600^\circ\text{C}$ , отождли в течение одного часа и закалили во льду. Данные РФА приведены на рис. 3.7.



**Рисунок 3.4** - Кривые ДТА нагревания и охлаждения реакционной смеси  $\text{SrCl}_2 + \text{Na}_2\text{MoO}_4$ : 1 – дифференциальная кривая нагревания, 2 – дифференциальная кривая охлаждения



**Рисунок 3.5** - Рентгенограмма порошка после реакции смеси  $\text{SrCl}_2 + \text{Na}_2\text{MoO}_4$   
(фазы: 1 –  $\text{NaCl}$ ; 2 –  $\text{SrMoO}_4$ ; 3 –  $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4$ )

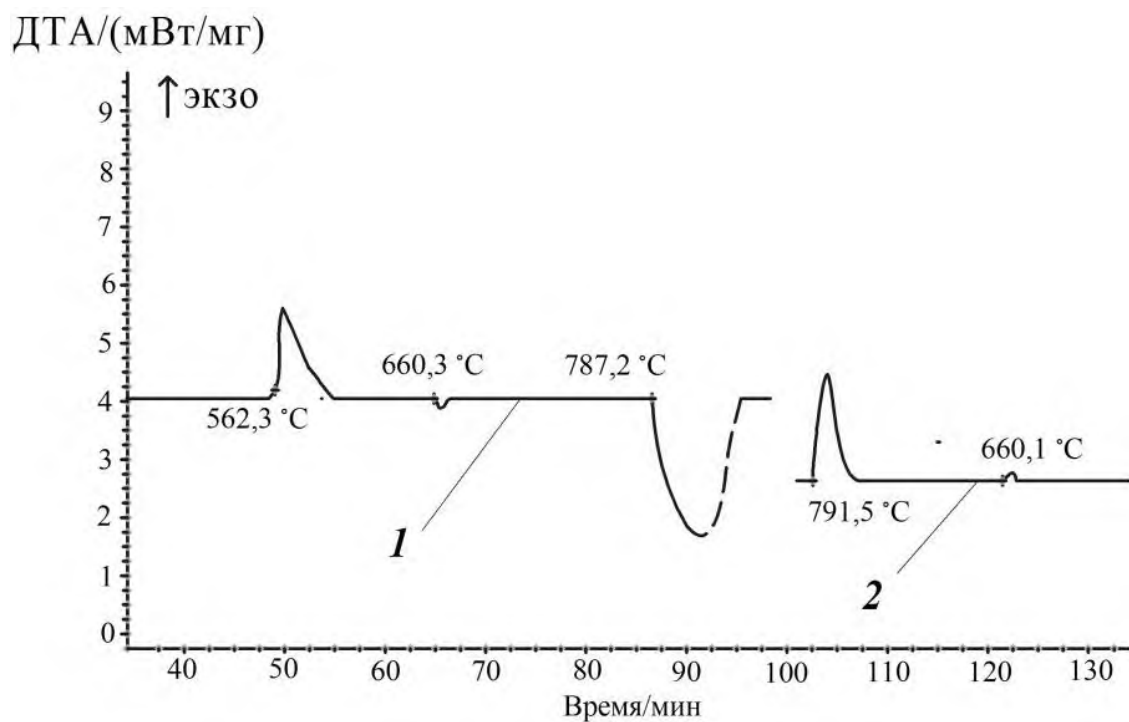


Рисунок 3.6 – Кривые ДТА нагрева и охлаждения реакционной смеси  $\text{SrCl}_2 + \text{Na}_2\text{WO}_4$

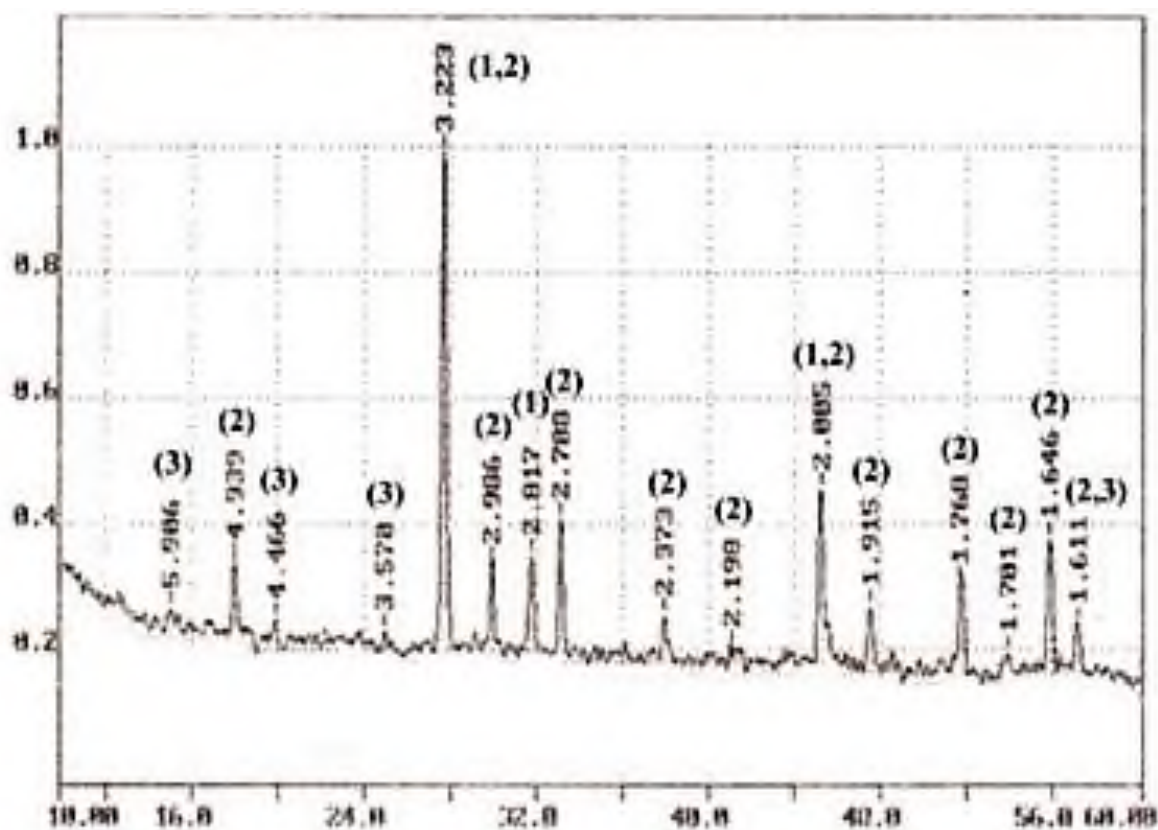
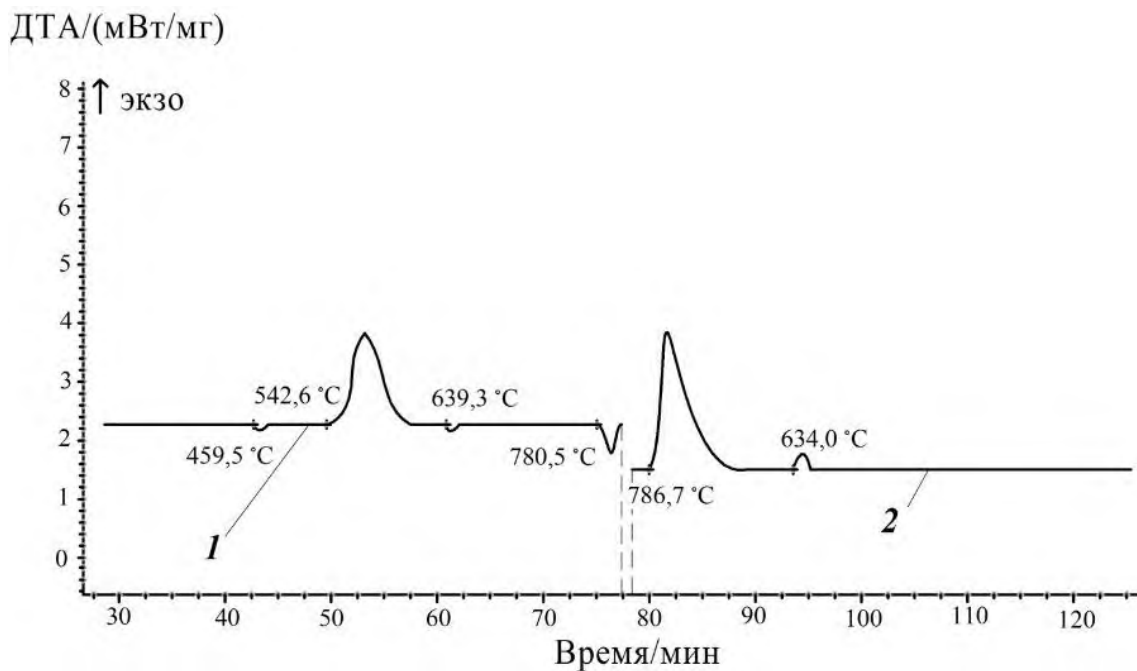


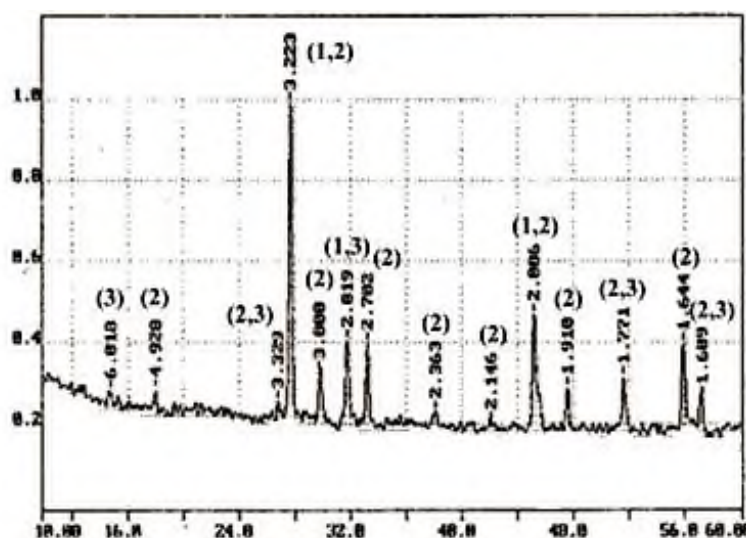
Рисунок 3.7 - Рентгенограмма порошка после реакции смеси  $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{SrCl}_2$   
(фазы: 1 –  $\text{NaCl}$ ; 2 –  $\text{SrWO}_4$ ; 3 –  $\text{Na}_3\text{ClWO}_4$ )

На кривой ДТА нагрева состава 3 (рис. 3.8) отмечены два эндоэффекта (при 459,5 °С и 780,5°С) и экзоэффект, начало которого при 542,6°С.

Гомогенизированная смесь 0,25 экв. долей  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  + 0,25 экв. долей  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  + 0,5 экв. долей  $\text{SrCl}_2$ , отожжена и закалена аналогично составам 1 и 2. Данные РФА (рис. 3.9) представлены на рис. 3.9.



**Рисунок 3.8** - Кривые ДТА нагрева и охлаждения реакционной смеси  $\text{SrCl}_2 + \text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{Na}_2\text{WO}_4$ : 1 – дифференциальная кривая нагрева, 2 – дифференциальная кривая охлаждения



**Рисунок 3.9** - Рентгенограмма порошка после реакции смеси  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{Na}_2\text{WO}_4 + 2 \text{SrCl}_2$

(фазы: 1 –  $\text{NaCl}$ ; 2 –  $\text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ , d; 3 –  $\text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ , f)

### 3.3. Исследование составов смесей, отвечающих линиям конверсии

Методом ДТА исследованы смеси, отвечающие линии конверсии FC и FG.  $T$ - $x$ -диаграмма линии конверсии FC построена по совкупности пяти составов (табл. 3.3, рис. 3.10). Ликвидус, вследствие высоких температур плавления, указан приблизительно пунктиром, а смеси исследовали  $\sim$  до  $850^\circ\text{C}$ . Первичной кристаллизации отвечает фаза  $\text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ , вторичной кристаллизации отвечает кристаллизация  $\text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4 + \text{NaCl}$ . Третичной кристаллизации отвечает совокупность фаз  $\text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4 + \text{NaCl} + f$  ( $f - \text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ ) [203].

Таблица 3.3 – Результаты ДТА смесей для линий конверсии FC

Состав, экв.%					Температуры вторичной и третичной кристаллизации		Кристаллизующиеся фазы	
F	C	NaCl	SrMoO <sub>4</sub>	SrWO <sub>4</sub>	II	III	II	III
100	0	50	-	50	784	625	$d + \text{NaCl}$	$d + \text{NaCl} + f$
75	25	50	12,5	37,5	780	630	$d + \text{NaCl}$	$d + \text{NaCl} + f$
50	50	50	25	25	782	629	$d + \text{NaCl}$	$d + \text{NaCl} + f$
25	75	50	37,5	12,5	784	629	$d + \text{NaCl}$	$d + \text{NaCl} + f$
0	100	50	50	0	785	657	$d + \text{NaCl}$	$d + \text{NaCl} + f$

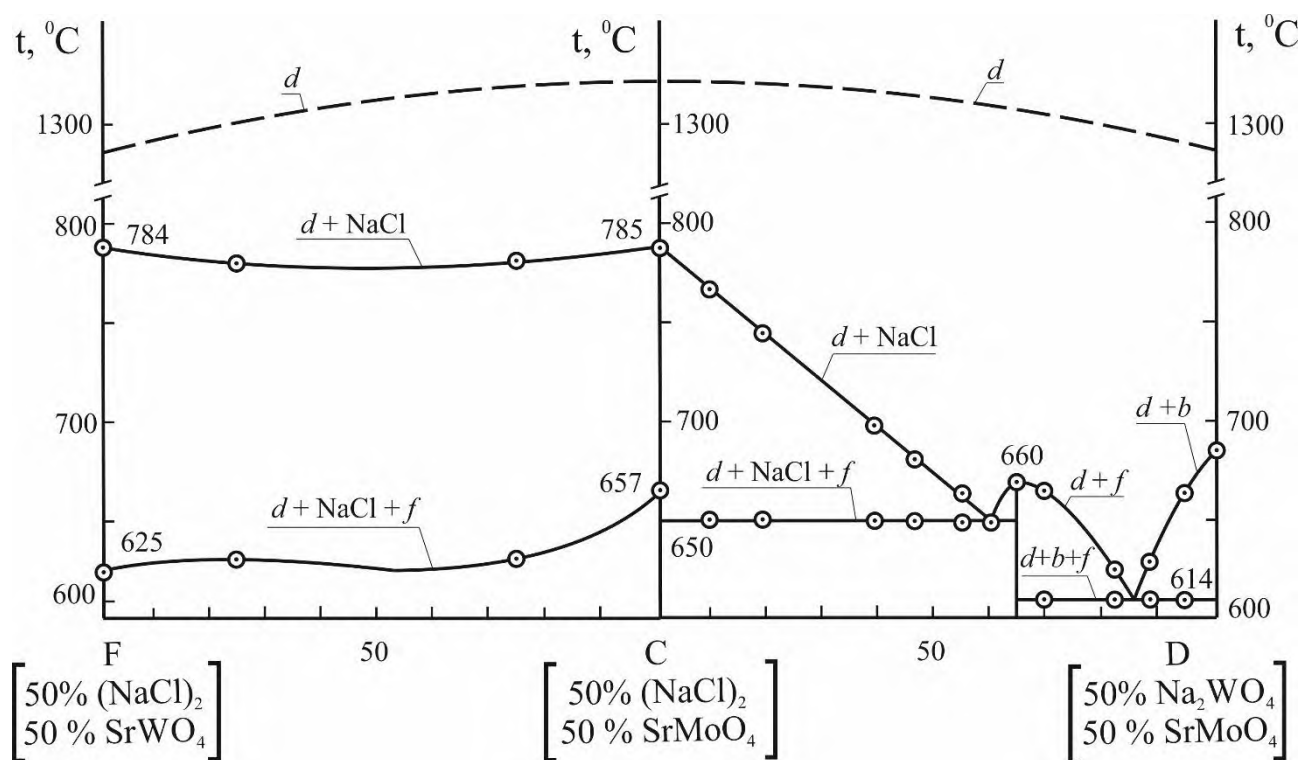


Рисунок 3.12 -  $T$ - $x$ -диаграмма линий конверсии CF и CD

Линия конверсии CD (рис. 3.12) построена по данным о температурах фазовых переходов 14 составов (табл. 3.4, рис. 3.10). На этой линии также отсутствуют термоэффекты, отвечающие кристаллизации четырех фаз.

Рентгенофазовый анализ сплава 50%F + 50%С (0,5 SrCl<sub>2</sub> + 0,25 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> + 0,25 Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>), приведенный в табл. 3.5, доказывает существование трех фаз в продуктах кристаллизации.

**Таблица 3.4**– Результаты ДТА смесей для линий конверсии CD

Состав, экв.%					Температуры вторичной и третичной кристаллизации		Кристаллизующиеся фазы	
С	D	NaCl	SrMoO <sub>4</sub>	SrWO <sub>4</sub>	II	III	II	III
100	0	50	50	0	785	657	<i>d</i> + NaCl	<i>d</i> + NaCl + <i>f</i>
95	5	47,5	50	2,5	778	650	<i>d</i> + NaCl	<i>d</i> + NaCl + <i>f</i>
80	20	40	50	100	747	651	<i>d</i> + NaCl	<i>d</i> + NaCl + <i>f</i>
60	40	30	50	20,0	695	650	<i>d</i> + NaCl	<i>d</i> + NaCl + <i>f</i>
50	50	25	50	25	677	651	<i>d</i> + NaCl	<i>d</i> + NaCl + <i>f</i>
45	55	22,5	50	27,5	659	650	<i>d</i> + NaCl	<i>d</i> + NaCl + <i>f</i>
40	60	20	50	30	650	-		<i>d</i> + <i>f</i> + NaCl
33,4	66,6	16,7	50	33,3	660	-	<i>d</i> + <i>f</i>	
30	70	15,0	50	35,0	658	615	<i>d</i> + <i>b</i> + <i>f</i>	<i>d</i> + <i>b</i> + <i>f</i>
20	80	10	50	40	636	614		<i>d</i> + <i>b</i> + <i>f</i>
15	85	7,5	50	42,5	614		<i>d</i> + <i>b</i>	<i>d</i> + <i>b</i> + <i>f</i>

**Таблица 3.5** – Данные РФА сплава 50% F + 50% С 0,5 SrCl<sub>2</sub> + 0,25 Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> + 0,5 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>

<i>I/I</i> <sub>0</sub> , %	<i>d</i> , нм	Фаза	<i>I/I</i> <sub>0</sub> , %	<i>d</i> , нм	Фаза
4	0,69656	<i>f</i>	14	0,17691	<i>f</i> , <i>d</i>
10	0,49279	<i>d</i>	3	0,17029	<i>d</i>
4	0,37606	<i>f</i>	20	0,16475	<i>d</i>
100	0,32328	<i>d</i> , <i>f</i> , NaCl	3	0,16276	NaCl
4	0,30737	<i>f</i>	14	0,16130	<i>f</i> , <i>d</i>
10	0,29940	<i>d</i>	4	0,13114	<i>d</i>
27	0,28154	<i>f</i> , NaCl	13	0,12991	<i>d</i>
19	0,27050	<i>f</i> , <i>d</i>	6	0,12961	<i>d</i>
4	0,23749	<i>f</i> , <i>d</i>	2	0,12617	NaCl
25	0,20084	<i>d</i>	4	0,12461	<i>f</i> , <i>d</i>
7	0,19962	NaCl	4	0,12334	<i>d</i>
11	0,19144	<i>d</i>	4	0,12110	<i>f</i> , <i>d</i>

Примечание: фаза *d* - SrMo<sub>x</sub>W<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub>, *f* - Na<sub>3</sub>ClMo<sub>x</sub>W<sub>1-x</sub>O<sub>4</sub>



### 3.4. Выявление низкоплавких составов в водно-солевых системах

Методом низкотемпературного ДТА исследованы водно-солевые системы  $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-CO}(\text{NH}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaNO}_2\text{-CH}_3\text{COONa-H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$  [162]. Свойства индивидуальных веществ приведены в табл. 3.6. В таблице 3.7 приведены данные по координатам эвтектик двухкомпонентных систем. Исходные обезвоженные соли взвешивали и готовили растворы массой 4г, а затем для эксперимента отбирали навески массой 0,1 г.

**Система  $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-CO}(\text{NH}_2)_2\text{-H}_2\text{O}$ .** Данные по элементам ограничения нанесены на треугольник состава [215]. Данные по координатам тройной эвтектики позволили провести планирование эксперимента.

Экспериментально изучен политермический разрез АВ [А (70% мас.  $\text{H}_2\text{O}$  + 30% мас.  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ); В (70% мас.  $\text{H}_2\text{O}$  + 30% мас.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ )] (таблица 3.8, рис. 3.12).

Как видно из таблицы 3.8 и рис. 3.12 для всех 16 составов на кривых охлаждения наблюдается значительное переохлаждение. Однако направление на тройную эвтектику Е (-23,5) определено правильно, а исследованием разреза  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \bar{E} \rightarrow E$  определен состав эвтектики: 30,5 мас.%  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  + 13 мас.%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  + 56,5 мас. %  $\text{H}_2\text{O}$  (рис. 3.13).

**Система  $\text{NaNO}_2\text{-CH}_3\text{COONa-H}_2\text{O}$ .** Данные по ограняющим элементам нанесены на треугольник составов (рис. 3.14). Для экспериментального исследования выбран политермический разрез CD [С (80% мас.  $\text{H}_2\text{O}$  + 20% мас.  $\text{NaNO}_3$ ); D (80% мас.  $\text{H}_2\text{O}$  + 20% мас.  $\text{CH}_3\text{COONa}$ )] (табл. 3.9, рис. 3.15).

Получены кривые нагревания (охлаждения) для 6 составов (табл. 3.9). определено отношение нитрита натрия  $\text{NaNO}_2$  и ацетата натрия  $\text{CH}_3\text{COONa}$  из Т-х-диаграммы политермического разреза CD в эвтонической точке ( $\bar{E}$ ), а также, температура плавления тройной эвтоники (- 40,5±0,5°C).

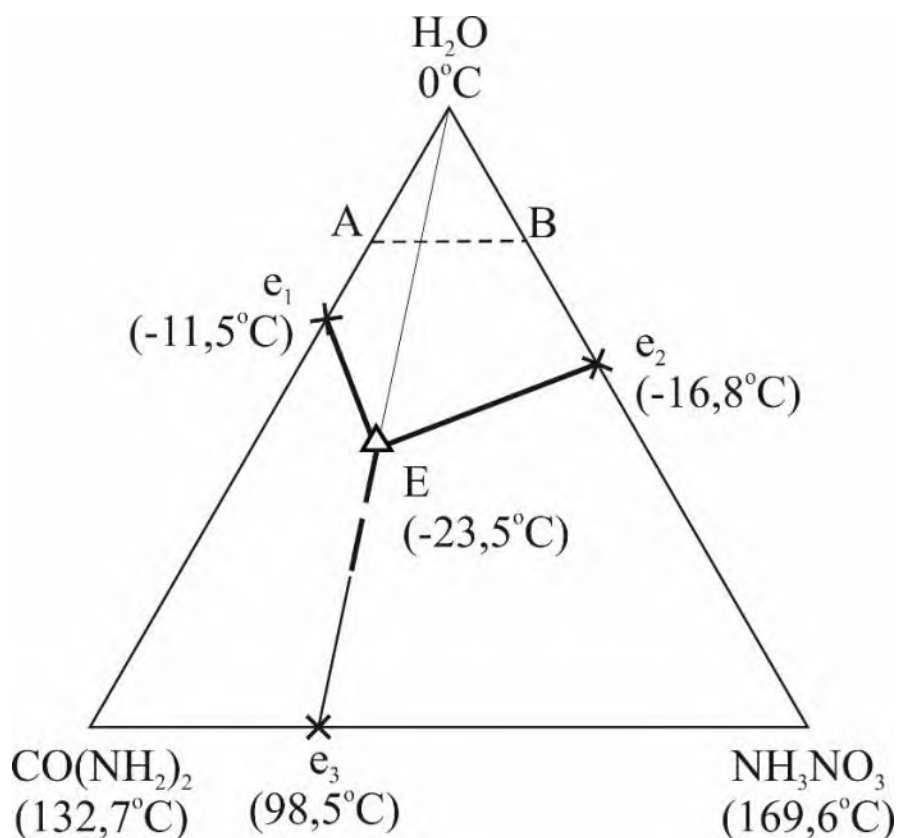
Изучением политермического разреза  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \bar{E} \rightarrow E$  (рис. 3.16) выявлен эвтонический состав: 64,0 масс.%  $\text{H}_2\text{O}$  + 23,0 масс.%  $\text{NaNO}_2$  + 13,0 масс.%  $\text{CH}_3\text{COONa}$ .

**Таблица 3.6.** – Свойства индивидуальных веществ.

Вещество	Температура, °С					марк а	Содержа- ние основ- ного веще- ства,%	Ли- тера- тура
	плав.	кипения	разлож.	вос- плам.	само- воспл.			
Ацетат натрия	324			475	565-611	ч.д.а.	99,5	[186]
Нитрат натрия	308		>308			ч.д.а.	99,0	[186]
Нитрат аммония	169,6		210			х.ч.	>99,5	[207]
Нитрит натрия	271		>320			х.ч.	99,8	[186]
Хлорид натрия	801	1465				х.ч.	99,8	[186]
Хлорид кальция	772	1960				х.ч.	>99	[188]
Мочевина	132,7			223	470	х.ч.	>99	[208]
H <sub>2</sub> O	0	100				биди- стил- лят		

**Таблица 3.7** – Данные по низкоплавким составам двухкомпонентных систем.

Система	Состав		Температура		Литература
	мас.%	мол.%	°С	К	
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O	41 NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	11,5 NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> 68,5 H <sub>2</sub> O	-16,8	256,35	[209,210]
CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	32 CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	12,4 CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> 87,4 H <sub>2</sub> O	-12	261,15	[209,211]
NaNO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	28,1 NaNO <sub>2</sub> 71,9 H <sub>2</sub> O	8,6 NaNO <sub>2</sub> 91,4 H <sub>2</sub> O	-19,5	253,65	[209,210]
CH <sub>3</sub> COONa-H <sub>2</sub> O	23,3 CH <sub>3</sub> COONa 76,7 H <sub>2</sub> O	6,2 CH <sub>3</sub> COONa 93,8 H <sub>2</sub> O	-18	255,15	[210]
CaCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	30,5 CaCl <sub>2</sub> 69,5 H <sub>2</sub> O	6,6 CaCl <sub>2</sub> 93,4 H <sub>2</sub> O	-49,8	223,35	[210,211]
NaCl-H <sub>2</sub> O	23,3 NaCl 76,7 H <sub>2</sub> O	8,6 NaCl 91,4 H <sub>2</sub> O	-21,2	251,95	[210,211]
CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> -NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	68 CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> 32 NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	73,9 CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> 26,1 NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	98,5	371,65	[213-215]
NaCl-CaCl <sub>2</sub>	31,1 NaCl 68,9 CaCl <sub>2</sub>	46,1 NaCl 53,9 CaCl <sub>2</sub>	494	767,15	[92]



**Рисунок 3.11** - Треугольник составов трехкомпонентной системы  $\text{H}_2\text{O}$ - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ - $\text{NH}_4\text{NO}_3$  и расположение политермического разреза АВ

**Таблица 3.8.** – Данные по составам для тройной системы мочевины – аммиачная селитра – вода

№ п/п	Содержание компонентов, % масс.			Температура термоэффекта, °C		
	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	$\text{NH}_4\text{NO}_3$	1	2	3
1	66,26	17,41	16,33	-13,63	17,58	
2	49,13	24,75	26,12	-23,42		
3	42,42	9,36	48,22	-20,66	-20,97	
4	70,92	8,09	20,99	-11,18	-24,64	
5	69,40	18,88	11,72	-11,49	-26,48	
6	70,74	9,18	20,08	-11,06	-27,09	
7	72,25	22,20	5,55	-10,14	-19,87	-31,07
8	69,09	25,76	5,15	-12,44	-20,85	
9	70,42	20,49	9,09	-10,87	-27,7	28,62
10	68,67	31,33	-	-11,18		
11	57,9	-	42,1	-15,77	-17,91	
12	70,00	8,48	21,52	-11,49	-24,34	
13	80,08	5,07	14,85	-7,51	-23,72	
14	40,32	14,86	44,82	-23,42	-27,58	
15	60,00	10,00	30,00	-16,08	-23,72	
16	42,54	14,23	43,23	-228,81	-33,51	

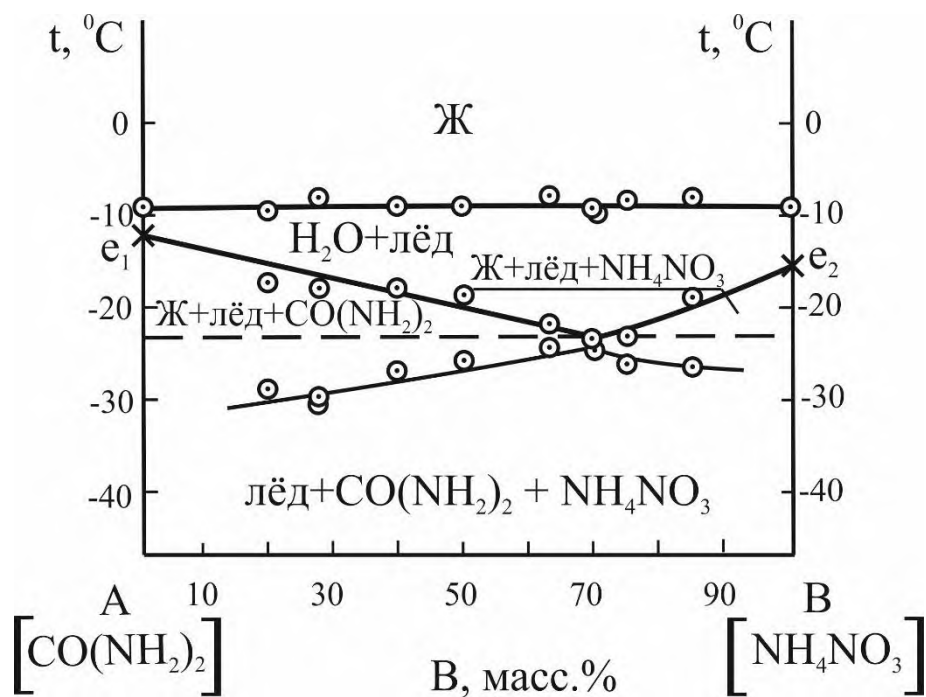


Рисунок 3.12 –  $T$ - $x$ -диаграмма разреза А-В тройной системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}(\text{NH}_2)_2-\text{NH}_4\text{NO}_3$

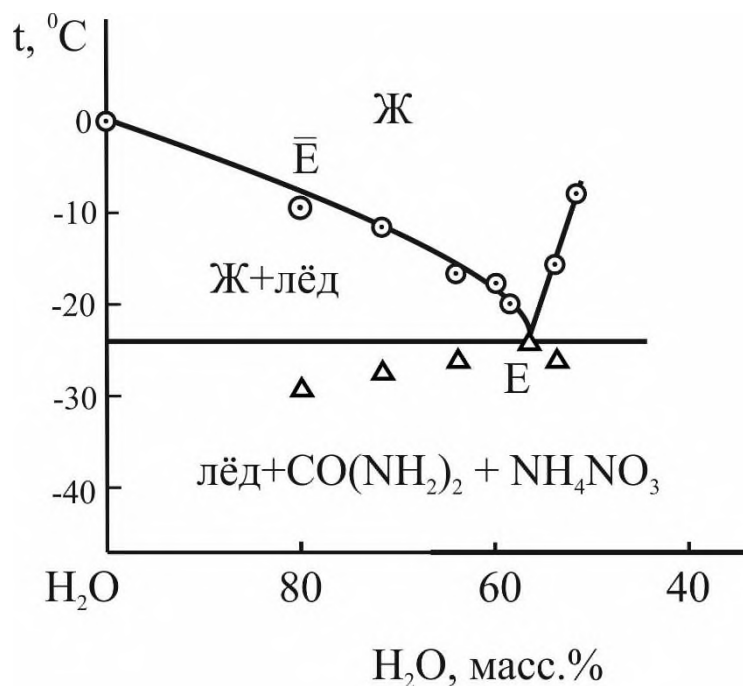


Рисунок 3.13 –  $T$ - $x$ -диаграмма  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \bar{E} \rightarrow E$  тройной системы  $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}(\text{NH}_2)_2-\text{NH}_4\text{NO}_3$

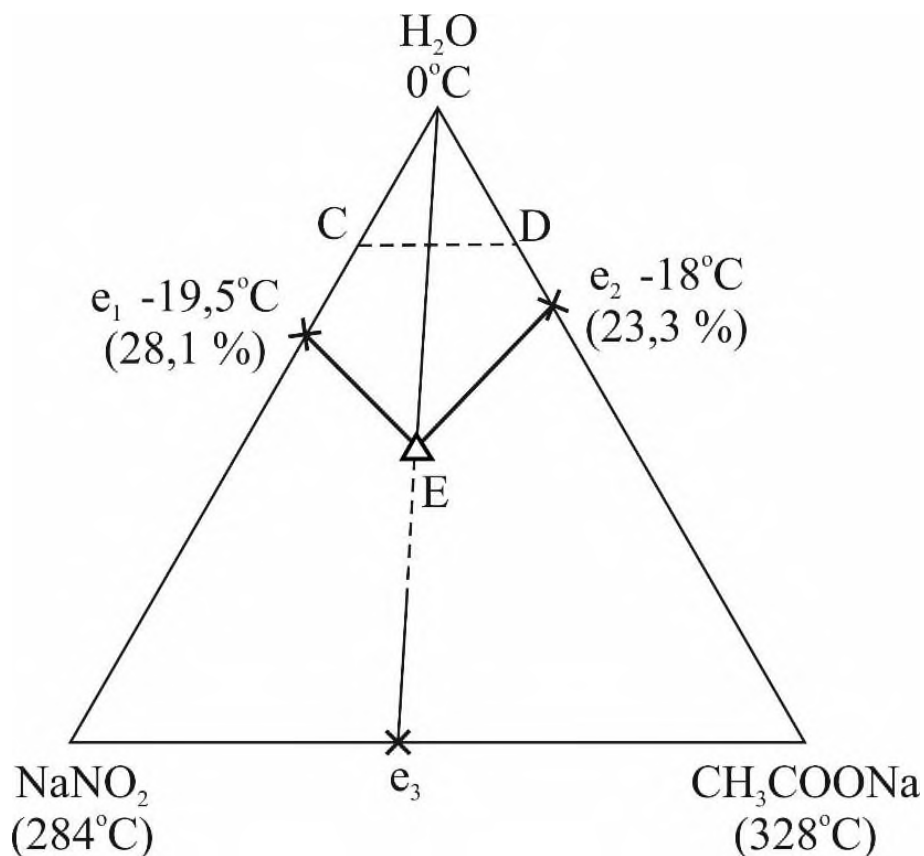


Рисунок 3.14 - Расположение политермического разреза CD в треугольнике состава.

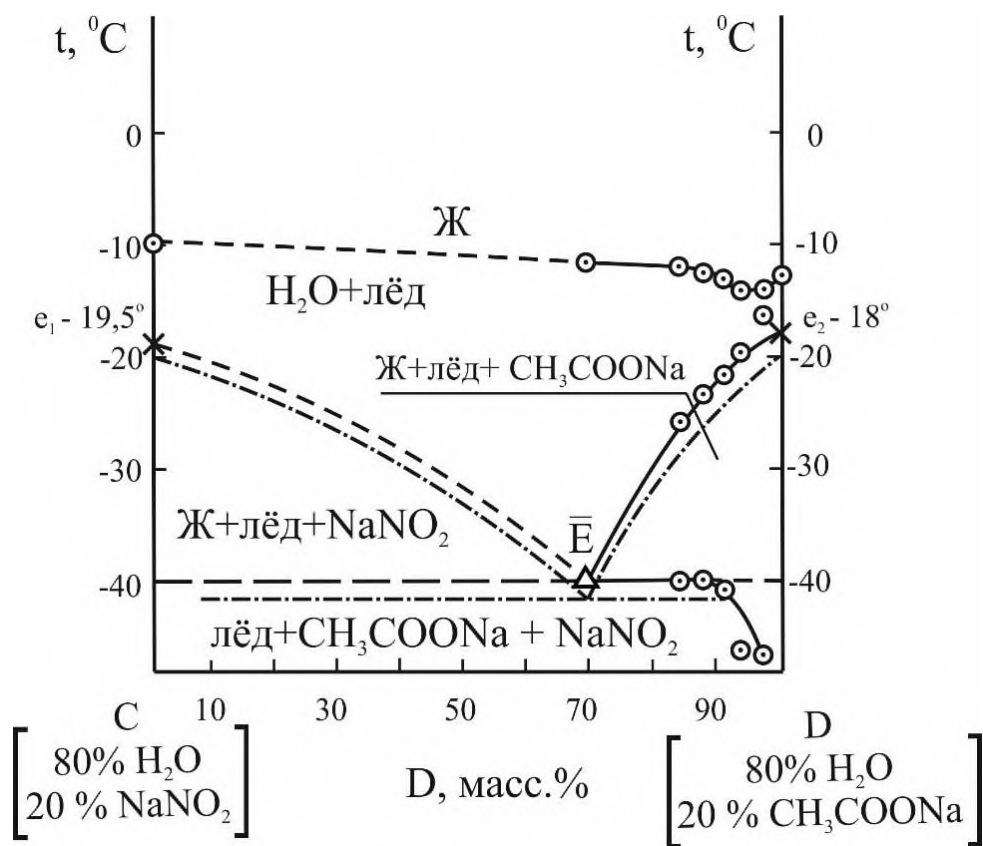
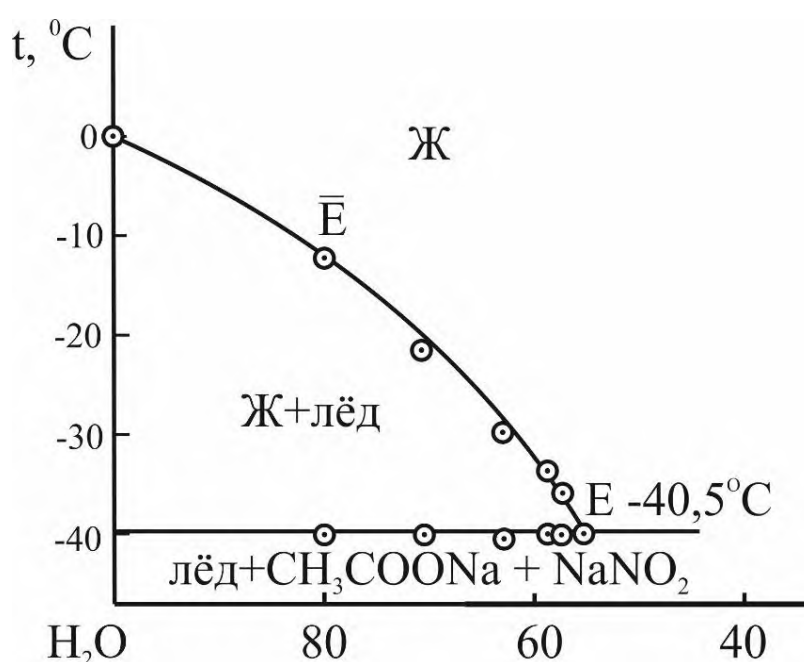


Рисунок 3.15 - T-x-диаграмма политермического разреза CD

**Таблица 3.9.** – Данные по составам для тройной системы  
мочевина – аммиачная селитра – вода

№ п/п	Содержание компонентов, % масс.			Температура термоэффекта, °С		
	H <sub>2</sub> O	NaNO <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> COONa	1	2	3
1	80,02	2,00	17,98	-15,77		-50
2	79,93	4,01	16,06	-17,30		
3	79,98	7,02	13,00	-14,55		
4	79,96	7,05	12,99	-14,24		
5	79,95	9,98	10,07	-13,63	-24,03	-42,00
6	79,98	18,05	1,97	-13,93	-28,01	-41,0
7	64,00	23,00	13,00			-40,55
C	80,00	20,00	-	-10,00	-19,50	
D	80,00	-	20,00	-14,00	-18,00	



**Рисунок 3.16** - Разрез H<sub>2</sub>O → Ē → E тройной системы H<sub>2</sub>O-NaNO<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>COONa

**Система NaCl-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.** Данные по двойным системам нанесены на треугольник составов (рис. 3.17). Тройная эвтектика расположена в симплексе H<sub>2</sub>O-CaCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O-NaCl·2H<sub>2</sub>O. Изучено политермическое сечение FG [F (85 масс.% H<sub>2</sub>O + 15 масс.% CaCl<sub>2</sub>); G (85 масс.% H<sub>2</sub>O + 15 масс.% NaCl)]. Определено соотношение хлорида кальция и хлорида натрия из диаграммы состояния политермического разреза FG в тройной эвтонической точке (Ē). Определена температура плавления тройной эвтоники ~ -65±0,5°C [216].

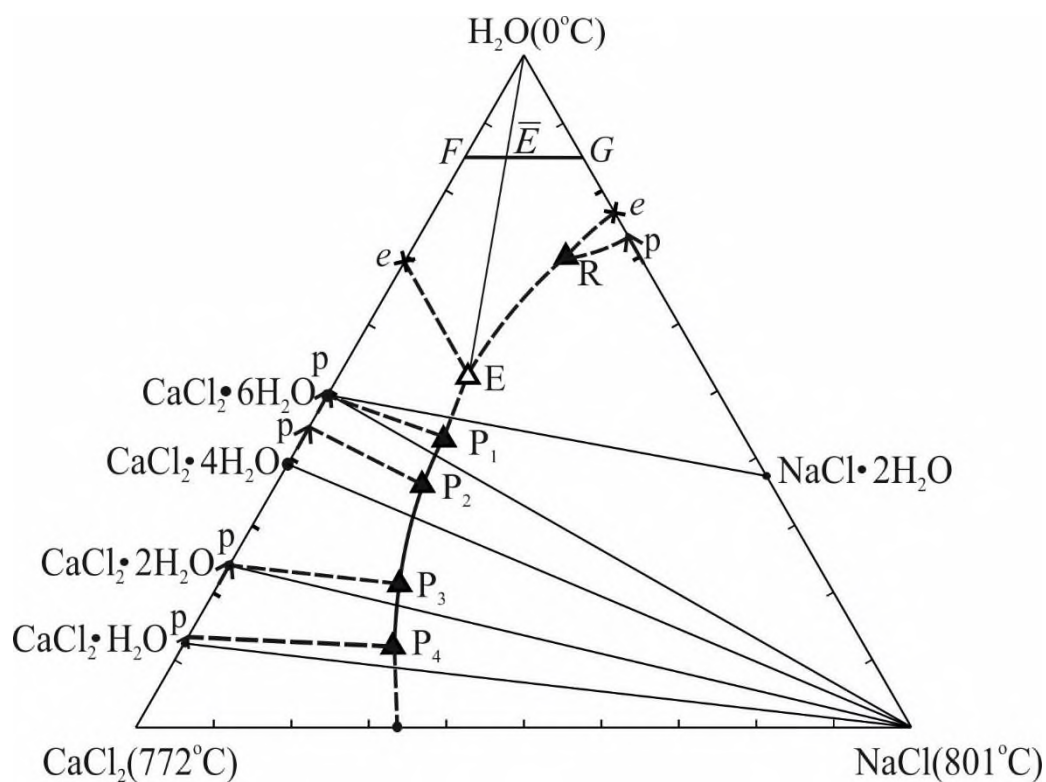


Рисунок 3.17 - Модель ликвисуса трехкомпонентной системы NaCl-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

## 4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

### 4.1. Система LiCl-Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>

Анализ изотермических разрезов систем [191]: 1). при  $t=545$  °C. Треугольник составов (рис. 2.17) представлен одной однофазной областью жидкого состояния и двумя двухфазными областями –  $Ж+LiCl$  и  $Ж+Li_2Mo_xW_{1-x}O_4$ ; 2). при  $t=500$  °C фазовые состояния аналогичны состояниям при  $t=545$  °C со значительно меньшим однофазным полем жидкости и возросшими по площадям двухфазными полями  $Ж+LiCl$  и  $Ж+Li_2Mo_xW_{1-x}O_4$ ; 3). при  $t=495,5$  °C узкое однофазное поле жидкости доходит до отрезка, соединяющего вершину треугольника LiCl с противоположной бинарной стороной Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> и отделяющего двухфазную область твердого состояния  $LiCl+Li_2Mo_xW_{1-x}O_4$ ; также отмечены поля двух твердых фаз и жидкости ( $LiCl+Ж$ ;  $Ж+Li_2Mo_xW_{1-x}O_4$ ) и одна трехфазная область  $Ж+LiCl+Li_2Mo_xW_{1-x}O_4$ . 4). полному исчезновению жидкости в системе отвечает

изотерма при 450 °С; на треугольнике двухфазное поле закристаллизовавшихся хлорида лития и твердых растворов  $Li_2Mo_xW_{1-x}O_4$ .

Анализ политермических разрезов (рис. 2.18):

1). на разрезе, исходящем из вершины  $Li_2MoO_4$  на противоположающую сторону  $LiCl-Li_2WO_4$  (содержание компонентов 50 экв.%  $LiCl$ +50 экв.%  $Li_2WO_4$ ) выше ликвидуса жидкое однофазное состояние, ниже линии ликвидуса двухфазная область  $Ж+Li_2Mo_xW_{1-x}O_4$ , затем узкая трехфазная область  $Ж+LiCl+Li_2Mo_xW_{1-x}O_4$ , в солидусе двухфазная область  $LiCl+Li_2Mo_xW_{1-x}O_4$ ;

2). Т-х-диаграмма разреза, исходящего из вершины  $LiCl$  на противоположную бинарную сторону  $Li_2MoO_4-Li_2WO_4$  (50 экв.%  $Li_2MoO_4$ -50 экв.%  $Li_2WO_4$ ) представляет «эвтектический тальвег», ветви кристаллизации двух кривых, описывающих дивариантные равновесия  $Ж \rightleftharpoons LiCl$  и  $Ж \rightleftharpoons Li_2Mo_xW_{1-x}O_4$  сходятся в точке моновариантной кривой; между двухфазными полями  $Ж+LiCl$  и  $Ж+Li_2Mo_xW_{1-x}O_4$  образуется узкая трехфазная область  $Ж+LiCl+Li_2Mo_xW_{1-x}O_4$ , а в солидусе – две твердые фазы –  $LiCl+Li_2Mo_xW_{1-x}O_4$ .

3). строение разреза, соединяющего бинарные стороны  $LiCl-Li_2MoO_4$  (60 экв. %  $LiCl$  + 40 экв. %  $Li_2MoO_4$ ) и  $LiCl-Li_2WO_4$  (75 экв. %  $LiCl$  + 25 экв. %  $Li_2WO_4$ ) практически аналогична разрезу, исходящему из вершины  $Li_2MoO_4$  на сторону  $LiCl-Li_2WO_4$  [191].

#### 4.2. Система $NaCl-Na_2MoO_4-Na_2WO_4$

Рассмотрим вначале изотермические сечения для температур 700 °С, 670 °С, 650 °С, 625 °С (рис. 2.24):

1). при 700 °С сечение представлено одним однофазным полем жидкости ( $L$ ) и одним двухфазным полем  $L+NaCl$ ;

2). при 670 °С в концентрационном треугольнике, кроме широкой области жидкого состояния, появляются две двухфазные области  $L+Na_2Mo_xW_{1-x}O_4$  и  $L+Na_3ClMo_xW_{1-x}O_4$ , увеличивается область двух фаз  $L+NaCl$ .

3). при 650 °С кроме однофазной области жидкости и двухфазных областей  $L+Na_2Mo_xW_{1-x}O_4$ ,  $L+NaCl$ ,  $L+Na_3ClMo_xW_{1-x}O_4$  появляются область двух твердых



фаз  $(NaCl+Na_3ClMo_xW_{1-x}O_4)$  и трехфазная область  $L+NaCl +Na_3ClMo_xW_{1-x}O_4$

4). при 625 °С область жидкой фазы очень узкая, практически половину площади сечения занимают две области с двумя твердыми фазами –  $NaCl +Na_3ClMo_xW_{1-x}O_4$  и  $Na_2Mo_xW_{1-x}O_4+Na_3ClMo_xW_{1-x}O_4$ ; две двухфазные области с участием жидкости  $L+Na_3ClMo_xW_{1-x}O_4$ ,  $L+Na_2Mo_xW_{1-x}O_4$  и одна трехфазная область  $L+Na_3ClMo_xW_{1-x}O_4+Na_2Mo_xW_{1-x}O_4$ .

Приведена модель двух политермических разрезов (рис. 2.26):

1). исходящего из вершины  $Na_2MoO_4$  на противоположащую двойную сторону  $NaCl$  (50 экв. %) и  $Na_2WO_4$  (50 экв. %). На плоскости этого разреза выше линии ликвидуса жидкое состояние. В солидусе два поля двух твердых фаз –  $NaCl+Na_3ClMo_xW_{1-x}O_4$  и  $Na_2Mo_xW_{1-x}O_4+Na_3ClMo_xW_{1-x}O_4$ . С участием жидкости отмечаются три двухфазные поля:  $L+NaCl$ ,  $L+Na_3ClMo_xW_{1-x}O_4$ ,  $L+Na_2Mo_xW_{1-x}O_4$  и два трехфазных поля –  $L+NaCl+Na_3ClMo_xW_{1-x}O_4$  и  $L+Na_2Mo_xW_{1-x}O_4+ Na_3ClMo_xW_{1-x}O_4$ .

2).  $T-x$  диаграмма разреза  $NaCl - (50 \text{ экв.}\% Na_2MoO_4+50 \text{ экв.}\% Na_2WO_4)$  практически аналогична по топологии ликвидуса двойным системам  $NaCl- Na_2MoO_4$  и  $NaCl- Na_2WO_4$ . Отличие состоит в том, что различаются кристаллизующиеся фазы:  $NaCl$ ,  $Na_3ClMo_xW_{1-x}O_4$ , и  $Na_2Mo_xW_{1-x}O_4$ . С участием жидкой фазы три двухфазных поля  $L+NaCl$ ,  $L+ Na_3ClMo_xW_{1-x}O_4$ ,  $L+ Na_2Mo_xW_{1-x}O_4$  и два трехфазных поля  $L+NaCl+Na_3ClMo_xW_{1-x}O_4$  и  $L+ Na_3ClMo_xW_{1-x}O_4+ Na_2Mo_xW_{1-x}O_4$ .

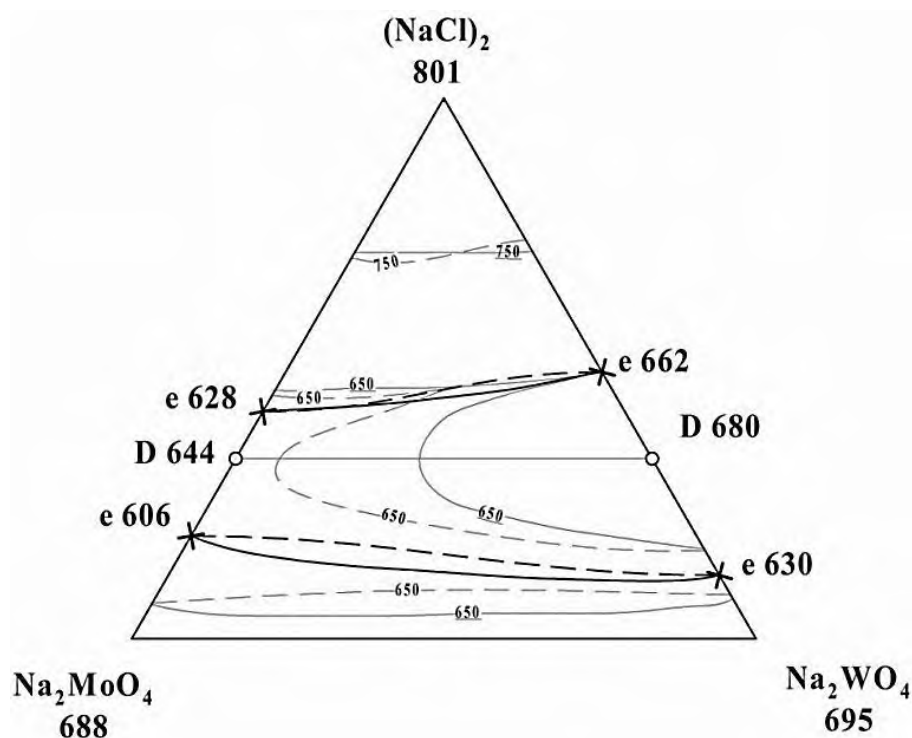
$T-x$  диаграмма стабильной секущей представлена двумя однофазными областями: выше ликвидуса жидкая фаза, в солидусе твердая фаза  $Na_3ClMo_xW_{1-x}O_4$ , а также двухфазная «линзообразная область»  $L+ Na_3ClMo_xW_{1-x}O_4$ .

Проведено сравнение поверхности ликвидуса трехкомпонентной системы  $Na^+||Cl^-,WO_4^{2-},MoO_4^{2-}$ , полученной в результате 3D моделирования, с экспериментально выявленной в [95]. Результаты сравнения представлены на рис. 4.1. Моновариантная линия  $e$  628 –  $e$  662 по экспериментальным данным и

данным прогноза, почти совпадают, линия моновариантного равновесия  $e$  606 –  $e$  630 имеет отклонения. Отклонения изотерм проявляются для значения температуры 650 °С на стабильной секущей D 644 – D 680, что вызвано, видимо, недостатком данных об этой секущей при моделировании фазового комплекса системы.

#### 4.3. Сравнение экспериментальных данных с данными о системе $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{WO}_4^{2-}, \text{MoO}_4^{2-}$ , извлеченными из 3D-модели

Имеющиеся экспериментальные данные, приведенные в табл. 2.13, 2.14, и данные, извлеченные из модели, позволяют сделать сравнение и дать оценку прогностической способности 3D компьютерному моделированию – табл. 4.1. Отклонения достигают 8-9 % максимально, однако они характерны для промежуточных составов с температурами плавления от 1000 °С и выше и объясняются, по-видимому, отсутствием данных эксперимента выше 1000 °С.



**Рисунок 4.1.** Треугольник составов системы  $\text{Na}^+ \parallel \text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}, \text{MoO}_4^{2-}$  с нанесенными линиями – изотермами ликвидуса системы (тонкие линии) и моновариантными линиями (толстые линии). Штриховыми линиями представлены данные, полученные из 3D модели, сплошными – экспериментально [217]

**Таблица 4.1** – Сравнение экспериментальных данных политермических разрезов с теоретическими данными, полученными из модели, для системы  $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{WO}_4^{2-}, \text{MoO}_4^{2-}$

№ точки на диаграмме	Состав, мол. %		Температура ликвидуса, t, К		Отклонение по температуре	
	1-ый к.	2-ой к.	эксп.	теор.	$\Delta$ , К	$\delta$ , %
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>
Разрез $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-SrWO}_4$						
1a	92,5	7,5	1036	1067	31	2,99
2a	90	10	1096	1115	19	1,73
3a	87,5	12,5	1155	1159	4,1	0,35
4a	85	15	1201	1200	1	0,08
Разрез $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-SrMoO}_4$						
1b	97	3	967	1021	54	5,58
2b	96	4	1000	1059	59	5,90
3b	95	5	1019	1087	68	6,67
4b	92,5	7,5	1113	1143	30	2,70
5b	90	10	1173	1188	15	1,28
6b	87,5	12,5	1222	1226	4	0,33

*Окончание табл. 4.1*

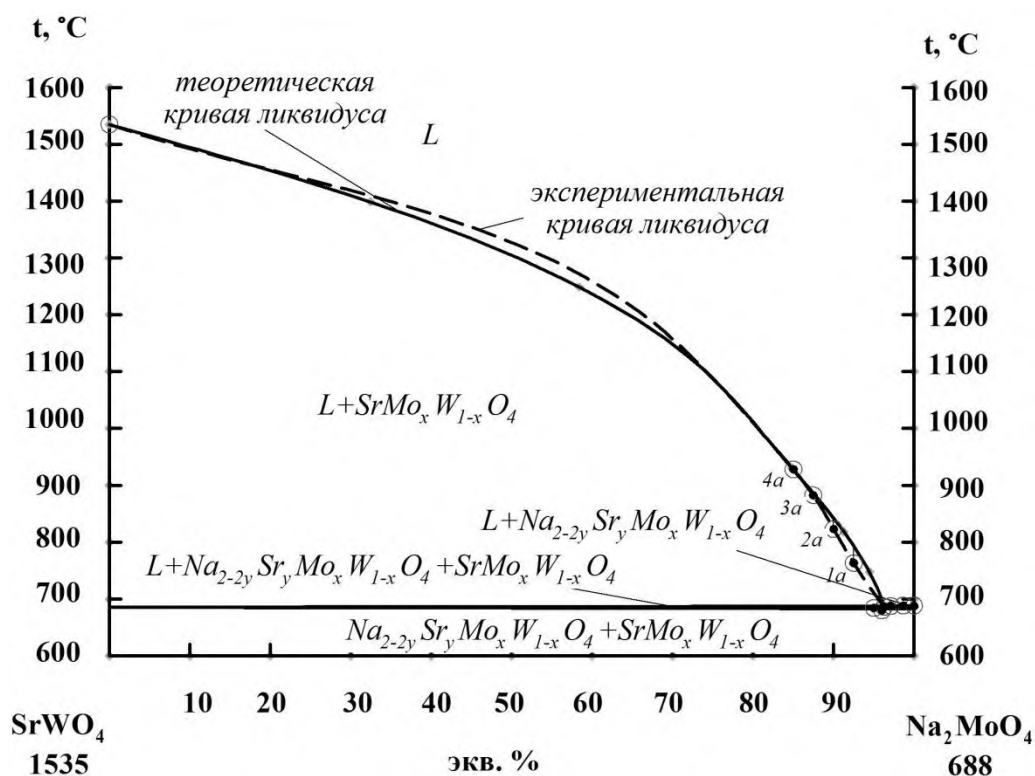
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>
Разрез 40% $\text{Na}_2\text{WO}_4$ +60% $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ – 100 % $\text{SrMoO}_4$						
1c	96,5	3,5	958	978	20	2,09
2c	96	4	959	999	40	4,17
3c	95	5	1000	1034	34	3,40
4c	92,5	7,5	1063	1093	30	2,82
5c	90	10	1123	1136	13	1,16
6c	87,5	12,5	1170	1178	8	0,68
7c	85	15	1208	1219	11	0,91
8c	82,5	17,5	1238	1259	21	1,70
Разрез 60% $\text{Na}_2\text{WO}_4$ +40% $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ – 100 % $\text{SrMoO}_4$						
1d	97	3	953	974	21	2,20
2d	96	4	983	1018,7	35,7	3,63
3d	95	5	1005	1051,6	46,6	4,64
4d	92,5	7,5	1075	1108,5	33,5	3,12
5d	90	10	1148	1153,6	5,6	0,49
6d	87,5	12,5	1190	1195,4	5,4	0,45
7d	85	15	1229	1234,7	5,7	0,46
Разрез 80% $\text{Na}_2\text{WO}_4$ +20% $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ – 100 % $\text{SrMoO}_4$						
1e	96	4	962	1039	77	8,00
2e	95	5	978	1069,5	91,5	9,36
3e	92,5	7,5	1093	1125,6	32,6	2,98

4e	90	10	1157	1170,8	13,8	1,19
5e	87,5	12,5	1204	1211,1	7,1	0,59
6e	85	15	1242	1248	6	0,48

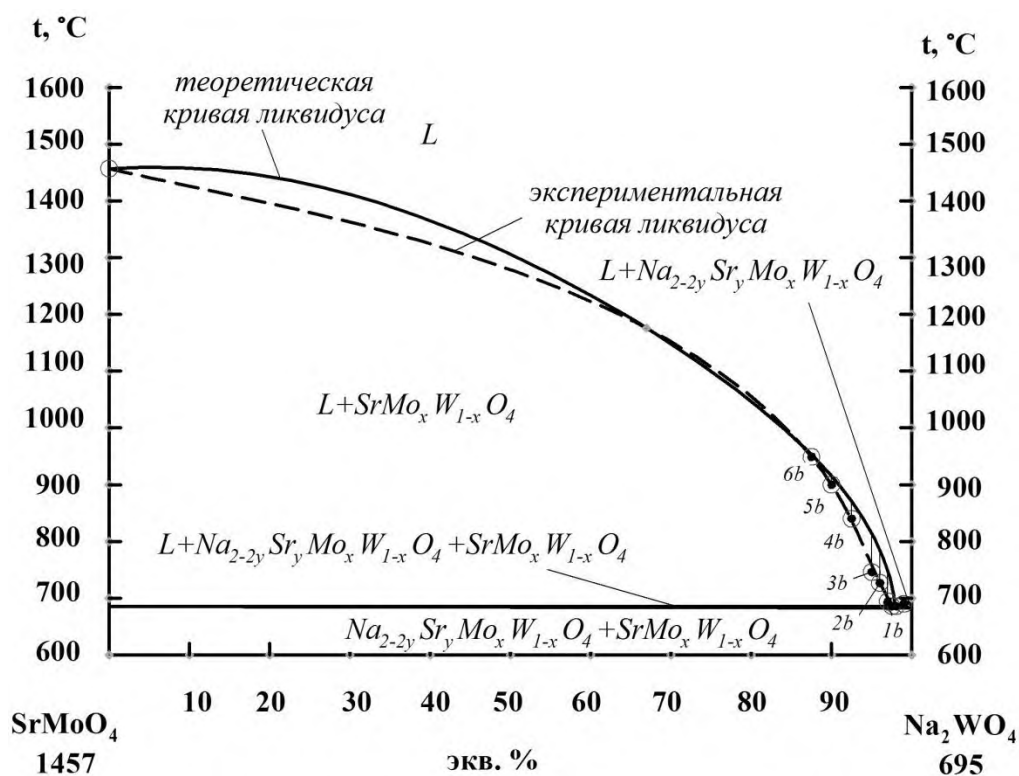
Большая часть теоретической и экспериментальной кривых ликвидуса на рассматриваемых политермических разрезах системы (рис. 4.2–4.6) совпадают или лежат в непосредственной близости. Модальное значение относительной ошибки ( $\delta$ , %) между экспериментальными и теоретическими значениями находится в диапазоне 0% ÷ 5%, для большинства (85%) точек сравнения (26 точек из 31, табл. 4.1). Следовательно, можно сделать вывод о том, что 3D моделирование эффективно применять не только для качественного прогноза, но и для количественного анализа.

Максимальное поле кристаллизации на квадрате составов (рис. 2.30) представлено твердыми растворами  $\text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ .

Данные по политермическим разрезам могут быть использованы для выращивания монокристаллов  $\text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ , которые являются материалами для лазеров, работающих на вынужденном комбинационном рассеянии [10-13].



**Рисунок 4.2** – Политермический разрез нестабильной диагонали  $\text{SrWO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4$  системы  $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{WO}_4^{2-}, \text{MoO}_4^{2-}$  и изображенные на нем экспериментальные точки (температура в  $^\circ\text{C}$ )



**Рисунок 4.3** – Политермический разрез нестабильной диагонали  $\text{SrMoO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4$  системы  $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{WO}_4^{2-}, \text{MoO}_4^{2-}$  и изображенные на нем экспериментальные точки (температура в  $^\circ\text{C}$ )

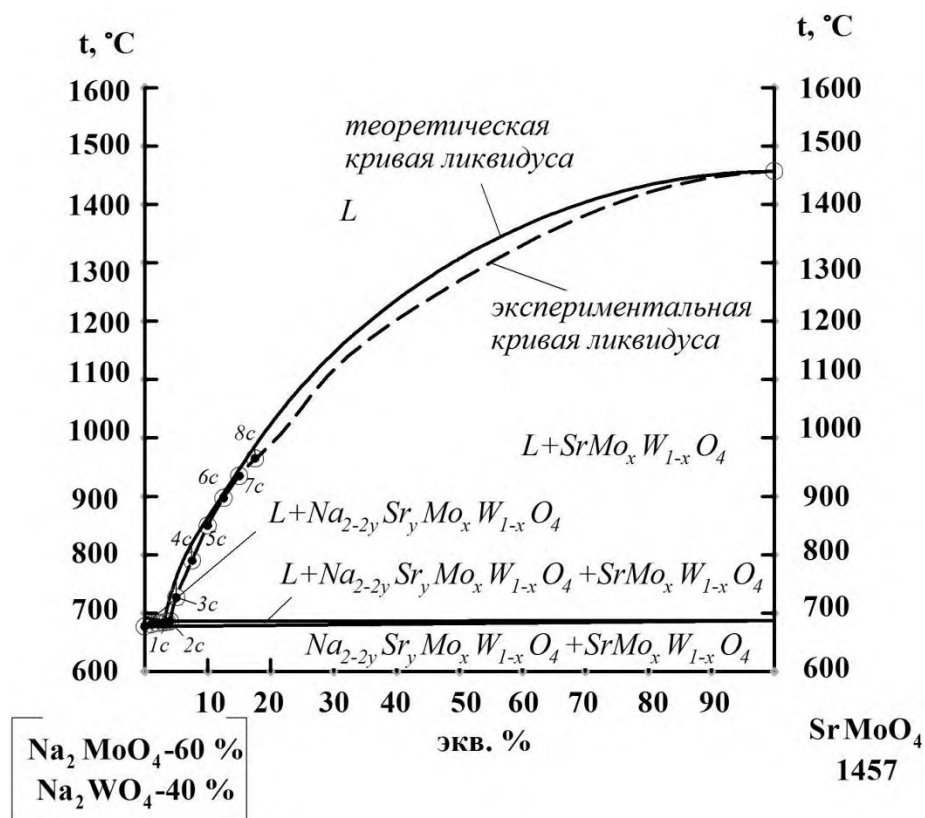


Рисунок 4.4 – Политермический разрез системы  $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{WO}_4^{2-}, \text{MoO}_4^{2-}$  и изображенные на нем экспериментальные точки (температура в  $^{\circ}\text{C}$ )

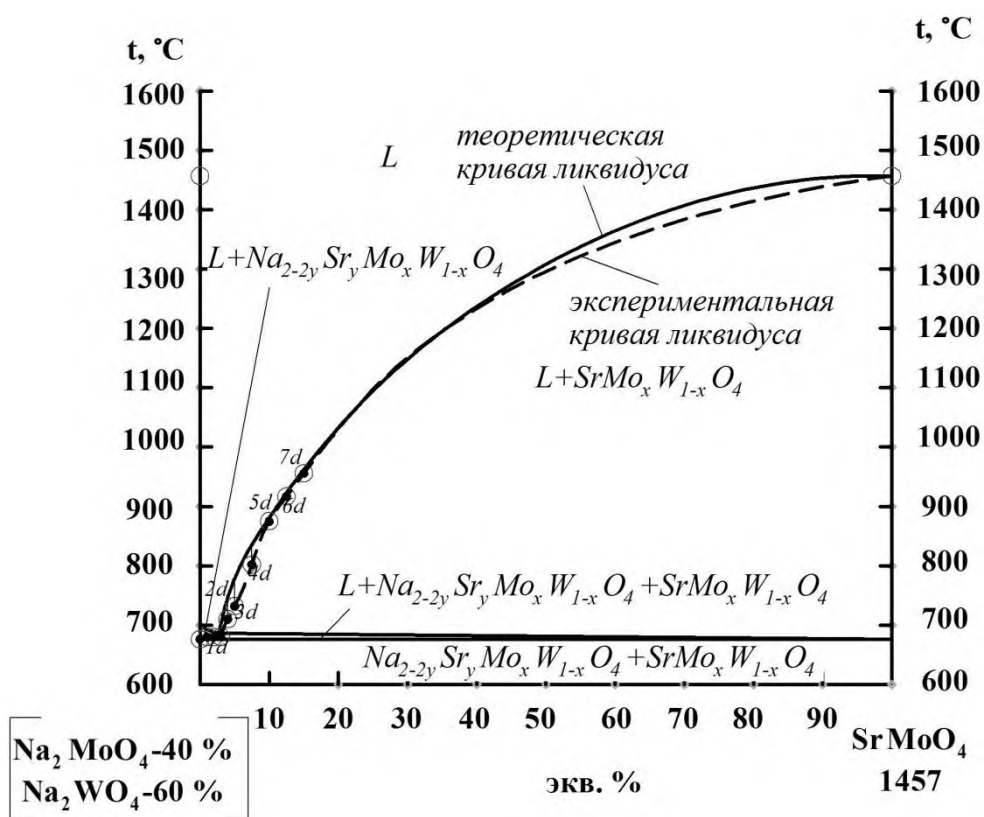


Рисунок 4.5 – Политермический разрез системы  $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{WO}_4^{2-}, \text{MoO}_4^{2-}$  и изображенные на нем экспериментальные точки (температура в  $^{\circ}\text{C}$ )

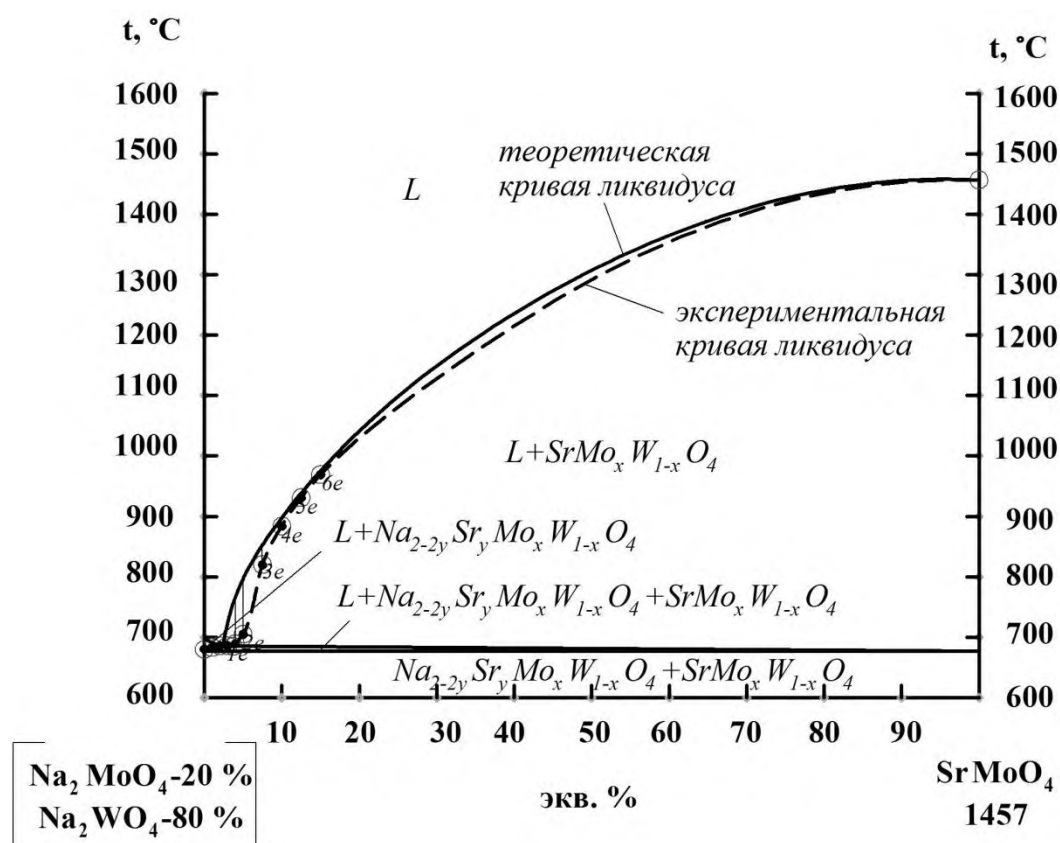


Рисунок 4.6 – Политермический разрез системы  $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{WO}_4^{2-}, \text{MoO}_4^{2-}$  и изображенные на нем экспериментальные точки (температура в  $^{\circ}\text{C}$ )

#### 4.4. Анализ кривых нагревания и охлаждения порошкообразных смесей эквивалентных количеств $\text{SrCl}_2 + \text{Na}_2\text{ЭO}_4$ (Э - Mo, W) и $2 \text{SrCl}_2 + \text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{Na}_2\text{WO}_4$

Кривые нагревания и охлаждения исходных эквивалентных количеств реагентов (составы 1-3) позволяют получать важную информацию о протекании основных реакций обмена (экзо и эндотермические реакции), выявить температуры начала реакций, температуры низкоплавких эвтектик, температуры перерывных точек и температуры ликвидусов. Также можно подтвердить механизм взаимодействия с участием лабильной жидкой фазы [62], возникающей на границах зёрен исходных веществ и образовавшихся продуктов реакции за счёт контактного плавления.

При нагревании порошкообразной гомогенизированной смеси 1 (рис. 3.4) первый эндоэффект при  $457,2^{\circ}\text{C}$  отвечает  $\alpha/\beta$ -полиморфному переходу  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ . Начало экзотермической реакции при  $541,5^{\circ}\text{C}$  отвечает близкому значению по температуре к низкоплавкой тройной эвтектике  $558^{\circ}\text{C}$  в подсистеме

$\text{NaCl-SrCl}_2\text{-SrMoO}_4$  (т.е. ниже тройной эвтектики на  $16,5^\circ\text{C}$ ). Вследствие образования  $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4$  фиксируется незначительный второй эндоэффект при  $635,8^\circ\text{C}$ , близкий по температуре к тройной эвтектике при  $625^\circ\text{C}$  в стабильном треугольнике  $\text{NaCl-SrMoO}_4\text{-Na}_3\text{ClMoO}_4$ . При  $775,3^\circ\text{C}$  третий эндоэффект близок к температуре перевальной эвтектики на стабильной диагонали  $\text{NaCl-SrMoO}_4$  (ниже на  $8,7^\circ\text{C}$ ). На кривой охлаждения, состава 1 (рис. 3.4), экзоэффект при  $781,1^\circ\text{C}$ , отличается от температуры перевальной точки на  $2,9^\circ\text{C}$ . Температура  $623,6^\circ\text{C}$  близка к температуре тройной эвтектики при  $625^\circ\text{C}$  в подсистеме  $\text{NaCl-SrMoO}_4\text{-Na}_3\text{ClMoO}_4$ .

На кривой нагревания порошкообразной гомогенизированной смеси состава 2 (рис. 3.6) экзоэффект при  $562,3^\circ\text{C}$  выше на  $9,2^\circ\text{C}$  температуры плавления тройной эвтектики в системе  $\text{NaCl-SrCl}_2\text{-SrWO}_4$ . Второй эндоэффект при  $660,3^\circ\text{C}$ , вследствие образования соединения  $\text{Na}_3\text{ClWO}_4$ , выше на  $3,3^\circ\text{C}$  температуры плавления тройной эвтектики в стабильном треугольнике  $\text{NaCl-SrWO}_4\text{-Na}_3\text{ClWO}_4$ . При  $787,2^\circ\text{C}$  зафиксировано начало эндоэффекта, который на  $2,2^\circ\text{C}$  выше температуры перевальной точки на стабильной диагонали  $\text{NaCl-SrWO}_4$ . На кривой охлаждения (рис. 3.6), эндоэффект при  $791,5^\circ\text{C}$  выше на  $6,5^\circ\text{C}$  температуры плавления перевальной точке на квазибинарной стороне  $\text{NaCl-SrWO}_4$ . Незначительный экзоэффект при  $660,1^\circ\text{C}$  выше на  $3,1^\circ\text{C}$  температуры плавления тройной эвтектики в системе  $\text{NaCl - Na}_3\text{ClWO}_4\text{ - SrWO}_4$ .

На кривых нагревания и охлаждения состава 3 (рис. 3.8) отмечаются эндоэффекты с температурами, близкими к температурам, отмечаемым для составов 1 и 2. Первый эндоэффект практически совпадает с первым эндоэффектом на кривой 1 нагревания смеси  $\text{SrCl}_2\text{-Na}_2\text{MoO}_4$  и отвечает  $\alpha/\beta$ - полиморфному переходу  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ . Температура начала экзоэффекта  $542,6^\circ\text{C}$  соответствует интервалу между температурами экзоэффектов на кривых ДТА составов 1 и 2 ( $541,5 \dots 562,3^\circ\text{C}$ ). Второй эндоэффект при  $639,3^\circ\text{C}$ , вследствие образования фазы  $\text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ , представляет собой температуру плавления смеси, отвечающей



составу на моновариантной кривой, соединяющей тройные эвтектики с температурами плавления  $625\text{ }^{\circ}\text{C}$  (фазовый треугольник  $\text{NaCl-SrMoO}_4\text{-Na}_3\text{ClMoO}_4$ ) и температурой плавления эвтектики  $657\text{ }^{\circ}\text{C}$  (фазовый треугольник  $\text{NaCl - Na}_3\text{ClWO}_4\text{-SrWO}_4$ ). Температура третьего эндоэффекта при  $780,5^{\circ}\text{C}$  также в диапазоне от  $775,5^{\circ}\text{C}$  до  $787,2^{\circ}\text{C}$ . На кривой охлаждения два экзоэффекта, температуры которых также расположены в диапазонах для составов 1 и 2.

Для подтверждения участия жидкой фазы в реакциях обмена для состава 3 на установке ДТА с одновременной регистрацией электропроводности (рис. 3.2) отмечены эндоэффект, характерный  $\alpha/\beta$ - переходу  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , после завершения которого появляется жидкая фаза, вследствие реакции обмена и контактного плавления [203]. Далее начинает возрастать электропроводность и при  $545^{\circ}\text{C}$  температура резко возрастает, что свидетельствует об экзотермическом характере протекания реакции. На кривых охлаждения сплавов, отвечающих точкам конверсии С (состав 1, рис. 3.4.) и F (состав 2, рис. 3.6) , а также для состава 3 (рис. 3.8), фиксируется только по три термоэффекта, отвечающих кристаллизации фаз;  $\text{SrMoO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4$  (точка С, состав 1),  $\text{SrWO}_4$ ,  $\text{NaCl}$  и  $\text{Na}_3\text{ClWO}_4$  (точка F, состав 2) и  $\text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  (состав 3). Это свидетельствует об отсутствии четверных точек неинвариантных равновесий.

Теоретически на кривых охлаждения сплавов, отвечающих составам 1 и 2, должны быть два экзоэффекта, соответствующие кристаллизации  $\text{SrEO}_4$  ( $\text{E} - \text{Mo, W}$ ) и  $\text{NaCl}$ . Однако, вследствие явления дивергенции, т.е. несовпадения максимумов составов в ликвидусе с составами твёрдых фаз, максимумы в ликвидусе, отвечающие точкам конверсии С и F, смещаются в направлении  $\text{SrCl}_2$  по нестабильной диагонали  $\text{Na}_2\text{EO}_4 \rightarrow \text{SrCl}_2$ . Поэтому фиксируются третьи термоэффекты, соответствующие кристаллизации  $\text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4 + \text{NaCl} + \text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ . Соединения  $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4$  и  $\text{Na}_3\text{ClWO}_4$  как бы «оттесняют» максимумы в ликвидусе со стабильных секущих  $\text{NaCl-SrEO}_4$  и  $D_1$  ( $D_2$ ) -  $\text{SrEO}_4$  в симплексы  $\text{NaCl - SrCl}_2\text{-SrEO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{EO}_4 - \text{SrEO}_4 - D_1$  ( $D_2$ ), рис. 4.7.

Таким образом, в тройных взаимных системах протекают основные реакции – обмена и образования двойных соединений, которые подтверждены экспериментальными исследованиями.

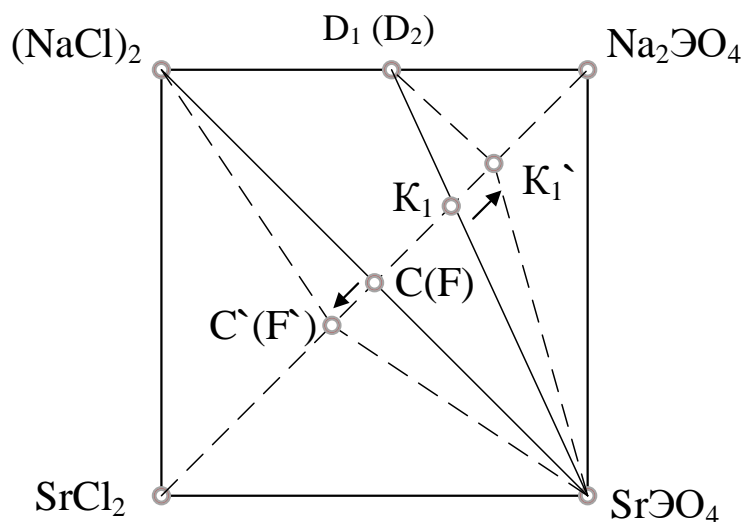
Данные химического взаимодействия, описываемые линиями конверсии, согласованы с данными описания методом ионного баланса и дополняют друг друга. Преимущество конверсионного метода состоит в том, что экзотермические реакции можно использовать для синтеза веществ и смесей из нестабильных продуктов. Достоинство метода ионного баланса состоит в том, что можно узнать какой конечный фазовый состав при смешении различных количеств исходных веществ или исходных веществ и образующихся двойных соединений.

Температуры плавления неинвариантных точек в системе  $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+}||\text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}$  несколько выше температур плавления неинвариантных точек в системе  $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+}||\text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}$ . Вследствие высоких температур плавления, доминирующие поля кристаллизации имеет  $\text{Sr}\text{ЭO}_4$  ( $\text{Э} - \text{Mo}, \text{W}$ ). В тройной взаимной системе  $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+}||\text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$  доминируют твёрдые растворы  $\text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ . В призме составов также преобладает объём кристаллизации твёрдых растворов  $\text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  (рис. 4.8).

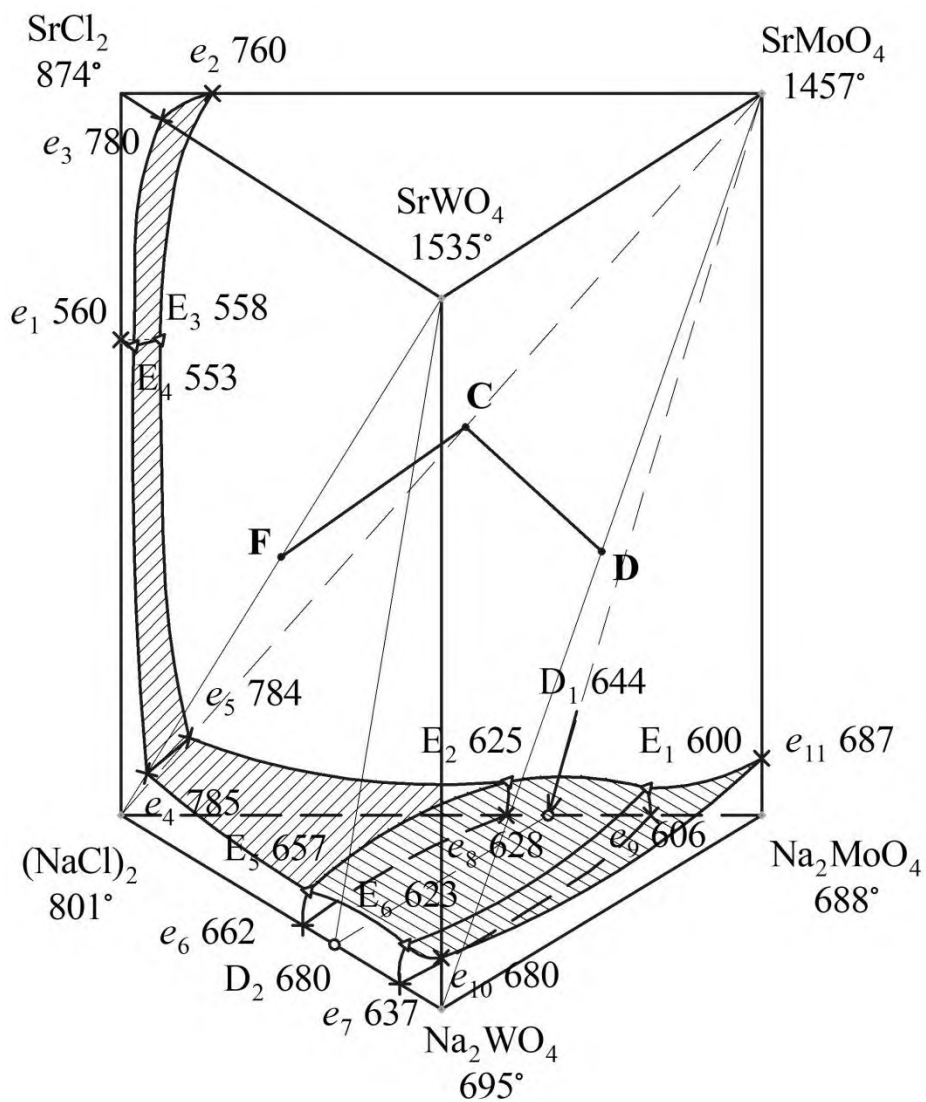
Фазовые реакции в изученной четырёхкомпонентной взаимной системе приведены в таблице 4.2.

#### 4.5. Сравнение ряда четырёхкомпонентных взаимных систем $\text{Na}^+, \text{M}^{2+}||\text{Hal}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ ( $\text{M}^{2+} - \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$ ; $\text{Hal}^- - \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ )

Показано, что с увеличением порядкового номера  $Z_M$  от Ca до Ba уменьшаются объёмы кристаллизации твёрдых растворов  $\text{MMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ . Древа фаз системы  $\text{Na}^+, \text{M}^{2+}||\text{Br}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$  и  $\text{Na}^+, \text{M}^{2+}||\text{I}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$  будут иметь вид, приведенный на рис. 4.9. При сравнении древ фаз систем  $\text{Na}^+, \text{M}^{2+}||\text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$  (рис. 2.34) и  $\text{Na}^+, \text{M}^{2+}||\text{Hal}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$  (рис. 4.9), можно видеть уменьшение числа симплексов на 2 вследствие отсутствия на двойных сторонах  $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{ЭO}_4$  соединений конгруэнтного плавления  $\text{Na}_3\text{ClЭO}_4$ .



**Рисунок 4.7** – Схема смещения максимумов в ликвидусе  $C(F) \rightarrow C'(F')$  и  $K_1 \rightarrow (K_1')$ .



**Рисунок 4.8** – Эскиз объёмов кристаллизации четырёхкомпонентной взаимной системы  $Na^+, Sr^{2+}||Cl^-, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}$  [212].

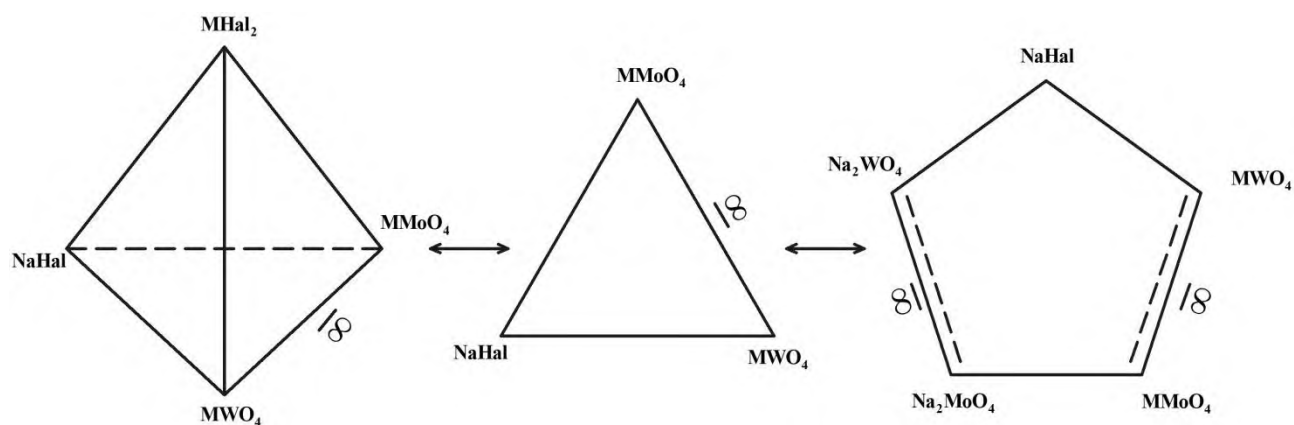


Рис. 4.9. Древо фаз четырёхкомпонентных взаимных систем  $Na^+$ ,  $M^{2+}|| Hal^-$ ,  $Mo^{2-}$ ,  $WO_4^{2-}$  (M- Ca, Sr, Ba; Hal- Br, J)

Таблица 4.2 – Фазовые равновесия для элементов призмы составов системы

$Na^+$ ,  $Sr^{2+}|| Cl^-$ ,  $MoO_4^{2-}$ ,  $WO_4^{2-}$ .

№	Элемент диаграммы	Фазовое равновесие	Равновесное состояние
1	$SrCl_2 - e_1 - E_3 - E_4 - e_3 - e_2$	$L \rightleftharpoons SrCl_2$	трёхвариантное
2	$SrMoO_4 - SrWO_4 - e_3 - E_4 - e_2 - E_5 - E_6 - e_{10} - e_{11} - E_1 - E_2 - e_5 - E_3 - e_2$	$L \rightleftharpoons SrMo_xW_{1-x}O_4$	
3	$e_1 - NaCl - e_6 - E_5 - E_2 - e_5 - E_3 - E_4$	$L \rightleftharpoons NaCl$	
4	$Na_2MoO_4 - e_{11} - E_1 - E_6 - e_7 - Na_2WO_4 - e_{10}$	$L \rightleftharpoons Na_{2-2y}Sr_yMo_xW_{1-x}O_4$	
5	$e_7 - E_6 - e_9 - E_1 - E_2 - e_8 - e_6 - E_3$	$L \rightleftharpoons Na_3ClMo_xW_{1-x}O_4$	
6	$e_2 - e_3 - E_4 - E_3 - e_2$	$L \rightleftharpoons SrMo_xW_{1-x}O_4 + SrCl_2$	дивариантное
7	$e_1 - E_3 - E_4 - e_1$	$L \rightleftharpoons NaCl + SrCl_2$	
8	$E_3 - E_4 - e_4 - E_5 - E_2 - e_5 - E_3$	$L \rightleftharpoons SrMo_xW_{1-x}O_4 + NaCl$	
9	$E_5 - E_6 - E_1 - E_2 - E_5$	$L \rightleftharpoons SrMo_xW_{1-x}O_4 + Na_3ClMo_xW_{1-x}O_4$	
10	$e_6 - E_5 - E_2 - e_8 - e_6$	$L \rightleftharpoons NaCl + Na_3ClMo_xW_{1-x}O_4$	
11	$e_7 - E_6 - E_1 - e_9 - e_7$	$L \rightleftharpoons Na_3ClMo_xW_{1-x}O_4 + Na_{2-2y}Sr_yMo_xW_{1-x}O_4$	
12	$e_{10} - e_{11} - E_1 - E_6 - e_{10}$	$L \rightleftharpoons SrMo_xW_{1-x}O_4 + Na_{2-2y}Sr_yMo_xW_{1-x}O_4$	
13	$E_3 - E_4$	$L \rightleftharpoons SrCl_2 + NaCl + SrMo_xW_{1-x}O_4$	дивариантное
14	$E_2 - E_5$	$L \rightleftharpoons NaCl + SrMo_xW_{1-x}O_4 + Na_3ClMo_xW_{1-x}O_4$	

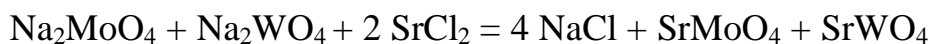
15	E <sub>1</sub> -E <sub>6</sub>	$L \rightleftharpoons \text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4 +$ $\text{Na}_{2-2y}\text{Sr}_y\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4 +$ $\text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$	
----	--------------------------------	--	--

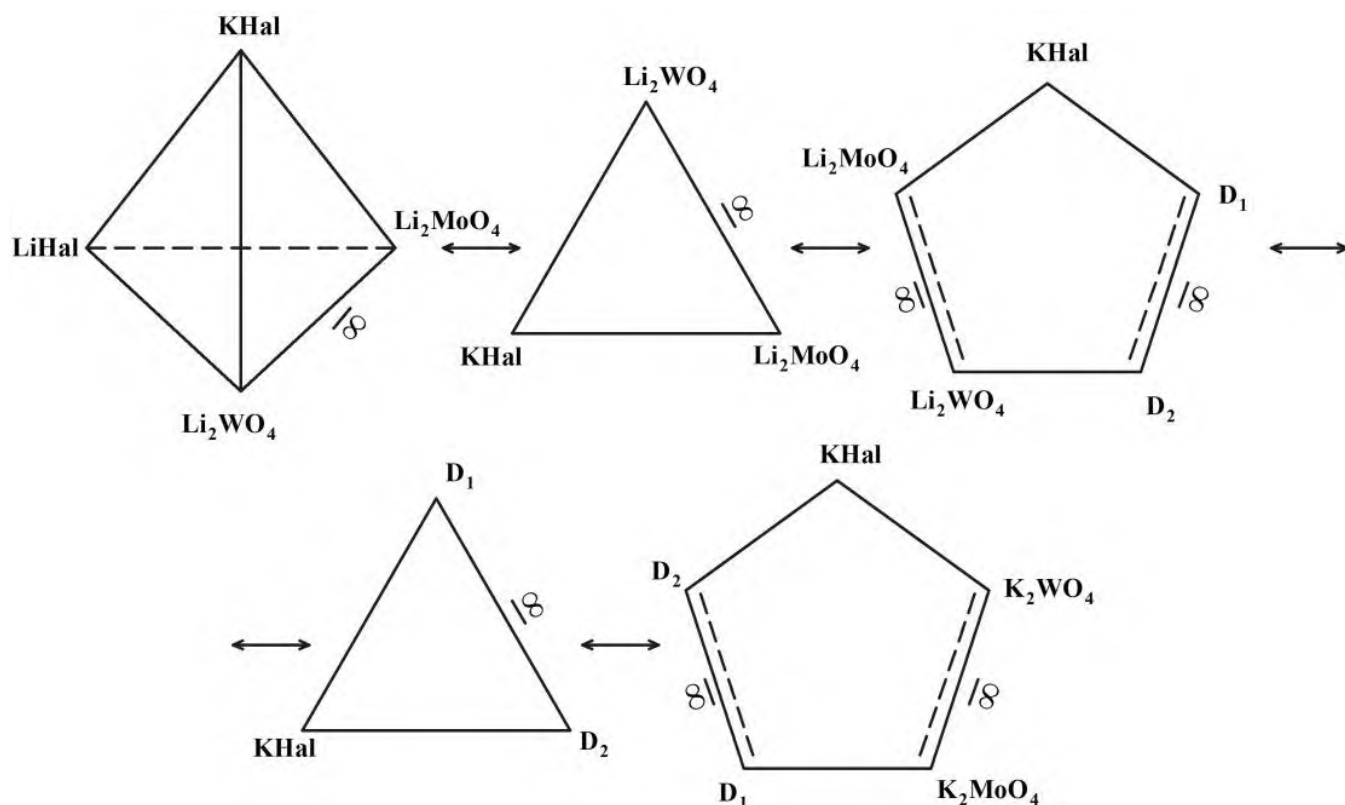
Древа фаз систем  $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{Hal}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$  ( $\text{Hal}^- - \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ ) на рис. 4.10 имеют линейное строение. Оно включает стабильный тетраэдр  $\text{LiHal}-\text{KHal}-\text{Li}_2\text{MoO}_4-\text{Li}_2\text{WO}_4$  и два стабильных пентатопа:  $\text{KHal}-\text{Li}_2\text{MoO}_4-\text{Li}_2\text{WO}_4-\text{D}_1-\text{D}_2$ ,  $\text{KHal}-\text{K}_2\text{MoO}_4-\text{K}_2\text{WO}_4-\text{D}_1-\text{D}_2$ , соединенные между собой двумя стабильными секущими треугольниками.:  $\text{KHal}-\text{Li}_2\text{MoO}_4-\text{Li}_2\text{WO}_4$  и  $\text{KHal}-\text{D}_1-\text{D}_2$ . ( $\text{D}_1 - \text{LiKMoO}_4$ ,  $\text{D}_2 - \text{LiKWO}_4$ ). В стабильном тетраэдре и стабильных пентатопах (рис. 4.10) должны кристаллизоваться по три фазы, т.е. отсутствуют неинвариантные равновесия.

Древо фаз систем  $\text{Li}^+, \text{M}^{2+} \parallel \text{Hal}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$  ( $\text{M}^{2+} - \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$ ;  $\text{Hal}^- - \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ ) имеют линейное строение (рис. 4.11) и включают три симплекса: стабильный тетраэдр  $\text{LiHal}-\text{MCl}_2-\text{MMoO}_4-\text{MWO}_4$ , стабильный секущий треугольник  $\text{LiHal}-\text{MMoO}_4-\text{MWO}_4$  и стабильный пентатоп  $\text{LiHal}-\text{MMoO}_4-\text{MWO}_4-\text{Li}_2\text{MoO}_4-\text{Li}_2\text{WO}_4$ .

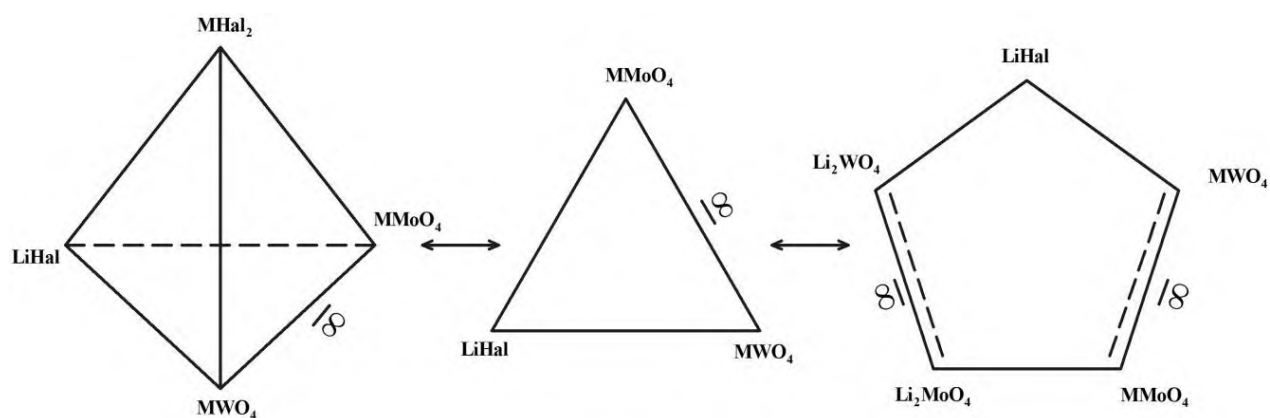
В стабильном тетраэдре и стабильном пентатопе (рис. 4.11) в качестве минимального реализуется только моноинвариантные равновесия, т.е. точки неинвариантных равновесий в четырехкомпонентной взаимной системе будут отсутствовать.

Экзотермический характер реакций обмена





**Рисунок. 4.10** – Древа фаз систем  $\text{Li}^+, \text{K}^+ || \text{Hal}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$   
( $\text{Hal}^- - \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ )



**Рисунок. 4.11** – Древа фаз систем  $\text{Li}^+, \text{M}^{2+} || \text{Hal}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$   
( $\text{M}^{2+} - \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}; \text{Hal}^- - \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ )

Подтвержден не только расчетом  $\Delta_r H_{298}^0$  и  $\Delta_r G_{298}^0$  (табл. ), но и данными по ионным радиусам взаимодействующих веществ. Возможность необратимого протекания реакций обусловлена тем, что  $r_{\text{Na}^+} < r_{\text{Sr}^{2+}}$  и  $r_{\text{Cl}^-} < r_{\text{WO}_4^{2-}}$  [56]. По данным [219]  $r_{\text{Na}^+} = 0,098$  нм;  $r_{\text{Sr}^{2+}} = 0,294$  нм;  $r_{\text{Cl}^-} = 0,181$  нм;  $r_{\text{MoO}_4^{2-}} = 0,254$  нм;  $r_{\text{WO}_4^{2-}} = 0,257$  нм.

Также направление реакции подтверждается теорией жестких и мягких кислот и оснований Пирсона, в соответствии с которой жесткая кислота = катионы  $\text{Na}^+$  и жесткое основание – анион  $\text{Cl}^-$  образуют устойчивую пару  $\text{NaCl}$ . Мягкая кислота – катион  $\text{M}^{2+}$  с мягким основанием  $\text{ЭO}_4^{2-}$  образуют другую устойчивую пару  $\text{SrЭO}_4$ .

## Заключение

Автором проведено геометрическое и компьютерное моделирование некоторых трех- и четырехкомпонентных взаимных и невзаимных солевых и водно-солевых конденсированных систем. При выполнении работы получены следующие основные результаты:

1. Проведено моделирование фазовых диаграмм в неизученных рядах систем с участием галогенидов, молибдатов и вольфраматов щелочных и щелочно-земельных металлов:

- в системах  $\text{Li}, \text{M}^{2+} \parallel \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$  (M-Ca, Sr) кристаллизующиеся в двух полях фазы  $\text{Li}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  и  $\text{MMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ ;
- в системах  $\text{Li}^+ \parallel \text{F}^-, \text{Cl}^-(\text{J}^-), \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$  прогнозируется три объема кристаллизации фаз  $\text{LiF}, \text{LiCl}, (\text{LiJ})$  и  $\text{Li}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ ;
- в системах  $\text{Na}^+(\text{K}^+) \parallel \text{F}^-, \text{Br}^-(\text{J}^-), \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$  объемы кристаллизации принадлежат фаз  $\text{Na}^+(\text{K}^+)\text{F}^-, \text{Na}^+(\text{K}^+)\text{Br}^-(\text{J}^-), \text{Na}_3\text{FMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  ( $\text{K}_3\text{FMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ ) и  $\text{Na}_2^+(\text{K}_2^+)\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ ;
- в системах  $\text{Li}^+, \text{K}^+ \parallel \text{Cl}^-(\text{J}^-), \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$  призмы составов представлены фазами  $\text{LiCl}(\text{LiJ}), \text{KCl}(\text{KJ}), \text{Li}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4, \text{LiKM}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4, \text{K}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ ;
- в системах  $\text{Li}^+, \text{M}^{2+} \parallel \text{Hal}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$  объемы кристаллизующихся относятся к фазам  $\text{LiCl}(\text{LiJ}), \text{MCl}_2(\text{MJ}_2), \text{Li}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  и  $\text{MMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ ; практически аналогичные объемы кристаллизации в системах  $\text{Na}^+, \text{M}^{2+} \parallel \text{Hal}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$  ( $\text{M}^{2-}$  -  $\text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$   $\text{Hal}^- \text{Br}^-\text{J}^-$ );
- в системах  $\text{K}^+, \text{Ca}^{2+} \parallel \text{Br}^-(\text{J}^-), \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$  призмы составов включают объемы кристаллизующихся фаз  $\text{KBr}(\text{KJ}), \text{CaBr}_2(\text{CaJ}_2), \text{KCaCl}_2, \text{K}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4, \text{Ca-Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ .

Полученные данные по прогнозу фазовых диаграмм могут быть использованы для планирования экспериментальных исследований.

2. В графической системе КОМПАС-3D осуществлено компьютерное моделирование ликвидусов систем: без двойных соединений ( $\text{Li}^+\text{Cl}^- \text{Li}_2\text{MoO}_4$ -



$\text{Li}_2\text{WO}_4$  (поля кристаллизирующихся фаз  $\text{LiCl}$  и  $\text{Li}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ ), с двойными соединениями  $\text{NaCl-Na}_2\text{MoO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$ ), с двойными соединениями (поля кристаллизирующихся фаз  $\text{Na}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ );  $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$  (два поля кристаллизирующихся фаз –  $\text{Na}_{2z2y}\text{Sr}_y\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$  и  $\text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ ).

3. Компьютерные модели позволили построить политермические и изотермические разрезы систем, диаграммы материального баланса фаз в зависимости от температуры. Сравнение расчётных и экспериментальных данных показало удовлетворительную сходимость данных расчета и эксперимента. Модальное значение относительной ошибки ( $\delta$ , %) между экспериментальными и теоретическими значениями находится в диапазоне 0...5%, для большинства (85%) сплавов.

4. Проведено разбиение на симплексы четырехкомпонентной взаимной системы  $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ , построено древо фаз, имеющие линейное строение и включающее стабильный тетраэдр, пентатоп, гексатоп, разделенные между собой стабильными треугольным и квадратным сечениями. Методами ионного баланса и конверсионным описано химическое взаимодействие.

Прогнозирование древ фаз систем  $\text{Na}^+, \text{M}^{2+} \parallel \text{Hal}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$  ( $\text{M}^{2+} - \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}; \text{Hal} - \text{Br}^-, \text{J}^-$ ) показало, что они состоят из тетраэдра  $\text{NaHal-Me}(\text{Hal})_2\text{-MMoO}_4\text{-MWO}_4$  и пентатопа  $\text{NaHal-Na}_2\text{MoO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4\text{-MWO}_4$ , соединяющихся стабильным секущим треугольником  $\text{NaHal-MMoO}_4\text{-MWO}_4$ .

5. Исследовано взаимодействие в порошкообразных смесях эквивалентных количеств веществ для точек конверсий С, F и для центральной точки линии конверсии С-F, которое подтверждено данными ДТА и РФА. Из кривых нагревания и охлаждения сплавов определены температуры начала экзотермических реакций обмена в системах  $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}$ ;  $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}$ ;  $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ , сведения о температурах плавления самых низкоплавких тройных эвтектик, о температурах перевальных точек на стабильных диагоналях  $\text{NaCl-SrЭO}_4$ , а также температурах ликвидуса.

6. Экспериментально исследована система  $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ . Выявлены низкоплавкие смеси, которые могут быть использованы для электрохимического получения вольфрама. Расплавы на основе систем  $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$  и  $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$  могут быть использованы для получения сплавов Mo-W или для выращивания монокристаллов  $\text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ . Низкоплавкие составы эвтектик  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_4\text{NO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCl} - \text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  могут быть использованы в качестве жидких антигололёдных реагентов, эвтектика системы  $\text{NaCl} - \text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  может быть использована в качестве низкотемпературного теплоносителя. Полученные экспериментальные данные могут быть использованы для пополнения баз данных по фазовым равновесиям.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Урусов В.С. Теория изоморфной смесимости / В.С. Урусов. - М.: Наука, 1971. - 400 с.
2. Гетьман Е.И. Изоморфное замещение в вольфраматных и молибдатных системах / Е.И. Гетьман. - Новосибирск: Наука, 1985. - 214 с.
3. Александров. В.Б. О кристаллической структуре повеллита  $\text{CaMoO}_4$  / В.Б. Александров, А.В. Горбатый, В.В. Илюхин // Кристаллография, 1968. - Т. 13. - Вып. 3. - С. 512-513.
4. Gurmer E. Crystal Structure Renement of  $\text{SrMoO}_4$ ,  $\text{SrWO}_4$ ,  $\text{CaMoO}_4$  and  $\text{BaWO}_4$  by Neutron Diffraction / E. Gurmer, E. Daniels, J. S. King // J. Chem. Phys., 1971. - Vol. 55. - №3. - P. 1093-1097.
5. Егоров-Тисленко Ю.К. Кристаллическая структура  $\text{SrMoO}_4$  / Ю.К. Егоров-Тисленко, М.А. Симонов, Н.В. Белов // Кристаллография, 1967. - Т. 12. - Вып. 3. - С. 511-513.
6. Быличкина Т.И. Кристаллические структуры Ва-молибдата и Ва-вольфрамата / Т.И. Быличкина, Л.И. Солева, Е.А. Побединская и др. // Кристаллография, 1970. - Т. 15. - Вып. 1. - С. 165-167.
7. Sleight A.W. Accurate Cell Dimensions for  $\text{ABO}_4$  Molybdates and tung-states / A.W. Sleight // Acta crystallogr, 1972. - V. - B28. - № 10. - P.2899-2902.

8. Deschpande V.T., Suryanarayama S.V. X-ray determination of the thermal expansion of calcium molybdate / V.T. Deschpande, S.V. Suryanarayama // J. Phys. Chem. Solids, 1969. - V 30, - № 10. - P. 2484-2486.
9. Chen Tu. Crystal grow of BaMoO<sub>4</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3MoO<sub>3</sub> and Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2MoO<sub>3</sub> from molten salt solution by Rullingseed method / Tu Chen // J. Cryst. Growth, 1973. - V. 20. - № 1. - P. 29-37.
10. Басиев Т.Т. Новые кристаллы для лазеров на вынужденном комбинационном рассеянии / Т.Т. Басиев // Физика твердого тела, 2006. - Т. 74. - № 6. - С. 1354-1358.
11. Андрюнас К. ВКР-самопреобразование лазерного излучения Nd<sup>3+</sup> в кристаллах двойных вольфраматов / К. Андрюнас, Ю. Вишекес, В. Кабелка, И.В. Мочалов, А.А. Павлюк, Г.Т. Петровский, В. Сыру // Письма в ЖЭТФ, 1985. - Т. 42. - № 3. - С. 333-336.
12. Лебедев А.В. Синтез, структурные и спектроскопические исследования вольфраматов и молибдатов стронция и бария как активных ВКР-сред / А.В. Лебедев: автореф. дис... канд. физ.-мат. наук. - Краснодар: КуТГУ, 2013. - 26 с.
13. Pubin I.I. Preparation and fabrication of molibdate signale crystals for optical maser studies / I.I. Pubin, R.A. Thomas // J. Amer. Ceram. Soc., 1969. - Vol. 49. - № 2. - P. 100-102.
14. Хирано Ш. Развитие электромагнитных материалов, полученных методом гидротермального синтеза / Ш. Хирано // Керамика Яп., 1973. - Т. 8. - №. 9. - С. 664-673.
15. Каминский А.А. Лазерные кристаллы / А.А. Каминский // М.: Наука, 1975. - С. 256.
16. Pat. 3257327 USA, МКИ<sup>3</sup> C09K 3/00 Process for groning neodymium doped single cristal divallut metal ion tungstate / R. Nassan (USA), Bell Tulephone Labs. Jms. J.

17. Химическая энциклопедия. Т. 2 / Под ред. И.Л. Кнунянца. - М.: Советская энциклопедия, 1990. - 671 с.
18. Chang L.Y. Solid solutions of scheelite with other  $RWO_4$ -type tungstates / L.Y. Chang // J. the American mineralogist, 1967. - Vol. 52. - P. 427-435.
19. Zalga A. / A. Zalga, Z. Moravec, J. Pinkas, A. Kareiva // J. Therm. Anal. Calorim, 2011. - Vol. 150. - P. 3-11.
20. Nagiev V.M. Vibrational Spectra of Crystals with Scheelite Structure and the Solid Solutions on their Basis / V.M. Nagiev, Sh.M. Efendiev, V.M. Burlakov // Phys. Stat. Sol. (b)., 1984. - Vol. 125. - P. 467-475.
21. Isaev V.A. [et al.]. The Czochralski grow and structural investigations of  $Ba(MoO_4)_x(WO_4)_{1-x}$  solid solution single crystals / V.A. Isaev, B.V. Ignatiev., A.V. Lebedev, S.A. Avenesov, P.G. Plautskiy // J. of Crystal Growth., 2013. - Vol. 363. - P. 226-233.
22. Кононов О.В. Особенности фотолюминесценции молибданосодержащих шеелитов / О.В. Кононов // Докл. АН СССР. Сер. минерал., 1967. - Т. 175. - С. 178-181.
23. Кривобок В.И. Получение молибдатов щелочноземельных металлов / В.И. Кривобок, М.В. Мохосоев // Укр. хим. журнал, 1981. - Т. 35. - Вып. 10. - С. 1035-1038.
24. Patel A.R. Gel growntu of single crystals of barium and strontium tungstates / A.R. Patel, S.K. Arora // J. Crust. Growth, 1973. - Vol. 19. - №. 25. - P. 199-201.
25. Химия и технология редких и рассеянных элементов / Под ред. К.А. Большакова // М.: Высшая школа, 1969. - С.540.
26. Химия редких рассеянных элементов. Изд. 2-е, доп. и перераб. / Под ред. К.А. Большакова // М.: Высшая школа, 1978. - С.320.
27. Кривобок В.И. Химия соединений Мо (VI) и W (VI) / В.И. Кривобок, Г.М. Розанцев, Г.Я. Самсонова, М.В. Мохосоев // Новосибирск: Наука, 1979. - С. 119-158.

28. А.с. 340279 СССР, МКИЗ С09К П/38. Способ получения люминофора вольфрамата кальция / А.М. Гуревич, Н.М. Кораблев, В.А. Членов, Н.В. Михайлов, А.А. Миханев. № 1438665 / 23-26; Заявл. 01.06.70. Опубл. 11.01.77. БИ № 39.
29. Мохосоев М.В. О выборе оптимальных условий охлаждения средних вольфрамов щелочноземельных элементов / М.В. Мохосоев, Л.Р. Токарева // Журн. неорганической химии. – 1976. – Т. 16. – Вып. 8. – С. 2159-2162.
30. Рябуха А.А. К вопросу об образовании в водных растворах среднего вольфрамата стронция и некоторые его свойства / А.А. Рябуха, М.В. Мохосоев, Г.Н. Бутузов, В.И. Кривобок, В.Г. Пицюга // Донецк. гос. ун-т. – Донецк, 1977. – 85 С. - Деп. В ВИНТИ 31.10.1977. - № 146-77 Деп.
31. Ангапова Т.Н. Получение основных вольфрамов стронция / Т.Н. Ангапова, Т.Т. Готьманова, В.И. Кривобок, М.В. Мохосоев, Л.А. Зайцева // Химия и технология молибдена и вольфрама: Сб. науч. работ. – Нальчик, 1971. – Вып. 1. – С. 107.
32. Демьянец Л.Н. Кристаллизация молибдатов и вольфрамов двухвалентных металлов / Л.Н. Демьянец // Гидротермальный синтез кристаллов: Сб. – М.: Наука, 1968. – С. 93-113.
33. Туковский В.М. К вопросу о температурах начала взаимодействия в твердофазных системах  $\text{CaCO}_3 - \text{MoO}_3$  и  $\text{CaO} - \text{MoO}_3$  / В.М. Туковский, А.Н. Петров, А.А. Грецова // Тр. Ин-та химии УНЦ АН СССР, 1971. – Вып. 23. – С. 48-55.
34. Elor G. Mechanism of  $\text{CaMoO}_4$  formation in the solid state from  $\text{CaO}$  and  $\text{MoO}_3$  / G. Elor, V. Barbenni, V. Massarotti, R. Riecardi, E. Tracenko // Naturforsch, 1979. – V. 34. – P. 394-395.
35. Batrakov N.A. Studie molybdenum a wolframenu dvojmocnych kationu, pripravenych keramickou / N.A. Batrakov // Technologiiskalar a ceramic, 1962. Т. 12. - № 4. – P. 147-149.

36. Жуковский В.М. Некоторые аспекты проблемы реакционной диффузии при твердофазном синтезе сложных окислов / В.М. Жуковский // Журн. физ. химии. – М., 1973. – Деп. в ВИНТИ 25.09.73, - № 5814-73.
37. Жуковский В.М. Физико-химическое обоснование процессов твердофазного синтеза молибдатов двухвалентных металлов / В.М., Жуковский, Е.В. Ткаченко, А.Н. Петров // XI Межд. съезд по общей и прикл. химии: Реф. докл. и сообщ. – М.: Наука, 1975. – Т. 225. – № 4. – С. 850-853.
38. Жуковский В.М. Взаимосвязь природы дефектообразования и механизмов реакционной диффузии при твердофазном синтезе сложных оксидов / В.М. Жуковский, Е.В. Ткаченко, А.Я. Нейман, А.Н. Петров // Докл. АН СССР. – 1975. – Т. 225. – № 4. – С. 850-853.
39. Жуковский В.М. О реакции образования молибдата кальция при твердофазном взаимодействии трехоксида молибдена и  $\text{CaCO}_3$  в смесях стехиометрического состава / В.М. Жуковский, Е.В. Ткаченко, А.Н. Петров, Р.Е. Шикюлина // Ученые записки Уральск. гос. ун-та. Сер. Химическая. – 1969. – № 92. – Вып. 2. – С. 78-89.
40. Зеликман А.Н. Реакции в твердой фазе с участием трехоксида молибдена / А.Н. Зеликман // Журн. неорган. химии. – 1956. – Т. 1. – Вып. 12. – С. 2778-2791.
41. Зеликман А.Н. Исследование условий образования молибдатов при взаимодействии в твердом состоянии окислов кальция, меди и железа с трехокисью молибдена / А.Н. Зеликман, Л.В. Беляевская // Журн. прикл. химии. – 1952. – Т. 270. – Вып. 2. – С. 1151-1162.
42. Meullemeestre J. Les molybdates  $\text{MMO}_4$  (M – Ca, Sr, Ba ou Cd) / J. Meullemeestre // Bull. Soc. chim. France, 1978. - D.1. - № 3-4. – P. 95-100.
43. Elor G. Mechanism of  $\text{CaMoO}_4$  formation in the solid state from  $\text{CaO}$  and  $\text{MoO}_3$  / G. Elor, V. Berbenni // Z. Naturforsch, 1979. A 34. № 3. – P. 394-395.

44. Классификация химических реакций: учеб. пособие / И.К. Гаркушин, О.В. Лаврентьева, О.Ю. Калмыкова и др. - Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2010. – 216 с.
45. Ключников Н.Г. Руководство по неорганическому синтезу / Н.Г. Ключников. - М.: Химия, 1965. – С. 297-298.
46. Ткаченко Е.В. Об условиях образования молибдата стронция при твердофазном взаимодействии  $\text{MeO}_3$  с окисью карбоната стронция / Е.В. Ткаченко, Ю.П. Косовская, В.М. Жуковский // Журн. прикл. химии, 1970. – Т. 43. – Вып. 2. – С. 2374-2379.
47. Жуковский В.М. О кинетике и механизме образования молибдата стронция в реакциях твердофазного синтеза / В.М. Жуковский, Е.В. Ткаченко, А.Н. Петров // Журн. прикл. химии, 1971. – Т. 44. – Вып. 2. – С. 291-296.
48. Жуковский В.М. О кинетике и механизме образования  $\text{BaMoO}_4$  в порошкообразных смесях  $\text{BaCO}_3 - \text{MoO}_3$  / В.М. Жуковский, Е.В. Ткаченко, Т.И. Селиванова // Синтез и свойства соединений III–VI групп (V, Nb, Ta, Ti, Ga, Mo): Тр. УНЦ АН СССР, 1973. – Вып. 25. – С. 93-95.
49. Жуковский В.М. Исследование кинетики, механизма и последовательности превращений при твердофазном синтезе молибдатов бария в изотермических и неизотермических условиях / В.М. Жуковский, С.Ф. Векслер, Г.М. Борзихина // Синтез и свойства редких элементов IV–VI групп: Тр. АН СССР, 1975. – Вып. 32. – С. 49-57.
50. Cho S.A. Growth of  $\text{BaMoO}_4$  a  $\text{BaCO}_3$  crystal in solicagel media / S.A. Cho, S.H. Gonuz, R. Camisotti, J.Z. Ober // J. Mater. Sci, 1977. V. 12. № 4. – P. 816-822.
51. Kurien K.V. Growth Kinetics and habit modification of barium molybdate single crystals in silicagel / K.V. Kurien, M.A. Ittyachen // J. Cryst. Growth, 1979, V. 47. - № 5-6. – P. 743-745.
52. Ткаченко Е.В. Природа разупорядочения и параметры реакционной диффузии твердофазного синтеза  $\text{CaWO}_4$  / Е.В. Ткаченко, А.Я. Нейман, Л.А.

- Кузьмин // Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1975. – № 10. – С. 1847-1851.
53. Flor G. On the mechanism of  $\text{CaWO}_4$  formation in the solid state from  $\text{CaO}$  and  $\text{WO}_3$  / G. Flor, V. Massarotti, R. Riccardi // Z. Naturforsch, 1977. - 32 A. - № 2. - P. 160-162.
54. Packter A. The crystallization of calcium molybdate and tungstate from lithium chloride melts by continuous cooling. The kinetics of crystal growth in alumina crucibles / A. Packter, B. Roy // Krist. and Tbech., 1974. – В. 9. – № 2. – P. 100-102.
55. Шурдумов Г.К. Синтез молибдатов и вольфраматов кальция, стронция, бария в расплавах нитратов натрия и кальция / Г.К. Шурдумов, Л.Х. Барагунова // Журн. неорган. химии, 1982. – № 9. – С. 2431-2433.
56. Третьяков Ю.Д. Введение в химию твердофазных материалов: Учеб. пособие / Ю.Д. Третьяков, В.И. Путляев // М.: Изд-во МГУ: Наука, 2006. – 400 с.
57. Хауффе К. Реакции в твердых телах и на их поверхности /К. Хауффе // М.: ИЛ, 1963. – 276 с.
58. Браун М. Реакции твердых тел / М. Браун, Д. Доллимор, А. Галвей: пер. с англ. - М.: Мир, 1983. – 360 с.
59. Будников П.П. Реакции в смеси твердых веществ / П.П. Будников, А.Н. Гинстлинг: Изд-е 3-е, перераб. и доп. // М.: Лит. по строительству, 1971. – 488 с.
60. Будников П.П. Реакции в твердых фазах. / П.П. Будников, А.С. Бережной // М.: Промстройиздат, 1949. – 88 с.
61. Гинстлинг А.М. Исследование кинетики реакций в смесях твердых веществ / А.М. Гинстлинг, Г.П. Фрадкина // Журн. прикл. химии, 1952. – Т. 25. – Вып. 2. – С. 1134-1142.
62. Бурмистрова Н.П. Комплексный термический анализ / Н.П. Бурмистрова, К.П. Прибылов, В.П. Савельев. - Казань: КГУ, 1981. – 110 с.



63. Гаркушин И.К. Получение соединений на основе взаимных систем / И.К. Гаркушин, Н.Г. Краснова, М.А. Дибиров // Куйбышев: Деп. в ОНИ-ИТЭХИМ 02.11.88. - № 1052-хп88. – 42 с.
64. Гаркушин И.К. Синтез соединений на основе взаимных систем / И.К. Гаркушин, А.С. Трунин, М.А. Дибиров, Д.К. Тюмиков // Изв. вузов. Цветная металлургия, 1989. – Вып. 1. – С. 32-36.
65. Гаркушин И.К. Получение молибдата и вольфрамата бария на основе тройных взаимных систем Na, Ba || Cl,  $\text{ЭО}_4$  (Э – Mo, W) / И.К. Гаркушин, А.И. Сечной, М.А. Дибиров, А.С. Трунин // Изв. вузов. Цветная металлургия, 1984. – Вып. 4. – С. 83-86.
66. А.с. 971801 СССР. Способ получения молибдата бария / А.С. Трунин, И.К. Гаркушин, А.Н. Антипов, М.А. Дибиров. № 3272249/23-26. Заявл. 02.02.1981. Оpubл. 1982. БИ № 41.
67. А.с. 945079 СССР. Способ получения вольфрамата кальция / И.К. Гаркушин, А.С. Трунин, М.А. Дибиров, А.Н. Антипов. № 3240879/23-26. Заявл. 29.01.1981. Оpubл. 1982. БИ № 27.
68. Котэра И. Приготовление кальций-вольфраматных люминисцентных составов / И. Котэра, Т. Сэкинэ, М. Ионэмура // Гоит хим. индастр. Рес.-жюст, 1964. - Т. 59. - № 3. – С. 102-107.
69. Борина А.Ф. Совместная кристаллизация молибдата и вольфрамата кальция из раствора их в водном растворе хлорида лития / А.Ф. Борина, М.И. Равич // Журн. неогр. химии, 1964. - Т. 9. - Вып. 4. - С. 975-981.
70. Равич М.И. Совместная кристаллизация молибдата и вольфрамата кальция из раствора их в водном растворе  $\text{KCl} + \text{NaCl}$  / М.И. Равич, А.Ф. Борина // Журн. неогр. химии, 1965. - Т. 10. - Вып. 3. - С. 724-727.
71. Патент РФ 2109687 (РФ). Способ получения изоморфных смесей из молибдатов и вольфраматов щелочноземельных элементов / А.М. Гасаналиев, Б.Ю. Гаматаева, А.С. Трунин. Заяв. № 96112502125 от 19.05.1996. Оpubл. 27.04.1998.

72. Мохосоев М.В. Уточнение диаграмм состояния систем  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$  / М.В. Мохосоев, П.Т. Зволейко, Е.И. Гетьман // Укр. хим. журнал, 1977. - Вып. 10. - С. 1050-1053.
73. Семин Е.Г. Физико-химические исследования системы  $\text{Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$ : в кн.: Химия и технология молибдена и вольфрама. Ч.1 / Е.Г. Семин, М.М. Асланукова, Н.Ф. Федоров // Тезисы докладов IV Всесоюз. совещ. Ташкент, 1980. - С. 108-109.
74. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. III. Двойные системы с общим катионом. Справочник / Под ред. В.И. Посыпайко, Е.А. Алексеевой, М.А. Васиной. - М.: Металлургия, 1979. - 204 с.
75. Мохосоев М.В. Диаграммы состояния молибдатных и вольфраматных систем: Справочник / под ред. М.В. Мохосоев, Ф.П. Алексеев, В.И. Луцык // Новосибирск: Наука, 1978, - С. 319.
76. Матейко З.А. Системы  $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$  и  $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4$  / З.А. Матейко, Г.А. Бухалова // Журн. неорг. химии, 1957. - Т. 2. - Вып. 1. - С. 201.
77. Kossler H. Characterisation d'une variete hexagonale des metallates  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  et  $\text{K}_2\text{WO}_4$  / H. Kossler, A. Hatterer, C. Ringnbach // C.r. Acad. Sri., 1970. - Vol. 207. - №. 9. - P. 815-817.
78. Кононов О.В. Структуры распада твердых растворов в молподошеелите / О.В. Кононов // Докл. АН СССР. Сер. минерал., 1972. - Т. 202. - Вып. 5. - С. 1172-1173.
79. Жуковский В.М. О взаимной растворимости вольфрамата и молибдата кальция / В.М. Жуковский, Р.Ю. Дубровский, А.Н. Петров и др. // Тр. Ин-та химии Уральск. Науч. Центра АН СССР, 1978. - Вып. 25. - С. 105-107.
80. Ткаченко Е.В. Система  $\text{CaMoO}_4\text{-CaWO}_4$  / Е.В. Ткаченко, Ю.Г. Петросян, В.М. Жуковский и др. // Деп. ВИНТИ, 1975. - № 1364-75.
81. Киселева И.А. Исследование твердых растворов шеелит-повелит методом высокотемпературной микрокалориметрии / И.А. Киселева, Л.П. Огорова, Н.Д. Топор // Геохимия, 1980. - № 5. - С. 764-768.

82. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. II. Двойные системы с общим анионом. Справочник / Под ред. В.И. Посыпайко, Е.А. Алексеевой, М.А. Васиной // М.: Металлургия, 1977. – 304 с.
83. Петросян Ю.Г. Фазовые диаграммы  $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-MMO}_4$  (M – Ca, Sr, Ba) / Ю.Г. Петросян, Е.В. Ткаченко, В.М. Жуковский // Изв. АН СССР. Неорган. материалы, 1975. - Т. 11. - № 9. - С. 1618-1621.
84. Космынин А.С. Проекционно-термографический метод исследования гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентных системах: Дисс... канд. хим. наук. / А.С. Космынин. - Куйбышев, 1977. - 207 с.
85. Штер Г.Е. Исследование химического взаимодействия в пятикомпонентной взаимной системе из девяти солей  $\text{Na, K, Ba} \parallel \text{F, MoO}_4, \text{WO}_4$ : Дисс... канд. хим. наук / Г.Е. Штер. - Куйбышев, 1976. - 192 с
86. Трунин А.С. Исследование тройных взаимных систем  $\text{Li, Ba} \parallel \text{Cl, MoO}_4$  и  $\text{Li, Ba} \parallel \text{Cl, WO}_4$  / А.С. Трунин, И.К. Гаркушин, А.М. Гасаналиев, М.А. Дибиров // Изв. Сев.-Кавказск. науч. Центра высшей школы, 1980. - Вып. 3. - С. 53-55.
87. Посыпайко В.И. Термический анализ системы  $\text{Na, Ca} \parallel \text{F, MoO}_4$  / В.И. Посыпайко, А.С. Трунин, Т.Т. Мифтахов // Укр. хим. журн., 1976. - Т. 42. - № 7. - С. 687-691.
88. Трунин А.С. Термический анализ системы  $\text{K, Ca} \parallel \text{MoO}_4, \text{WO}_4$  / А.С. Трунин, И.К. Гаркушин, С.А. Дацюк // Журн. неорг. химии, 1976. - № 2. - С. 2770-2773.
89. Кисляков И.П. Система  $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-CaWO}_4$  / И.П. Кисляков, И.Н. Смирнова // Журн. неорг. химии, 1958. - Т. 3. - С. 1883-1884.
90. Трунин А.С. Система  $\text{Na, Ca} \parallel \text{Cl, WO}_4$  / А.С. Трунин, И.К. Гаркушин, Л.М. Васильченко // Журн. неорг. химии, 1977. - Т. 22. - № 2. - С. 495-498.
91. Гаркушин И.К. Фазовые равновесия в системах с участием метаванадатов некоторых щелочных металлов / И.К. Гаркушин, Т.В. Губанова, А.С. Петров, Б.В. Анипченко. - М.: Машиностроение-1, 2005. 118 с.

92. Воскресенская Н.К. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей: Т.1. Двойные системы / Н.К. Воскресенская, Н.Н. Евсеева, С.И. Беруль, И.П. Верещитина. - М.-Л.: АН СССР, 1961. - 848 с.
93. Радзиховская М.А. Трехкомпонентные системы  $\text{LiF-Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{LiBr-Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$  / М.А. Радзиховская, И.К. Гаркушин, Е.Г. Данилушкина // Журн. неорганической химии, 2012. - Т. 57. - № 12. - С. 1715-1719.
94. Гаркушин И.К. Фазовые равновесия и химическое взаимодействие в многокомпонентных системах из фторидов, бромидов, молибдатов и вольфраматов лития и калия / И.К. Гаркушин, М.А. Радзиховская, Е.Г. Данилушкина. - Екатеринбург: РИО УРО РАН, 2013. - 162 с.
95. Матейко З.А. Тройные системы  $\text{Na||Cl,MoO}_4,\text{WO}_4$  и  $\text{K||Cl,MoO}_4,\text{WO}_4$  / З.А. Матейко, Г.А. Бухалова // Журн. неорганической химии, 1958. - Т. 3. - № 8. - С. 1183-1187.
96. Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные системы. / Под ред. В.И. Посыпайко, Е.А. Алексеевой // М: Химия, 1977. - С.294.
97. Трунин А.С. Ограничивающие элементы систем  $\text{Na,K,Ca||Cl,MoO}_4$  и  $\text{Na,K,Ca||Cl,WO}_4$  / А.С. Трунин, И.К. Гаркушин, Л.М. Васильченко // Деп. ВИНТИ № 1661-77. - Деп. 26.04.77. - 8 с.
98. Гаркушин И.К. Исследование пятикомпонентной взаимной системы из хлоридов, молибдатов и вольфраматов натрия, калия и кальция: дисс... канд. хим. наук / И.К. Гаркушин. - Куйбышев, 1979. - 237 с.
99. Посыпайко В.И. Система  $\text{Na,K,Ba||F,MoO}_4,\text{WO}_4$  / В.И. Посыпайко, А.С. Трунин, Г.Е. Штер, А.С. Космынин // Сб. мат. Всесоюз. семинаров 1971-1973 г.г. по развитию теории рациональных методов исследования многокомпонентных систем, как на основе природ. Итехнолог. Объектов с применением физ.-хим. анализа, многомерной геометрии и ЭВМ. М.: ВЗПИ, 1975. - С. 61-62.
100. Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные взаимные системы. / под ред. В.И. Посыпайко и Е.А. Алексеевой. - М.: Химия, 1977. - 390 с.

101. Гаркушин И.К. Исследование трехкомпонентной взаимной системы  $\text{Li}_2\text{WO}_4\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-K}_2\text{WO}_4\text{-K}_2\text{MoO}_4$  / И.К. Гаркушин, М.А. Радзиховская, Е.Г. Данилушкина // Молодежн. конф. «Международный год химии»: сборник мат.; М-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т, 2012. - С.109.
102. Матейко З.А. О природе расплавов молибдатов и вольфраматов натрия и калия / З.А. Матейко, Г.А. Бухалова // Журн. неорган. химии, 1957. - Т. 2. - № 1. - С. 201-205.
103. Трунин А.С. Изучение химического взаимодействия в четверной взаимной системе  $\text{Na, Ca} \parallel \text{Cl, MoO}_4, \text{WO}_4$  конверсионным методом / А.С. Трунин, И.К. Гаркушин, Г.Е. Штер // Укр. хим. журнал, 1978. - Т. 44. - Вып. 5. - С. 456-461.
104. Трунин А.С. Система  $\text{K, Ca} \parallel \text{MoO}_4, \text{WO}_4$  / А.С. Трунин, И.К. Гаркушин // Журн. неорг. химии, 1976. - Т. 21. - № 10. - С. 2770-2773.
105. Гасаналиев А.М. Четверная система  $\text{Ca} \parallel \text{F, Cl, MoO}_4, \text{WO}_4$  / А.М. Гасаналиев, Ю.И. Воловик, Х.А. Аскерова, А.А. Исаева // Акт. проблемы совр. Химии: Тез. докл. II межвуз. конф. Куйбышев, КПИИ, 1982. - С. 41.
106. Гаркушин И.К. Описание химического взаимодействия в четырехкомпонентной взаимной системе  $\text{Li, K} \parallel \text{Br, MoO}_4, \text{WO}_4$  / И.К. Гаркушин, М.А. Радзиховская, В.В. Молчанов, Т.А. Федотова // Бутлеровские сообщения, 2012. - №4. - С.113-120.
107. Радзиховская М.А. Исследование четырехкомпонентной взаимной системы  $\text{Li, K} \parallel \text{Br, MoO}_4, \text{WO}_4$  / М.А. Радзиховская, И.К. Гаркушин, Е.Г. Данилушкина // Изв. Саратовского ун-та. Новая серия. Серия Химия. Биология. Экология, 2012. - Т. 12. - Вып. 2. - С. 20-26.
108. Штер Г.Е. Исследование четверной системы  $\text{Na, K} \parallel \text{F, MoO}_4, \text{WO}_4$  конверсионным методом / Г.Е. Штер, Н.А. Васина, Е.С. Грызлова, А.С. Трунин // Развитие теории и методов исследования многокомпонентных систем: Тр. ВЗПИ. Вып. 119. - М., 1978. - С. 51-60.

109. Мифтахов Т.Т. Исследование взаимодействия в пятикомпонентной взаимной системе  $\text{Na, K, Ca} \parallel \text{F, MoO}_4, \text{WO}_4$ : Дисс... канд. хим. наук / Т.Т. Мифтахов. - Куйбышев, 1980. - 112 с.
110. Трунин А.С. Исследование четверной системы  $\text{Na, K} \parallel \text{Cl, MoO}_4, \text{WO}_4$  конверсионным методом / А.С. Трунин, И.К. Гаркушин, Г.Е. Штер // Журн. неорганич. Химии, 1977. - Т. 22. - №12. - С. 3338-3341.
111. Воздвиженский В.М. Прогноз двойных диаграмм состояния / В.М. Воздвиженский. - М.: «Металлургия», 1975. - 224 с.
112. Афиногенов Ю.П. Физико-химический анализ многокомпонентных систем: учеб. пособие для вузов / Ю.П. Афиногенов и др. 2-е изд., перераб. и доп. - М.: МФТИ, 2006. - 332 с.
113. Аносов В.Я. Основы физико-химического анализа / В.Я. Аносов, М.И. Озерова, Ю.Я. Фиалкова. - М.: Наука, 1976. - 504 с.
114. Аносов В.Я. Основные начала физико-химического анализа / В.Я. Аносов, С.А. Погодин. - М.: АН СССР, 1947. - 863 с.
115. Лупейко Т.Г. Моделирование фазовых систем / Т.Г. Лупейко, Н.И. Тарасов, В.Н. Зяблин: монография. - Ростов н/Д: ЮФУ, 2010. - 176 с.
116. Курнаков Н.С. Избранные труды: в 3 т. / Н.С. Курнаков. - М.: АН СССР, 1960. - Т.1. - 596с.
117. Курнаков Н.С. Избранные труды: В 3 т. / Н.С. Курнаков. - М.: АН СССР, - 1960. - Т.2. - 611с.
118. Курнаков Н.С. Избранные труды: В 3 т. // Н.С, Курнаков. - М.: АН СССР, 1960. - Т.3. - 567с.
119. Райнз Ф.. Диаграммы фазового равновесия в металлургии / Ф. Райнз, пер. с англ. А.Г. Спектора, под ред. Б.Г. Лившица. - М.: Гос. научн.-технич. изд-во лит-ры по черн. и цветн. металлургии, 1960. - 376 с.
120. Захаров А.М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем: учеб. пособие для вузов. 3-е изд., перераб. и доп. / А.М. Захаров. - М.: Металлургия, 1990. - 240 с.

121. Петров Д.А. Тройные системы / Д.А. Петров // АН СССР, 1953. - 314 с.
122. Петров Д.А. Двойные и тройные системы / Д.А. Петров. - М.: Металлургия, 1986. - 256 с.
123. Луцык В.И. Анализ поверхности ликвидуса тройных систем / В.И.Луцык. - М.: Наука, 1987. - 150 с.
124. Кондратюк И.М. Прогнозирование характера физико-химического взаимодействия в двух- и трехкомпонентных системах с общим катионом - щелочным металлом / И.М. Кондратюк, Е.М. Дворянова, И.К. Гаркушин // Изв. СНЦ РАН «Химия и хим. технология», 2004. - С. 12-17.
125. Дворянова Е.М. Анализ рядов трехкомпонентных галогенидных систем с общим катионом – щелочным металлом / Е.М. Дворянова, И.М. Кондратюк, И.К. Гаркушин // Изв. СНЦ РАН «Химия и хим. технология», 2004. - С. 158-162.
126. Дворянова Е.М. Прогнозирование физико-химического взаимодействия в трехкомпонентных системах из галогенидов щелочных металлов / Е.М. Дворянова, И.М. Кондратюк, И.К. Гаркушин // Изв. ВУЗов «Химия и хим. технология», 2005. - Т.48 - Вып. 10 - С. 94-96.
127. Кондратюк И.М. Анализ рядов систем Na, Me || Г (Me – K, Rb, Cs, Fr; Г – F, Cl, Br, I) / И.М. Кондратюк, И.К. Гаркушин, Г.И. Замалдинова и др. // Сб. науч. Трудов «Химические науки – 2006». - Вып. 3. - Саратов: Научная книга, 2006. - С. 75-78.
128. Кондратюк И.М. Прогнозирование характера взаимодействия в двух- и трехкомпонентных системах из галогенидов щелочных металлов / И.М. Кондратюк, Е.Г. Данилушкина, И.К. Гаркушин // Вестник СамГТУ. Нефтегазовое дело, 2004. - Вып. 28. - С. 99-104.
129. Игнатьева Е.О. Анализ фазовых равновесий в ряду трехкомпонентных систем K || F, I, ЭО<sub>4</sub> (Э – Cr, Mo, W) / Е.О. Игнатьева, Е.М. Дворянова (Бехтерева), И.К. Гаркушин // Конденсированные среды и межфазные границы, 2011. - Т 13. - № 3. - С. 266-270.

130. Игнатъева Е.О. Анализ фазовых равновесий в ряду трехкомпонентных систем  $\text{NaF-NaГ-Na}_2\text{CrO}_4$  ( $\text{Г} - \text{F, Cl, Br, I}$ ) / Е.О. Игнатъева, Е.М. Дворянова (Бехтерева), И.К. Гаркушин // Конденсированные среды и межфазные границы, 2011. - Т 13. - № 4. - С. 445-451.
131. Игнатъева Е.О. Анализ массива трехкомпонентных систем  $\text{MF-MBr-M}_2\text{ЭO}_4$  ( $\text{M} = \text{Li, Na, K; Э} - \text{Cr, Mo, W}$ ) и экспериментальное исследование системы  $\text{NaF-NaBr-Na}_2\text{WO}_4$  / Е.О. Игнатъева, Е.М. Дворянова (Бехтерева), И.К. Гаркушин // Вестник Белгородского гос. техн. ун-та им. В.Г. Шухова, 2011. - № 4. - С. 131-135.
132. Игнатъева Е.О., Дворянова (Бехтерева) Е.М., Гаркушин И.К. Прогнозирование Т-х-диаграмм двухкомпонентных систем  $\text{K}_2\text{ЭO}_4\text{-КГ}$  ( $\text{Э} - \text{Cr, Mo, W; Г} - \text{F, Cl, Br, I}$ ) / Е.О. Игнатъева, Е.М. Дворянова (Бехтерева), И.К. Гаркушин // Сб. мат. Всеросс. Конф. С элементами науч. Школы для молодежи «Неорган. Соединения и функциональные материалы». Казань: КГТУ, - 2010. - С. 15.
133. Гаркушин И.К. Анализ, прогнозирование и экспериментальное исследование рядов систем из галогенидов щелочных и щелочноземельных элементов / И.К. Гаркушин, И.М. Кондратюк, Е.М. Дворянова, Е.Г. Данилушкина // Екатеринбург: УрО РАН, 2006. - 148 с.
134. Гаркушин И.К. Физико-химическое взаимодействие в системах из галогенидов, хроматов, молибдатов и вольфраматов лития, натрия и калия / И.К. Гаркушин, Е.О. Игнатъева, Е.М. Бехтерева, В.Г. Бамбуров // Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2013. - 169 с.
135. Данилушкина Е.Г. Фазовые равновесия в системах из бромидов щелочных металлов и бария: дисс. ... канд. хим. наук / Е.Г. Данилушкина. - Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2005. - 120 с.
136. Дворянова Е.М. Физико-химическое взаимодействие в системах с участием фторидов и йодидов щелочных металлов: дисс. ... канд. хим. наук / Е.М. Дворянова. - Самара: СамГТУ, 2008. - 164 с.



137. Кондратюк И.М. Фазовые равновесия в системах из галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов: дисс. ... докт. хим. наук / И.М. Кондратюк. - Самара: СамГТУ, 2008. - 311 с.
138. Кауфман Л., Бернштейн Х. Расчет диаграмм состояний с помощью ЭВМ / Л. Кауфман, Х. Бернштейн - пер. с англ. А.Л. Удовского, Г.И. Хохловой, Д.Б. Чернова. - М.: МИР, 1972. - 326 с.
139. Удалов Ю.П. Применение программных комплексов вычислительной геометрической термодинамики в проектировании технологических процессов неорганических веществ: учеб. пособие / Ю.П. Удалов. - СПб.: СПбГИ (ТУ), 2010. - 147 с.
140. Сморидинов В.С. Математическое моделирование диаграмм плавкости двухкомпонентных солевых систем с твердыми растворами непрерывного ряда / В.С. Сморидинов, Н.М. Оскобин // Известия Алтайского гос. ун-та, 2010. - №3-2. - С. 164-168.
141. Сморидинов В.С. Математическое моделирование концентрационной зависимости свойств равновесных двухкомпонентных систем / В.С. Сморидинов, Н.М. Оскобин, А.Ю. Гриневиц // Известия Алтайского гос. ун-та, 2009. - №3. - С. 83-86.
142. Chang K. Thermodynamic description of the Al-Cu-Mg-Mn-Si quinary system and its application to solidification simulation / Keke Chang, Shuhong Liu, Dongdong Zhao, Yong Du, Liangcai Zhou, Li Chen // Thermodynamica Acta, 2011 - № 512. - P. 258-267.
143. Huang X. Liquid-solid equilibria in quinary system  $\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$  at 298.15 K / Xueli Huang, Pengsheng Song, Lijuan Chen, Bingling Lu // Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 2008. - № 32. - P. 188-194.
144. Zhang K. An investigation of the Pd-Ag-Ru-Gd quaternary system phase diagram / Kanghou Zhang, Yun Xu // Journal of Alloys and Compounds 400, 2005. - P. 131-135.

145. Xueli H. Liquid-solid equilibria in quinary system  $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$  at  $25^\circ\text{C}$  / Huang Xueli, Li Songwan // Chinese Journal of Chemical Engineering, 19(1), 2011. - P. 101-107.
146. Buchelnikov V. The modeling of phase diagrams and premartensitic effects in Heusler Ni-Mn-Ga alloy by Monte Carlo Method / V. Buchelnikov, V. Sokolovsriy, S. Taskaev, I. Taranenko, P. Entel // Physics Procedia, 2010. - № 10. - P. 132-137.
147. Zhao J.C. Methods for phase diagrams determination / J.C. Zhao // Elsevier, 2004. - 517 с.
148. Broz Pavel. Study of Phazetransformation and Phase Equilibria in the Ni-Sn-Zn System / P. Broz, G. Vassilev, V. Gandova at all. // Abstracts of XL CALPHAD computer coupling of phase diagrams and Thermochemistry, 2011. - P.198.
149. Beilmann M. Thermodynamic assessment of a Molten Salt Reactor fuel / M. Beilmann, O. Benes, R. Konings // Abstracts of XL CALPHAD Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. Rio de Janeiro. RJ. Brazil, 2011. - P.69.
150. Белов Г.В. Алгоритм расчета фазовых диаграмм на основе метода выпуклых оболочек и его программная реализация / Г.В. Белов, Г.Ф. Воронин, В.И. Горячева, А.Л. Емелина, И.А. Успенская // Математическое моделирование, 2006. - Т. 18. - №1. - С. 67-78.
151. Сторонкин А.В. Некоторые вопросы термодинамики многокомпонентных гетерогенных систем. Об условиях равновесия трехкомпонентных трехфазных систем / А.В. Сторонкин // Журн. физ. химии, 1958. - Т. 32. - С. 2347-2350.
152. Сторонкин А.В. Некоторые вопросы термодинамики тройных систем / А.В. Сторонкин, И.В. Василькова // Вопросы термодинамики гетерогенных систем и теории поверхностных явлений // Л.: Изд-во ЛГУ, 1973. - Вып. 1. - С. 3-51.

153. Мариничев А.И. Физико-химические расчеты на микроЭВМ / А.И. Мариничев, М.Л. Турбович, И.Г. Зенкевич // Л.: Химия. Ленинградское отделение, 1990. - 250 с.
154. Гаркушин И.К. Расчет и исследование фазовых равновесий в двойных системах из органических веществ / И.К. Гаркушин, А.В. Колядо, Е.В. Дорохина. - Екатеринбург: УрО РАН, 2011. - 191 с.
155. Яновская Л.Н. Физико-химическое исследование некоторых бинарных и тройных систем в их нон- и моновариантных равновесиях: дисс...канд. хим. наук / Л.Н. Яновская. - Л.: ЛГУ, 1973. - 167 с.
156. Мартынова Н.С. Оценка концентрационной области расположения тройной эвтектики в простых эвтектических системах по данным о бинарных эвтектиках / Н.С. Мартынова, И.В. Василькова, М.П. Сусарев // Вестн. Ленингр. ун-та, 1965. - Т. 22. - №4. - С. 96-100.
157. Моделирование нонвариантных точек трехкомпонентных эвтектических систем / Трунин А.С., Мощенская Е.Ю., Будкин А.В., Моргунова О.Е., Климова М.В. // Свид-во об офиц. Регистрации программы для ЭВМ № 2005611159 от 19.05.2005.
158. Мощенская Е.Ю. Расчет составов и температур плавления эвтектик в тройных системах / Е.Ю. Мощенская, И.К. Гаркушин, Е.И. Фролов. - Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2013. - 112 с.
159. Губанова Т.В. Фазовые равновесия в шестикомпонентной системе  $\text{Li} \parallel \text{F}, \text{Cl}, \text{VO}_3, \text{SO}_4, \text{CrO}_4, \text{MoO}_4$  и элементах ее ограничения: дисс. ... канд. хим. наук / Т.В. Губанова. - Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2003. - 125 с.
160. Фролов Е.И. Фазовые равновесия в пятикомпонентной системе  $\text{LiF-LiBr-LiVO}_3\text{-Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{SO}_4$ : дисс. ... канд. хим. наук / Е.И. Фролов. - Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2010. - 156 с.
161. Гаркушин И.К. Фазовые равновесия в системах с участием солей лития / И.К. Гаркушин, Т.В. Губанова, Е.И. Фролов. - Екатеринбург: УрО РАН, 2010. - 121 с.

162. Коган В.В., Огородников С.К., Кафаров В.В. Справочник по растворимости. Т.3. Кн.3. Л.:1970.- с.17-24.
163. Сорокина Е.И. Химическое взаимодействие и фазовые равновесия в пятикомпонентной взаимной системе Li, K || F, Cl, VO<sub>3</sub>, MoO<sub>4</sub>: дисс. ... канд. хим. наук Е.И. Сорокина. - Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2012. - 164 с.
164. 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, 2012. - 164 с.
165. Ганин Н.Б. Проектирование и прогностной расчет в системе КОМПАС-3D V13. 8-е изд., перераб. и доп. / Н.Б. Ганин // М.: ДМК Пресс, 2011. - 320 с.
166. Бурчаков А.В. Особенности расслаивания жидких фаз в квазитройной системе LiF-RbI-Li<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> / А.В. Бурчаков, Е.М. Дворянова, И.М. Кондратюк // Бултеровские сообщения, 2014. - Т 38. - № 5. - С. 72-77.
167. Бурчаков А.В. Экспериментальное исследование и компьютерное моделирование стабильного треугольника LiF-KI-K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> четырехкомпонентной взаимной системы Li, K || F, I, CrO<sub>4</sub> / А.В. Бурчаков, Е.М. Дворянова, И.М. Кондратюк // Бултеровские сообщения, 2015. - Т 42. - № 6. - С. 59-67.
168. Бурчаков А.В. Фазовые равновесия в трехкомпонентной взаимной системе Li, K || I, CrO<sub>4</sub> / А.В. Бурчаков, Е.М. Дворянова, И.М. Кондратюк // Журн. неорг. химии, 2015. - Т 60. - № 8. - С. 1100-1109.
169. Бурчаков А.В. Моделирование фазового комплекса многокомпонентных систем с участием хроматов и галогенидов щелочных металлов: дисс. ... канд. хим. наук / А.В. Бурчаков. - Самара: СамГТУ, 2016. - 185.
170. Оре О. Теория графов: 2-е изд. / О. Оре. - М.: Наука, 1980. - 336 с.
171. Краева А.Г. Определение комплексов триангуляции n-мерных полиэдров / А.Г. Краева // Прикладная многомерная геометрия: Сб. трудов МАИ. // М.: МАИ, 1969. - Вып. 187. - С. 76-82.

172. Понтрягин Л.С. Основы комбинаторной топологии: 3-е изд. / Л.С. Понтрягин. - М.: Наука, 1986. - 120 с.
173. Сечной А.И. Фазовый комплекс многокомпонентных систем и химическое взаимодействие: учеб. пособие / Сечной А.И., Гаркушин И.К. - Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 1999. - 116 с.
174. Радищев В.П. Многокомпонентные системы / В.П. Радищев; под ред. Ф.М. Перельман. - М., 1963. - 502 с. Рукопись предст. ИОНХ АН СССР им. Н.С. Курнакова. - Деп. в ВИНТИ № Т-15616-63.
175. Посыпайко В.И. Конверсионный метод исследования многокомпонентных взаимных систем / В.И. Посыпайко, Н.А. Васина, Е.С. Грызлова // Докл. АН СССР, 1975. - Т. 23. - № 5. - С. 1191-1194.
176. Козырева Н.А. Матрицы фигур конверсии пятикомпонентных взаимных систем из 9 солей / Н.А. Козырева и др. // Докл. АН СССР, 1992. - Т. 325. - № 3. - С. 530-535.
177. Посыпайко В.И. Методы исследования многокомпонентных систем / В.И. Посыпайко. - М.: Наука, 1978. - 255 с.
178. Посыпайко В.И. Прогнозирование химического взаимодействия в системах из многих компонентов / В.И. Посыпайко, С.А. Тарасевич, А.С. Трунин и др. - М.: Наука, 1984. - 215 с.
179. Посыпайко В.И. Проекционно-термографический метод исследования тройных и тройных взаимных систем / В.И. Посыпайко, А.С. Трунин, А.С. Космынин, Г.Е. Штер // Докл. АН СССР, 1976. - Т. 228. - № 4. - С.811-813.
180. Трунин А.С. Проекционно-термографический метод исследования гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентных системах / А.С. Трунин, А.С. Космынин. - Деп. В ВИНТИ 12.04.77. №1372-77. - Куйбышев, 1977. - 68 с.
181. Трунин А.С. Оптимизация экспериментального исследования гетерогенных многокомпонентных систем / А.С. Трунин, А.С. Космынин. // Труды

- Самар. науч. школы по физ.-хим. анализу многокомпонентных систем. – Т. 14. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2007. – 158 с.
182. Гаркушин И.К. Образование непрерывных рядов твердых растворов в тройных и многокомпонентных солевых системах / И.К. Гаркушин, М.В. Чугунова, С.Н. Милов. – Екатеринбург: УрО РАН, 2011. – 140 с.
183. Гаркушин И.К. Образование непрерывных рядов твердых растворов в солевых системах / И.К. Гаркушин, М.В. Чугунова, А.В. Бурчаков, С.Н. Милов // Изв. Саратов. ун-та. Нов. Серия. Химия. Биология. Экология, 2018. – Т. 18. – Вып. 3. – С. 268-277.
184. Гаркушин И.К. Физико-химическое взаимодействие в системах  $\text{Na}, \text{M} \parallel \text{Cl}, \text{Mo}, \text{WO}_4$  ( $\text{M} - \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ) / И.К. Гаркушин, С.Н. Милов, А.С. Космынин // VI Всесоюз. совещ. по физ.-хим. анализу: Тез. докл. – Саратов, 1991. – С. 114.
185. Коршунов В.Г. Фазовые равновесия в галогенидных системах / В.Г. Коршунов, В.В. Сафронов, Д.В. Дробот – М.: Металлургия, 1979. – 182 с.
186. Термические константы веществ. Вып. X. Ч. 1. Таблицы принятых значений: Li, Na / под ред. В.П. Глушко. – М.: ВИНТИ АН СССР, 1981. – 298с.
187. Термические константы веществ. Вып. X. Ч. 2. Таблицы принятых значений: K, Rb, Cs, Fr / под ред. В.П. Глушко. – М.: ВИНТИ АН СССР, 1981. – 440 с.
188. Термические константы веществ. Вып. IX. Ч. 1. Таблицы принятых значений: Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra / под ред. В.П. Глушко. – М.: ВИНТИ АН СССР, 1979. – 574 с.
189. Бергмен А.Г. Термодинамические взаимоотношения в тройных взаимных системах с комплексообразованием / А.Г. Бергмен, Г.А. Бухалова // Изв. сектора физ-хим. анализа, 1952. – Т. 21. – С. 228-249.
190. Трунин А.С. Комплексная методология исследования многокомпонентных систем / А.С. Трунин. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 1997. – 308 с.

191. Бурчаков А.В. Компьютерная модель фазового комплекса трехкомпонентной системы  $\text{LiCl-Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$  / А.В. Бурчаков, И.К. Гаркушин, С.Н. Милов // Изв. Саратов. ун-та. Нов. Серия. Химия. Биология. Экология, 2018. – Т. 18. - Вып. 4. – С. 370-376.
192. Xu Y. The Inorganic Material Database (AtomWork) aims to cover all basic crystal structure, x-ray diffraction, property and phase diagram data of inorganic and metallic materials from main literature sources / Yibin Xu, Junko Hosoya, Yuta Sakairi, Hiroyuk Yamasato. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://crystdb.nims.go.jp/index\\_en.html](http://crystdb.nims.go.jp/index_en.html).
193. Гаркушин И.К. Методы изображения и разбиения многокомпонентных систем: учеб пособие / И.К. Гаркушин, М.А. Демина, А.В. Бурчаков, Е.М. Дворянова, М.А. Истомова, А.В. Колядо. – Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2016. – 352 с.
194. Cheynet B. 2D & 3D ternary phase diagrams / Bertrand Cheynet, Catherine Bonnet, Milan Stankov Gemini // CALPHAD: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry, 2009. – Vol. 33. – P. 312-316.
195. Kang J. Stereo 3D spatial phase diagrams / Jinwu Kang, Baicheng Liu // Journal of Alloys and Compounds, 2016. – Vol. 673. – P. 309-313.
196. Liang Y. Model calculation of 3D-phase transformation diagram of ferromagnetic shape memory alloys / Yuanchang Liang, Hiroyuki Kato, Minoru Taya // Mechanics of Materials, 2006. – Vol. 38. – P. 564-570.
197. Lutsyk V.I. Correction of T-x-y Diagrams for Lead-Free Solders / V.I. Lutsyk, V.P. Vorob'eva, A.M. Zyryanov, S.Ya. Shodorova // 16<sup>th</sup> IFAC Symposium on Automation in Mining, Mineral and Metal Processing. - San Diego, California, USA, 2013.
198. Nipan G.D. p-T-x-y phase diagram of the Cd-Zn-Te system / G.D. Nipan // Journal of Alloys and Compounds, 2004. – Vol. 371. – P. 160-163.

199. Трунин А.С. Быстродействующие установки ДТА: В кн.: Физико-химические основы и переработка минерального сырья Киргизии: тез. докл. / А.С. Трунин, А.Д. Дзуев, Э. Исманов и др. - Фрунзе: Илим, 1975. - С. 101-102.
200. Трунин А.С. Установка дифференциально-термического анализа ДТАП-1М: Инд. Листок № 162-77 / А.С. Трунин, Ю.В. Мощенский, А.С. Космынин // Куйбышев: ЦНТИ, 1977.
201. Егунов В.П. Введение в термический анализ / В.П. Егунов. – Самара: Сам-Вен, 1996. – 270 с.
202. Уэндланд У. Термические методы анализа / У. Уэндланд. – М.: МИР, 1978. – 528 с.
203. Гаркушин И.К. Исследование взаимодействия в четырёхкомпонентной взаимной системе из хлоридов, молибдатов и вольфраматов натрия и стронция / И.К. Гаркушин, С.Н. Милов, А.С. Трунин // Журн. неорг. химии, 1991. – Т. 36. – Вып.4. – С.1044-1049.
204. Ковба Л.М. Рентгенофазовый анализ / Л.М. Ковба, В.К. Трунов. – М.: МГУ, 1976. – 232 с.
205. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу / Л.И. Миркин. – М.: Физматгиз, 1961. – 863 с.
206. Уманский Я.С. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия / Я.С. Уманский, Ю.А. Скаков, А.Н. Иванов, Л.Н. Расторгуев. – М.: Металлургия, 1982. – С.247-261.
207. Химическая энциклопедия. Т. 1. – М.: Советская энциклопедия, 1988. – С. 153.
208. Химическая энциклопедия. Т. 3. – М.: Советская энциклопедия, 1992. – С. 144.
209. Справочник по растворимости нитритных и нитратных солевых систем / И.П. Проценко, О.Н. Разумовская, Н.А. Брыкова: под ред. проф. А.Б. Здановского. – Л.: «Химия», Ленинград. Отделение, 1971 – 272 с.



210. Справочник экспериментальных данных по растворимости солевых систем. Т. 3. Двухкомпонентные системы / под ред. В.В. Вязовова и А.Д. Пельша. – Л.: ГНТИ, 1961. – 288 с.
211. Киргинцев А.Н. Растворимость неорганических веществ в воде: справочник / А.Н. Киргинцев, Л.Н. Трушникова, В.Г. Лаврентьева. – Л.: «Химия», 1972. – 248 с.
212. Гаркушин И.К. Описание химического взаимодействия в четырехкомпонентной взаимной системе  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+} \parallel \text{Cl}^-$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$  конверсионным методом и методом ионного баланса / Гаркушин И.К. Бурчаков А.В. Милов С.Н. Вердиев Н.Н. // XII Междунар. научно-практическая конф., г. Сочи, 2020, с. 589-595
213. Лекомцева Т.В. Исследование двухкомпонентных систем  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{-NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-NaNO}_2$ ,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{-NaNO}_2$  как основа для антиобледенительных смесей: В кн.: Тр. VIII Межд. конф. «Окружающая среда для нас и будущих поколений» / Т.В. Лекомцева, И.К. Гаркушин, Е.Г. Данилушкина, А.Ю. Копнина, И.М. Кондратюк, С.Н. Милов. – Самара: СамГТУ, 2003. – С. 70-71.
214. Копнина А.Ю. Исследование трех- и четырехкомпонентных систем с целью использования их в качестве антигололедных покрытий на дорогах: В кн.: Тр. IX Междунар. конф. «Окружающая среда для нас и будущих поколений» / А.Ю. Копнина, С.Н. Милов, И.М. Кондратюк, И.К. Гаркушин. – Самара: СамГТУ, 2004. – С. 49-50.
215. Копнина А.Ю. Тройная водная система на основе мочевины и аммиачной селитры и использование данной смеси в качестве антигололедного состава / А.Ю. Копнина, С.Н. Милов, И.К. Гаркушин, И.М. Кондратюк // Журн. неорган. химии, 2004. – Т. 49. – Вып. 12. – С. 2101-2102.
216. Копнина А.Ю. Исследование трехкомпонентной системы  $\text{CaCl}_2\text{-NaCl-H}_2\text{O}$  / А.Ю. Копнина, С.Н. Милов, И.К. Гаркушин // Изв. Самар. науч. центра РАН, 2004. – С. 18-20.

217. Бурчаков А.В. Прогнозирование фазовых равновесий в системе  $\text{NaCl-Na}_2\text{MoO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$  на границе «жидкость-твёрдое тело» / А.В. Бурчаков, И.К. Гаркушин, С.Н. Милов, М.А. Сухаренко // Бутлеровские сообщения, 2019. – Т. 60. – № 10. – С. 124-139.
218. Бурчаков А.В. Модель фазового комплекса трехкомпонентной взаимной системы  $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{WO}_4^{2-}, \text{MoO}_4^{2-}$  / А.В. Бурчаков, И.К. Гаркушин, С.Н. Милов, И.П. Калинина // Бутлеровские сообщения, 2019. – Т.59. – №8. – С.103–115.
219. Бугаенко Л.Т. Почти полная система средних ионных кристаллографических радиусов и ее использование для определения потенциалов ионизации / Л.Т. Бугаенко, С.М. Рябых, А.Л. Бугаенко // Вест. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия, 2008. – Т. 49. – № 6. – С. 363–384.
220. Милов С.Н. Ограничающие элементы четырёхкомпонентной взаимной системы  $\text{Na, Sr} || \text{Cl, MoO}_4, \text{WO}_4$  (тезисы доклада) / Милов С.Н. Гаркушин И.К. // В кн.: Актуальные проблемы современной химии/ Тез. докл. Куйбышев, 1989, с.86