

На правах рукописи



Милов Сергей Николаевич

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

02.00.04 – Физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Тверь – 2020

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Самарский государственный технический университет» на кафедре общей и неорганической химии

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Гаркушин Иван Кириллович

Официальные оппоненты: **Трифонов Константин Иванович**
доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Ковровская государственная технологическая академия имени В.А. Дегтярева», заведующий кафедрой безопасности жизнедеятельности, экологии и химии

Ильин Константин Кузьмич
доктор химических наук, профессор, ФГБОУ ВО Институт химии. «Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского», профессор кафедры общей и неорганической химии

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Пермский государственный национальный исследовательский университет»

Защита состоится « 17 » декабря 2020 г. в 14 часов 00 мин на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.263.02 при ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет» по адресу: 170002, г. Тверь, Садовый переулок, 35, ауд. 226.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке при ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет» по адресу: 170100, г. Тверь, ул. Трехсвятская, 16/31, и на сайте ТвГУ <http://dissertations.tversu.ru/>

Автореферат разослан « ____ » _____ 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.263.02
кандидат химических наук, доцент

М.А. Феофанова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Молибдаты и вольфраматы щелочноземельных металлов имеют широкую область оптической прозрачности, что позволяет получать излучение в ближнем и среднем ИК – диапазоне спектра, необходимое для применения, 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 $M\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ ($M - \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) для применения в приборах для лазерного зондирования, локации, дальномерах и т.д.

Молибдаты и вольфраматы щелочноземельных 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 щелочноземельных 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 расщеплением в жидкой фазе (взаимные 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 четырёхкомпонентной 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 $\text{Na}^+, M^{2+}||\text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ ($M^{2+} - \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$; $\text{Hal}^- - \text{Br}^-, \text{I}^-$);

- 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; $\text{LiHal} - \text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{Li}_2\text{WO}_4$ ($\text{Hal} - \text{Cl}, \text{J}$), $\text{KJ} - \text{K}_2\text{MoO}_4 - \text{K}_2\text{WO}_4$, $\text{Ca}(\text{Hal})_2 - \text{CaMoO}_4 - \text{CaWO}_4$ ($\text{Hal} - \text{Br}, \text{J}$), $\text{Sr}(\text{Hal})_2 - \text{SrMoO}_4 - \text{SrWO}_4$ ($\text{Hal} - \text{F}, \text{Br}, \text{J}$), $\text{Ba}(\text{Hal})_2 - \text{BaMoO}_4 - \text{BaWO}_4$ ($\text{Hal} - \text{Br}, \text{J}$).

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

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

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

Экспериментально исследованы солевые тройная взаимная система $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+}||\text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}$, четырехкомпонентная взаимная система $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+}||\text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$; выявлены низкоплавкие невариантные составы в водно-солевых 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 $\text{CH}_3\text{COONa} - \text{NaNO}_2 - \text{H}_2\text{O}$.

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

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

Предложена методика прогнозирования фазовых комплексов в рядах тройных и четырехкомпонентных 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 $\text{NaCl-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ 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 $\text{CH}_3\text{COONa - NaNO}_2\text{ - H}_2\text{O}$. 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, вольфрамов и галогенидов некоторых щелочных и щелочноземельных металлов;

- компьютерное 3D моделирование трех- и четырехкомпонентных взаимных и невзаимных систем с участием хлоридов, молибдатов и вольфрамов 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 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{NaCl- CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{CH}_3\text{COONa - NaNO}_2\text{ - H}_2\text{O}$.

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 вольфрамов 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 проверен прогноз состава кристаллизующихся фаз, который подтвержден экспериментальными исследованиями методами ДТА и РФА.

- описано химическое взаимодействие в тройных взаимных Na^+ , $\text{Sr}^{2+}||\text{Cl}^-$, ЭO_4^{2-} ($\text{Э} - \text{Mo}, \text{W}$) и четырехкомпонентной взаимной Na^+ , $\text{Sr}^{2+}||\text{Cl}^-$, MoO_4^{2-} , 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 $\text{NaCl-Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$, $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{MoO}_4$, Na^+ , $\text{Sr}^{2+}||\text{MoO}_4^{2-}$, 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность выбранной темы, сформированы цели и задачи диссертационной работы. Описаны научная новизна, практическая и теоретическая значимость работы, личный вклад автора.

В первой главе приведён обзор литературы по применению, методам синтеза молибдатов, вольфраматов щелочных и щелочноземельных элементов и их изоморфных смесей. Кратко описаны молибдатные, вольфраматные и молибдат-вольфраматные системы лития, натрия, калия, кальция стронция и бария. Описаны исследованные трехкомпонентные и четырехкомпонентные невзаимные и взаимные системы. Приведено описание теоретических методов исследования и моделирования систем.

Во второй главе приведены условия образования непрерывных рядов твердых растворов (НРТР) в n-компонентных системах в зависимости от числа систем ограничения с НРТР и наличием нонвариантных точек. Проведено геометрическое моделирование трех- и четырехкомпонентных систем с одновременным участием молибдатов и вольфраматов M^+ и M^{2+} ($\text{M}^+ - \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$; $\text{M}^{2+} - \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$). В качестве примера на рис. 1 показаны эскизы моделей фазовых комплексов неизученных систем $\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}||\text{Hal}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ ($\text{Hal}^- - \text{Br}^-, \text{I}^-$) и $\text{K}^+, \text{Ca}^{2+} || \text{Cl}^- (\text{Br}^-, \text{I}^-), \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$.

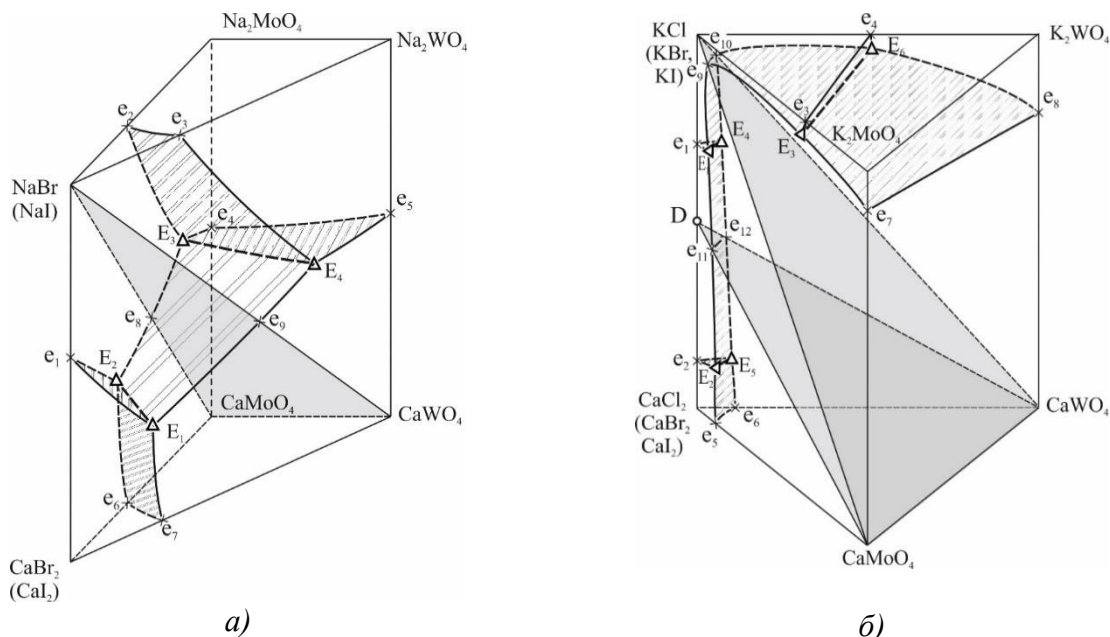


Рисунок 1 – Эскиз моделей фазового комплекса систем
 а) $\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+} \parallel \text{Br}^-(\Gamma), \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$; б) $\text{K}^+, \text{Ca}^{2+} \parallel \text{Cl}^-(\text{Br}^-, \Gamma), \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$.

Также рассмотрены варианты компьютерного 3D моделирования систем по элементам ограничения и данным внутренних разрезов в системе трехмерного проектирования КОМПАС 3D. Рассмотрим последовательность моделирования на примере трехкомпонентной системы $\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{MoO}_4-\text{Li}_2\text{WO}_4$. Построение модели фазового комплекса состоит из следующих этапов:

1. Поиск справочных данных и, при необходимости, экспериментальное исследование элементов ограничения системы и фазовых равновесий в самой системе.
2. Определение базовых геометрических элементов модели на основании фазовых областей, характеризующих фазовый комплекс системы (табл. 1):

Таблица 1 - Базовые геометрические элементы модели системы $\text{LiCl}-\text{Li}_2\text{MoO}_4-\text{Li}_2\text{WO}_4$

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

3. Перерасчет координат невариантных точек из координат состава и температуры в координаты декартовой системы. Для перерасчета координат использовалось следующее матричное уравнение (1):

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

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 LiCl , Li_2MoO_4 и Li_2WO_4 (в эквивалентных процентах) сплава точки – барицентрические координаты состава точки;

T_i – температура состава сплава, отвечающего фигуративной точке I , К;

T_n – 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, уравнение (2):

$$k = \frac{h}{T_B - T_H}; \quad (2).$$

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ -\frac{100}{3} & -\frac{100}{3} & -\frac{T_B - T_H}{2} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ -\frac{100}{3} & -\frac{100}{3} & -\frac{T_B - T_H}{2} & 1 \end{pmatrix} - \text{матрица параллельного переноса}$$

начала координат в центре фигуры треугольной призмы.

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

5. Построение базовых и дополнительных геометрических элементов модели;

6. Анализ геометрической модели: построение политермических и изотермических сечений, изотерм поверхности ликвидуса, расчет материального баланса равновесных фаз системы. Трехмерная модель (рис. 2), выполненная в графической системе КОМПАС-3D, дает возможность построить изотермические сечения системы для любого значения температуры в выбранном диапазоне (300-800°C).

Анализ сечений на рис. 3 показывает, что при

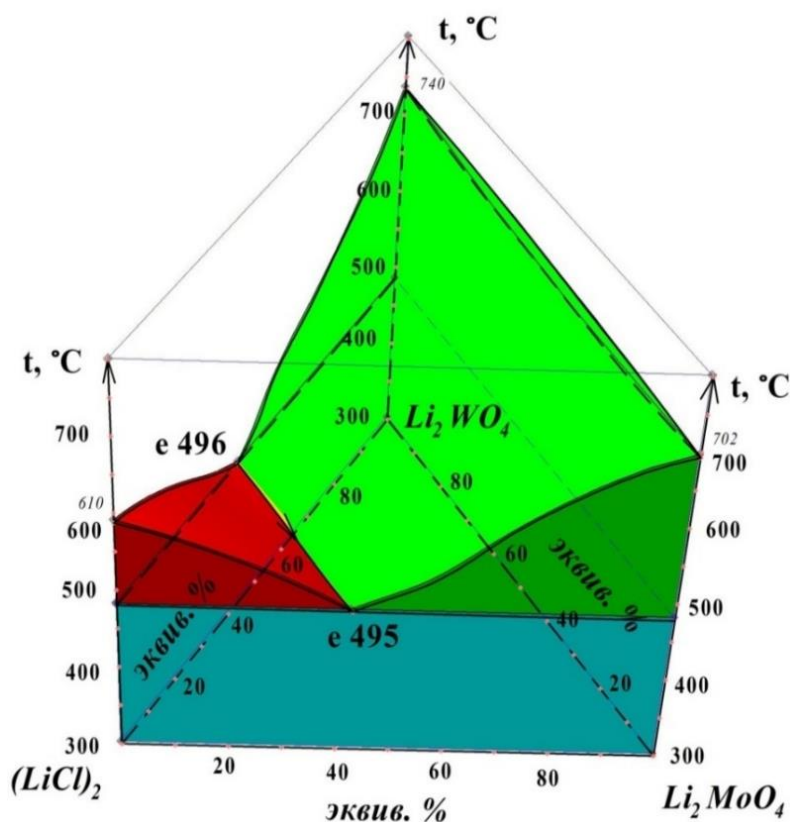


Рисунок 2 - 3D-модель фазового комплекса системы $\text{LiCl-Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$

Рисунок 2 - 3D-модель фазового комплекса системы $\text{LiCl-Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$

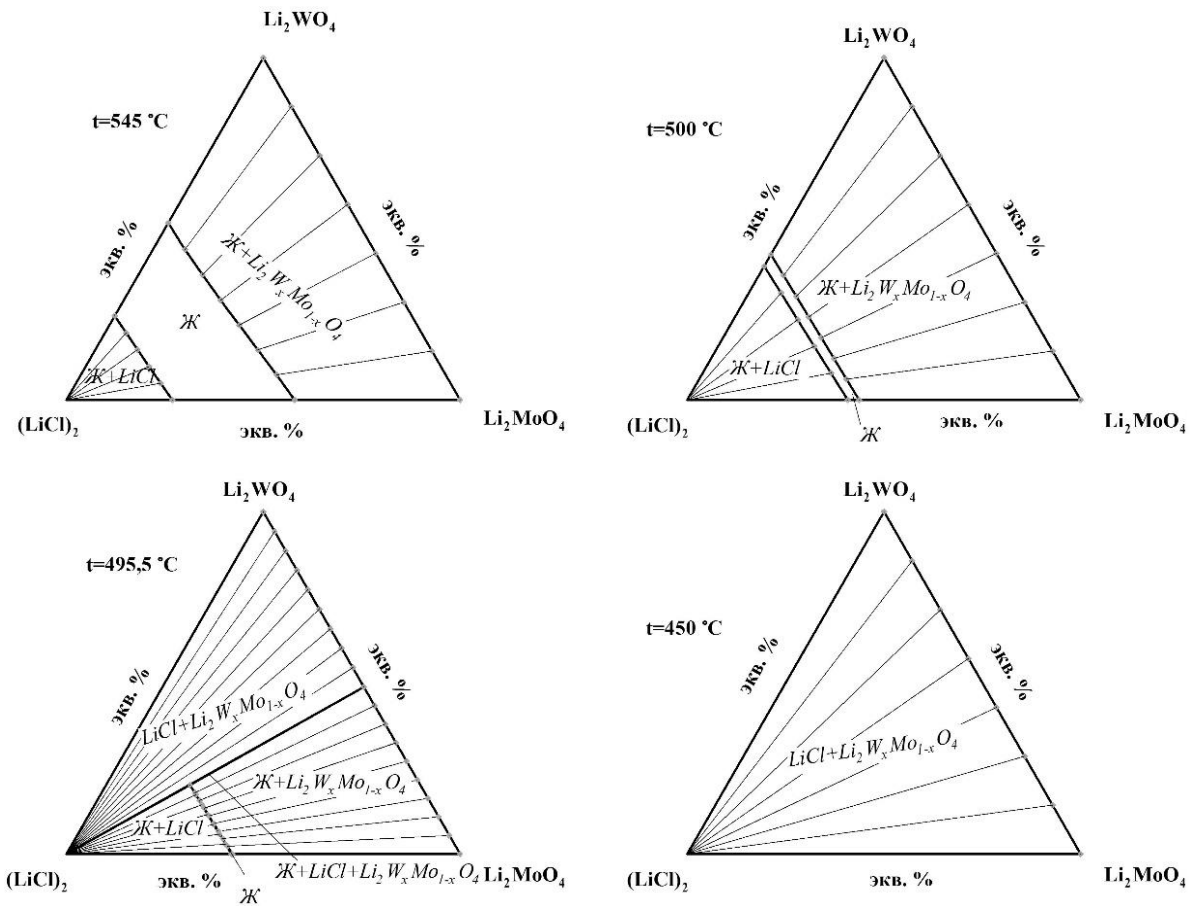


Рисунок 3 - Изотермические сечения системы $\text{LiCl-Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$ при 545, 500, 495,5 и 450 °C

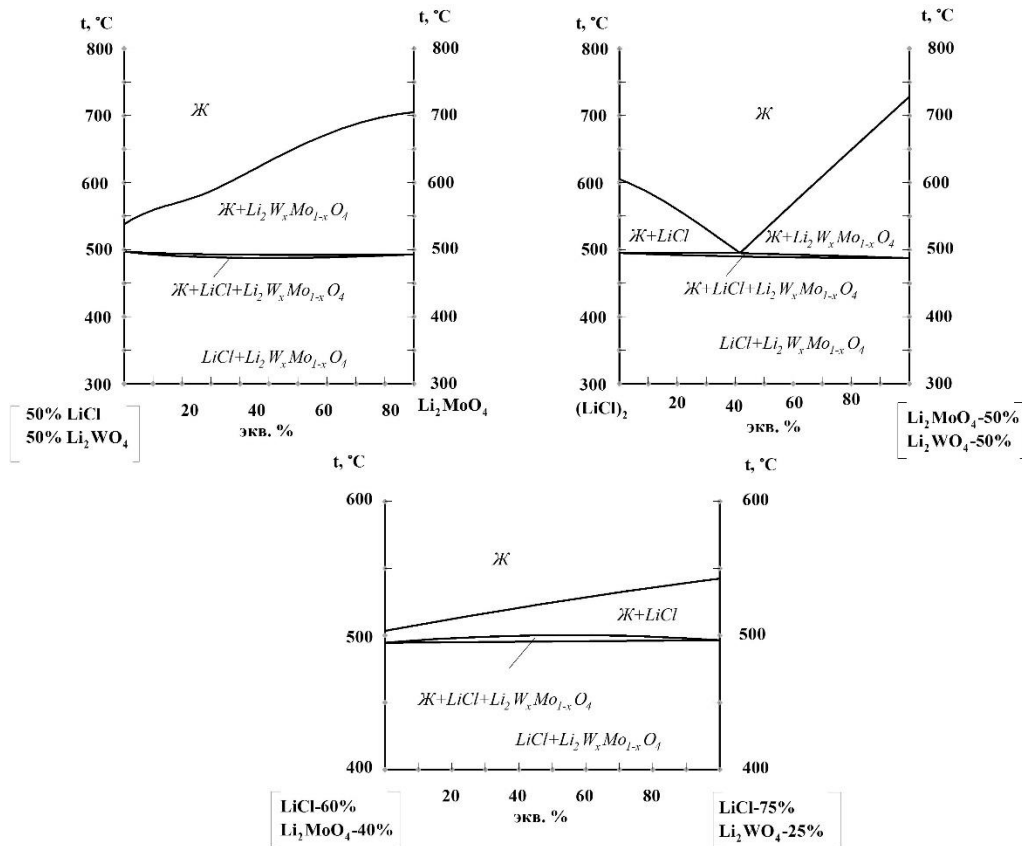


Рисунок 4 - Политермические сечения системы $\text{LiCl-Li}_2\text{MoO}_4\text{-Li}_2\text{WO}_4$

понижении температуры в системе уменьшается жидкофазная область и увеличиваются области сосуществования жидкой и твердой фазы. При температуре ниже 495°C 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 строят на основе пересечения вертикальной плоскости с поверхностями модели (рис. 4). Изотермические и политермические разрезы характеризуют границы фазовых областей.

Аналогичным образом проведено 3D моделирование системы $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{MoO}_4-\text{Na}_2\text{WO}_4$. На рис. 5 изображена 3D модель фазового комплекса системы, на рис. 6 представлены изотермы поверхности ликвидуса. Примеры политермического и изотермического разрезов получены из 3D модели (рис. 7 и 8).

На рис. 9 показана 3D модель тройной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{WO}_4^{2-}, \text{MoO}_4^{2-}$. Изотермические сечения системы при температурах 1350, 920 и 686°C и изотермы поверхности ликвидуса с шагом 100°C изображены на рис. 10.

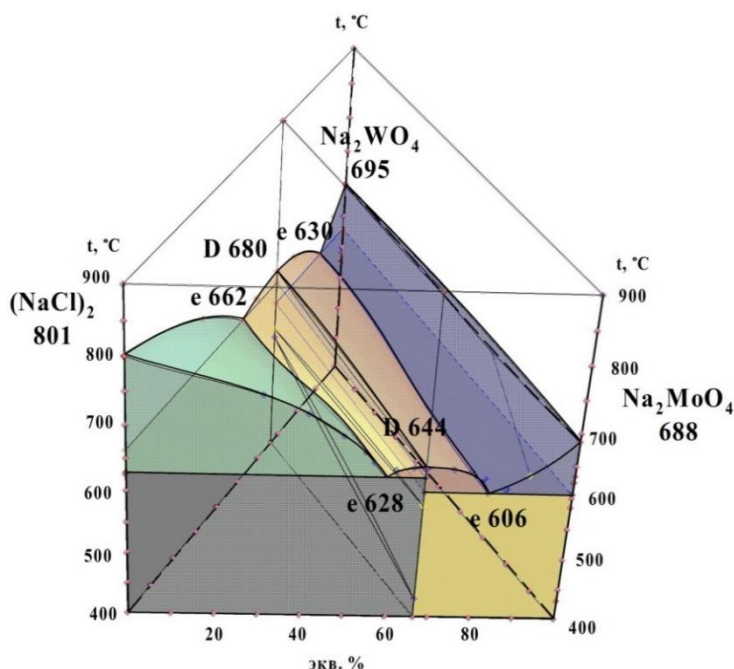


Рисунок 5 – 3D модель трехкомпонентной системы $\text{Na}^+ || \text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}, \text{MoO}_4^{2-}$

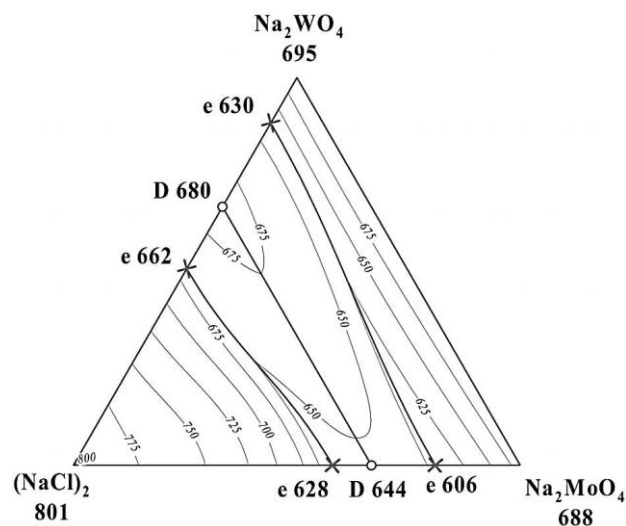


Рисунок 6 – Изотермы поверхности ликвидуса системы $\text{Na}^+ || \text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}, \text{MoO}_4^{2-}$ с шагом в 25°C.

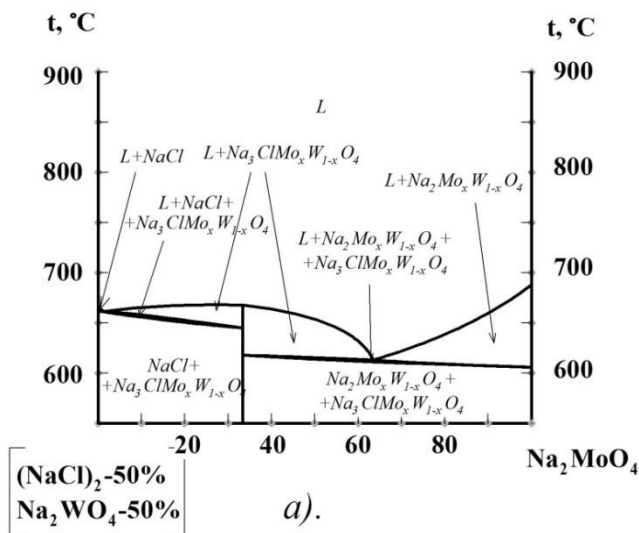


Рисунок 7 – Политермическое сечение системы $\text{Na}^+||\text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}, \text{MoO}_4^{2-}$

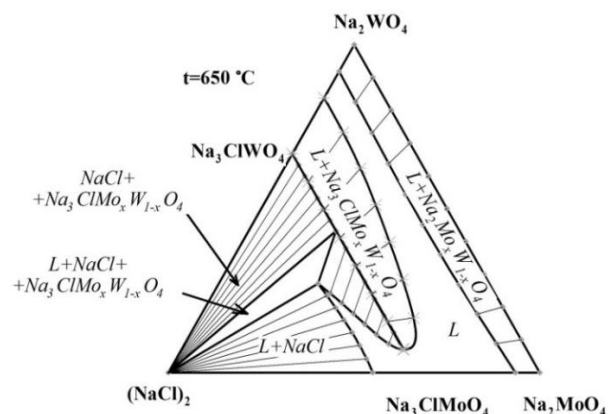


Рисунок 8 – Изотермическое сечение системы $\text{Na}^+||\text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}, \text{MoO}_4^{2-}$ при 650 °C

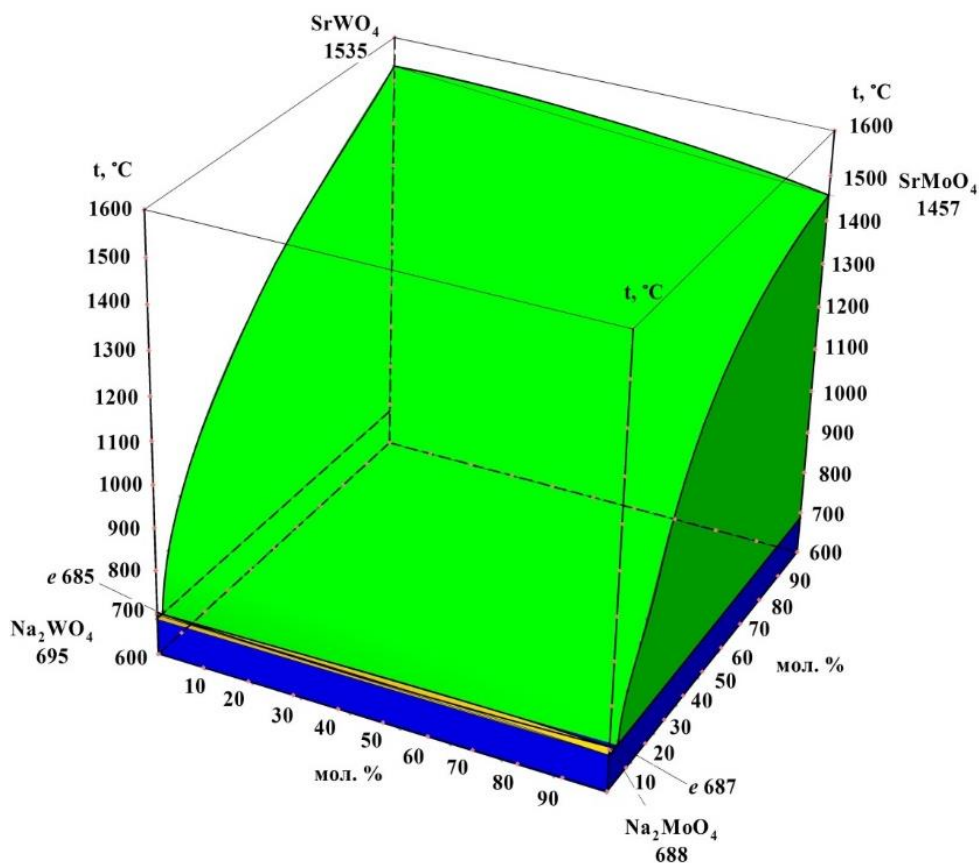


Рисунок 9 – 3D модель трехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+}||\text{WO}_4^{2-}, \text{MoO}_4^{2-}$

Четырехкомпонентная взаимная система $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+}||\text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$. Ограничители элементы показаны на призме составов четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+}||\text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ (рис. 11). В тройной взаимной системе $\text{Na}, \text{Sr}||\text{MoO}_4, \text{WO}_4$ образуются твердые растворы $\text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$,

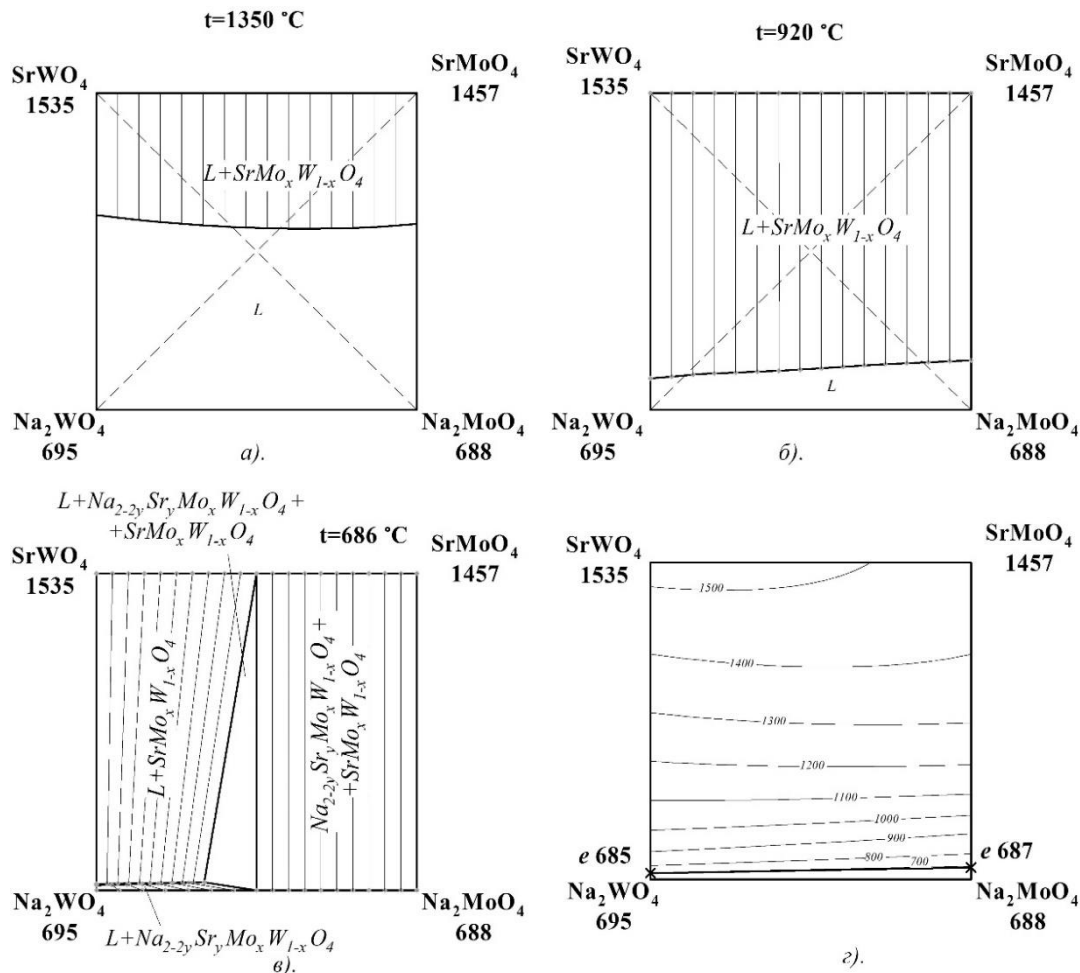


Рисунок 10 – Изотермические сечения системы $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{WO}_4^{2-}, \text{MoO}_4^{2-}$ при: а). 1350 °С; б). 920 °С; в). 686 °С; г). изотермы поверхности ликвидуса. Диаграммы получены на основании 3D модели

$\text{Na}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$. Также образуются устойчивые бинарные твердые растворы $\text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$, $\text{Na}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ и $\text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$. В системах SrCl_2 – SrMoO_4 – SrWO_4 и NaCl – Na_2MoO_4 – Na_2WO_4 .

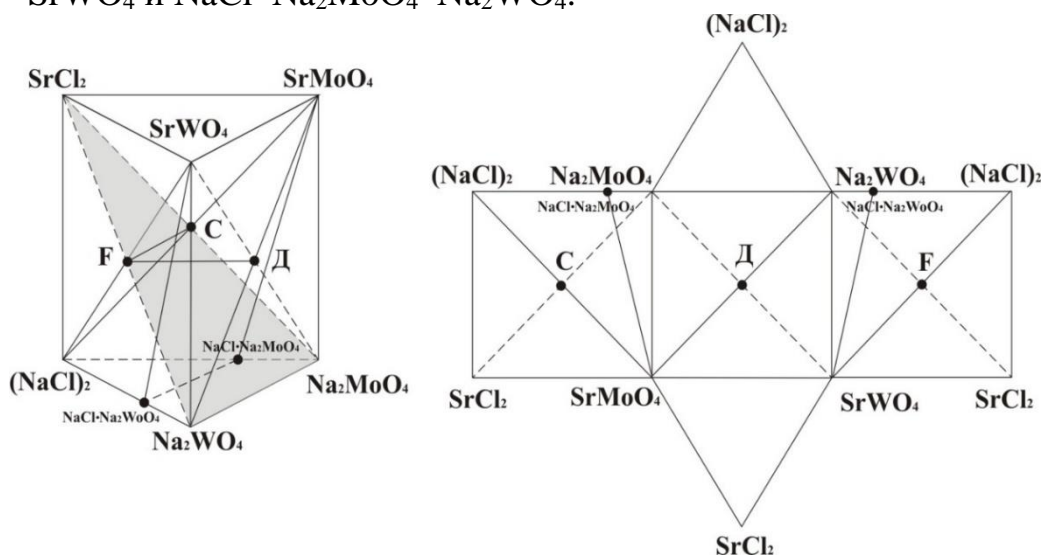


Рисунок 11 – Призма составов (а) и развертка граневых элементов четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$

Две тройные взаимные системы $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}$, $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}$, имеют одинаковую морфологию ликвидуса. В четырехкомпонентной системе предполагается отсутствие четверных точек неинвариантных равновесий

(табл. 2) и наличие устойчивых бинарных твердых растворов между SrMoO_4 и SrWO_4 , Na_2MoO_4 и Na_2WO_4 , $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4$, Na_3ClWO_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. 11), так и с помощью теории графов, составив матрицу смежности (табл. 2) на основе элементов ограничения.

Таблица 2 – Матрица смежности системы $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$

Вещество, индекс	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	X ₆	X ₇	X ₈
SrCl_2, X_1	1	1	0	0	0	0	1	1
NaCl, X_2		1	0	0	1	1	1	1
$\text{Na}_2\text{MoO}_4, X_3$			1	1	1	1	1	1
$\text{Na}_2\text{WO}_4, X_4$				1	1	1	1	1
$D_1, \text{Na}_3\text{ClMoO}_4, X_5$					1	1	1	1
$D_2, \text{Na}_3\text{ClWO}_4, X_6$						1	1	1
SrMoO_4, X_7							1	1
SrWO_4, X_8								1

Согласно теории графов необходимо решить логическое выражение (ЛВ), составленное на основе матрицы смежности. ЛВ имеет вид (3):

$$\text{ЛВ} = (X_1+X_3)(X_1+X_4)(X_1+X_5)(X_1+X_6)(X_2+X_3)(X_2+X_4) \quad (3)$$

Преобразуем это выражение с учетом закона поглощения (4):

$$\text{ЛВ} = (X_1+X_3X_4X_5X_6)(X_2+X_3X_4) = X_1X_2+X_1X_3X_4+X_3X_4X_5X_6 \quad (4)$$

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

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

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 прямоугольным сечением (рис. 12) $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4\text{--Na}_3\text{ClWO}_4\text{--SrMoO}_4\text{--SrWO}_4$; C2 и C3 соединяются стабильным треугольником $\text{NaCl--SrMoO}_4\text{--SrWO}_4$.

Древо фаз системы линейное (рис. 12). Оно включает стабильные элементы – тетраэдр, пентатоп и гексатоп, секущие элементы – треугольник и четырехвершинник (прямоугольник), Древо фаз позволяет осуществить прогноз кристаллизующихся фаз в системе.

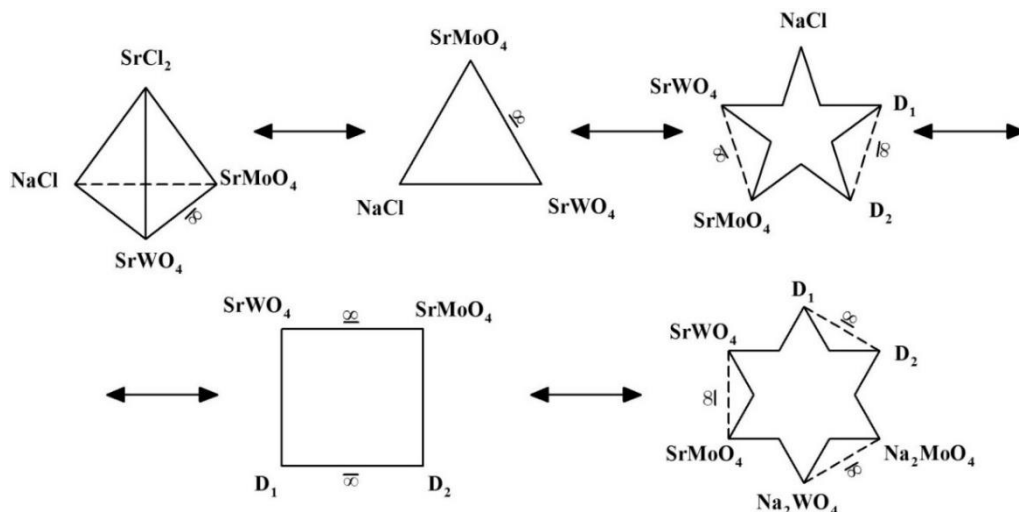


Рисунок 12 – Древо фаз четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$
 D_1 и D_2 – соединения $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4$ и Na_3ClWO_4 соответственно

Прогноз кристаллизующихся фаз в секущих и стабильных элементах проведем на основе моделирования фазового комплекса системы:

- стабильный гексатоп $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4\text{--Na}_3\text{ClMoO}_4\text{--Na}_3\text{ClWO}_4\text{--SrMoO}_4\text{--SrWO}_4$ – фазы $\text{Na}_{2-2y}\text{Sr}_y\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4 + \text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4 + \text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$;
- стабильный пентатоп $\text{NaCl--Na}_3\text{ClMoO}_4\text{--Na}_3\text{ClWO}_4\text{--SrMoO}_4\text{--SrWO}_4$ – фазы $\text{NaCl} + \text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4 + \text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$;
- стабильный тетрадр $\text{SrCl}_2\text{--NaCl--SrMoO}_4\text{--SrWO}_4$ – фазы $\text{NaCl} + \text{SrCl}_2 + \text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$.

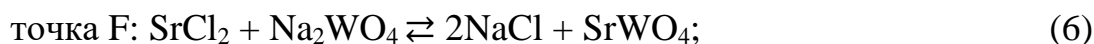
Описание химического взаимодействия конверсионным методом

В таблице 3 приведены тепловые эффекты и энергии Гиббса реакций обмена для стандартных условий.

Таблица 3 – Тепловые эффекты и энергии Гиббса 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		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	NaCl--SrMoO_4
$\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}$	84,604	90,482	F	NaCl--SrWO_4
$\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$	5,112	0,014	Д	$\text{Na}_2\text{WO}_4\text{--SrMoO}_4$

Для точек конверсии уравнения реакций обмена запишутся следующим образом:



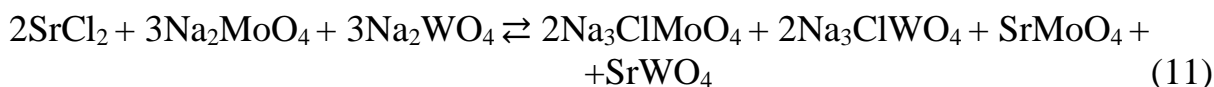
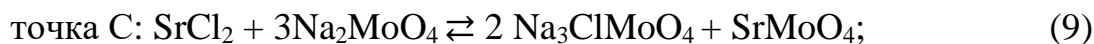
Для центральной точки линии конверсии суммируем уравнения реакций 5 и 6 ($\Delta_r H^0_{298} = -174,32$ кДж; $\Delta_r G^0_{298} = -180,95$ кДж) (7):



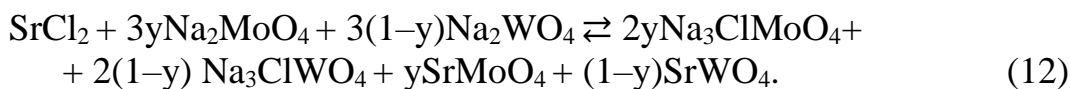
Выражая содержание С через X, а смеси F через (1-X), получаем уравнение реакции обмена для произвольной точки линии конверсии CF (8):

$2\text{SrCl}_2 + X \text{Na}_2\text{MoO}_4 + (1-X) \text{Na}_2\text{WO}_4 \rightleftharpoons 4\text{NaCl} + X \text{SrWO}_4 + (1-X) \text{SrMoO}_4$ (8)
 где X – эквивалентная доля компонентов, входящих в C .

Из данных по двойным системам известно, что SrWO_4 и 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 NaCl и $\text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$. Как отмечено выше, точкам конверсии C и F отвечают реакции образования двойных соединений (9, 10). Поэтому все точки линии конверсии CF характеризуются следующим суммарным уравнением (11):



Выражая содержание смеси C через y , а смеси F через $(1-y)$, получаем реакции образования двойных соединений для любой точки конверсии CF (12):



Из данных по ограничивающим элементам известно, что соединения $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4$ и Na_3ClWO_4 образуют непрерывные ряды твердых растворов. Следовательно, при полной кристаллизации сплава, продуктами реакции (12) 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 (11) и (12) показывает, что конечными продуктами взаимодействия на линии конверсии CF являются фазы NaCl , $\text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ и $\text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$.

Метод ионного баланса

На примере исходной смеси $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{Na}_2\text{WO}_4 + 2 \text{SrCl}_2$ опишем применение метода ионного баланса. Вначале рассмотрим следующее равновесие (13):



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

Приравниваем коэффициенты при ионах в левой и правой частях (14):

$$\begin{cases} 4\text{Na}^+ = z \\ \text{WO}_4^{2-} = y \\ \text{MoO}_4^{2-} = x \\ 2\text{Sr}^{2+} = x = y \\ 4\text{Cl}^- = z \end{cases} \quad (14)$$

Из этой системы линейных уравнений получаем $x=1; y=1$ и $z=4$. Так как коэффициенты больше нуля, то реализуется уравнение (15):



Приведенная брутто реакция распадается на две более простых реакции (16, 17):





В правой части брутто-реакции приведены соли, входящие в стабильный треугольник $\text{SrMoO}_4\text{-SrWO}_4\text{-NaCl}$. Кристаллизующимися из расплава фазами будут NaCl и твердые растворы $\text{SrMo}_{0,5}\text{W}_{0,5}\text{O}_4$, так как соотношение $\text{MoO}_4^{2-} / \text{WO}_4^{2-} = 1:1$.

В третьей главе приводятся результаты экспериментального исследования фазовых равновесий в системах методами ДТА и РФА. Кривые нагревания и охлаждения составов снимали на установке ДТА в стандартном исполнении, а также на установке синхронного термического анализа STA 449 F3 Phoenix, фирмы NETZSCH, предназначенной для работы в интервале температур от комнатной до 1500°C в атмосфере аргона или гелия. Для исследования при низких температурах использована установка НДТА. Рентгенофазовый анализ проводят на дифрактометрах ДРОН-2.0 и ДРОН-3.0.

Взаимодействие во взаимных системах $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-} (\text{WO}_4^{2-})$, $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} // \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$. Исследовано взаимодействие в порошкообразных гомогенизированных смесях 0,5 экв. долей $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + 0,5$ экв. долей SrCl_2 (состав 1 – 2,0592 г $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + 1,5853$ г SrCl_2), 0,5 экв. долей $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 0,5$ экв. долей SrCl_2 (состав 2 – 2,9383 г $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 1,5853$ г 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 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 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. Используются реактивы квалификации «хч» и «чда».

На кривой ДТА нагрева состава 1 (рис. 13) отмечены следующие термоэффекты: а) эндоэффект при $457,2^\circ\text{C}$, отвечающий α/β полиморфному переходу Na_2MoO_4 ; б) экзоэффект, с началом при $541,5^\circ\text{C}$ и завершающийся при $555,4^\circ\text{C}$ – соответствует экзотермической реакции обмена; в) эндоэффект при $775,3^\circ\text{C}$ отвечает температуре перевальной точки. До полного расплавления смеси не нагревали ввиду высокой температуры плавления. После получения информации о температуре плавления, соответствующей перевальной точке в 784°C , проводили охлаждение смесей. На кривой охлаждения смеси 1 (рис. 13) отмечено два экзоэффекта: при $781,1^\circ\text{C}$ (отвечает температуре перевальной точки) и при 623°C (отвечает тройной эвтектике в симплексе $\text{NaCl-SrMoO}_4\text{-Na}_3\text{ClMoO}_4$). Оставшуюся смесь 1, из которой отбирали часть для снятия ДТА, поместили в печь шахтного типа с температурой 700°C , выдержали в течение 10 минут. Затем в печи снизили температуру до 600°C , выдержали в течение одного часа и закалили во льду. Рентгенограмма закаленной смеси, приведенная на рис. 14 показала наличие следующих фаз: NaCl , SrMoO_4 и $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4$.

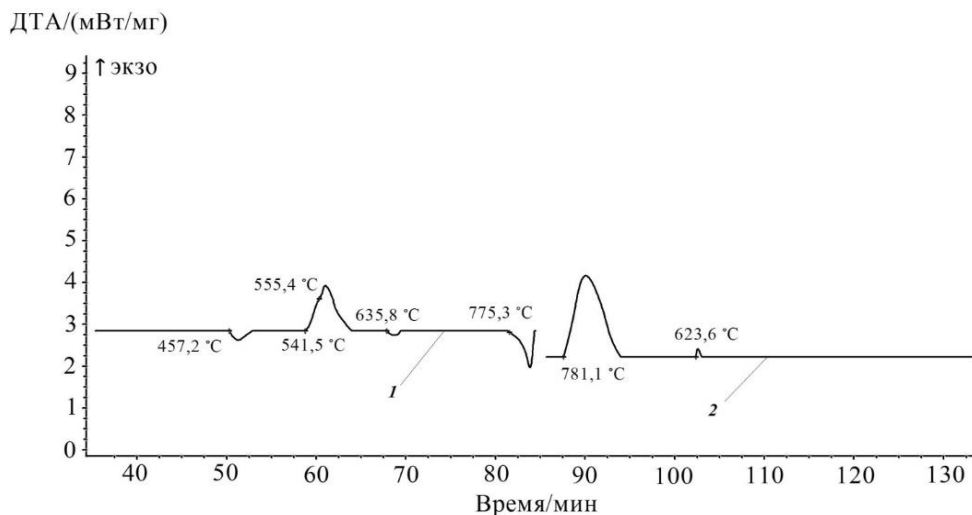


Рисунок 13 – Кривые ДТА нагревания и охлаждения реакционной смеси $\text{SrCl}_2 + \text{Na}_2\text{MoO}_4$: 1 – дифференциальная кривая нагревания, 2 – дифференциальная кривая охлаждения

Исследование составов смесей, отвечающих линиям конверсии. Методом ДТА исследованы смеси, отвечающие линии конверсии FC и CD. Т-х-диаграмма линии конверсии FC построена по совокупности пяти составов (рис. 15). Ликвидус, вследствие высоких температур плавления, указан приблизительно пунктиром, а смеси исследовали ~ до 850°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 $\text{SrMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4 + \text{NaCl} + f$ ($f - \text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$).

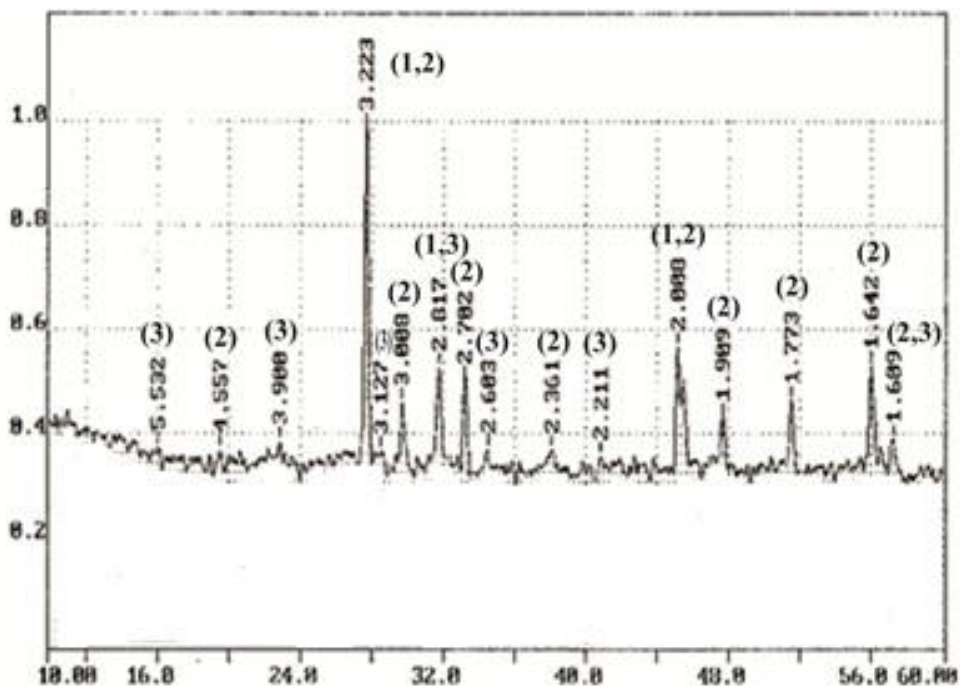


Рисунок 14 – Рентгенограмма порошка после реакции смеси $\text{SrCl}_2 + \text{Na}_2\text{MoO}_4$
(фазы: 1 – NaCl ; 2 – SrMoO_4 ; 3 – $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4$)

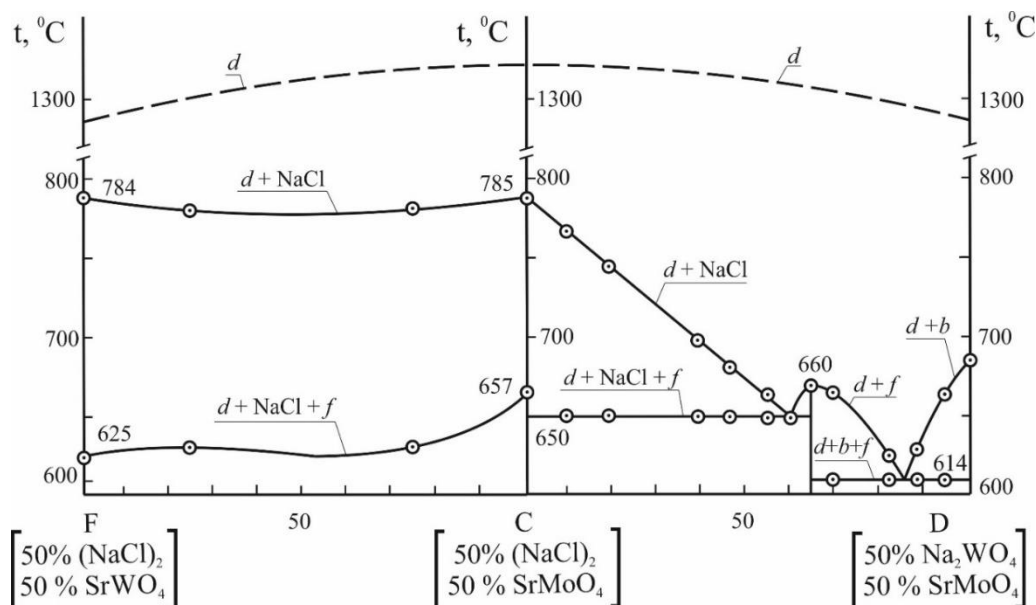


Рисунок 15 – T - x -диаграмма линий конверсии CF и CD

Линия конверсии CD (рис. 15) построена по данным о температурах фазовых переходов 14 составов. На этой линии также отсутствуют термоэффекты, отвечающие кристаллизации четырех фаз. Рентгенофазовый анализ сплава 50%F + 50%C ($0,5 \text{ SrCl}_2 + 0,25 \text{ Na}_2\text{WO}_4 + 0,25 \text{ Na}_2\text{MoO}_4$) доказывает существование трех фаз в продуктах кристаллизации.

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 (рис. 16). Данные по координатам тройной эвтектики позволили провести планирование эксперимента. Экспериментально изучен политермический разрез АВ [А (70% мас. H_2O + 30% мас. $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$); В (70% мас. H_2O + 30% мас. NH_4NO_3)]. Определен методом НДТА состав эвтектики: 30,5 мас.% $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ + 13 мас.% NH_4NO_3 + 56,5 мас. % H_2O с температурой плавления смеси – 23,5 °С.

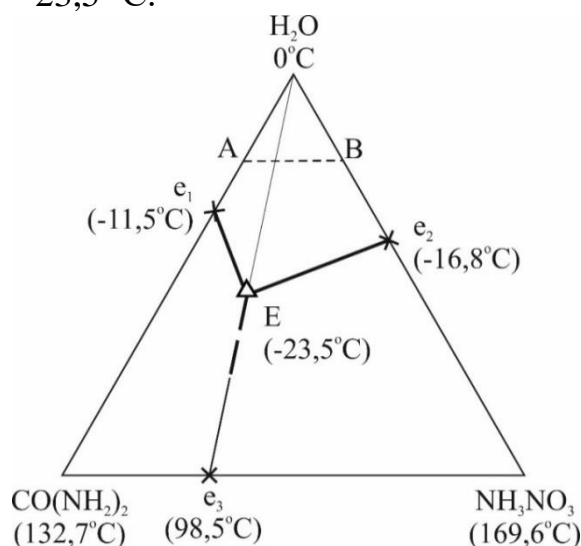


Рисунок 16 – Треугольник составов трехкомпонентной системы $\text{H}_2\text{O-CO}(\text{NH}_2)_2\text{-NH}_4\text{NO}_3$ и расположение политермического разреза АВ

Система $\text{NaCl-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$. Данные по двойным системам нанесены на треугольник составов (рис. 17). Тройная эвтектика расположена в симплексе $\text{H}_2\text{O-CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O-NaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Изучено политермическое сечение FG [F (85

масс.% H₂O + 15 масс.% CaCl₂); G (85 масс.% H₂O + 15 масс.% NaCl). Определено соотношение хлорида кальция и хлорида натрия из диаграммы состояния политермического разреза FG в тройной эвтектической точке (\bar{E}). Определена температура плавления и состав тройной эвтектики $\sim -65 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

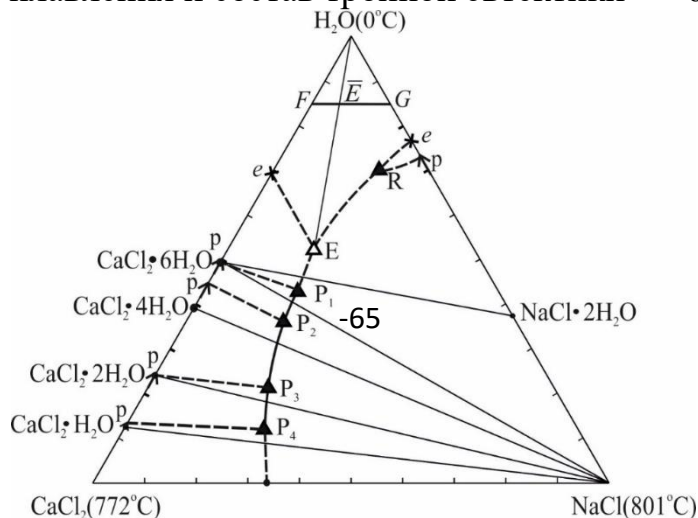


Рисунок 17 – Модель ликвусуса трехкомпонентной системы NaCl-CaCl₂-H₂O

Система NaNO₂-CH₃COONa-H₂O. Для экспериментального исследования выбран политермический разрез CD [C (80% мас. H₂O + 20% мас. NaNO₂); D (80% мас. H₂O + 20% мас. CH₃COONa)]/ Получены кривые нагревания (охлаждения) для 6 составов. определено отношение нитрита натрия NaNO₂ и ацетата натрия CH₃COONa из Т-х-диаграммы политермического разреза CD в эвтектической точке (\bar{E}), а также, температура плавления тройной эвтектики (- 40,5±0,5°C). Изучением политермического разреза H₂O→ \bar{E} →E выявлен эвтектический состав: 64,0 масс.% H₂O + 23,0 масс.% NaNO₂ + 13,0 масс.% CH₃COONa.

В четвертой главе приведено обсуждение результатов моделирования систем LiCl-L₂MoO₄-Li₂WO₄, NaCl-NaMoO₄-Na₂WO₄ и Na⁺,Sr²⁺||MoO₄²⁻,WO₄²⁻. Показано удовлетворительное согласование экспериментальных данных с данными моделирования ликвидусов (на примере NaCl-NaMoO₄-Na₂WO₄ и Na⁺,Sr²⁺ || MoO₄²⁻, WO₄²⁻, рис. 18, 19).

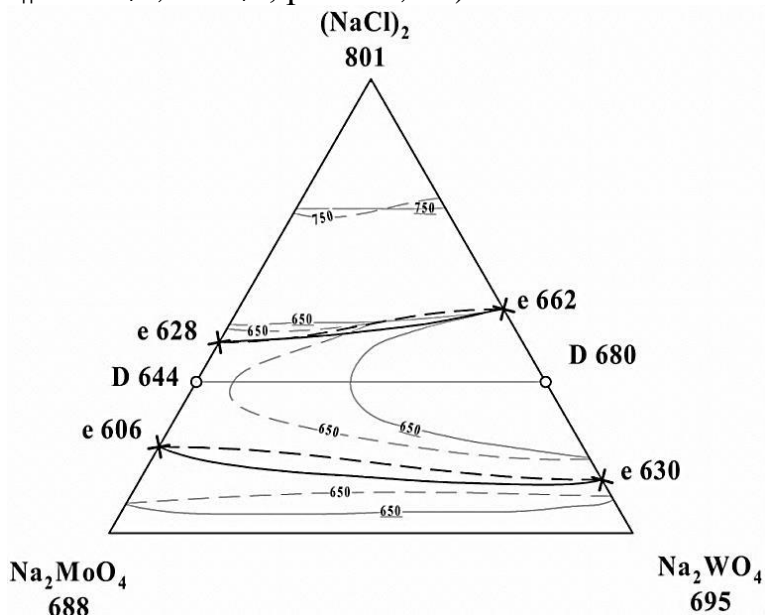


Рисунок 18 – Треугольник составов системы Na⁺||Cl⁻,WO₄²⁻,MoO₄²⁻ с нанесенными линиями – изотермами ликвидуса системы (тонкие линии) и моновариантными линиями (толстые линии). Штриховыми линиями представлены данные, полученными из 3D модели, сплошными – экспериментально

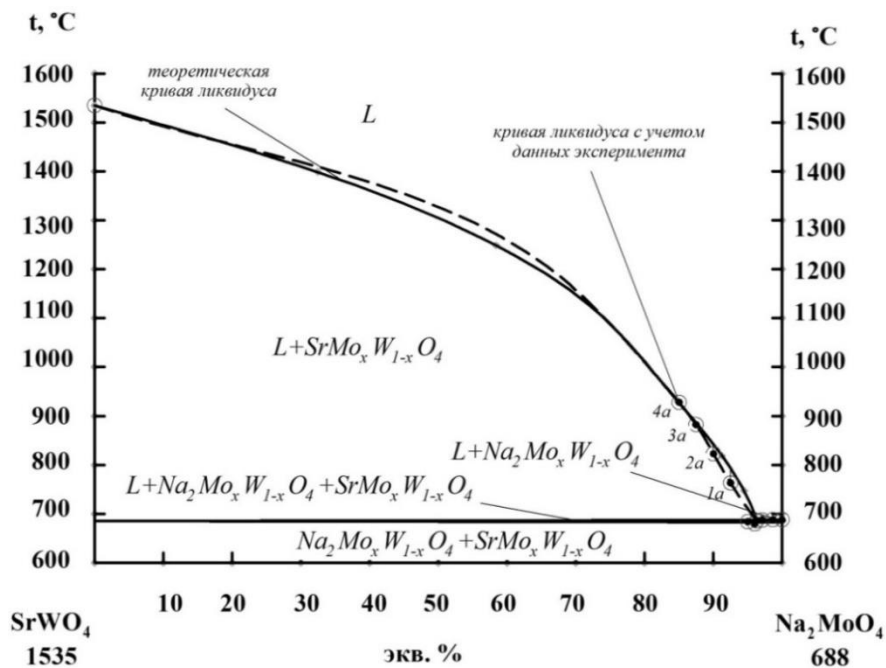


Рисунок 19 – Политермический разрез нестабильной диагонали $\text{SrWO}_4\text{--Na}_2\text{MoO}_4$ системы $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{WO}_4^{2-}, \text{MoO}_4^{2-}$ и изображенные на нем экспериментальные точки (температура в $^\circ\text{C}$)

Фазовые реакции в изученной четырёхкомпонентной взаимной системе $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ (рис. 20) приведены в таблице 4.

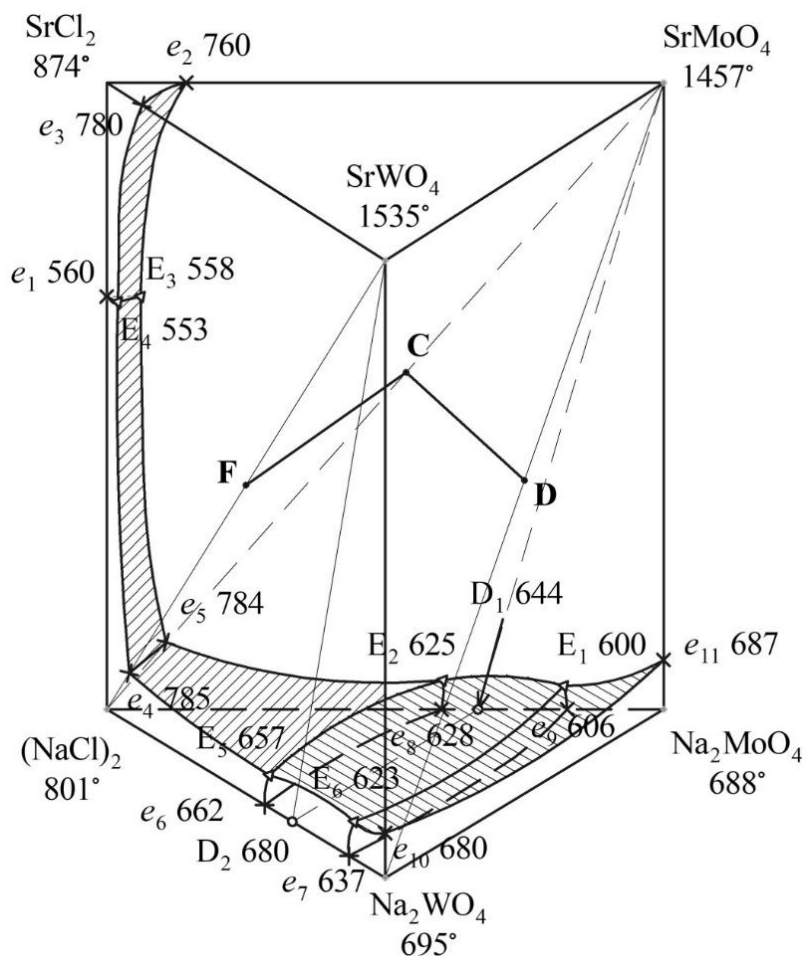


Рисунок 20 – Эскиз объёмов кристаллизации четырёхкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$

Вследствие высоких температур плавления, доминирующие поля кристаллизации имеет SrЭО₄ (Э – Мо, W). В тройной взаимной системе Na⁺, Sr²⁺||MoO₄²⁻, WO₄²⁻ доминируют твёрдые растворы SrMo_xW_{1-x}O₄. В призме составов также преобладает объём кристаллизации твёрдых растворов SrMo_xW_{1-x}O₄ (рис. 20).

Таблица 4 – Фазовые равновесия для элементов призмы составов системы Na⁺, Sr²⁺||Cl⁻, MoO₄²⁻, WO₄²⁻.

№	Элемент диаграммы	Фазовое равновесие	Равновесное состояние
1	SrCl ₂ – e ₁ -E ₃ -E ₄ -e ₃ - e ₂	L ⇌ 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 ⇌ SrMo _x W _{1-x} O ₄	
3	e ₁ -NaCl-e ₆ -E ₅ -E ₂ -e ₅ -E ₃ -E ₄	L ⇌ NaCl	
4	Na ₂ MoO ₄ -e ₁₁ -E ₁ -E ₆ -e ₇ - Na ₂ WO ₄ - e ₁₀	L ⇌ Na _{2-2y} Sr _y Mo _x W _{1-x} O ₄	
5	e ₇ -E ₆ -e ₉ -E ₁ -E ₂ -e ₈ -e ₆ -E ₃	L ⇌ Na ₃ ClMo _x W _{1-x} O ₄	
6	e ₂ - e ₃ -E ₄ -E ₃ - e ₂	L ⇌ SrMo _x W _{1-x} O ₄ + SrCl ₂	дивариантное
7	e ₁ -E ₃ -E ₄ - e ₁	L ⇌ NaCl+SrCl ₂	
8	E ₃ -E ₄ -e ₄ -E ₅ -E ₂ -e ₅ -E ₃	L ⇌ SrMo _x W _{1-x} O ₄ + NaCl	
9	E ₅ -E ₆ -E ₁ -E ₂ - E ₅	L ⇌ SrMo _x W _{1-x} O ₄ + Na ₃ ClMo _x W _{1-x} O ₄	
10	e ₆ -E ₅ -E ₂ -e ₈ -e ₆	L ⇌ NaCl+ Na ₃ ClMo _x W _{1-x} O ₄	
11	e ₇ -E ₆ -E ₁ -e ₉ -e ₇	L ⇌ Na ₃ ClMo _x W _{1-x} O ₄ + + Na _{2-2y} Sr _y Mo _x W _{1-x} O ₄	
12	e ₁₀ -e ₁₁ -E ₁ -E ₆ -e ₁₀	L ⇌ SrMo _x W _{1-x} O ₄ + Na _{2-2y} Sr _y Mo _x W _{1-x} O ₄	
13	E ₃ -E ₄	L ⇌ SrCl ₂ +NaCl+ SrMo _x W _{1-x} O ₄	дивариантное
14	E ₂ -E ₅	L ⇌ NaCl+SrMo _x W _{1-x} O ₄ + Na ₃ ClMo _x W _{1-x} O ₄	
15	E ₁ -E ₆	L ⇌ SrMo _x W _{1-x} O ₄ + Na _{2-2y} Sr _y Mo _x W _{1-x} O ₄ + Na ₃ ClMo _x W _{1-x} O 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 Li, M²⁺||MoO₄²⁻, WO₄²⁻ (M-Ca, Sr) кристаллизующиеся в двух полях фазы Li₂Mo_xW_{1-x}O₄ и MMo_xW_{1-x}O₄;

- в системах Li⁺||F⁻, Cl⁻ (J⁻), MoO₄²⁻, WO₄²⁻ прогнозируется три объема кристаллизации фаз LiF, LiCl, (LiJ) и Li₂Mo_xW_{1-x}O₄;

- в системах Na⁺(K⁺)||F⁻, Br⁻ (J⁻), MoO₄²⁻, WO₄²⁻ объемы кристаллизации принадлежат фаз Na⁺(K⁺)F⁻, Na⁺(K⁺) Br⁻ (J⁻), Na₃FMo_xW_{1-x}O₄ (K₃FMo_xW_{1-x}O₄) и Na₂⁺(K₂⁺)Mo_xW_{1-x}O₄;

- в системах $\text{Li}^+, \text{K}^+ || \text{Cl}^-(\text{J}), \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ 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 $\text{Li}^+, \text{M}^{2+} || \text{Hal}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ 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 $\text{Na}^+, \text{M}^{2+} || \text{Hal}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-} (\text{M}^{2-} - \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+} \text{Hal}^- \text{Br}^- \text{J}^-)$;
- в системах $\text{K}^+, \text{Ca}^{2+} || \text{Br}^-(\text{J}^-), \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ призмы составов включают объемы кристаллизующихся фаз $\text{KBr}(\text{KJ}), \text{CaBr}_2(\text{CaJ}_2), \text{KCaCl}_2, \text{K}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4, \text{CaMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$.

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 кристаллизующихся фаз LiCl и $\text{Li}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$), с двойными соединениями $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{MoO}_4-\text{Na}_2\text{WO}_4$), с двойными соединениями (поля кристаллизующихся фаз $\text{Na}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4, \text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$); $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$ (два поля кристаллизующихся 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 $0 \dots 5\%$, для большинства (85%) сплавов.

4. Проведено разбиение на симплексы четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$, 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 $\text{Na}^+, \text{M}^{2+} || \text{Hal}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-} (\text{M}^{2+} - \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}; \text{Hal}^- - \text{Br}^-, \text{J}^-)$ показало, что они состоят из тетраэдра $\text{NaHal}-\text{Me}(\text{Hal})_2-\text{MMoO}_4-\text{MWO}_4$ и пентатопа $\text{NaHal}-\text{Na}_2\text{MoO}_4-\text{Na}_2\text{WO}_4-\text{MWO}_4$, соединяющихся стабильным секущим треугольником $\text{NaHal}-\text{MMoO}_4-\text{MWO}_4$.

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 $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}$; $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{Cl}^-, \text{WO}_4^{2-}$; $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$, сведения о температурах плавления самых низкоплавких тройных эвтектик, о температурах перевальных точек на стабильных диагоналях $\text{NaCl}-\text{SrЭO}_4$, а также температурах ликвидуса.

6. Экспериментально исследована система $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{Cl}^-, \text{MoO}_4^{2-}, \text{WO}_4^{2-}$. 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

Статьи в журналах, рекомендованных ВАК

1. Милов С.Н. Компьютерная модель фазового комплекса системы $\text{LiCl} - \text{Li}_2\text{MoO}_4 - \text{Li}_2\text{WO}_4$ / А.В. Бурчаков, И.К. Гаркушин, С.Н. Милов // Изв. Саратов. ун-та. Новая серия. Химия. Биология. Экология, 2018. - Т.18. - Вып.4 - С.370-375
2. Милов С.Н. Образование непрерывных рядов твердых растворов в солевых системах / И.К. Гаркушин, М.В. Чугунова, А.В. Бурчаков, С.Н. Милов // Изв. Саратов. ун-та. Новая серия. Химия. Биология. Экология, 2018. - Т. 18. – Вып. 3. -С. 268-277.
3. Милов С.Н. Модель фазового комплекса трехкомпонентной взаимной системы $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} \parallel \text{WO}_4^{2-}, \text{MoO}_4^{2-}$ / А.В. Бурчаков, И.К. Гаркушин, С.Н. Милов, И.П. Калинина // Бутлеровские сообщения. 2019. - Т. 59. - №8. - С. 103-115
4. Милов С.Н. Прогнозирование фазовых равновесий в системе $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{Na}_2\text{WO}_4$ 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
5. Милов С.Н. 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
6. Милов С.Н. Исследование трехкомпонентной системы $\text{CaCl}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ / А.Ю. Копнина, С.Н. Милов, И.К. Гаркушин // Изв. СНЦ РАН. Спец. выпуск «Химия и хим. технология». Самара, 2004. - С.18-20.
7. Милов С.Н. Тройная водная система на основе мочевины и аммиачной селитры и использование данной смеси в качестве антигололёдного состава / А.Ю. Копнина, С.Н. Милов, И.К. Гаркушин, И.М. Кондратюк // Журн. неорг. химии. 2004. - Т.49. - Вып. 12. - С. 2101-2102.

Статьи в сборниках, тезисы докладов

1. Милов С.Н. Исследование и анализ систем ряда $\text{Na}, \text{M} \parallel \text{F}, \text{I}$ (где М-Са, Sr, Ва): В кн.: Актуальные проблемы современной химии / Тез. докл. / С.Н. Милов, И.К. Гаркушин, Н.Н. Вердиев. - Куйбышев, 1988. - С.51-52
2. Милов С.Н. Тройные взаимные системы $\text{Li}, \text{Ca} \parallel \text{F}, \text{ЭО}_4$: В кн.: Актуальные проблемы современной химии / Тез. докл. / С.Н. Милов, И.Е. Колосов, И.К. Гаркушин. - Куйбышев, 1988. - С.61.
3. Милов С.Н. Ограничивающие элементы четырёхкомпонентной взаимной системы $\text{Na}, \text{Sr} \parallel \text{Cl}, \text{MoO}_4, \text{WO}_4$: В кн.: Актуальные проблемы современной химии. Тез. докл. / С.Н. Милов, И.К. Гаркушин. - Куйбышев, 1989. - С.86
4. Милов С.Н. Физико - химическое взаимодействие в системах $\text{Na}, \text{M} \parallel \text{Cl}, \text{MoO}_4, \text{WO}_4$ (М-Са, Sr, Ва): В кн.: VIII Всесоюзн. совещ. по физико-химическому анализу. Тез. докл. / И.К. Гаркушин, С.Н. Милов, А.С. Космынин. - Саратов, 1991. - С.142
5. Милов С.Н. 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 основы для антиобледенительных смесей: В кн.: Окружающая среда для нас и будущих поколений. Тр. VII Междунар. конф. / Т.В. Лекомцева, И.К. Гаркушин,

- Е.Г. Данилушкина, А.Ю. Копнина, И.М. Кондратюк, С.Н. Милов. - Самара: СамГТУ, 2002. - С. 36-37.
6. Милов С.Н. Исследование трехкомпонентных водных систем, используемых в качестве антиобледенительных смесей: Тр. VIII Межд. конф. «Окружающая среда для нас и будущих поколений» / А.Ю. Копнина, И.К. Гаркушин, И.М. Кондратюк, Н.К. Назаров, С.Н. Милов. - Самара, 2003. - С. 70-71.
7. Милов С.Н. Проблемы использования антигололедных покрытий на автодорогах: В кн.: Тр. междунар. научн.-практической конф. «Безопасность и логистика транспортных систем». Ч. II. / А.Ю. Копнина, С.Н. Милов, И.К. Гаркушин, И.М. Кондратюк, Т.А. Нотина. – Самара, 2004. - С.124-125.
8. Милов С.Н. Исследование трех и четырехкомпонентных водных систем с целью использования их в качестве антигололедных покрытий на дорогах: В кн.: Тр. IX Межд. конф. «Окружающая среда для нас и будущих поколений» / А.Ю. Копнина, С.Н. Милов, И.М. Кондратюк, И.К. Гаркушин.– Самара, 2004. - С.49-50.
9. Милов С.Н. Описание химического взаимодействия в четырехкомпонентной взаимной системе Na^+ , Sr^{2+} || Cl^- , MoO_4^{2-} , WO_4^{2-} конверсионным методом и методом ионного баланса.: XII Межд. научно-практ. конф./И.К. Гаркушин А.В. Бурчаков С.Н. Милов Н.Н. Вердиев - г. Сочи, 2020, С.589-595

Монография

Милов С.Н. 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. - ISBN 978-5-7691-2211-8.

Выражаю благодарность научному руководителю, д.х.н., профессору Гаркушину Ивану Кирилловичу, доцентам Бурчакову А.В. и Сухаренко М.А., а также сотрудникам кафедры общей и неорганической химии СамГТУ за помощь в работе над диссертацией.

Автореферат отпечатан с разрешения диссертационного совета Д 212.263.02 при
ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет»
(протокол № ____ от _____ 2020 г.)
Заказ №. ____ Тираж 100 экз.
Форм. лист. 60×84 1/16. Отпечатано на ризографе.

ФГБОУ ВО «Тверской государственной университет»
Редакционно-издательское управление
170100 г. Тверь, Студенческий пер., д. 12