



Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 4. С. 406–415

*Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2025, vol. 25, iss. 4, pp. 406–415

<https://ichbe.sgu.ru>

<https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-4-406-415>, EDN: OKRRZD

Научная статья

УДК 541.123.3+543.572.3+544.123

## Трёхкомпонентная взаимная система из фторидов и вольфрамов натрия и стронция



А. А. Матвеев , И. К. Гаркушин, М. А. Сухаренко

Самарский государственный технический университет, Россия, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, д. 244

Матвеев Андрей Александрович, аспирант, [matveevaa.97@mail.ru](mailto:matveevaa.97@mail.ru), <https://orcid.org/0009-0008-7755-0154>

Гаркушин Иван Кириллович, доктор химических наук, профессор кафедры общей и неорганической химии, [gik49@yandex.ru](mailto:gik49@yandex.ru), <https://orcid.org/0000-0001-6038-8519>

Сухаренко Мария Александровна, кандидат химических наук, доцент кафедры общей и неорганической химии, [sukharenko\\_maria@mail.ru](mailto:sukharenko_maria@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-8406-4268>

**Аннотация.** В работе приведено теоретическое и экспериментальное исследование трёхкомпонентной взаимной системы  $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$ . В теоретической части проведено геометрическое моделирование фазового комплекса. Термодинамическим методом, согласно закону Гесса, подтвержден вариант разбиения с тремя фазовыми треугольниками  $\text{NaF} - \text{SrF}_2 - \text{SrWO}_4$ ,  $\text{NaF} - 2\text{NaF} \cdot \text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{SrWO}_4$ ,  $2\text{NaF} \cdot \text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{SrWO}_4 - \text{Na}_2\text{WO}_4$ . В соответствии с выбранным вариантом разбиения проведено моделирование вариантов ликвидусов трёхкомпонентной взаимной системы  $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$ . Экспериментально разбиение подтверждено методом рентгенофазового анализа смеси 50 экв%  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  и 50 экв%  $\text{SrF}_2$ , отвечающей точке полной конверсии. Описаны основные реакции химического взаимодействия для смесей, отвечающих точкам эквивалентности. Дифференциальным термическим анализом, а также рентгенофазовым анализом и термогравиметрией изучена серия политермических разрезов, из которых определены направления на три точки невариантных равновесий и координаты (состав и температура) тройных эвтектики и двух перитектик. Точки невариантных равновесий расположены в фазовых треугольниках  $2\text{NaF} \cdot \text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{SrWO}_4 - \text{Na}_2\text{WO}_4$  и  $2\text{NaF} \cdot \text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{SrWO}_4 - \text{NaF}$ . Рассмотренный фазовый комплекс трёхкомпонентной взаимной системы  $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$  представлен пятью полями кристаллизации – фторидов натрия и стронция, вольфрамата стронция, соединения  $2\text{NaF} \cdot \text{Na}_2\text{WO}_4$  инконгруэнтного плавления и вольфрамата натрия. Теоретическое и экспериментальное рассмотрение трёхкомпонентной взаимной системы  $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$  показало, что доминирующее поле кристаллизации принадлежит вольфрамату стронция как более тугоплавкому компоненту. Минимальное поле кристаллизации принадлежит вольфрамату натрия. Уточнено древо фаз системы и данные по температурам плавления и составам точек невариантных равновесий по сравнению с полученными ранее данными по системе.

**Ключевые слова:** система, фазовый комплекс, ликвидус, эвтектика, перитектика, химическое взаимодействие

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

**Для цитирования:** Матвеев А. А., Гаркушин И. К., Сухаренко М. А. Трёхкомпонентная взаимная система из фторидов и вольфрамов натрия и стронция // Известия Саратовского университета. Новая серия. Серия: Химия. Биология. Экология. 2025. Т. 25, вып. 4. С. 406–415. <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-4-406-415>, EDN: OKRRZD

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

Article

### A three-component reverse system of sodium and strontium fluorides and toluomates

А. А. Matveyev , I. K. Garkushin, M. A. Sukharenko

Samara State Technical University, 244 Molodogvardeiskay St., Samara 443100, Russia

Andrey A. Matveyev, [matveevaa.97@mail.ru](mailto:matveevaa.97@mail.ru), <https://orcid.org/0009-0008-7755-0154>

Ivan K. Garkushin, [gik49@yandex.ru](mailto:gik49@yandex.ru), <https://orcid.org/0000-0001-6038-8519>

Maria A. Sukharenko, [sukharenko\\_maria@mail.ru](mailto:sukharenko_maria@mail.ru), <https://orcid.org/0000-0002-8406-4268>

**Abstract.** The paper presents a theoretical and experimental study of the three-component mutual system  $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$ . In the theoretical part, geometric modeling of phase complex is carried out. The thermodynamic method, according to Hess's law, confirmed the partition variant with three phase triangles  $\text{NaF} - \text{SrF}_2 - \text{SrWO}_4$ ,  $\text{NaF} - 2\text{NaF} \cdot \text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{SrWO}_4$ ,  $2\text{NaF} \cdot \text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{SrWO}_4 - \text{Na}_2\text{WO}_4$ . In accordance with the chosen partition option, the simulation of the liquidus variants of the three-component mutual system  $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$  has been carried



out. The separation has been experimentally confirmed by X-ray phase analysis of a mixture of 50 eq%  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  and 50 eq%  $\text{SrF}_2$  corresponding to the full conversion point. The main reactions of chemical interaction for mixtures corresponding to equivalence points are described. A series of polythermal sections has been studied by differential thermal analysis, as well as X-ray phase analysis and thermogravimetry, from which the directions to three points of non-invariant equilibria and the coordinates (composition and temperature) of the triple eutectic and two peritectic have been determined. The points of non-invariant equilibria are located in the phase triangles  $2\text{NaF}\cdot\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{SrWO}_4 - \text{Na}_2\text{WO}_4$  and  $2\text{NaF}\cdot\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{SrWO}_4 - \text{NaF}$ . The considered phase complex of the three-component mutual system  $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$  is represented by five crystallization fields – sodium and strontium fluorides, strontium tungstate,  $2\text{NaF}\cdot\text{Na}_2\text{WO}_4$  compounds of incongruent melting and sodium tungstate. Theoretical and experimental consideration of the three-component mutual system  $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$  showed that the dominant crystallization field belongs to strontium tungstate as a more refractory component. The minimum crystallization field belongs to sodium tungstate. The system's phase tree and data on melting temperatures and compositions of non-standard equilibrium points have been refined in comparison with the previously obtained data on the system.

**Keywords:** system, phase complex, liquidus, eutectic, peritectic, chemical interaction

**Acknowledgments.** The work was carried out with the financial support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (topic no. FSSE-2023-0003) as part of the state assignment of Samara State Technical University.

**For citation:** Matveev A. A., Garkushin I. K., Sukhareno M. A. A three-component reverse system of sodium and strontium fluorides and tungstates. *Izvestiya of Saratov University. Chemistry. Biology. Ecology*, 2025, vol. 25, iss. 4, pp. 406–415 (in Russian). <https://doi.org/10.18500/1816-9775-2025-25-4-406-415>, EDN: OKRRZD

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

## Введение

Вольфраматы щелочных и щелочноземельных металлов широко используются в качестве монокристаллов в лазерной технике и как люминоэсцентные материалы [1]. При этом кристаллы вольфрамата стронция являются наиболее технологичными, так как имеют близкие к рекордным характеристикам эффекты вынужденного комбинационного рассеяния [2]. Получают монокристаллы вольфрамата стронция различными методами [3–6], в том числе используя информацию по фазовым диаграммам систем из двух и более компонентов, включающих вольфраматы и галогениды щелочных и щелочноземельных элементов. Фазовые диаграммы показывают взаимную

растворимость солей и химическое взаимодействие в невязимных и вязимных солевых системах.

Целью данной работы является изучение физико-химического взаимодействия в трехкомпонентной вязимной системе из фторидов и вольфраматов натрия и стронция.

## Материалы и методы

Трёхкомпонентная вязимная система  $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$  состоит из четырёх индивидуальных веществ, термические и термодинамические свойства которых приведены в табл. 1 и на рис. 1 [7, 8]. Квадрат составов включает четыре двухкомпонентные системы, три из которых изучены ранее [9–15].

Таблица 1 / Table 1

Термические и термодинамические свойства индивидуальных веществ [7, 8]  
Thermal and thermodynamic properties of individual substances [7, 8]

Вещество / Substance	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C} / T_{\text{мелт}}, ^\circ\text{C} /$	$T_{\text{фп}}, ^\circ\text{C} / T_{\text{фр}}, ^\circ\text{C} /$	$\Delta_f H_{298}^\circ, \text{кДж/моль} / \text{kJ/mol}$	$\Delta_f G_{298}^\circ, \text{кДж/моль} / \text{kJ/mol}$
NaF	996	–	–572,831	–542,572
$\text{Na}_2\text{WO}_4$	696	$\beta \rightarrow \gamma$ 585	–1547,661	–1433,099
		$\alpha \rightarrow \beta$ 573		
$\text{SrF}_2$	1477	–	–1220,891	–1168,335
$\text{SrWO}_4$	1535	–	–1635,015	–1527,578
$\text{Na}_4\text{F}_2\text{WO}_4$ ( $D_{\text{и}}$ )	693		–2693,323*	–2518,243*

Примечание. \*– рассчитано по аддитивности.

Note. \*– calculated by additivity.

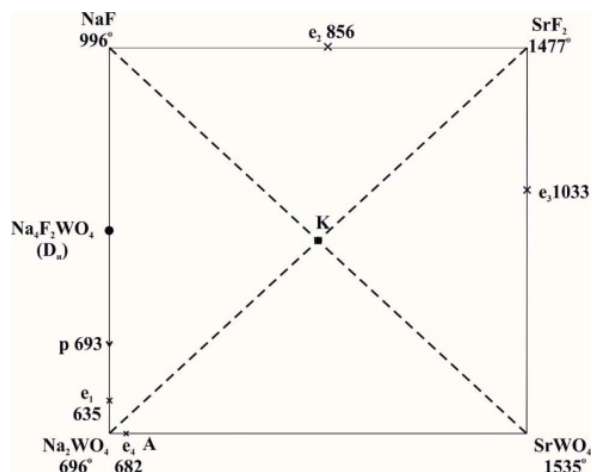


Рис. 1. Квадрат составов системы  $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$   
 Fig. 1. The square of the system compositions  
 $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$

Система  $\text{NaF}-\text{Na}_2\text{WO}_4$  [9]. В системе образуется эвтектика ( $e_1$ ) при температуре  $632^\circ\text{C}$  и 89,5 экв.%,  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  и перитектика ( $p_1$ ) при температуре  $690^\circ\text{C}$  и 72,5 экв.%.  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  отвечает инконгруэнтному плавлению соединения  $2\text{NaF} \cdot \text{Na}_2\text{WO}_4$  ( $D_n$ ).

Система  $\text{NaF}-\text{SrF}_2$  [10]. Отмечено образование эвтектики ( $e_2$ ) при температуре  $858^\circ\text{C}$  и 49,5 экв.%  $\text{SrF}_2$ .

Система  $\text{Na}_2\text{WO}_4-\text{SrWO}_4$  [11–13]. В системе образуется эвтектика ( $e_3$ ) при  $685^\circ\text{C}$  из 2,0% экв.  $\text{SrWO}_4$ .

Система  $\text{SrF}_2-\text{SrWO}_4$ . Система не исследована из-за высоких температур плавления исходных веществ, в теоретической части работы проведена приближенная оценка координат эвтектики с использованием данных литературы по изученным аналогичным системам  $\text{CaF}_2-\text{CaWO}_4$  [13, 14] и  $\text{BaF}_2-\text{BaWO}_4$  [14, 15].

В работе применены теоретический и экспериментальные методы исследования фазовых диаграмм. Среди теоретических методов использованы метод геометрического моделирования вариантов разбиения и построения моделей ликвидусов тройной взаимной системы, термодинамический метод,

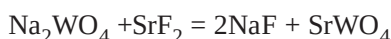
основанный на расчете стандартных значений энтальпий и энергий Гиббса реакций обмена [12, 13]. Примененные экспериментальные методы – дифференциальный термический анализ (ДТА) [16–20], термогравиметрический анализ (ТГА) [19, 20], рентгенофазовый анализ (РФА) [21, 22].

### Теоретический анализ

В неисследованной системе  $\text{SrF}_2-\text{SrWO}_4$  рассчитаны координаты эвтектики при помощи аналитического описания в Microsoft Excel и построения линейных зависимостей  $f(t) = g(z(\text{Me}))$  и  $f(x(\text{MeF}_2)) = g(z(\text{Me}))$ , где  $f(t)$  – функциональная зависимость температуры плавления эвтектики от порядкового номера металла в соединении  $\text{Me}-\text{Ca}, \text{Ba}, f(x(\text{MeF}_2))$  – функциональная зависимость содержания в эвтектике фторида щелочноземельного металла от его порядкового номера [23, 24]. По полученным уравнениям  $t(z) = -2,5556z + 1130,8$  и  $x(z) = 0,3056z + 49,889$  рассчитаны координаты эвтектики в системе  $\text{SrF}_2-\text{SrWO}_4$ : температура плавления  $1033^\circ\text{C}$ , содержание  $\text{SrF}_2-61,50$  экв.%.

После нанесения на квадрат составов полных данных по ограняющим элементам (см. рис. 1) приведем варианты возможного разбиения фазового комплекса взаимной системы  $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$  геометрическим методом с учетом образующегося соединения инконгруэнтного плавления состава  $2\text{NaF} \cdot \text{Na}_2\text{WO}_4$  ( $D_n$ ). Предполагается пять вариантов разбиения квадрата составов на вторичные фазовые треугольники, из которых два диагональных типа (рис. 2, г, д), диагональное и адиагональное разбиение (см. рис. 2, а, в), один вариант с адиагональным разбиением (см. рис. 2, б).

Для выбора варианта разбиения проведён термодинамический расчет теплового эффекта и энергии Гиббса реакции обмена в точке полной конверсии К при стандартных условиях по значениям энтальпий и энергий Гиббса образования исходных веществ, приведенных в табл. 1:



$$\begin{aligned} \Delta_f H_{298}^0 &= (\Delta_f H_{298}^0(\text{SrWO}_4) + 2\Delta_f H_{298}^0(\text{NaF})) - (\Delta_f H_{298}^0(\text{Na}_2\text{WO}_4) + \Delta_f H_{298}^0(\text{SrF}_2)) = \\ &= 2(-572,831) + (-1635,015) - (-1547,0 + (-1220,891)) = -12,786 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_f G_{298}^0 &= (\Delta_f G_{298}^0(\text{SrWO}_4) + 2\Delta_f G_{298}^0(\text{NaF})) - (\Delta_f G_{298}^0(\text{Na}_2\text{WO}_4) + \Delta_f G_{298}^0(\text{SrF}_2)) = \\ &= 2(-542,572) + (-1527,578) - (-1433,099 + (-1168,335)) = -11,288 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

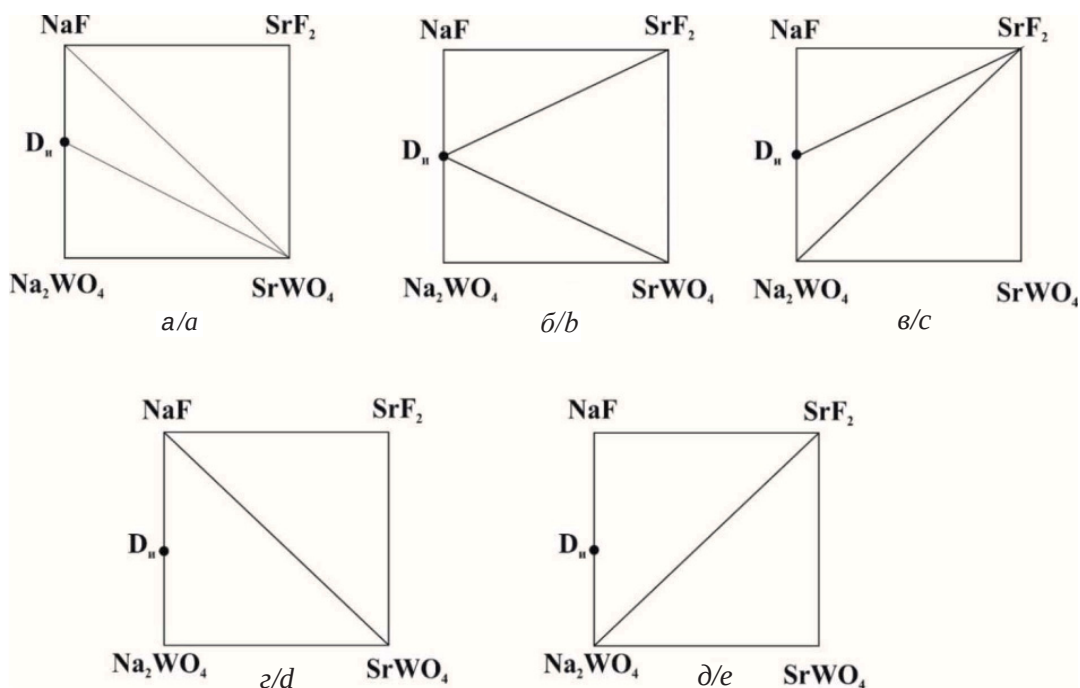


Рис. 2. Варианты разбиения трехкомпонентной взаимной системы  $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$

Fig. 2. Options for splitting a three-component mutual system  $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$

Термодинамические данные показывают, что стабильной диагональю является  $\text{NaF} - \text{SrWO}_4$ , а второй стабильной секущей является  $\text{Na}_4\text{F}_2\text{MoO}_4 - \text{SrWO}_4$ . Методом РФА подтверждено разбиение данной системы на три фазовых треугольника:  $\text{NaF} - \text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{SrWO}_4$ ,  $\text{NaF} - \text{D}_n - \text{SrWO}_4$  и  $\text{NaF} - \text{D}_n - \text{SrWO}_4$ , т. е. подтверждается первый вариант разбиения геометрическим методом (см. рис. 2, а).

Следующим этапом приведем варианты моделирования ликвидуса (рис. 3) тройной взаимной системы для выбранного термодинамически и экспериментально подтвержденного (см. рис. 2, а) варианта разбиения на вторичные фазовые треугольники квадрата составов.

Реальный вариант ликвидуса системы будет приведен в экспериментальной части.

#### Экспериментальная часть

Исследование фазовых равновесий проводили с помощью дифференциального термического анализа (ДТА) на установке с верхним подводом платина – платинородиевых термопар. Для нагрева смесей использована печь шахтного типа, в которую помещали платиновые микротигли (изделия № 108–3 по ГОСТ 13498–68) с исследуемым составом и индифферентным веществом – свежепрокаленным  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (чда). Холодные спаи термопар термо-

статировали при  $0^\circ\text{C}$  с помощью сосуда Дьюара с тающим льдом. Сигнал от термопар поступал на АЦП и преобразовывался в цифровой сигнал с выводом на компьютер. Фиксировали температурную и дифференциальную кривые. Градуировку термопар осуществляли по известным температурам плавления и полиморфных модификаций безводных неорганических солей [16–20]. Скорость нагрева (охлаждения) образцов – 10–15 К/мин. Погрешность измерения температуры составляла  $\pm 2,5^\circ\text{C}$ . Составы всех смесей, приведенные в настоящей работе, выражены в молярных концентрациях эквивалентов, температуры в градусах Цельсия. Масса исходных смесей составляла 0,3 г.

Учитывая, что некоторые соли имеют слишком высокую температуру плавления, эксперимент осуществлен с помощью ТГА. Термогравиметрические измерения проводили на дериватографе Q – 1500D. Исследования выполняли в режиме контролируемой скорости нагрева  $20^\circ\text{C}$  в минуту до  $1000^\circ\text{C}$  в атмосфере воздуха в платиновых тиглях.

В работе использовали следующие реактивы:  $\text{NaF}$  – «хч» (содержание основного вещества 99,9 мас. %),  $\text{SrF}_2$  – «хч» (содержание основного вещества 99,9 мас. %),  $\text{SrWO}_4$  – «ч» (содержание основного вещества 99,0 мас. %),  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  – «ч»

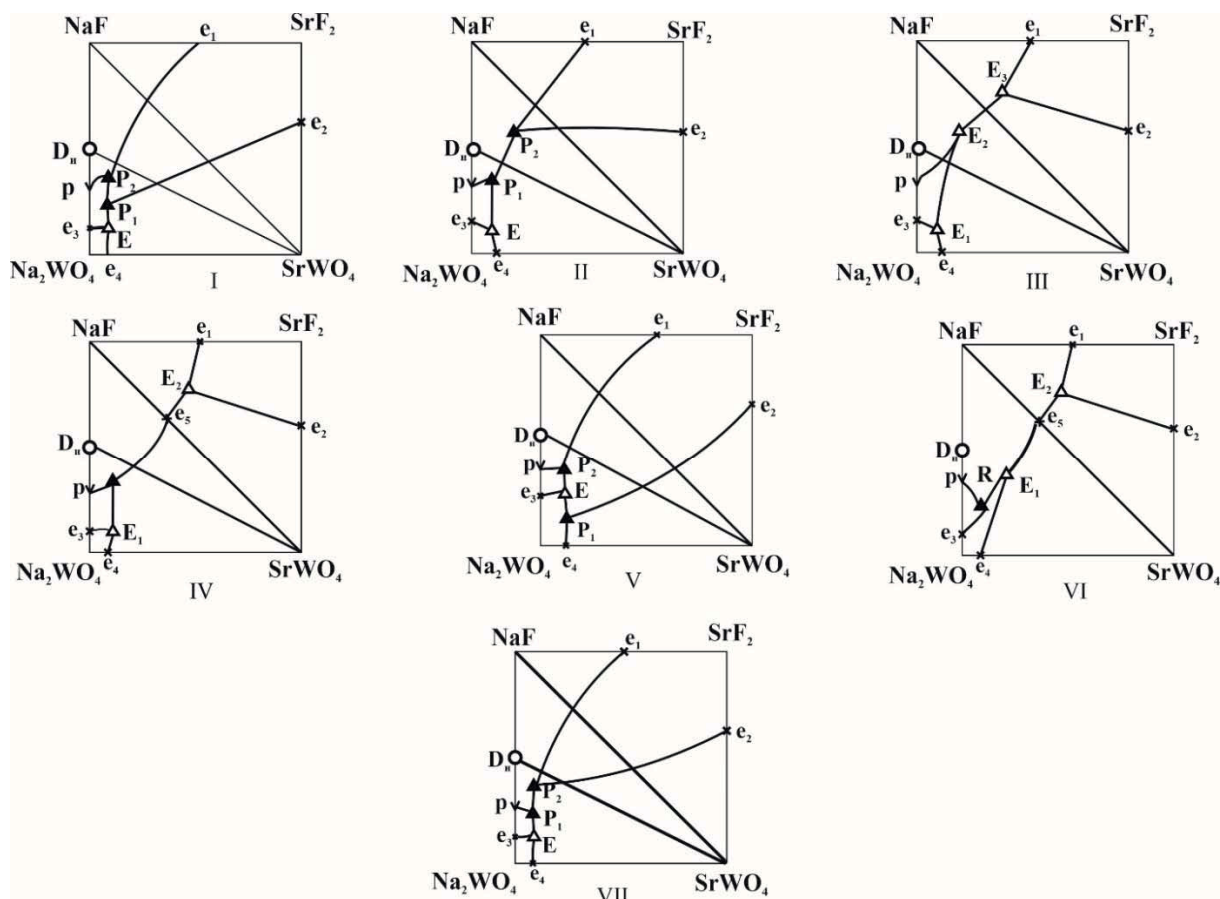


Рис. 3. Варианты моделей ликвидусов в трехкомпонентной взаимной системе  $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$   
 Fig. 3. Variants of liquidus models in a three-component mutual system  $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$

(содержания основного вещества 99,0 мас. %). Таким образом, были приняты данные литературы по температурам плавления и полиморфным переходам для используемых солей [7, 8]. Исходные реактивы были предварительно высушены и после охлаждения в сухом боксе помещены в бюксы, а бюксы – в эксикатор с осушителем (силикагель).

Для обоснования разбienia методом РФА была исследована смесь, которая отвечает точке

полной конверсии К (см. рис. 1). Смесь исходных веществ (50 экв. %  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  + 50 экв. %  $\text{SrF}_2$ ) была переплавлена, выдержана при 600°C в течение 2 ч и закалена при 0°C во льду.

На рентгенограмме (рис. 4) отмечено три фазы:  $\text{NaF}$ ,  $\text{SrF}_2$  и  $\text{SrWO}_4$ , что подтверждает термодинамический вариант разбienia на три фазовых треугольника  $\text{NaF} - \text{D}_{\text{II}} - \text{SrWO}_4$ ,  $\text{D}_{\text{II}} - \text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{SrWO}_4$  и  $\text{NaF} - \text{SrF}_2 - \text{SrWO}_4$  (см. рис. 2, а).

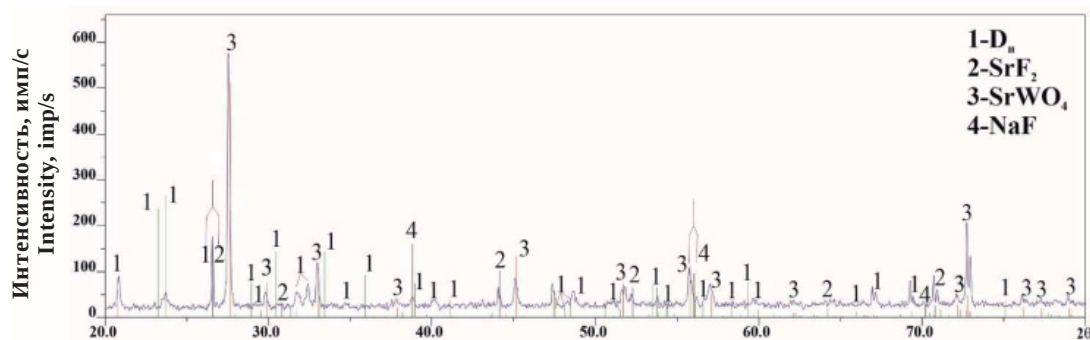


Рис. 4. Рентгенограмма смеси 50 экв.%  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  + 50 экв.%  $\text{SrF}_2$   
 Fig. 4. Radiograph of a mixture of 50 eq.%  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  + 50 eq.%  $\text{SrF}_2$





Для нахождения точек невариантных равновесий и граничных точек на моновариантных кривых исследован ряд политермических разрезов АВ (рис. 5), NaF – SrWO<sub>4</sub> (рис. 6), E →  $\bar{E}$  → SrWO<sub>4</sub>, P<sub>1</sub> →  $\bar{P}_1$  → SrWO<sub>4</sub>, (рис. 7, 8).

Из T–x-диаграммы разреза NaF–SrWO<sub>4</sub> (см. рис. 6) определены граничные точки а и К на моновариантных кривых e<sub>2</sub>P<sub>2</sub> и e<sub>3</sub>P<sub>2</sub>. Из T–x-диаграммы разреза АВ (см. рис. 5) определены направления на тройные эвтектику  $\bar{E}$  и перитектику  $\bar{P}_1$  и их температуры плавления

– 625°C, 673°C соответственно. Исследованием разрезов E →  $\bar{E}$  → SrWO<sub>4</sub> (см. рис. 7) и P<sub>1</sub> →  $\bar{P}_1$  → SrWO<sub>4</sub> (см. рис. 8) определены составы тройных эвтектики (10 экв.% NaF + 87 экв.% Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> + 3 экв.% SrWO<sub>4</sub>) и перитектики P<sub>1</sub> (20,5 экв.% NaF + 73,5 экв.% Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> + 6 экв.% SrF<sub>2</sub>). Состав P<sub>2</sub> определен исследованием разреза P<sub>2</sub> →  $\bar{P}_2$  → SrF<sub>2</sub> (22,5 экв.% NaF + 55 экв.% Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> + 22,5 экв.% SrF<sub>2</sub>).

Проекция фазового комплекса системы представлена на рис. 9.

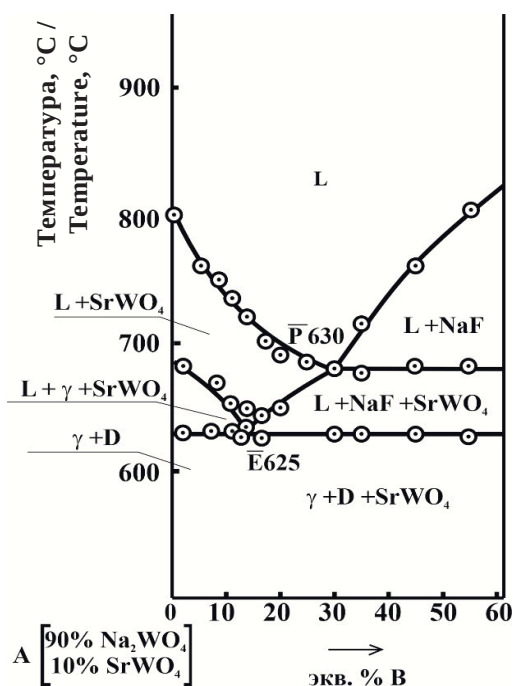


Рис. 5. T–x-диаграмма разреза АВ  
Fig. 5. T–x is the diagram of the AB section

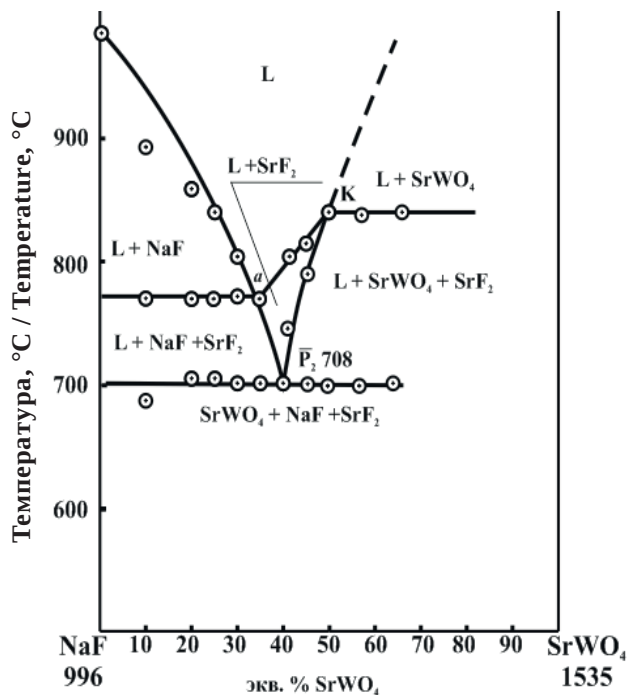


Рис. 6. T–x-диаграмма разреза NaF – SrWO<sub>4</sub>  
Fig. 6. T–x-section diagram NaF – SrWO<sub>4</sub>

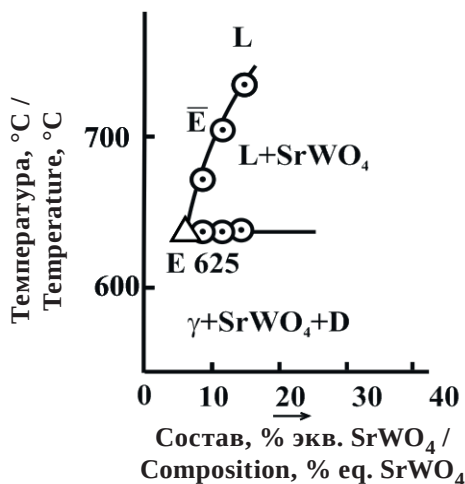


Рис. 7. T–x-диаграмма разреза E →  $\bar{E}$  → SrWO<sub>4</sub>  
Fig. 7. T–x section diagram E →  $\bar{E}$  → SrWO<sub>4</sub>

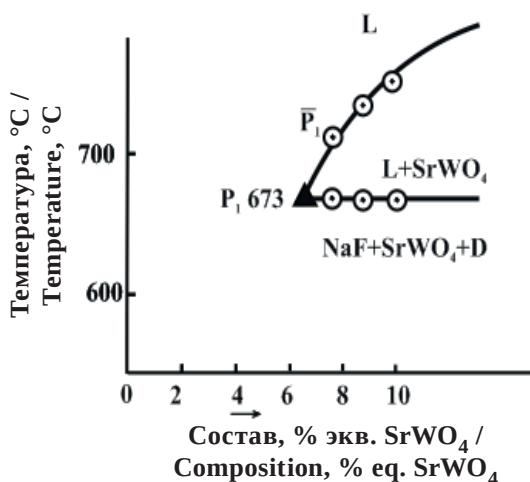


Рис. 8. T–x-диаграмма разреза P<sub>1</sub> →  $\bar{P}_1$  → SrWO<sub>4</sub>  
Fig. 8. T–x section diagram P<sub>1</sub> →  $\bar{P}_1$  → SrWO<sub>4</sub>

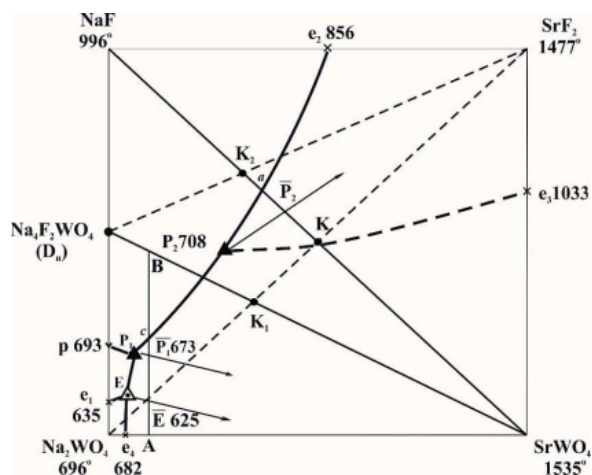


Рис. 9. Фазовый комплекс системы  $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$   
Fig. 9. The phase complex of the system  $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$

### Результаты и их обсуждение

Фазовый комплекс системы  $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$  представлен пятью полями кристаллизации: фторидов натрия и стронция, вольфрама-

та стронция, соединения  $\text{Na}_4\text{F}_2\text{WO}_4$  и граничными твердыми растворами на основе  $\gamma$  - вольфрамата натрия. Подтверждён вариант разбиения системы, приведенный на рис. 2, а, и модель ликвидуса, приведенная на рис. 3, II. Две неинвариантные точки ( $E$ ,  $P_1$ ) расположены в фазовом треугольнике  $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{SrWO}_4 - \text{Na}_4\text{F}_2\text{WO}_4$ , а перитектика  $P_2$  - в фазовом треугольнике  $\text{NaF} - \text{SrWO}_4 - \text{Na}_4\text{F}_2\text{WO}_4$ . Фазовые реакции для элементов квадрата составов приведены в табл. 2. Максимальное поле кристаллизации на квадрате составов принадлежит самому тугоплавкому компоненту - вольфрамату стронция, минимальное после кристаллизации отвечает вольфрамату натрия.

Проведено сравнение данных по характеристикам точек неинвариантных равновесий настоящей работы с данными приведенными в ранее исследованной системе  $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$  в работе [25]. Температура тройной эвтектики

Таблица 2 / Table 2

#### Фазовые реакции в системе $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$ Phase reactions in the system $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+} || \text{F}^-, \text{WO}_4^{2-}$

Элементы диаграммы / Chart elements	Равновесия / The balance	Фазовые реакции / Phase reactions
Поля кристаллизации / Fields of crystallization		
$e_1 E e_4 \text{Na}_2\text{WO}_4$	Дивариантное / The divergent	$\text{Ж} \rightleftharpoons \gamma (\text{ОТР на основе } \gamma - \text{Na}_2\text{WO}_4)$
$e_1 E P_1 p$	Дивариантное / The divergent	$L \rightleftharpoons D_{\text{и}}$
$p \text{NaF} e_2 P_2 P_1$	Дивариантное / The divergent	$L \rightleftharpoons \text{NaF}$
$e_2 P_2 e_3 \text{SrF}_2$	Дивариантное / The divergent	$L \rightleftharpoons \text{SrF}_2$
$e_3 P_2 P_1 E e_4 \text{SrWO}_4$	Дивариантное / The divergent	$L \rightleftharpoons \text{SrWO}_4$
Линии / Lines		
$e_2 P_2$	Моновариантное / Monovariant	$L \rightleftharpoons \text{NaF} + \text{SrF}_2$
$P_2 P_1$	Моновариантное / Monovariant	$L \rightleftharpoons \text{NaF} + \text{SrWO}_4$
$P_2 e_3$	Моновариантное / Monovariant	$L \rightleftharpoons \text{SrF}_2 + \text{SrWO}_4$
$p P_2$	Моновариантное / Monovariant	$L \rightleftharpoons D_{\text{и}} + \text{NaF}$
$P_1 E$	Моновариантное / Monovariant	$L \rightleftharpoons D_{\text{и}} + \text{SrWO}_4$
$e_1 E$	Моновариантное / Monovariant	$L \rightleftharpoons D_{\text{и}} + \gamma$
$e_4 E$	Моновариантное / Monovariant	$L \rightleftharpoons \gamma + \text{SrWO}_4$
Точки / Points		
$E$	Нонвариантное / Non-invariant	$L \rightleftharpoons \gamma + D_{\text{и}} + \text{SrWO}_4$
$P_1$	Нонвариантное / Non-invariant	$L + \text{NaF} \rightleftharpoons D_{\text{и}} + \text{SrWO}_4$
$P_2$	Нонвариантное / Non-invariant	$L + \text{SrF}_2 \rightleftharpoons \text{NaF} + \text{SrWO}_4$



632°C при содержании компонентов (экв.%): 26,1 NaF + 2,6 SrF<sub>2</sub> + 71,3 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, что на 7°C ниже по сравнению с приведенной в работе. Температура тройной перитектики P<sub>1</sub> 681°C с содержанием компонентов (экв.%): 52,9 NaF + 2,2 SrF<sub>2</sub> + 44,9 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, что на 8°C ниже, чем в приведенной работе. Температура тройной перитектики P<sub>2</sub> составляет 708°C с содержанием компонентов (экв.%): 54 NaF + 11,7 SrF<sub>2</sub> + 34,3 Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, что на 6°C ниже, чем в приведенной работе. Также нами установлен другой вариант разбиения, то есть древо фаз имеет различное строение в связи с адиагональным разбиением в [25].

### Заключение

Уточнен фазовый комплекс системы, который включает три фазовых треугольника NaF – SrF<sub>2</sub> – SrWO<sub>4</sub>, NaF – 2NaF·Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> – SrWO<sub>4</sub>, 2NaF·Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> – SrWO<sub>4</sub> – Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>. Тройные эвтектика E<sub>1</sub> 625°C и перитектика P<sub>1</sub> 673 расположены в фазовом треугольнике 2NaF·Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> – SrWO<sub>4</sub> – Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, тройная перитектика P<sub>2</sub> 708 – в фазовом треугольнике NaF – 2NaF·Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> – SrWO<sub>4</sub>.

Наличие значительного поля кристаллизации вольфрамата стронция в квадрате составов можно использовать для выращивания монокристаллов SrWO<sub>4</sub>, а эвтектическую смесь (с добавкой SrO) – для получения вольфрама из расплава электролизом.

### Список литературы

- Басиев Т. Т. Новые кристаллы для лазеров на вынужденном комбинационном рассеянии // Физика твердого тела. 2006. Т. 74, № 6. С. 1354–1358.
- Андрюнас К. ВКР-самопреобразование лазерного излучения Nd<sup>3+</sup> в кристаллах двойных вольфраматов // Письма в ЖЭТФ. 1985. Т. 42, № 3. С. 333–336.
- Лебедев А. В. Синтез, структурные и спектроскопические исследования вольфраматов и молибдатов стронция и бария как активных ВКР-сред : автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Краснодар, 2013. 26 с.
- Rubin I. I. Preparation and fabrication of molybdate signal crystals for optical maser studies // J. Amer. Ceram. Soc. 1969. Vol. 49, № 2. P. 100–102.
- Хирано Ш. Развитие электромагнитных материалов, полученных методом гидротермального синтеза // Керамика Японии. 1973. Т. 8, № 9. С. 664–673.
- Каминский А. А. Лазерные кристаллы. М. : Наука, 1975. 256 с.
- Термические константы веществ. Вып. X. Таблицы принятых значений: Li, Na / под ред. В. П. Глушко. М. : ВИНТИ, 1981. 297 с.
- Термические константы веществ. Вып. IX. Таблицы принятых значений: Be, Mg, Ca, Sr, Ba / под ред. В. П. Глушко. М. : ВИНТИ, 1979. 574 с.
- Игнатьева Е. О., Дворянова Е. М., Гаркушин И. К., Кондратюк И. М. Прогнозирование и экспериментальное подтверждение характеристик эвтектик в двухкомпонентных системах МГ – М<sub>2</sub>ЭО<sub>4</sub> (М – Li, Na; Г – F, Cl, Br, J; Э – Cr, Mo, W) // Вестн. Иркут. гос. ун-та. 2011. Т. 57, № 10. С. 153–157.
- Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. II. Двойные системы с общим анионом / под ред. В. И. Посыпайко. М. : Металлургия, 1977. 203 с.
- Мохосоев М. В., Алексеев Ф. П., Луцык В. И. Диаграммы состояния молибдатных и вольфраматных систем. Новосибирск : Наука, 1978. 217 с.
- Гаркушин И. К., Сухаренко М. А., Бурчаков А. В., Милов С. Н. Моделирование и исследование фазовых равновесных состояний и химического взаимодействия в системах из молибдатов и вольфраматов s<sup>1</sup> - и s<sup>2</sup> -элементов. М. : Инновационное машиностроение, 2022. 353 с.
- Jingru Cui, Yaoyao Li, Huiya Li, Dejie Liu, Jianzhong Xu, Haiyun Ma, Yuanyuan Han, Hongqiang Qu, Liyong Wang. Synthesis of Tb<sup>3+</sup> doped SrMoO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> nanophosphor and its sensing properties for inorganic ions and tyrosine // Microchemical Journal. 2022. Vol. 181. Art. 107736. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.107736>
- Трунин А. С. Комплексная методология исследования многокомпонентных систем. Самара : Самар. гос. техн. ун-т, 1997. 308 с.
- Dibirov Ya. A., Iskanderov E. G., Isakov S. I. Phase Equilibria in the CaMoO<sub>4</sub>–CaSO<sub>4</sub>–CaF<sub>2</sub>–CaCl<sub>2</sub> System // Inorg. Materials. 2023. Vol. 59. P. 494–499. <https://doi.org/10.1134/S0020168523050023>
- Егунов В. П., Гаркушин И. К., Фролов Е. И., Мощенский Ю. В. Термический анализ и калориметрия : учеб. пособие. Самара : Самар. гос. техн. ун-т, 2013. 583 с.
- Егунов В. П. Введение в термический анализ. Самара : СамВен, 1996. 270 с.
- Егунов В. П. ДТА. Методические указания к практическим и лабораторным работам (по дифференциальному термическому анализу). Самара : СамГТУ, 2006. 31 с.
- Уэндландт У. Термические методы анализа. М. : Мир, 1978. 514 с.
- Ситникова В. Е., Пономарева А. А., Успенская М. В. Методы термического анализа. Практикум. СПб. : Ун-т ИТМО, 2021. 152 с.
- Ковба Л. М., Трунов В. К. Рентгенофазовый анализ. М. : Изд-во МГУ, 1976. 232 с.





22. Князев А. В., Сулейманов Е. В. Основы рентгенофазового анализа : учеб.-метод. пособие. М. : Изд-во МГУ, 2005. 23 с.
23. Гаркушин И. К., Истомова М. А., Трунова А. Н., Парфенов С. Н., Гаркушин А. И. Методы расчета свойств элементов, простых веществ, соединений и смесей : учеб. пособие. Самара : Самар. гос. техн. ун-т, 2017. 467 с.
24. Карапетьянц М. Х. Методы сравнительного расчета физико-химических свойств. М. : Ленанд, 2014. 408 с.
25. Салманова С. Д., Гасаналиев А. М., Гаматаева Е. Ю. Физико-химическое взаимодействие в пятерной взаимной системе Li, Na, Ca, Sr||F, WO<sub>4</sub> // Системные технологии. 2016. № 19-20. С. 72–77.
10. *Diagrammy plavkosti solevykh sistem. Ch. II. Dvoynnye sistemy s obshchim anionom. Pod red. V. I. Posypayko* [Posypaiko V. I., ed. Melting diagrams of salt systems. Part II. Double systems with a common anion]. Moscow, Metallurgiya, 1977. 203 p. (in Russian).
11. Mokhosoev M. V., Alekseev F. P., Lutsyk V. I. *Diagrammy sostoyaniya molibdatnykh i vol'framatnykh sistem* [Diagrams of the state of molybdate and tungstate systems]. Novosibirsk, Nauka, 1978. 217 p. (in Russian).
12. Garkushin I. K., Sukharensko M. A., Burchakov A. V., Milov S. N. *Modelirovaniye i issledovaniye fazovykh ravnovesnykh sostoyaniy i khimicheskogo vzaimodeystviya v sistemakh iz molibdatov i vol'framatov s<sup>1</sup>- i s<sup>2</sup>-elementov* [Modeling and investigation of phase equilibrium states and chemical interaction in systems of s<sup>1</sup>- and s<sup>2</sup>-element molybdates and tungstates]. Moscow, Innovatsionnoye mashinostroyeniye, 2022. 353 p. (in Russian).
13. Jingru Cui, Yaoyao Li, Huiya Li, Dejia Liu, Jiansong Xu, Haiyun Ma, Yuanyuan Han, Hongqiang Qu, Liyong Wang. Synthesis of Tb<sup>3+</sup> doped SrMoO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> nanophosphor and its sensing properties for inorganic ions and tyrosine. *Microchemical Journal*, 2022, vol. 181, art. 107736. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.107736>
14. Trunin A. S. *Kompleksnaya metodologiya issledovaniya mnogokomponentnykh sistem* [Complex methodology of multicomponent systems research]. Samara, Samara State Technical University Publ., 1997. 308 p. (in Russian).
15. Dibirov Ya. A., Iskanderov E. G., Isakov S. I. Phase Equilibria in the CaMoO<sub>4</sub>–CaSO<sub>4</sub>–CaF<sub>2</sub>–CaCl<sub>2</sub> System. *Inorg. Materials*, 2023, vol. 59, pp. 494–499. <https://doi.org/10.1134/S0020168523050023>
16. Egunov V. P., Garkushin I. K., Frolov E. I., Moshchenskii Yu. V. *Termicheskiy analiz i kalorimetriya: ucheb. posobiye* [Thermal analysis and calorimetry: Textbook]. Samara, Samara State Technical University Publ., 2013. 583 p. (in Russian).
17. Egunov V. P. *Vvedeniye v termicheskiy analiz* [Introduction to thermal analysis]. Samara, SamVen, 1996. 270 p. (in Russian).
18. Egunov V. P. *DTA. Metodicheskiye ukazaniya k prakticheskim i laboratornym rabotam (po differentsial'nomu termicheskomu analizu)* [DTA. Guidelines for practical and laboratory work (on differential thermal analysis)]. Samara, Samara State Technical University Publ., 2006. 31 p. (in Russian).
19. Wendlandt U. *Termicheskiye metody analiza* [Thermal methods of analysis]. Moscow, Mir, 1978. 514 p. (in Russian).
20. Sitnikova V. E., Ponomareva A. A., Uspenskaya M. V. *Metody termicheskogo analiza. Praktikum* [Methods of Thermal Analysis. Practical training]. St. Petersburg, ITMO University Publ., 2021. 152 p. (in Russian).



21. Kovba L. M., Trunov V. K. *Rentgenofazovyi analiz* [X-ray phase analysis]. Moscow, Moscow University Press, 1976. 232 p. (in Russian).
22. Knyazev A. V., Suleymanov E. V. *Osnovy rentgenofazovogo analiza: ucheb.-metod. posobiye* [Fundamentals of X-ray phase analysis. Educational method. stipend]. Moscow, Moscow University Press, 2005. 23 p. (in Russian).
23. Garkushin I. K., Istomova M. A., Trunova A. N., Parfenov S. N., Garkushin A. I. *Metody rascheta svoystv elementov, prostykh veshchestv, soyedineniy i smesey: ucheb. posobiye* [Methods for calculating the properties of elements, simple substances, compounds and mixtures: Textbook]. Samara, Samara State Technical University Publ., 2017. 467 p. (in Russian).
24. Karapetyants M. H. *Metody sravnitel'nogo rascheta fiziko-khimicheskikh svoystv* [Methods of comparative calculation of physico-chemical properties]. Moscow, Lenand, 2014. 408 p. (in Russian).
25. Salmanova S. D., Gasanaliev A. M., Gamataeva E. Yu. Physico-chemical interaction in the five-dimensional mutual system Li,Na,Ca,Sr||F,WO<sub>4</sub>. *System Technologies*, 2016, no. 19-20, pp. 72–77 (in Russian).

Поступила в редакцию 09.09.2025, одобрена после рецензирования 14.10.2025, принята к публикации 15.10.2025  
The article was submitted 09.09.2025, approved after reviewing 14.10.2025, accepted for publication 15.10.2025