

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ NaF–NaCl–Na₂MoO₄–Na₂WO₄

© 2024 г. А. А. Матвеев^а, М. А. Сухаренко^{а, *}, И. К. Гаркушин^а

^аСамарский государственный технический университет,
ул. Молодогвардейская, 244, Самара, 443100 Россия

*e-mail: matveeva.97@mai.ru

Поступила в редакцию 22.02.2024 г.

После доработки 05.03.2024 г.

Принята к публикации 27.03.2024 г.

Проведено теоретическое и экспериментальное исследование четырехкомпонентной системы NaF–NaCl–Na₂MoO₄–Na₂WO₄. Система разбивается стабильным секущим треугольником и квадратом на стабильные тетраэдр, пятивершинник и шестивершинник. Для стабильных элементов древа фаз выполнен прогноз числа и состава кристаллизующихся фаз с учетом элементов ограничения, в которых одновременно присутствуют молибдат и вольфрамат натрия и соединения Na₃ClMoO₄, Na₃ClWO₄, Na₃FWO₄, Na₃FMoO₄, образующие непрерывные ряды твердых растворов: Na₂Mo_xW_{1-x}O₄, Na₃ClMo_xW_{1-x}O₄ и Na₄F₂Mo_xW_{1-x}O₄. Методом дифференциального термического анализа экспериментально изучены фазовые равновесия в стабильном тетраэдре NaF–NaCl–D₃–D₄. Установлено отсутствие в тетраэдре точек невариантных равновесий и показана устойчивость непрерывных рядов твердых растворов. Определены температура плавления и состав сплава, отвечающего точке, лежащей на моновариантной кривой, соединяющей тройные эвтектики E₂ и E₄. Описаны фазовые реакции для различных элементов тетраэдра составов четырехкомпонентной системы.

Ключевые слова: физико-химический анализ, фазовые равновесия, фазовые диаграммы, непрерывный ряд твердых растворов, дифференциальный термический анализ

DOI: 10.31857/S0044457X24070134, EDN: XNIOPG

ВВЕДЕНИЕ

Многие материалы представляют собой смеси, состоящие из нескольких компонентов. Компонентами смесей могут быть металлы [1–3], соли [4–10], оксиды металлов [11, 12], органические соединения [13–16]. При этом роль фазовых диаграмм крайне важна для понимания характера взаимодействия между компонентами системы. В настоящее время изучению фазовых диаграмм с участием молибдатов и вольфраматов щелочных и щелочноземельных металлов, получению двойных соединений и исследованию их свойств посвящено множество работ [17–22]. В том числе уделено большое внимание именно изучению систем с непрерывными рядами твердых растворов (НРТР) между однотипными исходными молибдатами и вольфраматами и соединениями на их основе [21–32]. Тем не менее фазовые равновесия в некоторых системах на основе галогенидов, молибдатов и вольфраматов щелочных металлов остаются недостаточно хорошо изученными.

Целью настоящей работы является исследование фазовых равновесий в стабильном тетраэдре NaF–NaCl–Na₃ClMoO₄–Na₃ClWO₄ четырехкомпонентной системы NaF–NaCl–Na₂MoO₄–Na₂WO₄, подтверждение древа фаз, выявление смесей для растворения тугоплавких молибдатов, вольфраматов щелочноземельных металлов и возможного электрохимического получения молибден-вольфрамовых сплавов из расплавов.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Четырехкомпонентная система NaF–NaCl–Na₂MoO₄–Na₂WO₄ состоит из четырех индивидуальных веществ, термические и термодинамические свойства которых даны в описании стабильного треугольника NaF–Na₃ClMoO₄–Na₃ClWO₄ [33]. Развертка граневых элементов четырехкомпонентной системы NaF–NaCl–Na₂MoO₄–Na₂WO₄ приведена на рис. 1. Четырехкомпонентная система включает шесть элементов ограничения, из них система NaF–NaCl имеет эвтектический характер плавления, в системах

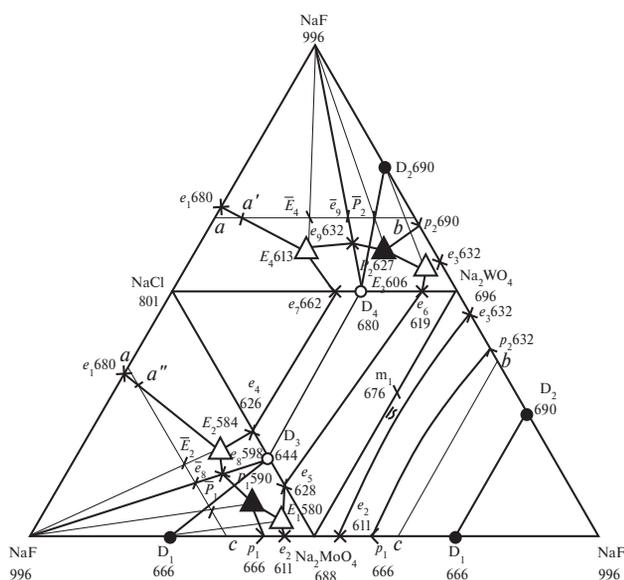


Рис. 1. Развертка граневых элементов четырехкомпонентной системы $\text{NaF-NaCl-Na}_2\text{MoO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$.

$\text{NaF-Na}_2\text{MoO}_4$ и $\text{NaF-Na}_2\text{WO}_4$ образуются соединения $\text{Na}_4\text{F}_2\text{MoO}_4$ (D_1) и $\text{Na}_4\text{F}_2\text{WO}_4$ (D_2) инконгруэнтного типа плавления, а в системах $\text{NaCl-Na}_2\text{MoO}_4$ и $\text{NaCl-Na}_2\text{WO}_4$ – соединения $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4$ (D_3) и Na_3ClWO_4 (D_4) конгруэнтного типа плавления. В системе $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$ образуется НРТП с минимумом. Из четырех тройных систем ограничения в двух системах ($\text{NaCl-Na}_2\text{MoO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$, $\text{NaF-Na}_2\text{MoO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$) образуются НРТП, а в двух других ($\text{NaF-NaCl-Na}_2\text{MoO}_4$ и $\text{NaF-NaCl-Na}_2\text{WO}_4$) – тройные эвтектики и перитектики.

Разбиение на симплексы четырехкомпонентной системы $\text{NaF-NaCl-Na}_2\text{MoO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$ геометрическим методом и древо фаз приведены в работе [33]. На основании древа фаз выполнен прогноз числа и состава кристаллизующихся фаз в каждом симплексе системы. Молибдат и вольфрамат натрия, а также соединения на их основе вследствие близости значений ионных радиусов (3.78 и 3.79 Å соответственно) [21] после расплавления и кристаллизации образуют НРТП $\text{Na}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$, $\text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ и $\text{Na}_4\text{F}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$. Благодаря этому в стабильных и секущих элементах древа фаз возможны два варианта прогноза числа и состава кристаллизующихся фаз.

1. В случае устойчивости НРТП на основе молибдата и вольфрамата натрия, а также их соединений возможна кристаллизация следующих фаз: в стабильном секущем треугольнике

$\text{NaF-D}_3\text{-D}_4\text{-NaF}$ НРТП $\text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ [33], в стабильном секущем четырехугольнике $D_1\text{-D}_2\text{-D}_3\text{-D}_4$ $\text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ и НРТП $\text{Na}_4\text{F}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$, в стабильном тетраэдре $\text{NaF-NaCl-D}_3\text{-D}_4\text{-NaF}$ NaCl и $\text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$, в стабильном пятивершиннике $\text{NaF-D}_1\text{-D}_2\text{-D}_3\text{-D}_4\text{-NaF}$ $\text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ и $\text{Na}_4\text{F}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$, в стабильном шестивершиннике $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4\text{-D}_1\text{-D}_2\text{-D}_3\text{-D}_4$ $\text{Na}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$, $\text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$ и $\text{Na}_4\text{F}_2\text{Mo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$.

2. В случае распада НРТП на основе молибдата и вольфрамата натрия возможна кристаллизация следующих фаз: в стабильном секущем треугольнике $\text{NaF-D}_3\text{-D}_4$ фторида натрия и ограниченных твердых растворов (ОТР) на основе соединений D_3 и D_4 ; в секущем стабильном четырехугольнике $D_1\text{-D}_2\text{-D}_3\text{-D}_4$ ОТР на основе соединений D_1 и D_2 , D_3 и D_4 ; в стабильном тетраэдре $\text{NaF-NaCl-D}_3\text{-D}_4$ фторида натрия, хлорида натрия, ОТР на основе соединений D_3 и D_4 ; в стабильном пятивершиннике $\text{NaF-D}_1\text{-D}_2\text{-D}_3\text{-D}_4$ фторида натрия и ОТР на основе соединений D_1 , D_2 , D_3 , D_4 ; в стабильном шестивершиннике $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4\text{-D}_1\text{-D}_2\text{-D}_3\text{-D}_4$ ОТР на основе молибдата и вольфрамата натрия, ОТР на основе соединений D_1 и D_2 , D_3 и D_4 .

С учетом того, что в стабильном треугольнике $\text{NaF-D}_3\text{-D}_4$ методами дифференциального термического (ДТА) и рентгенофазового (РФА) анализа установлены только две фазы – NaF и ОТР $\text{Na}_3\text{ClMo}_x\text{W}_{1-x}\text{O}_4$, а также данных [18, 19] в четырехкомпонентной системе бинарные твердые растворы между однотипными исходными веществами и двойными соединениями также будут устойчивы. Следовательно, чтобы подтвердить отсутствие точек невариантных равновесий в четырехкомпонентной системе $\text{NaF-NaCl-Na}_2\text{MoO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$, помимо изученного стабильного секущего треугольника $\text{NaF-D}_3\text{-D}_4$ достаточно исследовать один из стабильных элементов древа фаз – тетраэдр $\text{NaF-NaCl-D}_3\text{-D}_4$, пятивершинник $\text{NaF-D}_1\text{-D}_2\text{-D}_3\text{-D}_4$ или шестивершинник $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4\text{-D}_1\text{-D}_2\text{-D}_3\text{-D}_4$ [18, 19, 33].

Приведем имеющиеся в литературе данные по элементам ограничения четырехкомпонентной системы. Сведения об исходных компонентах приведены в работах [33–35], температура плавления – на развертке граневых элементов. Смеси всех веществ выражены в молярных концентрациях эквивалентов. Данные по координатам то-

чек невариантных равновесий двух- и трехкомпонентных систем [36–38] приведены на рис. 1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование фазовых равновесий проводили с помощью ДТА по методике [33]. В работе использовали следующие реактивы: NaF “х. ч.” (содержание основного вещества 99.9 мас. %), NaCl “х. ч.” (99.9 мас. %), Na₂WO₄ “ч. д. а.” (99.5 мас. %), Na₂MoO₄ “ч. д. а.” (99.5 мас. %). Составы всех смесей, представленные в настоящей работе, выражены в молярных концентрациях эквивалента.

Исследование стабильного треугольника NaF–D₃–D₄ четырехкомпонентной системы NaF–NaCl–Na₂MoO₄–Na₂WO₄ методами ДТА и РФА приведено в работе [33]. Установлена стабильность НРТР Na₃ClMo_xW_{1-x}O₄ и наличие в треугольнике двух твердых фаз – NaF и Na₃ClMo_xW_{1-x}O₄.

Для экспериментального изучения стабильного тетраэдра NaF–NaCl–D₃–D₄ четырехкомпонентной системы в соответствии с правилами проекционно-термографического метода [20, 21] в объеме кристаллизации фторида натрия (частично у вершины *a* в объеме хлорида натрия) было выбрано двумерное политермическое сечение *abc* (*a* [30% NaF + 70% NaCl], *b* [30% NaF + 70% Na₂WO₄], *c* [30% NaF + 70% Na₂MoO₄]), на стороны которого из полюсов кристаллизации нанесены проекции тройных точек невариантных равновесий (рис. 2). В данном

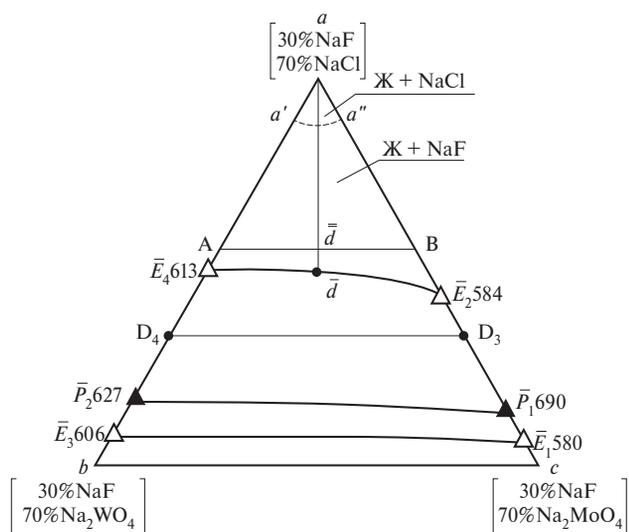


Рис. 2. Концентрационная проекция политермического сечения *abc*.

сечении был изучен одномерный политермический разрез АВ (*A* [55% *a* + 45% *b*], *B* [55% *a* + 45% *c*]) (рис. 3). В результате исследования политермических разрезов *a*→*d*→*d* (*d* – проекция точки *d* на разрез АВ из вершины *a*, *d* – проекция точки *d* на моновариантной кривой *E₄E₂* в сечении *abc* (рис. 2) из вершины NaF тетраэдра (рис. 4)) и NaF→*d*→*d* (рис. 5) выявлены

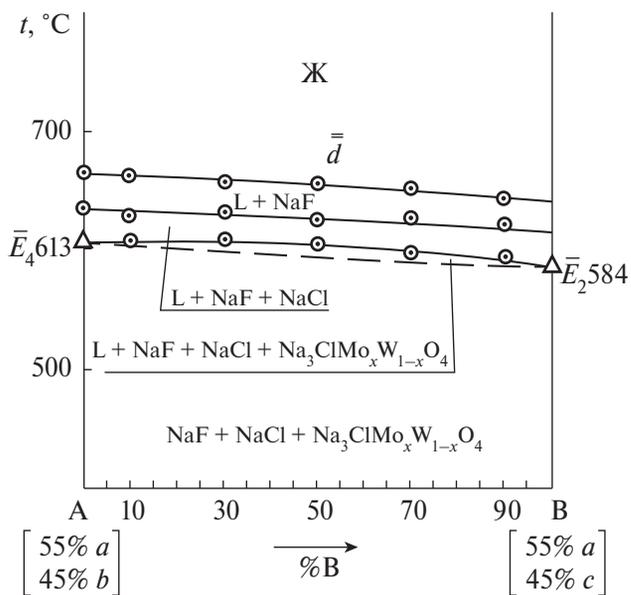


Рис. 3. *T*-*x*-диаграмма разреза АВ.

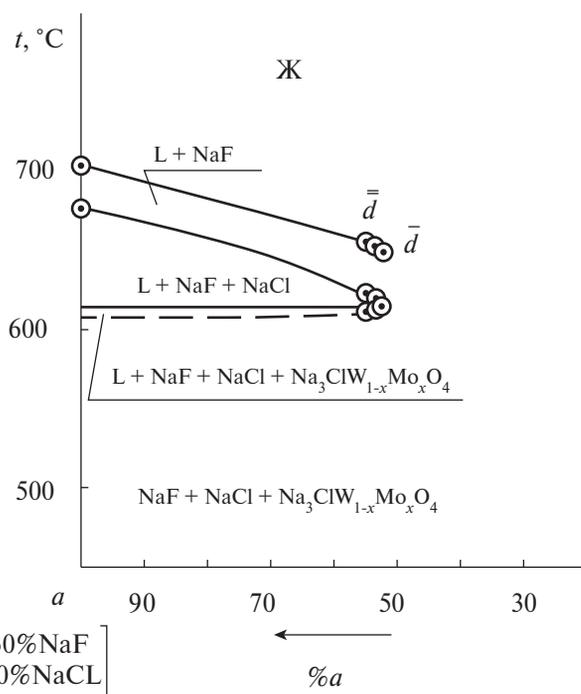


Рис. 4. *T*-*x*-диаграмма разреза [NaF (30%) + NaCl (70%)]→*d*→*d*.

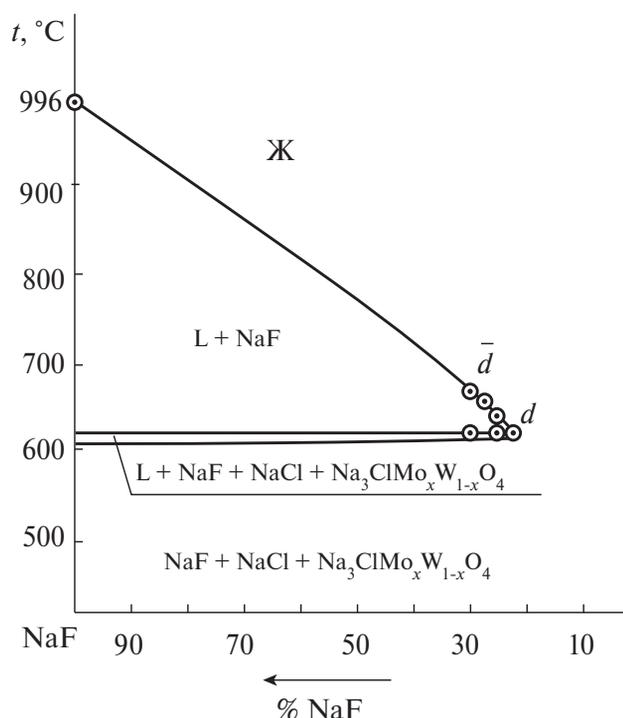


Рис. 5. T - x -диаграмма разреза $\text{NaF}-\bar{d}-d$.

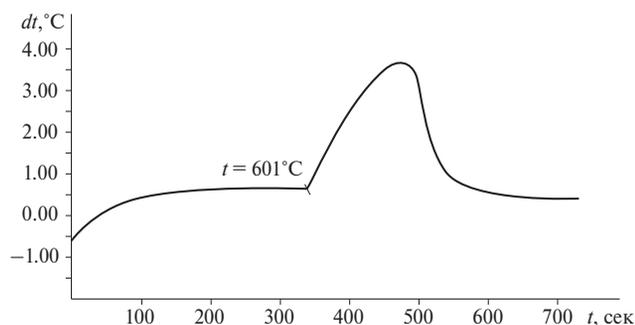


Рис. 6. Кривая ДТА охлаждения смеси, отвечающей составу точки d .

температура плавления и состав сплава, отвечающего точке d (601°C , $19\% \text{NaF} + 42\% \text{NaCl} + 19.5\% \text{Na}_2\text{MoO}_4 + 19.5\% \text{Na}_2\text{WO}_4$), лежащей на моновариантной кривой, соединяющей тройные эвтектики E_2 и E_4 . Кривая ДТА охлаждения смеси, отвечающей точке d , приведена на рис. 6. Как видно из политермических разрезов, в субсолидусе находятся только три фазы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В исследуемой четверной системе $\text{NaF}-\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{MoO}_4-\text{Na}_2\text{WO}_4$ из четырех тройных систем ограничения только две относятся к системам эвтектического типа, а в двух других системах образуются НРТР на основе молибда-

тов и вольфраматов натрия и соединений на их основе.

Разбиение на симплексы четырехкомпонентной системы $\text{NaF}-\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{MoO}_4-\text{Na}_2\text{WO}_4$ проведено геометрически. Древо фаз, имеющее линейное строение, подтверждено экспериментальными исследованиями с помощью ДТА и РФА секущего стабильного треугольника $\text{NaF}-D_3-D_4$ [33] и методом ДТА стабильного тетраэдра $\text{NaF}-\text{NaCl}-D_3-D_4$. В результате установлено, что в секущих треугольнике и четырехугольнике кристаллизуется по две фазы, а в стабильных элементах – по три фазы, точки невариантных равновесий отсутствуют.

Схема объемов кристаллизации приведена на рис. 7. Она показывает разбиение четырехкомпонентной системы $\text{NaF}-\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{MoO}_4-\text{Na}_2\text{WO}_4$ секущим стабильным треугольником $\text{NaF}-\text{Na}_3\text{ClMoO}_4-\text{Na}_3\text{ClWO}_4$ и секущим стабильным четырехугольником $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4-\text{Na}_3\text{ClWO}_4-\text{Na}_3\text{FWO}_4-\text{Na}_3\text{FMO}_4$ на стабильный тетраэдр $\text{NaF}-\text{NaCl}-\text{Na}_3\text{ClMoO}_4-\text{Na}_3\text{ClWO}_4$, пятивершинник $\text{NaF}-\text{Na}_3\text{ClMoO}_4-\text{Na}_3\text{ClWO}_4-\text{Na}_3\text{FWO}_4-\text{Na}_3\text{FMO}_4$ и шестивершинник $\text{Na}_2\text{MoO}_4-\text{Na}_2\text{WO}_4-\text{Na}_3\text{FWO}_4-\text{Na}_3\text{ClWO}_4-\text{Na}_3\text{ClMoO}_4-\text{Na}_3\text{FMO}_4$. Кристаллизующиеся

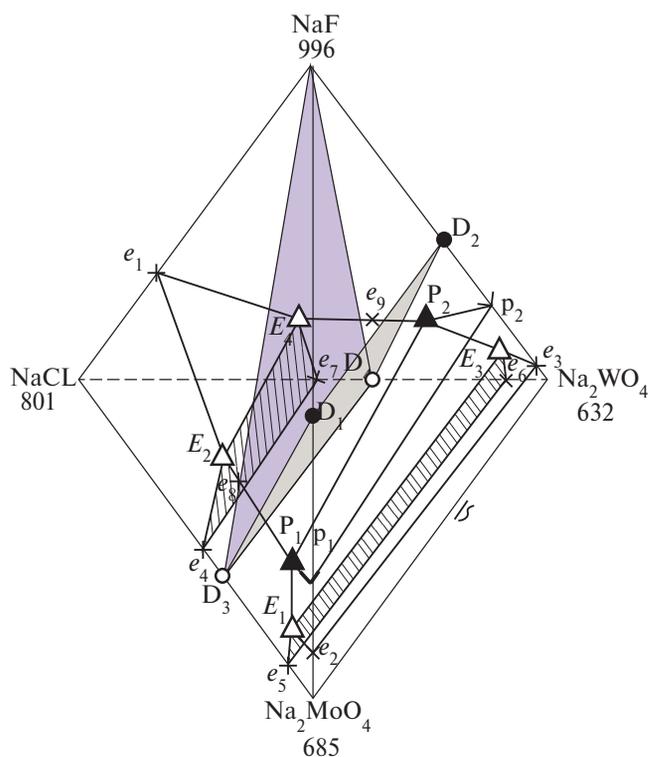


Рис. 7. Схема объемов кристаллизации четырехкомпонентной системы $\text{NaF}-\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{MoO}_4-\text{Na}_2\text{WO}_4$.

Таблица 1. Фазовые равновесия в четырехкомпонентной системе NaF–NaCl–Na₂MoO₄–Na₂WO₄

Элемент диаграммы	Фазовое равновесие
Объемы (тривариантные равновесия)	
NaCl ₁ E ₄ e ₇ e ₄ E ₂	ж ⇌ NaCl
NaFe ₁ E ₂ e ₈ P ₁ p ₁ p ₂ e ₉ E ₄ e ₁	ж ⇌ NaF
e ₄ E ₂ E ₄ e ₇ e ₆ E ₃ P ₂ P ₁ E ₁	ж ⇌ Na ₃ ClMo _x W _{1-x} O ₄
P ₂ p ₂ e ₃ E ₃ E ₁ P ₁ p ₁	ж ⇌ Na ₄ F ₂ Mo _x W _{1-x} O ₄
E ₃ e ₆ Na ₂ WO ₄ e ₃ e ₂ Na ₂ MoO ₄ e ₅ E ₁	ж ⇌ Na ₂ Mo _x W _{1-x} O ₄
Поверхности (бивариантные равновесия)	
e ₁ E ₂ E ₄	ж ⇌ NaF + NaCl
e ₁ E ₂ E ₄ e ₇	ж ⇌ NaCl + Na ₃ ClMo _x W _{1-x} O ₄
E ₂ E ₄ P ₂ P ₁	ж ⇌ NaF + Na ₃ ClMo _x W _{1-x} O ₄
P ₂ p ₂ p ₁ P ₁	ж ⇌ NaF + Na ₄ F ₂ Mo _x W _{1-x} O ₄
E ₁ E ₃ e ₆ e ₅	ж ⇌ Na ₂ Mo _x W _{1-x} O ₄ + Na ₄ F ₂ Mo _x W _{1-x} O ₄
P ₂ e ₃ E ₁ P ₁	ж ⇌ Na ₃ ClMo _x W _{1-x} O ₄ + Na ₄ F ₂ Mo _x W _{1-x} O ₄
Линии (моновариантные равновесия)	
E ₂ E ₄	ж ⇌ NaF + NaCl + Na ₃ ClMo _x W _{1-x} O ₄
P ₁ P ₂	ж + NaF ⇌ Na ₃ ClMo _x W _{1-x} O ₄ + Na ₄ F ₂ Mo _x W _{1-x} O ₄
E ₁ E ₃	ж ⇌ Na ₃ ClMo _x W _{1-x} O ₄ + Na ₄ F ₂ Mo _x W _{1-x} O ₄ + Na ₂ Mo _x W _{1-x} O ₄

фазы в тетраэдре NaCl–NaF–D₁–D₂ – хлорид натрия, фторид натрия, Na₃ClMo_xW_{1-x}O₄ и Na₄F₂Mo_xW_{1-x}O₄. В пятивершиннике NaF–Na₃ClMoO₄–Na₃ClWO₄–Na₃FWO₄–Na₃FMoO₄ кристаллизуются фазы NaF, Na₃ClMo_xW_{1-x}O₄ и Na₃FMo_xW_{1-x}O₄, в шестивершиннике – фазы Na₂Mo_xW_{1-x}O₄, Na₃ClMo_xW_{1-x}O₄ и Na₃FMo_xW_{1-x}O₄. На схеме изображены объемы кристаллизации компонентов NaF, NaCl, НРТР Na₂Mo_xW_{1-x}O₄, Na₃ClMo_xW_{1-x}O₄ и Na₄F₂Mo_xW_{1-x}O₄, а также поверхности дивариантных равновесий и моновариантные кривые, соединяющие тройные эвтектики и перитектики.

Фазовые реакции, отвечающие различным элементам тетраэдра составов, приведены в табл. 1. Как видно из таблицы и схемы объемов кристаллизации (рис. 7), во всех стабильных элементах кристаллизуется из расплавов только по три фазы, т.е. реализуются только моновариантные равновесия, точки невариантных равновесий отсутствуют.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В четырехкомпонентной системе из фторидов, хлоридов, молибдатов и вольфраматов натрия исследованием методами ДТА и РФА

стабильного треугольника подтверждено линейное древо фаз. Для стабильных элементов древа фаз приведено по два варианта прогноза числа и состава кристаллизующихся фаз: в случае устойчивости и в случае распада твердых растворов. В ходе экспериментального исследования стабильного тетраэдра методом ДТА установлено, что твердые растворы на основе соединений Na₃ClMoO₄ и Na₃ClWO₄ не распадаются. Выявлены температура плавления и состав точки *d*, лежащей на моновариантной кривой, соединяющей тройные эвтектики на противоположных сторонах стабильного политермического сечения *abc*. Аналогично точке *d* можно экспериментально определить состав и температуру плавления смеси для всех точек моновариантной кривой E₂E₄. В стабильном тетраэдре имеются три твердые фазы: фторид натрия, хлорид натрия и НРТР Na₃ClMo_xW_{1-x}O₄. Тетраэдр составов четырехкомпонентной системы представлен пятью объемами кристаллизации фаз: фторида натрия, хлорида натрия, непрерывных рядов твердых растворов Na₂Mo_xW_{1-x}O₄, Na₃ClMo_xW_{1-x}O₄ и Na₄F₂Mo_xW_{1-x}O₄. Выявленный состав сплава, отвечающий точке *d*, и составы смесей, лежащих на моновариантной кривой E₂E₄ (584–613°C), могут быть использованы для

растворения тугоплавких молибдатов щелочно-земельных металлов и возможного электрохимического получения молибден-вольфрамовых сплавов из расплавов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FSSE-2023-0003) в рамках государственного задания Самарского государственного технического университета.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соколовская Е.М., Казакова Е.Ф. // *Металлы*. 1992. № 6. С. 169.
2. Qin W., Xi X., Zhang Q. et al. // *Int. R. Electrochem Sc.* 2019. V. 14. P. 10420. <http://doi.org/10.20964/2019.11.15>
3. Делимарский Ю.К., Барчук Л.П. *Прикладная химия ионных расплавов*. Киев: Наук. думка, 1988. 192 с. ISBN 5-12-000212-9
4. Кочкаров Ж.А., Бисергаева Р.А. // *Материаловедение*. 2022. № 4. P. 12. <http://doi.org/10.31044/1684-579X-2022-0-6-17-22>
5. Кочкаров Ж.А. // *Материаловедение*. 2022. № 6. P. 17. <http://doi.org/10.31044/1684-579X-2022-0-4-12-18>
6. Kosov A.V., Semerikova O.L., Vakarin S.V. et al. // *Russ. metall.* 2019. №8. P. 803. <http://doi.org/10.1134/S0036029519080093>
7. Черкесов З.А. // *Изв. ВУЗов. Сер. Хим. и хим. технология*. 2020. Т. 63. № 9. С. 2019. <http://doi.org/10.6060/ivkkt.20206309.6205>
8. Колобов Г.А., Печерица К.А., Карпенко А.В. и др. // *Металлургия*. 2015. Вып. 1. С. 45.
9. Молчанов А.М. *Электроосаждение вольфрама из расплавленных солей*. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2014. 124 с.
10. Васина Н.А., Грызлова Е.С., Шапошникова С.Г. *Теплофизические свойства многокомпонентных солевых систем*. М.: Химия, 1984. 112 с.
11. Бережной А.С. *Многокомпонентные системы окислов*. Киев: Наук. думка, 1970. 544 с.
12. Харченко Л.Ю., Клевцова Р.Ф., Ланташ И.М. и др. // *Кристаллография*. 1975. Т. 20. Вып. 2. С. 314.
13. Пат. № 2671730 РФ. Теплоноситель. Опубл. 06.11.2018, Бюл. № 31. 4 с.
14. Котельникова Е.Н., Филатов С.К. *Кристаллохимия парафинов*. СПб.: Нева, 2002. 352 с.
15. Морковин А.В., Плотников А.Д., Борисенко Т.Б. // *Космическая техника и технология*. 2013. № 1. С. 85.
16. Шабалина С.Г., Данилин В.Н., Боровская Л.В. // *Физико-химический анализ свойств многокомпонентных систем*. 2004. Вып. II. <http://kubstu.ru/fh/fams/vipusk2.htm>
17. Бальжинимаева И.С., Базарова Ж.Г., Палицына С.С. // Тез докл. II Всесоюз. конф. по физ.-хим. Основа, технологии получения сегнетоэл. и родств. материалов. Звенигород, 1983. С. 152.
18. Батуева И.С. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Иркутск, 2005. 25 с.
19. Стефанович С.Ю., Базарова Ж.Г., Батуева И.С. и др. // *Кристаллография*. 1990. Т. 35. Вып. 5. С. 1177.
20. Kowalkin M., Swebocki T., Ossowski T. et al. // *Am. J. Phis. Chem.* 2021. P. 25497. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c06481>
21. Гетьман Е.И. *Изоморфные замещения в вольфраматных и молибдатных системах*. Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1985. 147 с.
22. Ахмедова П.А., Гасаналиев А.М., Гаматаева Б.Ю. и др. // *Журн. неорган. химии*. 2017. Т. 62. № 10. С. 1393.
23. Гаркушин И.К., Фролов Е.И., Губанова Т.В. и др. *Литийсодержащие системы*. М.: Инновационное машиностроение, 2020. 309 с.
24. Гаркушин И.К., Сухаренко М.А., Бурчаков А.В. и др. *Моделирование и исследование фазовых равновесных состояний и химического взаимодействия в системах из молибдатов и вольфрамовых s¹- и s²-элементов*. М.: Инновационное машиностроение, 2022. 352 с.
25. Космынин А.С., Трунин А.С. // *Тр. Самар. научн. школы по физ.-хим. анализу многокомпонентных систем*. Т. 14. Самара: Самар. гос. техн. ун-т, 2007. 158 с.
26. Климова М.В., Трунин А.С. // *Тр. Самар. научн. школы по физ.-хим. анализу многокомпонентных систем*. 2005. Т. 10. С. 120.
27. Кочкаров Ж.А., Луцк В.И., Мохосоев М.В. и др. // *Журн. неорган. химии*. 1987. Т. 32. № 1. С. 197.
28. Кочкаров Ж.А., Трунин А.С. // *Журн. неорган. химии*. 1996. Т. 41. № 3. С. 469.
29. Кочкаров Ж.А., Локьяева С.М. // IX Росс. конф. "Строение и свойства металлических и шлаковых расплавов": Тез. докл. Екатеринбург, 1998. С. 25.
30. Кочкаров Ж.А., Трунин А.С., Мохосоев М.В. // *Докл. РАН*. 1994. Т. 338. № 1. С. 61.
31. Кочкаров Ж.А., Локьяева С.М., Шурдумов Г.К. и др. // *Журн. неорган. химии*. 2000. Т. 45. № 8. С. 1401.

32. Магомедов М.М., Гасаналиев А.М. // Межвуз. сб. науч. работ аспирантов. Махачкала: ДГПУ, 2000. С. 22.
33. Кочкаров Ж.А., Локьяева С.М., Отарова И.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2001. Т. 46. № 2. С. 335.
34. Шахгиреева З.И., Сириева Я.Н. // Современные проблемы цивилизации и устойчивого развития в информационном обществе. Сб. тр. Махачкала: Алеф, 2022. С. 99.
35. Kowalkińska M., Zielińska-Jurek A., Głuchowski P. et al. // J. Phys. Chem. C. 2021. V. 125. № 46. P. 25497.
https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c06481
36. Rasulov A.I., Akhmedova P.A., Gamataeva B.Yu. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 1. P. 135.
http://doi.org/10.31857/S0044457X22040201
37. Sukharenko M.A., Garkushin I.K., Zubkova A.V. // Inorg. Mater. 2021. V. 57. № 8. P. 811.
https://doi.org/10.1134/S0020168521080148
38. Garkushin I.K., Matveev A.A., Sukharenko M.A. // Russ. J. Inorg. Chem. 2023. V. 68. № 12. P. 1812.
39. Термические константы веществ. Вып. X. Таблицы принятых значений: Li, Na / Под ред. Глушко В.П. М., 1981. 297 с.
40. Термические константы веществ. Вып. IX. Таблицы принятых значений: Be, Mg, Ca, Sr, Ba / Под ред. Глушко В.П. М., 1979. 574 с.
41. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. III / Под ред. Посыпайко В.И., Алексеевой Е.А. М.: Металлургия, 1977. 204 с.
42. Воскресенская Н.К., Евсеева Н.Н., Беруль С.И., Верещитина И.П. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. Двойные системы. М.–Л.: Изд-во АН СССР, 1961. Т. 1. 848 с.
43. Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные системы / Под ред. Посыпайко В.И., Алексеевой Е.А. М.: Химия, 1977. 328 с.

PHASE EQUILIBRIA IN A FOUR-COMPONENT SYSTEM

NaF–NaCl–Na₂MoO₄–Na₂WO₄

A. A. Matveev^a, M. A. Sukharenko^{a,*}, I. K. Garkushin^a

^aSamara State Technical University, Samara, 443100 Russia

*e-mail: matveeva.97@mai.ru

This paper presents a theoretical and experimental study of the four-component Na⁺||F⁻, Cl⁻, MoO₄²⁻, WO₄²⁻ system. A stable triangle and a square divide systems into stable tetrahedron, five-vertex and six-vertex. The prediction of the number and composition of crystallizing phases carried out for stable elements of the phase tree. Faceting elements contain sodium molybdates and tungstates and compounds Na₃ClMoO₄, Na₃ClWO₄, Na₃FWO₄, Na₃FMoO₄, which form a continuous series of solid solutions – Na₂Mo_xW_{1-x}O₄, Na₃ClMo_xW_{1-x}O₄ and Na₄F₂Mo_xW_{1-x}O₄. A phase equilibria in the stable tetrahedron NaF–NaCl–D₃–D₄ experimentally studied by the method of differential thermal analysis. The absence of nonvariant equilibrium points in the tetrahedron and the stability of the continuous series of solid solutions established. The melting point and composition of the alloy matching to the point lying on the monovariant curve, connecting ternary eutectics E₂ and E₄ revealed. Phase reactions for various elements of the composition tetrahedron described.

Keywords: physicochemical analysis, phase equilibria, phase diagrams, continuous series of solid solutions, differential thermal analysis