

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ  
КАБАРДИНО-БАЛКАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Х.М. БЕРБЕКОВА  
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ**

**ХУБАЕВА МЕДИНА ВИСАЕВНА  
«ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ ИЗ ВОЛЬФРАМАТОВ,  
МОЛИБДАТОВ, КАРБОНАТОВ, МЕТАБОРАТОВ И ХЛОРИДОВ  
НАТРИЯ И КАЛИЯ»**

**02.00.01-неорганическая химия**

**Диссертация на соискание  
ученой степени  
кандидата химических наук**

**Научный руководитель д.х.н., профессор  
\_\_\_\_\_ Кочкаров Ж.А.**

г. Нальчик, 2015 г.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	4
<b>ГЛАВА I. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ</b> .....	8
I.1. Физико-химический анализ систем – основа современного материаловедения.....	8
I.2. Методы изучения многокомпонентных систем.....	10
I.3. Расчет координат тройной нонвариантной точки.....	15
I.4. Расчет координат четверной эвтектики.....	21
I.5. Фазопереходные теплоаккумулирующие материалы.....	27
I.6. Кислотно-основные свойства ионных расплавов.....	29
<b>ГЛАВА II. РАСЧЕТНО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ</b> .....	35
Аппроксимация фазовых равновесных состояний трехкомпонентных систем.....	35
II.1. Трехкомпонентные натриевые системы.....	35
1. $NaCl - NaBO_2 - Na_2CO_3$ .....	35
2. $NaBO_2 - Na_2CO_3 - Na_2MoO_4$ .....	37
3. $NaBO_2 - Na_2CO_3 - Na_2WO_4$ .....	38
4. $NaCl - NaBO_2 - Na_2WO_4$ .....	40
II.2. Трехкомпонентные калиевые системы.....	42
1. $KCl - KBO_2 - K_2CO_3$ .....	42
2. $KBO_2 - K_2CO_3 - K_2MoO_4$ .....	43
3. $KBO_2 - K_2CO_3 - K_2WO_4$ .....	45
4. $KCl - K_2CO_3 - K_2WO_4$ .....	46
5. $KCl - KBO_2 - K_2MoO_4$ .....	48
6. $KCl - KBO_2 - K_2WO_4$ .....	49
7. $KCl - K_2MoO_4 - K_2WO_4$ .....	50
8. $KBO_2 - K_2MoO_4 - K_2WO_4$ .....	52
II.3. Трехкомпонентные натрий-калиевые системы.....	54
1. $NaCl - NaBO_2 - KCl$ .....	54
2. $KCl - NaBO_2 - Na_2CO_3$ .....	55
3. $NaCl - KCl - Na_2CO_3$ .....	57
II.4. Трехкомпонентные взаимные системы.....	58
1. Na, K // $BO_2, WO_4$ .....	58
2. Na, K // $BO_2, MoO_4$ .....	61
3. Na, K // $BO_2, CO_3$ .....	65
4. Na, K // $BO_2, Cl$ .....	67
II.5. Четырехкомпонентные системы.....	70
1. $KCl - KBO_2 - K_2MoO_4 - K_2WO_4$ .....	71
2. $KCl - KBO_2 - K_2CO_3 - K_2MoO_4$ .....	75
3. $KCl - KBO_2 - K_2CO_3 - K_2WO_4$ .....	81
4. $NaCl - NaBO_2 - Na_2CO_3 - KCl$ .....	87
5. $NaCl - NaBO_2 - Na_2CO_3 - Na_2MoO_4$ .....	91
6. $NaCl - NaBO_2 - Na_2CO_3 - Na_2WO_4$ .....	95

<b>ГЛАВА III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ</b> .....	100
III.1. Инструментальное обеспечение. ....	100
III.2. Теоретическое обеспечение.....	101
III.3. Фазовые диаграммы трехкомпонентных натриевых систем.....	103
1. $NaCl - NaVO_2 - Na_2CO_3$ .....	103
2. $NaVO_2 - Na_2CO_3 - Na_2MoO_4$ .....	103
3. $NaVO_2 - Na_2CO_3 - Na_2WO_4$ .....	104
4. $NaCl - NaVO_2 - Na_2WO_4$ .....	105
III.4. Фазовые диаграммы трехкомпонентных калиевых систем.....	108
1. $KCl - KVO_2 - K_2CO_3$ .....	108
2. $KVO_2 - K_2CO_3 - K_2MoO_4$ .....	109
3. $KVO_2 - K_2CO_3 - K_2WO_4$ .....	110
4. $KVO_2 - K_2MoO_4 - K_2WO_4$ .....	111
5. $KCl - KVO_2 - K_2WO_4$ .....	113
III.5. Фазовые диаграммы натрий-калиевых систем.....	116
1. $NaCl - NaVO_2 - KCl$ .....	116
2. $NaVO_2 - Na_2CO_3 - KCl$ .....	118
3. $NaCl - Na_2CO_3 - KCl$ .....	120
III.6. Фазовые диаграммы трехкомпонентных взаимных систем.....	121
1. Na, K // $VO_2, WO_4$ .....	121
2. Na, K // $VO_2, MoO_4$ .....	127
3. Na, K // $VO_2, CO_3$ .....	133
4. Na, K // $VO_2, Cl$ .....	136
III.7. Фазовые диаграммы четырехкомпонентных калиевых систем.....	142
1. $KCl - KVO_2 - K_2MoO_4 - K_2WO_4$ .....	142
2. $KCl - KVO_2 - K_2CO_3 - K_2MoO_4$ .....	146
3. $KCl - KVO_2 - K_2CO_3 - K_2WO_4$ .....	150
III.8. Фазовые диаграммы четырехкомпонентных натриевых систем.....	154
1. $NaCl - NaVO_2 - Na_2CO_3 - Na_2MoO_4$ .....	154
2. $NaCl - NaVO_2 - Na_2CO_3 - Na_2WO_4$ .....	160
3. $NaVO_2 - Na_2CO_3 - Na_2MoO_4 - Na_2WO_4$ .....	166
III.9. Фазовая диаграмма четырехкомпонентной натрий-калиевой системы $NaCl - NaVO_2 - Na_2CO_3 - KCl$ .....	171
IV. Практическая реализация результатов исследований фазовых диаграмм многокомпонентных систем.....	176
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b> .....	185
<b>ЛИТЕРАТУРА</b> .....	188

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность проблемы.** Исследование многокомпонентных систем (МКС) методами физико-химического анализа (ФХА) с использованием достижений химии, физики, математики и вычислительной техники является основой современного материаловедения. Современная химическая индустрия стимулирует развитие физико-химических исследований сложных объектов природы и техники, представляющих системы из многих компонентов. В связи с чем возникает необходимость разработки методов теоретического изучения систем с широким температурным диапазоном физико-химических равновесий. При этом актуальны новые оригинальные подходы к их решению. Большинство из них посвящено различным приемам теоретического изучения геометрических моделей систем. Несмотря на большие достижения данного направления в целом, ряд задач остается нерешенным, в частности, моделирование топологии МКС.

Ионные расплавы широко используются в науке и технике в качестве среды для проведения различных процессов, таких как электролиз, электрохимический синтез, выращивание монокристаллов и т.д. В ионных расплавах можно получать продукты, которые невозможно выделить из водных растворов (щелочные и щелочноземельные металлы и т.д.).

Анализ литературных данных по исследованию МКС показал, что растет интерес к исследованию, галогенид-, молибдат-, вольфрамат-, карбонат- и метаборатсодержащих систем, что объясняется увеличением потребности термо- и коррозионноустойчивых сплавов на основе вольфрама, карбидов и боридов вольфрама.

Выбор объектов исследования с участием хлоридов, карбонатов, молибдатов, вольфраматов и метаборатов натрия и калия обусловлен возможностью их использования в практических целях. В настоящее время актуально разработка энергоемких фазопереходных теплоаккумулирующих материалов, используемых в нетрадиционных источниках энергии для

аккумуляции тепла, в частности, солнечной энергии. Перспективными в этом плане оказались хлоридные системы щелочных металлов.

Выявление оптимальных условий электрохимического выделения из расплавленных электролитов металлического молибдена и вольфрама, карбидов молибдена и вольфрама, боридов и оксидных вольфрамовых бронз представляют большой теоретический и практический интерес.

**Цель работы.** Изучение фазовых диаграмм трех- и четырехкомпонентных систем с участием хлоридов, карбонатов, молибдатов, вольфрамов и метаборатов натрия и калия расчетно-экспериментальным методом и методом дифференциального термического анализа.

**В ходе реализации поставленной цели решались следующие задачи:**

1. Аппроксимация фазовых равновесных состояний и расчет координат тройных и четверных инвариантных точек трех- и четырехкомпонентных систем с участием хлоридов, карбонатов, молибдатов, вольфрамов и метаборатов натрия и калия аналитическими уравнениями с использованием расчетно-экспериментального метода.

2. Изучение фазовых диаграмм трех- и четырехкомпонентных систем с участием хлоридов, карбонатов, молибдатов, вольфрамов и метаборатов натрия и калия дифференциальным термическим анализом (ДТА).

3. Определение теплот плавления низкоплавких тройных и четверных эвтектик методами ФХА с целью выявления возможности разработки фазопереходных теплоаккумулирующих материалов.

4. Выявление возможности химического синтеза оксидных вольфрамовых бронз из ионных расплавов трех- и четырехкомпонентных систем с участием хлоридов, карбонатов, молибдатов, вольфрамов и метаборатов натрия и калия.

**Научная новизна работы.** 1. Расчетно-экспериментальным методом и методом дифференциального термического анализа изучены фазовые диаграммы 15-ти трехкомпонентных, 4-х трехкомпонентных взаимных и 6-ти

четырёхкомпонентных  $\text{NaCl-NaBO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{NaCl - NaBO}_2\text{ - Na}_2\text{CO}_3\text{ - Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{KCl - KBO}_2\text{ - K}_2\text{CO}_3\text{ - K}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{KCl - KBO}_2\text{ - K}_2\text{CO}_3\text{ - K}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{KCl - KBO}_2\text{ - K}_2\text{MoO}_4\text{- K}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{NaCl - NaBO}_2\text{ - Na}_2\text{CO}_3\text{ – KCl}$  систем.

2. Получены аналитические модели фазовых равновесных состояний 15-ти трехкомпонентных, 4-х трехкомпонентных взаимных и 6-ти четырехкомпонентных систем.

3. В 15-ти трехкомпонентных, 4-х трехкомпонентных взаимных и 6-ти четырехкомпонентных системах выявлены координаты тройных и четверных эвтектик и определены их удельные теплоты плавления.

4. Показана возможность химического синтеза оксидных вольфрамовых бронз из ионных расплавов изученных трех- и четырехкомпонентных систем.

**Практическая значимость работы.** Полученные данные по координатам тройных и четверных эвтектик могут быть использованы при разработке низкотемпературных фазопереходных теплоаккумулирующих материалов, используемых в нетрадиционных источниках энергии.

Результаты по фазовым диаграммам изученных трех- и четырехкомпонентных систем могут быть использованы при разработке оптимальной технологии химического синтеза оксидных вольфрамовых бронз из ионных расплавов оксидно-солевых систем.

Полученные данные по фазовым диаграммам трех- и четырехкомпонентных систем могут быть использованы при разработке оптимальной технологии синтеза металлического молибдена и вольфрама, их карбидов и боридов из расплавленных сред.

#### **На защиту выносятся:**

1. Результаты теоретического и экспериментального изучения фазовых диаграмм 15-ти трехкомпонентных, 4-х трехкомпонентных взаимных и 6-ти четырехкомпонентных  $\text{NaCl-NaBO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{NaCl - NaBO}_2\text{ - Na}_2\text{CO}_3\text{ - Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{KCl - KBO}_2\text{ - K}_2\text{CO}_3\text{ - K}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{KCl - KBO}_2\text{ - K}_2\text{CO}_3\text{ - K}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{KCl - KBO}_2\text{ - K}_2\text{MoO}_4\text{- K}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{NaCl - NaBO}_2\text{ - Na}_2\text{CO}_3\text{ – KCl}$  систем.

2.Химические аспекты синтеза оксидных вольфрамовых бронз в ионных расплавах изученных систем.

**Личный вклад автора.** Теоретические расчеты и эксперименты по исследованию фазовых диаграмм трех- и четырехкомпонентных систем, определение условий синтеза оксидных вольфрамовых бронз в ионных расплавах изученных систем проведены лично автором.

Разработка плана исследования, интерпретация и обобщение полученных результатов, подготовка публикаций по теме диссертации, формулировка выводов выполнены совместно с научным руководителем.

**Апробация работы.** Материалы диссертации докладывались на:

IV Международной научно-практической конф. «Новые полимерные композиционные материалы (Нальчик 2008), Всеросс.научно-прак.конф. «Наука, образование и производство» (Грозный, 2008), VI Межд. научно-прак. конф. «Новые композиционные материалы» (Нальчик,2010),

IV Веросс. науч.конф. молодых ученых(Нальчик, 2010), Межд. науч-прак. конф. «Иновационные технологии в производстве, науке и образовании» (Грозный,сентябрь,2010), XV Российской конф. по физхимии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (Нальчик,2010), Всероссийской научно-прак. конф. "Наука и образование в Чеченской Республике. Состояние и перспективы развития"(Грозный, 2011), Всероссийской научно-прак. конф.

"Наука, образование, инновации" (Грозный, 2011), IV Всероссийской конф. «Физико-химический анализ:состояние, проблемы, перспективы развития» (Махачкала,2012),

**Публикации.** Основное содержание диссертации опубликовано в 24 научных работах, в том числе – в 5 статьях в Журнале неорганической химии.

**Объем и структура работы.** Работа изложена на 196 страницах машинописного текста, включает 64 таблицы, 110 рисунков, состоит из введения, 4 глав, выводов и списка цитированной литературы из 80 наименований. Всего страниц 196.

## **Глава I. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ**

### **I.1.Физико-химический анализ – основа современного материаловедения**

Физико-химический анализ изучает зависимости между составом и свойствами макроскопических систем, составленных из нескольких исходных веществ (компонентов). Для физико-химического анализа характерно представление этих зависимостей графически, в виде диаграммы состав-свойство, так как анализ геометрии диаграмм позволяет делать заключения о процессах в системе [1-4] .

Одним из основных направлений теории Физико-химического анализа является изучение топологии химических диаграмм. Преимущество физико-химического анализа как метода исследования заключается в том, что он не требует выделения продукта химического взаимодействия компонентов из реакционной смеси, вследствие чего метод позволяет исследовать химические превращения в растворах, сплавах (особенно металлических), стеклах и т. п. объектах, которые практически невозможно исследовать с применением классических препаративно-синтетических методов.

Широкое использование Физико-химический анализ получил при исследовании комплексообразования в растворах с целью выяснения состава и определения устойчивости химических соединений.

Физико-химический анализ способствовал решению многих теоретических проблем химии, в частности, созданию теории строения химических соединений переменного состава [3].

Является основой создания новых и модифицирования известных материалов - сплавов, керамики и т.д. На Физико-химическом анализе и физико-химических диаграммах базируются многие технологические процессы, связанные, в частности, с кристаллизацией, ректификацией, экстракцией и т. п., т. е. с разделением фаз. Подобные диаграммы указывают, в частности, на условия выделения соединений, выращивания монокристаллов.



Все природные и технологические объекты представляют собой физико-химические системы, включающие определенное число фаз, взаимосвязанных между собой. К таким объектам можно отнести сплавы, стекла, керамику, растворы, расплавы, шлаки, природные солевые отложения, руды, концентраты, минералы, природные и синтетические полимеры, удобрения и многие другие объекты, изучение которых без предварительного выделения составляющих является задачей ФХА. Теоретическим инструментом является диаграмма "состав-свойство", представляющая собой геометрическое отображение физико-химических процессов в системе [1,2].

Исследование свойств без выделения реагентов и продуктов делает возможным изучение химизма в объектах, недоступных методом препаративной химии. Возможность изучения многокомпонентных объектов без предварительного разделения его на индивидуальные вещества составляет главное достоинство ФХА [3,4].

Анализ литературных данных по исследованию МКС показал, что наблюдается устойчивая тенденция к увеличению доли изученных МКС, что объясняется развитием ФХА как инструмента познания [5-8].

В то же время растет интерес к исследованию галогенидсодержащих систем, что связано с большими природными ресурсами галогенидов, дешевизной их получения, использованием их в различных отраслях промышленности. Исследование молибдат-, вольфраматсодержащих систем началось с 50-х годов XX века, доля которых в общем количестве интенсивно растет, что объясняется увеличением потребности производства высокоустойчивых сплавов [6-8].

Повышенным интересом пользуются взаимные системы, как объекты насыщенные химизмом, что обусловлено возможностями определения условий синтеза новых соединений. Доля систем с числом компонентов четыре и более незначительна, что связано, видимо, с резким возрастанием трудоемкости исследования МКС традиционными методами. Такие инструментальные

методы как ДТА и РФА использовались в основном как методы проверки параметров невариантного равновесия [9].

Традиционный подход к построению фазовых диаграмм МКС по большому количеству экспериментальных точек не имеет перспектив [10]. По оценкам одних специалистов, для изучения всех возможных четырехкомпонентных систем при сохранении установившихся темпов исследования потребуется несколько десятков тысяч лет, по прогнозу других, на проведение лабораторных исследований не хватит всех разведенных запасов полезных ископаемых [11-13]. А ведь кроме четырехкомпонентных, есть не меньшее число двух-, трех-, пятикомпонентных систем.

Несмотря на значительные достижения всего направления в целом, методы изучения МКС, как правило, разрабатывались в отрыве друг от друга применительно к частным задачам и не были объединены общей методологией. Эта задача была успешно решена в работах [9, 10, 13].

В целом исследование МКС складывается из следующих этапов:

1. Качественное описание, включающее процедуры дифференциации, выявление секущих, базисных, конверсионных элементов, древ фаз и кристаллизации, реакций взаимного обмена и комплексообразования.

2. Количественное описание, включающее этапы аппроксимации фазовых равновесных состояний различными моделями и экспериментального изучения фазовой диаграммы.

## **1.2. Методы изучения многокомпонентных систем (МКС)**

Преодоление кризиса в исследовании МКС возможно только через применение надежных расчетных методов. При этом внимание заслуживают как физические, так и математические модели. Первые из них, термодинамические [14-18], более привлекательны, поскольку являются содержательными моделями и позволяют при расчете использовать соответствующие свойства исходных фаз. Однако получить такие термодинамические параметры не менее сложно, чем построить фазовую диаграмму традиционным способом. К тому же эти расчеты

не всегда дают желаемые результаты вследствие приближений, допускаемых при вычислении. Но все же трудности, которые возникают при исследовании МКС делают весьма перспективными методы расчета диаграмм состояния, основанные на определенных модельных представлениях о жидких и твердых растворах.

В предположении идеальности систем получены формулы, связывающие параметры двойных эвтектик с теплотами кристаллизации компонентов [18-20]. Для расчета эвтектических температур трехкомпонентных систем, первоначально с помощью интегральных уравнений эвтектических кривых вычисляют составы инвариантных точек, а затем рассчитывают ее температуру кристаллизации. В общем случае кривизна моновариантных линий определяется величинами теплот кристаллизации исходных компонентов.

Разработан метод расчета концентрационных координат тройных эвтектик по температурам плавления компонентов и координатам двойных эвтектик [20-26]. Выведенные уравнения позволяют построить кривые совместной кристаллизации двух фаз. Исследования показали, что кривые пересекаются в трех точках, что объясняется отклонением реальных систем от идеальности.

Широкое распространение получили методы, в которых после упрощения термодинамических дифференциальных уравнений, характеризующих гетерогенные равновесия, в качестве исходных данных для расчета координат инвариантных точек ограничиваются только координатами эвтектик элементов ограничения и температурами плавления компонентов [26]. Показано, что концентрационные области расположения тройных эвтектик предопределяются координатами двойных эвтектик, а их состав лежит внутри треугольника, вершинам которого отвечают составы двойных эвтектик.

В целом для большинства рассмотренных систем относительная погрешность метода составляет 2 - 5 %.

Разработан метод расчета состава четверных эвтектик, где в качестве входной информации используются температуры плавления компонентов, координаты двойных и тройных эвтектик [26].

В работе [24] расчет концентрации компонентов в тройной эвтектике производится по данным соответствующего угла тройной системы, в основу

которого положено сравнение средних изменений температуры ликвидуса в двух- и трехкомпонентных системах. Его алгоритм был программно реализован и проверялся на экспериментально построенных диаграммах плавкости. Эти исследования показали, что рассчитанные координаты НВТ существенно отличаются от экспериментальных.

Впервые задача построения математической модели фазовых диаграмм была решена в работе [28-32], где было предложено описывать свойства приведенными полиномами.

Для расчета коэффициентов приведенного полинома

$$y = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 \quad (7)$$

экспериментальные точки располагают по узлам симплексных решеток (рис. 1). При этом вводят кодированные переменные  $x_i$ , указывающие содержание исходных компонентов в соответствующих точках плана. При подстановке координат первой точки ( $x_1 = 1, x_2 = 0, x_3 = 0$ ) в уравнение (1) получают  $y_1 = \beta_1$ . Соответственно  $\beta_2 = y_2, \beta_3 = y_3, \beta_{12} = 4y_{12} - 2y_1 - 2y_2$ . Аналогично  $\beta_{13} = 4y_{13} - 2y_1 - 2y_3, \beta_{23} = 4y_{23} - 2y_2 - 2y_3$ . Уравнение (7) с независимыми переменными  $x_i$  преобразуют в уравнение с основными компонентами  $z_i$  с помощью формулы

$$X = A^{-1} * Z \quad (8)$$

где  $A^{-1}$  - обратная матрица к матрице  $A$ . Исключение квадратичных членов вида  $\beta_{ij} Z_i^2$  достигается преобразованием:  $Z_i^2 = z_i - z_{ij} - z_{ik}$

Симплексы  $x_i - x_j - x_k$  (рис. 1) рассматриваются как исходные. Каждую поверхность ликвидуса описывают аналитически, а затем графически парным пересечением поверхностей определяют ход эвтектических кривых, а по их пересечению - координаты эвтектик.

Дальнейшее развитие этот метод получил в работах [27, 31-34], в которых предложено описывать многовариантные линии аналитически. При этом парным решением уравнений поверхностей ликвидуса (7) получают уравнения моновариантных линий вида:

$$\beta_1 z_1 + \beta_2 z_2 + \beta_3 z_3 + \beta_{12} z_1 z_2 + \beta_{13} z_1 z_3 + \beta_{23} z_2 z_3 = 0 \quad (9)$$

Задавая значение, например,  $z_1 = 0.1$  с учетом нормировки  $z_1 + z_2 + z_3 = 1$  получают  $z_2 = 0.9 - z_3$ . Подставляя  $z_2$  в уравнение (9) получают квадратичное уравнение, решением которого определяют ход моновариантной линии.

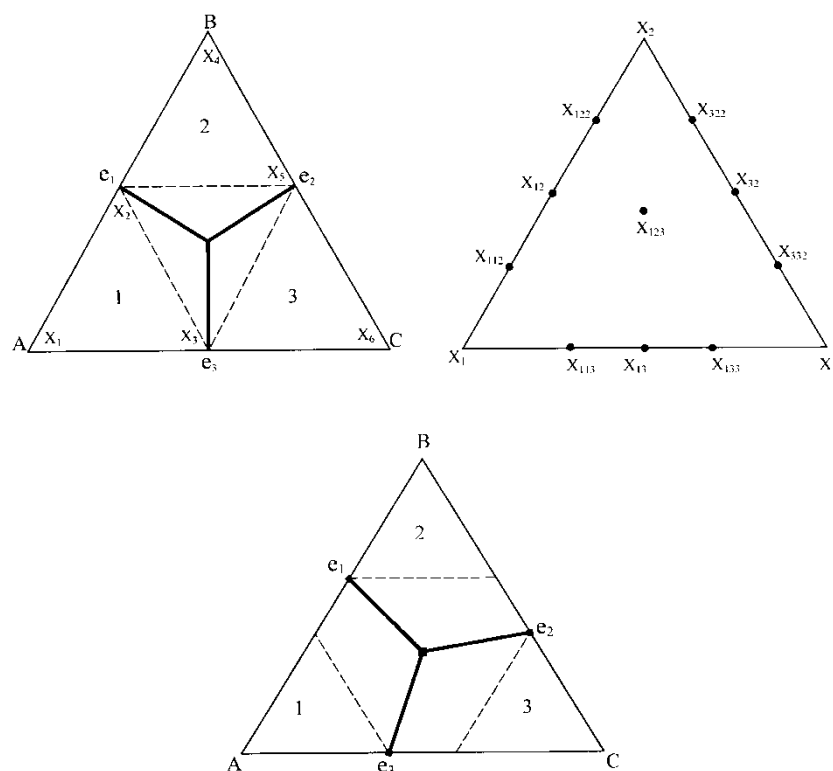


Рис. 1. Схема метода симплекс-решетчатых планов для построения моделей состав-свойство в трехкомпонентных системах

Разработан метод, основанный на построении моделей поверхности кристаллизации четырехкомпонентных систем [33-44]. Приводится алгоритм нахождения составов НВТ. Авторы отмечают удовлетворительное соответствие расчетных и экспериментальных данных.

Рассмотренный метод моделирования фазовых диаграмм совместным решением аналитических уравнений поверхностей первичной кристаллизации дает возможность хранить всю информацию о фазовом комплексе в компактном виде, а разработанное программное обеспечение позволяет проводить различные

исследования полученной модели. Являясь математическим по форме, этот метод остается по сути термодинамическим, поскольку основная его идея - в максимальной степени учесть кривизну линий ликвидуса, т.е. скрытую в неявном виде всю информацию о термодинамике взаимодействия компонентов. Метод не имеет ограничений по числу компонентов системы.

Говоря о термодинамических методах, необходимо подчеркнуть, что они не позволяют однозначно установить характеристики фазовых равновесии из-за отсутствия необходимого набора констант, трудности их определения. Они требуют сложных расчетов, для которых необходимы данные об изменении энтропии и изобарных теплоемкостей расплавов, энтальпии смещения и т.д. Для многих солей такие сведения вообще отсутствуют или зачастую малонадежны.

В течение последних десятилетий опубликовано большое число работ, посвященных совершенствованию методов исследования МКС. Многочисленность и разнообразие работ этого направления требуют их периодической оценки и обобщения с целью создания оптимальной на данном этапе технологии сложного и трудоемкого процесса изучения многофазных равновесий.

Большинство методологических работ этого направления посвящено различным приемам теоретического изучения геометрических моделей систем. Они позволили создать общую целенаправленность исследований, но разрабатывались в отрыве от экспериментальных методов, что привело к снижению количества экспериментально изученных реальных МКС.

Задача была решена путем разработки расчетно-экспериментального метода исследования многокомпонентных систем [48].

### 1.3. Расчет координат тройной инвариантной точки [48].

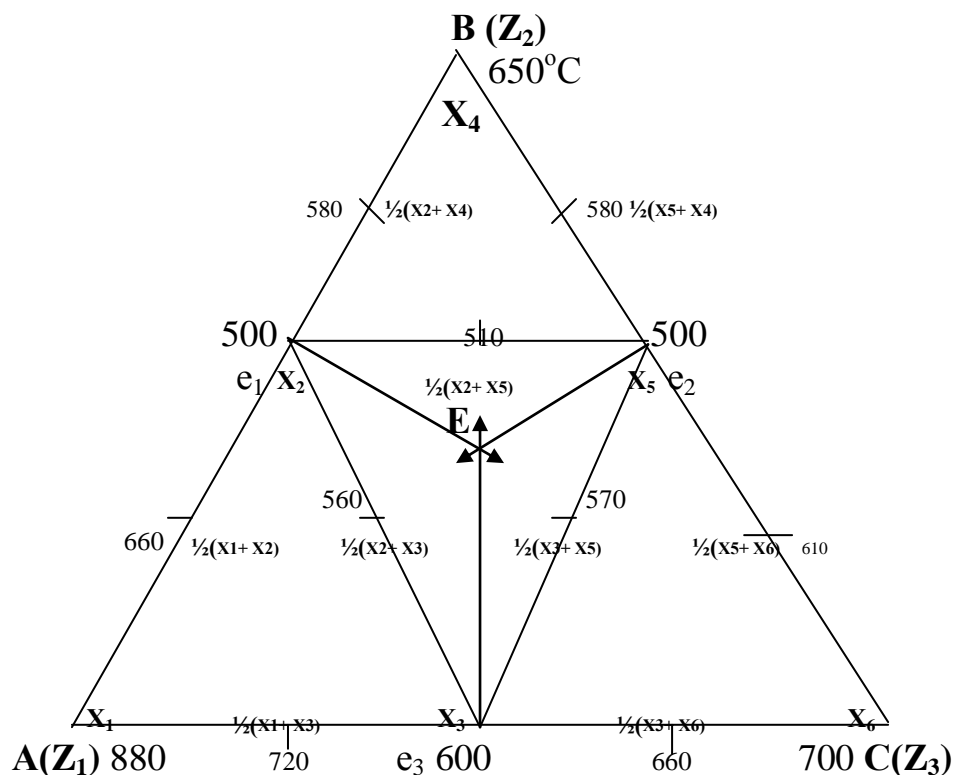


Рис. 2. Гипотетическая трехкомпонентная система ABC. Схема планирования эксперимента для аппроксимации поверхностей кристаллизации (ликвидуса) компонентов А, В и С полиномиальными уравнениями второго порядка.

Треугольник составов разбивают на симплексы  $x_i - x_j - x_k$  (рис.2) путем соединения двойных эвтектик. Эти симплексы рассматривают как исходные поверхности ликвидуса компонентов А, В и С. Каждую такую поверхность ликвидуса, описывают полиномиальными уравнениями (полиномами), затем парным решением уравнений поверхностей ликвидуса получают уравнения моновариантных линий, далее графически определяют ход моновариантных эвтектических кривых, а по их пересечению-координаты тройной эвтектики.

Для расчета коэффициентов ( $\beta_i, \beta_j, \beta_k, \beta_{ij}, \beta_{ik}$  и  $\beta_{jk}$ ) приведенного полинома:

$$y = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 \quad (1)$$

экспериментальные точки располагают по узлам симплексных решеток  $x_i - x_j - x_k$  (рис. 2.). Кодированные переменные  $x_i, x_j$  и  $x_k$  указывают содержание исходных компонентов в соответствующих точках ( двойные эвтектические точки и полюса

кристаллизации компонентов). Кодированные переменные  $x_{ij}$ ,  $x_{jk}$  и  $x_{ki}$  указывают содержание исходных компонентов в соответствующих срединных точках ( $x_{ij} = 1/2x_i + 1/2x_j$ ,  $x_{jk} = 1/2x_j + 1/2x_k$  и  $x_{ki} = 1/2x_k + 1/2x_i$ ).

Записывают уравнения поверхностей кристаллизации компонентов А, В и С в общем виде:

$$y_1(A) = \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \beta_{12}x_1x_2 + \beta_{13}x_1x_3 + \beta_{23}x_2x_3 \quad (1)$$

$$y_2(B) = \beta_2x_2 + \beta_4x_4 + \beta_5x_5 + \beta_{24}x_2x_4 + \beta_{25}x_2x_5 + \beta_{45}x_4x_5 \quad (2)$$

$$y_3(C) = \beta_3x_3 + \beta_5x_5 + \beta_6x_6 + \beta_{35}x_3x_5 + \beta_{36}x_3x_6 + \beta_{56}x_5x_6 \quad (3)$$

Коэффициенты  $\beta_i$ ,  $\beta_j$  и  $\beta_k$  при  $x_i$ ,  $x_j$  и  $x_k$  не что иное, как значения температур в соответствующих точках  $x_i$ ,  $x_j$  и  $x_k$  (рис.1, табл.1):

$$\beta_i = t(x_i), \beta_j = t(x_j) \text{ и } \beta_k = t(x_k):$$

$$\left. \begin{array}{l} \beta_1 = t(x_1) = 880, \\ \beta_2 = t(x_2) = 500, \\ \beta_3 = t(x_3) = 600, \\ \beta_4 = t(x_4) = 650, \\ \beta_5 = t(x_5) = 500, \\ \beta_6 = t(x_6) = 700. \end{array} \right\} \text{ где } t(x_i), t(x_j) \text{ и } t(x_k) \text{ - температуры в} \\ \text{соответствующих точках } x_i, x_j \text{ и } x_k$$

А коэффициенты  $\beta_{ij}$ ,  $\beta_{ik}$  и  $\beta_{jk}$  при произведении переменных  $x_jx_i$ ,  $x_kx_i$  и  $x_jx_k$  рассчитывают с помощью выражений:

$$\left. \begin{array}{l} \beta_{ij} = 4t(x_jx_i) - 2t(x_i) - 2t(x_j), \\ \beta_{ik} = 4t(x_kx_i) - 2t(x_i) - 2t(x_k), \\ \beta_{jk} = 4t(x_jx_k) - 2t(x_k) - 2t(x_j), \end{array} \right\} \quad (4)$$

где  $t(x_jx_i)$  - значение температуры в срединной точке  $(0,5x_i + 0,5x_j)$  на отрезке  $x_i - x_j$ ,  $t(x_kx_i)$  - значение температуры в срединной точке  $(0,5x_i + 0,5x_k)$  на отрезке  $x_i - x_k$  и  $t(x_jx_k)$  - значение температуры в срединной точке  $(0,5x_i + 0,5x_j)$  на отрезке  $x_i - x_j$  (табл.1):



$$\left. \begin{aligned}
 \beta_{12} &= 4 \times 660 - 2 \times 800 - 2 \times 500 = 40, \\
 \beta_{13} &= 4 \times 720 - 2 \times 800 - 2 \times 600 = 80, \\
 \beta_{23} &= 4 \times 560 - 2 \times 500 - 2 \times 600 = 40, \\
 \beta_{24} &= 4 \times 580 - 2 \times 500 - 2 \times 650 = 20, \\
 \beta_{25} &= 4 \times 510 - 2 \times 500 - 2 \times 500 = 40, \\
 \beta_{45} &= 4 \times 580 - 2 \times 650 - 2 \times 500 = 20, \\
 \beta_{35} &= 4 \times 570 - 2 \times 600 - 2 \times 500 = 80, \\
 \beta_{36} &= 4 \times 660 - 2 \times 600 - 2 \times 700 = 40, \\
 \beta_{56} &= 4 \times 610 - 2 \times 500 - 2 \times 700 = 40
 \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Найденные коэффициенты  $\beta_i$ ,  $\beta_j$ ,  $\beta_k$ ,  $\beta_{ij}$ ,  $\beta_{ik}$  и  $\beta_{jk}$  вводят в соответствующие уравнения (1) - (3), в результате чего получают уравнения поверхностей кристаллизации (ликвидуса) в кодированных переменных  $x_i$ ,  $x_j$  и  $x_k$ :

$$y_1(A) = 800x_1 + 500x_2 + 600x_3 + 40x_1x_2 + 80x_1x_3 + 40x_2x_3 \quad (6)$$

$$y_2(B) = 500x_2 + 650x_4 + 500x_5 + 20x_2x_4 + 40x_2x_5 + 20x_4x_5 \quad (7)$$

$$y_3(C) = 600x_3 + 500x_5 + 700x_6 + 80x_3x_5 + 40x_3x_6 + 40x_5x_6 \quad (8)$$

Уравнения поверхностей кристаллизации (6-8) с независимыми переменными  $x_i$ ,  $x_j$  и  $x_k$  преобразуют в уравнения с основными компонентами  $z_i$ ,  $z_j$  и  $z_k$  с помощью матрицы планирования (табл.1) и матриц составов.

Для этого составляют матрицы составов (система уравнений в матричном выражении) и получают их обратные матрицы (решение системы уравнений).

Таблица 1. Матрица планирования и результаты опытов по системе А-В-С

Код смеси	Поле компонент	Состав смеси, экв. доли						Температура, °С
		Кодированные обозначения			Истинные координаты			
		x <sub>i</sub>	x <sub>j</sub>	x <sub>k</sub>	Z <sub>1</sub>	Z <sub>2</sub>	Z <sub>3</sub>	
x <sub>1</sub>	А Z <sub>1</sub> x <sub>1</sub> -x <sub>2</sub> -x <sub>3</sub>	1	0	0	1	0	0	800
x <sub>2</sub>		0	1	0	0,4	0,6	0	500
x <sub>3</sub>		0	0	1	0,45	0	0,55	600
x <sub>1-2</sub>		0,5	0,5	0	0,7	0,3	0	660
x <sub>1-3</sub>		0,5	0	0,5	0,725	0	0,275	720
x <sub>2-3</sub>		0	0,5	0,5	0,425	0,3	0,275	560
x <sub>2</sub>	В Z <sub>2</sub> x <sub>2</sub> -x <sub>4</sub> -x <sub>5</sub>	1	0	0	0,4	0,6	0	500
x <sub>4</sub>		0	1	0	0	1	0	650
x <sub>5</sub>		0	0	1	0	0,55	0,45	500
x <sub>2-4</sub>		0,5	0,5	0	0,2	0,8	0	580
x <sub>2-5</sub>		0,5	0	0,5	0,2	0,575	0,225	510
x <sub>4-5</sub>		0	0,5	0,5	0	0,775	0,225	580
y <sub>3</sub>	С Z <sub>3</sub> x <sub>3</sub> -x <sub>5</sub> -x <sub>6</sub>	1	0	0	0,45	0	0,55	600
y <sub>5</sub>		0	1	0	0,55	0,45		500
y <sub>6</sub>		0	0	1	0	0	1	700
y <sub>3-5</sub>		0,5	0,5	0	0,225	0,275	0,50	570
y <sub>3-6</sub>		0,5	0	0,5	0,225	0	0,775	660
y <sub>5-6</sub>		0	0,5	0,5	0	0,275	0,725	610

матрицы составов

обратные матрицы

-для поверхности x<sub>1</sub> - x<sub>2</sub> - x<sub>3</sub> (поверхность ликвидуса А)

$$\begin{vmatrix} Z_1 \\ Z_2 \\ Z_3 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 0,4 & 0,45 \\ 0 & 0,6 & 0 \\ 0 & 0 & 0,55 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \end{vmatrix}, \quad \begin{vmatrix} X_1 \\ X_2 \\ X_3 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & -0,4/0,6 & -0,45/0,55 \\ 0 & 1/0,6 & 0 \\ 0 & 0 & 1/0,55 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} Z_1 \\ Z_2 \\ Z_3 \end{vmatrix} \quad (9)$$

Каждый столбец исходной матрицы (9) показывает содержание компонентов Z<sub>1</sub>, Z<sub>2</sub> и Z<sub>3</sub>, выраженных в эквивалентных долях, в соответствующих точках x<sub>1</sub>, x<sub>2</sub> и x<sub>3</sub> (рис.1, табл.1). Например, в точке x<sub>1</sub> (см. первый столбец исходной матрицы 9) содержание компонентов следующее: Z<sub>1</sub>=1, Z<sub>2</sub> = 0 и Z<sub>3</sub> = 0; в точке x<sub>2</sub> (второй столбец матрицы 9) содержание компонентов - Z<sub>1</sub>= 0,4, Z<sub>2</sub> = 0,6 и Z<sub>3</sub> = 0; в точке x<sub>3</sub> (третий столбец матрицы 9) содержание компонентов - Z<sub>1</sub>= 0,45, Z<sub>2</sub> = 0 и Z<sub>3</sub> = 0,55.

Матрица составов - это по сути выражение системы трех уравнений с тремя переменными x<sub>i</sub>, x<sub>j</sub> и x<sub>k</sub>, обратная матрица – это уже результат решения системы

из трех уравнений, выраженных через  $z_i$ ,  $z_j$  и  $z_k$ . Так, из обратной матрицы (9) переменные  $x_1$ ,  $x_2$  и  $x_3$  можно выразить следующим образом:

$$\begin{cases} x_1 = 1Z_1 - 0,4/0,6Z_2 - 0,45/0,55Z_3, \\ x_2 = 1/0,6Z_2, \\ x_3 = 1/0,55Z_3. \end{cases}$$

Аналогично составляют матрицы составов для поверхностей ликвидуса В и С и далее получают их обратные матрицы:

$$\begin{array}{l} \text{матрицы составов} \qquad \qquad \qquad \text{обратные матрицы} \\ \text{-для поверхности } x_2 - x_4 - x_5 \text{ (поверхность ликвидуса В):} \\ \left| \begin{array}{c} Z_1 \\ Z_2 \\ Z_3 \end{array} \right| = \left| \begin{array}{ccc} 0,4 & 0 & 0 \\ 0,6 & 1 & 0,55 \\ 0 & 0 & 0,45 \end{array} \right| \times \left| \begin{array}{c} X_2 \\ X_4 \\ X_5 \end{array} \right|, \quad \left| \begin{array}{c} X_2 \\ X_4 \\ X_5 \end{array} \right| = \left| \begin{array}{ccc} 1/0,4 & 0 & 0 \\ -0,6/0,4 & 1 & -0,55/0,45 \\ 0 & 0 & 1/0,45 \end{array} \right| \times \left| \begin{array}{c} Z_1 \\ Z_2 \\ Z_3 \end{array} \right| \end{array} \quad (10)$$

$$\begin{array}{l} \text{-для поверхности } X_3 - X_5 - X_6 \text{ (поверхность ликвидуса С):} \\ \left| \begin{array}{c} Z_1 \\ Z_2 \\ Z_3 \end{array} \right| = \left| \begin{array}{ccc} 0,45 & 0 & 0 \\ 0 & 0,55 & 0 \\ 0,55 & 0,45 & 1 \end{array} \right| \times \left| \begin{array}{c} X_3 \\ X_5 \\ X_6 \end{array} \right|, \quad \left| \begin{array}{c} X_3 \\ X_5 \\ X_6 \end{array} \right| = \left| \begin{array}{ccc} 1/0,45 & 0 & 0 \\ 0 & 1/0,55 & 0 \\ -0,55/0,45 & -0,45/0,55 & 1 \end{array} \right| \times \left| \begin{array}{c} Z_1 \\ Z_2 \\ Z_3 \end{array} \right| \end{array} \quad (11)$$

Выражения для  $x_i$ ,  $x_j$  и  $x_k$  вводят в соответствующие уравнения (6)-(8), в результате чего получают уравнения поверхностей ликвидуса исходных компонентов, выраженных через  $z_i$ ,  $z_j$  и  $z_k$ .

Квадратичные члены  $Z_i^2$ ,  $Z_j^2$  и  $Z_k^2$  уравнения ликвидуса (А) раскладывают следующим образом:

$$\left. \begin{array}{l} Z_i^2 = Z_i - Z_i Z_j - Z_i Z_k \\ Z_j^2 = Z_j - Z_i Z_j - Z_j Z_k \\ Z_k^2 = Z_k - Z_i Z_k - Z_j Z_k \end{array} \right\} \quad (12)$$

В соответствии с этим можно записать для  $Z_1^2$ ,  $Z_2^2$  и  $Z_3^2$ :

$$\left. \begin{array}{l} Z_1^2 = Z_1 - Z_1 Z_2 - Z_1 Z_3, \\ Z_2^2 = Z_2 - Z_1 Z_2 - Z_2 Z_3, \\ Z_3^2 = Z_3 - Z_1 Z_3 - Z_2 Z_3 \end{array} \right\}$$

Наконец, после приведения подобных членов, получают в окончательном виде уравнение ликвидуса компонента А, выраженное через истинные координаты  $Z_1(A)$ ,  $Z_2(B)$  и  $Z_3(C)$ :

$$Y_1(A) = 800Z_1 + 254Z_2 + 317Z_3 + 112Z_1Z_2 + 265Z_1Z_3 + 133,4Z_2Z_3 \quad (13)$$

Далее осуществляют проверку полученного уравнения (13), для чего значения  $Z_1$ ,  $Z_2$  и  $Z_3$  в соответствующих точках  $x_1$ ,  $x_2$  и  $x_3$  (см. исходную матрицу 9) последовательно вводят в уравнение (13) и рассчитывают температуру кристаллизации (плавления).

Аналогичным образом получают коэффициенты уравнений поверхностей В и С:

$$Y_2(B) = 200Z_1 + 650Z_2 + 263Z_3 + 125Z_1Z_2 + 224Z_1Z_3 + 99Z_2Z_3 \quad (14)$$

$$Y_3(C) = 370Z_1 + 275Z_2 + 700Z_3 + 329Z_1Z_2 + 197Z_1Z_3 + 135,4Z_2Z_3 \quad (15)$$

Далее парным решением уравнений поверхностей ликвидуса (13-15) получают уравнения моновариантных линий (линий вторичных выделений или линий совместной кристаллизации двух фаз, или линий двойных эвтектик) в виде:

$$\beta_1Z_1 + \beta_2Z_2 + \beta_3Z_3 + \beta_{12}Z_1Z_2 + \beta_{13}Z_1Z_3 + \beta_{23}Z_2Z_3 = 0 \quad (16)$$

Для этого выписывают отдельно полученные уравнения поверхностей ликвидуса компонентов:

$$\begin{cases} Y_1(A) = 800Z_1 + 254Z_2 + 317Z_3 + 112Z_1Z_2 + 265Z_1Z_3 + 133,4Z_2Z_3 & (13) \\ Y_2(B) = 200Z_1 + 650Z_2 + 263Z_3 + 125Z_1Z_2 + 224Z_1Z_3 + 99Z_2Z_3 & (14) \\ Y_3(C) = 370Z_1 + 275Z_2 + 700Z_3 + 329Z_1Z_2 + 197Z_1Z_3 + 135,4Z_2Z_3 & (15) \end{cases}$$

Теперь коэффициенты уравнения линии  $e_1$ -Е моновариантного равновесия ( $A+B \leftrightarrow Ж$ ) получают путем вычитания коэффициентов уравнения (14) из соответствующих коэффициентов уравнения (13):

$$Y_1 - Y_2 = 600Z_1 - 396Z_2 + 54Z_3 - 13Z_1Z_2 + 41Z_1Z_3 + 34,4Z_2Z_3 = 0 \quad (16)$$

$$Y_1 - Y_3 = 430Z_1 - 21Z_2 - 38354Z_3 - 217Z_1Z_2 + 68Z_1Z_3 - 2Z_2Z_3 = 0 \quad (17)$$

$$Y_1 - Y_3 = -170Z_1 + 375Z_2 - 437Z_3 - 204Z_1Z_2 + 27Z_1Z_3 - 36,4Z_2Z_3 = 0 \quad (18)$$

Далее графически определяют ход линий совместной кристаллизации двух фаз (моновариантных линий), для чего рассчитывают координаты точек на моновариантных кривых с помощью уравнений (16-18).

Для уравнения (16) задают начальное значение концентрации  $Z_3$ :  $Z_3 = 0,1$  (10%), тогда из условия нормировки  $Z_1 + Z_2 + Z_3 = 1$  можно получить :  $Z_2 = 1 -$

$Z_1 - Z_3$  или  $Z_2 = 0,9 - Z_1$ . Подставляя теперь значения  $Z_2$  и  $Z_3$  в уравнение (16), можно получить обычное квадратичное уравнение вида:

$$AZ_1^2 + BZ_1 + C = 0,$$

решением которого определяют значение  $Z_1$ :

$$13Z_1^2 + 985Z_1 - 348 = 0$$

В результате решения данного уравнения получим:  $Z_1 = 0,3517(35,17\%)$ , тогда  $Z_2 = 0,9 - 0,3517$ . Полученные данные наносят на треугольник составов, затем задают следующий шаг:  $Z_3 = 0,2 (20\%)$  и т.д.

Далее находят температуру кристаллизации (плавления) тройной эвтектики. Для этого расчетные значения  $Z_1$ ,  $Z_2$  и  $Z_3$  в точке тройной эвтектики вводят последовательно в каждое из трех уравнений ликвидуса (13 - 15) и рассчитывают значение температуры в тройной эвтектике. Аналитически эта задача была решена в работах [33-46].

#### **I.4. Расчет координат четверной эвтектики [49]**

Остов составов простых четверных систем изображается трехмерной фигурой – тетраэдром (рис. 3).

При постоянном давлении фазовая диаграмма четырехкомпонентной системы выражает функциональную зависимость между пятью переменными  $t$ ,  $Z_1$ ,  $Z_2$ ,  $Z_3$ ,  $Z_4$ , из которых четыре последних – состав четырехкомпонентной системы – нормированы, для четырех объемов ликвидуса исходных компонентов. В трехмерном пространстве ее принято изображать в виде проекции на концентрационный тетраэдр (рис. 3), точки на ребрах и гранях которого соответствуют составам двойных и тройных НВТ, а соединяющие их линии – изменению соотношения двух компонентов, кристаллизующихся одновременно при добавлении третьего компонента.

Внутри тетраэдра четыре линии, обозначающие составы смесей, испытывающих третичную кристаллизацию, пересекаются в точке состава четверной НВТ. Они же являются следом пересечения поверхностей составов, испытывающих вторичную кристаллизацию при одновременном добавлении двух

компонентов. Следовательно, имея математические или физические модели поверхностей составов, испытывающих вторичную кристаллизацию, можно совместным решением таких уравнений находить и аналитическое описание линии изменения отношения концентрации четверных смесей, претерпевающих третичную кристаллизацию, и концентрационные координаты четверной НВТ точки.

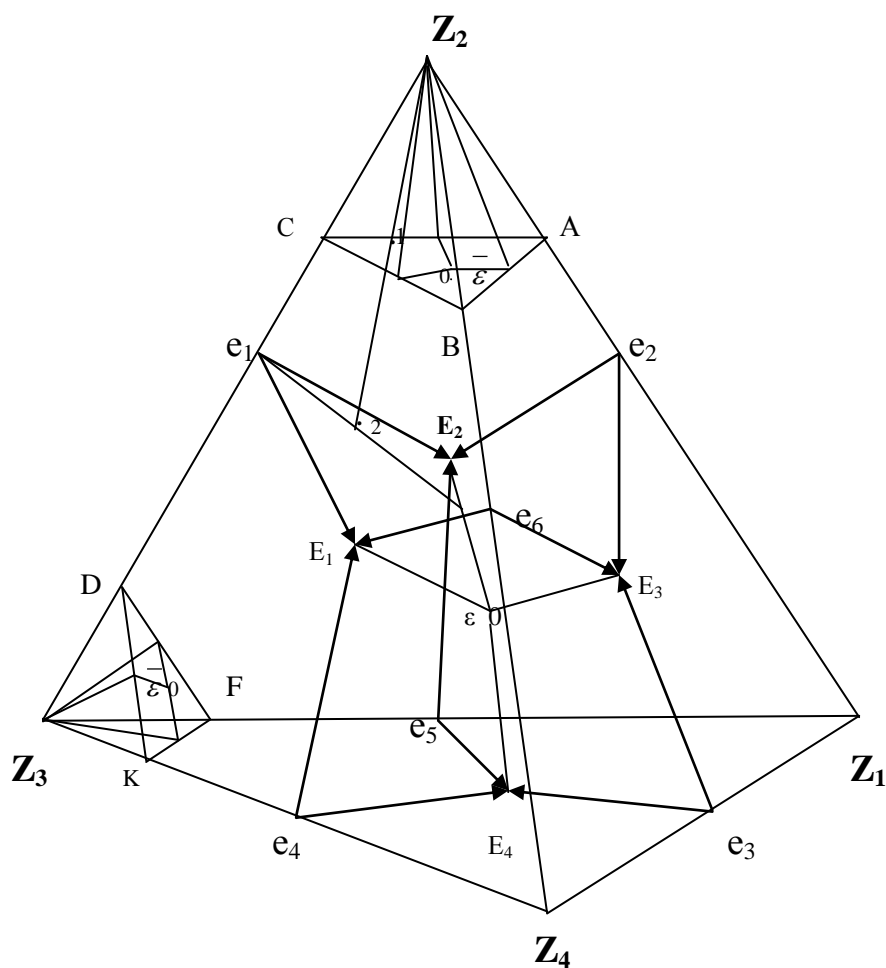


Рис. 3. Пространственная диаграмма четырехкомпонентной системы  $Z_1 - Z_2 - Z_3 - Z_4$

Если рассмотреть каждый концентрационный треугольник как некую бинарную систему, в которой состав третьего компонента является функцией от соотношения концентраций двух других компонентов, то концентрационный тетраэдр в этом случае можно будет представить в виде треугольной призмы, высота которой есть состав четвертого компонента как функция составов трех остальных компонентов. При этом все геометрические образы

четырёхкомпонентной системы будут инвариантны, и, следовательно, точка пересечения трех поверхностей такой псевдотройной системы будет иметь концентрационные координаты четверной НВТ. В случае приближенного описания пересекающихся поверхностей более точный состав четверной НВТ можно получить усреднением результатов четырех вариантов расчета, рассматривая последовательно состав каждого из четырех компонентов в качестве функции трех остальных.

Можно одновременно с координатами состава получить и температурную координату четверной НВТ, если рассмотреть гипотетическую тройную систему, в которой вершины концентрационного треугольника представляют собой проекцию бинарных эвтектик с одной из вершин исходного тетраэдра на противоположную грань, а функцией отклика является их температура. Такая система будет напоминать тройную систему, в которой аналогами линий ликвидуса двойных систем являются проекции линий совместной кристаллизации тройных систем, и к ней можно применить метод расчета координат тройной НВТ по данным планируемого эксперимента.

Выбирают двумерные сечения в двух различных объемах ликвидуса компонентов параллельно трехкомпонентным системам ограничения тетраэдра. В этом случае фигуративная точка жидкости, насыщенной относительно одной твердой фазы, в проекции на данное сечение по направлению кристаллизации компонента, в объеме которого оно расположено, совпадает с фигуративной точкой жидкости, насыщенной относительно двух твердых фаз. Действительно, при охлаждении любого состава сечения ABC (рис. 3, 4) в процессе выделения фазы  $z_2$  фигуративная точка жидкости будет перемещаться по прямой, соединяющей исходную фигуративную точку с вершиной  $z_2$  до поверхности дивариантных равновесий (точки 1 и 2). Далее, при совместной кристаллизации двух твердых фаз, фигуративная точка жидкости будет перемещаться по кривой, образованной пересечением поверхности дивариантных равновесий с плоскостью, проходящей через исходную фигуративную точку 1 и ребро

тетраэдра, отвечающее совместно кристаллизующимся компонентам. В проекции на данное сечение этот путь выразится прямой, проходящей через точку 1 из вершины А. При совместной кристаллизации трех фаз, фигуративная точка жидкости будет перемещаться по кривой моновариантных равновесий до четверной эвтектической точки  $\varepsilon$ .

Таким образом, направление совместной кристаллизации двух фаз компонентов в центральной проекции на сечение, лежащее в объеме ликвидуса компонента системы, совпадает с направлением прямой, выходящей из вершины сечения. Поэтому данное сечение ABC можно представить как псевдотройную систему, к изучению которой можно применить расчетно-экспериментальный метод аппроксимации фазовых равновесных состояний. Отличие будет состоят только в том, что при этом будут определяться не сами инвариантные точки, а их центральные проекции на изучаемое сечение.

Двухмерные сечения ABC и DFK (рис. 4, 5) расположены в объемах ликвидуса компонентов  $z_2$  и  $z_3$  соответственно, так что вершины этих сечений расположены между двойными эвтектиками и вершинами компонентов  $z_2$  и  $z_3$  на одинаковом удалении от них. В этом случае выбранные сечения будут параллельны противоположащим трехкомпонентным системам тетраэдра.

На стороны двухмерных сечений ABC и DFK наносят центральные проекции соответствующих тройных эвтектик из вершин  $z_2$  и  $z_3$ . Графически положение проекций определяется пересечением лучей, проходящих через эвтектики и вершины  $z_2$  и  $z_3$  со сторонами сечений ABC и DFK.

Так как каждая точка этих лучей отвечает постоянному отношению концентраций двух компонентов, лежащих в остальных двух вершинах треугольника (например,  $z_2 - z_3 - z_4$ ) то положение точки  $E_1$  на сечении ABC может быть определено исходя из отношения компонентов  $z_3$  и  $z_4$  в проектируемой эвтектике.

Таким образом, выбранные двухмерные сечения ABC и DFK (рис. 4, 5) рассматривают как трехкомпонентные системы, к изучению которых можно



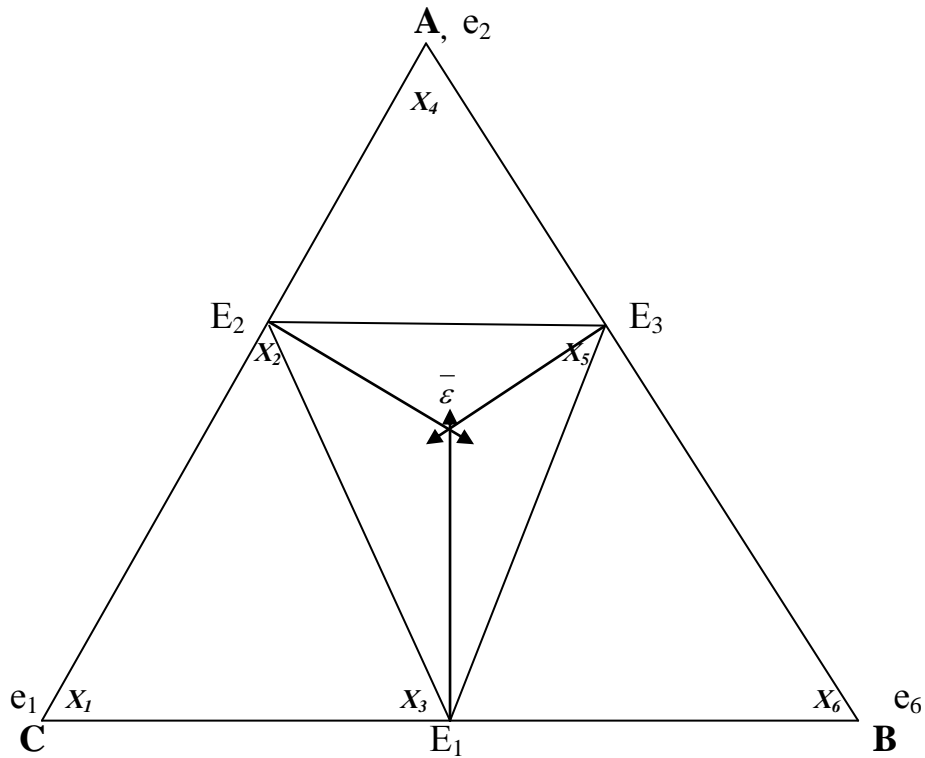


Рис. 4. Гипотетическая трехкомпонентная система ABC: схема планирования эксперимента для аппроксимации поверхностей кристаллизации полиномами.

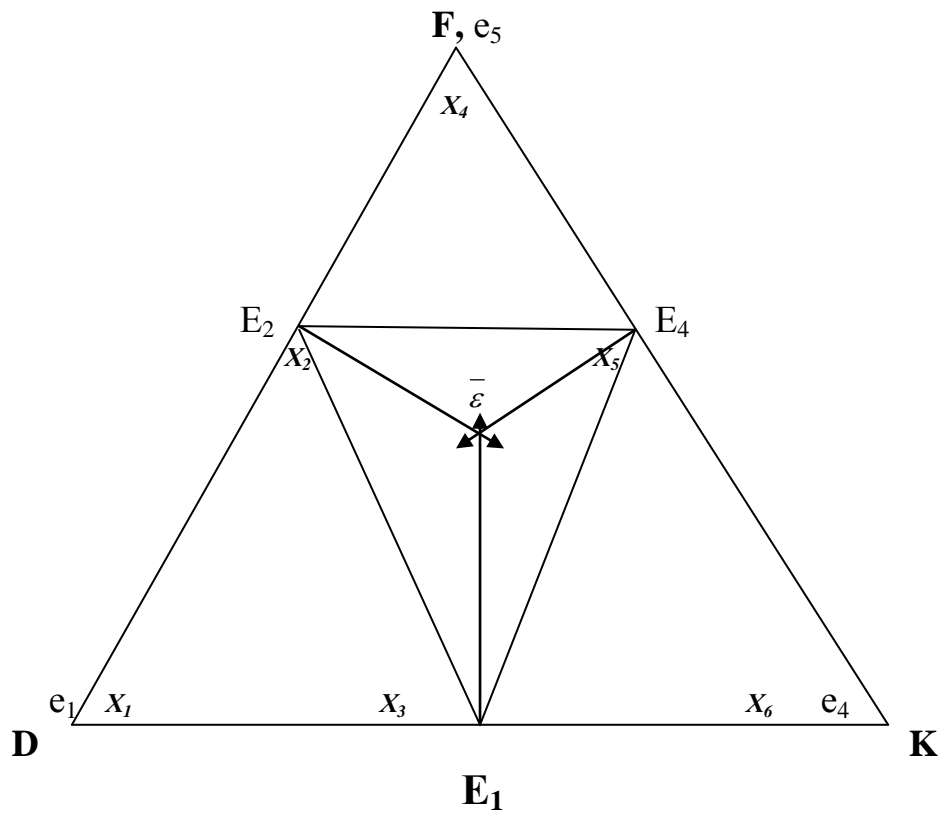


Рис. 5. Гипотетическая трехкомпонентная система DFK: схема планирования эксперимента для аппроксимации поверхностей кристаллизации полиномами.

применить расчетно-экспериментальный метод аппроксимации фазовых равновесных состояний. При этом рассчитывают концентрационные координаты и температуру кристаллизации четверной эвтектики  $\bar{\varepsilon}$  в проекции на данные сечения. Проекция четверной эвтектики  $\bar{\varepsilon}$  указывает направление луча, проходящего через вершину  $z_2$  и эвтектику  $\bar{\varepsilon}$  и пересекающего четверную эвтектику  $\varepsilon$ .

Истинные координаты искомой четверной эвтектики  $\varepsilon$  можно определить пересечением лучей, проходящих через выявленные точки  $\bar{\varepsilon}$  и вершины компонентов  $z_2$  и  $z_3$ , в них кристаллизующихся первично.

Аналитически расчет координат четверной эвтектики  $\varepsilon$  можно проводить следующим образом.

Составляют матрицы составов для каждого сечения:

матрица составов для сечения  $ABC$  матрица составов для сечения  $DFK$

$$\begin{vmatrix} z_1 \\ z_2 \\ z_3 \\ z_4 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1-x & 0 & 0 \\ x & x & x \\ 0 & 0 & 1-x \\ 0 & 1-x & 0 \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} A \\ B \\ C \end{vmatrix} (1), \quad \begin{vmatrix} z_1 \\ z_2 \\ z_3 \\ z_4 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 & 1-y & 0 \\ 1-y & 0 & 0 \\ y & y & y \\ 0 & 0 & 1-y \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} D \\ F \\ K \end{vmatrix} (2)$$

Здесь  $z_i$  – показывает содержание компонентов в вершинах сечений  $ABC$  и  $DFK$ ;  $x$  - показывает содержание  $z_2$  в вершинах сечения  $ABC$ , а  $y$  - содержание  $z_3$  в вершинах сечения  $DKF$ .

Из матриц (1) и (2) можно выразить  $z_2$ :

$$\begin{aligned} z_2 &= (A+B+C)x \\ z_2 &= (1-y)D \end{aligned} \quad (3)$$

Аналогично можно выразить  $z_3$ :

$$\begin{aligned} z_3 &= (1-x)C \\ z_3 &= (D+F+K)y \end{aligned} \quad (4)$$

Приравняв правые части уравнений (3) и (4)

$$(A+B+C)x = (1-y)D \quad \text{и} \quad (D+F+K)y = (1-x)C,$$

с учетом нормировки

$$A+B+C = 1 \quad \text{и} \quad D+F+K = 1,$$

получают систему уравнений

$$\begin{cases} x = (1-y)D \\ y = (1-x)C, \end{cases} \quad (5)$$

решение которой дает возможность выразить  $x$  и  $y$ :

$$x = \frac{D-DC}{1-CD}, \quad y = \frac{C-CD}{1-DC}, \quad (6)$$

Пусть содержание  $C$  и  $D$  в точке  $\bar{\varepsilon}$  будет:  $C = 0,34$  и  $D = 0,32$ , тогда из (6) можно получить значения  $x$  и  $y$ :  $x = 0,229$ ,  $y = 0,262$ .

Затем выражают значения  $z_i$  из матриц (1) и (2):

$$\left. \begin{array}{l} \text{- матрица (1): } z_1 = (1-x)A, z_2 = x, z_3 = (1-x)C, z_4 = (1-x)B, \\ \text{- матрица (2): } z_1 = (1-y)F, z_2 = (1-y)D, z_3 = y, z_4 = (1-y)K, \end{array} \right\} (7)$$

### **1.5. Фазопереходные теплоаккумулирующие материалы [18, 45-47]**

В качестве материалов тепловых аккумуляторов (теплоаккумулирующих материалов - ТАМ) служат вещества, находящиеся в одном агрегатном состоянии (жидком или твердом). Но они имеют малую удельную теплоемкость. Однако возможен и другой вид ТАМ. Он основан на использовании скрытой теплоты фазового перехода «плавление-кристаллизация».

Известно, что во время плавления, несмотря на приток тепла, температура вещества остается постоянной до тех пор, пока не расплавится вся масса вещества. Если нагреть 1 кг вещества от  $t_1$  до  $t_2$  ( $t_2 > t_1$ ), то в нем аккумулируется количество тепла, определяемое формулой:

$$\Delta H_{\text{акк}} = mC(t_2 - t_1) + \Delta H_{\text{пл}},$$

где первый член правой части представляет собой тепло, аккумулированное за счет теплоемкости, а второй - за счет скрытой теплоты плавления. Доказано, что для многих веществ вклад последней составляющей существенно выше первой. Это положено в основу ТАМ с фазовым переходом. Возможность проведения процесса поглощения и выделения основного количества тепла при постоянной температуре является ценным свойством ТАМ.

Имеющиеся в литературе сведения о ТАМ на основе солей, а так же результаты проведенных нами поисковых исследований свидетельствует о том, что на основе солевых композиций могут быть разработаны высокоэффективные ТАМ, пригодные для использования в широком диапазоне температур.

При определении теплоты плавления эвтектических смесей ограничение пиков ДТА проводят по Бергу [ 51 ]. Поскольку фазовые переходы сопровождаются поглощением или выделением тепла, по площади пика на кривой ДТА можно рассчитать тепловые эффекты.

Если на одной термограмме записать кривые образца и эталона, то теплоту плавления образца можно вычислить по формуле.

$$Q_{\text{образца}} = \frac{Q_{\text{эт}} \chi S_{\text{обр}}}{S_{\text{эт}}},$$

где  $Q_{\text{эт}}$ ,  $Q_{\text{обр}}$  – теплоты плавления эталона и образца,  $\chi$ -температурный коэффициент  $\chi = 1+0.00052\Delta T$  ( $\Delta T$  - разность температур плавления образца и эталона),  $S_{\text{эт}}$ ,  $S_{\text{обр}}$  – площади пиков образца и эталона на кривых ДТА.

Измерение площадей пиков осуществляют методом взвешивания вырезанных участков термограмм на аналитических весах при условии использования одного и того же вида бумаги и одинаковых значениях скоростей нагрева и охлаждения образца и эталона, теплота нагрева которого заранее известна. Точность определения теплоты фазовых переходов при этом составляет 85 – 90%.

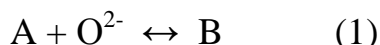
Расплавы солей, отличающиеся химической и термической стойкостью, необходимой теплопроводностью, низкой теплоемкостью в твердом состоянии, отвечают требованиям, предъявляемым к ТАМ. Теплота фазовых переходов неорганических солей как один из наиболее экономичных способов аккумуляирования тепла используется в энергетических установках. При этом наибольшими теплотами плавления обладают эвтектические смеси.

## I.6. Кислотно-основные свойства ионных расплавов [50]

Ионные расплавы широко используются в науке и технике в качестве сред для проведения различных процессов, таких как электролиз, электрохимический синтез, выращивание монокристаллов и т.д. Практически полная диссоциация растворителя на составляющие ионы позволяет создавать высокие плотности тока при электролизе. В отсутствие окислителей, например  $H^+$ , в ионных расплавах можно получать продукты, которые невозможно выделить из водных растворов (щелочные и щелочноземельные металлы и т.д.). С точки зрения охраны окружающей среды особенно привлекательным выглядит применение расплавленных солей в качестве технологических растворителей, поскольку их использование не приводит к накоплению жидких отходов производства.

Сила воздействия анионов на процессы в ионных расплавах зависит главным образом от степени их диссоциации с образованием в качестве одного из продуктов оксид-иона  $O^{2-}$ .

Реакции с переносом оксид-ионов в ионных расплавах чаще всего рассматривают как кислотно-основные взаимодействия (оксокислотность). При этом опираются на представления, предложенные Луксом и развитые в работах Флуда с сотрудниками [50]:



где  $A$  - кислота,  $B$  - основание. Количественной мерой основности (кислотности) расплавленных сред служит кислородный показатель  $pO$ , аналогичный величине  $pOH$  в водных растворах:

$$pOH = - \lg a_{(O^{2-})} - \lg m_{(O^{2-})}$$

где  $a_{(O^{2-})}$  - и  $m_{(O^{2-})}$  - активность и моляльность оксид-ионов в расплаве соответственно.

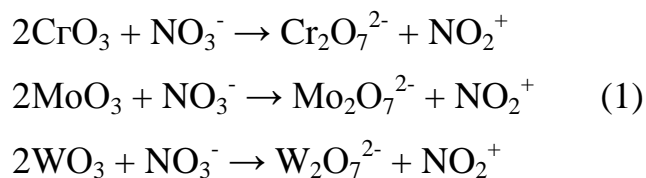
Ионные расплавы как среды, в которых протекают кислотно-основные реакции по Луксу-Флуду можно разделить на два класса [50] в зависимости от наличия в них ионов кислорода, входящих в состав основных компонентов

расплава: 1) бескислородные и 2) кислородсодержащие. Бескислородные расплавы не содержат кислорода и поэтому такой расплав не может служить донором  $O^{2-}$ . На практике, однако, вследствие неизбежного попадания в расплав кислородсодержащих примесей, таких как  $SO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $OH^-$ , в бескислородных расплавах все же имеется некоторое количество оксид-ионов. Концентрация оксид-ионов в «чистом» расплаве-растворителе не является постоянной величиной, а зависит от содержания примесей и степени их диссоциации с образованием  $O^{2-}$ , которая возрастает в ряду  $SO_4^{2-} < CO_3^{2-} < OH^-$

В бескислородных расплавах величина  $pO$  обычно находится в пределах 3-4.5. Использование даже самых сильных галогенирующих агентов не позволяет существенно снизить концентрацию  $O^{2-}$ .

Характерной особенностью кислородсодержащих расплавов является наличие в них не только основания, но и кислоты -растворителя. Это делает кислородсодержащие расплавы похожими на низкотемпературные растворители с собственным кислотно-основным равновесием.

Кислородсодержащие расплавы обладают и рядом особенностей, обусловленных относительно высокой температурой жидкого состояния. Очень часто кислота-растворитель является летучей или неустойчивой [50], она постепенно удаляется из кислого расплава вследствие разложения или испарения, и  $pO$  такого раствора постепенно приближается к соответствующему значению для нейтрального расплава. Поэтому в кислородсодержащих расплавах очень часто не только нивелируются кислотные свойства, но и устанавливается верхний предел кислотности. Так, было обнаружено, что высшие оксиды хрома и молибдена разрушают нитратный расплав с выделением  $NO_2$ , причем с повышением температуры эдс цепи с кислородным электродом значительно снижается. Было высказано мнение, что в процессе взаимодействия оксидов с расплавом образуются оксид азота(V) и соответствующие анионы. Поскольку указанные кислоты являются очень сильными, можно предположить, что процессы



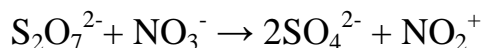
полностью смещается вправо и сила кислоты определяется кислотными свойствами катиона нитрония  $\text{NO}_2^+$ . Стабильность последнего невелика, и по достижении некоторой концентрации становится достаточно интенсивной его реакция с анионами расплава



На этой реакции основаны кинетические методы определения кислотности расплава.

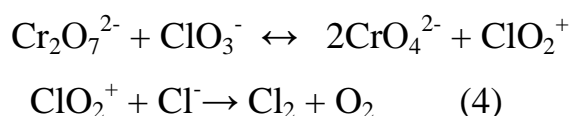
Для сульфатных расплавов также характерно наличие верхнего предела кислотности, что связано с ограниченной растворимостью в них  $\text{SO}_3$ .

Для оценки кислотности расплавов нитратов щелочных металлов предложен так называемый «кинетический» метод. При взаимодействии нитратных расплавов с пиросульфат-ионами [50]

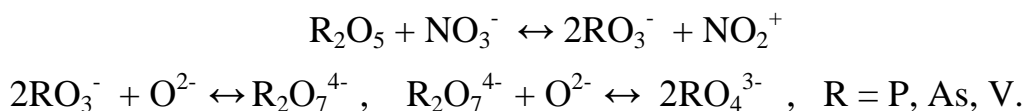


образуется катион нитрония, который далее реагирует с нитрат-ионами по уравнению (2).

При взаимодействии дихромат-ионов с хлорат-ионами в расплаве  $\text{KNO}_3$ - $\text{NaNO}_3$  протекают две реакции:

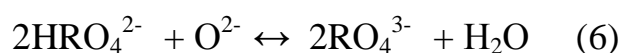


**Нитратные расплавы.** Исследованиям оксокислотности нитратных расплавов посвящено значительное число публикаций, эти системы традиционно относят к числу наиболее изученных [50]. Относительно низкие температуры плавления как индивидуальных нитратов щелочных металлов, так и их смесей позволяют использовать сравнительно простую экспериментальную аппаратуру. Все исследованные оксиды реагируют с нитратным расплавом, образуя соли соответствующих метакислот:



Кислотные свойства оксидов усиливаются в ряду  $\text{V}_2\text{O}_5 < \text{P}_2\text{O}_5 < \text{As}_2\text{O}_5$ .

Помимо этих реакций исследованы также равновесия, которые устанавливаются при титровании ионов  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HAsO}_4^{2-}$  и  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$ , добавляемых в расплав [50]. Определены константы равновесия реакций:



Изучение кислотных свойств высших оксидов элементов побочной подгруппы VI группы Периодической системы показало, что оксиды хрома и молибдена (VI) реагируют с нитратным расплавом, образуя дихромат- и тримолибдат-ионы соответственно. Оксид вольфрама (VI) является более слабой кислотой и не разрушает чистый расплав, его титрование протекает в одну стадию, а продуктом реакции являются вольфрамат-ионы. Кислотность исследованных оксидов возрастает в ряду  $\text{WO}_3 < \text{MoO}_3 < \text{CrO}_3$ .

Установлено [50], что кислотность катионов возрастает в ряду  $\text{K}^+, \text{Na}^+ < \text{Li}^+, \text{Ba}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Pb}^{2+}$ .

Была изучена относительная сила оснований Лукаса-Флуда в нитратных расплавах. Исследованные основания были разделены на две группы: оксид-ионы ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{O}_2^{2-}$ ) и карбонат-ионы. В первую входят основания, которые, по мнению авторов, полностью диссоциируют в расплаве с образованием оксид-ионов. Вторую группу составляют слабые основания. Поскольку все они при температуре эксперимента ( $350^\circ\text{C}$ ) разлагаются с образованием карбонат-иона, различия между отдельными представителями этой группы сводятся только к их восстановительным свойствам: соли органических кислот, восстанавливая нитрат-ионы, способствуют накоплению в расплаве избыточных количеств оксид- и карбонат-ионов по сравнению с их стехиометрической концентрацией.

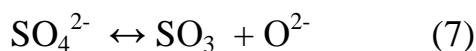


На основании экспериментального исследования кислотно-основных равновесий с участием фосфатов и молибдатов был сделан вывод об образовании гетерополикислот в нитратных расплавах [50].

Кислотность оксидов убывает в ряду  $\text{SiO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{ZrO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{MgO}$ .

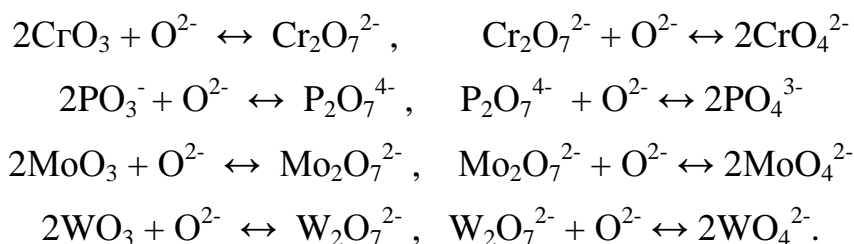
Потенциометрическими исследованиями ряда металл оксидных кислородных электродов позволило построить следующий ряд кислотности в расплаве нитрата калия при  $350^\circ\text{C}$ :  $\text{NH}_4\text{VO}_3 > \text{NaPO}_3 > \text{NaH}_2\text{PO}_4 > \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 > \text{K}_2\text{HPO}_4 > \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 > \text{NaH}_2\text{AsO}_4 > \text{K}_2\text{CO}_3 > \text{Na}_2\text{O}_2$ .

**Расплавы сульфатов.** В сульфатных расплавах устанавливается собственное равновесие кислотно-основной диссоциации:

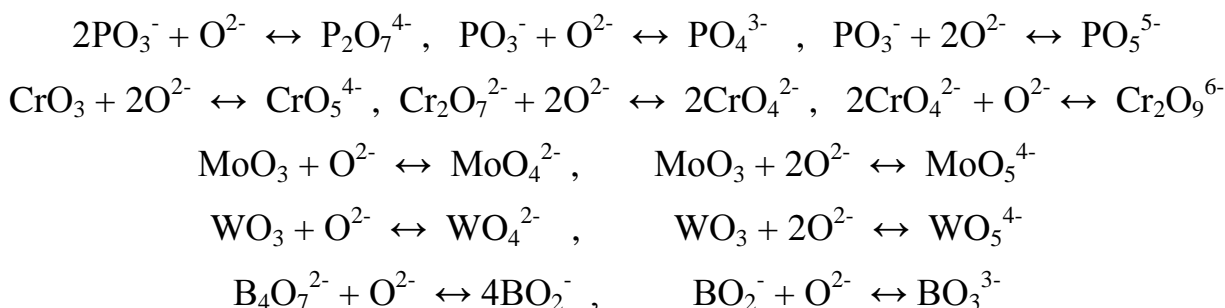


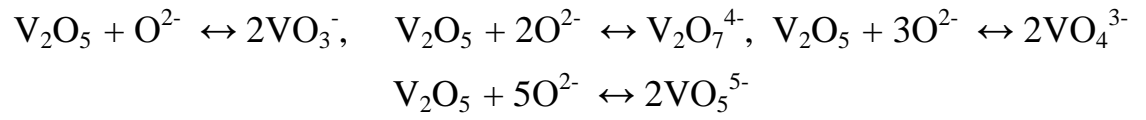
Такие системы исследованы гораздо меньше, чем расплавы нитратов, что можно объяснить относительно высокими температурами плавления как индивидуальных сульфатов, так и их эвтектических смесей. Другой возможной причиной является очень низкая устойчивость кислых растворов в подобных расплавах.

**Хлоридные расплавы.** В работе [50] найдены константы присоединения оксид-иона к оксиду хрома и метафосфату натрия [64-66], установлено, что в хлоридных расплавах имеют место следующие реакции:



#### **Некоторые процессы в хлоридных расплавах**





В хлоридных расплавах ион  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  неустойчив и распадается с образованием эквимольных количеств  $\text{CrO}_3$  и  $\text{CrO}_4^{2-}$  [50].

## ГЛАВА II. РАСЧЕТНО-ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

### Аппроксимация фазовых равновесных состояний трехкомпонентных систем

#### II.1. Трехкомпонентные натриевые системы

Поверхности ликвидуса компонентов и моновариантные линии аппроксимировали аналитическими уравнениями второго порядка [48-49]. При этом использовали лицензионную программу «Аппроксимация фазовых равновесных состояний», разработанную в среде C++ Builder 6.0.

**1. Система  $\text{NaCl} - \text{NaBO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3$**  (рис. 1, [54-60,62,63]) изучена нами впервые, относится к простым эвтектическим. Экспериментальные данные по элементам ограничения данной системы, необходимые для аппроксимации фазовых равновесных состояний полиномиальными уравнениями, представлены в табл.1.

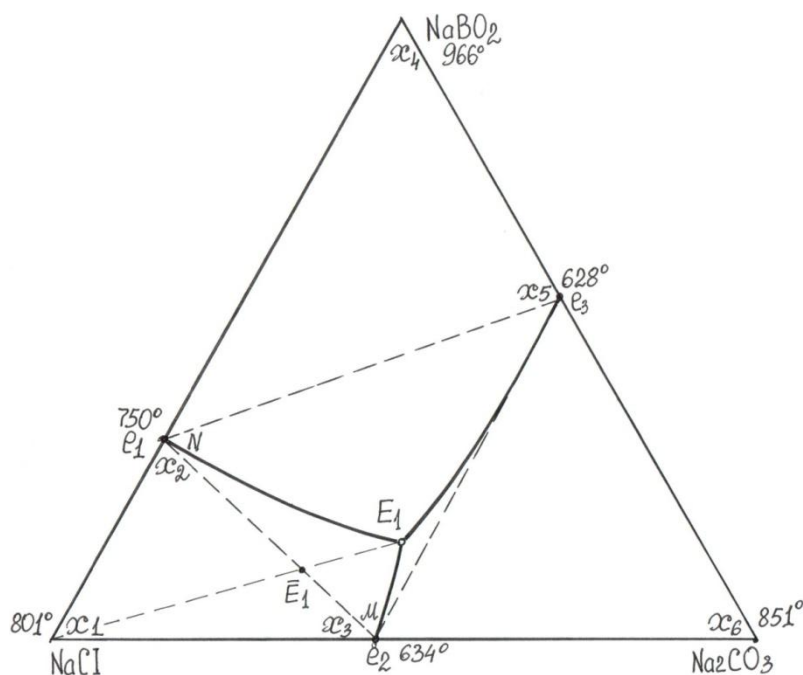


Рис. 1. Треугольник составов трехкомпонентной системы  $\text{NaBO}_2 - \text{NaCl} - \text{Na}_2\text{CO}_3$  (симплексы:  $x_1-x_2-x_3$ ,  $x_2-x_4-x_5$  и  $x_3-x_5-x_6$ ; штрих-линии-изученные политермические разрезы:  $M-N$  и  $\text{NaCl}-\bar{E}_1-E_1$ ).

**Таблица 1.** Матрица планирования и результаты опытов по системе  
**NaCl - NaBO<sub>2</sub> – Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>**

Код смеси	Симплекс, Ликвидус	Состав смеси, мол. доли						t, °C
		кодированные обозначения			истинные координаты			
		x <sub>i</sub>	x <sub>j</sub>	x <sub>k</sub>	NaCl	NaBO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	
y <sub>1</sub>	NaCl	1	0	0	1	0	0	801
y <sub>2</sub>		0	1	0	0,68	0,32	0	750
y <sub>3</sub>	Z <sub>1</sub>	0	0	1	0,54	0	0,46	634
y <sub>1-2</sub>	x <sub>1</sub> -x <sub>2</sub> -x <sub>3</sub>	0,5	0,5	0	0,84	0,16	0	777
y <sub>1-3</sub>		0,5	0	0,5	0,77	0	0,23	700
y <sub>2-3</sub>		0	0,5	0,5	0,61	0,16	0,23	670
y <sub>2</sub>	NaBO <sub>2</sub>	1	0	0	0,68	0,32	0	750
y <sub>4</sub>		0	1	0	0	1	0	966
y <sub>5</sub>	Z <sub>2</sub>	0	0	1	0	0,55	0,45	628
y <sub>2-4</sub>	x <sub>2</sub> -x <sub>4</sub> -x <sub>5</sub>	0,5	0,5	0	0,34	0,66	0	890
y <sub>2-5</sub>		0,5	0	0,5	0,34	0,435	0,225	795
y <sub>4-5</sub>		0	0,5	0,5	0	0,775	0,225	860
y <sub>3</sub>		1	0	0	0,54	0	0,46	634
y <sub>5</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0	1	0	0	0,55	0,45	628
y <sub>6</sub>	Z <sub>3</sub>	0	0	1	0	0	1	851
y <sub>3-5</sub>	x <sub>3</sub> -x <sub>5</sub> -x <sub>6</sub>	0,5	0,5	0	0,27	0,275	0,545	635
y <sub>3-6</sub>		0,5	0	0,5	0,27	0	0,73	757
y <sub>5-6</sub>		0	0,5	0,5	0	0,275	0,725	755

Здесь  $x_i$  -  $x_j$  -  $x_k$  симплексы системы,  $x_i$ ,  $x_j$  и  $x_k$  - кодированные переменные, которые показывают мольные доли компонентов, выраженные через  $z_i$ , в соответствующих точках симплекса  $x_i$ - $x_j$ - $x_k$ .

Получены уравнения ликвидуса исходных компонентов в истинных координатах  $z_i$ :

$$y_{1(NaCl)} = 801z_1 + 602z_2 + 617z_3 + 59z_1z_2 - 331z_1z_3 - 435z_2z_3$$

$$y_{2(NaBO_2)} = 560z_1 + 966z_2 - 470z_3 + 277z_1z_2 + 1665z_1z_3 + 1244z_2z_3$$

$$y_{3(Na_2CO_3)} = 358z_1 + 353z_2 + 851z_3 + 54z_1z_2 + 199z_1z_3 + 204z_2z_3$$

При парном решении этих уравнений можно найти, что линии вторичных выделений NaCl + NaBO<sub>2</sub>, NaCl + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaBO<sub>2</sub> + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и поверхности первичной кристаллизации NaCl, NaBO<sub>2</sub> и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> сходятся в тройной эвтектической точке **E<sub>1</sub>** (табл.33).

**2. Система  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ -  $\text{NaBO}_2$  -  $\text{Na}_2\text{CO}_3$**  (рис. 2, [54-60,62,63]) изучена нами впервые. Для аппроксимации поверхностей ликвидуса системы  $\text{NaBO}_2$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3$  - $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (табл. 2) приведенными полиномами получены уравнения ликвидуса исходных компонентов:

$$y_{1(\text{Na}_2\text{MoO}_4)} = 687z_1 - 82z_2 + 276,3z_3 + 694z_1z_2 + 165z_1z_3 + 354z_2z_3$$

$$y_{2(\text{NaBO}_2)} = 629z_1 + 966z_2 - 470z_3 - 10z_1z_2 + 941z_1z_3 + 1244z_2z_3$$

$$y_{3(\text{Na}_2\text{CO}_3)} = 383z_1 + 353z_2 + 851z_3 + 95z_1z_2 + 227z_1z_3 + 205z_2z_3$$

**Таблица 2.** Матрица планирования и результаты опытов по системе  **$\text{Na}_2\text{MoO}_4$ -  $\text{NaBO}_2$  -  $\text{Na}_2\text{CO}_3$**

Код смеси	Поле кристаллизации компонента	Состав смеси, мольные доли						t, °C
		кодированные обозначения			истинные координаты			
		$x_i$	$x_j$	$x_k$	$\text{Na}_2\text{MoO}_4$	$\text{NaBO}_2$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	
$y_1$	$\text{Na}_2\text{MoO}_4$	1	0	0	1	0	0	687
$y_2$		0	1	0	0,88	0,12	0	668
$y_3$	$Z_1$	0	0	1	0,67	0	0,33	588
$y_{1-2}$	$x_1-x_2-x_3$	0,5	0,5	0	0,94	0,06	0	680
$y_{1-3}$		0,5	0	0,5	0,835	0	0,165	642
$y_{2-3}$		0	0,5	0,5	0,775	0,06	0,165	628
$y_2$	$\text{NaBO}_2$	1	0	0	0,88	0,12	0	668
$y_4$		0	1	0	0	1	0	966
$y_5$	$Z_2$	0	0	1	0	0,55	0,45	628
$y_{2-4}$	$x_2-x_4-x_5$	0,5	0,5	0	0,44	0,56	0	815
$y_{2-5}$		0,5	0	0,5	0,44	0,335	0,225	648
$y_{4-5}$		0	0,5	0,5	0	0,775	0,225	860
$y_3$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	1	0	0	0,67	0	0,33	588
$y_5$		0	1	0	0	0,55	0,45	628
$y_6$	$Z_3$	0	0	1	0	0	1	851
$y_{3-5}$	$x_3-x_5-x_6$	0,5	0,5	0	0,335	0,275	0,39	608
$y_{3-6}$		0,5	0	0,5	0,335	0	0,665	745
$y_{5-6}$		0	0,5	0,5	0	0,275	0,725	755

Уравнения моновариантных линий получены парным решением соответствующих уравнений. Моновариантные линии совместной кристаллизации  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{NaBO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaBO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и поверхности ликвидуса  $\text{Na}_2\text{MoO}_4(z_1)$ ,  $\text{NaBO}_2(z_2)$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3(z_3)$  сходятся в тройной эвтектической точке  $E_2$  (табл.33).

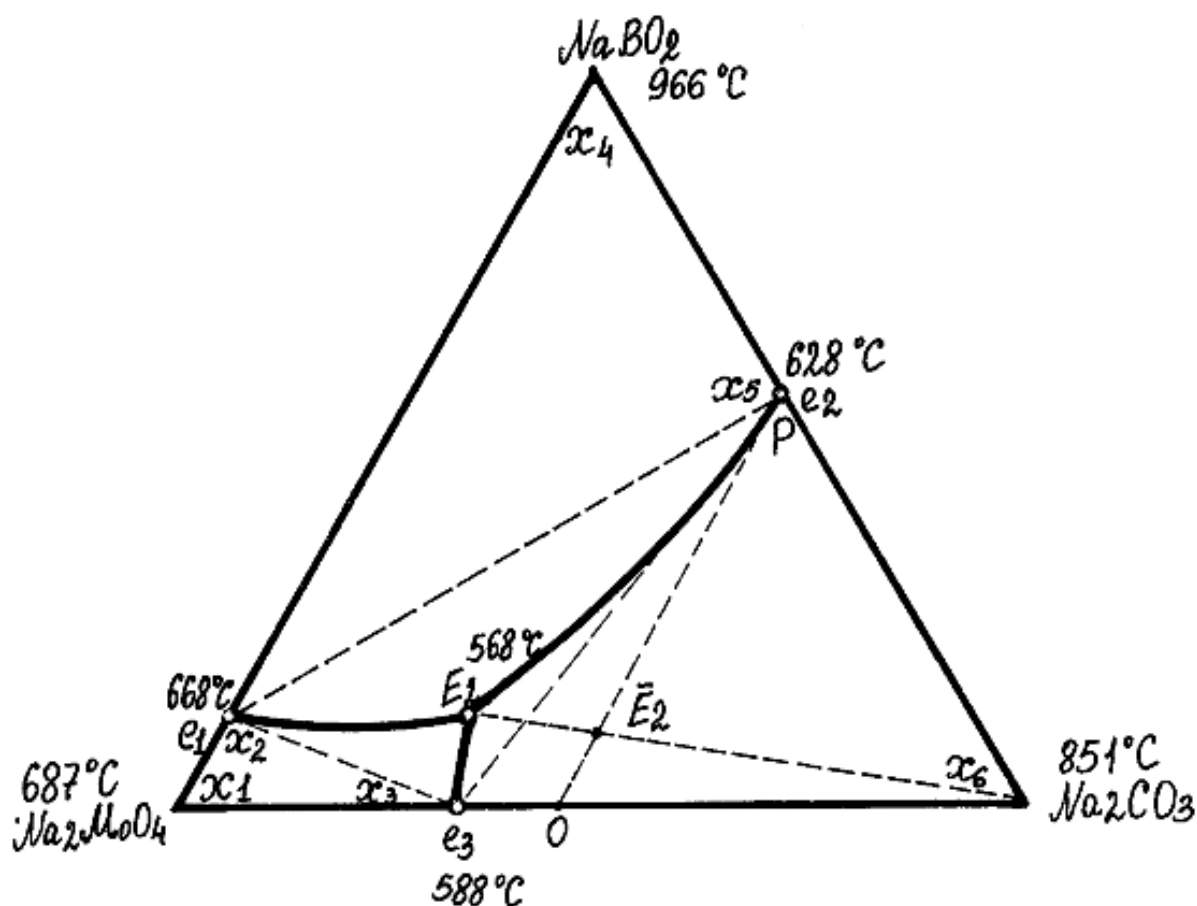


Рис. 2. Трехкомпонентная система  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ -  $\text{NaBO}_2$  -  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  с симплексо-решетчатыми планами (симплексы:  $x_1$ - $x_2$ - $x_3$ ,  $x_2$ - $x_4$ - $x_5$  и  $x_3$ - $x_5$ - $x_6$ ; штрих-линии-изученные политермические разрезы: O-P и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\bar{E}_2$ - $E_2$ )

**3. Система  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  - $\text{NaBO}_2$  -  $\text{Na}_2\text{CO}_3$**  (рис. 3, [54-60,62,63]) изучена нами впервые (табл. 3). Получены следующие уравнения ликвидуса компонентов:

$$y_{1(\text{Na}_2\text{WO}_4)} = 697z_1 + 456z_2 + 395z_3 + 234z_1z_2 - 49z_1z_3 - 886z_2z_3$$

$$y_{2(\text{NaBO}_2)} = 592z_1 + 966z_2 - 470z_3 + 283z_1z_2 + 978z_1z_3 + 1244z_2z_3$$

$$y_{3(\text{Na}_2\text{CO}_3)} = 386z_1 + 353z_2 + 851z_3 - 38z_1z_2 + 137z_1z_3 + 205z_2z_3$$

**Таблица 3.** Матрица планирования и результаты опытов по системе **Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> - NaBO<sub>2</sub> - Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>**

Код смеси	Поле кристаллизации компонента	Состав смеси, мольные доли						t, °C
		кодированные обозначения			истинные координаты			
		x <sub>i</sub>	x <sub>j</sub>	x <sub>k</sub>	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	NaBO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	
y <sub>1</sub>	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	1	0	0	1	0	0	697
y <sub>2</sub>		0	1	0	0,84	0,16	0	690
y <sub>3</sub>	Z <sub>1</sub>	0	0	1	0,65	0	0,35	580
y <sub>1-2</sub>	x <sub>1</sub> -x <sub>2</sub> -x <sub>3</sub>	0,5	0,5	0	0,92	0,08	0	695
y <sub>1-3</sub>		0,5	0	0,5	0,825	0	0,175	637
y <sub>2-3</sub>		0	0,5	0,5	0,745	0,08	0,175	620
y <sub>2</sub>	NaBO <sub>2</sub>	1	0	0	0,84	0,16	0	690
y <sub>4</sub>		0	1	0	0	1	0	966
y <sub>5</sub>	Z <sub>2</sub>	0	0	1	0	0,55	0,45	628
y <sub>2-4</sub>	x <sub>2</sub> -x <sub>4</sub> -x <sub>5</sub>	0,5	0,5	0	0,42	0,58	0	878
y <sub>2-5</sub>		0,5	0	0,5	0,42	0,355	0,225	720
y <sub>4-5</sub>		0	0,5	0,5	0	0,775	0,225	860
y <sub>3</sub>		1	0	0	0,65	0	0,35	580
y <sub>5</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0	1	0	0	0,55	0,45	628
y <sub>6</sub>	Z <sub>3</sub>	0	0	1	0	0	1	851
y <sub>3-5</sub>	x <sub>3</sub> -x <sub>5</sub> -x <sub>6</sub>	0,5	0,5	0	0,325	0,275	0,40	600
y <sub>3-6</sub>		0,5	0	0,5	0,325	0	0,675	730
y <sub>5-6</sub>		0	0,5	0,5	0	0,275	0,725	755

$$y_{1(Na_2WO_4)} = 697z_1 + 456z_2 + 395z_3 + 234z_1z_2 - 49z_1z_3 - 1957z_2z_3$$

$$y_{2(NaBO_2)} = 592z_1 + 966z_2 - 470z_3 + 283z_1z_2 + 332z_1z_3 + 1244z_2z_3$$

$$y_{3(Na_2CO_3)} = 386z_1 + 353z_2 + 851z_3 + 6,6z_1z_2 + 137z_1z_3 + 205z_2z_3$$

Уравнения моновариантных линий получены парным решением соответствующих уравнений.

Линии совместной кристаллизации двух фаз Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> и NaBO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и NaBO<sub>2</sub> и поверхности ликвидуса Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (z<sub>1</sub>), NaBO<sub>2</sub> (z<sub>2</sub>) и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (z<sub>3</sub>) сходятся в тройной эвтектической точке E<sub>3</sub> (табл.33).

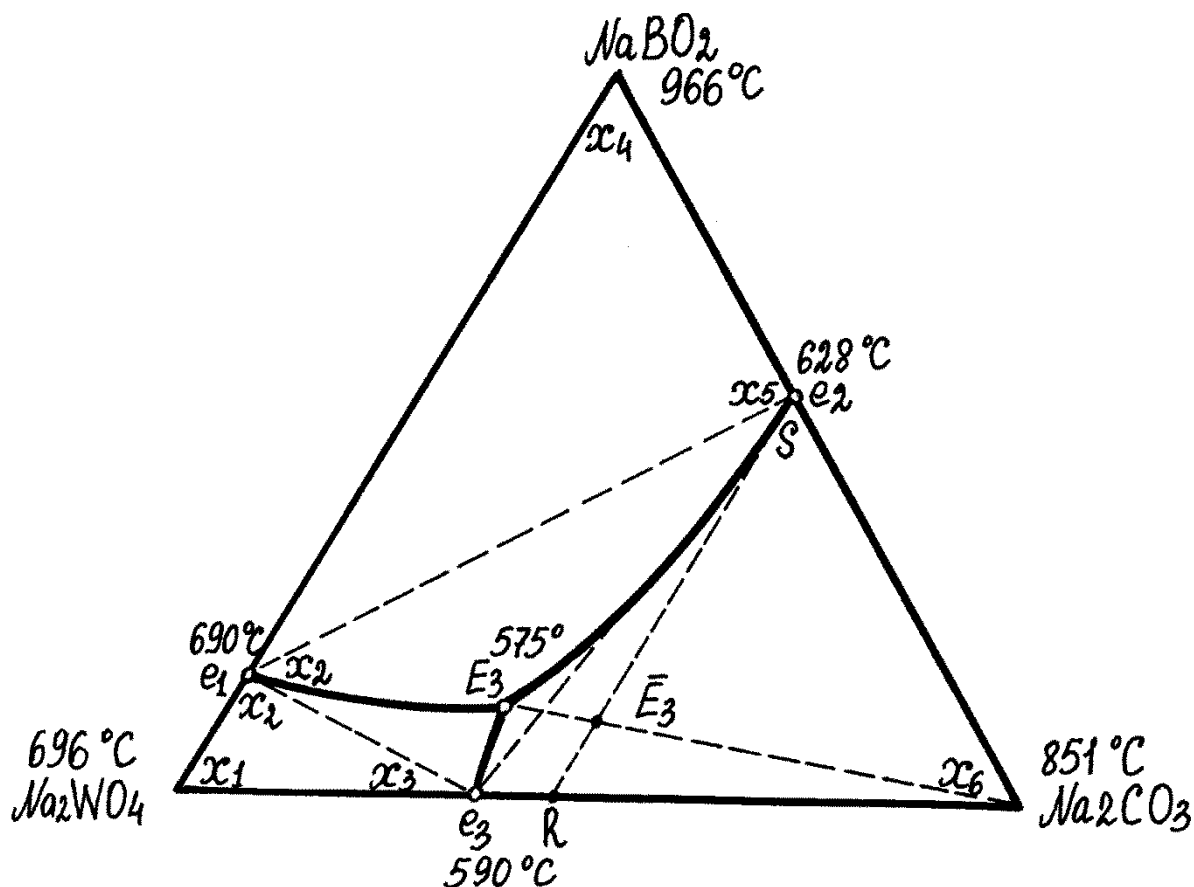


Рис. 3. Трехкомпонентная система  $\text{Na}_2\text{WO}_4 - \text{NaBO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3$  с симплексо-решетчатыми планами (симплексы:  $x_1-x_2-x_3$ ,  $x_2-x_4-x_5$  и  $x_3-x_5-x_6$ ; штрих-линии-изученные политермические разрезы: R-S и  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \bar{E}_3 - E_3$ )

**4. Система  $\text{NaBO}_2 - \text{NaCl} - \text{Na}_2\text{WO}_4$**  (рис. 4, [54-60,62,63]) изучена нами повторно. Фазовые равновесные состояния системы  $\text{NaBO}_2 - \text{NaCl} - \text{Na}_2\text{WO}_4$  аппроксимируются полиномиальными уравнениями:

$$y_1(\text{Na}_2\text{WO}_4) = 696z_1 + 527z_2 + 361z_3 + 156z_1z_2 + 50z_1z_3 + 81z_2z_3$$

$$y_2(\text{NaBO}_2) = 593z_1 + 966z_2 + 560z_3 + 278z_1z_2 - 13z_1z_3 + 277z_2z_3$$

$$y_3(\text{NaCl}) = 29z_1 + 602z_2 + 801z_3 + 483z_1z_2 + 494z_1z_3 + 58,6z_2z_3$$

$$y_{3(D)} = 563,4z_1 + 2309z_2 + 559,7z_3 - 2208,6z_1z_2 + 465z_1z_3 - 1465z_2z_3$$

поверхности ликвидуса компонентов  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  ( $z_1$ ),  $\text{NaBO}_2$  ( $z_2$ ) и соединения D ( $\text{Na}_3\text{WO}_4\text{Cl}$ ) сходятся в точке тройной эвтектики  $E_4$  (табл.33).

Аналогично поверхности ликвидуса компонентов  $\text{NaBO}_2$  ( $z_2$ ),  $\text{NaCl}$  ( $z_3$ ) и соединения D ( $\text{Na}_3\text{WO}_4\text{Cl}$ ) сходятся в точке тройной эвтектики  $E_5$  (табл.33).



Полученные уравнения ликвидуса исходных компонентов и соединения  $\text{Na}_3\text{WO}_4\text{Cl}$  позволяют определять температуру кристаллизации (плавления) для любого состава и построить изотермы трехкомпонентной системы.

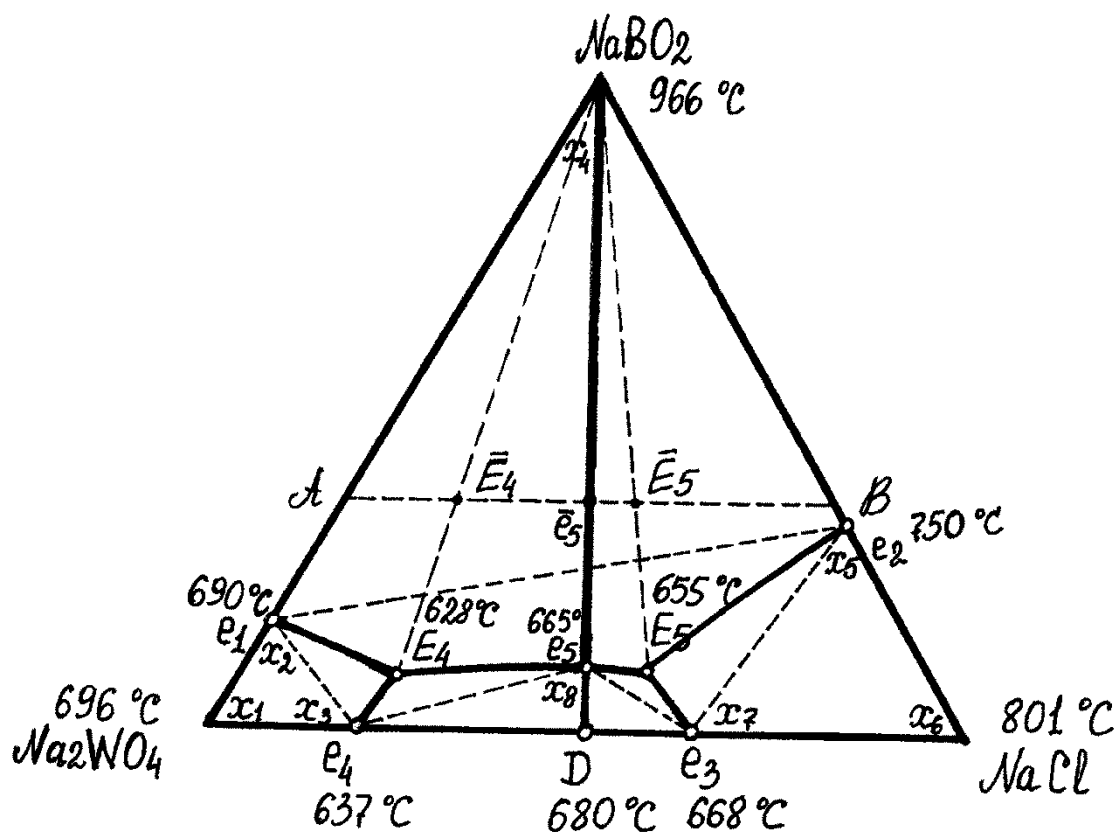


Рис. 4. Трехкомпонентная система  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  -  $\text{NaBO}_2$  -  $\text{NaCl}$  с симплекс-решетчатыми планами (симплексы:  $x_1$ - $x_2$ - $x_3$ ,  $x_2$ - $x_4$ - $x_5$ ,  $x_7$ - $x_5$ - $x_6$  и  $x_3$ - $x_7$ - $x_8$ ; штрих-линии – изученные политермические разрезы: A-B,  $\text{NaBO}_2$ - $\bar{E}_4$ - $E_4$  и  $\text{NaBO}_2$ - $\bar{E}_5$ - $E_5$ )

## II.2. Трехкомпонентные калиевые системы KCl – KVO<sub>2</sub> – K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> – KVO<sub>2</sub> – K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> – KVO<sub>2</sub> – K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

1. Система KCl – KVO<sub>2</sub> – K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (рис. 5, табл. 4, [69-71,73]) изучена нами впервые.

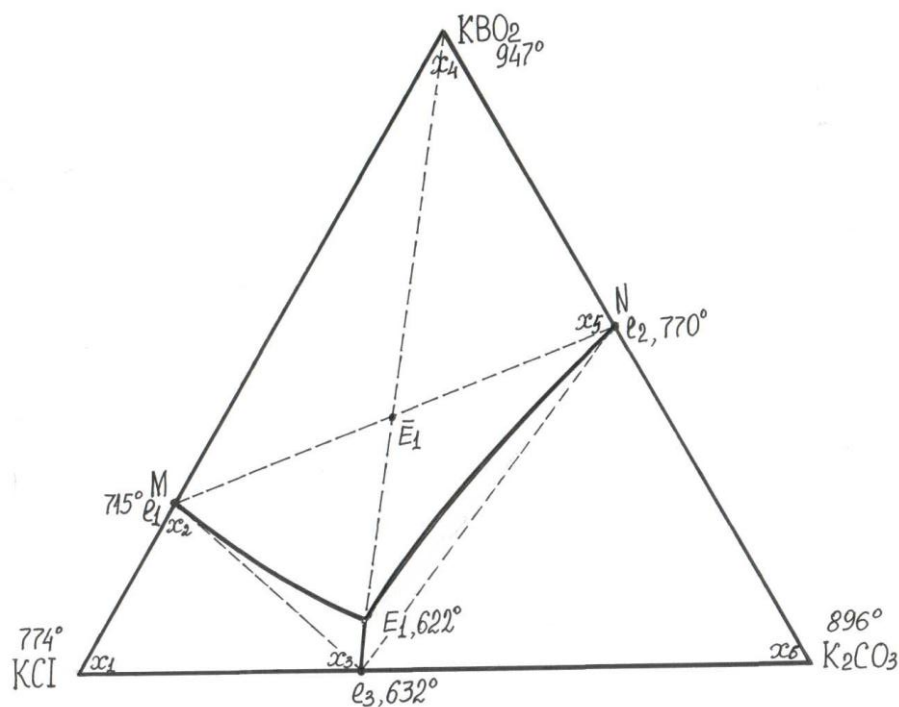


Рис. 5. Трехкомпонентная система KCl – KVO<sub>2</sub> – K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (симплексы:  $x_1$ - $x_2$ - $x_3$ ,  $x_2$ - $x_4$ - $x_5$  и  $x_3$ - $x_5$ - $x_6$ ; штрих-линии-изученные политермические разрезы:  $M-N$  и  $KVO_2 - \bar{E}_1 - E_1$ ).

Получены следующие уравнения ликвидуса:

$$y_{(KCl)} = 774z_1 + 816z_2 + 6217z_3 - 356,6z_1z_2 - 352,6z_1z_3 - 478z_2z_3$$

$$y_{(KVO_2)} = 637z_1 + 946z_2 + 652z_3 - 30z_1z_2 - 184z_1z_3 - 154z_2z_3$$

$$y_{(K_2CO_3)} = 362z_1 + 812z_2 + 896z_3 + 20z_1z_2 + 274z_1z_3 - 327,5z_2z_3$$

При парном решении этих уравнений можно найти, что линии вторичных выделений [KCl + KVO<sub>2</sub> ( $e_1 - E_1$ ), KCl + K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ( $e_3 - E_1$ ) и KVO<sub>2</sub> + K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ( $e_2 - E_1$ )], а также поверхности первичной кристаллизации компонентов [KCl, KVO<sub>2</sub> и K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] сходятся в тройной эвтектической точке  $E_1$  (табл.35).

**Таблица 4.** Матрица планирования и результаты опытов по системе  
KCl – KVO<sub>2</sub> – K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Код смеси	Ликвидус вещества, симплекс	Состав смеси, мол. доли						t, °C	
		кодированные обозначения			истинные координаты				
		x <sub>i</sub>	x <sub>j</sub>	x <sub>k</sub>	KCl	KVO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		
y <sub>1</sub>	KCl (Z <sub>1</sub> )	1	0	0	1	0	0	774	
y <sub>2</sub>		0	1	0	0,73	0,27	0	715	
y <sub>3</sub>		0	0	1	0,616	0	0,384	632	
y <sub>1-2</sub>		x <sub>1</sub> -x <sub>2</sub> -x <sub>3</sub>	0,5	0,5	0	0,865	0,135	0	738
y <sub>1-3</sub>		0,5	0	0,5	0,808	0	0,192	690	
y <sub>2-3</sub>		<b>0</b>	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	<b>0,673</b>	<b>0,135</b>	<b>0,192</b>	<b>660</b>	
y <sub>2</sub>	KVO <sub>2</sub> (Z <sub>2</sub> )	1	0	0	0,73	0,27	0	715	
y <sub>4</sub>		0	1	0	0	1	0	947	
y <sub>5</sub>		0	0	1	0	0,53	0,47	770	
y <sub>2-4</sub>		x <sub>2</sub> -x <sub>4</sub> -x <sub>5</sub>	0,5	0,5	0	0,365	0,635	0	827
y <sub>2-5</sub>		<b>0,5</b>	<b>0</b>	<b>0,5</b>	<b>0,365</b>	<b>0,40</b>	<b>0,235</b>	<b>730</b>	
y <sub>4-5</sub>		0	0,5	0,5	0	0,765	0,235	850	
y <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (Z <sub>3</sub> )	1	0	0	0,616	0	0,384	632	
y <sub>5</sub>		0	1	0	0	0,53	0,47	770	
y <sub>6</sub>		0	0	1	0	0	1	896	
y <sub>3-5</sub>		x <sub>3</sub> -x <sub>5</sub> -x <sub>6</sub>	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	<b>0</b>	<b>0,308</b>	<b>0,265</b>	<b>0,427</b>	<b>710</b>
y <sub>3-6</sub>		0,5	0	0,5	0,308	0	0,692	790	
y <sub>5-6</sub>		0	0,5	0,5	0	0,265	0,735	810	

2. Система K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>– KVO<sub>2</sub>– K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (рис. 6, табл. 5, [69-71,73]) изучена нами повторно. Получены следующие уравнения ликвидуса:

$$y_{(K_2MoO_4)} = 926z_1 + 660z_2 + 520z_3 + 36z_1z_2 + 172z_1z_3 - 36,6z_2z_3,$$

$$y_{(KVO_2)} = 689z_1 + 947z_2 + 648z_3 - 16,4z_1z_3 - 145z_2z_3,$$

$$y_{(K_2CO_3)} = 340z_1 + 797z_2 + 890z_3 + 142,6z_1z_2 + 262z_1z_3 - 285z_2z_3.$$

**Таблица 5.** Матрица планирования и результаты опытов по системе  
K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>–KVO<sub>2</sub>–K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

Код смеси	Ликвидус вещества, симплекс	Состав смеси, мол. доли						t, °C	
		кодированные обозначения			истинные координаты				
		x <sub>i</sub>	x <sub>j</sub>	x <sub>k</sub>	K <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	KVO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		
y <sub>1</sub>	K <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> (Z <sub>1</sub> )	1	0	0	1	0	0	926	
y <sub>2</sub>		0	1	0	0,53	0,47	0	810	
y <sub>3</sub>		0	0	1	0,41	0	0,59	728	
y <sub>1-2</sub>		x <sub>1</sub> -x <sub>2</sub> -x <sub>3</sub>	0,5	0,5	0	0,765	0,235	0	870
y <sub>1-3</sub>		0,5	0	0,5	0,705	0	0,295	842	
y <sub>2-3</sub>		<b>0</b>	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	<b>0,47</b>	<b>0,235</b>	<b>0,295</b>	<b>769</b>	
y <sub>2</sub>	KVO <sub>2</sub> (Z <sub>2</sub> )	1	0	0	0,53	0,47	0	810	
y <sub>4</sub>		0	1	0	0	1	0	947	
y <sub>5</sub>		0	0	1	0	0,53	0,47	770	
y <sub>2-4</sub>		x <sub>2</sub> -x <sub>4</sub> -x <sub>5</sub>	0,5	0,5	0	0,265	0,735	0	878
y <sub>2-5</sub>		<b>0,5</b>	<b>0</b>	<b>0,5</b>	<b>0,265</b>	<b>0,50</b>	<b>0,235</b>	<b>790</b>	
y <sub>4-5</sub>		0	0,5	0,5	0	0,765	0,235	850	
y <sub>3</sub>		1	0	0	0,41	0	0,59	728	

$y_5$	$K_2CO_3 (z_3)$	0	1	0	0	0,53	0,47	770
$y_6$		0	0	1	0	0	1	890
$y_{3-5}$	$x_3-x_5-x_6$	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	<b>0</b>	<b>0,205</b>	<b>0,265</b>	<b>0,53</b>	<b>749</b>
$y_{3-6}$		0,5	0	0,5	0,205	0	0,795	820
$y_{5-6}$		0	0,5	0,5	0	0,265	0,735	810

Уравнения моновариантных линий получены парным решением соответствующих уравнений. Рассчитанные моновариантные линии совместной кристаллизации двух фаз [ $K_2MoO_4 + KVO_2 (e_4-E_2)$ ,  $K_2MoO_4 + K_2CO_3 (e_5-E_2)$ ,  $KVO_2 + K_2CO_3 (e_2-E_2)$ ], а также поверхности ликвидуса компонентов [ $K_2MoO_4(z_1)$ ,  $KVO_2 (z_2)$  и  $K_2CO_3 (z_3)$ ] сходятся в тройной эвтектической точке  $E_2$  (табл.35).

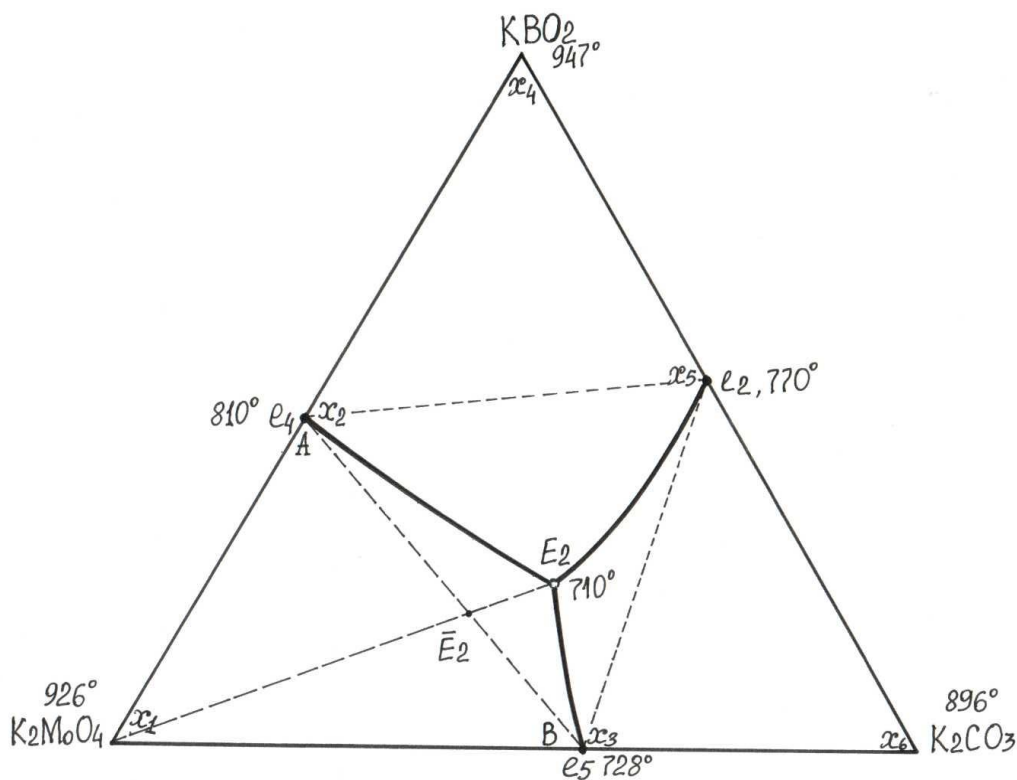


Рис. 6. Трехкомпонентная система  $K_2MoO_4 - KVO_2 - K_2CO_3$  (симплексы:  $x_1-x_2-x_3$ ,  $x_2-x_4-x_5$  и  $x_3-x_5-x_6$ ; штрих-линии-изученные политермические разрезы:  $A-B$  и  $K_2MoO_4 - \bar{E}_2 - E_2$ ).

**3. Система  $K_2WO_4 - KBO_2 - K_2CO_3$**  (рис. 7, табл. 6, [69-71,73]) изучена нами впервые. Получены следующие уравнения ликвидуса:

$$y_{(K_2WO_4)} = 926z_1 + 653z_2 + 503,6z_3 + 20z_1z_2 + 154z_1z_3 - 37z_2z_3$$

$$y_{2(KBO_2)} = 703z_1 + 947z_2 + 652z_3 - 20z_1z_2 - 19z_1z_3 - 154z_2z_3$$

$$y_{3(K_2CO_3)} = 401z_1 + 812z_2 + 896z_3 + 106,8z_1z_2 + 162z_1z_3 - 327,5z_2z_3.$$

**Таблица 6.** Матрица планирования и результаты опытов по системе  $K_2WO_4 - KBO_2 - K_2CO_3$

Код смеси	Ликвидус вещества, симплекс	Состав смеси, мол. доли						t, °C
		кодированные обозначения			истинные координаты			
		$x_i$	$x_j$	$x_k$	$K_2WO_4$	$KBO_2$	$K_2CO_3$	
$y_1$	$K_2WO_4 (Z_1)$	1	0	0	1	0	0	926
$y_2$		0	1	0	0,55	0,45	0	808
$y_3$		0	0	1	0,43	0	0,57	723
$y_{1-2}$		0,5	0,5	0	0,775	0,225	0	868
$y_{1-3}$		0,5	0	0,5	0,715	0	0,285	837
$y_{2-3}$		<b>0</b>	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	<b>0,49</b>	<b>0,225</b>	<b>0,285</b>	<b>765,5</b>
$y_2$	$KBO_2 (Z_2)$	1	0	0	0,55	0,45	0	808
$y_4$		0	1	0	0	1	0	946
$y_5$		0	0	1	0	0,53	0,47	770
$y_{2-4}$		0,5	0,5	0	0,275	0,725	0	876
$y_{2-5}$		<b>0,5</b>	<b>0</b>	<b>0,5</b>	<b>0,275</b>	<b>0,49</b>	<b>0,235</b>	<b>789</b>
$y_{4-5}$		0	0,5	0,5	0	0,765	0,235	850
$y_3$	$K_2CO_3 (Z_3)$	1	0	0	0,43	0	0,57	723
$y_5$		0	1	0	0	0,53	0,47	770
$y_6$		0	0	1	0	0	1	896
$y_{3-5}$		<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	<b>0</b>	<b>0,215</b>	<b>0,265</b>	<b>0,52</b>	<b>746,5</b>
$y_{3-6}$		0,5	0	0,5	0,215	0	0,785	817
$y_{5-6}$		0	0,5	0,5	0	0,265	0,735	810

Уравнения моновариантных линий получены парным решением соответствующих уравнений. Рассчитанные моновариантные линии совместной кристаллизации [ $K_2WO_4 + KBO_2$  ( $e_3 - E_3$ ),  $K_2WO_4 + K_2CO_3$  ( $e_5 - E_3$ ),  $KBO_2 + K_2CO_3$  ( $e_1 - E_3$ )] и поверхности ликвидуса компонентов [ $K_2WO_4$  ( $z_1$ ),  $KBO_2$  ( $z_2$ ) и  $K_2CO_3$  ( $z_3$ )] сходятся в тройной эвтектической точке  $E_3$  (табл. 35).

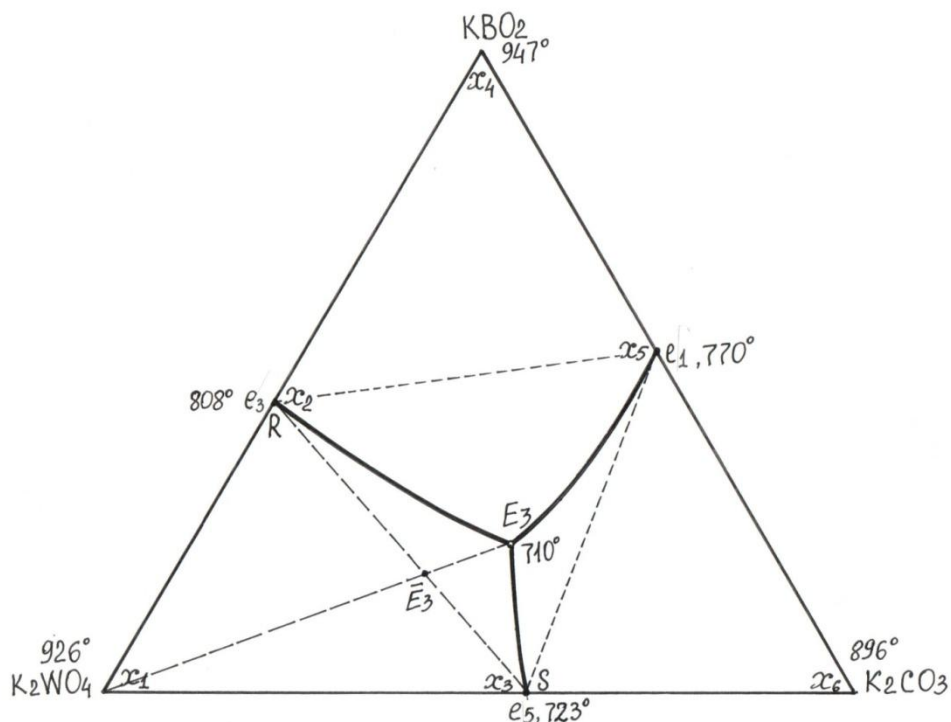


Рис.7. Треугольник составов и симплексы трехкомпонентной системы  $K_2WO_4 - KBO_2 - K_2CO_3$  (симплексы:  $x_1-x_2-x_3$ ,  $x_2-x_4-x_5$  и  $x_3-x_5-x_6$ ; штрих-линии-изученные политермические разрезы:  $R-S$  и  $K_2WO_4 - \bar{E}_3 - E_3$ ).

**4. Система  $KCl - K_2CO_3 - K_2WO_4$**  (рис. 8) [78,79,80] аппроксимирована нами впервые. Поверхности ликвидуса компонентов и моновариантные линии аппроксимированы аналитическими уравнениями второго порядка. Для расчета координат тройной эвтектики  $E_4$  составляли матрицу планирования с результатами опытов по элементам ограничения (табл. 7). Получены следующие уравнения ликвидуса исходных компонентов:

$$\begin{aligned}
 y_{1(KCl)} &= 774z_1 + 624z_2 + 326z_3 - 360z_1z_2 + 58z_1z_3 + 97z_2z_3 \\
 y_{2(K_2CO_3)} &= 367z_1 + 896z_2 + 374z_3 + 270z_1z_2 + 5z_1z_3 + 190z_2z_3 \\
 y_{3(K_2WO_4)} &= 302z_1 + 520z_2 + 926z_3 + 39z_1z_2 + 383z_1z_3 + 172z_2z_3
 \end{aligned} \quad (1)$$

Парным решением этих уравнений найдены уравнения моновариантных линий:

$$\begin{aligned}
 y_{1/2} &= 406.6z_1 - 272z_2 - 48z_3 - 631z_1z_2 + 59z_1z_3 - 94z_2z_3 \\
 y_{1/3} &= 472z_1 + 104z_2 - 600z_3 - 400z_1z_2 - 324z_1z_3 - 76z_2z_3 \\
 y_{2/3} &= 66z_1 + 376z_2 - 552z_3 + 232z_1z_2 - 378z_1z_3 + 18z_2z_3
 \end{aligned} \quad (1)$$

По их пересечению определены координаты тройной эвтектики  $E_4$  (табл.35).

Таблица 7. Матрица планирования и результаты опытов по системе

**KCl - K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (рис. 8)**

Код смеси	Ликвидус вещества, симплекс	Состав смеси, мол. доли						t, °C	
		кодированные обозначения			истинные координаты				
		x <sub>i</sub>	x <sub>j</sub>	x <sub>k</sub>	KCl	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>		
y <sub>1</sub>	KCl (Z <sub>1</sub> )	1	0	0	1	0	0	774	
y <sub>2</sub>		0	1	0	0,62	0,38	0	632	
y <sub>3</sub>		0	0	1	0,63	0	0,37	622	
y <sub>1-2</sub>		x <sub>1</sub> -x <sub>2</sub> -x <sub>3</sub>	0,5	0,5	0	0,865	0,135	0	738
y <sub>1-3</sub>			0,5	0	0,5	0,808	0	0,185	700
y <sub>2-3</sub>			<b>0</b>	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	<b>0,68</b>	<b>0,135</b>	<b>0,185</b>	<b>673</b>
y <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (Z <sub>2</sub> )		1	0	0	0,62	0,38	0	632
y <sub>4</sub>		0	1	0	0	1	0	896	
y <sub>5</sub>		0	0	1	0	0,59	0,41	728	
y <sub>2-4</sub>		x <sub>2</sub> -x <sub>4</sub> -x <sub>5</sub>	0,5	0,5	0	0,365	0,635	0	827
y <sub>2-5</sub>			<b>0,5</b>	<b>0</b>	<b>0,5</b>	<b>0,365</b>	<b>0,37</b>	<b>0,265</b>	<b>768</b>
y <sub>4-5</sub>			0	0,5	0,5	0	0,735	0,265	875
y <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> (Z <sub>3</sub> )		1	0	0	0,63	0	0,37	622
y <sub>5</sub>		0	1	0	0	0,59	0,41	728	
y <sub>6</sub>		0	0	1	0	0	1	926	
y <sub>3-5</sub>		x <sub>3</sub> -x <sub>5</sub> -x <sub>6</sub>	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	<b>0</b>	<b>0,315</b>	<b>0,235</b>	<b>0,45</b>	<b>720</b>
y <sub>3-6</sub>			0,5	0	0,5	0,315	0	0,685	812
y <sub>5-6</sub>			0	0,5	0,5	0	0,235	0,765	870

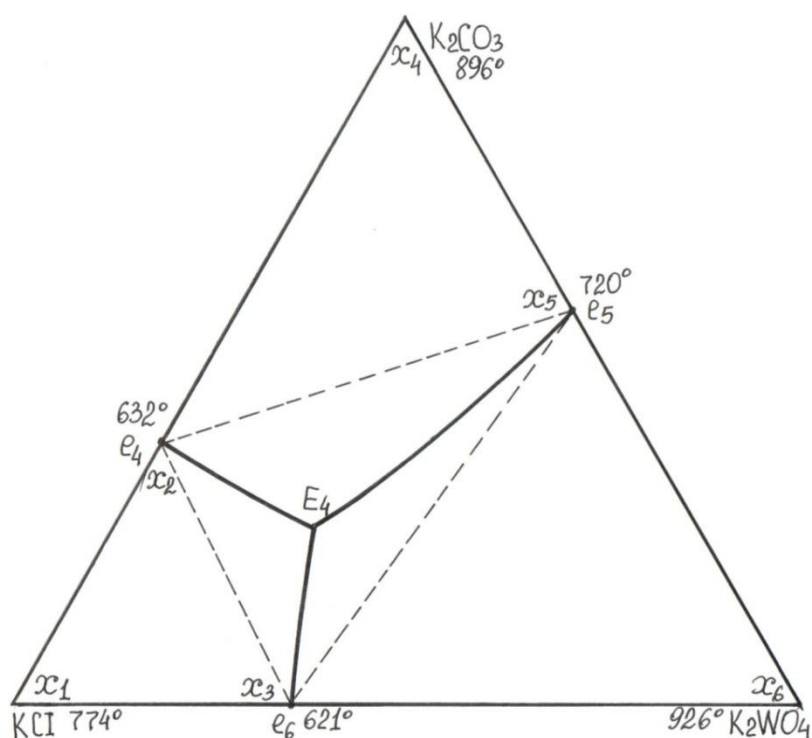


Рис. 8. Треугольник составов и симплексы трехкомпонентной системы KCl - K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (симплексы: x<sub>1</sub>-x<sub>2</sub>-x<sub>3</sub>, x<sub>2</sub>-x<sub>4</sub>-x<sub>5</sub> и x<sub>3</sub>-x<sub>5</sub>-x<sub>6</sub>).

5. Система  $KCl - KVO_2 - K_2MoO_4$  (рис. 9, [75.77]). Для расчета координат тройной эвтектики  $E_5$  составляли матрицу планирования с результатами опытов по элементам ограничения (табл. 8).

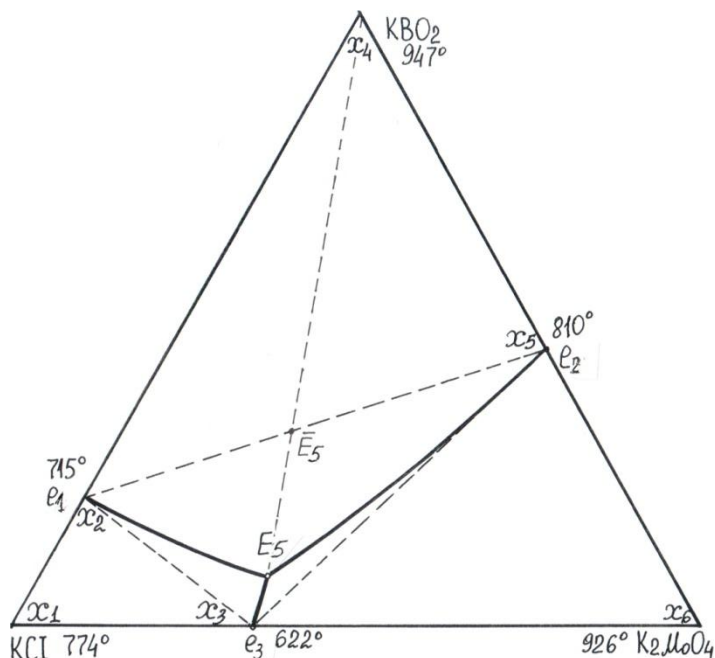


Рис. 9. Треугольник составов трехкомпонентной системы  $KCl-KVO_2-K_2MoO_4$  (симплексы:  $x_1-x_2-x_3$ ,  $x_2-x_4-x_5$  и  $x_3-x_5-x_6$ ; изученные политермические разрезы  $e_1-e_2$  и  $KVO_2-E_5-\bar{E}_5$ ).

Таблица 8. Матрица планирования и результаты опытов по системе

**$KCl - KVO_2 - K_2MoO_4$  (рис. 6)**

Код смеси	Ликвидус вещества, симплекс	Состав смеси, мол. доли						t, °C
		кодированные обозначения			истинные координаты			
		$x_i$	$x_j$	$x_k$	KCl	KVO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	
$y_1$	KCl ( $Z_1$ )	1	0	0	1	0	0	774
$y_2$		0	1	0	0,73	0,27	0	715
$y_3$		0	0	1	0,63	0	0,37	622
$y_{1-2}$	$x_1-x_2-x_3$	0,5	0,5	0	0,865	0,135	0	738
$y_{1-3}$		0,5	0	0,5	0,808	0	0,185	700
$y_{2-3}$		<b>0</b>	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	<b>0,68</b>	<b>0,135</b>	<b>0,185</b>	<b>673</b>
$y_2$	KVO <sub>2</sub> ( $Z_2$ )	1	0	0	0,73	0,27	0	715
$y_4$		0	1	0	0	1	0	947
$y_5$		0	0	1	0	0,47	0,53	810
$y_{2-4}$	$x_2-x_4-x_5$	0,5	0,5	0	0,365	0,635	0	827
$y_{2-5}$		<b>0,5</b>	<b>0</b>	<b>0,5</b>	<b>0,365</b>	<b>0,37</b>	<b>0,265</b>	<b>768</b>
$y_{4-5}$		0	0,5	0,5	0	0,735	0,265	875
$y_3$	K <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ( $Z_3$ )	1	0	0	0,63	0	0,37	622
$y_5$		0	1	0	0	0,47	0,53	810
$y_6$		0	0	1	0	0	1	926
$y_{3-5}$	$x_3-x_5-x_6$	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	<b>0</b>	<b>0,315</b>	<b>0,235</b>	<b>0,45</b>	<b>720</b>
$y_{3-6}$		0,5	0	0,5	0,315	0	0,685	812
$y_{5-6}$		0	0,5	0,5	0	0,235	0,765	870



Получены следующие уравнения ликвидуса исходных компонентов в истинных координатах  $z_i$ :

$$y_{1(KCl)} = 774z_1 + 815z_2 + 326z_3 - 359z_1z_2 + 58z_1z_3 + 62z_2z_3$$

$$y_{2(KVO_2)} = 637z_1 + 947z_2 + 711z_3 - 30z_1z_2 + 44z_1z_3 - 50z_2z_3$$

$$y_{3(K_2MoO_4)} = 302z_1 + 660z_2 + 926z_3 - 67z_1z_2 + 382z_1z_3 + 36z_2z_3$$

При парном решении этих уравнений были получены уравнения моновариантных линий, которые сходятся в тройной эвтектической точке  $E_5$  (табл. 35,36):

$$y_{1/2} = 137z_1 - 131z_2 + 385z_3 - 326z_1z_2 + 14z_1z_3 + 112z_2z_3$$

$$y_{1/3} = 472z_1 + 156z_2 - 600z_3 - 289z_1z_2 - 324z_1z_3 + 26z_2z_3$$

$$y_{2/3} = 335z_1 + 287z_2 - 214z_3 + 37z_1z_2 - 339z_1z_3 - 86z_2z_3$$

**6. Система KCl - KVO<sub>2</sub> - K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>** (рис.10, [66,67,69,70,75]). Поверхности ликвидуса компонентов и моновариантные линии нами аппроксимированы аналитическими уравнениями второго порядка. Для расчета координат тройной эвтектики  $E_6$  составляли матрицу планирования с результатами опытов по элементам ограничения (табл. 9).

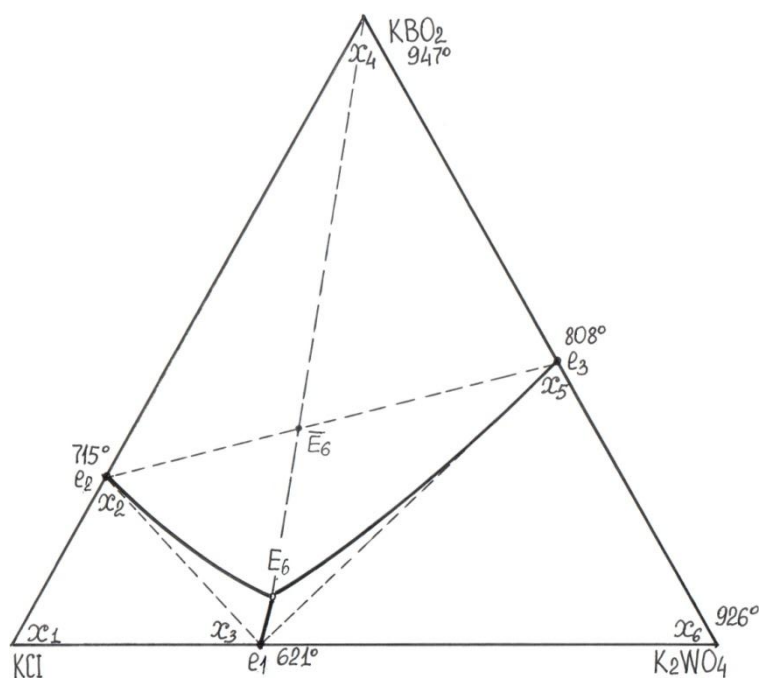


Рис. 10. Треугольник составов трехкомпонентной системы KCl-KVO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (симплексы:  $x_1-x_2-x_3$ ,  $x_2-x_4-x_5$  и  $x_3-x_5-x_6$ ; изученные политермические разрезы  $e_2-e_3$  и  $KVO_2-\bar{E}_6-E_6$ ).

Получены следующие уравнения ликвидуса исходных компонентов в истинных координатах  $z_i$ :

$$\begin{aligned} y_{1(KCl)} &= 774z_1 + 815z_2 + 326z_3 - 3569z_1z_2 + 58z_1z_3 + 62z_2z_3 \\ y_{2(KBO_2)} &= 637z_1 + 947z_2 + 711z_3 - 30z_1z_2 + 44z_1z_3 - 50z_2z_3 \\ y_{3(K_2WO_4)} &= 302z_1 + 660z_2 + 926z_3 - 67z_1z_2 + 382z_1z_3 + 36z_2z_3 \end{aligned} \quad (1)$$

Решением этих уравнений получены уравнения моновариантных линий:

$$\begin{aligned} y_{1/2} &= 137z_1 - 131z_2 + 385z_3 - 326z_1z_2 + 14z_1z_3 + 112z_2z_3 \\ y_{1/3} &= 472z_1 + 156z_2 - 600z_3 - 289z_1z_2 - 324z_1z_3 + 26z_2z_3 \\ y_{2/3} &= 335z_1 + 287z_2 - 214z_3 + 37z_1z_2 - 339z_1z_3 - 86z_2z_3 \end{aligned} \quad (2)$$

По их пересечению определены координаты тройной эвтектики  $E_6$  (табл. 35,36).

**Таблица 9.** Матрица планирования и результаты опытов по системе

**KCl - KBO<sub>2</sub> - K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (рис. 10)**

Код смеси	Ликвидус вещества, симплекс	Состав смеси, мол. доли						t, °C	
		кодированные обозначения			истинные координаты				
		$x_i$	$x_j$	$x_k$	KCl	KBO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>		
$y_1$	KCl ( $Z_1$ )	1	0	0	1	0	0	774	
$y_2$		0	1	0	0,73	0,27	0	715	
$y_3$		0	0	1	0,63	0	0,37	621	
$y_{1-2}$		$x_1-x_2-x_3$	0,5	0,5	0	0,865	0,135	0	738
$y_{1-3}$		0,5	0	0,5	0,808	0	0,185	700	
$y_{2-3}$		<b>0</b>	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	<b>0,68</b>	<b>0,135</b>	<b>0,185</b>	<b>673</b>	
$y_2$	KBO <sub>2</sub> ( $Z_2$ )	1	0	0	0,73	0,27	0	715	
$y_4$		0	1	0	0	1	0	947	
$y_5$		0	0	1	0	0,45	0,55	808	
$y_{2-4}$		$x_2-x_4-x_5$	0,5	0,5	0	0,365	0,635	0	827
$y_{2-5}$		<b>0,5</b>	<b>0</b>	<b>0,5</b>	<b>0,365</b>	<b>0,37</b>	<b>0,265</b>	<b>768</b>	
$y_{4-5}$		0	0,5	0,5	0	0,735	0,265	876	
$y_3$	K <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ( $Z_3$ )	1	0	0	0,63	0	0,37	621	
$y_5$		0	1	0	0	0,47	0,53	808	
$y_6$		0	0	1	0	0	1	926	
$y_{3-5}$		$x_3-x_5-x_6$	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	<b>0</b>	<b>0,315</b>	<b>0,235</b>	<b>0,45</b>	<b>720</b>
$y_{3-6}$		0,5	0	0,5	0,315	0	0,685	812	
$y_{5-6}$		0	0,5	0,5	0	0,235	0,765	868	

7. Система K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> - KCl - K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (рис. 11). Нами поверхности ликвидуса KCl и двойных твердых растворов, а также моновариантная линия e<sub>2</sub>-e<sub>5</sub> аппроксимированы аналитическими уравнениями второго порядка. Для чего составляли матрицу планирования с результатами опытов по элементам ограничения (табл. 10).

Получены следующие уравнения ликвидуса исходного компонента KCl и поясных твердых растворов на основе молибдата и вольфрамата калия в истинных координатах  $z_i$ :

$$y_{1(K_2MoO_4/K_2WO_4)} = 926z_1 + 309z_2 + 926z_3 + 363z_1z_2 - 24z_1z_3 + 186z_2z_3$$

$$y_{2(KCl)} = 326z_1 + 774z_2 + 284z_3 + 58z_1z_2 - 45z_1z_3 + 82z_2z_3$$

$$y_{3(K_2WO_4/K_2MoO_4)} = 926z_1 + 336z_2 + 926z_3 + 143z_1z_2 - 24z_1z_3 + 345z_2z_3$$

Решением этих уравнений получены уравнения моновариантной линии  $e_2$ - $e_5$ :

$$y_{1/2} = 600z_1 - 465z_2 + 642z_3 + 304z_1z_2 + 21z_1z_3 + 105z_2z_3$$

$$y_{2/3} = -600z_1 + 438z_2 - 642z_3 - 85z_1z_2 - 21z_1z_3 - 264z_2z_3$$

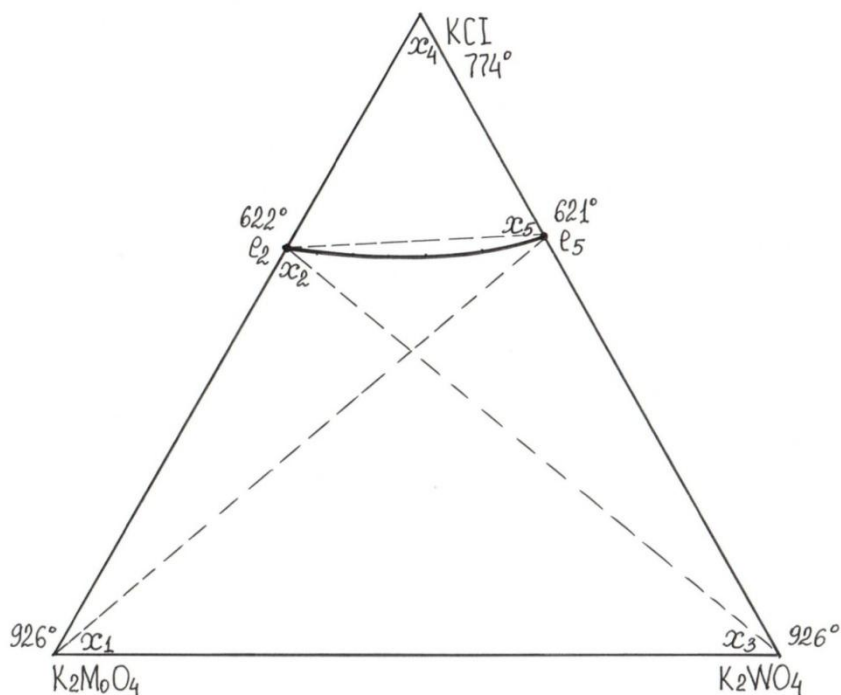


Рис. 11 .Треугольник составов трехкомпонентной системы  $K_2MoO_4$  -  $KCl$  -  $K_2WO_4$  (симплексы:  $x_1$ - $x_2$ - $x_3$ ,  $x_2$ - $x_4$ - $x_5$  и  $x_1$ - $x_3$ - $x_5$ ).

Таблица 10. Матрица планирования и результаты опытов по системе

**$K_2MoO_4$  -  $KCl$  -  $K_2WO_4$  (рис.8)**

Код смеси	Ликвидус вещества, симплекс	Состав смеси, мол. доли						t, °C
		кодированные обозначения			истинные координаты			
		$x_i$	$x_j$	$x_k$	$K_2MoO_4$	$KCl$	$K_2WO_4$	
$y_1$	ТР	1	0	0	1	0	0	926
$y_2$	$K_2MoO_4 (Z_i)$	0	1	0	0,37	0,63	0	622

$y_3$		0	0	1	0	0	1	926
$y_{1-2}$	$x_1-x_2-x_3$	0,5	0,5	0	0,685	0,315	0	810
$y_{1-3}$		0,5	0	0,5	0,5	0	0,5	920
$y_{2-3}$		<b>0</b>	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	<b>0,185</b>	<b>0,315</b>	<b>0,5</b>	<b>780</b>
$y_2$		1	0	0	0,37	0,63	0	622
$y_4$	KCl ( $Z_2$ )	0	1	0	0	1	0	774
$y_5$		0	0	1	0	0,65	0,35	621
$y_{2-4}$	$x_2-x_4-x_5$	0,5	0,5	0	0,185	0,815	0	700
$y_{2-5}$		<b>0,5</b>	<b>0</b>	<b>0,5</b>	<b>0,185</b>	<b>0,64</b>	<b>0,175</b>	<b>620</b>
$y_{4-5}$		0	0,5	0,5	0	0,825	0,175	700
$y_3$	TP	1	0	0	1	0	0	926
$y_5$	$K_2WO_4$ ( $Z_3$ )	0	1	0	0	0,65	0,35	621
$y_6$		0	0	1	0	0	1	926
$y_{3-5}$	$x_1-x_5-x_3$	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	<b>0</b>	<b>0,50</b>	<b>0,325</b>	<b>0,175</b>	<b>775</b>
$y_{3-6}$		0,5	0	0,5	0,50	0	0,50	920
$y_{5-6}$		0	0,5	0,5	0	0,325	0,675	810

**8. Система  $K_2MoO_4$  -  $KVO_2$  -  $K_2WO_4$  (рис. 12).** Нами поверхности ликвидуса  $KVO_2$  и двойных твердых растворов, а также моновариантная линия  $e_1$ - $e_2$  впервые аппроксимированы аналитическими уравнениями второго порядка. Для чего составляли матрицу планирования с результатами опытов по элементам ограничения (табл. 11).

Получены следующие уравнения ликвидуса исходного компонента KCl и поясных твердых растворов на основе молибдата и вольфрамата калия в истинных координатах  $z_i$ :

$$y_{1(K_2MoO_4/K_2WO_4)} = 926z_1 + 660z_2 + 926z_3 + 36z_1z_2 - 24z_1z_3 + 63z_2z_3$$

$$y_{2(KVO_2)} = 712z_1 + 947z_2 + 703z_3 - 50z_1z_2 - 1z_1z_3 - 20z_2z_3 \quad (1)$$

$$y_{3(K_2WO_4/K_2MoO_4)} = 926z_1 + 653z_2 + 926z_3 + 67z_1z_2 - 24z_1z_3 + 20z_2z_3$$

Решением этих уравнений получены уравнения моновариантной линии:

$$y_{1/2} = 214z_1 - 287z_2 + 223z_3 + 86z_1z_2 - 23z_1z_3 + 83z_2z_3$$

$$y_{2/3} = -214z_1 + 294z_2 - 223z_3 - 117z_1z_2 + 23z_1z_3 - 40z_2z_3$$

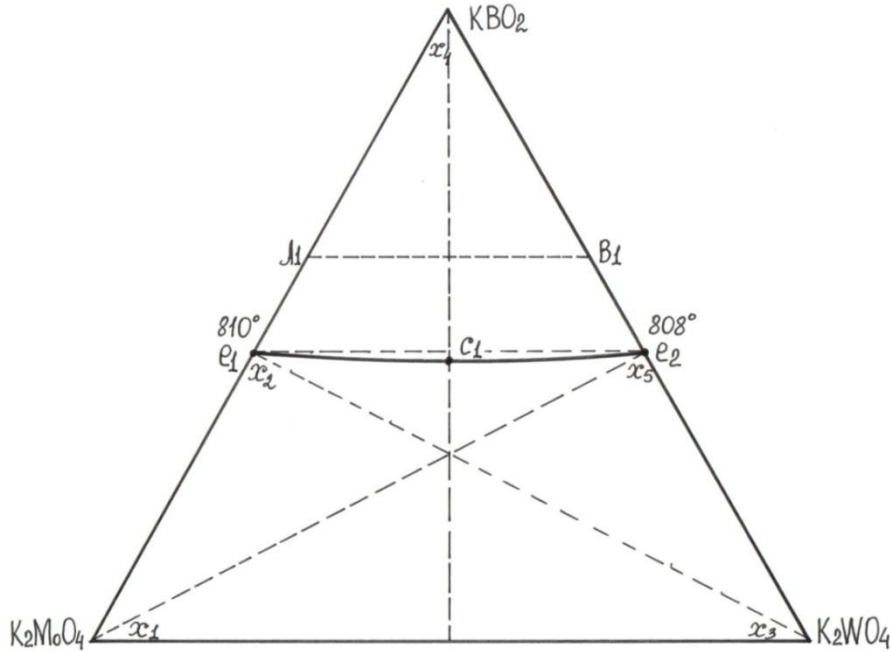


Рис. 12 . Треугольник составов трехкомпонентной системы  $K_2MoO_4 - KBO_2 - K_2WO_4$  (симплексы:  $x_1-x_2-x_3$ ,  $x_2-x_4-x_5$  и  $x_1-x_3-x_5$ ; изученные политермические разрезы  $A_1-B_1$  и  $KBO_2-C$ ).

Таблица 11. Матрица планирования и результаты опытов по системе  $K_2MoO_4 - KBO_2 - K_2WO_4$  (рис. 12)

Код смеси	Ликвидус вещества, симплекс	Состав смеси, мол. доли						t, °C	
		кодированные обозначения			истинные координаты				
		$x_i$	$x_j$	$x_k$	$K_2MoO_4$	$KBO_2$	$K_2WO_4$		
$y_1$	$K_2MoO_4 (Z_1)$	1	0	0	1	0	0	926	
$y_2$		0	1	0	0,53	0,47	0	810	
$y_3$		0	0	1	0	0	1	926	
$y_{1-2}$		$x_1-x_2-x_3$	0,5	0,5	0	0,765	0,235	0	870
$y_{1-3}$			0,5	0	0,5	0,5	0	0,5	920
$y_{2-3}$			<b>0</b>	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	<b>0,265</b>	<b>0,235</b>	<b>0,5</b>	<b>870</b>
$y_2$	1		0	0	0,53	0,47	0	810	
$y_4$	$KBO_2 (Z_2)$	0	1	0	0	1	0	947	
$y_5$		0	0	1	0	0,45	0,55	808	
$y_{2-4}$		$x_2-x_4-x_5$	0,5	0,5	0	0,265	0,735	0	875
$y_{2-5}$			<b>0,5</b>	<b>0</b>	<b>0,5</b>	<b>0,265</b>	<b>0,46</b>	<b>0,275</b>	<b>809</b>
$y_{4-5}$			0	0,5	0,5	0	0,725	0,275	876
$y_3$			1	0	0	1	0	0	926
$y_5$	$K_2WO_4 (Z_3)$	0	1	0	0	0,45	0,55	808	
$y_6$		0	0	1	0	0	1	926	
$y_{3-5}$		$x_3-x_5-x_6$	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	<b>0</b>	<b>0,50</b>	<b>0,225</b>	<b>0,275</b>	<b>870</b>
$y_{3-6}$			0,5	0	0,5	0,50	0	0,50	920
$y_{5-6}$			0	0,5	0,5	0	0,225	0,775	868

Экспериментальные и расчетные данные по координатам тройных эвтектик сопоставлены в табл. Видно, что расчетные и экспериментальные данные удовлетворительно согласуются.

### II.3. Трехкомпонентные натрий-калиевые системы

**1. Система  $\text{NaBO}_2 - \text{NaCl} - \text{KCl}$**  (рис. 13, [64.65.67.76]) изучена нами впервые. Двухкомпонентные системы  $\text{NaBO}_2 - \text{NaCl}$ ,  $\text{KCl} - \text{NaBO}_2$ ,  $\text{KCl} - \text{NaCl}$  неоднократно изучены ранее ([51- 63], рис.13, табл. 12). Эти системы относятся к простым эвтектическим, которые имеют несложный характер кривых ликвидуса компонентов.

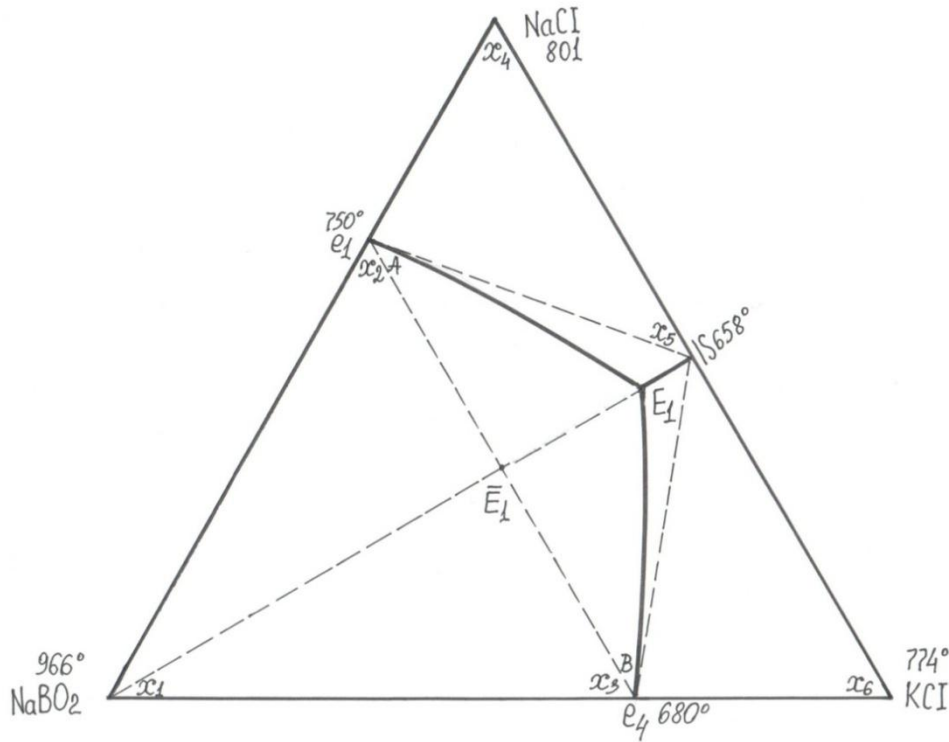


Рис. 13. Треугольник составов трехкомпонентной системы  $\text{NaBO}_2 - \text{NaCl} - \text{KCl}$  (симплексы:  $x_1-x_2-x_3$ ,  $x_2-x_4-x_5$  и  $x_1-x_3-x_5$ ; изученные политермические разрезы  $A-B$  и  $\text{NaBO}_2 - \bar{E}_1 - E_1$ ).

Получены следующие уравнения поверхностей кристаллизации компонентов:

$$\begin{cases} y_1 = 966z_1 + 560z_2 + 507z_3 + 277z_1z_2 + 121z_1z_3 \\ y_2 = 788z_1 + 801z_2 + 615z_3 - 215z_1z_2 + 35z_1z_3 - 200z_2z_3 \\ y_3 = 666z_1 + 670z_2 + 774z_3 + 45,5z_1z_2 - 273z_1z_3 - 256z_2z_3 \end{cases}$$

Таблица 12. Матрица планирования и результаты опытов по системе  
 $\text{NaBO}_2 - \text{NaCl} - \text{KCl}$

Код смеси	Поле компонента	Состав смеси, экв. доли						Температура, °C
		Кодированные обозначения			Истинные координаты			
		$X_i$	$X_j$	$X_k$	$\text{NaBO}_2$	$\text{NaCl}$	$\text{KCl}$	
$y_1$	$\text{NaBO}_2$	1	0	0	1	0	0	966
$y_2$		0	1	0	0,32	0,68	0	750
$y_3$	$Z_1$	0	0	1	0,32	0	0,68	680
$y_{1-2}$	$X_1-X_2-X_3$	0,5	0,5	0	0,66	0,34	0	890
$y_{1-3}$		0,5	0	0,5	0,66	0	0,34	837
$y_{2-3}$		0	0,5	0,5	0,32	0,34	0,34	715
$y_2$	$\text{NaCl}$	1	0	0	0,32	0,68	0	750
$y_4$		0	1	0	0	1	0	801
$y_5$	$Z_2$	0	0	1	0	0,50	0,50	658
$y_{2-4}$	$X_2-X_4-X_5$	0,5	0,5	0	0,16	0,84	0	770
$y_{2-5}$		0,5	0	0,5	0,16	0,59	0,25	704
$y_{4-5}$		0	0,5	0,5	0	0,75	0,25	717
$y_3$	$\text{KCl}$	1	0	0	0,32	0	0,68	680
$y_5$		0	1	0	0	0,50	0,50	658
$y_6$	$Z_3$	0	0	1	0	0	1	774
$y_{3-5}$	$X_3-X_5-X_6$	0,5	0,5	0	0,16	0,25	0,59	669
$y_{3-6}$		0,5	0	0,5	0,16	0	0,84	720
$y_{5-6}$		0	0,5	0,5	0	0,25	0,75	700

**2. Система  $\text{NaBO}_2 - \text{KCl} - \text{Na}_2\text{CO}_3$**  [64, 65, 67, 76] изучена нами впервые. Двухкомпонентные системы  $\text{KCl} - \text{NaBO}_2$ ,  $\text{KCl} - \text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaBO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3$ , неоднократно изучены ранее ([54- 63], рис. 14, табл.13). Все они являются эвтектическим и имеют несложный характер кривых ликвидуса компонентов.

Получены следующие уравнения поверхностей кристаллизации компонентов и уравнения моновариантных линий:

$$\begin{cases} y_1 = 966z_1 + 512z_2 - 491z_3 + 104z_1z_2 + 1284z_1z_3 + 381z_2z_3 \\ y_2 = 666z_1 + 774z_2 + 534z_3 - 273z_1z_2 + 49z_1z_3 - 316z_2z_3 \\ y_3 = 383z_1 + 400z_2 + 851z_3 + 139z_1z_2 - 59z_2z_3 \end{cases}$$

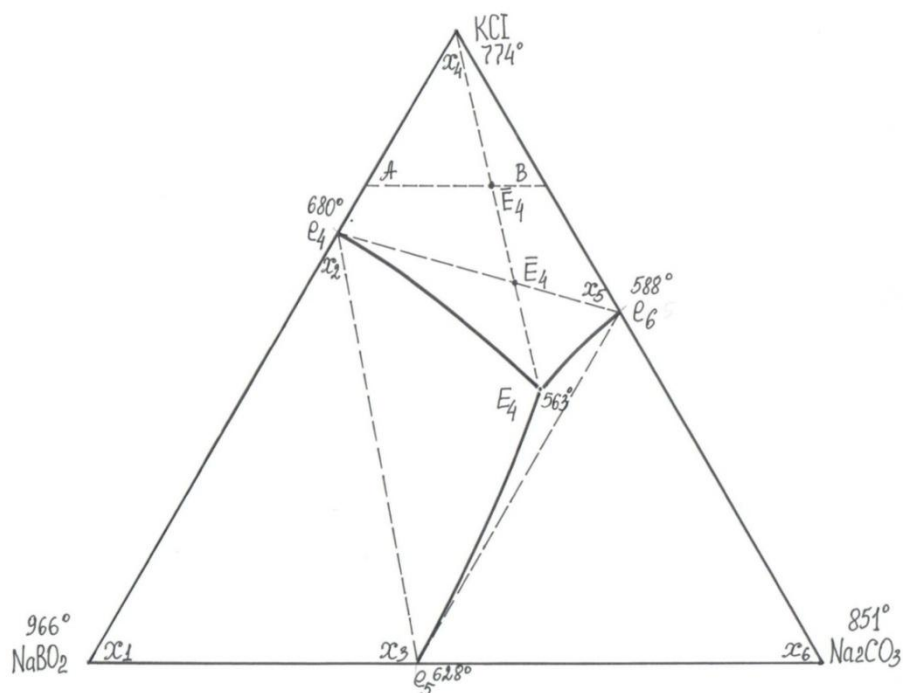


Рис. 14. Треугольник составов трехкомпонентной системы  $\text{NaBO}_2\text{-KCl- Na}_2\text{CO}_3$  (симплексы:  $x_1\text{-}x_2\text{-}x_3$ ,  $x_2\text{-}x_4\text{-}x_5$  и  $x_3\text{-}x_5\text{-}x_6$ ; изученные политермические разрезы  $A\text{-}B$  и  $\text{KCl-E}_4\text{-E}_4$ ).

Таблица 13. Матрица планирования и результаты опытов по системе  $\text{NaBO}_2\text{-KCl- Na}_2\text{CO}_3$

Код смеси	Поле компонента	Состав смеси, экв. доли						Температура, °C
		Кодированные обозначения			Истинные координаты			
		$X_i$	$X_j$	$X_k$	$\text{NaBO}_2$	$\text{KCl}$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	
$y_1$	$\text{NaBO}_2$	1	0	0	1	0	0	966
$y_2$	$Z_1$ $x_1\text{-}x_2\text{-}x_3$	0	1	0	0,32	0,68	0	680
$y_3$		0	0	1	0,55	0	0,45	628
$y_{1-2}$		0,5	0,5	0	0,66	0,34	0	835
$y_{1-3}$		0,5	0	0,5	0,775	0	0,225	862
$y_{2-3}$		0	0,5	0,5	0,435	0,34	0,225	654
$y_2$	$\text{KCl}$	1	0	0	0,32	0,68	0	680
$y_4$	$Z_2$ $x_2\text{-}x_4\text{-}x_5$	0	1	0	0	1	0	774
$y_5$		0	0	1	0	0,55	0,45	588
$y_{2-4}$		0,5	0,5	0	0,16	0,84	0	720
$y_{2-5}$		0,5	0	0,5	0,16	0,615	0,225	634
$y_{4-5}$		0	0,5	0,5	0	0,775	0,225	665
$y_3$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	1	0	0	0,55	0	0,45	628
$y_5$	$Z_3$ $x_3\text{-}x_5\text{-}x_6$	0	1	0	0	0,55	0,45	588
$y_6$		0	0	1	0	0	1	851
$y_{3-5}$		0,5	0,5	0	0,275	0,275	0,45	608
$y_{3-6}$		0,5	0	0,5	0,275	0	0,725	750
$y_{5-6}$		0	0,5	0,5	0	0,275	0,725	715



3. Система  $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{KCl}$  [64-67,76] (рис. 15, табл.14) изучена нами повторно.

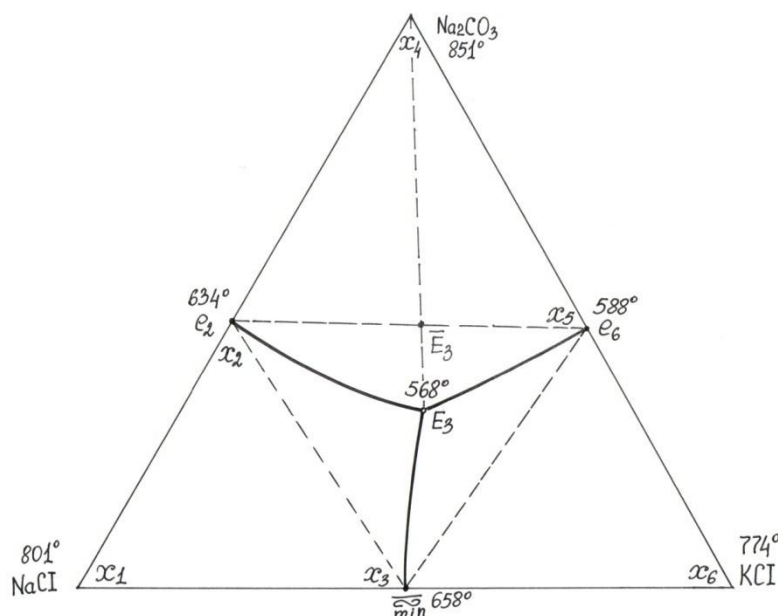


Рис. 15. Треугольник составов трехкомпонентной системы  $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{KCl}$  (симплексы:  $x_1-x_2-x_3$ ,  $x_2-x_4-x_5$  и  $x_3-x_5-x_6$ ; изученные политермические разрезы  $e_2$ - $e_6$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \bar{E}_3 - E_3$ ).

Получены следующие уравнения поверхностей кристаллизации компонентов:

$$y_{1(\text{NaCl})} = 801z_1 + 616.6z_2 + 615z_3 - 331z_1z_2 - 200z_1z_3 - 9z_2z_3$$

$$y_{2(\text{Na}_2\text{CO}_3)} = 357.6z_1 + 851z_2 + 400z_3 + 199z_1z_2 + 5z_1z_3 - 59.5z_2z_3$$

$$y_{3(\text{KCl})} = 670z_1 + 534z_2 + 774z_3 - 354z_1z_2 - 256z_1z_3 - 316z_2z_3$$

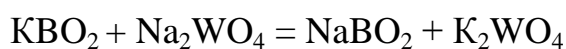
**Таблица 14.** Матрица планирования и результаты опытов по системе  $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{KCl}$

Код смеси	Симплекс, ликвидус	Состав смеси, мол. доли						t, °C
		кодированные обозначения			истинные координаты			
		$x_i$	$x_j$	$x_k$	NaCl	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	KCl	
$y_1$	NaCl	1	0	0	1	0	0	801
$y_2$		0	1	0	0,54	0,46	0	634
$y_3$	$Z_1$	0	0	1	0,50	0	0,50	658
$y_{1-2}$	$x_1-x_2-x_3$	0,5	0,5	0	0,77	0,23	0	700
$y_{1-3}$		0,5	0	0,5	0,75	0	0,25	717
$y_{2-3}$		0	0,5	0,5	0,52	0,23	0,25	646
$y_2$	$\text{NaBO}_2$	1	0	0	0,54	0,46	0	634
$y_4$		0	1	0	0	1	0	851

$y_5$	$Z_2$	0	0	1	0	0,45	0,55	588
$y_{2-4}$	$x_2-x_4-x_5$	0,5	0,5	0	0,27	0,73	0	757
$y_{2-5}$		0,5	0	0,5	0,27	0,455	0,275	611
$y_{4-5}$		0	0,5	0,5	0	0,725	0,275	715
$y_3$		1	0	0	0,50	0	0,50	658
$y_5$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	0	1	0	0	0,45	0,55	588
$y_6$	$Z_3$	0	0	1	0	0	1	774
$y_{3-5}$	$x_3-x_5-x_6$	0,5	0,5	0	0,25	0,225	0,525	623
$y_{3-6}$		0,5	0	0,5	0,25	0	0,75	700
$y_{5-6}$		0	0,5	0,5	0	0,225	0,775	665

## II.4. Трехкомпонентные взаимные системы

**1. Система Na, K //  $\text{BO}_2, \text{WO}_4$**  [55, 64,67,74]. Трехкомпонентная взаимная система Na, K //  $\text{BO}_2, \text{WO}_4$  (рис. 16) является необратимой, так как характеризуется стабильной диагональю  $\text{NaBO}_2 - \text{K}_2\text{WO}_4$  (стабильная пара солей), разделяющей квадрат составов на два треугольника составов  $\text{NaBO}_2 - \text{K}_2\text{WO}_4 - \text{KBO}_2$  и  $\text{NaBO}_2 - \text{K}_2\text{WO}_4 - \text{Na}_2\text{WO}_4$  (стабильные системы). Диагональ  $\text{KBO}_2 - \text{Na}_2\text{WO}_4$  является метастабильной (метастабильная пара солей). Таким образом, в системе имеет место реакция взаимного обмена:



Поверхности ликвидуса компонентов, двойных твердых растворов и моновариантные линии стабильных трехкомпонентных систем  $\text{NaBO}_2 - \text{K}_2\text{WO}_4 - \text{KBO}_2$  и  $\text{NaBO}_2 - \text{K}_2\text{WO}_4 - \text{Na}_2\text{WO}_4$  аппроксимировали аналитическими уравнениями второго порядка [27, 33-65]. Экспериментальные данные, необходимые для аппроксимации фазовых равновесных состояний трехкомпонентных систем полиномиальными уравнениями, представлены в таблицах 15,16 [52-65].

**Подсистема  $\text{NaBO}_2 - \text{K}_2\text{WO}_4 - \text{KBO}_2$**  (рис. 16). Дифференциальный термический анализ образцов некоторых составов, выбранных в поле кристаллизации  $\text{K}_2\text{WO}_4$ , показало, что двойные твердые растворы на основе метаборатов натрия и калия устойчивы и не распадаются с образованием тройной эвтектики. Таким образом, двойные твердые растворы на основе метаборатов натрия и калия образуют поясные твердые растворы в трехкомпонентной системе  $\text{NaBO}_2 - \text{K}_2\text{WO}_4 - \text{KBO}_2$ .

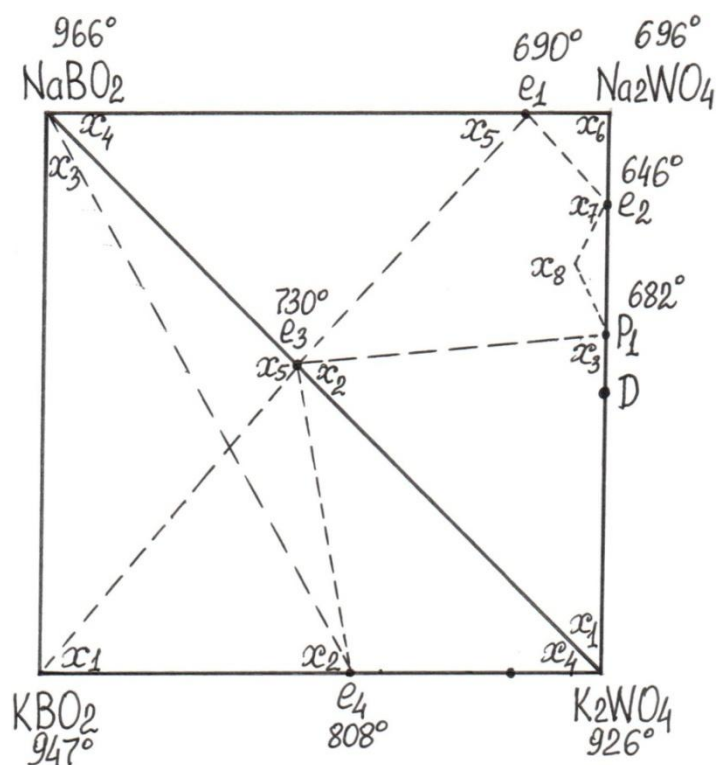


Рис. 16. Квадрат составов трехкомпонентной необратимо-взаимной системы Na, K //  $\text{BO}_2$ ,  $\text{WO}_4$  (симплексы:  $x_1$ - $x_2$ - $x_3$ ,  $x_2$ - $x_4$ - $x_5$  и  $x_1$ - $x_3$ - $x_5$ ;  $x_1$ - $x_2$ - $x_3$ ,  $x_2$ - $x_4$ - $x_5$ ,  $x_5$ - $x_6$ - $x_7$ ,  $x_3$ - $x_7$ - $x_8$ ).

Впервые расчетно-экспериментальный метод применен нами к системам с поясными двойными твердыми растворами. Для этого предложен вариант разбиения треугольника составов на симплексы, представленные на рис. 16 пунктирными линиями.

Для расчета коэффициентов аналитических уравнений нами составлена табл.15 с результатами экспериментальных данных в узлах полученных симплексов. Сюда входят координаты двойных невариантных точек и температуры плавления (кристаллизации) составов точек, лежащих на кривых и поверхностях ликвидуса компонентов и двойных твердых растворов.

**Таблица 15.** Матрица планирования и результаты опытов по системе  $\text{NaBO}_2$ - $\text{K}_2\text{WO}_4$ - $\text{KBO}_2$

Код смеси	Ликвидус вещества, симплекс	Состав смеси, мол. доли						t, °C
		кодированные обозначения			истинные координаты			
		$x_i$	$x_j$	$x_k$	$\text{KBO}_2$	$\text{K}_2\text{WO}_4$	$\text{NaBO}_2$	
$y_1$	ТР ( $z_1$ )	1	0	0	1	0	0	947
$y_2$		0	1	0	0,47	0,53	0	808
$y_3$		0	0	1	0	0	1	966

$y_{1-2}$	$x_1-x_2-x_3$	0,5	0,5	0	0,735	0,265	0	878
$y_{1-3}$		0,5	0	0,5	0,50	0	0,50	840
$y_{2-3}$		<b>0</b>	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	<b>0,235</b>	<b>0,265</b>	<b>0,50</b>	<b>890</b>
$y_2$	$K_2WO_4 (Z_2)$	1	0	0	0,47	0,53	0	808
$y_4$		0	1	0	0	1	0	926
$y_5$		0	0	1	0	0,45	0,55	730
$y_{2-4}$	$x_2-x_4-x_5$	0,5	0,5	0	0,235	0,765	0	870
$y_{2-5}$		<b>0,5</b>	<b>0</b>	<b>0,5</b>	<b>0,235</b>	<b>0,49</b>	<b>0,275</b>	<b>777</b>
$y_{4-5}$		0	0,5	0,5	0	0,725	0,275	830
$y_3$	$TP (Z_3)$	1	0	0	1	0	0	947
$y_5$		0	1	0	0	0,45	0,55	730
$y_6$		0	0	1	0	0	1	966
$y_{3-5}$	$x_1-x_3-x_5$	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	<b>0</b>	<b>0,50</b>	<b>0,225</b>	<b>0,275</b>	<b>845</b>
$y_{3-6}$		0,5	0	0,5	0,50	0	0,50	840
$y_{5-6}$		0	0,5	0,5	0	0,225	0,775	837

Получены следующие аналитические модели для поверхностей кристаллизации вольфрамата калия и твердых растворов:

$$y_{(KBO_2/NaBO_2)} = 947z_1 + 692z_2 + 966z_3 - 7z_1z_2 - 466z_1z_3 + 425z_2z_3$$

$$y_{(K_2WO_4)} = 660z_1 + 926z_2 + 606z_3 + 36z_1z_2 + 43z_1z_3 - 40z_2z_3$$

$$y_{(KBO_2/NaBO_2)} = 966z_1 + 638z_2 + 966z_3 + 371z_1z_2 - 504z_1z_3 - 316z_2z_3$$

Получены следующие уравнения моновариантных линий:

$$y_{(TP/K_2WO_4)} = 287z_1 - 234z_2 + 360z_3 - 43z_1z_2 - 509z_1z_3 + 465z_2z_3$$

$$y_{(K_2WO_4/TP)} = -306z_1 + 288z_2 - 360z_3 - 335z_1z_2 + 547z_1z_3 + 276z_2z_3$$

**В подсистеме  $NaBO_2$ –  $K_2WO_4$ –  $Na_2WO_4$**  (рис. 16) на стороне  $K_2WO_4$ – $Na_2WO_4$  образуется двойное инконгруэнтное соединение  $K_2WO_4 \cdot Na_2WO_4$  (**D**) с эвтектикой  $e_2$  и перитектикой  $p_1$ . Следовательно, можно ожидать, что в самой системе  $NaBO_2$ –  $K_2WO_4$ –  $Na_2WO_4$  также образуется тройная эвтектика **E** и тройная перитектика  $P_2$ . Для расчета координат этих точек нами впервые использован расчетно-экспериментальный метод, используемый только для сингулярных систем. Для этого треугольник составов разбивали на ряд симплексов (рис.16), в матрицу планирования (табл. 16) вводили экспериментальные данные, необходимые для получения аналитических уравнений.

Были получены следующие уравнения поверхностей кристаллизации вольфрамата калия, вольфрамата натрия и метабората натрия и соединения **D**:

$$y_{(K_2WO_4)} = 926z_1 + 606z_2 + 475z_3 - 40z_1z_2 + 71z_1z_3 - 44z_2z_3$$

$$y_i(\text{NaBO}_2) = 638z_1 + 966z_2 + 629z_3 - 316z_1z_2 + 118z_1z_3 - 10z_2z_3$$

$$y_i(\text{Na}_2\text{WO}_4) = 1024z_1 - 197z_2 + 696z_3 - 312z_1z_2 - 443z_1z_3 + 833z_2z_3$$

$$y_i(D) = 696z_1 + 4544z_2 + 663z_3 - 4554z_1z_2 + 14z_1z_3 - 4413z_2z_3$$

При парном решении этих уравнений получены уравнения моновариантных линий:

$$y_i(\text{K}_2\text{WO}_4/\text{NaBO}_2) = 288z_1 - 360z_2 - 153z_3 + 276z_1z_2 - 47z_1z_3 - 33z_2z_3$$

$$y_i(\text{NaBO}_2/\text{Na}_2\text{WO}_4) = -386z_1 + 1163z_2 - 57z_3 - 4z_1z_2 + 561z_1z_3 - 844z_2z_3$$

$$y_i(\text{K}_2\text{WO}_4/D) = 230z_1 - 3939z_2 - 188z_3 + 4515z_1z_2 + 58z_1z_3 + 4370z_2z_3$$

$$y_i(\text{NaBO}_2/D) = -58z_1 - 3579z_2 - 34z_3 + 4238z_1z_2 + 104z_1z_3 + 4403z_2z_3$$

Таблица 16. Матрица планирования и результаты опытов по системе

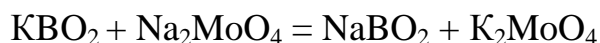
$\text{NaBO}_2\text{--K}_2\text{WO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4$

Код смеси	Ликвидус вещества, симплекс	Состав смеси, мол. доли						t, °C
		кодированные обозначения			истинные координаты			
		x <sub>i</sub>	x <sub>j</sub>	x <sub>k</sub>	K <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	NaBO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	
y <sub>1</sub>	K <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> (Z <sub>1</sub> ) x <sub>1</sub> -x <sub>2</sub> -x <sub>3</sub>	1	0	0	1	0	0	926
y <sub>2</sub>		0	1	0	0,45	0,55	0	730
y <sub>3</sub>		0	0	1	0,42	0	0,58	682
y <sub>1-2</sub>		0,5	0,5	0	0,725	0,275	0	830
y <sub>1-3</sub>		0,5	0	0,5	0,71	0	0,29	810
<b>y<sub>2-3</sub></b>		<b>0</b>	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	<b>0,435</b>	<b>0,275</b>	<b>0,29</b>	<b>708</b>
y <sub>2</sub>	NaBO <sub>2</sub> (Z <sub>2</sub> ) x <sub>2</sub> -x <sub>4</sub> -x <sub>5</sub>	1	0	0	0,45	0,55	0	730
y <sub>4</sub>		0	1	0	0	1	0	966
y <sub>5</sub>		0	0	1	0	0,12	0,88	690
y <sub>2-4</sub>		0,5	0,5	0	0,225	0,775	0	837
<b>y<sub>2-5</sub></b>		<b>0,5</b>	<b>0</b>	<b>0,5</b>	<b>0,225</b>	<b>0,335</b>	<b>0,44</b>	<b>730</b>
y <sub>4-5</sub>		0	0,5	0,5	0	0,56	0,44	815
Y <sub>7</sub>	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> (Z <sub>3</sub> ) x <sub>7</sub> -x <sub>5</sub> -x <sub>6</sub>	1	0	0	0,19	0	0,81	646
Y <sub>5</sub>		0	1	0	0	0,12	0,88	690
Y <sub>6</sub>		0	0	1	0	0	1	696
<b>Y<sub>7-5</sub></b>		<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	<b>0</b>	<b>0,095</b>	<b>0,06</b>	<b>0,845</b>	<b>670</b>
Y <sub>7-6</sub>		0,5	0	0,5	0,095	0	0,905	680
y <sub>5-6</sub>		0	0,5	0,5	0	0,06	0,94	680
Y <sub>3</sub>	D (Z <sub>4</sub> ) x <sub>3</sub> -x <sub>8</sub> -x <sub>7</sub>	1	0	0	0,42	0	0,58	682
Y <sub>8</sub>		0	1	0	0,28	0,05	0,68	663
Y <sub>7</sub>		0	0	1	0,19	0	0,81	646
Y <sub>3-8</sub>		0,5	0,5	0				672
Y <sub>3-7</sub>		0,5	0	0,5				675
Y <sub>7-8</sub>		0	0,5	0,5				665

**2. Система Na, K // BO<sub>2</sub>, MoO<sub>4</sub> [55, 64, 67, 74].** Трехкомпонентная взаимная система Na,K//BO<sub>2</sub>,MoO<sub>4</sub> (рис. 17) является необратимой, так как

характеризуется стабильной диагональю  $\text{NaVO}_2 - \text{K}_2\text{MoO}_4$  (стабильная пара солей), разделяющей квадрат составов на два треугольника составов  $\text{NaVO}_2 - \text{K}_2\text{MoO}_4 - \text{KVO}_2$  и  $\text{NaVO}_2 - \text{K}_2\text{MoO}_4 - \text{Na}_2\text{MoO}_4$  (стабильные системы). Двухкомпонентные системы изучены ранее [52-62].

Диагональ  $\text{KVO}_2 - \text{Na}_2\text{MoO}_4$  является метастабильной (метастабильная пара солей). Таким образом, в системе имеет место реакция взаимного обмена:



Поверхности ликвидуса компонентов и моновариантные линии стабильных трехкомпонентных систем  $\text{NaVO}_2 - \text{K}_2\text{MoO}_4 - \text{KVO}_2$  и  $\text{NaVO}_2 - \text{K}_2\text{MoO}_4 - \text{Na}_2\text{MoO}_4$  аппроксимировали аналитическими уравнениями второго порядка [33-44] (табл. 17,18, [49-73]).

**Подсистема  $\text{NaVO}_2 - \text{K}_2\text{MoO}_4 - \text{KVO}_2$ .** Дифференциальный термический анализ образцов некоторых составов, выбранных в поле кристаллизации  $\text{K}_2\text{MoO}_4$ , показало, что двойные твердые растворы на основе метаборатов натрия и калия устойчивы и не распадаются с образованием тройной эвтектики. Таким образом, двойные твердые растворы на основе метаборатов натрия и калия образуют поясные твердые растворы в трехкомпонентной системе  $\text{NaVO}_2 - \text{K}_2\text{MoO}_4 - \text{KVO}_2$ .

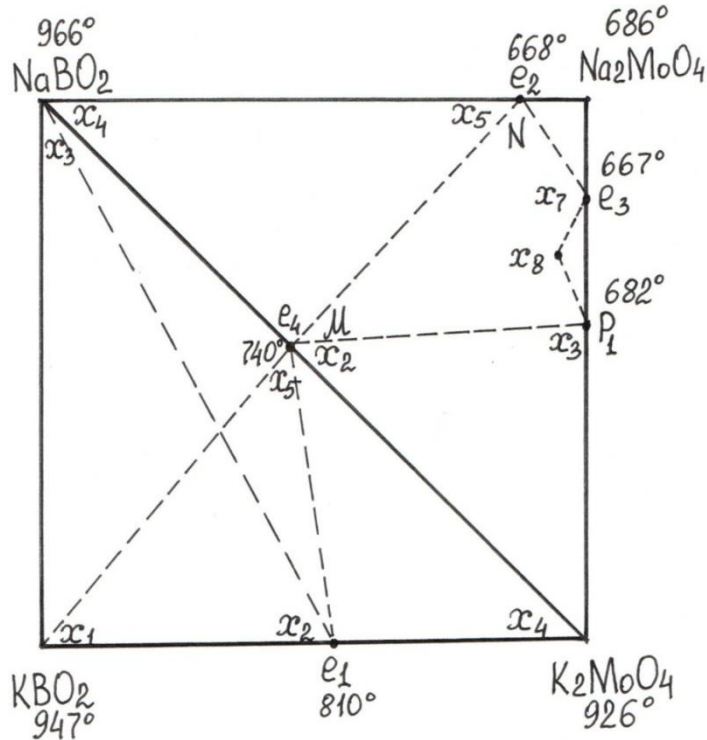


Рис. 17. Квадрат составов трехкомпонентной взаимной системы Na,K//BO<sub>2</sub>,MoO<sub>4</sub> (симплексы:  $x_1-x_2-x_3$ ,  $x_2-x_4-x_5$  и  $x_1-x_3-x_5$ ;  $x_2-x_4-x_5$ ,  $x_2-x_3-x_4$ ,  $x_3-x_5-x_6$ ,  $x_3-x_7-x_8$ ).

Таблица 17. Матрица планирования и результаты опытов по системе NaBO<sub>2</sub>– K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> – KBO<sub>2</sub>

Код смеси	Ликвидус вещества, симплекс	Состав смеси, мол. доли						t, °C	
		кодированные обозначения			истинные координаты				
		x <sub>i</sub>	x <sub>j</sub>	x <sub>k</sub>	KBO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	NaBO <sub>2</sub>		
y <sub>1</sub>	ТР (Z <sub>1</sub> )	1	0	0	1	0	0	947	
y <sub>2</sub>		0	1	0	0,47	0,53	0	810	
y <sub>3</sub>		0	0	1	0	0	1	966	
y <sub>1-2</sub>		x <sub>1-x<sub>2</sub>-x<sub>3</sub></sub>	0,5	0,5	0	0,735	0,265	0	878
y <sub>1-3</sub>		0,5	0	0,5	0,50	0	0,50	840	
<b>y<sub>2-3</sub></b>	<b>0</b>	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	<b>0,235</b>	<b>0,265</b>	<b>0,50</b>	<b>890</b>		
y <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> (Z <sub>2</sub> )	1	0	0	0,47	0,53	0	810	
y <sub>4</sub>		0	1	0	0	1	0	926	
y <sub>5</sub>		0	0	1	0	0,45	0,55	740	
y <sub>2-4</sub>		x <sub>2-x<sub>4</sub>-x<sub>5</sub></sub>	0,5	0,5	0	0,235	0,765	0	870
<b>y<sub>2-5</sub></b>		<b>0,5</b>	<b>0</b>	<b>0,5</b>	<b>0,235</b>	<b>0,49</b>	<b>0,275</b>	<b>777</b>	
y <sub>4-5</sub>	0	0,5	0,5	0	0,725	0,275	830		
y <sub>3</sub>	ТР (Z <sub>3</sub> )	1	0	0	1	0	0	947	
y <sub>5</sub>		0	1	0	0	0,45	0,55	740	
y <sub>6</sub>		0	0	1	0	0	1	966	
y <sub>3-5</sub>		x <sub>1-x<sub>3</sub>-x<sub>5</sub></sub>	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	<b>0</b>	<b>0,50</b>	<b>0,225</b>	<b>0,275</b>	<b>845</b>
y <sub>3-6</sub>		0,5	0	0,5	0,50	0	0,50	840	
y <sub>5-6</sub>	0	0,5	0,5	0	0,225	0,775	837		

Получены следующие аналитические модели для поверхностей кристаллизации молибдата калия и твердых растворов:

$$y_{(KBO_2/NaBO_2)} = 947z_1 + 692z_2 + 966z_3 - 7z_1z_2 - 466z_1z_3 + 425z_2z_3$$

$$y_{(K_2MoO_4)} = 660z_1 + 926z_2 + 606z_3 + 36z_1z_2 + 43z_1z_3 - 40z_2z_3 \quad (1)$$

$$y_{(KBO_2/NaBO_2)} = 966z_1 + 638z_2 + 966z_3 + 371z_1z_2 - 504z_1z_3 - 316z_2z_3$$

Получены следующие уравнения моновариантных линий:

$$y_{(TP/K_2MoO_4)} = 287z_1 - 234z_2 + 360z_3 - 43z_1z_2 - 509z_1z_3 + 465z_2z_3$$

$$y_{(K_2MoO_4/TP)} = -306z_1 + 288z_2 - 360z_3 - 335z_1z_2 + 547z_1z_3 + 276z_2z_3$$

**Подсистема  $NaBO_2$ –  $K_2MoO_4$ –  $Na_2MoO_4$**  (рис. 17). На стороне  $K_2MoO_4$ – $Na_2MoO_4$  образуется двойное инконгруэнтное соединение  $K_2MoO_4 \cdot Na_2MoO_4$  с эвтектикой  $e_3$  и перитектикой  $p_1$ . Следовательно, можно ожидать, что в самой системе  $NaBO_2$ –  $K_2MoO_4$ –  $Na_2MoO_4$  также образуется тройная эвтектика  $E$  и тройная перитектика  $P_2$ .

Были получены следующие уравнения поверхностей кристаллизации молибдата калия, молибдата натрия и метабората натрия и соединения  $K_2MoO_4 \cdot Na_2MoO_4$ :

$$y_{(K_2MoO_4)} = 926z_1 + 606z_2 + 475z_3 - 40z_1z_2 + 71z_1z_3 - 44z_2z_3$$

$$y_{(NaBO_2)} = 638z_1 + 966z_2 + 629z_3 - 316z_1z_2 + 118z_1z_3 - 10z_2z_3$$

$$y_{(Na_2MoO_4)} = 1024z_1 - 197z_2 + 686z_3 - 312z_1z_2 - 443z_1z_3 + 833z_2z_3$$

$$y_{(D)} = 696z_1 + 4544z_2 + 663z_3 - 4554z_1z_2 + 14z_1z_3 - 4413z_2z_3$$

Таблица 18. Матрица планирования и результаты опытов по системе  $NaBO_2$ –  $K_2MoO_4$ –  $Na_2MoO_4$

Код смеси	Ликвидус вещества, симплекс	Состав смеси, мол. доли						t, °C
		кодированные обозначения			истинные координаты			
		$x_i$	$x_j$	$x_k$	$K_2MoO_4$	$NaBO_2$	$Na_2MoO_4$	
$y_1$	$K_2MoO_4$ ( $Z_1$ ) $x_2$ - $x_3$ - $x_4$	1	0	0	1	0	0	926
$y_2$		0	1	0	0,45	0,55	0	740
$y_3$		0	0	1	0,42	0	0,58	682
$y_{1-2}$		0,5	0,5	0	0,725	0,275	0	830
$y_{1-3}$		0,5	0	0,5	0,71	0	0,29	810
$y_{2-3}$		<b>0</b>	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	<b>0,435</b>	<b>0,275</b>	<b>0,29</b>	<b>708</b>
$y_2$	$NaBO_2$ ( $Z_2$ )	1	0	0	0,45	0,55	0	740
$y_4$		0	1	0	0	1	0	966
$y_5$		0	0	1	0	0,12	0,88	668



$y_{2-4}$	$x_2-x_4-x_5$	0,5	0,5	0	0,225	0,775	0	837
$y_{2-5}$		<b>0,5</b>	<b>0</b>	<b>0,5</b>	<b>0,225</b>	<b>0,335</b>	<b>0,44</b>	<b>730</b>
$y_{4-5}$		0	0,5	0,5	0	0,56	0,44	815
$y_7$	$\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ( $Z_3$ ) $x_5-x_6-x_7$	1	0	0	0,19	0	0,81	667
$y_5$		0	1	0	0	0,12	0,88	668
$y_6$		0	0	1	0	0	1	686
$y_{7-5}$		<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	<b>0</b>	<b>0,095</b>	<b>0,06</b>	<b>0,845</b>	<b>670</b>
$y_{7-6}$		0,5	0	0,5	0,095	0	0,905	680
$y_{5-6}$		0	0,5	0,5	0	0,06	0,94	680
$y_3$		$\text{K}_2\text{MoO}_4$ $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ( $Z_4$ ) $x_3-x_7-x_8$	1	0	0	0,42	0	0,58
$y_8$	0		1	0	0,28	0,05	0,68	663
$y_7$	0		0	1	0,19	0	0,81	667
$y_{3-7}$	0,5		0,5	0				672
$y_{3-8}$	0,5		0	0,5				675
$y_{7-8}$	0		0,5	0,5				665

При парном решении этих уравнений можно найти уравнения моновариантных линий:

$$y_{(\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{NaBO}_2)} = 288z_1 - 360z_2 - 153z_3 + 276z_1z_2 - 47z_1z_3 - 33z_2z_3$$

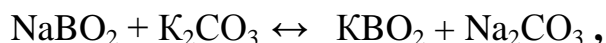
$$y_{(\text{NaBO}_2/\text{Na}_2\text{MoO}_4)} = -386z_1 + 1163z_2 - 57z_3 - 4z_1z_2 + 561z_1z_3 - 844z_2z_3$$

$$y_{(\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{D})} = 230z_1 - 3939z_2 - 188z_3 + 4515z_1z_2 + 58z_1z_3 + 4370z_2z_3$$

$$y_{(\text{NaBO}_2/\text{D})} = -58z_1 - 3579z_2 - 34z_3 + 4238z_1z_2 + 104z_1z_3 + 4403z_2z_3$$

Линии вторичных выделений, а также поверхности первичной кристаллизации компонентов и соединения сходятся в нонвариантных точках.

**3. Система Na, K // VO<sub>2</sub>, CO<sub>3</sub> [55, 64, 67, 74].** Трехкомпонентная взаимная система Na, K // VO<sub>2</sub>, CO<sub>3</sub> (рис. 18, табл.19) является адиагональной и обратимой, так как характеризуется метастабильными диагоналями NaVO<sub>2</sub> – K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (метастабильная пара солей), KVO<sub>2</sub> – Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (метастабильная пара солей). Двойные поясные твердые растворы весьма устойчивы и не распадаются с образованием эвтектик. В точке полной конверсии (К) устанавливается равновесие реакции взаимного обмена



которое не смещается ни в одну из сторон.

Таблица 19. Матрица планирования и результаты опытов по системе  
Na, K //  $\text{BO}_2$ ,  $\text{CO}_3$

Код смеси	симплекс	Состав смеси, мол. доли							t, °C	
		кодированные обозначения			истинные координаты					
		$x_i$	$x_j$	$x_k$	$\text{NaBO}_2$	$\text{KBO}_2$	$\text{K}_2\text{CO}_3$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$		
$y_1$	TP <sub>1</sub>	1	0	0	1	0	0	0	966	
$y_2$		0	1	0	0	1	0	0	947	
$y_3$		0	0	1	0	0,53	0,47	0	770	
$y_{1-2}$		$x_1-x_2-x_3$	0,5	0,5	0	0,50	0,50	0	840	
$y_{1-3}$		0,5	0	0,5	0,50	0,265	0,235	0	750	
$y_{2-3}$		<b>0</b>	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	<b>0</b>	<b>0,765</b>	<b>0,235</b>	<b>0</b>	<b>890</b>	
$y_1$	TP <sub>1</sub>	1	0	0	1	0	0	0	966	
$y_2$		0	1	0	0	1	0	0	947	
$y_4$		0	0	1	0,55	0	0	0,45	628	
$y_{1-2}$		$x_1-x_2-x_4$	0,5	0,5	0	0,50	0,50	0	840	
$y_{1-4}$		<b>0,5</b>	<b>0</b>	<b>0,5</b>	<b>0,775</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0,225</b>	<b>860</b>	
$y_{2-4}$		0	0,5	0,5	0,275	0,50	0	0,225	750	
$y_3$	TP <sub>2</sub>	1	0	0	0	0,53	0,47	0	770	
$y_5$		0	1	0	0	0	0	1	851	
$y_6$		0	0	1	0	0	1	0	896	
$y_{3-5}$		$x_3-x_5-x_6$	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0,265</b>	<b>0,235</b>	<b>0,5</b>	<b>660</b>
$y_{3-6}$		0,5	0	0,5	0	0,265	0,735	0	810	
$y_{5-6}$		0	0,5	0,5	0	0	0,50	0,50	690	
$y_4$	TP <sub>2</sub>	1	0	0	0,55	0	0	0,45	628	
$y_5$		0	1	0	0	0	0	1	851	
$y_6$		0	0	1	0	0	1	0	896	
$y_{4-5}$		$x_4-x_5-x_6$	0,5	0,5	0	0,275	0	0	0,725	755
$y_{4-6}$		0,5	0	0,5	0,275	0	0,50	0,225	660	
$y_{5-6}$		0	0,5	0,5	0	0	0,50	0,50	690	

Температуры плавления составов, соответствующих серединным точкам на линиях  $x_2-x_3$ ,  $x_2-x_5$  и  $x_3-x_5$ , определены нами ДТА.

Получены следующие аналитические модели для поверхностей кристаллизации твердых растворов:

$$y_{(TP1)} = 966z_1 + 947z_2 + 268z_3 - 466z_1z_2 - 176z_1z_3 + 570z_2z_3$$

$$y_{(TP1)} = 966z_1 + 947z_2 - 469z_3 - 466z_1z_2 + 1244z_1z_3 + 920z_2z_3$$

$$y_{(TP2)} = 851z_1 + 896z_2 + 320z_3 - 56z_1z_2 + 205z_1z_3 - 31z_2z_3$$

$$y_{(TP2)} = 851z_1 + 896z_2 + 118z_3 + 223z_1z_2 - 112z_1z_3 + 56z_2z_3$$

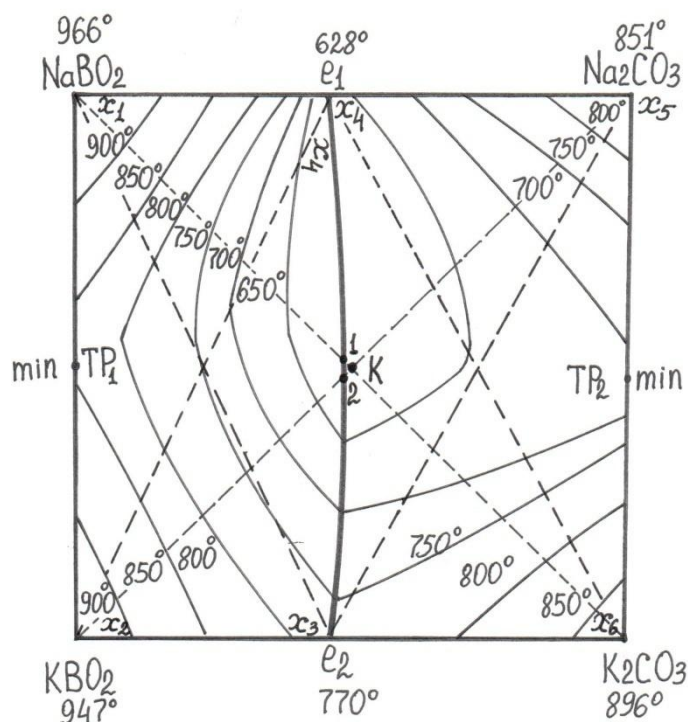
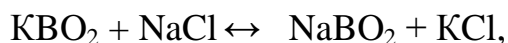


Рис. 18. Квадрат составов трехкомпонентной обратимо- взаимной системы Na, K //  $\text{BO}_2$ ,  $\text{CO}_3$

4. Система Na, K //  $\text{BO}_2$ , Cl (рис. 19, [55, 64, 67, 74]) является диагональной и необратимой, так как характеризуется стабильной диагональю  $\text{NaBO}_2$  –  $\text{KCl}$  (стабильная пара солей) и метастабильной диагональю  $\text{KBO}_2$  –  $\text{NaCl}$  (метастабильная пара солей). В точке полной конверсии (К) происходит полное превращение  $\text{KBO}_2$  и  $\text{NaCl}$  в  $\text{NaBO}_2$  и  $\text{KCl}$  вследствие протекания реакции взаимного обмена



равновесие в которой полностью смещено вправо.

Двойные поясные твердые растворы на основе метаборатов натрия и калия весьма устойчивы и не распадаются с образованием эвтектики. Двойные поясные твердые растворы на основе хлоридов натрия и калия распадаются с образованием тройной эвтектики Е.

Поверхности ликвидуса твердых растворов на основе метаборатов натрия и калия, метабората натрия, хлоридов натрия и калия аппроксимировали аналитическими уравнениями второго порядка. Для этого в каждой подсистеме

треугольник составов разбивали на ряд симплексов  $x_i-x_j-x_k$  (рис.19), в матрицу планирования (табл. 20, 21) вводили экспериментальные данные, необходимые для получения аналитических уравнений.

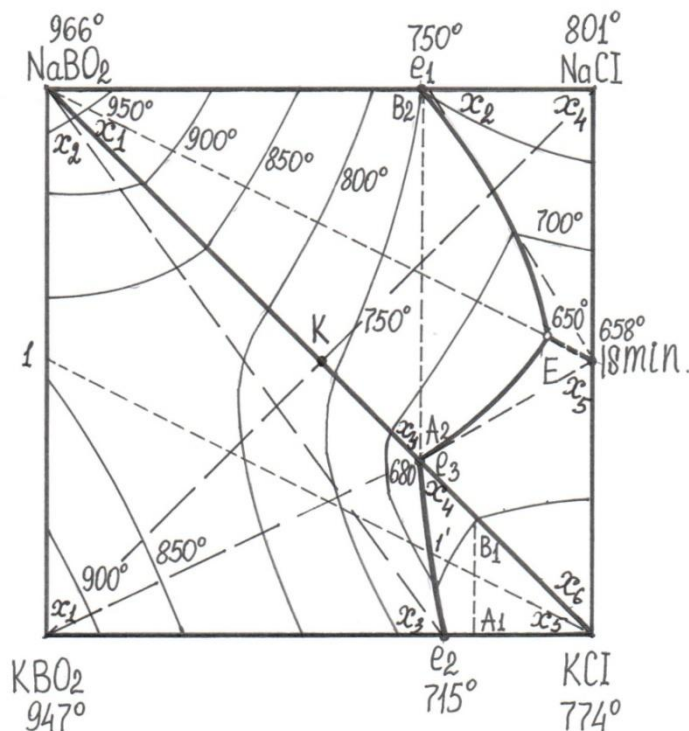


Рис. 19. Квадрат составов трехкомпонентной необратимо-взаимной системы Na, K //  $\text{BO}_2$ , Cl

Подсистема  $\text{NaBO}_2 - \text{KBO}_2 - \text{KCl}$  (рис. 19) характеризуется устойчивыми двойными твердыми растворами на основе метаборатов натрия и калия и отсутствием тройной эвтектики.

Таблица 20. Матрица планирования и результаты опытов по системе  $\text{KBO}_2 - \text{NaBO}_2 - \text{KCl}$

Код смеси	Ликвидус вещества, симплекс	Состав смеси, мол. доли						t, °C
		кодированные обозначения			истинные координаты			
		$x_i$	$x_j$	$x_k$	$\text{KBO}_2$	$\text{NaBO}_2$	$\text{KCl}$	
$y_1$	ТР	1	0	0	1	0	0	947
$y_2$		0	1	0	0	1	0	966
$y_3$		0	0	1	0,27	0	0,73	715
$y_{1-2}$		0,5	0,5	0	0,5	0,5	0	840
$y_{1-3}$		0,5	0	0,5	0,635	0	0,365	827
$y_{2-3}$		<b>0</b>	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	<b>0,135</b>	<b>0,5</b>	<b>0,365</b>	<b>800</b>
$y_2$	ТР	1	0	0	1	0	0	947
$y_4$		0	1	0	0	1	0	966
$y_5$		0	0	1	0	0,32	0,68	680

$y_{2-4}$	$x_1-x_2-x_4$	0,5	0,5	0	0,5	0,5	0	840
$y_{2-5}$		<b>0,5</b>	<b>0</b>	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	<b>0,16</b>	<b>0,32</b>	<b>820</b>
$y_{4-5}$		0	0,5	0,5	0	0,66	0,34	835
$y_3$	KCl ( $Z_3$ ) $x_3-x_4-x_5$	1	0	0	0,27	0	0,73	715
$y_5$		0	1	0	0	0,32	0,68	680
$y_6$		0	0	1	0	0	1	774
$y_{3-5}$		<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	<b>0</b>	<b>0,135</b>	<b>0,16</b>	<b>0,705</b>	<b>700</b>
$y_{3-6}$		0,5	0	0,5	0,135	0	0,865	738
$y_{5-6}$		0	0,5	0,5	0	0,16	0,84	720

Получены следующие уравнения поверхностей кристаллизации хлорида калия и двойных твердых растворов:

$$y_{(TP1)} = 947z_1 + 966z_2 + 255z_3 - 385z_1z_2 - 150z_1z_3 + 520z_2z_3$$

$$y_{(TP2)} = 947z_1 + 966z_2 - 450z_3 - 430z_1z_2 + 1155z_1z_3 + 820z_2z_3 \quad (1)$$

$$y_{(KCl)} = 234z_1 + 596z_2 + 774z_3 + 223z_1z_2 - 112z_1z_3 + 56z_2z_3$$

При парном решении уравнений  $y_{(TP1)}$  и  $y_{(KCl)}$ ,  $y_{(TP2)}$  и  $y_{(KCl)}$  найдены уравнения моновариантной линии  $e_2-e_3$  (рис. 19).

**Подсистема  $NaBO_2 - NaCl - KCl$**  (рис. 19) характеризуется распадом двойных твердых растворов с образованием тройной эвтектики E. Треугольник составов разбивали на ряд симплексов  $x_i-x_j-x_k$ , в матрицу планирования (табл. 21) вводили экспериментальные данные, необходимые для получения аналитических уравнений.

Таблица 21. Матрица планирования и результаты опытов по системе  $NaBO_2 - NaCl - KCl$

Код смеси	Ликвидус вещества, симплекс	Состав смеси, мол. доли						t, °C
		кодированные обозначения			истинные координаты			
		$x_i$	$x_j$	$x_k$	$NaBO_2$	$NaCl$	$KCl$	
$y_1$	$NaBO_2$ ( $Z_1$ ) $x_1-x_2-x_3$	1	0	0	1	0	0	966
$y_2$		0	1	0	0,32	0,68	0	750
$y_3$		0	0	1	0,32	0	0,68	680
$y_{1-2}$		0,5	0,5	0	0,66	0,34	0	890
$y_{1-3}$		0,5	0	0,5	0,66	0	0,34	835
$y_{2-3}$		<b>0</b>	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	<b>0,32</b>	<b>0,34</b>	<b>0,34</b>	<b>730</b>
$y_2$	$NaCl$ ( $Z_2$ ) $x_1-x_2-x_4$	1	0	0	0,32	0,68	0	750
$y_4$		0	1	0	0	1	0	801
$y_5$		0	0	1	0	0,50	0,50	658
$y_{2-4}$		0,5	0,5	0	0,16	0,84	0	777
$y_{2-5}$		<b>0,5</b>	<b>0</b>	<b>0,5</b>	<b>0,16</b>	<b>0,59</b>	<b>0,25</b>	<b>708</b>
$y_{4-5}$		0	0,5	0,5	0	0,75	0,25	700
$y_3$	$KCl$ ( $Z_3$ )	1	0	0	0,32	0	0,68	680
$y_5$		0	1	0	0	0,50	0,50	658
$y_6$		0	0	1	0	0	1	774

$y_{3-5}$	$x_3 \cdot x_4 \cdot x_5$	0,5	0,5	0	0,16	0,25	0,59	675
$y_{3-6}$		0,5	0	0,5	0,16	0	0,84	720
$y_{5-6}$		0	0,5	0,5	0	0,25	0,75	720

Получены следующие уравнения поверхностей кристаллизации:

$$y_{(\text{NaBO}_2)} = 966z_1 + 56z_2 + 512z_3 + 277z_1z_2 + 104z_1z_3 + 130z_2z_3$$

$$y_{(\text{NaCl})} = 602z_1 + 801z_2 + 751z_3 + 59z_1z_2 + 387z_1z_3 - 472z_2z_3$$

$$y_{(\text{KCl})} = 666z_1 + 510z_2 + 774z_3 + 16z_1z_2 - 273z_1z_3 + 64z_2z_3$$

## II.5. Четырехкомпонентные системы

При постоянном давлении диаграмма плавкости четырехкомпонентной системы выражает функциональную зависимость между пятью переменными  $t$ ,  $z_1$ ,  $z_2$ ,  $z_3$ ,  $z_4$ , из которых четыре последних – состав четырехкомпонентной системы – нормированы, для четырех объемов ликвидуса исходных компонентов [49]. В трехмерном пространстве ее принято изображать в виде проекции на концентрационный тетраэдр, точки на ребрах и гранях которого соответствуют составам двойных и тройных НВТ, а соединяющие их линии – изменению соотношения двух компонентов, кристаллизующихся одновременно при добавлении третьего компонента.

Внутри тетраэдра четыре линии, обозначающие составы смесей, испытывающих третичную кристаллизацию, пересекаются в точке состава четверной НВТ. Они же являются следом пересечения поверхностей составов, испытывающих вторичную кристаллизацию при одновременном добавлении двух компонентов. Следовательно, имея математические или физические модели поверхностей составов, испытывающих вторичную кристаллизацию, можно совместным решением таких уравнений находить и аналитическое описание линии изменения отношения концентрации четверных смесей, претерпевающих третичную кристаллизацию, и концентрационные координаты четверной НВТ точки.

Если рассмотреть каждый концентрационный треугольник как некую бинарную систему, в которой состав третьего компонента является функцией от соотношения концентраций двух других компонентов, то концентрационный тетраэдр в этом случае можно будет представить в виде треугольной призмы, высота которой есть состав четвертого компонента как функция составов трех остальных компонентов. При этом все геометрические образы четырехкомпонентной системы будут инвариантны, и, следовательно, точка пересечения трех поверхностей такой псевдотройной системы будет иметь концентрационные координаты четверной НВТ. В случае приближенного описания пересекающихся поверхностей более точный состав четверной НВТ можно получить усреднением результатов четырех вариантов расчета, рассматривая последовательно состав каждого из четырех компонентов в качестве функции трех остальных.

С целью предварительного расчета координат четверных неинвариантных точек рассматриваемых систем в проекции на двумерные сечения  $A_1B_1C_1$  и  $A_2B_2C_2$ , выбранные в гиперобъемах ликвидуса компонентов, рассчитывали ди-, моно- и неинвариантные фазовые равновесия.

Истинные координаты искомым четверных НВТ определяли пересечением лучей проходящих через выявленные точки и вершины компонентов, в них кристаллизующихся первично [49]. При этом использовали лицензионную программу «Аппроксимация фазовых равновесных состояний», разработанную в среде C++ Builder 6.0.

**1. Система  $KCl - KVO_2 - K_2MoO_4 - K_2WO_4$ .** В проекции на двумерное сечение ABC (рис. 20-22), выбранное в объеме ликвидуса метабората калия, рассчитывали ди-, моно- и неинвариантные фазовые равновесия. При этом сечение ABC нами рассматривалось как гипотетическая тройная система, в которой вершины концентрационного треугольника представляют собой проекцию бинарных эвтектик с вершины  $KVO_2$  исходного тетраэдра на противоположную грань, а функцией отклика является их температура. Такая

система будет напоминать тройную систему, в которой аналогами линий ликвидуса двойных систем являются проекции линий двойных эвтектик (совместной кристаллизации двух фаз) тройных систем, и к ней можно применить метод расчета координат тройной НВТ по данным планируемого эксперимента.

В предположении того, что двойные поясные твердые растворы на основе молибдата и вольфрамата калия устойчивы и не распадаются с образованием эвтектики, нами получены аналитические модели поверхностей совместной кристаллизации  $KCl + KVO_2$  и твердых растворов на основе молибдата и вольфрамата калия. Для чего составляли матрицу планирования с результатами опытов по элементам ограничения (рис.20-22, табл. 22).

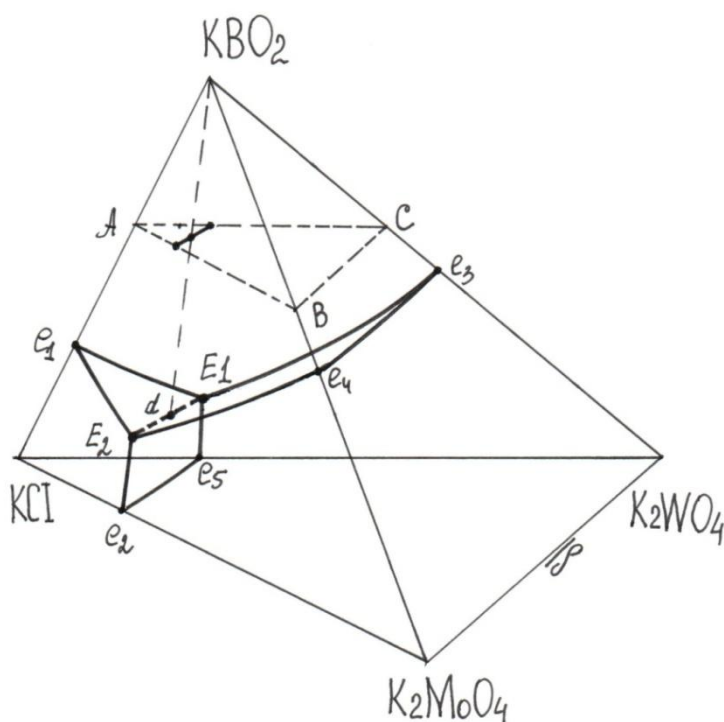


Рис. 20 . Пространственная фазовая диаграмма состояния четырех-компонентной системы  $KCl - KVO_2 - K_2MoO_4 - K_2WO_4$ .

Получены следующие уравнения поверхностей совместной кристаллизации  $KCl + KVO_2$  и твердых растворов на основе молибдата и вольфрамата калия:

$$\begin{aligned}
 y_{1(KCl+KVO_2)} &= 715z_1 + 311z_2 + 324z_3 + 154z_1z_2 + 185z_1z_3 + 93z_2z_3 \\
 y_{2(K_2WO_4, K_2MoO_4)} &= 463z_1 + 810z_2 + 808z_3 + 73z_1z_2 + 48z_1z_3
 \end{aligned}
 \quad (1)$$



$$y_{3(K_2WO_4, K_2MoO_4)} = 483z_1 + 808z_2 + 808z_3 + 71z_1z_2 + 73z_1z_3 + 4z_2z_3$$

Решением этих уравнений получены уравнения моновариантной линии  $\bar{E}_1$ - $\bar{E}_2$ :

$$y_{1/2} = 252z_1 - 499z_2 - 484z_3 + 81z_1z_2 + 137z_1z_3 + 93z_2z_3$$

$$y_{1/3} = 231z_1 - 497z_2 - 484z_3 + 83z_1z_2 + 112z_1z_3 + 89z_2z_3$$

$$y_{2/3} = -20z_1 + 2z_2 + 2z_1z_2 - 25z_1z_3 - 4z_2z_3$$

Моновариантная линия  $E_1$ - $E_2$ , рассчитанная по уравнениям второго порядка, точно ложится на экспериментальную линию, найденную ДТА.

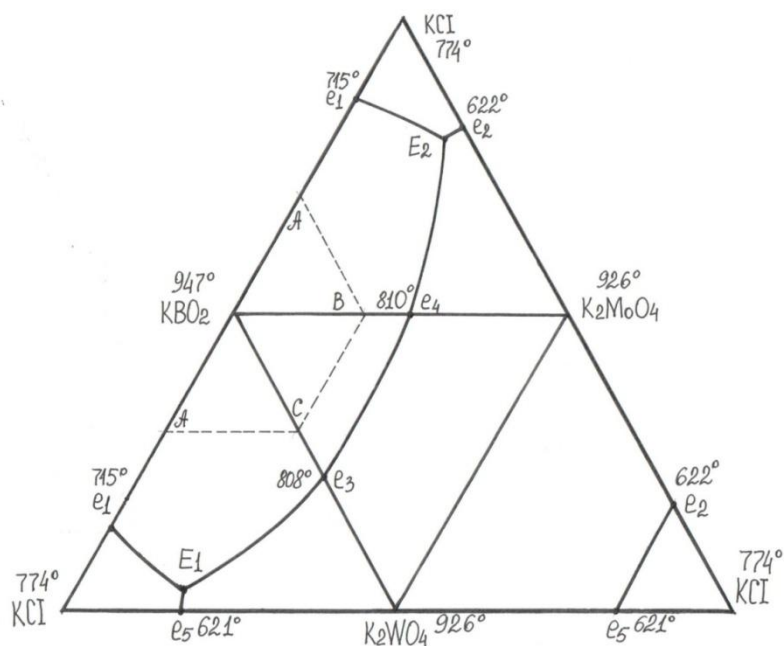


Рис. 21. Развертка элементов ограничения четырехкомпонентной системы  $KCl$ - $KBO_2$ - $K_2MoO_4$ - $K_2WO_4$

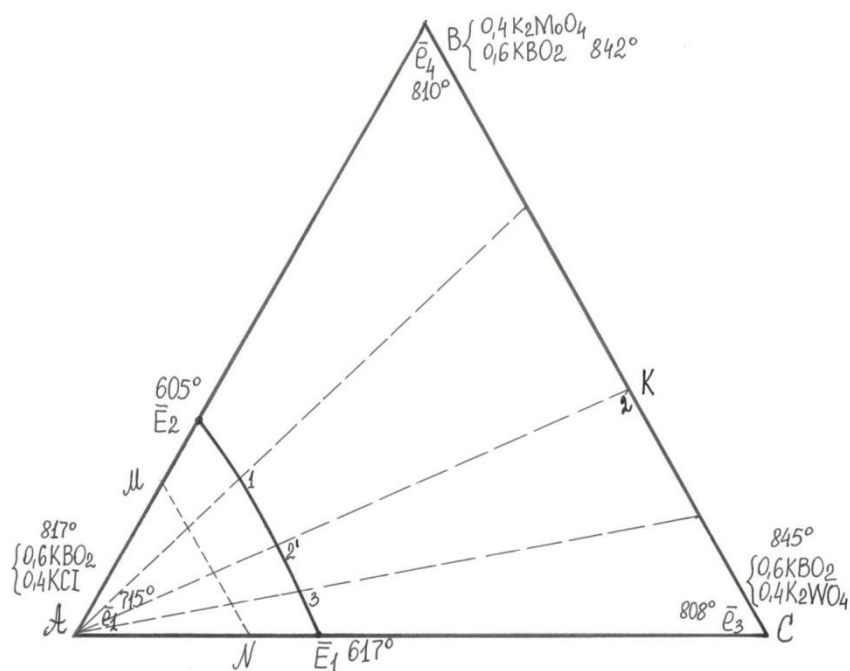


Рис. 22 . Двухмерное сечение А-В-С в объеме ликвидуса метабората калия четырехкомпонентной системы  $\text{KCl} - \text{KBO}_2 - \text{K}_2\text{MoO}_4 - \text{K}_2\text{WO}_4$  (штрих-линей-изученные политермические сечения).

Таблица 22. Матрица планирования и результаты опытов по системе  $\text{KCl-KBO}_2 - \text{K}_2\text{MoO}_4 - \text{K}_2\text{WO}_4$ , выраженное через сечение А-В-С

Код смеси	Ликвидус вещества, симплекс	Состав смеси, мол. доли						t, °C	
		кодированные обозначения			истинные координаты				
		$x_i$	$x_j$	$x_k$	A	B	C		
$y_1$	A( $Z_1$ )	1	0	0	1	0	0	715	
$y_2$		0	1	0	0,64	0,36	0	605	
$y_3$		0	0	1	0,64	0	0,36	617	
$y_{1-2}$		$x_1-x_2-x_3$	0,5	0,5	0	0,82	0,18	0	665
$y_{1-3}$		0,5	0	0,5	0,82	0	0,18	672	
$y_{2-3}$		<b>0</b>	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	<b>0,64</b>	<b>0,18</b>	<b>0,18</b>	<b>614</b>	
$y_2$	B( $Z_2$ )	1	0	0	0,64	0,36	0	605	
$y_4$		0	1	0	0	1	0	810	
$y_5$		0	0	1	0	0	1	808	
$y_{2-4}$		$x_2-x_4-x_5$	0,5	0,5	0	0,32	0,68	0	715
$y_{2-5}$		<b>0,5</b>	<b>0</b>	<b>0,5</b>	<b>0,32</b>	<b>0,18</b>	<b>0,50</b>	<b>710</b>	
$y_{4-5}$		0	0,5	0,5	0	0,5	0,5	809	
$y_3$	C ( $Z_3$ )	1	0	0	0,64	0	0,36	617	
$y_5$		0	1	0	0	1	0	810	
$y_6$		0	0	1	0	0	1	808	
$y_{3-5}$		$x_3-x_4-x_5$	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	<b>0</b>	<b>0,32</b>	<b>0,5</b>	<b>0,18</b>	<b>720</b>
$y_{3-6}$		0,5	0	0,5	0,32	0	0,68	720	
$y_{5-6}$		0	0,5	0,5	0	0,5	0,5	809	

2. Система  $KCl - KVO_2 - K_2CO_3 - K_2MoO_4$  [77] изучена нами впервые. В проекции на двухмерное сечения  $A_1-B_1-C_1$  (рис. 23-25), выбранное в объеме ликвидуса хлорида калия, рассчитывали ди-, моно- и нонвариантные фазовые равновесия. При этом сечение  $A_1-B_1-C_1$  (рис. 25) нами рассматривалось как гипотетическая тройная система, в которой вершины концентрационного треугольника представляют собой проекцию бинарных эвтектик с вершины  $KCl$  исходного тетраэдра на противоположную грань, а функцией отклика является их температура. Такая система будет напоминать тройную систему, в которой аналогами линий ликвидуса двойных систем являются проекции линий двойных эвтектик (совместной кристаллизации двух фаз) тройных систем, и к ней можно применить метод расчета координат тройной НВТ по данным планируемого эксперимента.

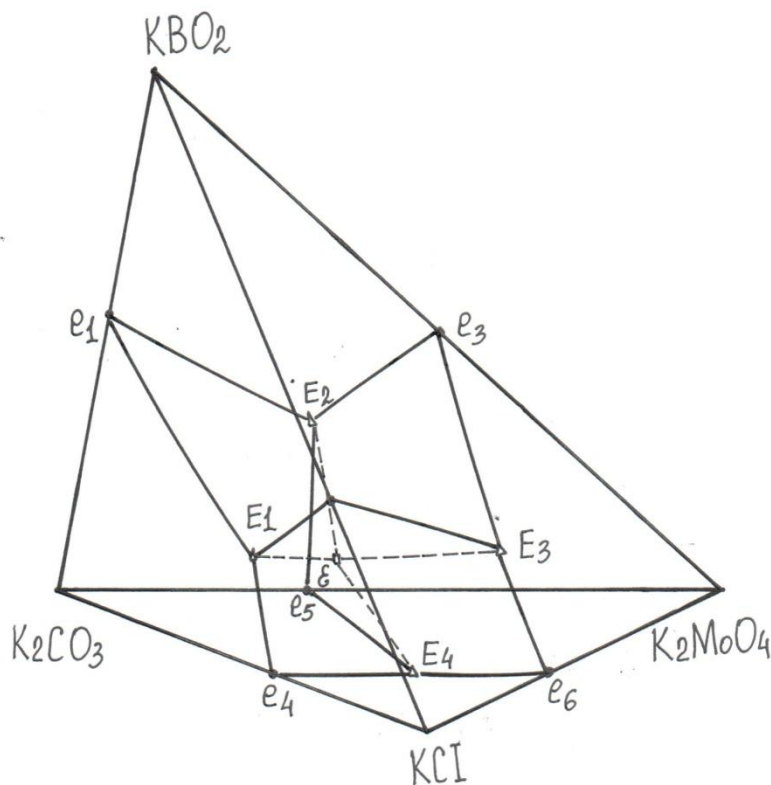


Рис.23. Пространственная фазовая диаграмма четырехкомпонентной системы  $KCl - KVO_2 - K_2CO_3 - K_2MoO_4$

По аналогии с тройными системами для сечения  $A_1-B_1-C_1$  (рис.25) составляли матрицу планирования и по узлам симплексных решеток

определяли коэффициенты уравнений проекции поверхностей совместной кристаллизации двух фаз (поверхности двойных эвтектик) и координаты НВТ в проекции на данное сечение.

Входная информация, необходимая для расчета фазовых равновесий представлена в табл.23.

Получены следующие уравнения поверхностей совместной кристаллизации двух фаз в проекции на выбранное сечение  $A_1-B_1-C_1$  [ $Y_1(e_1, KCl + KVO_2)$ ,  $Y_2(e_4, KCl + K_2CO_3)$  и  $Y_3(e_6, KCl + K_2MoO_4)$ ]:

$$Y(A_1) = 715z_1 + 600z_2 + 578z_3 - 3z_1z_2 + 40z_2z_3$$

$$y_{(B1)} = 581z_1 + 632z_2 + 4672z_3 + 668z_1z_3 + 30z_2z_3 \quad (1)$$

$$y_{(B)} = 492z_1 + 515z_2 + 622z_3 + 22z_1z_2 + 53z_1z_3 + 7z_2z_3$$

и координаты четверной эвтектики в проекции на сечение  $A_1-B_1-C_1$ :

$$\bar{\varepsilon} : 550 \text{ } ^\circ\text{C}, \quad A_1 = 0,15, \quad B_1 = 0,455, \quad C_1 = 0,395$$

Таблица 23. Матрица планирования и результаты опытов по двухмерному сечению  $A_1-B_1-C_1$

Код смеси	Поверхность вторичной кристаллизации, симплекс	Состав смеси, мол. доли						t, °C
		кодированные обозначения			истинные координаты			
		$x_i$	$x_j$	$x_k$	$A_1$	$B_1$	$C_1$	
$y_1$	KCl + KVO <sub>2</sub> (Z <sub>1</sub> ) $x_1-x_2-x_3$	1	0	0	1	0	0	715
$y_2$		0	1	0	0,195	0,805	0	622
$y_3$		0	0	1	0,195	0	0,805	605
$y_{1-2}$		0,5	0,5	0	0,6	0,4	0	668
$y_{1-3}$		0,5	0	0,5	0,6	0	0,4	660
$y_{2-3}$		<b>0</b>	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	<b>0,195</b>	<b>0,4025</b>	<b>0,4025</b>	<b>613</b>
$y_2$	KCl + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (Z <sub>2</sub> ) $x_2-x_4-x_5$	1	0	0	0,195	0,805	0	622
$y_4$		0	1	0	0	1	0	632
$y_5$		0	0	1	0	0,55	0,45	565
$y_{2-4}$		0,5	0,5	0	0,0975	0,9025	0	627
$y_{2-5}$		<b>0,5</b>	<b>0</b>	<b>0,5</b>	<b>0,0975</b>	<b>0,6775</b>	<b>0,225</b>	<b>594</b>
$y_{4-5}$		0	0,5	0,5	0	0,775	0,225	600
$y_3$	KCl + K <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> (Z <sub>3</sub> ) $x_3-x_5-x_6$	1	0	0	0,195	0	0,805	605
$y_5$		0	1	0	0	0,55	0,45	565
$y_6$		0	0	1	0	0	1	622
$y_{3-5}$		<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	<b>0</b>	<b>0,0975</b>	<b>0,275</b>	<b>0,6275</b>	<b>585</b>
$y_{3-6}$		0,5	0	0,5	0,0975	0	0,9025	614
$y_{5-6}$		0	0,5	0,5	0	0,275	0,725	594

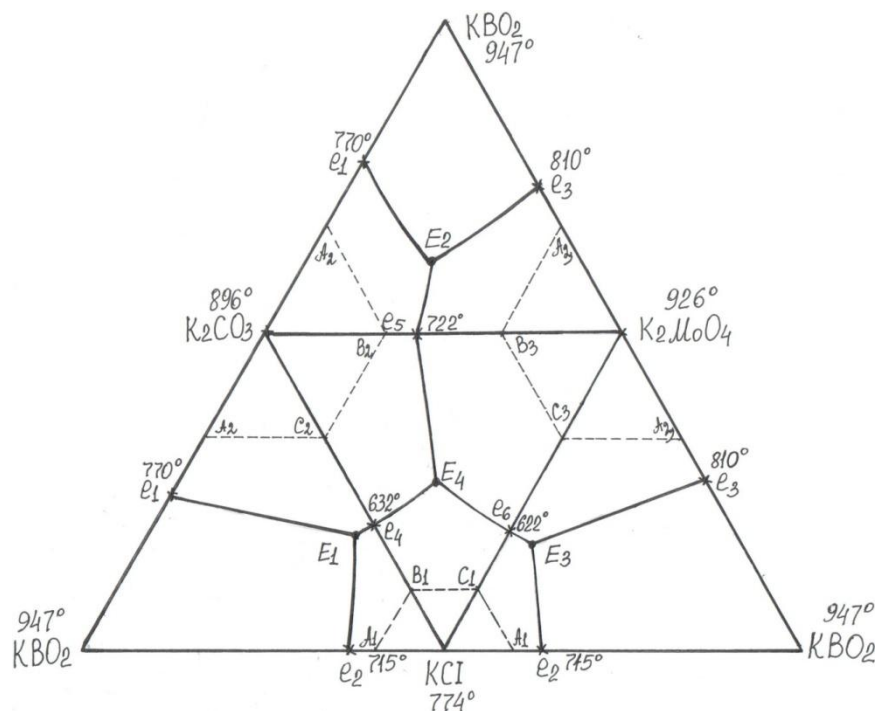


Рис. 24. Развертка элементов ограничения четырехкомпонентной системы  $\text{KCl} - \text{KVO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{MoO}_4$  (штрих-линий-двухмерные сечения)

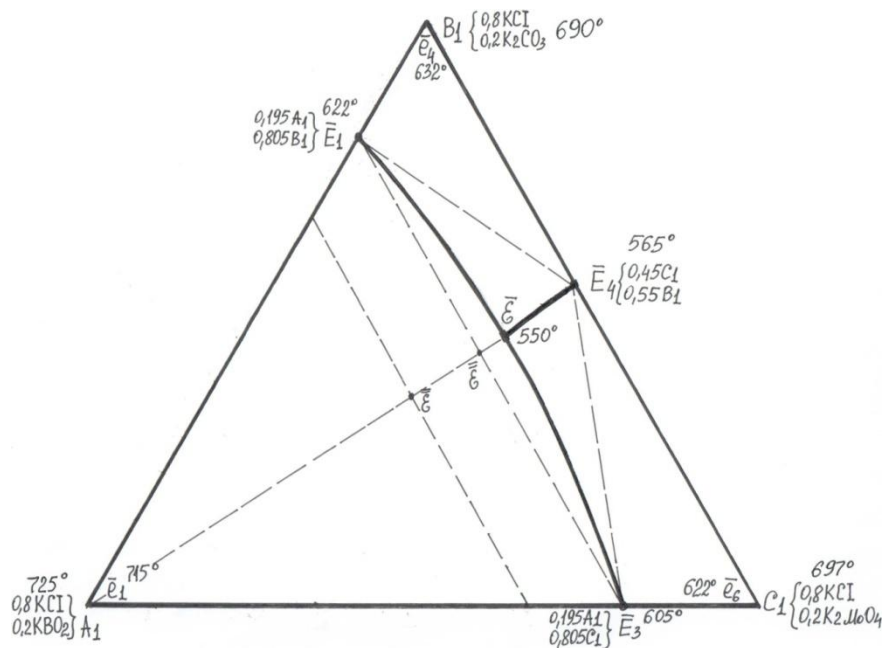


Рис. 25. Двухмерное сечение  $A_1-B_1-C_1$  системы  $\text{KCl} - \text{KVO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{MoO}_4$  (штрих-линий-изученные политермические сечения).

Далее в проекции на двухмерные сечения  $A_2-B_2-C_2$  (рис. 23, 26), выбранное в объеме ликвидуса молибдата калия, рассчитывали ди-, моно- и нонвариантные фазовые равновесия. При этом сечение  $A_2-B_2-C_2$  (рис.26) нами

рассматривалось как гипотетическая тройная система, в которой вершины концентрационного треугольника представляют собой проекцию бинарных эвтектик с вершины  $K_2MoO_4$  исходного тетраэдра на противоположную грань, а функцией отклика является их температура. Такая система будет напоминать тройную систему, в которой аналогами линий ликвидуса двойных систем являются проекции линий двойных эвтектик (совместной кристаллизации двух фаз) тройных систем, и к ней можно применить метод расчета координат тройной НВТ по данным планируемого эксперимента.

Входная информация, необходимая для расчета координат проекции четверной эвтектики  $\bar{\varepsilon}$  представлена в табл.24. Получены следующие уравнения поверхностей совместной кристаллизации двух фаз в проекции на выбранное сечение  $A_2$ - $B_2$ - $C_2$  [ $Y_1(e_3, K_2MoO_4 + KVO_2)$ ,  $Y_2(e_5, K_2MoO_4 + K_2CO_3)$  и  $Y_3(e_6, KCl + K_2MoO_4)$ ]:

$$\begin{aligned} y_{(A_2)} &= 810z_1 + 656z_2 + 5767z_3 + 3z_1z_3 - 312z_2z_3 \\ y_{(B_2)} &= 676z_1 + 728z_2 + 463z_3 + 5z_1z_3 + 5z_2z_3 \\ y_{(C_2)} &= 358z_1 + 463z_2 + 622z_3 + 65z_1z_2 + 139z_1z_3 + 14z_2z_3 \end{aligned} \quad (1)$$

и следующие координаты четверной эвтектики в проекции на сечение  $A_2$ - $B_2$ - $C_2$ :  $\bar{\varepsilon}$ : 550 °С,  $A_2=0.09$ ,  $B_2=0.29$ ,  $C_2=0.62$ .

Таблица 24. Матрица планирования и результаты опытов по двумерному сечению  $A_2$ - $B_2$ - $C_2$

Код смеси	Поверхность вторичной кристаллизации, симплекс	Состав смеси, мол. доли						t, °С
		кодированные обозначения			истинные координаты			
		$x_i$	$x_j$	$x_k$	$A_2$	$B_2$	$C_2$	
$y_1$	$K_2MoO_4 + KVO_2 (Z_1)$ $x_1-x_2-x_3$	1	0	0	1	0	0	810
$y_2$		0	1	0	0,35	0,65	0	710
$y_3$		0	0	1	0,12	0	0,88	605
$y_{1-2}$		0,5	0,5	0	0,675	0,325	0	760
$y_{1-3}$		0,5	0	0,5	0,56	0	0,44	708
$y_{2-3}$		<b>0</b>	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	<b>0,235</b>	<b>0,325</b>	<b>0,44</b>	<b>613</b>
$y_2$		$K_2MoO_4 + K_2CO_3 (Z_2)$ $x_2-x_4-x_5$	1	0	0	0,35	0,65	0
$y_4$	0		1	0	0	1	0	728
$y_5$	0		0	1	0	0,38	0,62	565
$y_{2-4}$	0,5		0,5	0	0,175	0,825	0	719
$y_{2-5}$	<b>0,5</b>		<b>0</b>	<b>0,5</b>	<b>0,175</b>	<b>0,515</b>	<b>0,31</b>	<b>638</b>
$y_{4-5}$	0		0,5	0,5	0	0,69	0,31	647
$y_3$	$KCl + K_2MoO_4$		1	0	0	0,12	0	0,88
$y_5$		0	1	0	0	0,38	0,62	565

$y_6$	$(Z_3)$	0	0	1	0	0	1	622
$y_{3-5}$	$x_3-x_5-x_6$	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	<b>0</b>	<b>0,06</b>	<b>0,19</b>	<b>0,75</b>	<b>585</b>
$y_{3-6}$		0,5	0	0,5	0,06	0	0,94	614
$y_{5-6}$		0	0,5	0,5	0	0,19	0,815	594

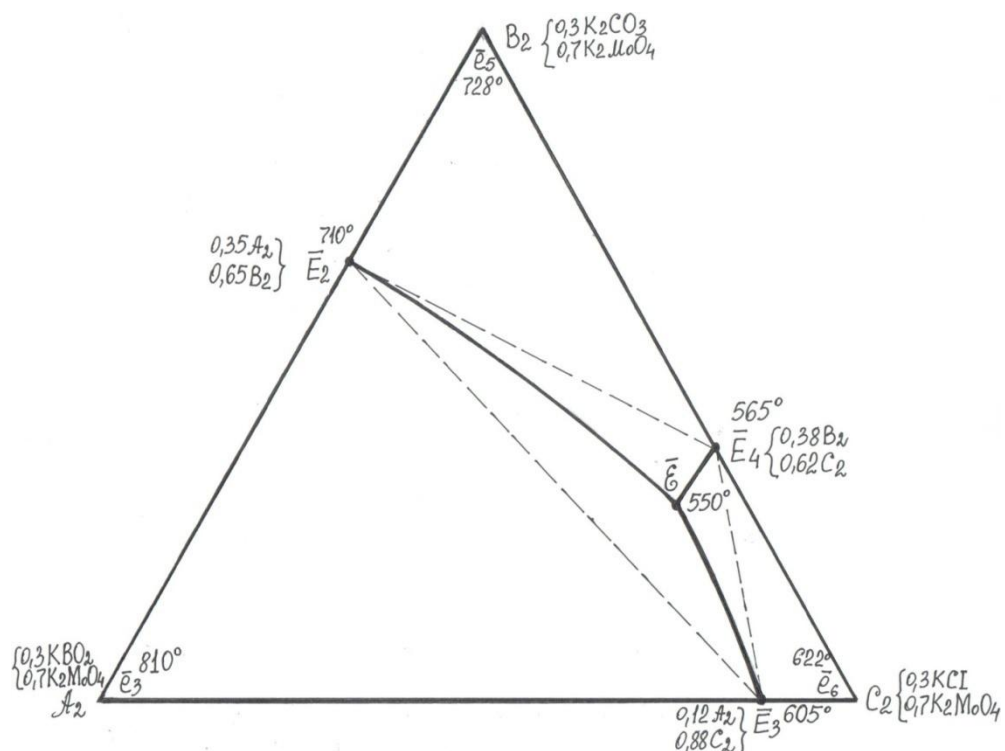


Рис. 26. Двухмерное сечение  $A_2$ - $B_2$ - $C_2$  системы  $KCl$  -  $KVO_2$  -  $K_2CO_3$  -  $K_2MoO_4$  (штрих-линий-изученные политермические сечения).

Далее проводили расчет координат четверной эвтектической точки  $\varepsilon$  как результат пересечения лучей, исходящих с полюсов кристаллизации  $KCl$  и  $K_2MoO_4$  и проходящих через точки  $\bar{\varepsilon}$  и  $\bar{\varepsilon}$  сечений  $A_1$ - $B_1$ - $C_1$  и  $A_2$ - $B_2$ - $C_2$  соответственно.

Аналитически расчет координат точки  $\varepsilon$  пересечения лучей, исходящих из полюсов кристаллизации  $KCl$  и  $K_2MoO_4$  и проходящих через точки  $\bar{\varepsilon}$  сечений  $A_1$ - $B_1$ - $C_1$  и  $A_2$ - $B_2$ - $C_2$ , проводили следующим образом [49].

Записывали расчетные координаты четверной эвтектики  $\varepsilon$  в проекции на двухмерные сечения  $A_1$ - $B_1$ - $C_1$  и  $A_2$ - $B_2$ - $C_2$ :

$$\begin{aligned} \bar{\varepsilon} &: 550^\circ C, & \bar{\varepsilon} &: 550^\circ C, \\ A_1 &= 0,15, & A_2 &= 0,09, \end{aligned}$$

$$\begin{array}{ll} B_1 = 0,455, & B_2 = 0,29, \\ C_1 = 0,395 & C_2 = 0,62 \end{array}$$

Для сечений  $A_1-B_1-C_1$  и  $A_2-B_2-C_2$  составляли матрицы составов

$$\begin{array}{l} \left| \begin{array}{l} z_1 \\ z_2 \\ z_3 \\ z_4 \end{array} \right| = \left| \begin{array}{ccc} x & x & x \\ 1-x & 0 & 0 \\ 0 & 1-x & 0 \\ 0 & 0 & 1-x \end{array} \right| \times \left| \begin{array}{l} A1 \\ B1 \\ C1 \end{array} \right| (1) \end{array} \quad \begin{array}{l} \left| \begin{array}{l} z_1 \\ z_2 \\ z_3 \\ z_4 \end{array} \right| = \left| \begin{array}{ccc} 0 & 0 & 1-y \\ 1-y & 0 & 0 \\ 0 & 1-y & 0 \\ y & y & y \end{array} \right| \times \left| \begin{array}{l} A2 \\ B2 \\ C2 \end{array} \right| (2), \end{array}$$

с помощью которых выражали  $z_i$ :

- $Z_1(KCl) = x$ ,  $Z_2(KVO_2) = (1-x)A_1$ ,  $Z_3(K_2CO_3) = (1-x)B_1$ ,  $Z_4(K_2MoO_4) = (1-x)C_1$ ;
- $KCl = (1-y)C_2$ ,  $KVO_2 = (1-y)A_2$ ,  $K_2CO_3 = (1-y)B_2$ ,  $K_2MoO_4 = y$ .

Здесь  $z_i$  показывает содержание компонентов в вершинах сечений  $A_1-B_1-C_1$  и  $A_2-B_2-C_2$ ,  $z_1 = KCl$ ,  $z_2 = KVO_2$ ,  $z_3 = K_2CO_3$ ,  $z_4 = K_2MoO_4$ .

Затем выражали  $z_2$ :

$$\begin{cases} Z_1 = (A_1+B_1+C_1)x \\ Z_1 = (1-y)C_2 \end{cases}$$

Приравнивали правые части уравнений для  $z_1$ :

$$(A_1+B_1+C_1)x = (1-y)C_2$$

С учетом нормировки  $A_1+B_1+C_1=1$  получали:

$$x = (1-y)C_2$$

Аналогично выражали  $z_3$ :

$$\begin{cases} Z_4 = (1-x)C_1 \\ Z_4 = (A_2+B_2+C_2)y \end{cases}$$

Приравнивали правые части уравнений для  $z_3$ :

$$(A_2+B_2+C_2)y = (1-x)C_1$$

С учетом нормировки  $A_2+B_2+C_2=1$  получали:

$$y = (1-x)C_1$$

Далее, решая систему уравнений

$$\begin{cases} x = (1-y)C_2 \\ y = (1-x)C_1, \end{cases}$$



получали выражения для  $x$  и  $y$ :

$$x = \frac{C_2 - C_1 C_2}{1 - C_1 C_2}, \quad y = \frac{C_1 - C_1 C_2}{1 - C_2 C_1},$$

где  $C_1 = 0,395$  – содержание  $C_1$  в точке  $\bar{\varepsilon}$ ,  $C_2 = 0,62$  – содержание  $C_2$  в точке  $\bar{\varepsilon}$ .  
Отсюда, при известных значениях  $C_1$  и  $C_2$ , получали:  $x = 0,495$ ,  $y = 0,20$ .

Далее выражали истинные значения  $z_i$  из матриц (1) и (2):

$$1. Z_1(KCl) = x, \quad Z_2(KVO_2) = (1-x)A_1, \quad Z_3(K_2CO_3) = (1-x)B_1, \quad Z_4(K_2MoO_4) = (1-x)C_1$$

$$2. KCl = (1-y)C_2, \quad KVO_2 = (1-y)A_2, \quad K_2CO_3 = (1-y)B_2, \quad K_2MoO_4 = y$$

С учетом координат точки  $\bar{\varepsilon}$  [ $A_1 = 0,15$ ,  $B_1 = 0,455$ ,  $C_1 = 0,395$ ] и координат точки  $\bar{\varepsilon}$  [ $A_2 = 0,09$ ,  $B_2 = 0,29$ ,  $C_2 = 0,62$ ] получали координаты четверной эвтектики (табл. 46):

$$Z_1(KCl) = 0,495; \quad Z_2(KVO_2) = 0,075; \quad Z_3(K_2CO_3) = 0,23; \quad Z_4(K_2MoO_4) = 0,20.$$

Вычислениями, аналогичными предыдущим, можно определять состав каждой отдельной точки искомым кривых ди- и моновариантных равновесий решением системы только из двух уравнений.

**3. Система  $KCl - KVO_2 - K_2CO_3 - K_2WO_4$  [75]** изучена нами впервые. Проводили расчет координат четверной эвтектики  $\bar{\varepsilon}$  в проекции на сечение  $A_1 - B_1 - C_1$  системы  $KCl - KVO_2 - K_2CO_3 - K_2WO_4$  (рис.27-29).

В проекции на двухмерное сечения  $A_1 - B_1 - C_1$  (рис. 27-29), выбранное в гиперобъеме ликвидуса хлорида калия, рассчитывали ди-, моно- и невариантные фазовые равновесия. При этом сечение  $A_1 - B_1 - C_1$  (рис. 27-29) нами рассматривалось как гипотетическая тройная система, в которой вершины концентрационного треугольника представляют собой проекцию бинарных эвтектик с вершины  $KCl$  исходного тетраэдра на противоположную грань, а функцией отклика является их температура. Такая система будет напоминать тройную систему, в которой аналогами линий ликвидуса двойных систем являются проекции линий двойных эвтектик (совместной кристаллизации двух фаз) тройных систем, и к ней можно применить метод расчета координат тройной НВТ по данным планируемого эксперимента.

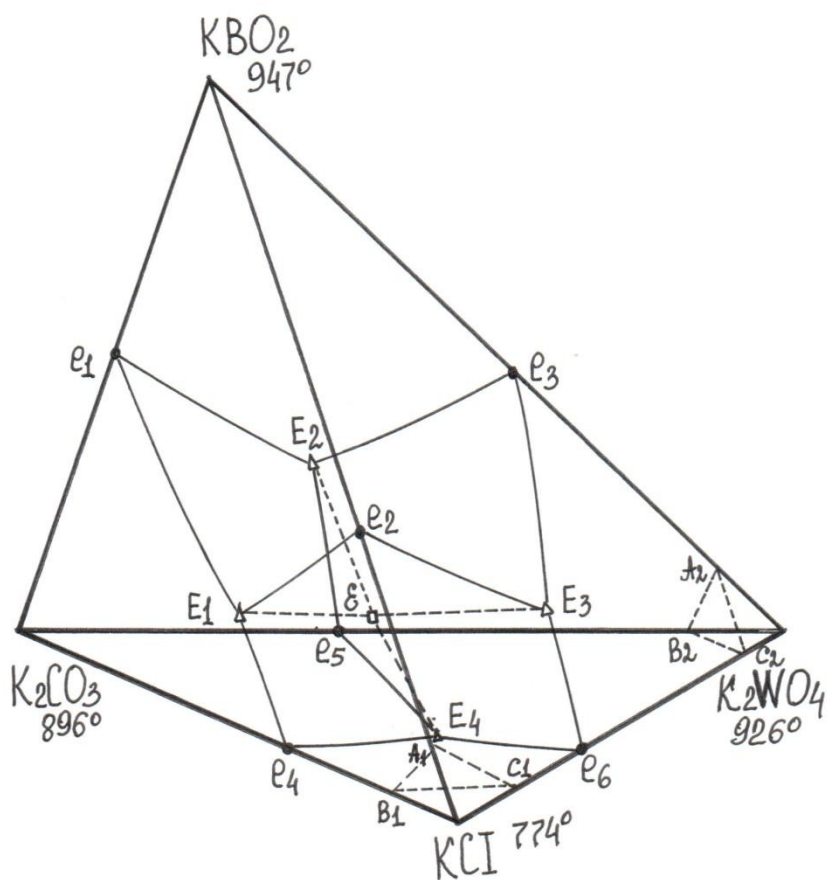


Рис. 27. Пространственная диаграмма состояния четырехкомпонентной системы  $\text{KCl} - \text{KBO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{WO}_4$

По аналогии с тройными системами для сечения  $A_1\text{-}B_1\text{-}C_1$  составляли матрицу планирования и по узлам симплексных решеток (табл. 25) определяли коэффициенты уравнений проекции поверхностей совместной кристаллизации двух фаз (поверхности двойных эвтектик) и координаты НВТ в проекции на данное сечение.

Получены следующие уравнения поверхностей совместной кристаллизации двух фаз в проекции на выбранное сечение  $A_1\text{-}B_1\text{-}C_1$  [ $Y_1(e_1, \text{KCl} + \text{KBO}_2)$ ,  $Y_2(e_2, \text{KCl} + \text{K}_2\text{CO}_3)$  и  $Y_3(e_3, \text{KCl} + \text{K}_2\text{WO}_4)$ ]:

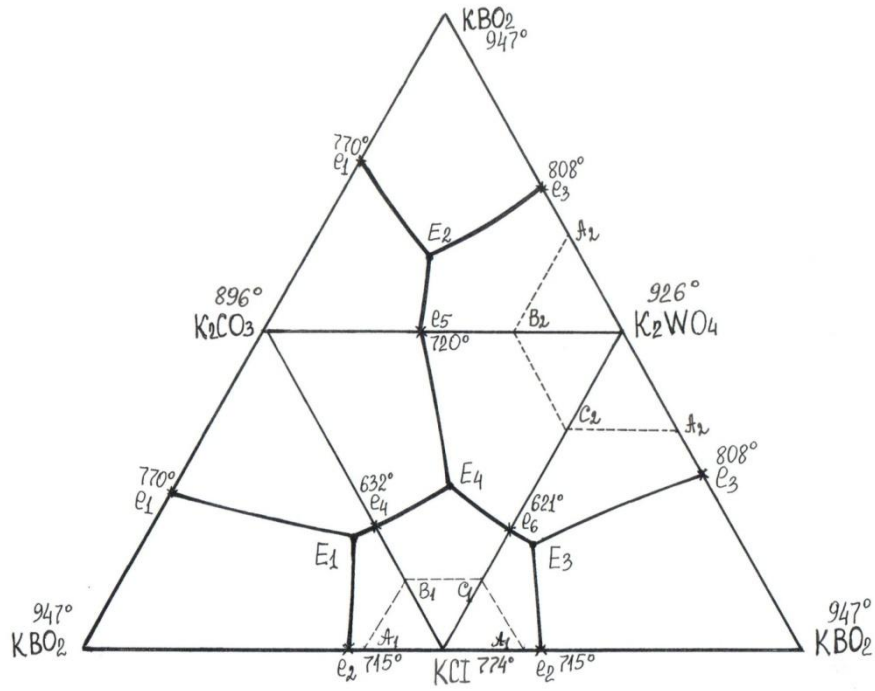


Рис.28. Развертка элементов ограничения четырехкомпонентной системы KCl - KBO<sub>2</sub> - K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (штрих-линий- двумерные сечения).

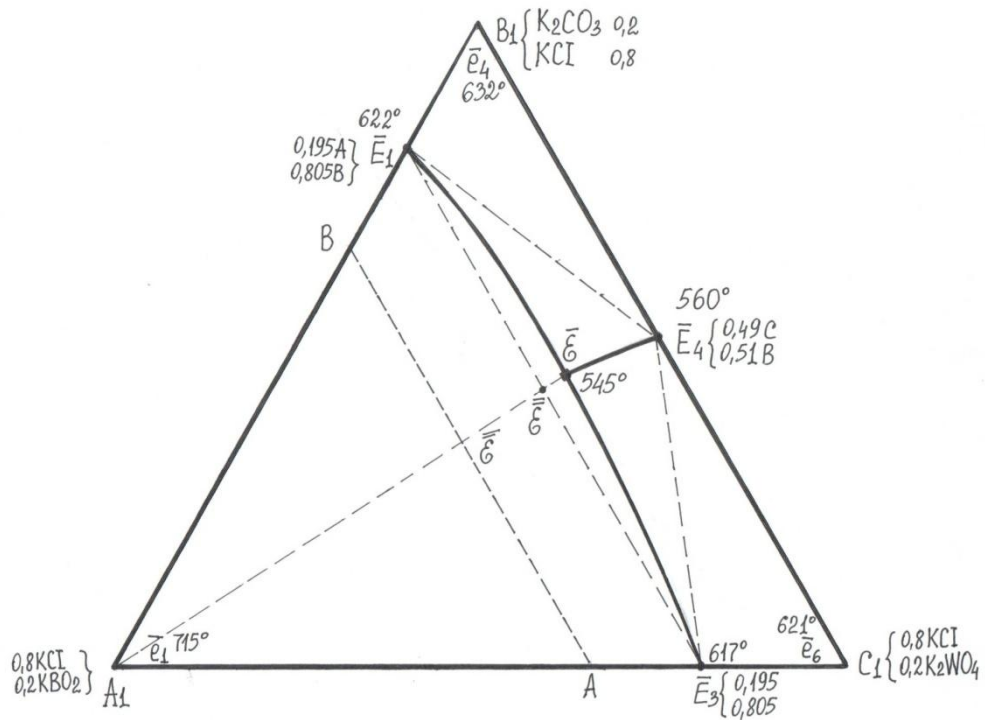


Рис. 29. Двухмерное сечение A<sub>1</sub>-B<sub>1</sub>-C<sub>1</sub> четырехкомпонентной системы KCl - KBO<sub>2</sub> - K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (штрих-линий-изученные политермические сечения).

Таблица 25. Матрица планирования и результаты опытов по двумерному сечению  $A_1-B_1-C_1$

Код смеси	Поверхность вторичной кристаллизации, симплекс	Состав смеси, мол. доли						t, °C
		кодированные обозначения			истинные координаты			
		$x_i$	$x_j$	$x_k$	$A_1$ [KCl + KBO <sub>2</sub> ]	$B_1$ [KCl + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ]	$C_1$ [KCl + K <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ]	
$y_1$	KCl + KBO <sub>2</sub> (Z <sub>1</sub> ) $x_1-x_2-x_3$	1	0	0	1	0	0	715
$y_2$		0	1	0	0,195	0,805	0	622
$y_3$		0	0	1	0,195	0	0,805	617
$y_{1-2}$		0,5	0,5	0	0,6	0,4	0	668
$y_{1-3}$		0,5	0	0,5	0,6	0	0,4	660
$y_{2-3}$		<b>0</b>	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	<b>0,195</b>	<b>0,4025</b>	<b>0,4025</b>	<b>613</b>
$y_2$	KCl + K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (Z <sub>2</sub> ) $x_2-x_4-x_5$	1	0	0	0,195	0,805	0	622
$y_4$		0	1	0	0	1	0	632
$y_5$		0	0	1	0	0,55	0,45	560
$y_{2-4}$		0,5	0,5	0	0,0975	0,9025	0	627
$y_{2-5}$		<b>0,5</b>	<b>0</b>	<b>0,5</b>	<b>0,0975</b>	<b>0,6775</b>	<b>0,225</b>	<b>594</b>
$y_{4-5}$		0	0,5	0,5	0	0,775	0,225	600
$y_3$	KCl + K <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> (Z <sub>3</sub> ) $x_3-x_5-x_6$	1	0	0	0,195	0	0,805	617
$y_5$		0	1	0	0	0,55	0,45	560
$y_6$		0	0	1	0	0	1	621
$y_{3-5}$		<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	<b>0</b>	<b>0,0975</b>	<b>0,275</b>	<b>0,6275</b>	<b>585</b>
$y_{3-6}$		0,5	0	0,5	0,0975	0	0,9025	614
$y_{5-6}$		0	0,5	0,5	0	0,275	0,725	594

$$Y(A_1) = 715z_1 + 600z_2 + 578z_3 - 3z_1z_2 + 40z_2z_3$$

$$y_{(A_2)} = 581z_1 + 632z_2 + 467z_3 + 668z_1z_3 + 30z_2z_3 \quad (1)$$

$$y_{(B)} = 492z_1 + 515z_2 + 622z_3 + 22z_1z_2 + 53z_1z_3 + 7z_2z_3$$

и следующие координаты четверной эвтектики на сечении  $A_1-B_1-C_1$ :

$$\bar{\varepsilon} : 545^\circ\text{C}, \quad A_1 = 0,15, \quad B_1 = 0,455, \quad C_1 = 0,395$$

Далее проводили расчет координат четверной эвтектики  $\bar{\varepsilon}$  в проекции на сечение  $A_2-B_2-C_2$  системы KCl - KBO<sub>2</sub> - K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (рис.30)

В проекции на двумерное сечение  $A_2-B_2-C_2$  (рис. 31), выбранное в объеме ликвидуса вольфрамата калия, рассчитывали ди-, моно- и невариантные фазовые равновесия.

По аналогии с тройными системами для сечения  $A_2-B_2-C_2$  составляли матрицу планирования и по узлам симплексных решеток (табл. 26) определяли коэффициенты уравнений проекции поверхностей совместной кристаллизации двух фаз (поверхности двойных эвтектик) и координаты НВТ в проекции на

данное сечение. Получены следующие уравнения поверхностей совместной кристаллизации двух фаз в проекции на выбранное сечение  $A_2$ - $B_2$ - $C_2$  [ $Y_1(e_3, K_2WO_4 + KBO_2)$ ,  $Y_2(e_5, K_2WO_4 + K_2CO_3)$  и  $Y_3(e_6, KCl + K_2WO_4)$ ]:

$$y(A_2) = 808z_1 + 656z_2 + 5767z_3 + 3z_1z_3 - 312z_2z_3$$

$$y(B_2) = 676z_1 + 723z_2 + 463z_3 + 5z_1z_3 + 5z_2z_3 \quad (1)$$

$$y(C_2) = 358z_1 + 463z_2 + 621z_3 + 65z_1z_2 + 139z_1z_3 + 14z_2z_3$$

Таблица 26. Матрица планирования и результаты опытов по двумерному сечению  $A_2$ - $B_2$ - $C_2$

Код смеси	Поверхность вторичной кристаллизации, симплекс	Состав смеси, мол. доли						t, °C
		кодированные обозначения			истинные координаты			
		$x_i$	$x_j$	$x_k$	$A_2$ [ $K_2WO_4 + KBO_2$ ]	$B_2$ [ $K_2WO_4 + K_2CO_3$ ]	$C_2$ [KCl + $K_2WO_4$ ]	
$y_1$	$K_2WO_4 + KBO_2$ ( $Z_1$ ) $x_1$ - $x_2$ - $x_3$	1	0	0	1	0	0	808
$y_2$		0	1	0	0,35	0,65	0	710
$y_3$		0	0	1	0,12	0	0,88	617
$y_{1-2}$		0,5	0,5	0	0,675	0,325	0	760
$y_{1-3}$		0,5	0	0,5	0,56	0	0,44	708
$y_{2-3}$		<b>0</b>	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	<b>0,235</b>	<b>0,325</b>	<b>0,44</b>	<b>613</b>
$y_2$	$K_2WO_4 + K_2CO_3$ ( $Z_2$ ) $x_2$ - $x_4$ - $x_5$	1	0	0	0,35	0,65	0	710
$y_4$		0	1	0	0	1	0	723
$y_5$		0	0	1	0	0,38	0,62	560
$y_{2-4}$		0,5	0,5	0	0,175	0,825	0	719
$y_{2-5}$		<b>0,5</b>	<b>0</b>	<b>0,5</b>	<b>0,175</b>	<b>0,515</b>	<b>0,31</b>	<b>638</b>
$y_{4-5}$		0	0,5	0,5	0	0,69	0,31	647
$y_3$	KCl + $K_2WO_4$ ( $Z_3$ ) $x_3$ - $x_5$ - $x_6$	1	0	0	0,12	0	0,88	617
$y_5$		0	1	0	0	0,38	0,62	560
$y_6$		0	0	1	0	0	1	621
$y_{3-5}$		<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	<b>0</b>	<b>0,06</b>	<b>0,19</b>	<b>0,75</b>	<b>585</b>
$y_{3-6}$		0,5	0	0,5	0,06	0	0,94	614
$y_{5-6}$		0	0,5	0,5	0	0,19	0,815	594

Получены следующие координаты четверной эвтектики на сечении  $A_2$ - $B_2$ - $C_2$ :  $\bar{\varepsilon}$ : 545 °C,  $A_2 = 0.09$ ,  $B_2 = 0.29$ ,  $C_2 = 0.62$

Далее проводили расчет истинных координат четверной точки  $\varepsilon$  как результат пересечения лучей, исходящих с полюсов кристаллизации KCl и  $K_2WO_4$  и проходящих через точки  $\bar{\varepsilon}$  и  $\bar{\varepsilon}$  сечений  $A_1$ - $B_1$ - $C_1$  и  $A_2$ - $B_2$ - $C_2$ :

1. Расчетные координаты четверной эвтектики  $\varepsilon$  в проекции на двумерные сечения  $A_1$ - $B_1$ - $C_1$  и  $A_2$ - $B_2$ - $C_2$ :

$$\bar{\varepsilon} : 545 \text{ } ^\circ\text{C},$$

$$A_1 = 0,15,$$

$$\bar{\varepsilon} : 545 \text{ } ^\circ\text{C},$$

$$A_2 = 0.09,$$

$$\begin{aligned} B_1 &= 0,455, \\ C_1 &= 0,395 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} B_2 &= 0,29, \\ C_2 &= 0,62 \end{aligned}$$

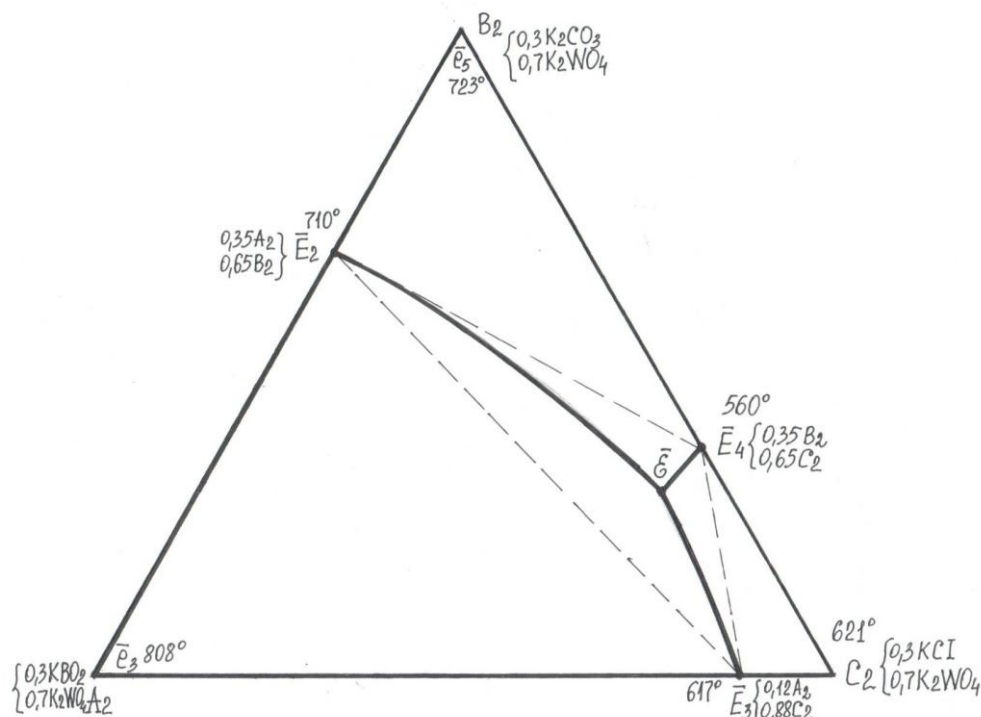


Рис.30. Двухмерное сечение  $A_2$ - $B_2$ - $C_2$  четырехкомпонентной системы  $KCl$  -  $KBO_2$  -  $K_2CO_3$  -  $K_2WO_4$

## 2. Матрицы составов сечений $A_1$ - $B_1$ - $C_1$ и $A_2$ - $B_2$ - $C_2$ :

$$\begin{aligned} \begin{vmatrix} z_1 \\ z_2 \\ z_3 \\ z_4 \end{vmatrix} &= \begin{vmatrix} x & x & x \\ 1-x & 0 & 0 \\ 0 & 1-x & 0 \\ 0 & 0 & 1-x \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} A1 \\ B1 \\ C1 \end{vmatrix} (1) & \quad \begin{vmatrix} z_1 \\ z_2 \\ z_3 \\ z_4 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 0 & 0 & 1-y \\ 1-y & 0 & 0 \\ 0 & 1-y & 0 \\ y & y & y \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} A2 \\ B2 \\ C2 \end{vmatrix} (2) \end{aligned}$$

## 3. Значения $z_i$ из матриц составов (1) и (2):

1)  $Z_1(KCl) = x$ ,  $Z_2(KBO_2) = (1-x) A_1$ ,  $Z_3(K_2CO_3) = (1-x) B_1$ ,  $Z_4(K_2WO_4) = (1-x) C_1$

2)  $KCl = (1-y) C_2$ ,  $KBO_2 = (1-y) A_2$ ,  $K_2CO_3 = (1-y) B_2$ ,  $K_2WO_4 = y$

Далее все расчеты проводили по аналогии с молибдатной системой. Получены координаты четверной эвтектики (табл.48):

$$Z_1(KCl) = 0,495; Z_2(KBO_2) = 0,075; Z_3(K_2CO_3) = 0,23; Z_4(K_2WO_4) = 0,20.$$

4. Система  $\text{NaCl} - \text{NaBO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{KCl}$  (рис. 31, [ 67]). В проекции на двухмерное сечение  $A_2\text{-}B_2\text{-}C_2$  (рис. 31-33, табл.27 ), выбранное в объеме ликвидуса карбоната натрия, рассчитывали ди-, моно- и нонвариантные фазовые равновесия.

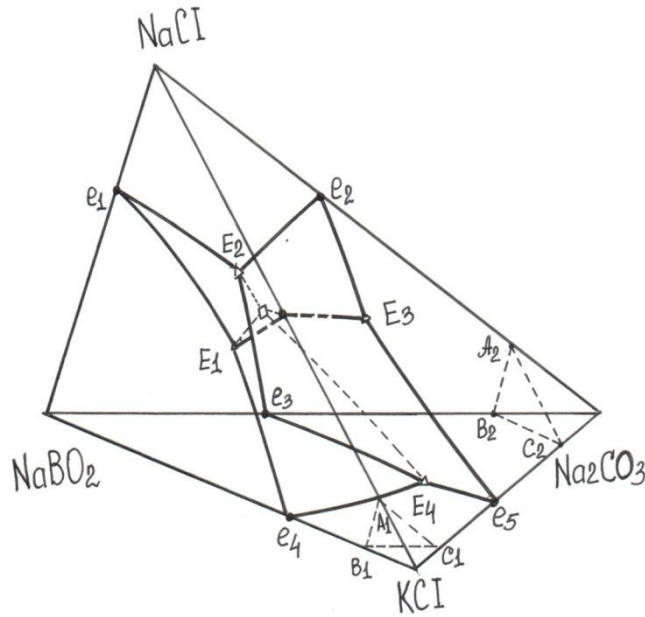


Рис. 31. Пространственная фазовая диаграмма четырехкомпонентной системы  $\text{NaCl} - \text{NaBO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{KCl}$ .

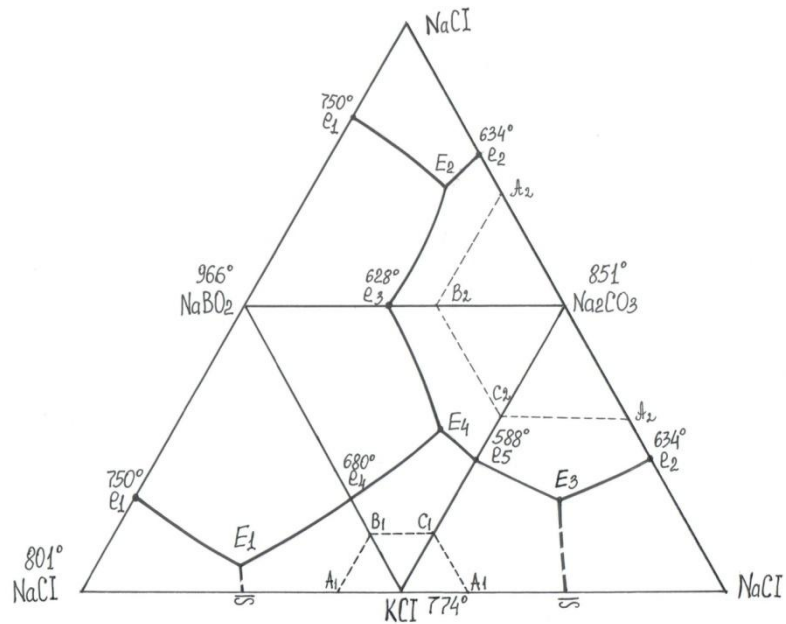


Рис. 32. Развертка элементов ограничения четырехкомпонентной системы  $\text{NaCl} - \text{NaBO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{KCl}$  (штрих-линий-двухмерные сечения).

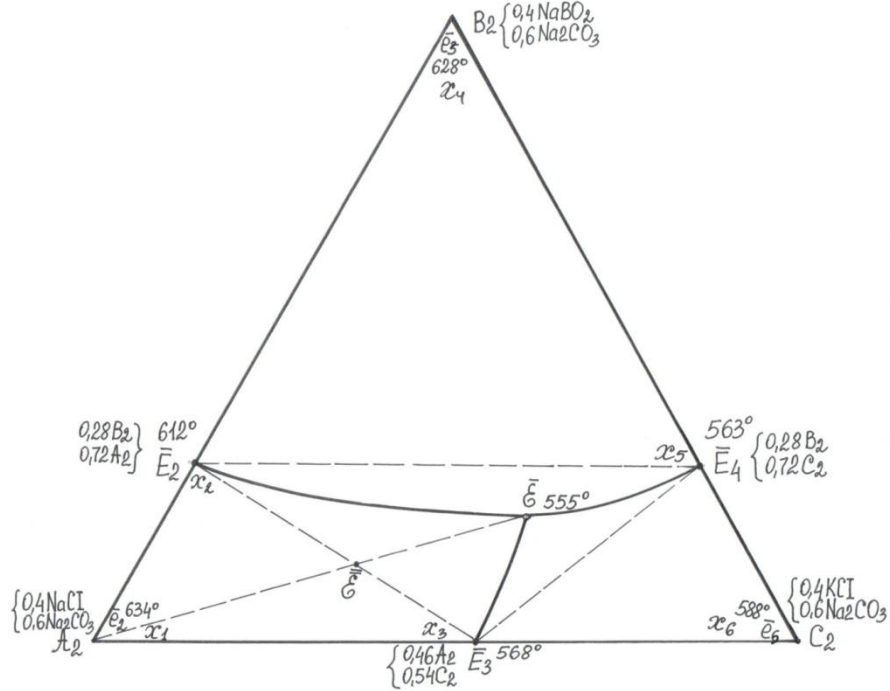


Рис.33. Двухмерное сечение  $A_2$ - $B_2$ - $C_2$  четырехкомпонентной системы  $\text{NaCl}$  -  $\text{NaBO}_2$  -  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  -  $\text{KCl}$  (штрих-линий- изученные политермические сечения).

Уравнения поверхностей совместной кристаллизации двух фаз в проекции на выбранное сечение  $A_2$ - $B_2$ - $C_2$  [ $Y_1(e_2, \text{NaCl} - \text{Na}_2\text{CO}_3)$ ,  $Y_2(e_3, \text{NaBO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3)$  и  $Y_3(e_5, \text{KCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3)$ ]:

$$y(A_2) = 634z_1 + 445z_2 + 486.5z_3 + 1533z_1z_2 + 55z_1z_3 + 155z_2z_3$$

$$y(B_2) = 601z_1 + 628z_2 + 528z_3 + 15z_1z_2 + 19z_1z_3 + 35z_2z_3$$

$$y(C_2) = 524z_1 + 333z_2 + 588z_3 + 205z_1z_2 + 38z_1z_3 + 230z_2z_3$$

Уравнения моновариантных линий совместной кристаллизации трех фаз:

$$y(A_2/B_2) = 32.5z_1 - 183z_2 - 41z_3 + 138z_1z_2 + 35.5z_1z_3 + 120z_2z_3$$

$$y(A_2/C_2) = 110z_1 + 112z_2 - 101z_3 - 5215z_1z_2 + 17z_1z_3 - 74.6z_2z_3$$

$$y(B_2/C_2) = 77z_1 + 294.6z_2 - 60z_3 - 190z_1z_2 - 18.5z_1z_3 - 199z_2z_3$$

Далее проводили расчет координат четверной эвтектики  $\epsilon$  в проекции на сечение  $A_1$ - $B_1$ - $C_1$  системы  $\text{NaCl}$  -  $\text{NaBO}_2$  -  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  -  $\text{KCl}$ , выбранное в объеме ликвидуса хлорида калия (рис. 34, табл. 28).



Таблица 27. Матрица планирования и результаты опытов по двухмерному сечению  $A_2$ - $B_2$ - $C_2$

Код смеси	Поверхность вторичной кристаллизации, симплекс	Состав смеси, мол. доли						t, °C
		кодированные обозначения			истинные координаты			
		$x_i$	$x_j$	$x_k$	$A_2$	$B_2$	$C_2$	
$y_1$		1	0	0	1	0	0	634
$y_2$	NaCl +	0	1	0	0,72	0,28	0	612
$y_3$	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0	0	1	0,46	0	0,54	568
$y_{1-2}$	(Z <sub>1</sub> )	0,5	0,5	0	0,86	0,14	0	626
$y_{1-3}$	$x_1$ - $x_2$ - $x_3$	0,5	0	0,5	0,73	0	0,27	605
$y_{2-3}$		0	0,5	0,5	0,59	0,14	0,27	595
$y_2$		1	0	0	0,72	0,28	0	612
$y_4$	NaBO <sub>2</sub> +	0	1	0	0	1	0	628
$y_5$	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0	0	1	0	0,28	0,72	563
$y_{2-4}$	(Z <sub>2</sub> ) $x_2$ - $x_4$ - $x_5$	0,5	0,5	0	0,36	0,64	0	622
$y_{2-5}$		0,5	0	0,5	0,36	0,28	0,36	590
$y_{4-5}$		0	0,5	0,5	0	0,64	0,36	600
$y_3$		1	0	0	0,46	0	0,54	568
$y_5$	KCl +	0	1	0	0	0,28	0,72	563
$y_6$	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0	0	1	0	0	1	588
$y_{3-5}$	(Z <sub>3</sub> )	0,5	0,5	0	0,23	0,14	0,63	570
$y_{3-6}$	$x_3$ - $x_5$ - $x_6$	0,5	0	0,5	0,23	0	0,77	580
$y_{5-6}$		0	0,5	0,5	0	0,14	0,86	580

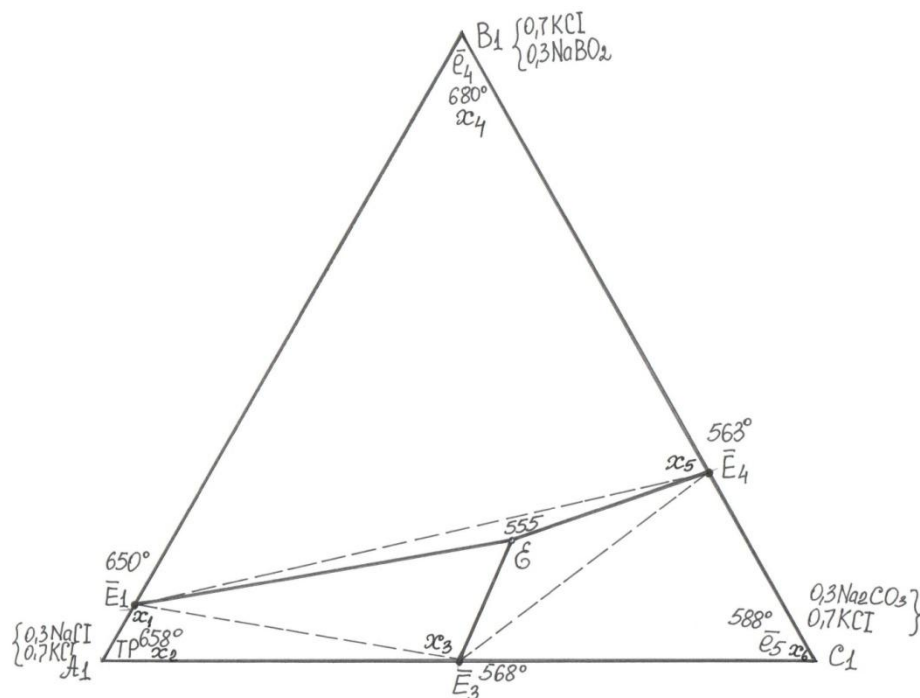


Рис.34. Двухмерное сечение  $A_1$ - $B_1$ - $C_1$  четырехкомпонентной системы NaCl - NaBO<sub>2</sub> - Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - KCl.

Таблица 28. Матрица планирования и результаты опытов  
по двухмерному сечению  $A_1-B_1-C_1$

Код смеси	Поверхность вторичной кристаллизации, симплекс	Состав смеси, мол. доли						t, °C
		кодированные обозначения			истинные координаты			
		$x_i$	$x_j$	$x_k$	$A_1$	$B_1$	$C_1$	
$y_1$	NaCl + KCl ( $Z_1$ ) $x_1-x_2-x_3$	1	0	0	1	0	0	658
$y_2$		0	1	0	0,92	0,08	0	650
$y_3$		0	0	1	0,50	0	0,50	568
$y_{1-2}$		0,5	0,5	0	0,96	0,04	0	654
$y_{1-3}$		0,5	0	0,5	0,75	0	0,25	613
$y_{2-3}$		<b>0</b>	<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	<b>0,71</b>	<b>0,04</b>	<b>0,25</b>	<b>615</b>
$y_2$		KCl + NaBO <sub>2</sub> ( $Z_2$ ) $x_2-x_4-x_5$	1	0	0	0,92	0,08	0
$y_4$	0		1	0	0	1	0	680
$y_5$	0		0	1	0	0,30	0,70	563
$y_{2-4}$	0,5		0,5	0	0,46	0,54	0	670
$y_{2-5}$	<b>0,5</b>		<b>0</b>	<b>0,5</b>	<b>0,46</b>	<b>0,19</b>	<b>0,35</b>	<b>608</b>
$y_{4-5}$	0		0,5	0,5	0	0,65	0,35	625
$y_3$	KCl + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ( $Z_3$ ) $x_3-x_5-x_6$		1	0	0	0,50	0	0,50
$y_5$		0	1	0	0	0,30	0,70	563
$y_6$		0	0	1	0	0	1	588
$y_{3-5}$		<b>0,5</b>	<b>0,5</b>	<b>0</b>	<b>0,25</b>	<b>0,60</b>	<b>0,15</b>	<b>580</b>
$y_{3-6}$		0,5	0	0,5	0,25	0	0,75	614
$y_{5-6}$		0	0,5	0,5	0	0,15	0,85	578

Уравнения поверхностей совместной кристаллизации двух фаз в проекции на выбранное сечение  $A_1-B_1-C_1$  [ $Y_1$ (NaCl + KCl),  $Y_2$ (e<sub>4</sub>, KCl + NaBO<sub>2</sub>) и  $Y_3$ (e<sub>5</sub>, KCl + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)]:

$$y(A_1) = 658z_1 + 558z_2 + 478z_3 + 600z_2z_3$$

$$y(B_1) = 645,5z_1 + 680z_2 + 504z_3 + 24z_1z_2 + 9z_1z_3 + 28,6z_2z_3$$

$$y(C_1) = 260z_1 + 427z_2 + 588z_3 + 47z_1z_2 + 576z_1z_3 + 111z_2z_3$$

Уравнения моновариантных линий совместной кристаллизации трех фаз:

$$y(A_1/B_1) = 12,5z_1 - 122z_2 - 26z_3 - 23,6z_1z_2 - 9z_1z_3 + 571z_2z_3$$

$$y(A_1/C_1) = 398z_1 + 131z_2 - 110z_3 - 47z_1z_2 - 576z_1z_3 + 489z_2z_3$$

$$y(B_1/C_1) = 385,5z_1 + 253z_2 - 84z_3 - 23z_1z_2 - 567z_1z_3 - 82,5z_2z_3$$

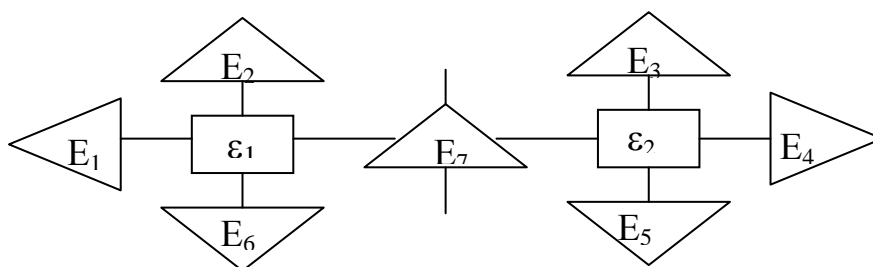
Далее проводили расчет координат четверной точки  $\varepsilon$  как результат пересечения лучей, исходящих из полюсов кристаллизации KCl и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> и проходящих через точки  $\bar{\varepsilon}$  и  $\bar{\varepsilon}$  сечений  $A_1-B_1-C_1$  и  $A_2-B_2-C_2$

Аналитически расчет координат четверной эвтектики проводили по аналогии с ранее изученными четырехкомпонентными системами (табл. 57).

### 5. Система $\text{NaCl} - \text{NaBO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{MoO}_4$ (рис. 35, [ 54,56,60,68])

Двухмерным стабильным триангулирующим сечением  $\text{NaBO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{D}$  четырехкомпонентная система  $\text{NaCl} - \text{NaBO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{MoO}_4$  дифференцируется на две четырехкомпонентные подсистемы  $\text{NaCl} - \text{NaBO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{D}$  и  $\text{NaBO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{D}$ , в каждой из которых реализуется четверная эвтектика.

Методом априорного прогноза фазового комплекса МКС [ 80 ] выявлено древо кристаллизации четырехкомпонентной системы  $\text{NaCl} - \text{NaBO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{MoO}_4$ :



в соответствии с которым в четверных эвтектиках кристаллизуются фазы:

$$\varepsilon_1 = \text{NaCl} + \text{NaBO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{D}, \quad \varepsilon_2 = \text{NaBO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{D}.$$

**Стабильное внутреннее сечение  $\text{NaBO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{D}$**  системы  $\text{NaCl} - \text{NaBO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{MoO}_4$  (рис. 36, табл.29) аппроксимировали аналогичным образом уравнениями ликвидуса компонентов:

$$y_{2(\text{NaBO}_2)} = 966z_1 - 467z_2 + 583,7z_3 + 1242z_1z_2 + 74z_1z_3 + 547,3z_2z_3$$

$$y_{3(\text{Na}_2\text{CO}_3)} = 352,5z_1 + 851z_2 + 361z_3 + 205,5z_1z_2 - 26z_1z_3 + 284z_2z_3$$

$$y_{1(\text{D})} = 475z_1 + 463z_2 + 645z_3$$

Поверхности первичной кристаллизации компонентов  $z_1(\text{NaBO}_2)$ ,  $z_2(\text{Na}_2\text{CO}_3)$  и  $z_3(\text{D})$  сходятся в точке тройной эвтектики  $E_7$ : в таблице 3 координаты точки  $E_7$  выражены через истинные компоненты системы  $z_1 = \text{NaCl}$ ,  $z_2 = \text{NaBO}_2$ ,  $z_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $z_4 = \text{Na}_2\text{MoO}_4$ .

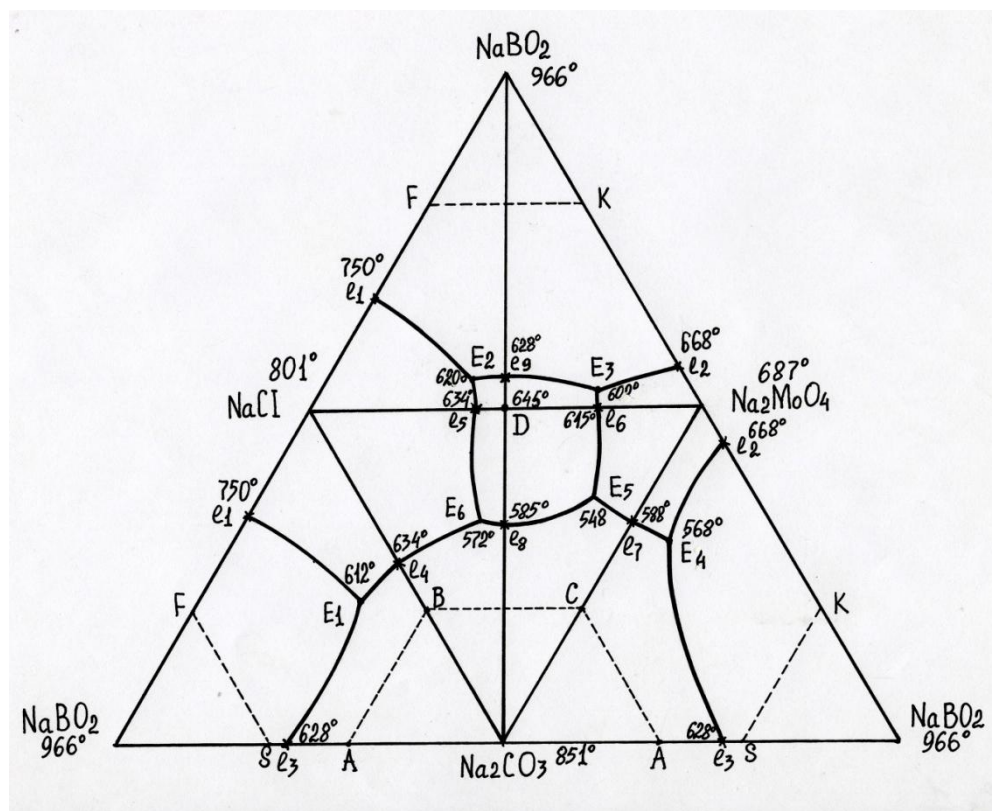


Рис.35. Развертка четырехкомпонентной системы  $\text{NaCl} - \text{NaBO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{MoO}_4$  (штрих-линей- двухмерные сечения).

В проекции на двухмерные сечения  $ABC$  и  $DFK$  (рис. 35, 37), выбранные в гиперобъемах ликвидуса  $\text{NaBO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  соответственно, рассчитывали ди-, моно- и нонвариантные фазовые равновесия четверных эвтектик  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$ , затем и истинные координаты четверных эвтектик  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$ .

При этом сечения  $ABC$  и  $DFK$  нами рассматривались как гипотетические тройные системы, в которых координаты проекции искомым четверных эвтектик  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  ( $\bar{\varepsilon}_1$  и  $\bar{\varepsilon}_2$ ) рассчитывали по аналогии с трехкомпонентными системами.

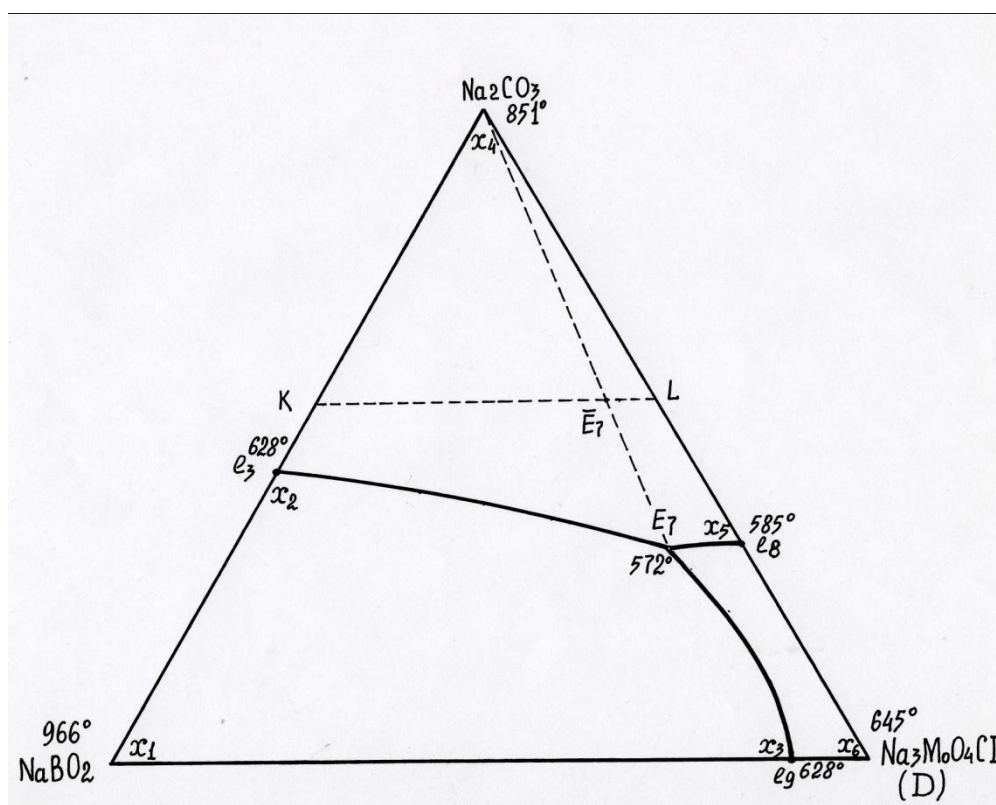


Рис. 36. Внутреннее стабильное сечение  $\text{NaBO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{D}$  системы  $\text{NaCl} - \text{NaBO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{MoO}_4$

Таблица 29. Матрица планирования и результаты опытов по системе  $\text{NaBO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{D}$  ( $\text{D} = \text{Na}_3\text{MoO}_4\text{Cl}$ )

Код смеси	Симплекс, ликвидус	Состав смеси, мол. доли						t, °C
		кодированные обозначения			истинные координаты			
		$x_1$	$x_2$	$x_3$	$\text{NaBO}_2$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{Na}_3\text{MoO}_4\text{Cl}$	
$y_1$	$\text{NaBO}_2$	1	0	0	1	0	0	966
$y_2$		0	1	0	0,55	0,45	0	628
$y_3$	$Z_1$	0	0	1	0,10	0	0,90	628
$y_{1-2}$	$x_1-x_2-x_3$	0,5	0,5	0	0,775	0,225	0	860
$y_{1-3}$		0,5	0	0,5	0,55	0	0,45	812
$y_{2-3}$		0	0,5	0,5	0,325	0,225	0,45	695
$y_2$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	1	0	0	0,55	0,45	0	628
$y_4$		0	1	0	0	1	0	851
$y_5$	$Z_2$	0	0	1	0	0,33	0,67	585
$y_{2-4}$	$x_2-x_4-x_5$	0,5	0,5	0	0,275	0,725	0	755
$y_{2-5}$		0,5	0	0,5	0,275	0,39	0,335	580
$y_{4-5}$		0	0,5	0,5	0	0,665	0,335	750
$y_3$	$\text{Na}_3\text{MoO}_4\text{Cl}$	1	0	0	0,10	0	0,90	628
$y_5$		0	1	0	0	0,33	0,67	585
$y_6$	$Z_3$	0	0	1	0	0	1	645
$y_{3-5}$	$x_3-x_5-x_6$	0,5	0,5	0	0,05	0,165	0,785	603
$y_{3-6}$		0,5	0	0,5	0,05	0	0,95	636,5
$y_{5-6}$		0	0,5	0,5	0	0,165	0,835	615

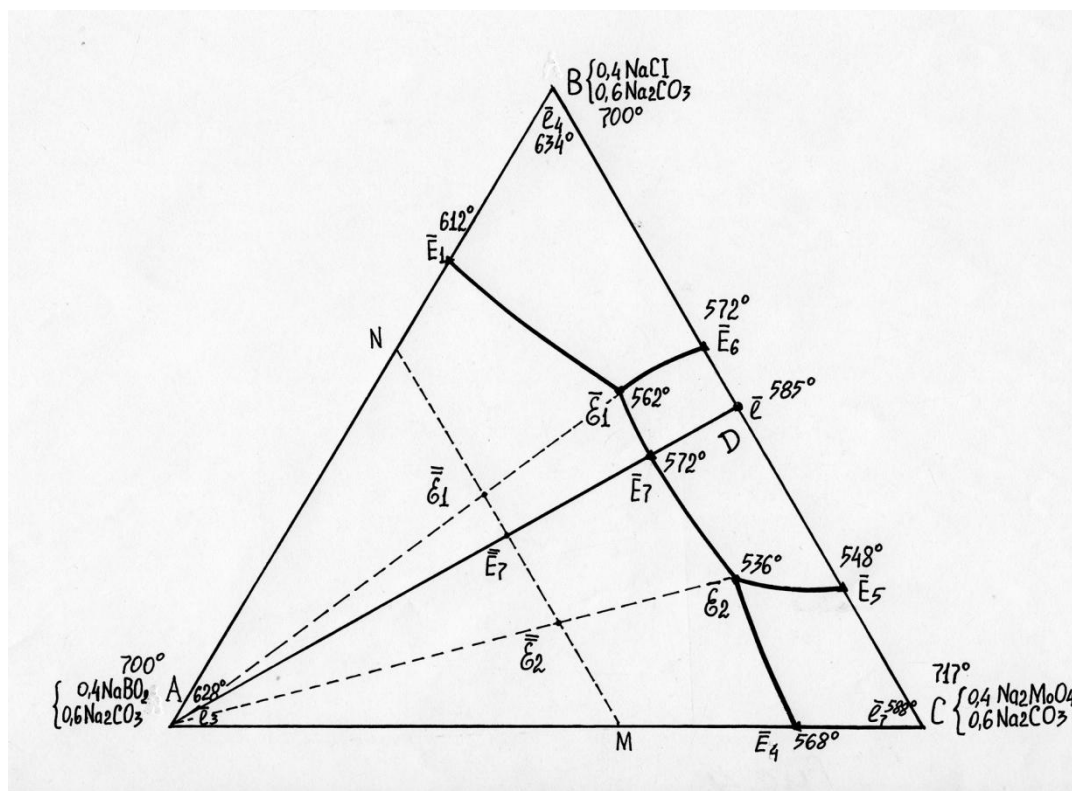


Рис.37. Двухмерное сечение ABC системы  $\text{NaCl} - \text{NaBO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{MoO}_4$

Аналитически расчет координат четверных эвтектик  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  проводили по тому же способу, что и остальные системы. Расчетные данные по координатам  $\bar{\varepsilon}_1$  и  $\bar{\varepsilon}_2$  четверных эвтектик  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  представлены в табл. 30.

Табл.30. Расчетные координаты четверных эвтектик системы  $\text{NaCl} - \text{NaBO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{MoO}_4$

Двухмерные сечения	$\bar{\varepsilon}_1$	$\bar{\varepsilon}_2$
t	540	534
A	0,405	0,090
B	0,255	0,615
C	0,340	0,295
t	540	531
D	0,32	0,18
F	0,375	0,13
K	0,305	0,69
Система $\text{NaCl} - \text{NaBO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{MoO}_4$	$\varepsilon_1$ пересечение лучей	$\varepsilon_2$ пересечение лучей

t	540	532
NaCl ( $z_1$ )	0,30	0,09
NaBO <sub>2</sub> ( $z_2$ )	0,23	0,134
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ( $z_3$ )	0,26	0,255
Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ( $z_4$ )	0,21	0,521

Расчетные и экспериментальные данные удовлетворительно согласуются (табл. 50, 51).

**6. Система NaCl - NaBO<sub>2</sub> -Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> -Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>** (рис.38, [ 58,63]). Внутренним сечением NaBO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-D с тройной эвтектикой ( $E_7$ ) четырехкомпонентная система NaCl -NaBO<sub>2</sub> -Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> -Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> триангулируется на две подсистемы NaCl-NaBO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-D и NaBO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-D ( $D = Na_3WO_4Cl$ , рис.38).

Методом априорного прогноза древа кристаллизации МКС [80] выявлено, что в системе NaCl -NaBO<sub>2</sub> -Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> -Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> реализуются две четверные эвтектики  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$ , в которых кристаллизуются следующие фазы:

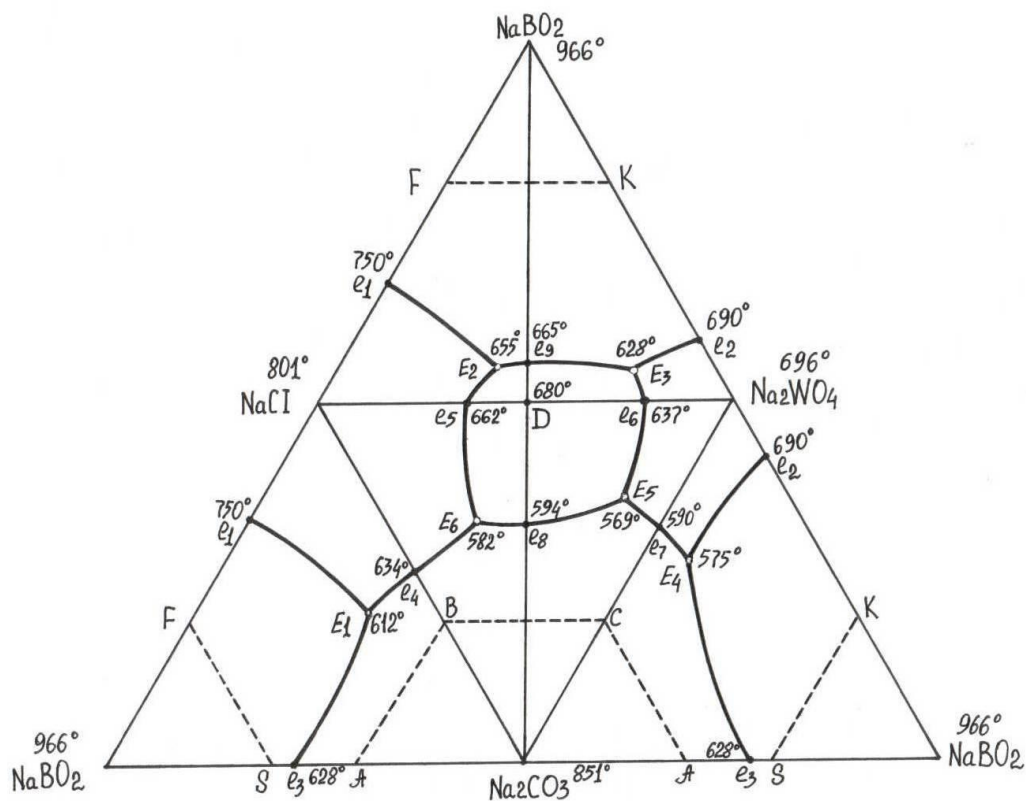
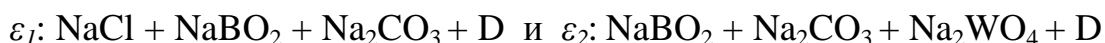


Рис.38. Развертка четырехкомпонентной системы  $\text{NaCl-NaBO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{WO}_4$  и схема расположения двумерных сечений  $ABC$  и  $SFK$ .

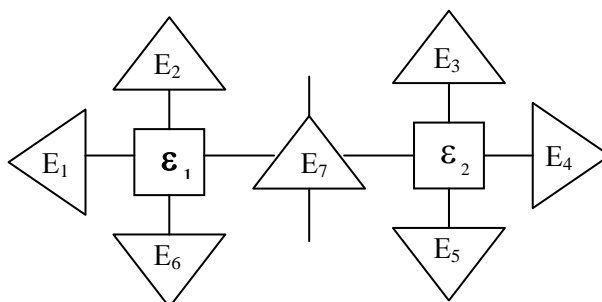


Рис.39. Схема древа кристаллизации четырехкомпонентной системы  $\text{NaCl-NaBO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{WO}_4$ .

Экспериментальные данные, необходимые для расчета координат тройной эвтектики  $E_7$  внутреннего сечения  $\text{NaBO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-D}$  (рис. 40), представлены в табл. 31.

Таблица 31. Матрица планирования и результаты опытов по системе  $\text{NaBO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{D}$  ( $\text{D} = \text{Na}_3\text{WO}_4\text{Cl}$ )

Код смеси	Симплекс, ликвидус	Состав смеси, мол. доли						$t, ^\circ\text{C}$
		кодированные обозначения			истинные координаты			
		$x_i$	$x_j$	$x_k$	$\text{NaBO}_2$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{Na}_3\text{WO}_4\text{Cl}$	
$y_1$	$\text{NaBO}_2$ ( $Z_1$ ) $x_1-x_2-x_3$	1	0	0	1	0	0	966
$y_2$		0	1	0	0,55	0,45	0	628
$y_3$		0	0	1	0,10	0	0,90	665
$y_{1-2}$		0,5	0,5	0	0,775	0,225	0	860
$y_{1-3}$		0,5	0	0,5	0,55	0	0,45	830
$y_{2-3}$		0	0,5	0,5	0,325	0,225	0,45	710
$y_2$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ ( $Z_2$ ) $x_2-x_4-x_5$	1	0	0	0,55	0,45	0	628
$y_4$		0	1	0	0	1	0	851
$y_5$		0	0	1	0	0,33	0,67	594
$y_{2-4}$		0,5	0,5	0	0,275	0,725	0	755
$y_{2-5}$		0,5	0	0,5	0,275	0,39	0,335	600
$y_{4-5}$		0	0,5	0,5	0	0,665	0,335	726
$y_3$	$\text{Na}_3\text{WO}_4\text{Cl}$ ( $Z_3$ ) $x_3-x_5-x_6$	1	0	0	0,10	0	0,90	665
$y_5$		0	1	0	0	0,33	0,67	594
$y_6$		0	0	1	0	0	1	680
$y_{3-5}$		0,5	0,5	0	0,05	0,165	0,785	635
$y_{3-6}$		0,5	0	0,5	0,05	0	0,95	677
$y_{5-6}$		0	0,5	0,5	0	0,165	0,835	640

Получены полиномиальные уравнения ликвидуса исходных компонентов в истинных координатах  $z_i$  ( $\Delta_{ij} \neq 0$ ):

$$y_2(\text{NaBO}_2) = 966z_1 - 470z_2 + 634z_3 + 1244z_1z_2 + 54z_1z_3 + 1160z_2z_3$$

$$y_3(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 353z_1 + 851z_2 + 457z_3 + 205z_1z_2 - 89z_1z_3 + 31z_2z_3$$

$$y_1(\text{Na}_3\text{WO}_4\text{Cl}) = 240z_1 + 345z_2 + 680z_3 + 268z_1z_2 + 400z_1z_3 + 110z_2z_3$$



Поверхности первичной кристаллизации компонентов  $\text{NaBO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{Na}_3\text{WO}_4\text{Cl}$  сходятся в точке тройной эвтектики  $E_7$  (рис. 40). При  $\Delta_{ij} \neq 0$  (табл. 31) результаты удовлетворительно согласуются с экспериментом (табл.53,54).

Полученные уравнения поверхностей кристаллизации исходных компонентов позволяют для любого заданного состава рассчитывать температуру плавления (кристаллизации).

Далее производили расчет координат четверных эвтектик  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  в проекции на двухмерные сечения  $ABC$  и  $SFK$  (рис.38,41).

Лучи, проходящие через соответствующие полюса кристаллизации  $\text{NaBO}_2$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и точки  $\bar{\varepsilon}_1$  и  $\bar{\varepsilon}_2$ , пересекутся в искомым четверных эвтектических точках  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$ , координаты которых рассчитывали аналитически (табл. 32).

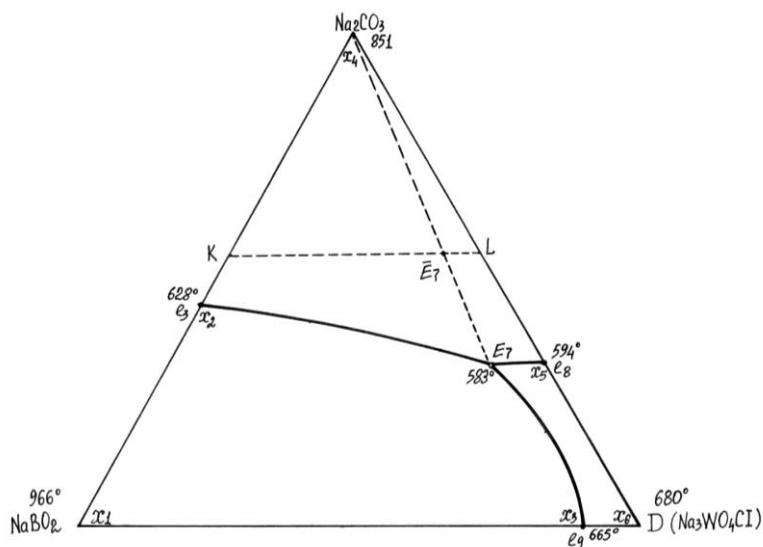


Рис.40. Внутреннее сечение  $\text{NaBO}_2$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -D системы  $\text{NaCl}$  - $\text{NaBO}_2$  - $\text{Na}_2\text{CO}_3$  - $\text{Na}_2\text{WO}_4$  и схема расположения изученных политермических разрезов  $KL$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  - $\bar{E}_7$  - $E_7$ .

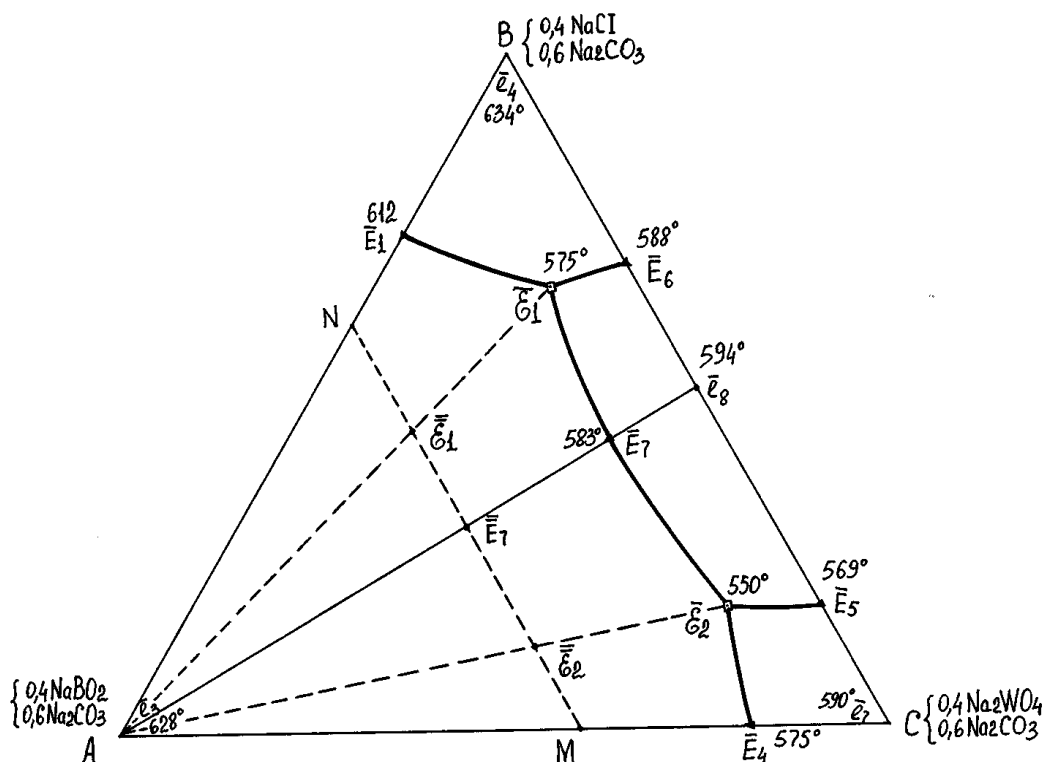


Рис.41. Двухмерное сечение  $ABC$  и схема расположения изученных политермических разрезов  $MN$ ,  $A-\bar{E}_1$  и  $A-\bar{E}_2$ .

Табл.32. Расчетные координаты четверных эвтектик системы  $NaCl - NaBO_2 - Na_2CO_3 - Na_2WO_4$

Компоненты системы	Состав, мол. доли, $t$ , °C	
	расчеты по уравнениям второго порядка	
	$\bar{E}_1$	$\bar{E}_2$
	в координатах $A, B, C$ , в проекции на сечение $ABC$	
$t$	540	565
A	0,126	0,147
B	0,203	0,647
C	0,671	0,206
	в истинных координатах $z_1, z_2, z_3, z_4$	
	$\varepsilon_1$	$\varepsilon_2$

t	540	565
NaCl ( $z_1$ )	0,16	0,44
NaBO <sub>2</sub> ( $z_2$ )	0,10	0,10
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ( $z_3$ )	0,21	0,32
Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ( $z_4$ )	0,53	0,14

Расчетные и экспериментальные данные удовлетворительно согласуются (табл. 53, 54).

## ГЛАВА III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### III.1. Инструментальное обеспечение

Для экспериментального изучения выбранных систем использовали дифференциальный термический анализ (ДТА). Применяли быстродействующую установку (рис.42), собранную на базе электронного автоматического потенциометра ЭПР-09МЗ и нановольтамперметра Р341 с усилителем 6ПВ.367.436. Использовали Pt-Pt/Rh термопары и платиновые микротигли емкостью 0,5 г. Скорость нагревания образца составляла 10 град/мин.

Чувствительность записи варьировалась нановольтамперметром. Смещение нулевой линии дифференциальной записи производили нановольтамперметром Р341. В качестве эталона использовали прокаленный оксид алюминия. Квалификация исходных солей не ниже "х. ч.". Все составы выражены в молекулярных долях или процентах (%), а температура - в градусах Цельсия.

Температуру кристаллизации (плавления) каждого образца измеряли по два раза, разница между температурами кристаллизации и плавления была не более 3-4 °С, погрешность измерения температуры кристаллизации (плавления) составляла  $\pm 2$  °С, составы эвтектик определяли с абсолютной точностью  $\pm 0,5\%$  для каждого компонента.

Удельную энтальпию плавления образца эвтектического состава определяли методом количественного ДТА [51]:

$$\Delta_m H_E = \Delta_I H_{эт} (S_E t_E / S_{эт} t_{эт}), \text{ Дж/г,}$$

где  $\Delta_I H_{эт}$  удельная энтальпия фазового перехода эталонного вещества, близкого по температуре фазового перехода к образцу исследуемого состава, Дж/г;  $S_E$ ,  $S_{эт}$  – площади пиков дифференциальных кривых эвтектического состава и эталонного вещества соответственно;  $t_E$ ,  $t_{эт}$  – температуры кристаллизации (плавления) эвтектики и эталонного вещества соответственно.

Измерение площадей пиков осуществляли методом взвешивания вырезанных участков термограмм на аналитических весах при условии использования одного и того же вида бумаги и одинаковых значениях скоростей нагрева и охлаждения образца и эталона, теплота нагрева которого заранее известна. Точность определения теплот фазовых переходов при этом составляла 85 – 90%.

Для приготовления солевых составов гигроскопичные компоненты предварительно расплавляли и быстро охлаждали, закристаллизовавшиеся кристаллы использовали. Рассчитанные количества солей сплавляли, после чего записывали термографические кривые охлаждения и нагрева.

### **Ш.2. Теоретическое обеспечение.**

Для изучения выбранных трех- и четырехкомпонентных систем ДТА в работе использовали проекционно-термографический метод (ПТГМ) [14,17,19]. Суть метода заключается в изучении ДТА совокупности одномерных политермических сечений, выбранных в результате последовательного проецирования  $(n-1)$ -мерного политопа составов  $n$ -компонентной системы на сечения мерностью  $(n-2)$ ,  $(n-3)$ , ..., до  $n=1$  в направлении кристаллизации  $1,2,\dots,(n-2)$  фаз соответственно. При этом каждое сечение рассматривается как индивидуальная система аналогичной мерности

Применение ПТГМ позволяет сократить число изучаемых вертикальных политермических сечений в десятки раз. Например, для изучения простой эвтектической трехкомпонентной системы ВПМ необходимо исследовать не менее 15 политермических сечений, а ПТГМ - всего 3 разреза для определения всего фазового комплекса, и всего 2 разреза для выявления координат искомой НВТ.

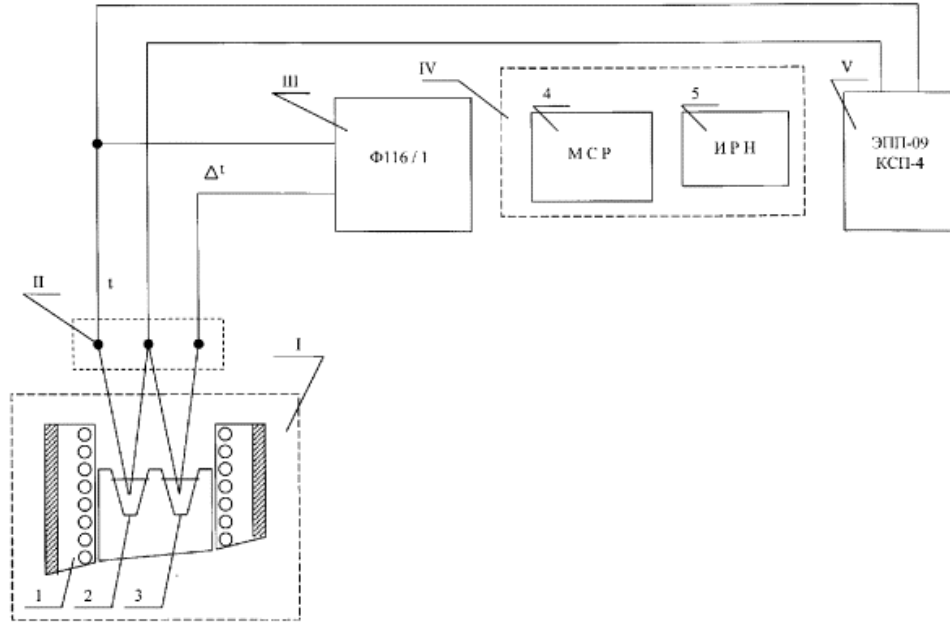


Рис. 42. Функциональная схема установки ДТА с потенциметрической регистрацией:

I – термоблок: 1) шахтная печь; 2) тигель с образцом; 3) тигель с эталоном;

II – холодные спаи термопар;

III – блок усиления (нанольтамперметр с усилителем дифференциальной термопары);

IV – блок управления: 4) магазин сопротивлений; 5) источник регулируемого напряжения;

V – Блок регистрации (потенциометр – ЭПП-09МЗ)

### Ш.3. Фазовые диаграммы трехкомпонентных натриевых систем

1. Система  $\text{NaBO}_2$  -  $\text{NaCl}$  -  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (рис. 1). Фазовая диаграмма состояния построена изучением политермических вертикальных разрезов М-Н и  $\text{NaCl} - \bar{E}_1 - E_1$ . На фазовой диаграмме состояния М-Н (°, рис.1, 43) отражаются первичная кристаллизация  $\text{NaCl}$ , моновариантные линии  $e_2 - E_1$  ( $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ ) и  $e_1 - E_1$  ( $\text{NaCl} + \text{NaBO}_2$ ), а также третичная кристаллизация  $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaBO}_2$ . Состав тройной эвтектики  $E_1$  определяли изучением вертикального политермического разреза  $\text{NaCl} - \bar{E}_1 - E_1$  (•, рис. 1, 43), на фазовой диаграмме состояния которого кривая первичной кристаллизации  $\text{NaCl}$  пересекается с плоскостью третичной кристаллизации  $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaBO}_2$  в искомой тройной эвтектической точке  $E_1$  (табл. 33).

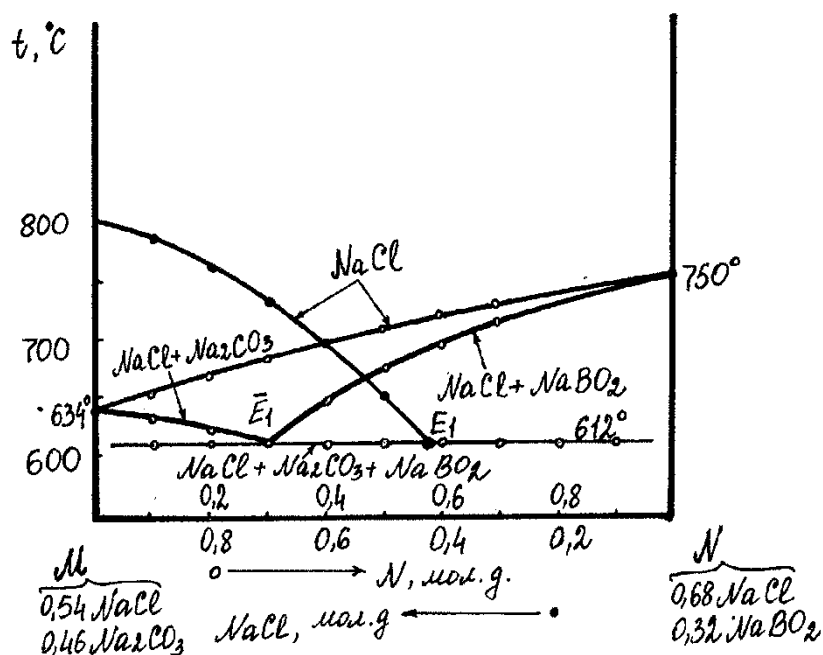


Рис.43. Фазовые диаграммы состояния политермических разрезов М-Н (°) и  $\text{NaCl} - \bar{E}_1 - E_1$  (•)

2. Система  $\text{NaBO}_2$  -  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  -  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  (рис. 2). Фазовая диаграмма системы построена изучением политермических вертикальных разрезов О-Р (х) и  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \bar{E}_2 - E_2$  (о, рис. 2, 44). На фазовой диаграмме состояния разреза О-Р (х) отражаются первичная кристаллизация  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , моновариантные линии  $e_3 - E_2$  и  $e_2 - E_2$  совместной кристаллизации  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{NaBO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$

соответственно, а также третичная кристаллизация  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaBO}_2$ . Состав тройной эвтектики  $E_2$  определяли изучением фазовой диаграммы состояния вертикального политермического разреза  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \bar{E}_2 - E_2$  (о, рис. 44), на которой кривая первичной кристаллизации  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  пересекается с плоскостью третичной кристаллизации  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaBO}_2$  в искомой тройной эвтектической точке  $E_2$  (табл. 33).

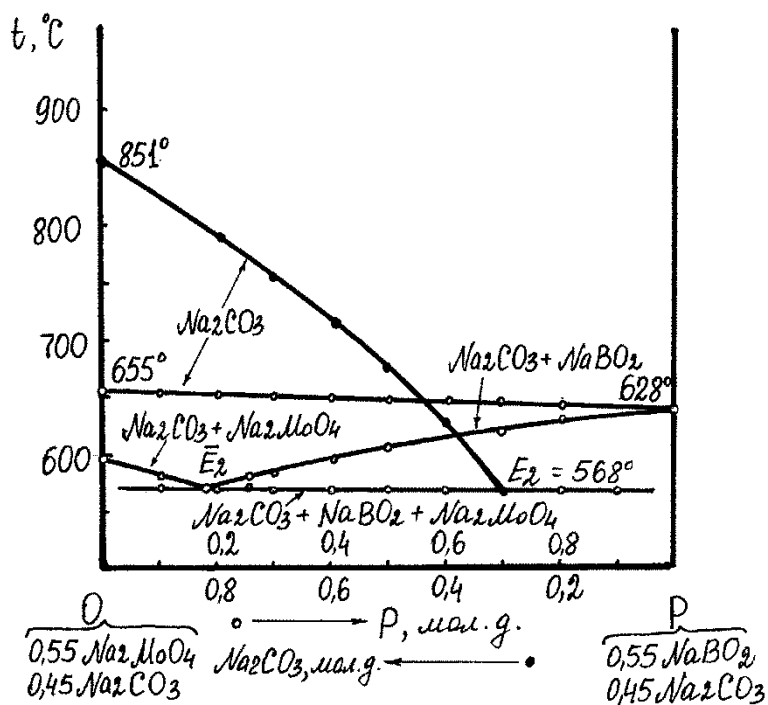


Рис.44. Фазовые диаграммы состояния политермических разрезов О-Р (о) и  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \bar{E}_2 - E_2$  (•)

**3. Система  $\text{NaBO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{WO}_4$**  (рис. 3). Координаты тройной эвтектики  $E_3$  системы найдены изучением политермических вертикальных разрезов R-S (x) и  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \bar{E}_3 - E_3$  (о, рис. 3, 45). На диаграмме состояния разреза R-S (x) отражаются первичная кристаллизация  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , моновариантные линии  $e_3 - E_3$  и  $e_2 - E_3$  совместной кристаллизации  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{WO}_4$  и  $\text{NaBO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$  соответственно, а также третичная кристаллизация  $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaBO}_2$ . На диаграмме состояния вертикального политермического разреза  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \bar{E}_3 - E_3$  (о, рис. 3, 45) кривая первичной кристаллизации  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  пересекается с плоскостью третичной кристаллизации  $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaBO}_2$  в искомой тройной эвтектической точке  $E_3$  (табл. 33).



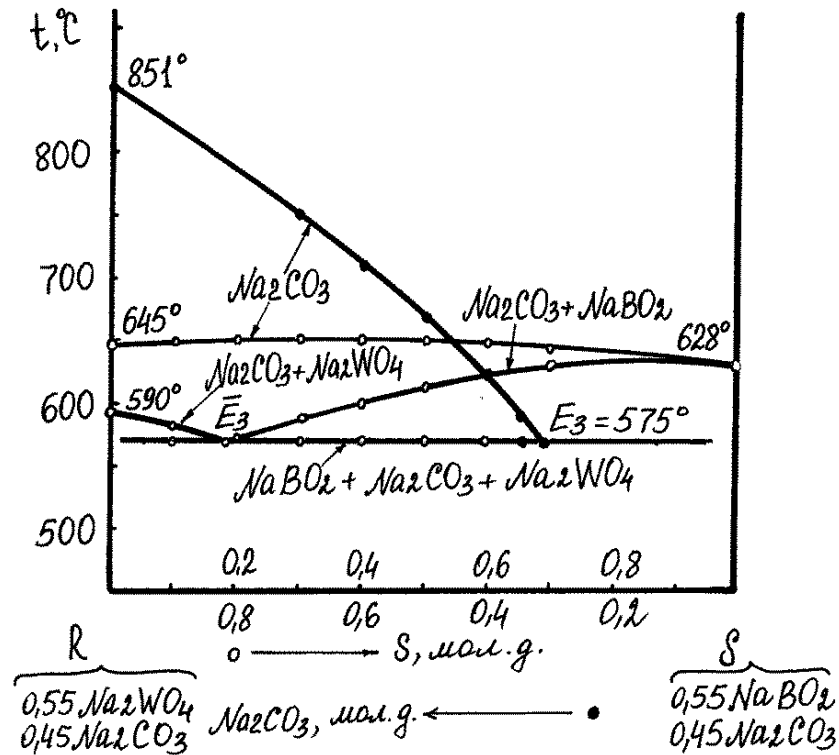


Рис. 45. Фазовые диаграммы состояния политермических разрезов R-S (o) и  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \bar{E}_3 - E_3$  (•)

**4. Система  $\text{NaBO}_2\text{-NaCl- Na}_2\text{WO}_4$**  (рис. 4). Фазовая диаграмма построена изучением политермических вертикальных разрезов A-B (x),  $\text{NaBO}_2 - \bar{E}_4 - E_4$  (o) и  $\text{NaBO}_2 - \bar{E}_5 - E_5$  (•, рис.4, 46).

На диаграмме состояния разреза A-B (x) отражаются первичная кристаллизация  $\text{NaBO}_2$ , моновариантные линии  $e_1 - E_4$  ( $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{NaBO}_2$ ),  $e_2 - E_5$  ( $\text{NaCl} + \text{NaBO}_2$ ) и  $E_4 - e_5 - E_5$  ( $\text{D} + \text{NaBO}_2$ ), а также третичные кристаллизации  $E_4$  ( $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{NaBO}_2 + \text{D}$ ) и  $E_5$  ( $\text{NaCl} + \text{NaBO}_2 + \text{D}$ ). Составы тройных эвтектик  $E_4$  и  $E_5$  определяли изучением вертикальных политермических разрезов  $\text{NaBO}_2 - \bar{E}_4 - E_4$  (o) и  $\text{NaBO}_2 - \bar{E}_5 - E_5$  (•, рис.46), на диаграммах состояния которых кривые первичной кристаллизации  $\text{NaBO}_2$  пересекаются с плоскостями третичных кристаллизаций  $E_4$  ( $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{NaBO}_2 + \text{D}$ ) и  $E_5$  ( $\text{NaCl} + \text{NaBO}_2 + \text{D}$ ) соответственно (табл. 33). Расчетные и экспериментальные данные по координатам тройных эвтектик удовлетворительно согласуются (табл. 33).

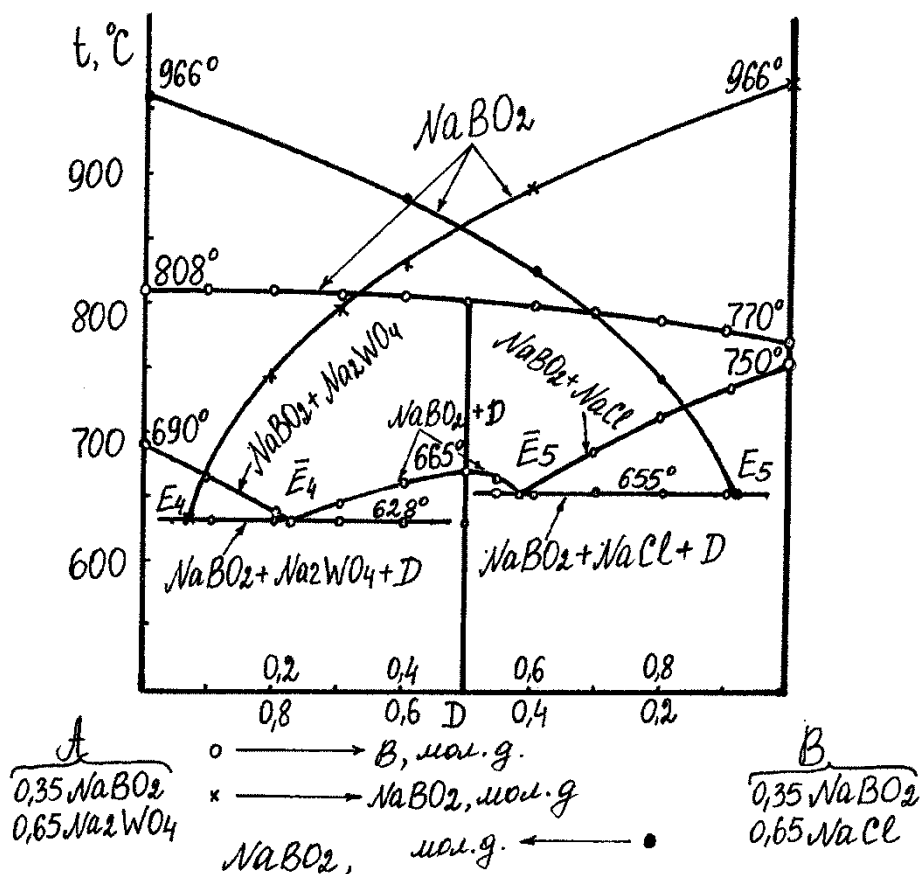


Рис. 46. Фазовые диаграммы состояния политермических разрезов А-В ( $\circ$ ), NaBO<sub>2</sub>- $\bar{E}_4$ -E<sub>4</sub> ( $\times$ ) и NaBO<sub>2</sub>- $\bar{E}_5$ -E<sub>5</sub> ( $\bullet$ )

Таблица 33. Координаты тройных эвтектик трехкомпонентных натриевых систем

Компоненты системы	Температура, °С, состав, мольные доли		
	расчеты по уравнениям второго порядка		эксперимент, ДТА
	$\Delta^* = 0$	$\Delta^* \neq 0$	
t (E <sub>1</sub> ):	575	609	612
NaBO <sub>2</sub>	0,29	0,175	0,16
NaCl	0,36	0,425	0,42
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,35	0,40	0,42
t (E <sub>2</sub> ):	538	565	568
NaBO <sub>2</sub>	0,14	0,13	0,12
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,25	0,28	0,28
Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	0,61	0,59	0,60

$t(E_3):$	530	560	575
NaBO <sub>2</sub>	0,16	0,12	0,12
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,245	0,30	0,32
Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	0,595	0,58	0,56
$t(E_4):$	630		628
NaCl	0.215	-	0,20
NaBO <sub>2</sub>	0.075		0,08
Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	0.71		0.72
$t(E_5):$	637		655
NaCl	0.56	-	0,53
NaBO <sub>2</sub>	0.11		0,09
Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	0.33		0.38

$\Delta^*$  - отклонение поверхности ликвидуса от плоскости по линии, соединяющей двойные эвтектики.

Как видно, расчетные данные по координатам тройных эвтектик  $E_1$ -  $E_5$  удовлетворительно согласуются с экспериментальными. При  $\Delta^* \neq 0$  уравнения поверхностей не дают положительных результатов в системе NaCl-NaBO<sub>2</sub> - Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>.

Удельные энтальпии и температуры плавления эвтектических составов трехкомпонентных систем, выявленные нами методом количественного ДТА [51]  $\Delta_m H_E = \Delta_I H_{эт} (S_E t_E / S_{эт} t_{эт})$ , Дж/г, где  $\Delta_I H_{эт}$  удельная энтальпия фазового перехода эталонного вещества, близкого по температуре фазового перехода к образцу исследуемого состава, Дж/г;  $S_E$ ,  $S_{эт}$  – площади пиков дифференциальных кривых эвтектического состава и эталонного вещества соответственно;  $t_E$ ,  $t_{эт}$  – температуры кристаллизации (плавления) эвтектики и эталонного вещества соответственно, представлены в таблице 34.

**Таблица 34.** Удельные энтальпии и температуры плавления эвтектических составов трехкомпонентных систем

Эвтектика	Состав, мол. %					$\Delta H_{пл}$ , Дж/г	$t_{пл}$ , °C
	NaCl	NaBO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>		
$E_1$	42	16	42	-	-	250	612
$E_2$	-	12	28	60	-	290	568
$E_3$	-	12	32	-	56	280	575

$E_4$	20	8	-	-	72	310	628
$E_5$	53	9	-	-	38	375	655

## ВЫВОДЫ

Методом ДТА изучены фазовые диаграммы трехкомпонентных систем  $\text{NaBO}_2$  -  $\text{NaCl}$  -  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и  $\text{NaBO}_2$  -  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  -  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{NaBO}_2$  -  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  -  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{NaBO}_2$  -  $\text{NaCl}$  -  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ . Определены составы, температуры и энтальпии плавления сплавов, отвечающих эвтектикам. Все изученные системы относятся к эвтектическим, в которых отсутствует химическое взаимодействие компонентов.

Как видно, (табл.33) расчетные данные по координатам тройных эвтектик, полученные по аналитическим уравнениям поверхностей ликвидуса компонентов и соединений, удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными, полученными ДТА.

Расплавы эвтектических составов обладают значительными теплотами плавления (кристаллизации, табл. 34) и могут быть использованы в качестве рабочих тел тепловых аккумуляторов и расплавленных электролитов химических источников тока.

### Ш.4. Фазовые диаграммы трехкомпонентных калиевых систем

**1. Система  $\text{KCl}$  –  $\text{KVO}_2$  –  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (рис. 5).** С целью экспериментального определения координат тройной эвтектики  $E_1$  в системе  $\text{KCl}$  –  $\text{KVO}_2$  –  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (рис. 5) изучен политермический вертикальный разрез М – N, на фазовой диаграмме состояния которого (рис. 47) отражаются первичная кристаллизация  $\text{KVO}_2$ , моновариантные линии  $e_1 - E_1$  ( $\text{KCl} + \text{KVO}_2$ ) и  $e_2 - E_1$  ( $\text{KVO}_2 + \text{K}_2\text{CO}_3$ ), а также третичная кристаллизация  $\text{KCl} + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{KVO}_2$ . Определив координаты тройной эвтектики  $\bar{E}_1$  в проекции на сечение М – N, выявляли ее истинный состав на вертикальном политермическом разрезе  $\text{KVO}_2 - \bar{E}_1 - E_1$  (рис. 5), на фазовой диаграмме состояния которого (рис. 47) кривая первичной кристаллизации  $\text{KVO}_2$  пересекается с плоскостью третичной кристаллизации

$\text{KCl} + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{KBO}_2$  в искомой тройной эвтектической точке  $E_1$  (табл. 35). Как видно, расчетные данные по координатам тройной эвтектики (при  $\Delta x_2 x_3 \neq 0$ ,  $\Delta x_2 x_5 \neq 0$  и  $\Delta x_3 x_5 \neq 0$ ) удовлетворительно согласуются с экспериментальными. При  $\Delta x_i x_j = 0$  уравнения плоскостей также дают результаты, удовлетворительно согласующиеся с экспериментом. Аппроксимационные уравнения, полученные при  $\Delta x_2 x_3 = 0$ ,  $\Delta x_2 x_5 = 0$  и  $\Delta x_3 x_5 = 0$ , не дают положительных результатов.

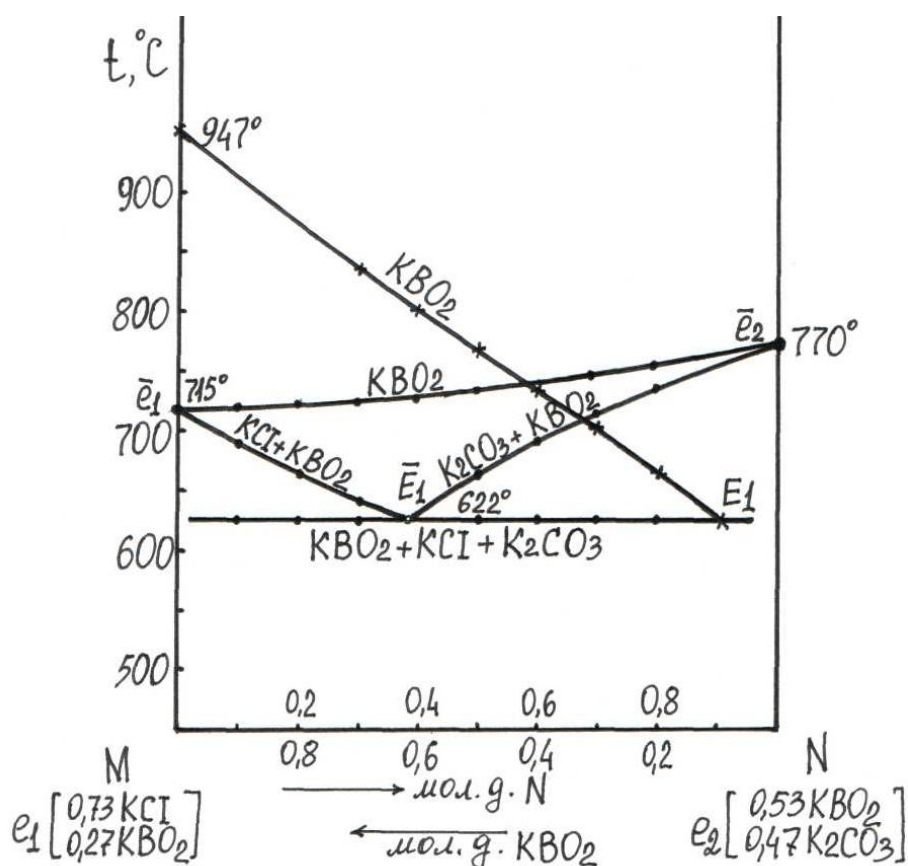


Рис. 47. Фазовые диаграммы вертикальных политермических разрезов  $MN$  ( $\bullet$ ),  $\text{KBO}_2 - \bar{E}_1 - E_1$  ( $\times$ ).

**2. Система  $\text{K}_2\text{MoO}_4 - \text{KBO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3$**  (рис. 6). На фазовой диаграмме состояния разреза А-В (рис. 6, 48) отражаются первичная кристаллизация  $\text{K}_2\text{MoO}_4$ , моновариантные линии  $e_4 - E_2$  ( $\text{KBO}_2 + \text{K}_2\text{MoO}_4$ ) и  $e_5 - E_2$  ( $\text{K}_2\text{MoO}_4 + \text{K}_2\text{CO}_3$ ), а также третичная кристаллизация  $\text{K}_2\text{MoO}_4 + \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{KBO}_2$ . Состав тройной эвтектики  $E_2$  определяли изучением фазовой диаграммы состояния вертикального политермического разреза  $\text{K}_2\text{MoO}_4 - \bar{E}_2 - E_2$  (рис. 6, 48), на которой кривая первичной кристаллизации  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  пересекается с плоскостью

третичной кристаллизации  $K_2MoO_4 + K_2CO_3 + KVO_2$  в искомой тройной эвтектической точке  $E_2$  (табл.35). Как видно, (табл.35), расчетные данные по координатам тройной эвтектики удовлетворительно согласуются с экспериментальными при  $\Delta x_2x_3=0$ ,  $\Delta x_2x_5=0$  и  $\Delta x_3x_5=0$ , а также при  $\Delta x_2x_3 \neq 0$  ( $t_{23} = 770^\circ C$ ),  $\Delta x_2x_5 = 0$  ( $t_{25} = 790^\circ C$ ) и  $\Delta x_3x_5 \neq 0$  ( $t_{35} = 755^\circ C$ ). При  $\Delta x_i x_j = 0$  уравнения плоскостей не дают положительных результатов.

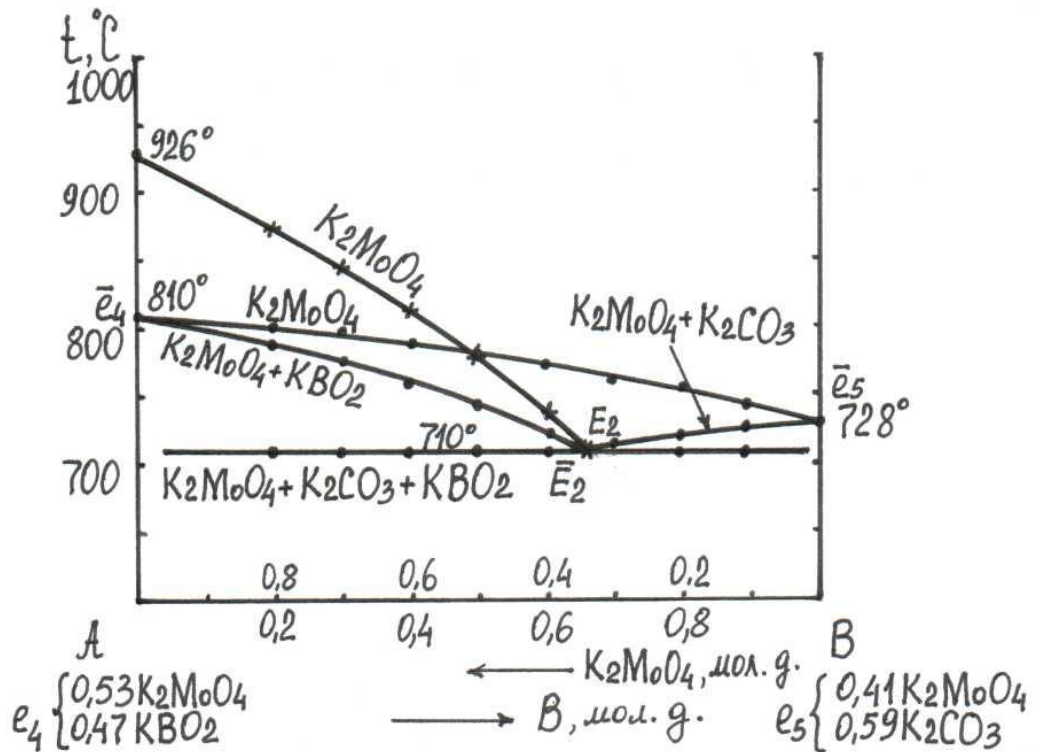


Рис. 48. Фазовые диаграммы вертикальных политермических разрезов АВ (●),  $K_2MoO_4 - \bar{E}_2 - E_2$  (x).

Удельные энтальпии плавления образцов эвтектических составов, выявленных методом количественного ДТА (табл. 36), достаточно высокие, что делает эти сплавы перспективными в качестве энергоемких фазопереходных теплоаккумулирующих материалов

**3. Система  $K_2WO_4 - KVO_2 - K_2CO_3$**  (рис. 7). Координаты эвтектики  $E_3$  найдены изучением политермических вертикальных разрезов R-S и  $K_2WO_4 - \bar{E}_3 - E_3$ . На фазовой диаграмме состояния разреза R-S (рис. 7, 49) отражаются первичная кристаллизация  $K_2WO_4$ , моновариантные линии  $e_6 - E_3$  ( $K_2WO_4 + KVO_2$ ) и  $e_7 - E_3$  ( $K_2CO_3 + K_2WO_4$ ), а также третичная кристаллизация  $K_2WO_4 +$

$K_2CO_3 + KBO_2$ . На диаграмме состояния вертикального политермического разреза  $K_2WO_4 - \bar{E}_3 - E_3$  (рис. 7, 49) кривая первичной кристаллизации  $K_2WO_4$  пересекается с плоскостью третичной кристаллизации  $K_2WO_4 + K_2CO_3 + KBO_2$  в искомой тройной эвтектической точке  $E_3$  (табл. 35). Как видно, расчетные данные по координатам тройной эвтектики удовлетворительно согласуются с экспериментальными при  $\Delta x_2x_3 = 0$ ,  $\Delta x_2x_5 = 0$  и  $\Delta x_3x_5 = 0$ , также при  $\Delta x_2x_3 \neq 0$  ( $t_{23} = 775^\circ C$ ),  $\Delta x_2x_5 = 0$  ( $t_{25} = 789^\circ C$ ) и  $\Delta x_3x_5 \neq 0$  ( $t_{35} = 752^\circ C$ ) (табл. 35). При  $\Delta x_i x_j = 0$  уравнения плоскостей не дают положительных результатов.

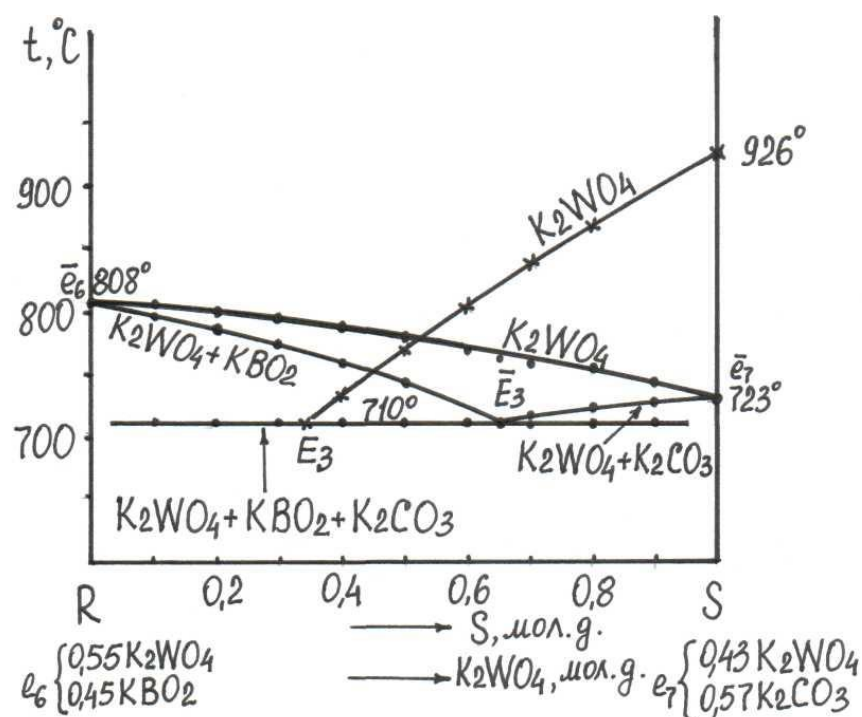


Рис. 49. Фазовые диаграммы вертикальных политермических разрезов  $RS(\bullet)$ ,  $K_2WO_4 - \bar{E}_3 - E_3(x)$ .

Удельные энтальпии плавления образцов эвтектических составов, выявленных методом количественного ДТА (табл. 36), достаточно высокие, что делает эти сплавы перспективными в качестве энергоемких фазопереходных теплоаккумулирующих материалов.

**4. Система  $K_2MoO_4 - KBO_2 - K_2WO_4$  (рис. 12).** Изучены вертикальные политермические разрезы  $A_1 - B_1$ ,  $KBO_2 - C_1$ . На фазовой диаграмме изученного политермического вертикального разреза  $A_1 - B_1$  (рис. 12, 50) в поле

кристаллизации  $\text{KVO}_2$  отражаются кривые первичной кристаллизации  $\text{KVO}_2$  и вторичной кристаллизации [ $\text{KVO}_2$ +твердые растворы на основе молибдата и вольфрамата калия], на которых отсутствует точка минимума и максимума.

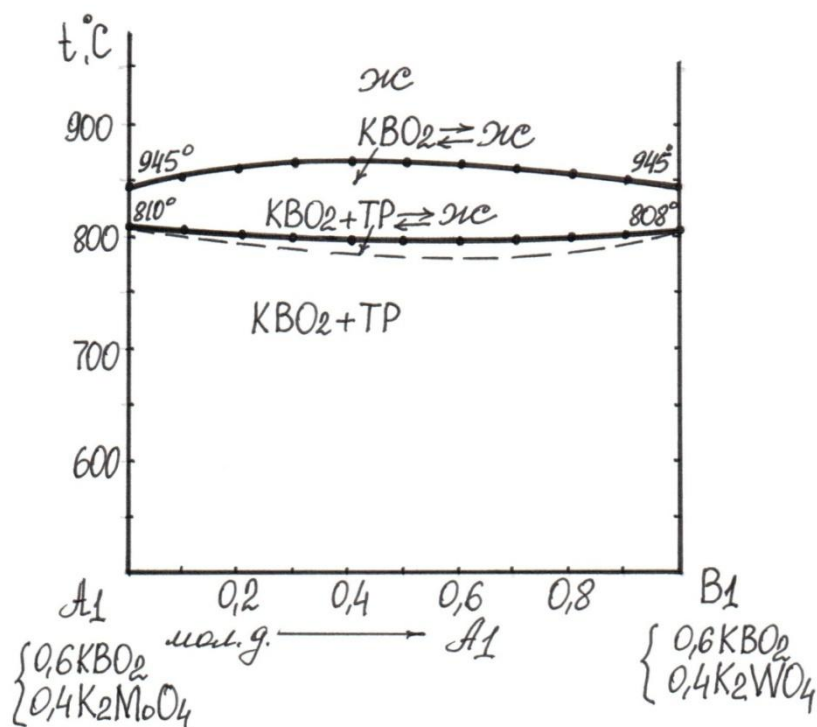


Рис. 50. Фазовая диаграмма состояния вертикального политермического разреза  $A_1-B_1$  трехкомпонентной системы  $\text{K}_2\text{MoO}_4 - \text{KVO}_2 - \text{K}_2\text{WO}_4$

На фазовой диаграмме изученного политермического разреза  $\text{KVO}_2 - C_1$  (рис.51) отражаются кривые первичной кристаллизации  $\text{KVO}_2$  и вторичной кристаллизации [ $\text{KVO}_2$ +твердые растворы на основе молибдата и вольфрамата калия].

Третичная кристаллизация отсутствует, что свидетельствует об устойчивости поясных двойных твердых растворов на основе молибдата и вольфрамата калия и отсутствии тройной эвтектики.



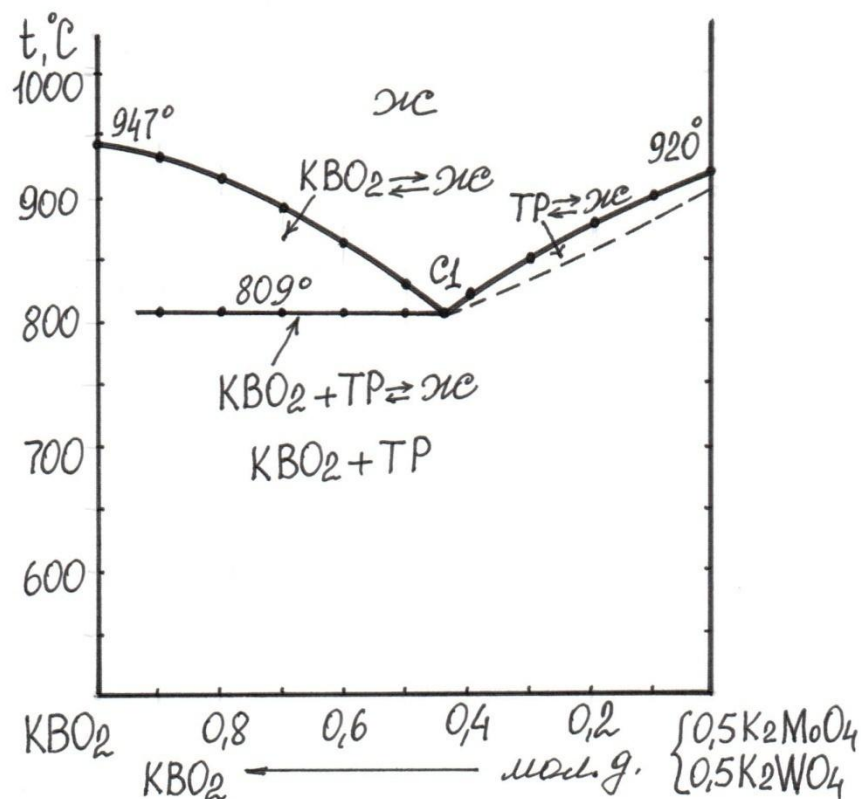


Рис. 51 . Фазовая диаграмма вертикального политермического разреза  $\text{KBO}_2 - \text{C}_1$  трехкомпонентной системы  $\text{K}_2\text{MoO}_4 - \text{KBO}_2 - \text{K}_2\text{WO}_4$

Экспериментально найденная линия  $e_3-e_4$  точно ложится на линию, рассчитанную по аналитическим уравнениям. Таким образом, найденные уравнения с высокой точностью аппроксимируют фазовые равновесные состояния системы  $\text{K}_2\text{MoO}_4 - \text{KBO}_2 - \text{K}_2\text{WO}_4$ .

Найденные методом количественного ДТА значения удельной теплоты плавления эвтектических составов (табл. 36) достаточно высокие, чтобы использовать их в качестве материалов тепловых аккумуляторов.

**5. Система  $\text{KCl} - \text{KBO}_2 - \text{K}_2\text{WO}_4$  (рис.10)** была изучена повторно вертикальными политермическими разрезами  $e_2-e_3$ ,  $\text{KBO}_2 - \bar{E}_6 - E_6$  (рис.52) в поле кристаллизации метабората калия.

Как видно (рис.52) на фазовой диаграмме изученного вертикального политермического разреза  $e_2-e_3$  отражаются первичная кристаллизация  $\text{KBO}_2$ , две моновариантные линии совместной кристаллизации двух компонентов  $e_2-$

$\bar{E}_6$  [KCl + KBO<sub>2</sub>] и  $e_3 - \bar{E}_6$  [KBO<sub>2</sub>+K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>] и третичная кристаллизация (KCl + KBO<sub>2</sub>+K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>- линия солидуса).

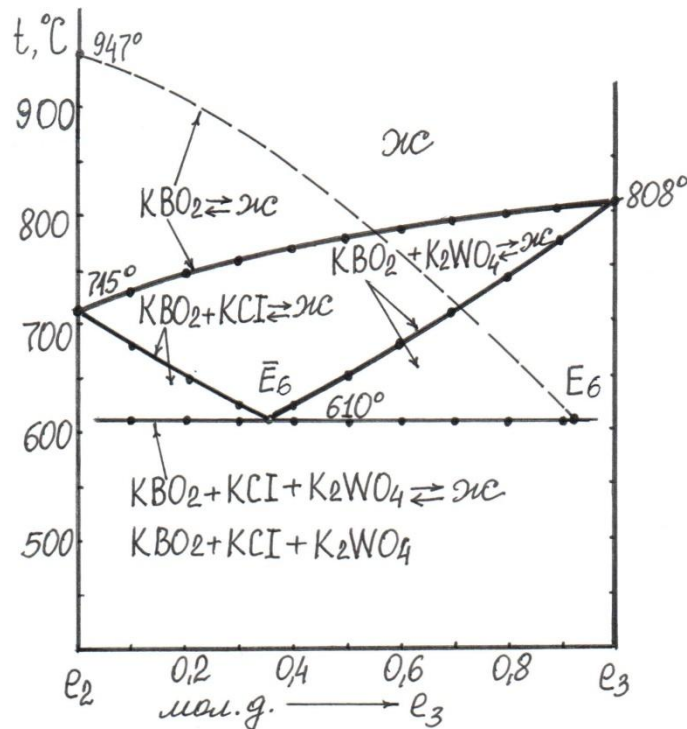


Рис. 52. Фазовые диаграммы состояния вертикальных политермических разрезов  $e_2$ - $e_3$ ,  $\text{KBO}_2 - \bar{E}_6 - E_6$ .

Точка  $\bar{E}_6$  определяет направление «нонвариантного» разреза  $\text{KBO}_2 - \bar{E}_6 - E_6$  (линия пересечения линейчатых поверхностей), на котором находится тройная эвтектика  $E_6$ . На фазовой диаграмме изученного разреза  $\text{KBO}_2 - \bar{E}_6 - E_6$  (рис.52) отражаются первичная кристаллизация  $\text{KBO}_2$  и третичная кристаллизация трех компонентов. Координаты  $E_6$  найдены по пересечению кривой первичной кристаллизации с линией третичной кристаллизации (табл. 35). Полученные нами расчетные и экспериментальные данные по координатам тройной эвтектики  $E_6$  удовлетворительно согласуются.

Таблица 35. Координаты тройных эвтектик трехкомпонентных калиевых систем

Компоненты системы	Температура, °C; состав, мол. %			ДТА
	уравнения второго порядка		линейная модель	
	$\Delta_{ij}^* = 0$	$\Delta_{ij}^* \neq 0$	плоскость	

$t(E_1)$ :	поверхности не пересекаются	626	628	622
KVO <sub>2</sub>		8,0	6,6	8,5
KCl		58,0	58,0	56,5
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		34,0	35,4	35,0
$t(E_2)$ :	710	713	не пересекаются	710
KVO <sub>2</sub>	22,0	23,0		23,0
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	45,0	43,5		43,0
K <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	33,0	33,5		34,0
$t(E_3)$ :	706	715	не пересекаются	710
KVO <sub>2</sub>	18,0	23,0		23,0
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	46,0	43,0		43,0
K <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	36,0	34,0		34,0
$t(E_6)$ :	605	615	600	610
KVO <sub>2</sub>	9,0	8,0	9,0	8,0
KCl	59,0	60,0	58,0	59,0
K <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	32,0	32,0	33,0	33,0
$\Delta_{ij}^*$ - отклонение поверхности ликвидуса от плоскости по линии, соединяющей двойные эвтектики.				

Удельные энтальпии плавления образцов эвтектических составов, полученные методом количественного ДТА (табл. 36), имеют достаточно высокие значения, что делает эти сплавы перспективными в качестве энергоемких фазопереходных теплоаккумулирующих материалов.

Таблица. 36. Удельные энтальпии плавления эвтектических составов трехкомпонентных систем

Эвтектика	Состав, мол. %					$\Delta H_{пл}$ , Дж/Г	$t_{пл}$ , °C
	KCl	KVO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>		
$E_1$	56,5	8,5	35	-	-	417	622
$E_2$	-	23	43	34	-	410	710
$E_3$	-	23	43	-	34	400	710
$E_6$	59	8	-	-	33	380	610
$E_5$	58	9	-	33	-	372	605
$E_4$	49	-	26	-	25	420	560

## ВЫВОДЫ

Методом ДТА изучены фазовые диаграммы трехкомпонентных систем  $\text{KVO}_2$  -  $\text{KCl}$  -  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и  $\text{K}_2\text{WO}_4$  -  $\text{KVO}_2$  -  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  -  $\text{KVO}_2$  -  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и  $\text{KCl}$  -  $\text{KVO}_2$  -  $\text{K}_2\text{WO}_4$ , определены эвтектические составы, их температуры и энтальпии плавления.

Изучение вертикальных политермических разрезов, проходящих через двойные эвтектические точки, позволили расширить возможности использования проекционно-термографического метода даже в случае образования ограниченных твердых растворов на основе компонентов, а также использовать экспериментальные данные для получения аналитических моделей фазовых равновесных состояний.

Полученные аналитические модели позволяют для любого заданного состава системы определить температуру плавления как на кривых ликвидуса двухкомпонентных систем, так и на поверхностях ликвидуса и моновариантных линиях трехкомпонентных систем и построить изотермы.

### Ш.5. Фазовые диаграммы трехкомпонентных натрий-калиевых систем

**1. Система  $\text{NaVO}_2$  –  $\text{KCl}$  -  $\text{NaCl}$**  (рис. 13). С целью выявления координат тройной эвтектики  $E_1$  изучен политермический вертикальный разрез А-В (рис.13,53) в поле кристаллизации метабората натрия, проходящий через двойные эвтектики  $e_1$ ,  $e_4$  и построена его фазовая диаграмма состояния (рис.53), на которой отражаются две моновариантные линии  $e_4$ - $E_1$  ( $\text{KCl} + \text{NaVO}_2$ ) и  $e_1$ - $E_1$  ( $\text{NaVO}_2 + \text{NaCl}$ ), сходящиеся в точке  $E_1$  совместной кристаллизации трех фаз  $\text{NaVO}_2 + \text{KCl} + \text{NaCl}$ . Точка  $\bar{E}_1$  лежит в плоскости тройной эвтектики и определяет направление на тройную эвтектику  $E_1$  с полюса кристаллизации  $\text{NaVO}_2$ .

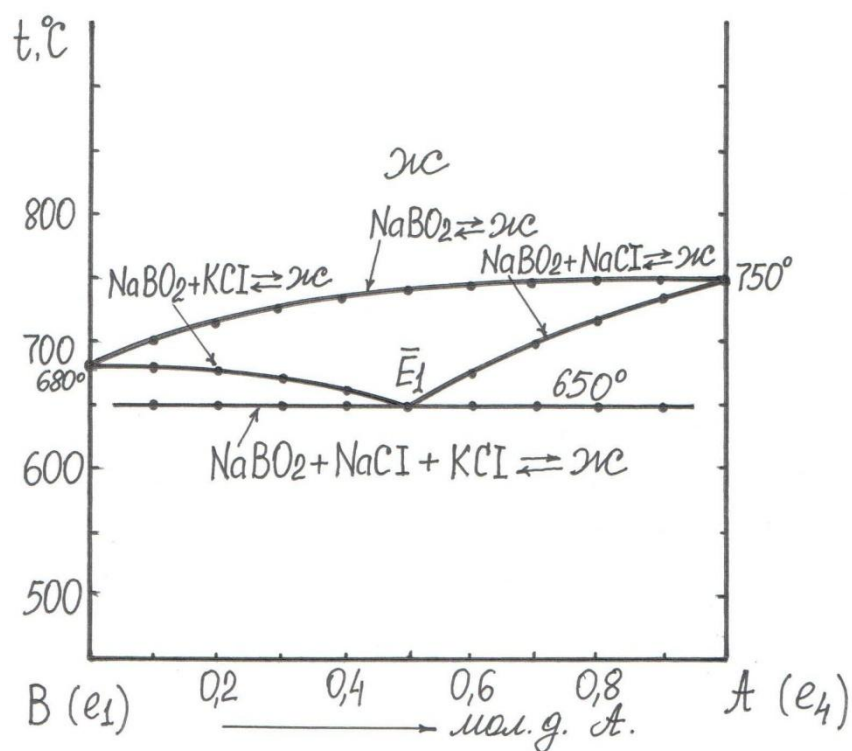


Рис.53. Фазовая диаграмма состояния вертикального политермического разреза А-В трехкомпонентной системы  $\text{NaBO}_2$ - $\text{KCl}$  -  $\text{NaCl}$

Сечение  $\text{NaBO}_2 - \bar{E}_1 - E_1$  (рис.13) является следом пересечения линейчатых поверхностей совместной кристаллизации  $\text{KCl} + \text{NaBO}_2$  и  $\text{NaBO}_2 + \text{NaCl}$  и называется «нонвариантным разрезом». Поэтому состав тройной эвтектики  $E_1$  определяли изучением и построением фазовой диаграммы вертикального политермического разреза  $\text{NaBO}_2 - \bar{E}_1 - E_1$  (рис. 54).

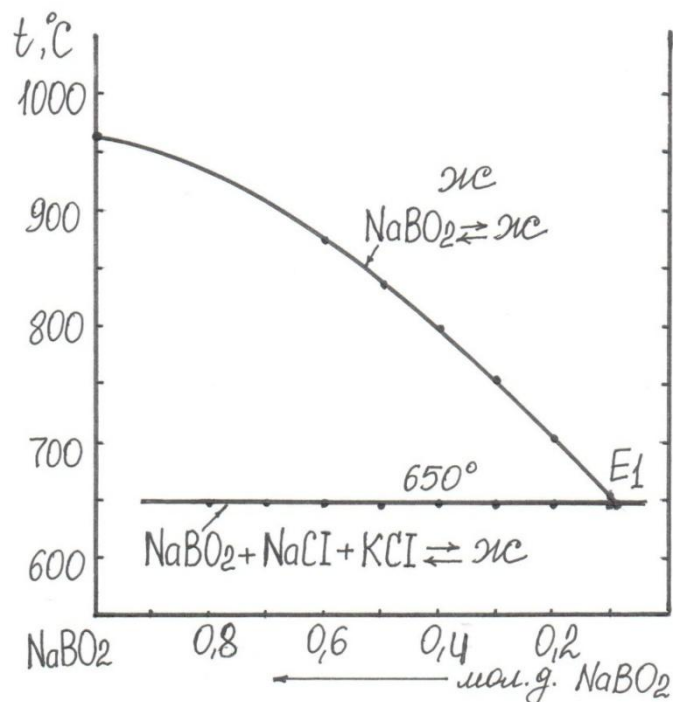


Рис.54. Фазовая диаграмма состояния вертикального политермического разреза  $\text{NaBO}_2 - \bar{E}_1 - E_1$  трехкомпонентной системы  $\text{NaBO}_2 - \text{KCl} - \text{NaCl}$ .

Как видно из табл. 37, расчетные и экспериментальные данные по координатам тройной эвтектики весьма близки.

**2. Система  $\text{NaBO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{KCl}$  (рис. 14).** С целью выявления координат тройной эвтектики  $E_4$  изучен политермический вертикальный разрез А-В (рис. 14, 55) в поле кристаллизации хлорида калия и построена его фазовая диаграмма состояния (рис.55), на которой отражаются две моновариантные линии  $e_4 - E_4$  ( $\text{KCl} + \text{NaBO}_2$ ) и  $e_5 - E_4$  ( $\text{KCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ ), сходящиеся в точке  $E_4$  ( $\bar{E}_4$ ) совместной кристаллизации трех фаз:  $\text{NaBO}_2 + \text{KCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ .

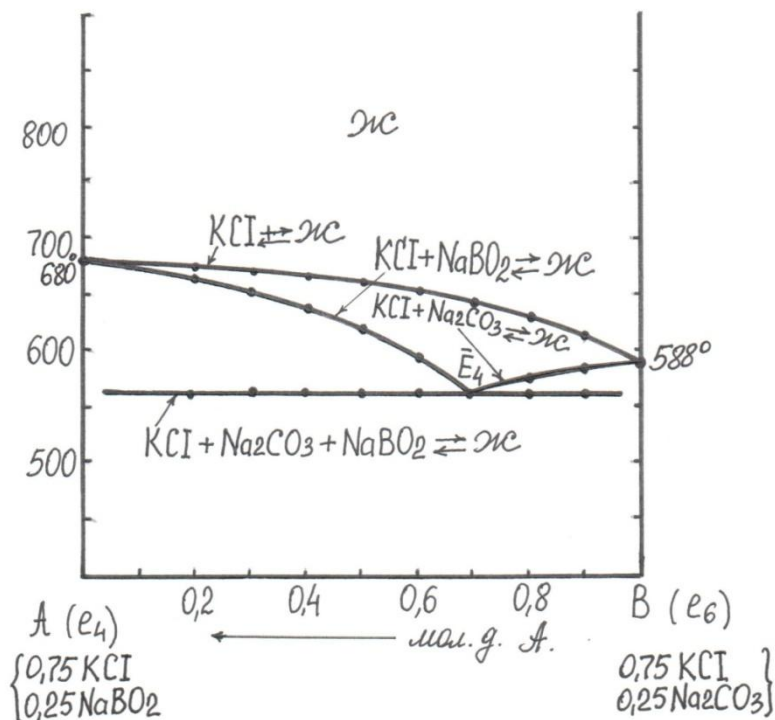


Рис. 55. Фазовая диаграмма состояния вертикального политермического разреза А-В трехкомпонентной системы  $\text{NaBO}_2\text{-KCl - Na}_2\text{CO}_3$

Точка  $\bar{E}_4$  лежит в плоскости тройной эвтектики и определяет направление на тройную эвтектику  $E_4$  с полюса кристаллизации  $\text{KCl}$ . Сечение  $\text{KCl}-\bar{E}_4-E_4$  (рис. 14) является следом пересечения линейчатых поверхностей совместной кристаллизации  $\text{KCl} + \text{NaBO}_2$  и  $\text{KCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3$  и называется «нонвариантным разрезом». Поэтому состав тройной эвтектики  $E_4$  определяли изучением и построением фазовой диаграммы вертикального политермического разреза  $\text{KCl}-\bar{E}_4-E_4$  (рис. 56).

Как видно из табл. 37, расчетные и экспериментальные данные по координатам тройной эвтектики весьма близки.

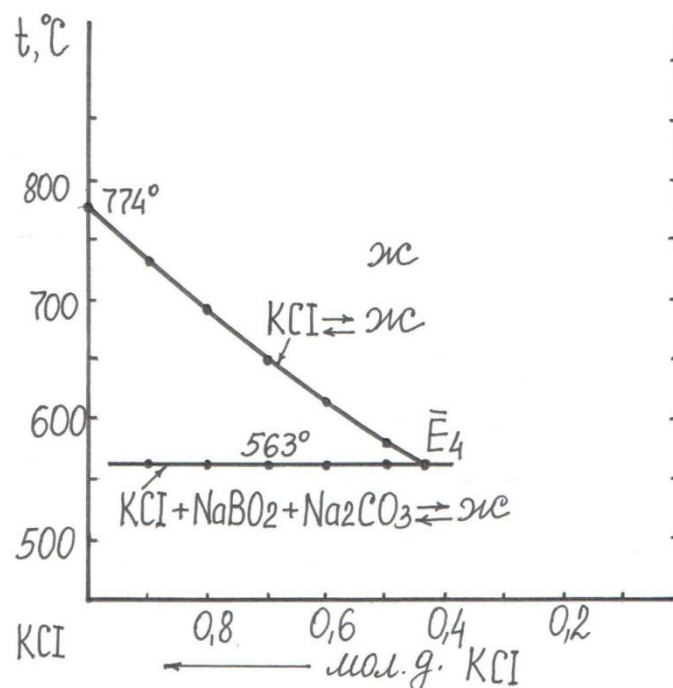


Рис.56. Фазовая диаграмма состояния вертикального политермического разреза  $KCl-\bar{E}_4-E_4$  трехкомпонентной системы  $NaBO_2-KCl-Na_2CO_3$ .

**3. Система  $NaCl - Na_2CO_3 - KCl$**  (рис. 15) изучена нами повторно политермическими вертикальными разрезами  $e_2-e_6$  и  $Na_2CO_3-\bar{E}_3-E_3$  в поле кристаллизации карбоната натрия. На фазовой диаграмме состояния разреза  $e_2-e_6$  (рис. 15) отражаются первичная кристаллизация  $Na_2CO_3$ , моновариантные линии  $e_5-E_3$  и  $e_2-E_3$  совместной кристаллизации  $Na_2CO_3 + KCl$  и  $NaCl + Na_2CO_3$  соответственно, а также третичная кристаллизация  $NaCl - Na_2CO_3 - KCl$ . Состав тройной эвтектики  $E_3$  определяли изучением фазовой диаграммы состояния вертикального политермического разреза  $Na_2CO_3-\bar{E}_3-E_3$ , на которой (рис. 15) кривая первичной кристаллизации  $Na_2CO_3$  пересекается с плоскостью третичной кристаллизации  $NaCl - Na_2CO_3 - KCl$  в искомой тройной эвтектической точке  $E_3$  (табл. 37).

Удельные энтальпии плавления эвтектических составов имеют высокие значения (табл.38).



Таблица 37. Координаты тройных нонвариантных точек

Компоненты системы (характер НВТ)	Состав, экв. доли, температура °С		
	Пересечение поверхностей ликвидуса		Эксперимент ДТА
	Модели второго порядка		
	$\Delta^* = 0$	$\Delta^* \neq 0$	
$t(E_1)$ : NaBO <sub>2</sub> -NaCl-KCl	642 0,10 0,44 0,46	645 0,09 0,45 0,46	650 0,09 0,455 0,455
$t(E_4)$ : NaBO <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -KCl	560 0,18 0,41 0,41	566 0,17 0,42 0,41	563 0,17 0,40 0,43
$t(E_3)$ : KCl –NaCl-Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	573 0,38 0,32 0,30	570 0,36 0,32 0,32	568 0,37 0,32 0,31

$\Delta^*$  -отклонение поверхности ликвидуса от плоскости по линии, соединяющей двойные эвтектики

Таблица 38. Удельные энтальпии и температуры плавления эвтектических составов трехкомпонентных систем

Эвтектика	Состав, мол.%				$\Delta H_{пл}$ , Дж/г	$t_{пл}$ , °С
	NaCl	NaBO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	KCl		
$E_4$	-	17	40	43	370	563
$E_1$	45.5	9		45.5	380	650
$E_3$	32	-	31	37	390	568

### Ш.6. Фазовые диаграммы трехкомпонентных взаимных систем

**1. Система Na, K // BO<sub>2</sub>, WO<sub>4</sub> (рис. 57).** Методом ДТА нами выявлена и изучена стабильная диагональ NaBO<sub>2</sub> – K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (стабильная пара солей), триангулирующая систему на две стабильные трехкомпонентные системы NaBO<sub>2</sub> – KBO<sub>2</sub> – K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> и NaBO<sub>2</sub> – Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> – K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, и характеризующаяся двойной эвтектикой с координатами:  $e_4$ : 55 % NaBO<sub>2</sub>, 45 % K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, 740°. Диагональ KBO<sub>2</sub> – Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> является метастабильной (метастабильная пара солей).

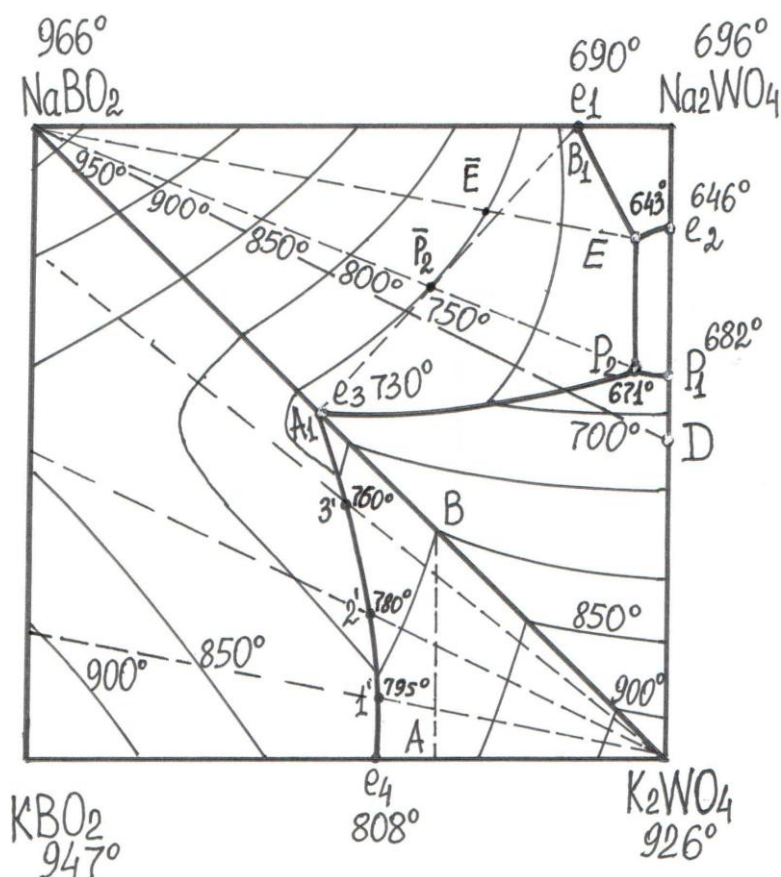
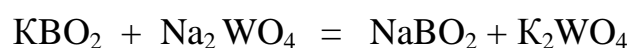


Рис. 57. Квадрат составов трехкомпонентной необратимо-взаимной системы Na, K //  $\text{BO}_2$ ,  $\text{WO}_4$

Таким образом, система Na, K //  $\text{BO}_2$ ,  $\text{WO}_4$  является необратимо-взаимной и для нее характерна реакция взаимного обмена:



**Подсистема  $\text{NaBO}_2$ –  $\text{K}_2\text{WO}_4$  –  $\text{KBO}_2$ .** Фазовая диаграмма системы  $\text{NaBO}_2$ –  $\text{K}_2\text{WO}_4$  –  $\text{KBO}_2$  (рис. 57) изучена вертикальными политермическими разрезами A-B,  $\text{K}_2\text{WO}_4$ –1,  $\text{K}_2\text{WO}_4$ –2 и  $\text{K}_2\text{WO}_4$ –3. На фазовой диаграмме разреза A-B (рис. 58) после первичной кристаллизации молибдата калия следует совместная кристаллизация молибдата калия и двойных твердых растворов на основе метаборатов натрия и калия. Как видно, третичная кристаллизация отсутствует, что свидетельствует об устойчивости двойных поясных твердых растворов на основе метаборатов и отсутствии тройной эвтектики.

Изученные разрезы  $K_2MoO_4$  -1,  $K_2MoO_4$  -2 и  $K_2MoO_4$  -3 (рис.59) подтверждают эти выводы, определяют положение моновариантной линии  $e_1$ - $e_4$  и позволяют построить изотермы (рис. 57).

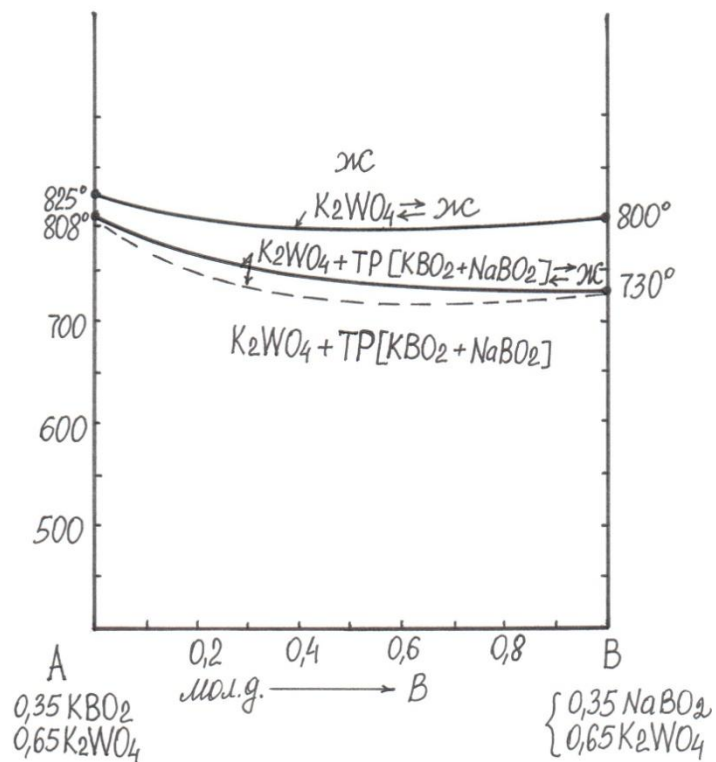


Рис.58. Диаграмма состояния вертикального политермического разреза А-В системы  $NaBO_2$ - $K_2WO_4$ - $KBO_2$

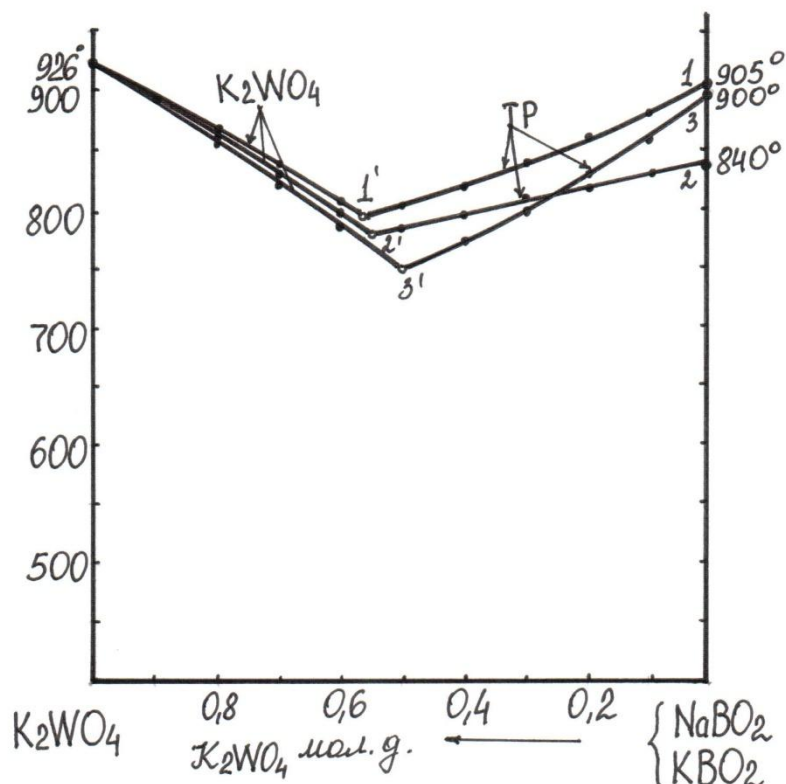


Рис.59. Диаграммы состояния вертикальных политермических разрезов  $K_2MoO_4$ -1,  $K_2MoO_4$ -2 и  $K_2MoO_4$ -3 системы  $NaBO_2$ - $K_2WO_4$ - $KBO_2$

**Подсистема  $NaBO_2$ - $K_2WO_4$ - $Na_2WO_4$**  (рис. 57). На стороне  $K_2WO_4$ - $Na_2MoO_4$  образуется двойное инконгруэнтное соединение  $K_2WO_4 \cdot Na_2WO_4$  с эвтектикой  $e_3$  и перитектикой  $p_1$ . Следовательно, можно ожидать, что в самой системе  $NaBO_2$ - $K_2WO_4$ - $Na_2WO_4$  также образуется тройная эвтектика  $E$  и тройная перитектика  $P_2$ . Для экспериментального определения координат этих точек нами изучены вертикальные политермические разрезы  $A_1$ - $B_1$ ,  $NaBO_2$ - $E$  и  $NaBO_2$ - $P_2$ . На фазовой диаграмме изученного разреза  $A_1$ - $B_1$  (рис.60) отражаются первичная кристаллизация метабората натрия, вторичные кристаллизации  $NaBO_2 + K_2WO_4$ ,  $NaBO_2 + Na_2WO_4$  и  $NaBO_2 + D$ , третичные кристаллизации  $NaBO_2 + K_2WO_4 + D$  и  $NaBO_2 + Na_2WO_4 + D$ , тройные неинвариантные точки – тройная эвтектика  $E$  и тройная перитектика  $P_2$ . Таким образом, на фазовой диаграмме  $A_1$ - $B_1$  отражаются искомые тройные точки  $E$  и  $P_2$ . Их координаты определяли изучением вертикальных политермических

разрезов  $\text{NaBO}_2\text{-}\bar{E} - E$  и  $\text{NaBO}_2\text{-}P_2$  (рис.57, 61,62). На диаграмме состояния  $\text{NaBO}_2\text{-}\bar{E} - E$  (рис.61) после первичной кристаллизации метабората натрия сразу же начинается третичная кристаллизация  $\text{NaBO}_2 + \text{Na}_2\text{WO}_4 + D$ . Кривая первичной кристаллизации пересекается с линией третичной кристаллизации в точке  $E$  с координатами тройной эвтектики (табл.). Аналогично на фазовой диаграмме состояния  $\text{NaBO}_2\text{-}P_2 - P_2$  (рис. 62) после первичной кристаллизации метабората натрия следует третичная кристаллизация  $\text{NaBO}_2 + \text{K}_2\text{WO}_4 + D$ .

Кривая первичной кристаллизации пересекается с линией третичной кристаллизации в точке  $P_2$  с координатами тройной перитектики (табл.39).

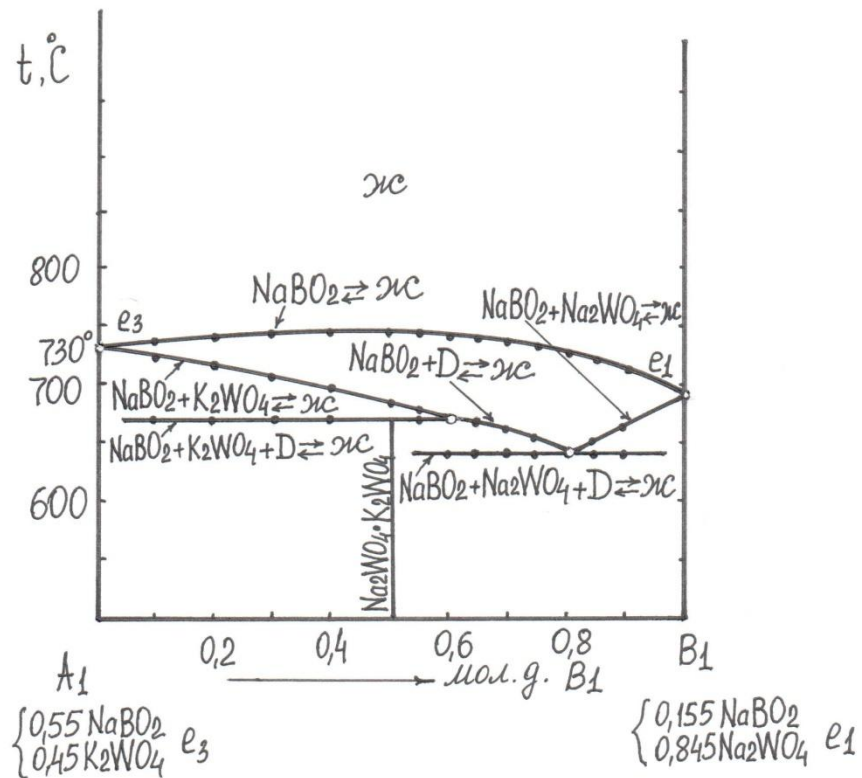


Рис.60. Диаграмма состояния вертикального политермического разреза  $A_1\text{-}B_1$  системы  $\text{NaBO}_2\text{-K}_2\text{WO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$

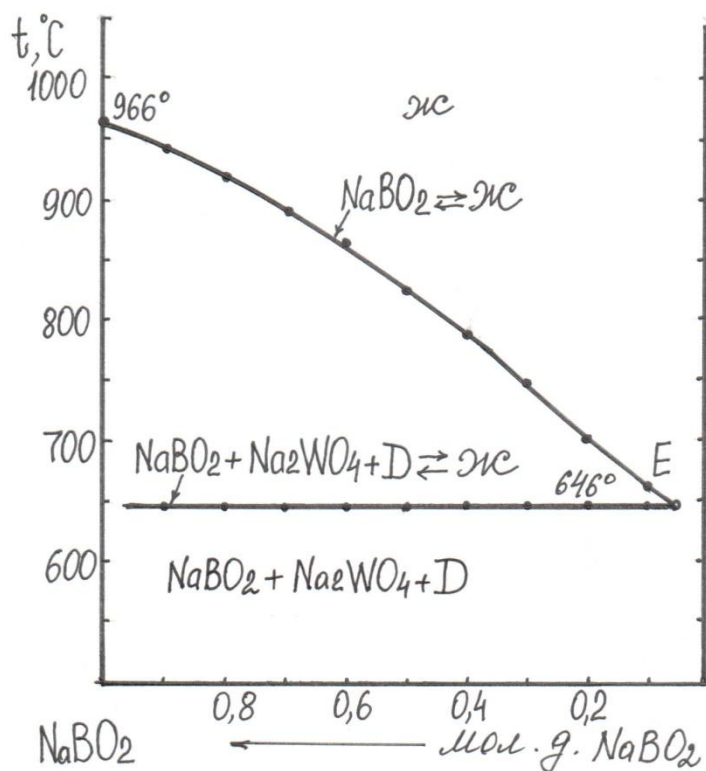


Рис.61. Диаграмма состояния вертикального политермического разреза  $\text{NaBO}_2\text{-}\bar{E}$  -  $E$  системы  $\text{NaBO}_2\text{-K}_2\text{WO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$

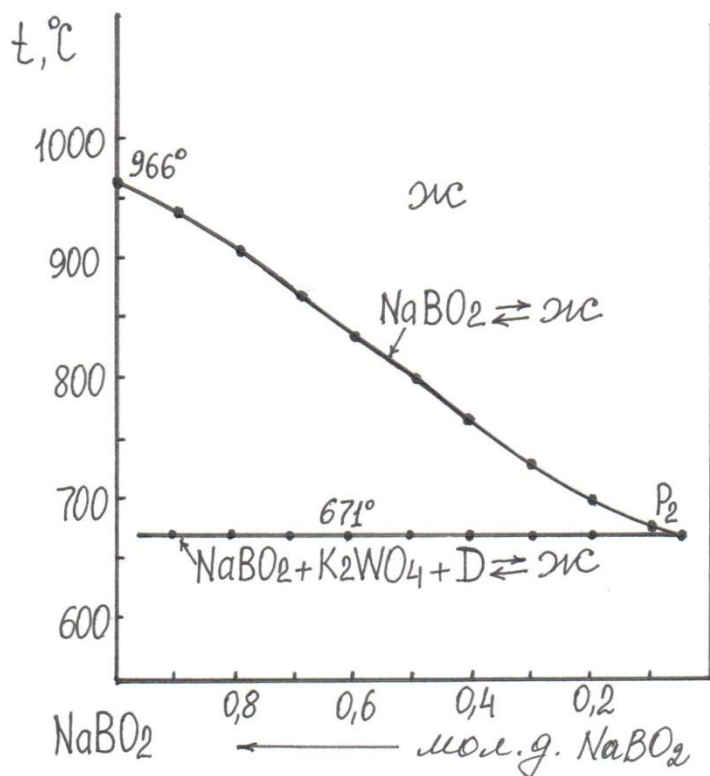


Рис.62. Диаграмма состояния вертикального политермического разреза  $\text{NaBO}_2\text{-P}_2$  -  $\text{P}_2$  системы  $\text{NaBO}_2\text{-K}_2\text{WO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$

Таблица 39. Координаты тройных невариантных точек трехкомпонентной взаимной системы Na, K //  $\text{VO}_2$ ,  $\text{WO}_4$

Компоненты системы	Температура, °С; состав, мол. %			ДТА
	уравнения второго порядка		линейная модель	
	$\Delta_{ij}^* = 0$	$\Delta_{ij}^* \neq 0$	плоскость	
t (E):	660	650	652	652
$\text{NaVO}_2$	5,0	4,5	5,0	4,5
$\text{Na}_2\text{WO}_4$	77,0	77,5	80,0	78,0
$\text{K}_2\text{WO}_4$	17,0	17,5	15,0	17,5
t ( $P_2$ ):	675	675	676	673
$\text{NaVO}_2$	5,0	5,0	4,0	5,0
$\text{Na}_2\text{WO}_4$	58,0	56,5	58,0	56,0
$\text{K}_2\text{WO}_4$	37,0	38,5	38,0	39,0

$\Delta_{ij}^*$  - отклонение поверхности ликвидуса от плоскости по линии, соединяющей двойные эвтектики.

Как видно (табл.39), экспериментальные данные по координатам тройной эвтектики хорошо согласуются с расчетными.

Удельные энтальпии плавления образцов невариантных составов, выявленных методом количественного ДТА (табл. 40), достаточно высокие, что делает эти сплавы перспективными в качестве энергоемких фазопереходных теплоаккумулирующих материалов.

Таблица 40. Удельные энтальпии и температуры плавления невариантных составов трехкомпонентной взаимной системы Na, K //  $\text{VO}_2$ ,  $\text{WO}_4$

Эвтектика	Состав, мол. %			$\Delta H_{\text{пл}}$ , Дж/г	$t_{\text{пл}}$ , °С
	$\text{NaVO}_2$	$\text{Na}_2\text{WO}_4$	$\text{K}_2\text{WO}_4$		
E	4,5	78	17,5	417	652
e <sub>4</sub>	55	0	45	445	740

**2. Система Na,K// $\text{VO}_2$ , $\text{MoO}_4$  (рис. 63).** Методом ДТА нами выявлена и изучена стабильная диагональ  $\text{NaVO}_2 - \text{K}_2\text{MoO}_4$  (стабильная пара солей), триангулирующая систему на две стабильные трехкомпонентные системы

$\text{NaVO}_2 - \text{KVO}_2 - \text{K}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{NaVO}_2 - \text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{K}_2\text{MoO}_4$ , и с координатами двойной эвтектики  $e_4$ : 55 %  $\text{NaVO}_2$ ,

45 %  $\text{K}_2\text{MoO}_4$ ,  $740^\circ$ . Диагональ  $\text{KVO}_2 - \text{Na}_2\text{MoO}_4$  является метастабильной (метастабильная пара солей). Таким образом, система  $\text{Na}, \text{K} // \text{VO}_2, \text{MoO}_4$  является необратимо- взаимной и для нее характерна реакция взаимного обмена:

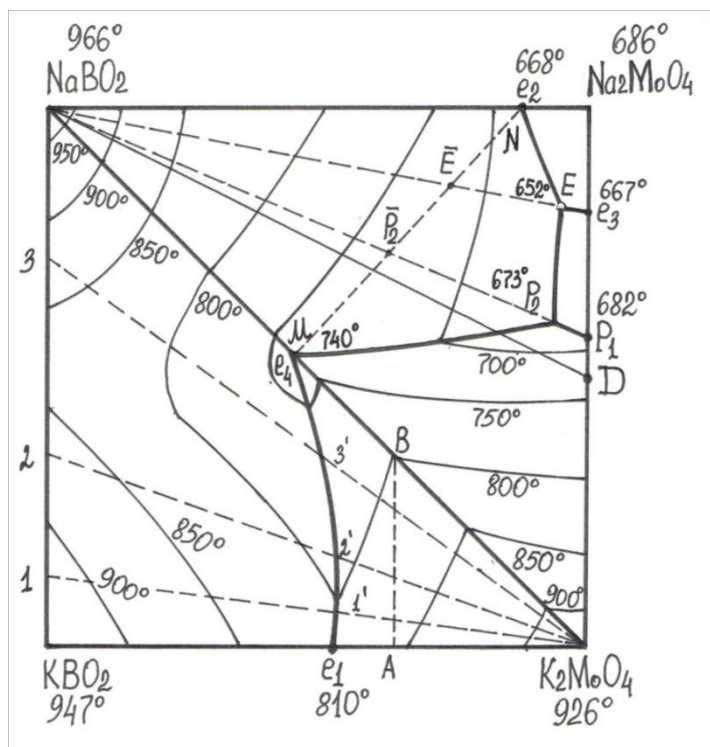
$$\text{KVO}_2 + \text{Na}_2\text{MoO}_4 = \text{NaVO}_2 + \text{K}_2\text{MoO}_4.$$


Рис. 63. Квадрат составов трехкомпонентной взаимной системы  $\text{Na}, \text{K} // \text{VO}_2, \text{MoO}_4$

**Подсистема  $\text{NaVO}_2 - \text{K}_2\text{MoO}_4 - \text{KVO}_2$ .** Фазовая диаграмма системы  $\text{NaVO}_2 - \text{K}_2\text{MoO}_4 - \text{KVO}_2$  (рис. 63) изучена вертикальными политермическими разрезами А-В,  $\text{K}_2\text{MoO}_4-1$ ,  $\text{K}_2\text{MoO}_4-2$  и  $\text{K}_2\text{MoO}_4-3$ . На фазовой диаграмме разреза А-В (рис. 63, 64) после первичной кристаллизации молибдата калия следует совместная кристаллизация молибдата калия и двойных твердых растворов на основе метаборатов натрия и калия. Как видно, третичная кристаллизация отсутствует, что свидетельствует об устойчивости твердых растворов и отсутствии тройной эвтектики.



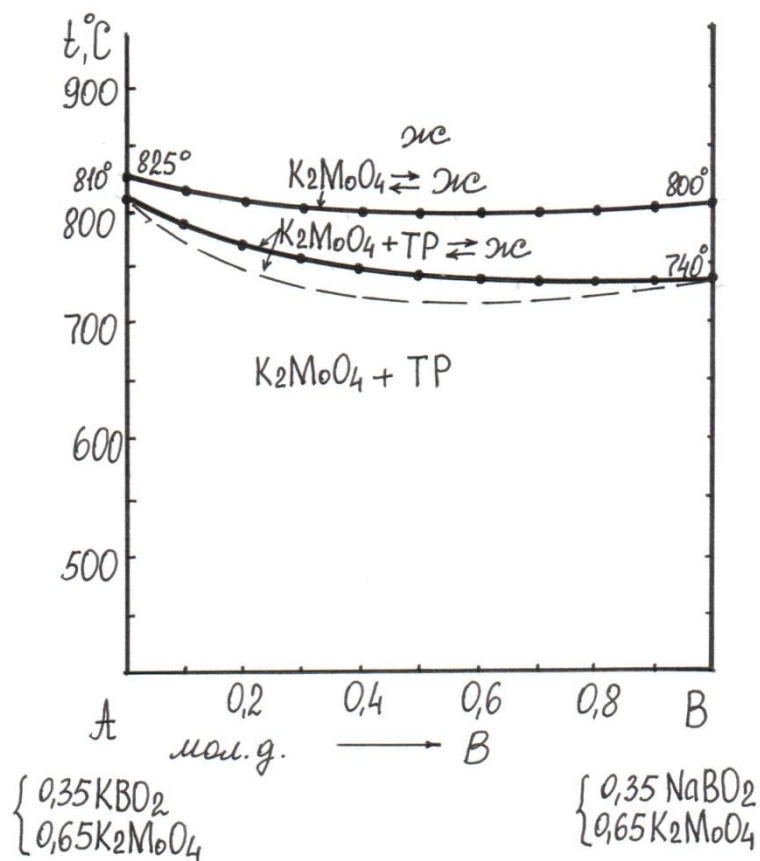


Рис.64. Фазовая диаграмма вертикального политермического разреза А-В трехкомпонентной взаимной системы Na, К //  $\text{VO}_2$ ,  $\text{MoO}_4$

Изученные разрезы  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  -1,  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  -2 и  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  -3 (рис. 63,65) подтверждают эти выводы, определяют положение моновариантной линии  $e_1$ - $e_4$  и позволяют построить изотермы системы Na, К //  $\text{VO}_2$ ,  $\text{MoO}_4$ .

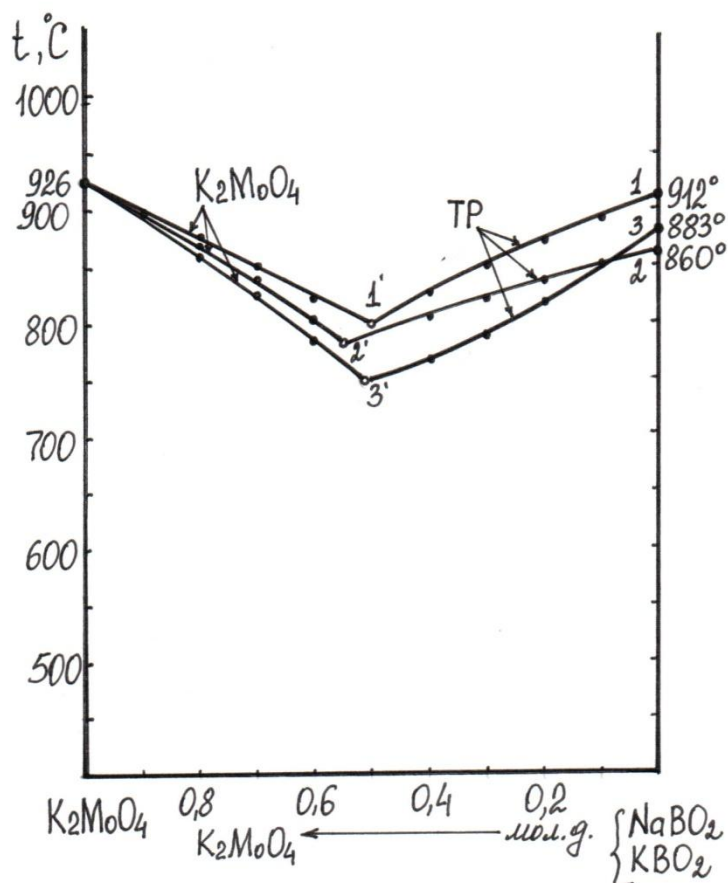


Рис.65. Фазовые диаграммы вертикальных политермических разрезов  $\text{K}_2\text{MoO}_4$ -1,  $\text{K}_2\text{MoO}_4$ -2 и  $\text{K}_2\text{MoO}_4$ -3 трехкомпонентной взаимной системы  $\text{Na}, \text{K} // \text{VO}_2, \text{MoO}_4$

**Подсистема  $\text{NaVO}_2$ -  $\text{K}_2\text{MoO}_4$ -  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$**  (рис.63 ). На стороне  $\text{K}_2\text{MoO}_4$ - $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  образуется двойное инконгруэнтное соединение  $\text{K}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{MoO}_4$  с эвтектикой  $e_3$  и перитектикой  $p_1$ . Следовательно, можно ожидать, что в самой системе  $\text{NaVO}_2$ -  $\text{K}_2\text{MoO}_4$ -  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  также образуется тройная эвтектика  $E$  и тройная перитектика  $P_2$ . Для экспериментального определения координат этих точек нами изучены вертикальные политермические разрезы  $M$ - $N$ ,  $\text{NaVO}_2$ - $E$  и  $\text{NaVO}_2$ - $P_2$  (рис.63). На фазовой диаграмме изученного разреза  $M$ - $N$  (рис. 66) отражаются первичная кристаллизация метабората натрия, вторичные кристаллизации  $\text{NaVO}_2 + \text{K}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{NaVO}_2 + \text{Na}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{NaVO}_2 + D$ , третичные кристаллизации  $\text{NaVO}_2 + \text{K}_2\text{MoO}_4 + D$  и  $\text{NaVO}_2 + \text{Na}_2\text{MoO}_4 + D$ , тройные невариантные точки – тройная эвтектика  $E$  и тройная перитектика  $P_2$ .

Таким образом, на фазовой диаграмме M-N отражаются искомые тройные точки E и P<sub>2</sub>, координаты которых определяли изучением вертикальных политермических разрезов NaBO<sub>2</sub>- $\bar{E}$  - E и NaBO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub> (рис. 67, 68). На диаграмме состояния NaBO<sub>2</sub>- $\bar{E}$  - E (рис. 67) после первичной кристаллизации метабората натрия сразу же начинается третичная кристаллизация NaBO<sub>2</sub>+Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>+D. Кривая первичной кристаллизации пересекается с линией третичной кристаллизации в точке E с координатами тройной эвтектики (табл. 41). Аналогично на фазовой диаграмме состояния NaBO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub> -P<sub>2</sub> (рис. 68) после первичной кристаллизации метабората натрия следует третичная кристаллизация NaBO<sub>2</sub>+K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>+D. Кривая первичной кристаллизации пересекается с линией третичной кристаллизации в точке P<sub>2</sub> с координатами тройной перитектики (табл.41). Как видно, экспериментальные данные по координатам тройных инвариантных точек согласуются с расчетными.

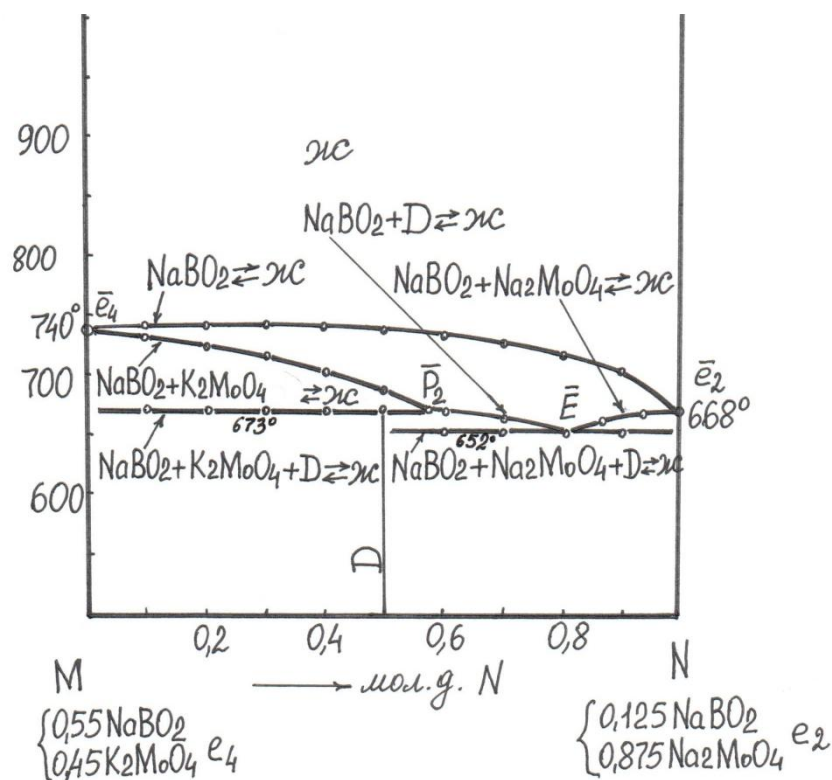


Рис.66. Фазовая диаграмма вертикального политермического разреза M-N трехкомпонентной взаимной системы Na, K // BO<sub>2</sub>, MoO<sub>4</sub>

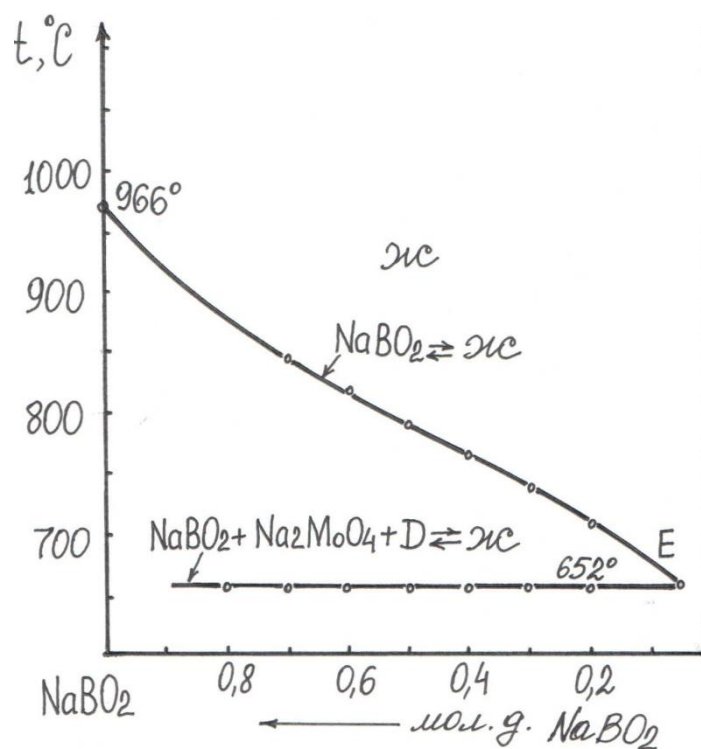


Рис.67. Фазовая диаграмма вертикального политермического разреза  $\text{NaBO}_2 - \bar{E} - E$  трехкомпонентной взаимной системы  $\text{Na}, \text{K} // \text{VO}_2, \text{MoO}_4$

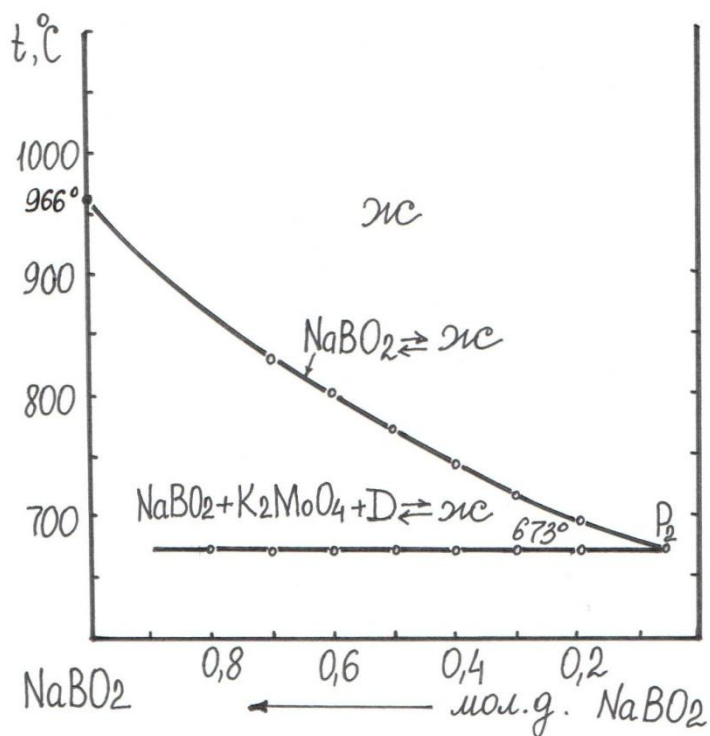


Рис.68. Фазовая диаграмма вертикального политермического разреза  $\text{NaBO}_2 - \text{P}_2 - \text{P}_2$  трехкомпонентной взаимной системы  $\text{Na}, \text{K} // \text{VO}_2, \text{MoO}_4$

Таблица 41. Координаты тройных невариантных точек трехкомпонентной взаимной системы Na, K //  $\text{VO}_2$ ,  $\text{MoO}_4$

Компоненты системы	Температура, °С; состав, мол. %			ДТА
	уравнения второго порядка		линейная модель	
	$\Delta_{ij}^* = 0$	$\Delta_{ij}^* \neq 0$	плоскость	
t (E):	660	650	652	652
$\text{NaVO}_2$	5,0	4,5	5,0	4,5
$\text{Na}_2\text{MoO}_4$	77,0	77,5	80,0	78,0
$\text{K}_2\text{MoO}_4$	17,0	17,5	15,0	17,5
t (P <sub>2</sub> ):	675	675	676	673
$\text{NaVO}_2$	5,0	5,0	4,0	5,0
$\text{Na}_2\text{MoO}_4$	58,0	56,5	58,0	56,0
$\text{K}_2\text{MoO}_4$	37,0	38,5	38,0	39,0

$\Delta_{ij}^*$  - отклонение поверхности ликвидуса от плоскости по линии, соединяющей двойные эвтектики.

Удельные энтальпии плавления образцов невариантных составов достаточно высокие (табл. 42), что делает эти сплавы перспективными в качестве энергоемких фазопереходных теплоаккумулирующих материалов.

Таблица 42. Удельные энтальпии и температуры плавления невариантных составов трехкомпонентной взаимной системы Na, K //  $\text{VO}_2$ ,  $\text{MoO}_4$

Эвтектика	Состав, мол. %			$\Delta H_{\text{пл}}$ , Дж/г	$t_{\text{пл}}$ , °С
	$\text{NaVO}_2$	$\text{Na}_2\text{MoO}_4$	$\text{K}_2\text{MoO}_4$		
E	4,5	78	17,5	417	652
e <sub>4</sub>	55	0	45	445	740

**3. Система Na, K //  $\text{VO}_2$ ,  $\text{CO}_3$**  (рис. 69) является адиагональной и обратимой, так как характеризуется метастабильными диагоналями  $\text{NaVO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3$  (метастабильная пара солей),  $\text{KVO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3$  (метастабильная пара солей). Двойные поясные твердые растворы на основе метаборатов и карбонатов весьма устойчивы и не распадаются с образованием эвтектик. В точке полной конверсии (К) устанавливается равновесие реакции взаимного обмена:

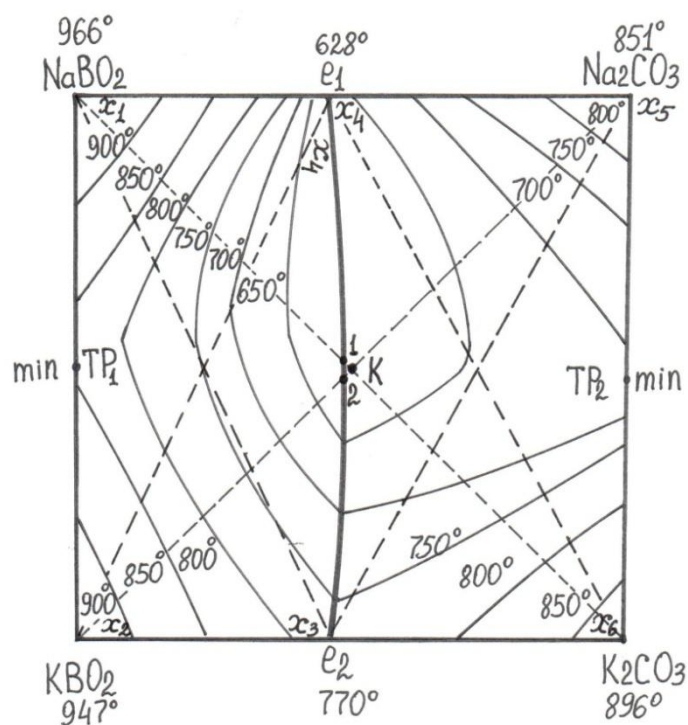
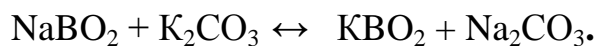


Рис. 69. Квадрат составов трехкомпонентной взаимно-обратимой системы Na, K //  $\text{BO}_2$ ,  $\text{CO}_3$

Методом ДТА нами были изучены фазовые диаграммы метастабильных диагоналей  $\text{NaBO}_2$ – $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KBO}_2$ – $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (рис.70, 71), на которых отражается только первичная кристаллизация двойных твердых растворов.

Таким образом, твердые растворы на основе метаборатов и карбонатов натрия и калия устойчивы и не распадаются с образованием тройных или четверных эвтектик.

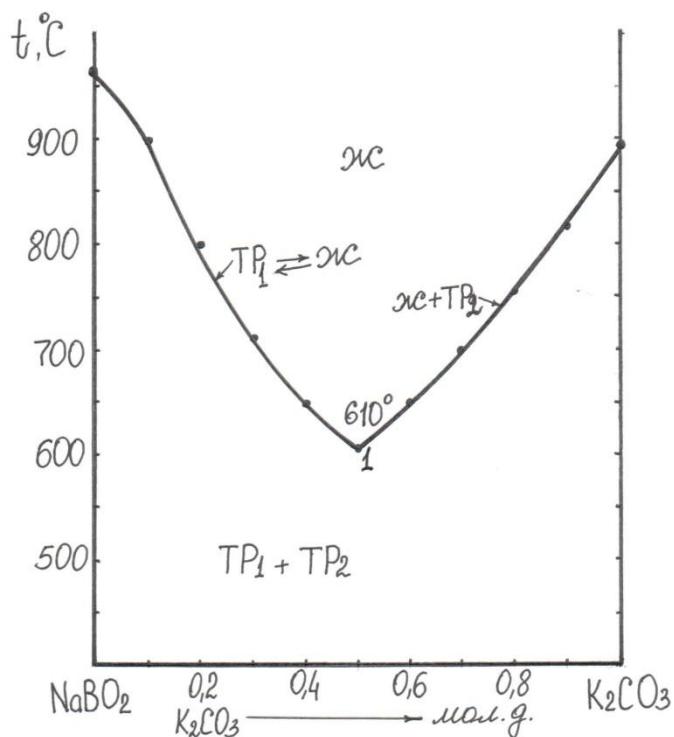


Рис. 70. Фазовая диаграмма вертикального политермического разреза  $\text{NaBO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3$  трехкомпонентной взаимно-обратимой системы  $\text{Na, K} // \text{BO}_2, \text{CO}_3$

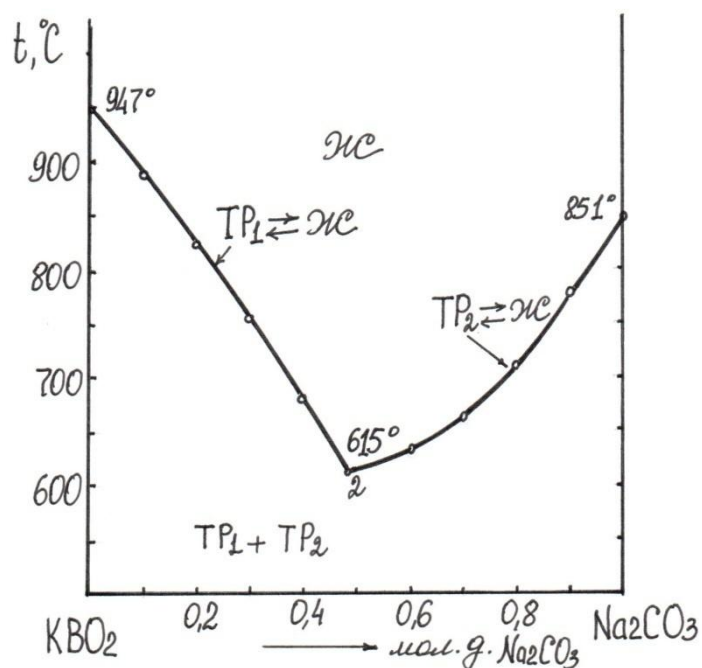
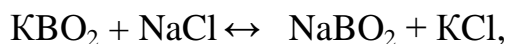


Рис. 71. Фазовая диаграмма вертикального политермического разреза  $\text{KBO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3$  трехкомпонентной взаимно-обратимой системы  $\text{Na, K} // \text{BO}_2, \text{CO}_3$

4. Система  $\text{Na, K} // \text{BO}_2, \text{Cl}$  (рис. 72) является диагональной и необратимой, так как характеризуется стабильной диагональю  $\text{NaBO}_2 - \text{KCl}$  (стабильная пара солей) и метастабильной диагональю  $\text{KBO}_2 - \text{NaCl}$  (метастабильная пара солей). В точке полной конверсии (К) происходит полное превращение  $\text{KBO}_2$  и  $\text{NaCl}$  в  $\text{NaBO}_2$  и  $\text{KCl}$  вследствие протекания реакции



равновесие которой полностью смещено вправо.

Изучена фазовая диаграмма стабильной диагонали  $\text{NaBO}_2\text{-KCl}$  и выявлены координаты двойной эвтектики (рис. 72).

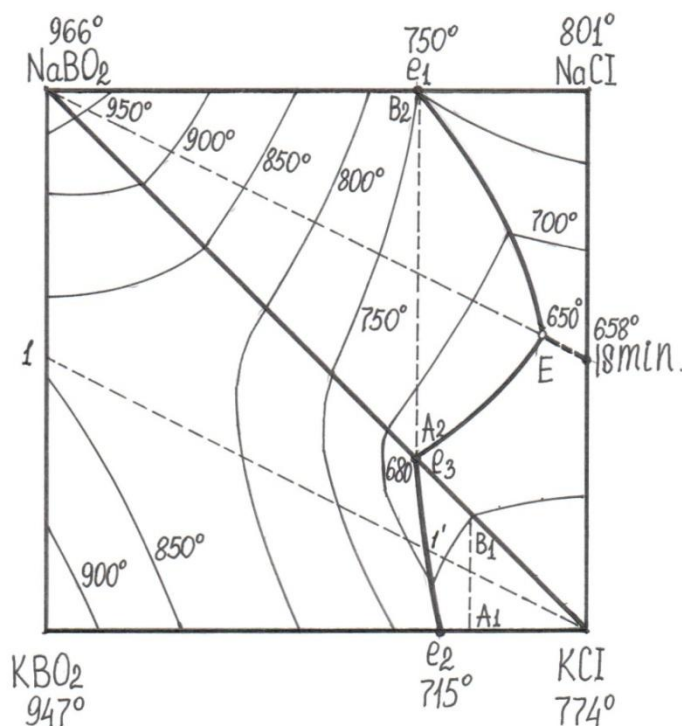


Рис. 72 . Квадрат составов трехкомпонентной взаимно- необратимой системы  $\text{Na, K} // \text{BO}_2, \text{Cl}$

Двойные поясные твердые растворы на основе метаборатов натрия и калия весьма устойчивы и не распадаются с образованием эвтектики. Двойные поясные твердые растворы на основе хлоридов натрия и калия распадаются с образованием тройной эвтектики E.



Подсистема  $\text{NaBO}_2 - \text{KBO}_2 - \text{KCl}$  (рис. 72) характеризуется устойчивыми двойными твердыми растворами на основе метаборатов натрия и калия и отсутствием тройной эвтектики. Она изучена нами вертикальными политермическими разрезами  $A_1-B_1$ ,  $\text{KCl}-1$  (рис. 72-74).

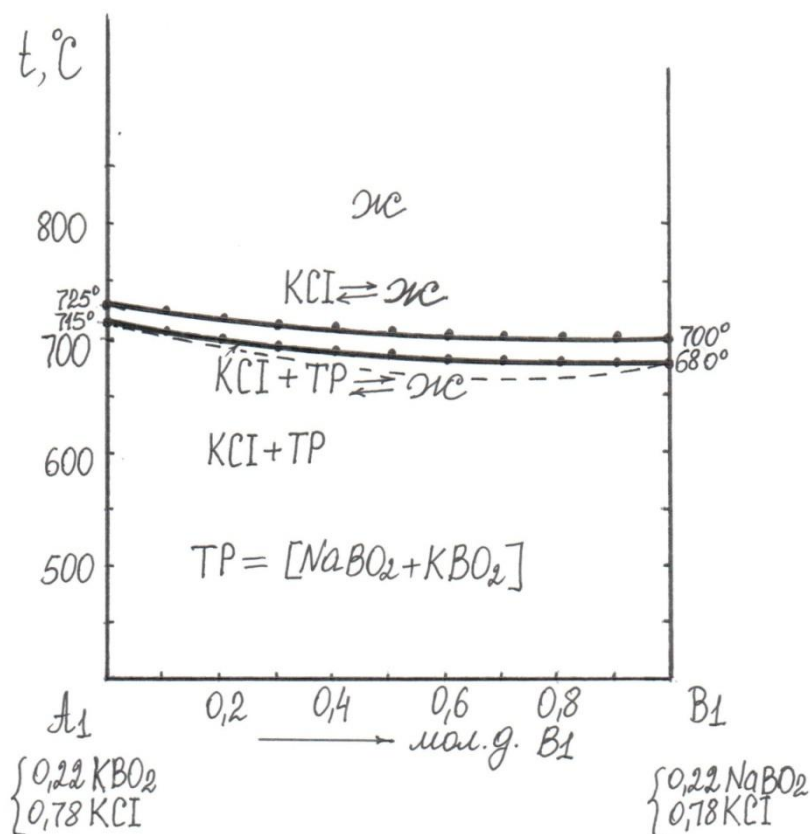


Рис. 73. Фазовая диаграмма вертикального политермического разреза  $A_1-B_1$  трехкомпонентной взаимно-необратимой системы  $\text{Na}, \text{K} // \text{VO}_2, \text{Cl}$

На фазовой диаграмме после первичной кристаллизации хлорида калия следует совместная кристаллизация хлорида калия и двойных твердых растворов. Третичная кристаллизация отсутствует, что свидетельствует об устойчивости двойных твердых растворов на основе метаборатов калия и натрия и отсутствии тройной эвтектики.

На фазовой диаграмме состояния разреза  $\text{KCl}-1$  (рис. 72,74) кривые первичной кристаллизации хлорида калия и двойных твердых растворов пересекаются в точке 1, вторичная и третичная кристаллизации отсутствуют.

Таким образом, фазовые диаграммы изученных вертикальных политермических разрезов свидетельствуют о том, что двойные поясные твердые растворы на основе метаборатов натрия и калия весьма устойчивы и не распадаются с образованием эвтектики. На них отмечается только первичная кристаллизация хлорида калия и совместная кристаллизация хлорида калия и твердых растворов. Как видно, третичная кристаллизация отсутствует.

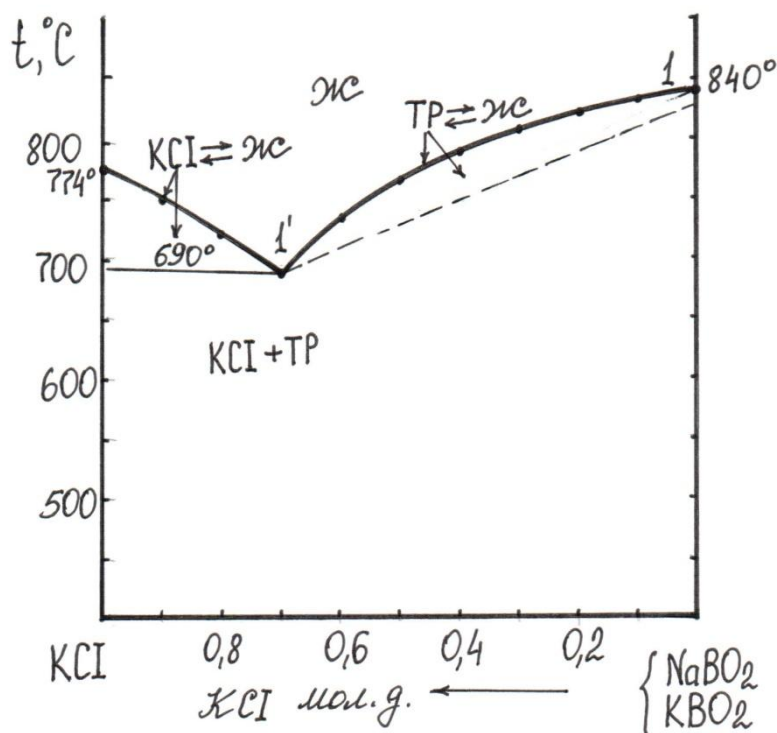


Рис.74.Фазовая диаграмма состояния вертикального политермического разреза  $\text{KCl}-1$  трехкомпонентной взаимной системы  $\text{Na, K} // \text{BO}_2, \text{Cl}$

**Подсистема  $\text{NaBO}_2 - \text{NaCl} - \text{KCl}$  (рис. 72)** характеризуется распадом двойных твердых растворов с образованием тройной эвтектики  $E$ . Фазовая диаграмма системы  $\text{NaBO}_2 - \text{NaCl} - \text{KCl}$  (рис. 72) изучена вертикальными политермическими разрезами  $A_2-B_2, \text{NaBO}_2-\bar{E}-E$ .

На фазовой диаграмме изученного разреза  $A_2-B_2$  (рис. 72, 75) отражаются первичная кристаллизация метабората натрия, вторичные кристаллизации  $\text{NaBO}_2 + \text{NaCl}$ ,  $\text{NaBO}_2 + \text{KCl}$  и третичная кристаллизация  $\text{NaBO}_2 + \text{NaCl} + \text{KCl}$  с тройной эвтектикой  $E$ .

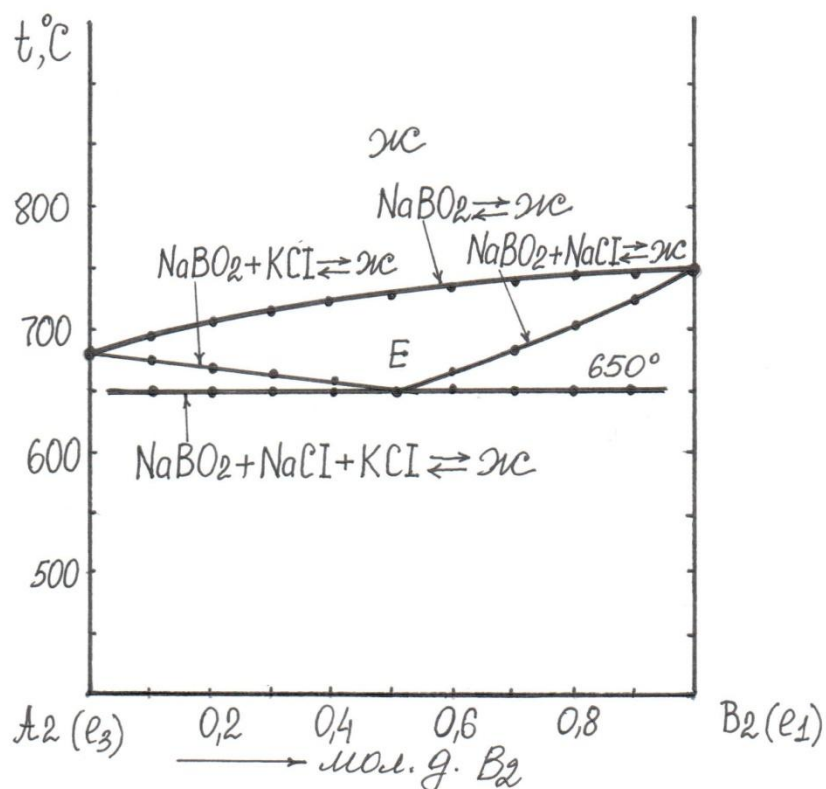


Рис. 75 . Фазовая диаграмма состояния вертикального политермического разреза  $A_2$ - $B_2$  трехкомпонентной взаимно-необратимой системы  $Na, K // BO_2, Cl$

Координаты тройной эвтектики выявляли изучением вертикального политермического разреза  $NaBO_2 - \bar{E} - E$  (рис. 76), на фазовой диаграмме которой отражаются кривая первичной кристаллизации метабората натрия и линия третичной кристаллизации  $NaBO_2 + NaCl + KCl$ , пересекающиеся в точке тройной эвтектики  $E$  (табл. 43).

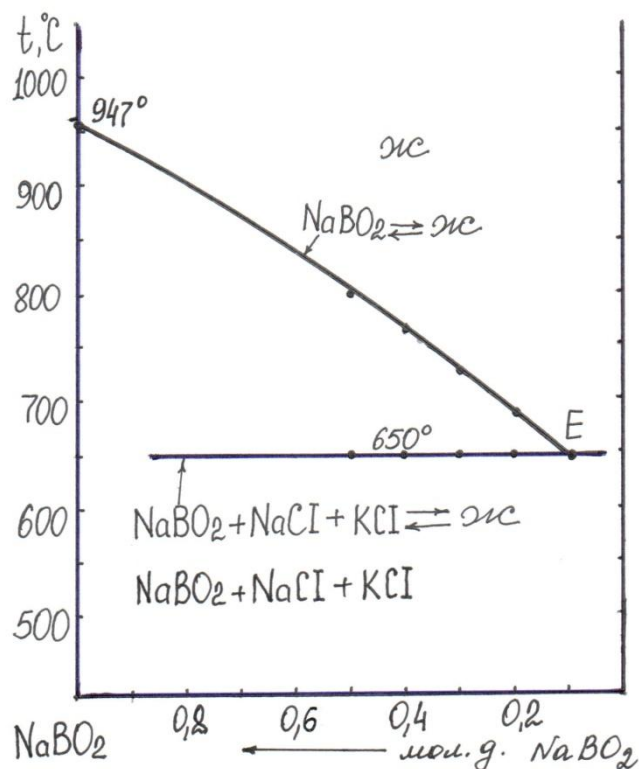


Рис. 76 . Фазовая диаграмма состояния вертикального политермического разреза  $\text{NaBO}_2 - \bar{E} - E$  трехкомпонентной взаимно-необратимой системы Na, K //  $\text{BO}_2$ , Cl

Как видно (табл. 43), экспериментальные данные по координатам тройной эвтектики удовлетворительно согласуются с расчетными.

Удельные энтальпии плавления образцов неинвариантных составов, выявленных методом количественного ДТА (табл. 44), достаточно высокие, что делает эти сплавы перспективными в качестве энергоемких фазопереходных теплоаккумулирующих материалов.

Таблица 43. Координаты тройных невариантных точек трехкомпонентной взаимной системы Na, K // VO<sub>2</sub>, Cl

Компоненты системы	Температура, °С; состав, мол. %			ДТА
	уравнения второго порядка		линейная модель	
	$\Delta_{ij}^* = 0$	$\Delta_{ij}^* \neq 0$	плоскость	
$t(E_1)$ :	660	650	652	648
NaVO <sub>2</sub>	8,0	8,0	9,0	9,0
NaCl	45	45	44	45,5
KCl	46	46	47	45,5

$\Delta_{ij}^*$  - отклонение поверхности ликвидуса от плоскости по линии, соединяющей двойные эвтектики.

Таблица 44. Удельные энтальпии и температуры плавления невариантных составов трехкомпонентной взаимной системы Na,K//VO<sub>2</sub>,Cl

Эвтектика	Состав, мол. %			$\Delta H_{пл}$ , Дж/г	$t_{пл}$ , °С
	NaVO <sub>2</sub>	NaCl	KCl		
E	9,0	45,5	45,5	407	652
e <sub>3</sub>	32	0	68	445	680

### Выводы

1. ДТА впервые изучены фазовые диаграммы трехкомпонентных взаимных систем Na, K// VO<sub>2</sub>,WO<sub>4</sub>; Na, K // VO<sub>2</sub>, MoO<sub>4</sub>; Na, K // VO<sub>2</sub>,Cl и K //VO<sub>2</sub>,CO<sub>3</sub>.

Первые три системы являются необратимо-взаимными, а последняя – обратимо-взаимной.

2. Показано, что двойные поясные твердые растворы на основе метаборатов и карбонатов натрия и калия в системах NaVO<sub>2</sub> – KVO<sub>2</sub> – K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, NaVO<sub>2</sub> – KVO<sub>2</sub>–KCl и Na,K//VO<sub>2</sub>,CO<sub>3</sub> весьма устойчивы и не распадаются с образованием тройной эвтектики, а в системе NaVO<sub>2</sub> – NaCl – KCl происходит распад твердых растворов на основе хлоридов натрия и калия с образованием тройной эвтектики.

3. Методом количественного ДТА определены удельные теплоты плавления эвтектических составов.

4. Выявлены координаты двойных эвтектик диагональных стабильных сечений NaVO<sub>2</sub> - KCl и тройных невариантных точек.

**III. 7. Фазовые диаграммы четырехкомпонентных калиевых систем  
*KCl - KVO<sub>2</sub> - K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> - K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, KCl - KVO<sub>2</sub> - K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>,  
 KCl - KVO<sub>2</sub> - K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>***

**1. Система KCl - KVO<sub>2</sub> - K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> - K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>** (рис.20-22,77). Для выявления характера взаимодействия компонентов и определения устойчивости двойных поясных твердых растворов на основе молибдата и вольфрамата калия изучали двухмерное сечение А-В-С (рис.22), выбранное в объеме ликвидуса KVO<sub>2</sub> параллельно основанию KCl - K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> - K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> тетраэдра KCl - KVO<sub>2</sub> - K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> - K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (рис. 20,21).

Состав любой точки на сечении А-В-С в истинных координатах рассчитывали из матрицы составов

$$\begin{pmatrix} Z_1 \\ Z_2 \\ Z_3 \\ Z_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0,4 & 0 & 0 & 0 \\ 0,6 & 1 & 0,6 & 0,6 \\ 0 & 0 & 0,4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0,4 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} A \\ K \\ B \\ C \end{pmatrix} \quad (1)$$

при заданных значениях А, В и С, где Z<sub>i</sub> – содержание исходных компонентов в определяемой точке в молекулярных долях; А, В и С - координаты, выраженные через составы, лежащие в вершинах сечения А-В-С; К – содержание метабората калия в соответствующей вершине трехмерного сечения К-А-В-С, Z<sub>1</sub>(KCl), Z<sub>2</sub>(KVO<sub>2</sub>), Z<sub>3</sub>(K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>), Z<sub>4</sub>(K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>).

Положение проекции тройных НВТ на сечении А-В-С определяли из матрицы, обратной к матрице (1):

$$\begin{pmatrix} A \\ K \\ B \\ C \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/0,4 & 0 & 0 & 0 \\ 0,6/0,4 & 1 & 0,6/0,4 & 0,6/0,4 \\ 0 & 0 & 1/0,4 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1/0,4 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} Z_1 \\ Z_2 \\ Z_3 \\ Z_4 \end{pmatrix} \quad (2)$$

На сечении А-В-С (рис. 22) выбирали и изучали одномерное сечение М–N. Составы на сечении А-В-С в истинных координатах Z<sub>i</sub> рассчитывали с помощью матрицы (1) для любой выбранной точки в координатах А, В и С.

На фазовой диаграмме изученного вертикального политермического разреза

М – N (рис.77) отражаются первичная кристаллизация  $\text{KVO}_2$ , вторичная кристаллизация  $\text{KCl} + \text{KVO}_2$ , моновариантная линия совместной кристаллизации трех фаз  $\text{KCl} + \text{KVO}_2 +$  твердые растворы на основе  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{K}_2\text{WO}_4$ .

Видно, что четвертичная кристаллизация отсутствует, что свидетельствует об устойчивости двойных поясных твердых растворов на основе  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{K}_2\text{WO}_4$ .

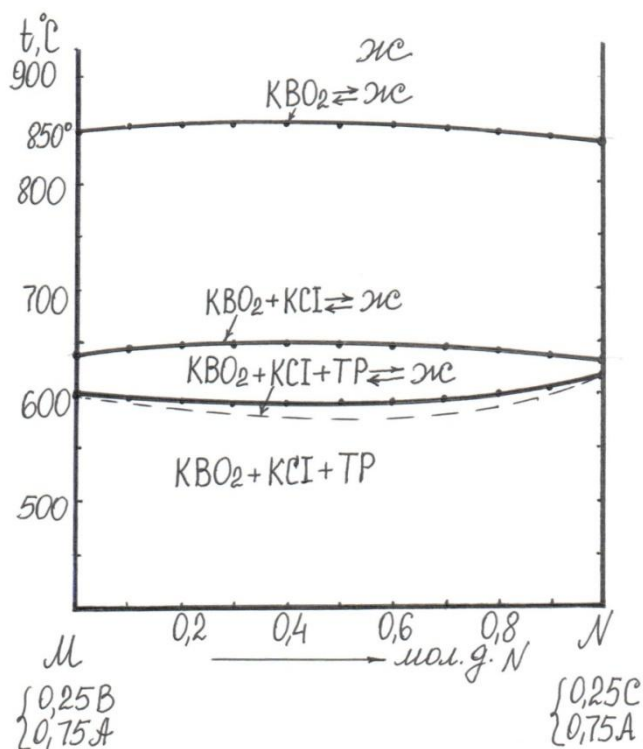


Рис. 77. Фазовая диаграмма вертикального политермического разреза М–N четырехкомпонентной системы  $\text{KCl} - \text{KVO}_2 - \text{K}_2\text{MoO}_4 - \text{K}_2\text{WO}_4$

Положение моновариантной линии  $\bar{E}_1 - \bar{E}_2$  на выбранном двухмерном сечении А-В-С (рис. 22) определяли изучением вертикальных политермических разрезов А-1, А-2 и А-3. При этом выбираемые составы в координатах А, В и С пересчитывали относительно истинных координат  $Z_i$  с помощью матрицы (1). На фазовой диаграмме изученного разреза А-К (рис. 78) отражаются первичная кристаллизация  $\text{KVO}_2$ , вторичная кристаллизация  $\text{KCl} + \text{KVO}_2$ , вторичная кристаллизация  $\text{KVO}_2 +$  твердые растворы на основе  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{K}_2\text{WO}_4$ . Видно,

что четвертичная кристаллизация отсутствует, что свидетельствует об устойчивости двойных поясных твердых растворов на основе  $K_2MoO_4$  и  $K_2WO_4$ .

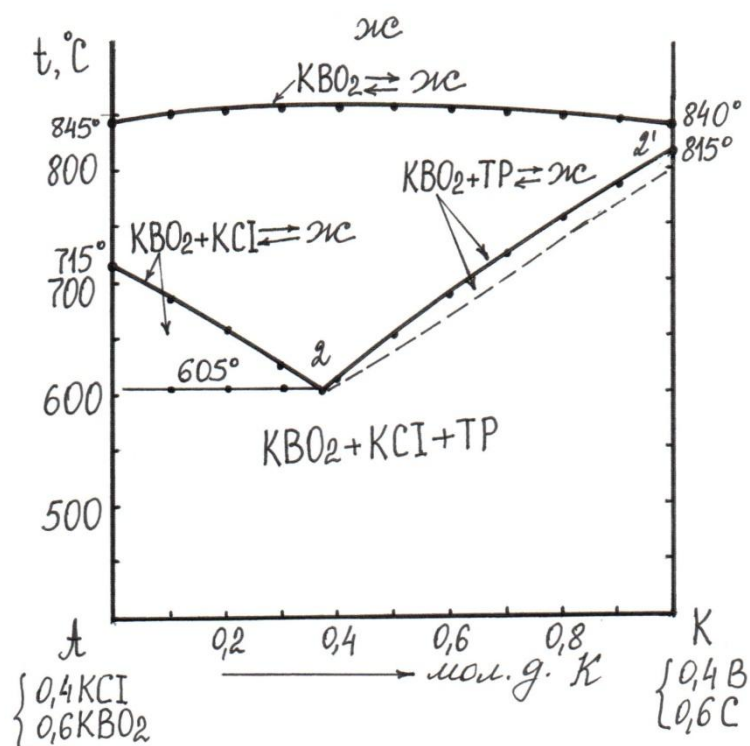


Рис. 78. Фазовая диаграмма вертикального политермического сечения А-К четырехкомпонентной системы  $KCl - KBO_2 - K_2MoO_4 - K_2WO_4$

Положение моновариантной линии  $E_1 - E_2$  в тетраэдре  $KCl - KBO_2 - K_2MoO_4 - K_2WO_4$  определяли изучением вертикального политермического разреза, исходящего с полюса кристаллизации  $KBO_2$  и проходящего через точку 2' (рис. 79) с координатами:  $0,635A + 0,15B + 0,215C$ . В ходе изучения разреза  $KBO_2 - d$  (рис. 79) эти координаты остаются постоянными, и с каждым шагом задается следующее значение  $KBO_2$ , при этом соответственно меняются столбцы матрицы (1). Например, задаем значение  $KBO_2$  равное 0,4 (40%), тогда матрица (1) преобразуется в следующий вид:

$$\begin{pmatrix} Z_1 \\ Z_2 \\ Z_3 \\ Z_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0,6 & 0 & 0 & 0 \\ 0,4 & 1 & 0,4 & 0,4 \\ 0 & 0 & 0,6 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0,6 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} A \\ K \\ B \\ C \end{pmatrix}$$



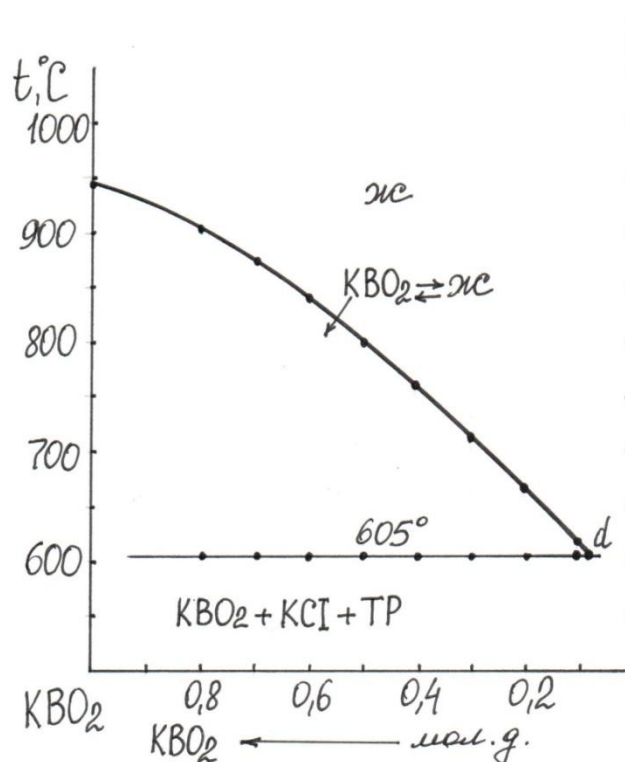


Рис. 79. Фазовая диаграмма вертикального политермического разреза  $\text{KBO}_2$  - d четырехкомпонентной системы  $\text{KCl} - \text{KBO}_2 - \text{K}_2\text{MoO}_4 - \text{K}_2\text{WO}_4$

На фазовой диаграмме  $\text{KBO}_2$  - d (рис. 79) после первичной кристаллизации  $\text{KBO}_2$  проявляется третичная кристаллизация [ $\text{KCl} + \text{KBO}_2$  + твердые растворы на основе  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{K}_2\text{WO}_4$ ] (линия пересечения поверхности совместной кристаллизации  $\text{KCl} + \text{KBO}_2$  с поверхностью твердых растворов на основе  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{K}_2\text{WO}_4$ ). Кривая первичной кристаллизации пересекает линию третичных выделений в точке d с содержанием 8%  $\text{KBO}_2$  и координатами: 605 °C , 58,4%  $\text{KCl} + 8\%$   $\text{KBO}_2 + 13,8\%$   $\text{K}_2\text{MoO}_4 + 19,8\%$   $\text{K}_2\text{WO}_4$ .

Найденные методом количественного ДТА, значения удельной теплоты плавления составов точек на линии пересечения поверхности совместной кристаллизации  $\text{KCl} + \text{KBO}_2$  с поверхностью твердых растворов на основе  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{K}_2\text{WO}_4$  (моновариантная линия) достаточно высокие, что делает их перспективными материалами тепловых аккумуляторов (табл. 45).

Таблица 45. Удельные энтальпии и температуры плавления моновариантных составов четырехкомпонентной системы  $KCl - KVO_2 - K_2MoO_4 - K_2WO_4$

Точки на линии $E_1-E_2$	Состав, мол. %				$\Delta H_{пл}$ , Дж/г	$t_{пл}$ , °C
	KCl	$KVO_2$	$K_2MoO_4$	$K_2WO_4$		
1	58	9	23	10	382	605
2	58,4	8	13,8	19,8	397	605
3	59	8	6	27	395	610

## ВЫВОДЫ

1. Методом ДТА изучена впервые фазовая диаграмма четырехкомпонентной системы  $KCl - KVO_2 - K_2MoO_4 - K_2WO_4$ . Показано, что двойные поясные твердые растворы на основе молибдата и вольфрамата калия в четырехкомпонентной системе устойчивы и не распадаются с образованием эвтектики.

2. Методами количественного ДТА определены энтальпии плавления составов точек, лежащих на моновариантной линии четырехкомпонентной системы. Они оказались достаточно высокими.

**2. Система  $KCl - KVO_2 - K_2CO_3 - K_2MoO_4$**  (рис.23-26, 80). Координаты четверной НВТ системы находили изучением двухмерного сечения  $A_1-B_1-C_1$  (рис. 25), выбранного в гиперобъеме ликвидуса  $KCl$  параллельно основанию  $KVO_2 - K_2CO_3 - K_2MoO_4$  тетраэдра  $KCl - KVO_2 - K_2CO_3 - K_2MoO_4$  (рис. 23-25). Положение проекции тройных НВТ на сечении  $A_1-B_1-C_1$  определяли аналитически. Состав любой точки на сечении  $A_1-B_1-C_1$  (рис.25) в истинных координатах рассчитывали из матрицы составов:

$$\begin{pmatrix} Z_1 \\ Z_2 \\ Z_3 \\ Z_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0,8 & 1 & 0,8 & 0,8 \\ 0,2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0,2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0,2 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} A1 \\ K \\ B1 \\ C1 \end{pmatrix},$$

где  $Z_i$  – содержание исходных компонентов в определяемой точке в молярных долях (%);  $A_1$ ,  $B_1$  и  $C_1$  – координаты, выраженные через составы, лежащие в вершинах сечения  $A_1-B_1-C_1$ ;  $K$  – содержание хлорида калия в соответствующей

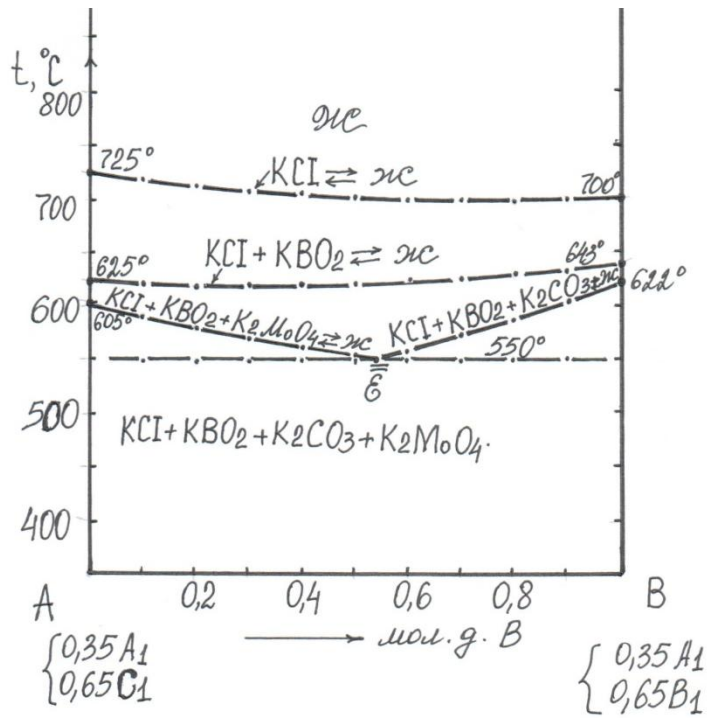
вершине трехмерного сечения  $K-A_1-B_1-C_1$ ,  $Z_1(KCl)$ ,  $Z_2(KVO_2)$ ,  $Z_3(K_2CO_3)$ ,  $Z_4(K_2MoO_4)$ .

Положение проекции тройных НВТ на сечении  $A_1-B_1-C_1$  определяли из обратной матрицы:

$$\begin{pmatrix} A1 \\ K \\ B1 \\ C1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -0,8/0,2 & 1 & -0,8/0,2 & -0,8/0,2 \\ 1/0,2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/0,2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1/0,2 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} Z_1 \\ Z_2 \\ Z_3 \\ Z_4 \end{pmatrix}.$$

На сечении  $A_1-B_1-C_1$  (рис. 25) выбирали и изучали одномерное сечение  $A - B$ . На диаграмме состояния вертикального политермического разреза  $A - B$  (рис.80) отражаются первичная кристаллизация  $KCl$ , вторичная кристаллизация  $KCl + KVO_2$ , моновариантные линии совместной кристаллизации трех фаз (линий тройных эвтектик  $E_1$  и  $E_3$ ):  $KCl + KVO_2 + K_2CO_3$ ,  $KCl + KVO_2 + K_2MoO_4$ , двойная проекция четверной эвтектики  $\bar{\varepsilon}$ , четвертичная кристаллизация  $KCl + KVO_2 + K_2CO_3 + K_2MoO_4$ . Видно, что две моновариантные линии  $\bar{E}_1 - \bar{\varepsilon}$  и  $\bar{E}_3 - \bar{\varepsilon}$  сходятся в точке четвертичной кристаллизации  $\bar{\varepsilon}$ . Точки  $\bar{\varepsilon}$  определяет направление «нонвариантного» разреза  $A_1(\bar{e}_1) - \bar{\varepsilon} - \bar{\varepsilon}$ . На фазовой диаграмме изученного разреза  $A_1(\bar{e}_1) - \bar{\varepsilon} - \bar{\varepsilon}$  (рис.81) отражаются первичная кристаллизация  $KCl$ , вторичная кристаллизация  $KCl + KVO_2$ , четвертичная кристаллизация  $KCl + KVO_2 + K_2CO_3 + K_2MoO_4$  и четверная эвтектика  $\bar{\varepsilon}$ .

Состав четверной эвтектики  $\varepsilon$  определяли изучением и построением диаграмм состояния соответствующего вертикального политермического разреза  $KCl - \bar{\varepsilon} - \varepsilon$  (рис. 82). На фазовой диаграмме изученного разреза  $KCl - \bar{\varepsilon} - \varepsilon$  после первичной кристаллизации  $KCl$  начинается четвертичная кристаллизация  $KCl + KVO_2 + K_2CO_3 + K_2MoO_4$ , что давало возможность определить координаты четверной эвтектики  $\varepsilon$  по пересечению кривой первичной кристаллизации  $KCl$  с линией четвертичных выделений (табл.46).



80. Фазовая диаграмма вертикального политермического разреза А-В системы  $\text{KCl} - \text{KBO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{MoO}_4$

Видно, что расчетные данные удовлетворительно согласуются с экспериментально выявленными координатами четверных эвтектик (табл.46).

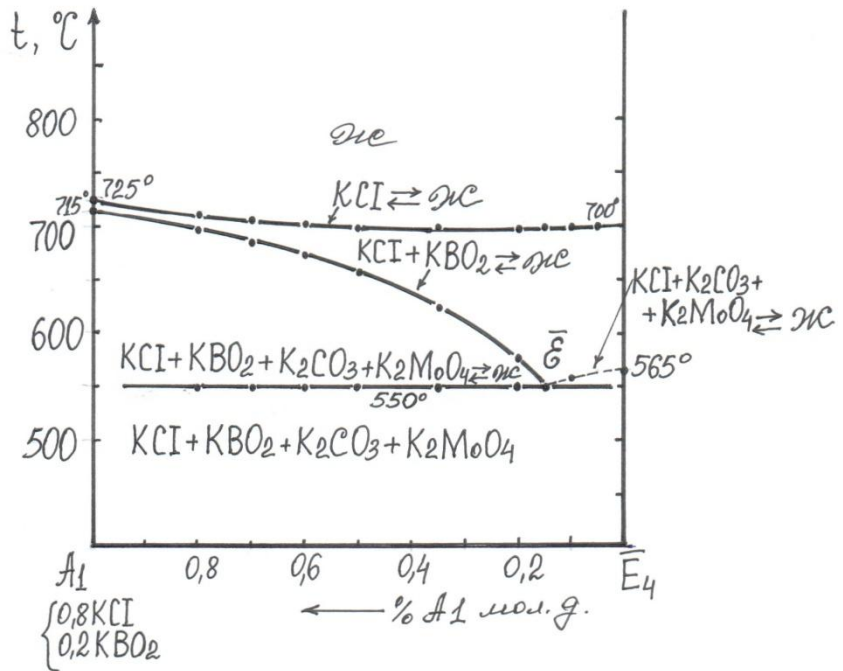


Рис. 81. Фазовая диаграмма вертикального политермического разреза  $A_1(\bar{e}_1) - \bar{\varepsilon} - \bar{\varepsilon}$  системы  $\text{KCl} - \text{KBO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{MoO}_4$

Таблица 46. Координаты четверной эвтектики системы  $\text{KCl} - \text{KBO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{MoO}_4$

Компоненты системы (характер НВТ)	Состав, экв. доли, температура °C		
	Линейная модель	Модели второго порядка	Эксперимент, ДТА
$\varepsilon_1$ :	540	550	550
$\text{KCl}$	0,49	0,495	0,50
$\text{KBO}_2$	0,09	0,075	0,08
$\text{K}_2\text{CO}_3$	0,21	0,23	0,23
$\text{K}_2\text{MoO}_4$	0,21	0,20	0,19

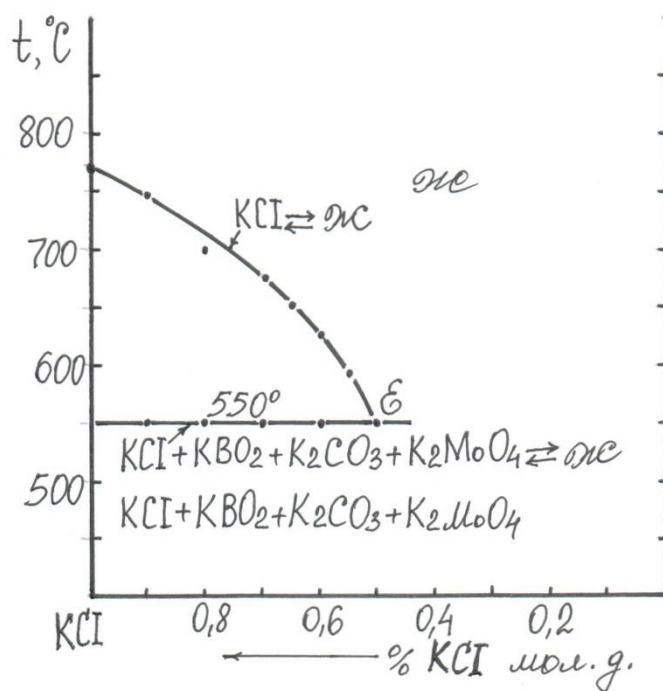


Рис. 82. Фазовая диаграмма вертикального политермического разреза  $\text{KCl} - \bar{\varepsilon} - \varepsilon$  системы  $\text{KCl} - \text{KBO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{MoO}_4$

Видно, что теплота плавления (табл.47) эвтектического состава достаточно высока, и может быть использована в тепловых фазопереходных аккумуляторах.

Таблица 47. Удельная энтальпия и температура плавления эвтектического состава четырехкомпонентной системы  $\text{KCl} - \text{KBO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{MoO}_4$

Эвтектика	Состав, мол. %				$\Delta H_{\text{пл}}$ , Дж/г	$t_{\text{пл}}$ , °C
	$\text{KCl}$	$\text{KBO}_2$	$\text{K}_2\text{CO}_3$	$\text{K}_2\text{MoO}_4$		

$\varepsilon$	50	8	22,5	19,5	440	550
---------------	----	---	------	------	-----	-----

## ВЫВОДЫ

1. ДТА с использованием приемов проективной геометрии изучена фазовая диаграмма четырехкомпонентной системы  $KCl - KVO_2 - K_2CO_3 - K_2MoO_4$ . Выявлены и уточнены координаты четверной эвтектики. Показано, что расчетные и экспериментальные данные по координатам четверной эвтектики удовлетворительно согласуются.

2. Методом количественного ДТА определена удельная теплота плавления четверного эвтектического состава. Показано, что удельная теплота плавления достаточно высока, поэтому может быть использована при разработке низкотемпературных фазопереходных теплоаккумулирующих материалов, используемых в нетрадиционных источниках энергии.

3. Полученные данные по фазовой диаграмме четырехкомпонентной системы  $KCl - KVO_2 - K_2CO_3 - K_2MoO_4$  могут быть использованы при разработке оптимальной технологии синтеза металлического молибдена, его карбидов и боридов из расплавленных сред.

**3. Система  $KCl - KVO_2 - K_2CO_3 - K_2WO_4$  (рис.27-30).** Координаты четверной НВТ определяли изучением двухмерного сечения  $A_1-B_1-C_1$ , выбранного в гиперобъеме ликвидуса  $KCl$  параллельно основанию  $KVO_2 - K_2CO_3 - K_2WO_4$  тетраэдра  $KCl - KVO_2 - K_2CO_3 - K_2WO_4$  (рис. 27-29).

Состав любой точки на сечении  $A_1-B_1-C_1$  (рис.29) в истинных координатах рассчитывали из матрицы составов:

$$\begin{pmatrix} Z_1 \\ Z_2 \\ Z_3 \\ Z_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0,8 & 1 & 0,8 & 0,8 \\ 0,2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0,2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0,2 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} A1 \\ K \\ B1 \\ C1 \end{pmatrix},$$

где  $Z_i$  – содержание исходных компонентов в определяемой точке в долях молекулярных;  $K$  – содержание хлорида калия в соответствующей вершине трехмерного сечения  $K-A_1-B_1-C_1$ ,  $Z_1(KCl)$ ,  $Z_2(KVO_2)$ ,  $Z_3(K_2CO_3)$ ,  $Z_4(K_2WO_4)$ .

Положение проекции тройных НВТ на сечении  $A_1$ - $B_1$ - $C_1$  определяли из обратной матрицы:

$$\begin{pmatrix} A1 \\ K \\ B1 \\ C1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -0,8/0,2 & 1 & -0,8/0,2 & -0,8/0,2 \\ 1/0,2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/0,2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1/0,2 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} Z_1 \\ Z_2 \\ Z_3 \\ Z_4 \end{pmatrix}.$$

На выбранном сечении  $A_1$ - $B_1$ - $C_1$  (рис.29) выбирали и изучали одномерное сечение  $A - B$ . На диаграмме состояния вертикального политермического разреза  $A - B$  (рис.83) отражаются первичная кристаллизация  $KCl$ , вторичная кристаллизация  $KCl + KVO_2$ , моновариантные линии совместной кристаллизации трех фаз (линий тройных эвтектик  $E_1$  и  $E_3$ ):  $KCl - KVO_2 - K_2CO_3$ ,  $KCl - KVO_2 - K_2WO_4$ , двойная проекция четверной эвтектики  $\bar{\varepsilon}$ , четвертичная кристаллизация  $KCl + KVO_2 + K_2CO_3 + K_2WO_4$ . Видно, что две моновариантные линии  $\bar{E}_1 - \bar{\varepsilon}$  и  $\bar{E}_3 - \bar{\varepsilon}$  сходятся в точке четвертичной кристаллизации  $\bar{\varepsilon}$ .

Точка  $\bar{\varepsilon}$  определяет направление «нонвариантного» разреза  $A_1(\bar{e}_1) - \bar{\varepsilon} - \bar{\varepsilon}$ . На фазовой диаграмме изученного разреза  $A_1(\bar{e}_1) - \bar{\varepsilon} - \bar{\varepsilon}$  (рис.84) отражаются первичная кристаллизация  $KCl$ , вторичная кристаллизация  $KCl + KVO_2$ , четвертичная кристаллизация  $KCl + KVO_2 + K_2CO_3 + K_2WO_4$  и четверная эвтектика  $\bar{\varepsilon}$ .

Состав четверной эвтектики  $\bar{\varepsilon}$  определяли изучением и построением диаграмм состояния соответствующего вертикального политермического разреза  $KCl - \bar{\varepsilon} - \bar{\varepsilon}$  (рис. 85). На фазовой диаграмме изученного разреза  $KCl - \bar{\varepsilon} - \bar{\varepsilon}$  после первичной кристаллизации  $KCl$  начинается четвертичная кристаллизация  $KCl + KVO_2 + K_2CO_3 + K_2WO_4$ , что давало возможность определить координаты четверной эвтектики  $\bar{\varepsilon}$  по пересечению кривой первичной кристаллизации  $KCl$  с линией четвертичных выделений (табл.48).

Расчетные данные удовлетворительно согласуются с экспериментально выявленными координатами четверных эвтектик (табл.48).

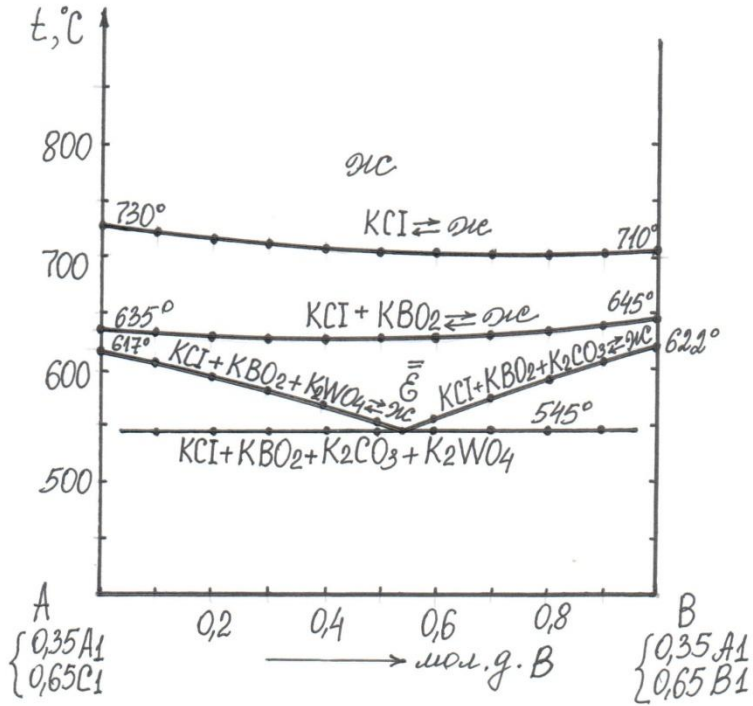


Рис. 83. Фазовая диаграмма состояния вертикального политермического разреза А-В системы КСl - КВO<sub>2</sub> - К<sub>2</sub>СО<sub>3</sub> - К<sub>2</sub>WО<sub>4</sub>.

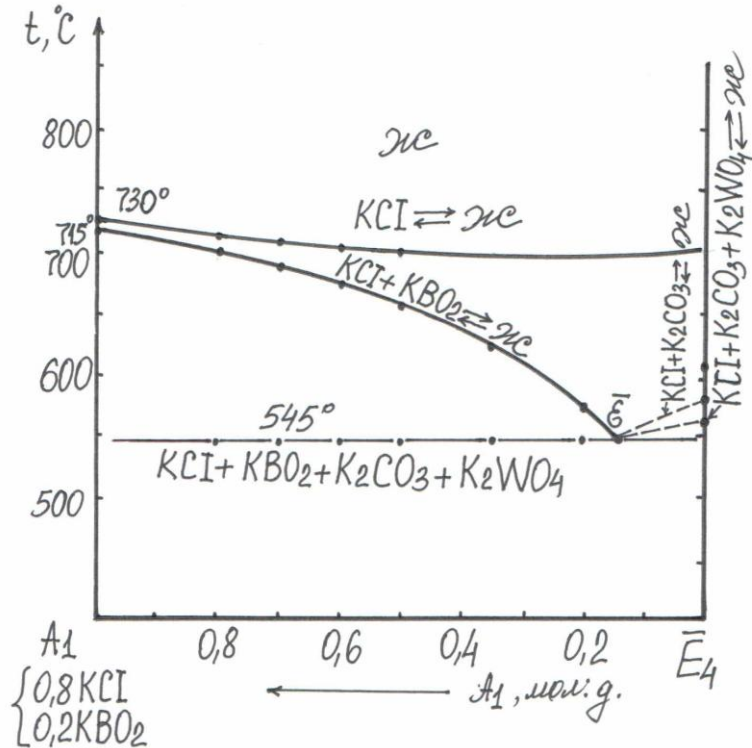


Рис. 84. Фазовая диаграмма состояния вертикального политермического Разреза  $A_1(\bar{e}_1) - \bar{\varepsilon} - \bar{\varepsilon}$  системы КСl - КВO<sub>2</sub> - К<sub>2</sub>СО<sub>3</sub> - К<sub>2</sub>WО<sub>4</sub>.



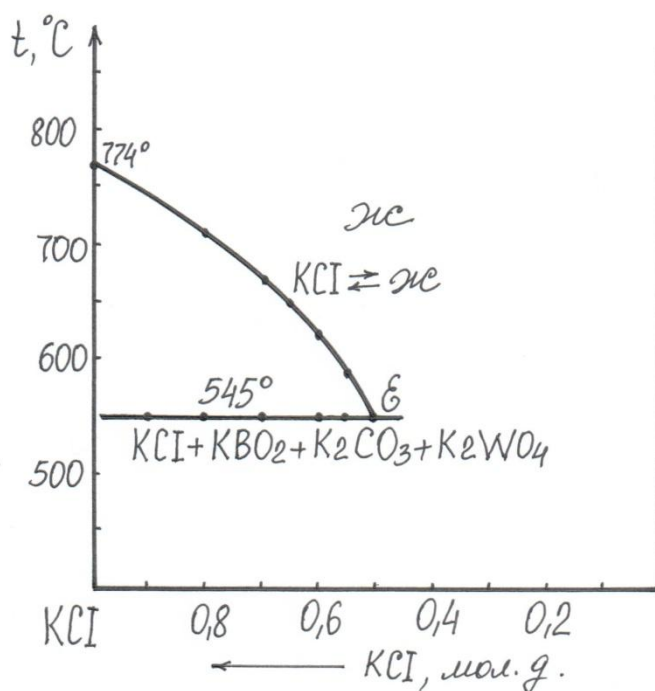


Рис. 85. Фазовая диаграмма состояния вертикального политермического разреза  $\text{KCl} - \bar{\varepsilon} - \varepsilon$  системы  $\text{KCl} - \text{KBO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{WO}_4$ .

Таблица 48. Координаты четверной эвтектики системы  
 $\text{KCl} - \text{KBO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{WO}_4$

Компоненты системы (характер НВТ)	Состав, экв. доли, температура °С		
	Линейная модель	Модели второго порядка	Эксперимент, ДТА
ε:	540	550	545
KCl	0,49	0,495	0,50
KBO <sub>2</sub>	0,09	0,075	0,08
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,21	0,23	0,225
K <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	0,21	0,20	0,195

Найденное методом количественного ДТА, значение удельной теплоты плавления эвтектического состава достаточно высокое (табл. 49), что делает данный сплав перспективным материалом тепловых фазопереходных аккумуляторов.

Таблица 49. Удельная энтальпия и температура плавления эвтектического состава системы  $\text{KCl} - \text{KVO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{WO}_4$

Эвтектика	Состав, мол. %				$\Delta H_{\text{пл}}$ , Дж/г	$t_{\text{пл}}$ , °C
	KCl	KVO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>		
ε	50	8	22,5	19,5	433	545

## ВЫВОДЫ

1. ДТА с использованием приемов проективной геометрии изучена фазовая диаграмма четырехкомпонентной системы  $\text{KCl} - \text{KVO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{WO}_4$ , выявлены и уточнены координаты четверной эвтектики. Использование расчетно-экспериментального метода позволило спланировать эксперимент и минимизировать объем экспериментальных исследований в десятки раз.

2. Методом количественного ДТА определена удельная теплота плавления четверного эвтектического состава. Показано, что теплота плавления эвтектического состава достаточно высока, что делает данный сплав перспективным материалом тепловых фазопереходных аккумуляторов.

### III. 8. Фазовые диаграммы четырехкомпонентных натриевых систем $\text{NaCl} - \text{NaVO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{MoO}_4$ , $\text{NaCl} - \text{NaVO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{WO}_4$ , $\text{NaCl} - \text{NaVO}_2 - \text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{Na}_2\text{WO}_4$

1. Система  $\text{NaCl} - \text{NaVO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{MoO}_4$  (рис.35-37). Двух- и трехкомпонентные системы изучены нами ранее (мол. %):

$$E_1 = 612 \text{ }^\circ\text{C}; 16 \% \text{ NaVO}_2; 42 \% \text{ NaCl}; 42 \% \text{ Na}_2\text{CO}_3$$

$$E_2 = 620 \text{ }^\circ\text{C}; 54 \% \text{ NaCl}; 10\% \text{ NaVO}_2; 36 \% \text{ Na}_2\text{MoO}_4 \quad []$$

$$E_3 = 603 \text{ }^\circ\text{C}; 24 \% \text{ NaCl}; 4\% \text{ NaVO}_2; 72 \% \text{ Na}_2\text{MoO}_4 \quad []$$

$$E_4 = 568 \text{ }^\circ\text{C}; 12 \% \text{ NaVO}_2; 28 \% \text{ Na}_2\text{CO}_3; 60 \% \text{ Na}_2\text{MoO}_4$$

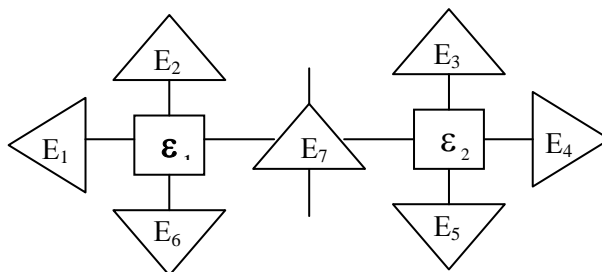
$$E_5 = 548 \text{ }^\circ\text{C}; 16 \% \text{ NaCl}; 26\% \text{ Na}_2\text{CO}_3; 58 \% \text{ Na}_2\text{MoO}_4 \quad []$$

$$E_6 = 572 \text{ }^\circ\text{C}; 40 \% \text{ NaCl}; 32\% \text{ Na}_2\text{CO}_3; 28 \% \text{ Na}_2\text{MoO}_4 \quad []$$

#### Древо кристаллизации системы $\text{NaCl} - \text{NaVO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{MoO}_4$ .

Внутренним сечением  $\text{NaVO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{D}$  с тройной эвтектикой ( $E_7$ ) система  $\text{NaCl} - \text{NaVO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{MoO}_4$  триангулируется на две подсистемы  $\text{NaCl} - \text{NaVO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{D}$  и  $\text{NaVO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{D}$  ( $\text{D} = \text{Na}_3\text{MoO}_4\text{Cl}$ , рис.35-37). Методом априорного прогноза древа кристаллизации МКС выявлено, что в

системе  $\text{NaCl} - \text{NaBO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{MoO}_4$  реализуются две четверные эвтектики  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$ , в которых кристаллизуются фазы:  $\varepsilon_1 = \text{NaCl} + \text{NaBO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{D}$  и  $\varepsilon_2 = \text{NaBO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{D}$ .



Для определения координат тройной эвтектики  $E_7$  системы  $\text{NaBO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{D}$  (триангулирующее сечение, рис. 36) изучены вертикальные политермические разрезы  $\text{K} - \text{L}$  (рис.86а) и  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \bar{E}_7 - E_7$  (рис.86б), на фазовых диаграммах состояния которых отражается тройная эвтектика  $E_7$  (табл. 50).

Для определения координат четверных эвтектик  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  на двухмерном сечении  $\text{A} - \text{B} - \text{C}$  (рис. 37) изучен наиболее информативный вертикальный политермический разрез  $\text{M} - \text{N}$ , на фазовой диаграмме состояния которого (рис. 87) отражаются двойные проекции четверных эвтектик  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$ .

Далее были изучены вертикальные политермические разрезы  $\text{A} - \bar{E}_1$  и  $\text{A} - \bar{E}_2$  (рис.88,89), на фазовых диаграммах состояния которых отражаются одинарные проекции четверных эвтектик  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  ( $\bar{E}_1$  и  $\bar{E}_2$ ).

После этого были изучены вертикальные политермические разрезы  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \bar{E}_1 - \varepsilon_1$  (рис.90а) и  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \bar{E}_2 - \varepsilon_2$  (рис.90б), на фазовых диаграммах состояния которых отражаются четверные эвтектики  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  (табл. 51).

Таблица 50. Координаты тройной эвтектики  $E_7$  триангулирующего сечения  $\text{NaBO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-D}$  системы  $\text{NaCl - NaBO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{MoO}_4$

Компоненты системы (внутреннее сечение)	Температура, °С, состав, мол. Доли		
	расчеты по уравнениям второго порядка		эксперимент, ДТА
	$\Delta^* = 0$	$\Delta^* \neq 0$	
В координатах $z_1, z_2, z_3$			
$t(E_7):$	544	556	572
$\text{NaBO}_2 (z_1)$	0,24	0,10	0,10
$\text{Na}_2\text{CO}_3 (z_2)$	0,28	0,32	0,32
$\text{Na}_3\text{MoO}_4\text{Cl} (z_3)$	0,48	0,58	0,58
В координатах $z_1, z_2, z_3, z_4$			
$t(E_7):$	544	556	572
$\text{NaBO}_2 (z_1)$	0,29	0,10	0,10
$\text{Na}_2\text{CO}_3 (z_2)$	0,28	0,32	0,32
$\text{NaCl} (z_3)$	0,24	0,29	0,29
$\text{Na}_2\text{MoO}_4(z_4)$	0,24	0,29	0,29

$\Delta^*$  - отклонение поверхности ликвидуса от плоскости по линии, соединяющей двойные эвтектики.

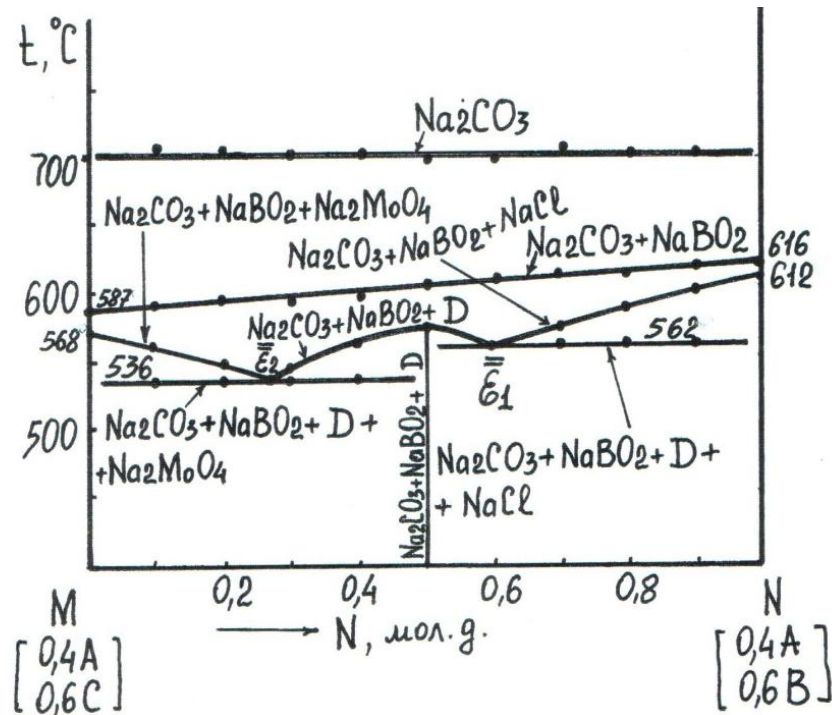


Рис.87. Фазовая диаграмма вертикального политермического разреза MN системы  $\text{NaCl - NaBO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{MoO}_4$

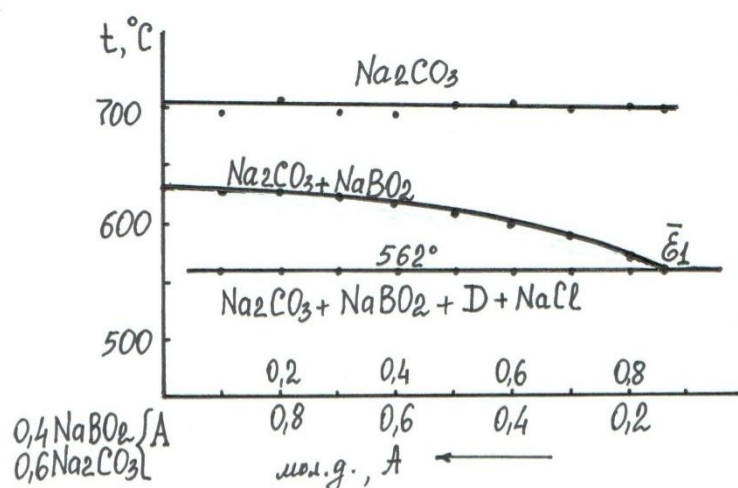


Рис.88. Фазовая диаграмма вертикального политермического разреза  $A - \bar{E}_1$  системы  $\text{NaCl} - \text{NaBO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{MoO}_4$

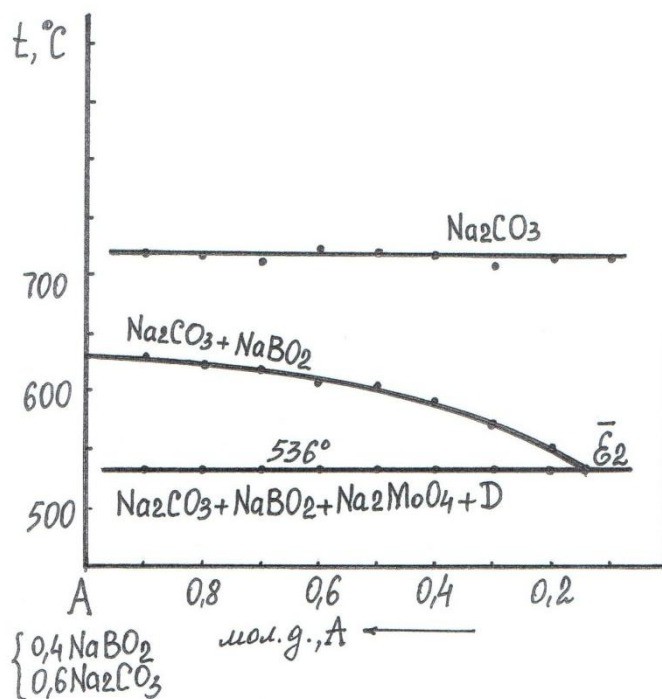


Рис.89. Фазовая диаграмма вертикального политермического разреза  $A - \bar{E}_2$  системы  $\text{NaCl} - \text{NaBO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{MoO}_4$

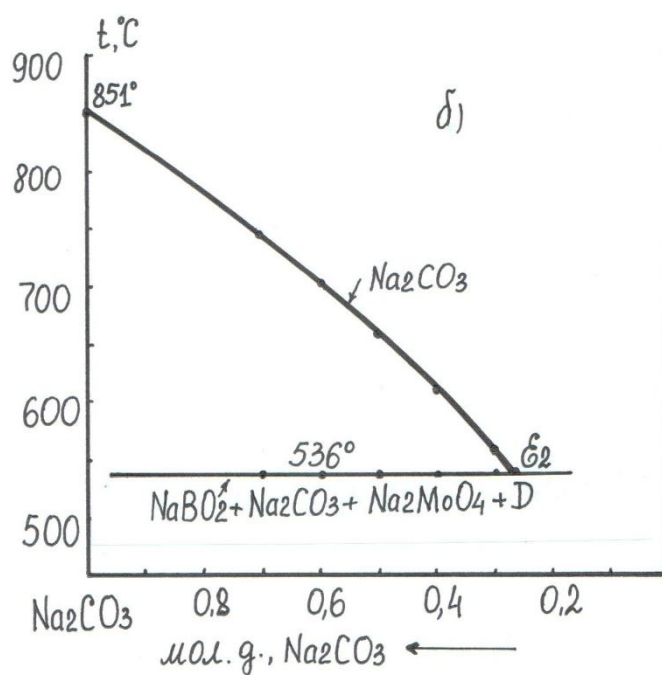
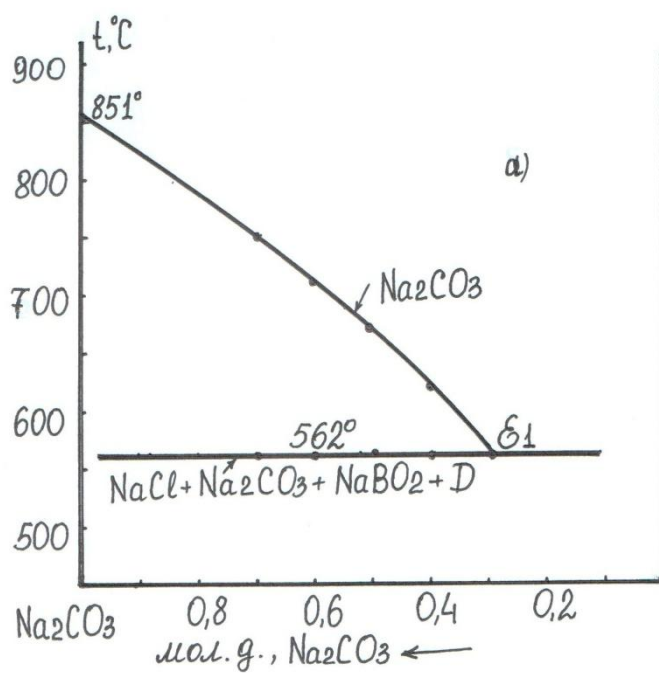


Рис.90. Фазовые диаграммы вертикальных политермических разрезов:  
 а)  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \bar{\epsilon}_1 - \epsilon_1$ , б)  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \bar{\epsilon}_2 - \epsilon_2$  системы  $\text{NaCl} - \text{NaBO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{MoO}_4$

Таблица 51. Координаты четверных эвтектик системы  
 $\text{NaCl-NaBO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{MoO}_4$

Компоненты системы	Состав, мол. доли, t, °C			
	расчеты по уравнениям второго порядка		эксперимент, ДТА	
	$\bar{\epsilon}_1$	$\bar{\epsilon}_2$	$\bar{\epsilon}_1$	$\bar{\epsilon}_2$
	в координатах А, В, С			
Т	552	534	562	536
А	0,12	0,11	0,14	0,14
В	0,54	0,24	0,52	0,23
С	0,34	0,65	0,34	0,63
	в истинных координатах $z_1, z_2, z_3, z_4$			
	$\epsilon_1$	$\epsilon_2$	$\epsilon_1$	$\epsilon_2$
Т	552	534	562	536
NaCl ( $z_1$ )	0,37	0,15	0,36	0,17
NaBO <sub>2</sub> ( $z_2$ )	0,09	0,10	0,10	0,10
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ( $z_3$ )	0,30	0,28	0,305	0,27
Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ( $z_4$ )	0,24	0,47	0,235	0,46

Удельные энтальпии плавления образцов эвтектических составов определены методом количественного ДТА (табл. 52).

Таблица 52. Удельные энтальпии и температуры плавления эвтектических составов

Эвтектика	Состав, мол. %				$\Delta H_{\text{пл}}$ , Дж/г	$t_{\text{пл}}$ , °C
	NaCl	NaBO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>		
$E_7$	29	10	32	29	420	572
$\epsilon_1$	36	10	30,5	23,5	405	562
$\epsilon_2$	17	10	27	46	380	536

## ВЫВОДЫ

ДТА изучена впервые фазовая диаграмма четырехкомпонентной системы  $\text{NaCl - NaBO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{MoO}_4$ , выявлены координаты тройной и четверных эвтектик.

Расчетные и экспериментальные данные по координатам тройной и четверных эвтектик удовлетворительно согласуются.

**2. Система NaCl - NaBO<sub>2</sub> -Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> -Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (рис.38).** Методом ДТА выявлены координаты тройной и четверных эвтектик:

$E_{\text{вн.сеч}}$ : 583 °С, 29% NaCl, 10% NaBO<sub>2</sub>, 32% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 29% Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>

$\varepsilon_1$ : 575 °С, 42% NaCl, 8% NaBO<sub>2</sub>, 35% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 15% Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>

$\varepsilon_2$ : 550 °С, 14% NaCl, 9% NaBO<sub>2</sub>, 23 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 54% Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>

Двух- и трехкомпонентные системы изучены ранее нами (рис. 38):

$E_1 = 612$  °С; 16 % NaBO<sub>2</sub>; 42 % NaCl; 42 % Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

$E_2 = 628$  °С; 8 % NaBO<sub>2</sub>; 20 % NaCl, 72 % Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>

$E_3 = 655$  °С; 9 % NaBO<sub>2</sub>; 53 % NaCl, 38 % Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>

$E_4 = 575$  °С; 12 % NaBO<sub>2</sub>; 32 % Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; 56 % Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>

$E_5 = 569$  °С; 13 % NaCl; 27% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; 60 % Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> [1 ]

$E_6 = 582$  °С; 46 % NaCl; 33% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; 21 % Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> [1 ]

Внутренним сечением NaBO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-D с тройной эвтектикой ( $E_7$ ) четырехкомпонентная система NaCl -NaBO<sub>2</sub> -Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> -Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> триангулируется на две подсистемы NaCl-NaBO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-D и NaBO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> - D (D = Na<sub>3</sub>WO<sub>4</sub>Cl, рис.39). Методом априорного прогноза древа кристаллизации МКС выявлено, что в системе NaCl -NaBO<sub>2</sub> -Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> -Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> реализуются две четверные эвтектики  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$ , в которых кристаллизуются следующие фазы (рис.39):  $\varepsilon_1$ : NaCl + NaBO<sub>2</sub> + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + D и  $\varepsilon_2$ : NaBO<sub>2</sub> + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> + D

Результаты априорного прогноза древа кристаллизации и расчета координат четверных эвтектик позволили исследовать систему NaCl -NaBO<sub>2</sub> -Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> -Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> дифференциальным термическим анализом минимальным количеством политермических разрезов.

Для определения координат тройной эвтектики  $E_7$  системы NaBO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-D (рис.38, 40) изучены вертикальные политермические разрезы  $KL(\bullet)$  и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-



$\bar{E}_7 - E_7$  (x), на фазовых диаграммах состояния которых отражается тройная эвтектика  $E_7$  (рис.91, табл. 53).

При выявлении координат четверных эвтектик  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  на двухмерном сечении  $ABC$  (рис.38, 41) изучен наиболее информативный вертикальный политермический разрез  $M-N$ , на фазовой диаграмме состояния которого отражаются двойные проекции четверных эвтектик  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  (рис.92).

Далее были изучены вертикальные политермические разрезы  $A-\bar{\varepsilon}_1$  и  $A-\bar{\varepsilon}_2$  (рис.41, 93,94), на фазовых диаграммах состояния которых отражаются одинарные проекции четверных эвтектик  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  ( $\bar{\varepsilon}_1$  и  $\bar{\varepsilon}_2$ , рис.38,41,93,94).

После этого были изучены вертикальные политермические («нонвариантные») разрезы  $\text{Na}_2\text{CO}_3-\bar{\varepsilon}_1-\varepsilon_1$  (o) и  $\text{Na}_2\text{CO}_3-\bar{\varepsilon}_2-\varepsilon_2$  (•), на фазовых диаграммах состояния которых отражаются четверные эвтектики  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$  (рис.95, табл. 54).

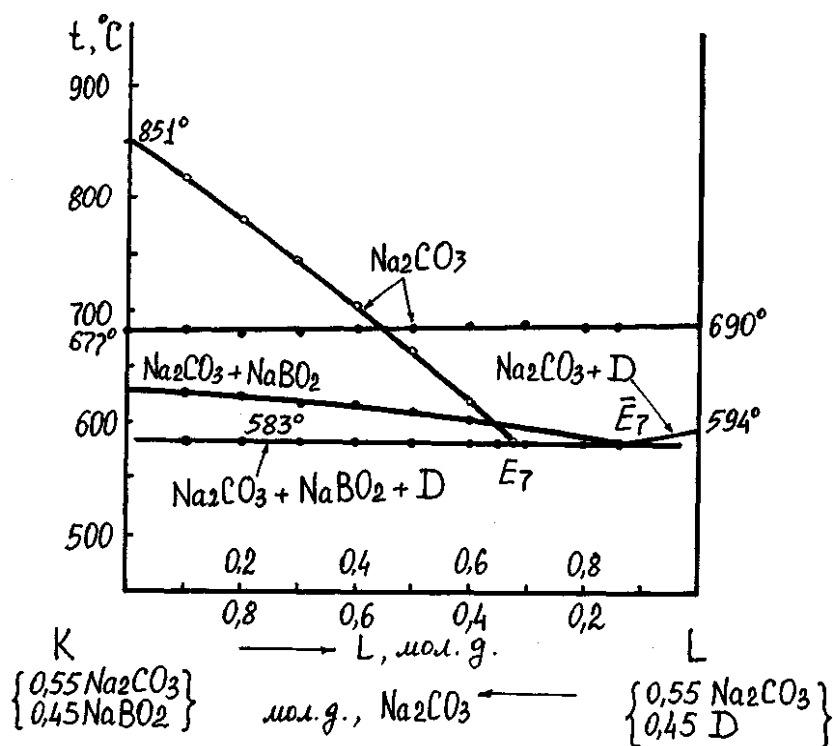


Рис. 91. Фазовые диаграммы состояния вертикальных политермических разрезов  $KL$  (•) и  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \bar{E}_7 - E_7$  (°) системы  $\text{NaCl} - \text{NaBO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{WO}_4$ .

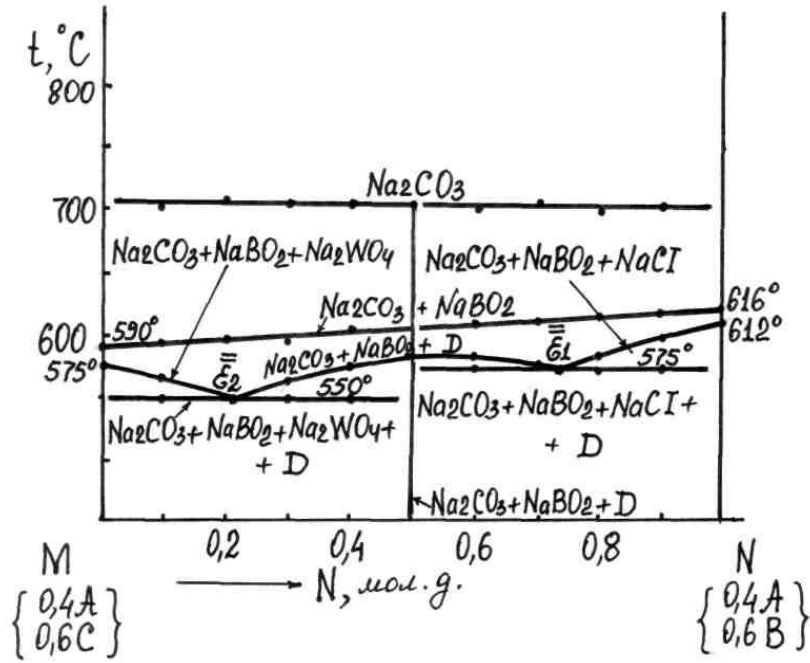


Рис.92. Фазовая диаграмма состояния вертикального политермического разреза M-N системы NaCl -NaBO<sub>2</sub> -Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> -Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>.

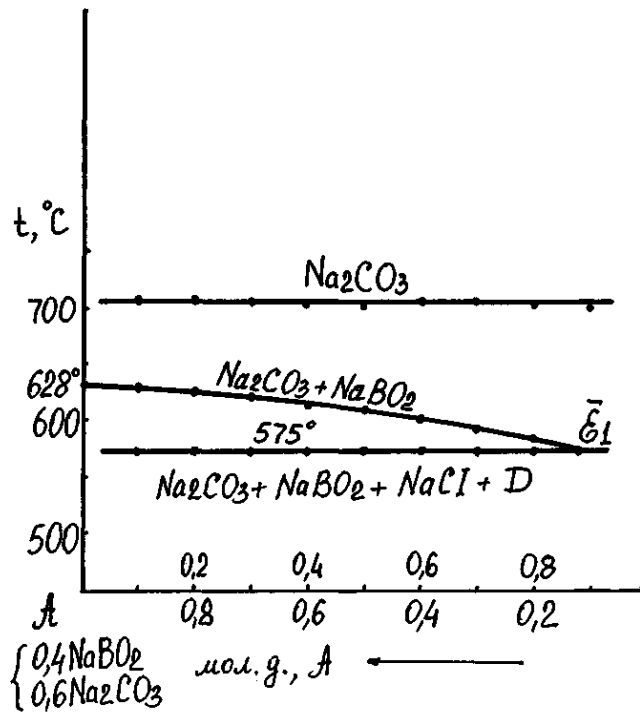


Рис.93. Фазовая диаграмма состояния вертикального политермического разреза A- $\bar{E}_1$  системы NaCl -NaBO<sub>2</sub> -Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> -Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>.

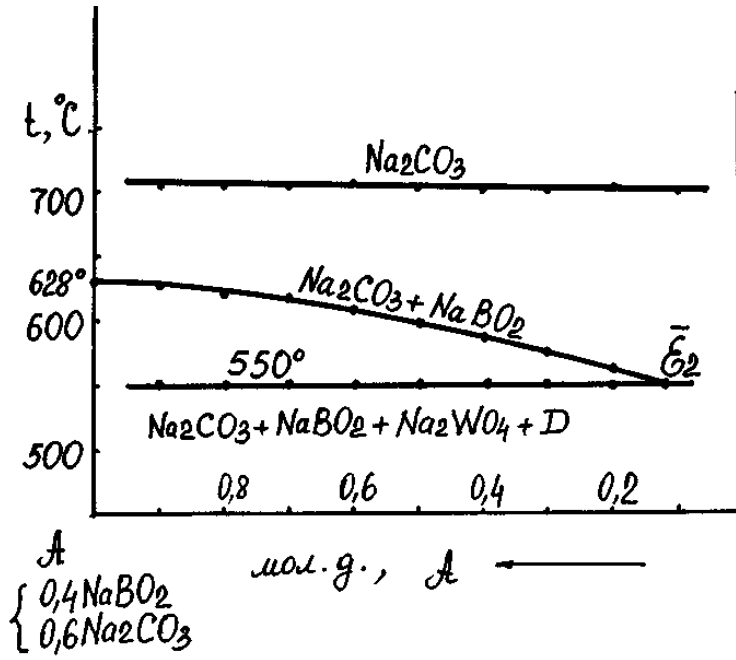


Рис. 94. Фазовая диаграмма состояния вертикального политермического разреза А- $\bar{E}_2$  системы NaCl -NaBO<sub>2</sub> -Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> -Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>.

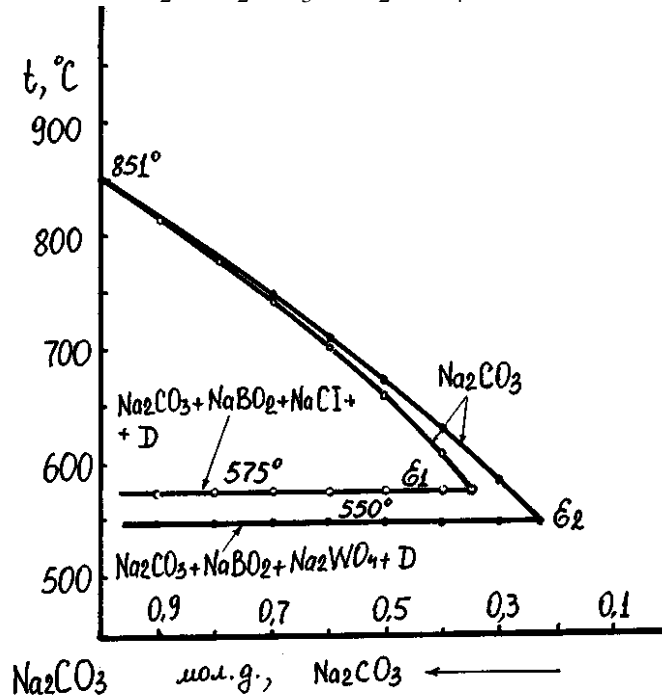


Рис. 95. Фазовые диаграммы состояния вертикальных политермических разрезов Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>- $\bar{E}_1$ - $E_1$  (•) и Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>- $\bar{E}_2$ - $E_2$  (○) системы NaCl -NaBO<sub>2</sub> -Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>.

Таблица 53. Координаты тройной эвтектики  $E_7$  внутреннего сечения  $\text{NaBO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-D}$  системы  $\text{NaCl -NaBO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{WO}_4$

Компоненты системы (внутреннее сечение)	Температура, °C, состав, мол. доли	
	расчеты по уравнениям второго порядка	эксперимент, ДТА
	$\Delta^* \neq 0$	
в истинных координатах $z_1, z_2, z_3$		
$t (E_7):$	579	583
$\text{NaBO}_2 (z_1)$	0,11	0,10
$\text{Na}_2\text{CO}_3 (z_2)$	0,32	0,32
$\text{Na}_3\text{WO}_4\text{Cl} (z_3)$	0,57	0,58
в истинных координатах $z_1, z_2, z_3, z_4$		
$t (E_7):$	579	583
$\text{NaBO}_2 (z_1)$	0,11	0,10
$\text{Na}_2\text{CO}_3 (z_2)$	0,32	0,32
$\text{NaCl} (z_3)$	0,285	0,29
$\text{Na}_2\text{WO}_4 (z_5)$	0,285	0,29

$\Delta^*$  - отклонение поверхности ликвидуса от плоскости по линии, соединяющей двойные эвтектики.

Таблица 54. Координаты четверных эвтектик системы  $\text{NaCl -NaBO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{WO}_4$

Компоненты системы	Состав, мол. доли, $t, ^\circ\text{C}$			
	расчеты по уравнениям второго порядка		результаты дифференциального термического анализа	
	$\bar{\varepsilon}_1$	$\bar{\varepsilon}_2$	$\bar{\varepsilon}_1$	$\bar{\varepsilon}_2$
в координатах $A, B, C$ , в проекции на сечение $ABC$				
$t:$	565	540	575	550
A	0,126	0,147	0,12	0,123
B	0,203	0,647	0,18	0,646
C	0,671	0,206	0,70	0,231
в истинных координатах $z_1, z_2, z_3, z_4$				
	$\varepsilon_1$	$\varepsilon_2$	$\varepsilon_1$	$\varepsilon_2$

t	565	540	575	550
NaCl ( $z_1$ )	0,16	0,44	0,14	0,42
NaBO <sub>2</sub> ( $z_2$ )	0,10	0,10	0,09	0,08
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ( $z_3$ )	0,21	0,32	0,23	0,35
Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ( $z_4$ )	0,53	0,14	0,54	0,15

Удельные энтальпии плавления образцов эвтектических составов системы NaCl -NaBO<sub>2</sub> -Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> -Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, выявленные методом количественного ДТА, имеют высокие значения (табл.55).

Таблица 55. Удельные энтальпии и температуры плавления эвтектических составов

Эвтектика	Состав, мол. %				$\Delta H_{\text{пл}}$ , Дж/г	$t_{\text{пл}}$ , °C
	NaCl	NaBO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>		
$E_7$	29	10	32	29	408	583
$\varepsilon_1$	42	8	35	15	390	575
$\varepsilon_2$	14	9	23	54	380	550

## ВЫВОДЫ

Методом дифференциального термического анализа впервые изучена четырехкомпонентная система NaCl -NaBO<sub>2</sub> -Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> -Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>. Выявлены координаты одной тройной и двух четверных эвтектик.

Расчетные и экспериментальные данные по координатам тройной и четверных эвтектик удовлетворительно согласуются (табл. 53,54).

Композиции эвтектических составов могут быть использованы в качестве рабочих тел тепловых аккумуляторов и расплавленных электролитов химических источников тока, так как обладают значительными теплотами плавления (табл.55), а также при разработке оптимальной технологии электрохимического синтеза металлического молибдена, его карбидов и боридов из расплавленных сред.

**3. Система  $\text{NaBO}_2\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4$  (рис. 96).** Из анализа двухкомпонентных систем (рис.96) следует, что они характеризуются различными типами диаграмм состояния. Системы  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{NaBO}_2\text{--Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{NaBO}_2\text{--Na}_2\text{WO}_4$  и  $\text{NaBO}_2\text{--Na}_2\text{CO}_3$  являются эвтектическими. Экспериментальные данные по ним различных авторов удовлетворительно согласуются. В системе  $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4$  компоненты образуют непрерывные ряды двойных твердых растворов  $\text{Na}_2[\text{MoO}_{4(x)}\text{WO}_{4(1-x)}]$ .

Трехкомпонентные системы  $\text{NaBO}_2\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{WO}_4$  и  $\text{NaBO}_2\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{MoO}_4$  изучены нами ранее.

В системах  $\text{NaBO}_2\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4$  двойные поясные твердые растворы  $\text{Na}_2[\text{MoO}_{4(x)}\text{WO}_{4(1-x)}]$  устойчивы, а на моновариантных линиях отсутствуют точки максимума или минимума.

С учетом характера взаимодействия компонентов в двухкомпонентной  $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4$  и трехкомпонентных  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4$  и  $\text{NaBO}_2\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4$  системах (рис.96) можно сделать предположение, что в системе  $\text{NaBO}_2\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4$  двойные твердые растворы  $\text{Na}_2[\text{MoO}_{4(x)}\text{WO}_{4(1-x)}]$  не будут распадаться с образованием четверной нонвариантной точки.

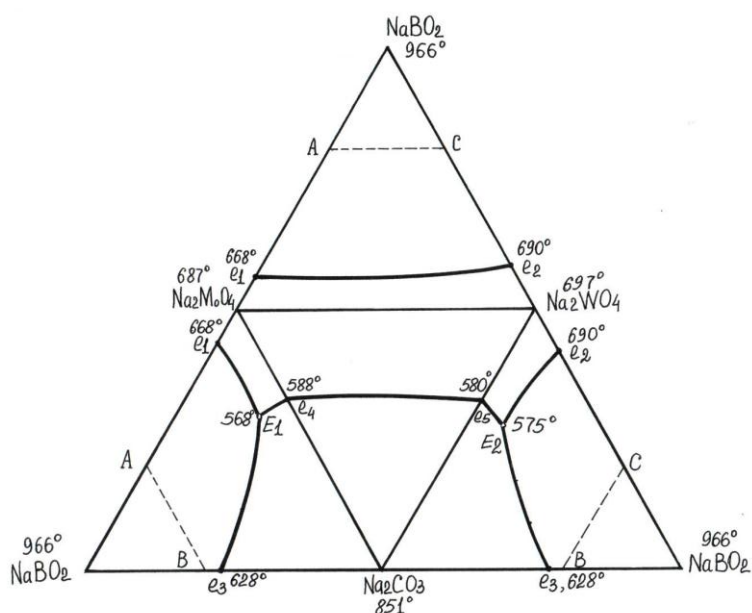


Рис. 96. Развертка четырехкомпонентной системы  $\text{NaBO}_2\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4$  с указанием выбранного сечения  $ABC$

Для подтверждения этих предположений нами исследовано сечение  $ABC$  в объеме ликвидуса  $\text{NaBO}_2$  (рис. 96,97), на котором изучены вертикальные политермические разрезы  $M\text{--}N$ ,  $B\text{--}K$  и  $B\text{--}O$  (рис. 97).

На фазовой диаграмме состояния политермического разреза  $M\text{--}N$  (рис. 98) отражаются первичная кристаллизация  $\text{NaBO}_2$ , вторичная кристаллизация  $\text{NaBO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ , а также третичная кристаллизация  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaBO}_2 + \text{Na}_2[\text{MoO}_{4(x)}\text{WO}_{4(1-x)}]$ . На термограммах ДТА отсутствуют спектры, которые соответствовали бы совместной кристаллизации четырех фаз, что подтверждает устойчивость двойных твердых растворов  $\text{Na}_2[\text{MoO}_{4(x)}\text{WO}_{4(1-x)}]$  и отсутствие четверной инвариантной точки.

Далее для определения положения линии совместной кристаллизации трех фаз  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaBO}_2 + \text{Na}_2[\text{MoO}_{4(x)}\text{WO}_{4(1-x)}]$  на сечении  $ABC$  (рис. 97) изучены фазовые диаграммы состояния вертикальных политермических разрезов  $B\text{--}K$  (рис. 99) и  $B\text{--}O$  (рис.100), на которых кривые вторичной кристаллизации  $\text{NaBO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$  пересекаются с линией третичной кристаллизации  $\text{Na}_2\text{CO}_3 +$

$\text{NaBO}_2 + \text{Na}_2[\text{MoO}_{4(x)}\text{WO}_{4(1-x)}]$  в соответствующих точках  $K$  и  $O$ .

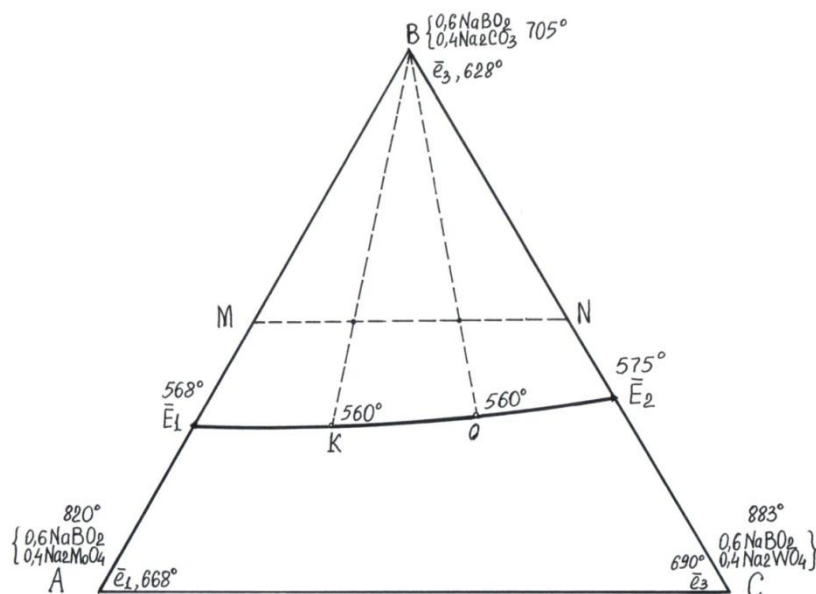


Рис.97. Двухмерное сечение ABC четырехкомпонентной системы  $\text{NaBO}_2$ – $\text{Na}_2\text{CO}_3$ – $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ – $\text{Na}_2\text{WO}_4$

Для определения положения поверхности третичной кристаллизации  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaBO}_2 + \text{Na}_2[\text{MoO}_{4(x)}\text{WO}_{4(1-x)}]$  в четырехкомпонентной системе  $\text{NaBO}_2$ – $\text{Na}_2\text{CO}_3$ – $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ – $\text{Na}_2\text{WO}_4$  изучен вертикальный политермический разрез  $\text{NaBO}_2 - K - K'$  (рис.101).



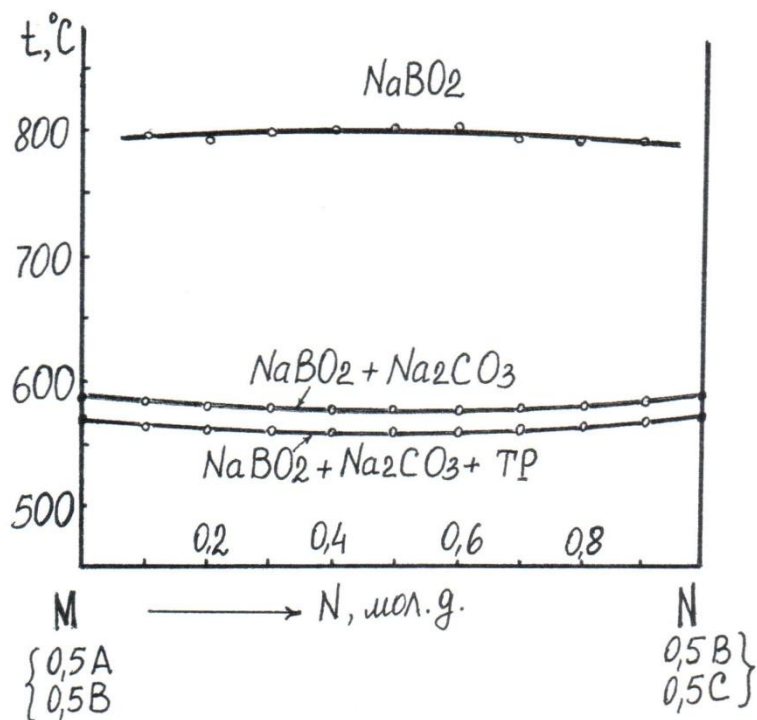


Рис.98. Двухмерное сечение MN четырехкомпонентной системы  $\text{NaBO}_2\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4$

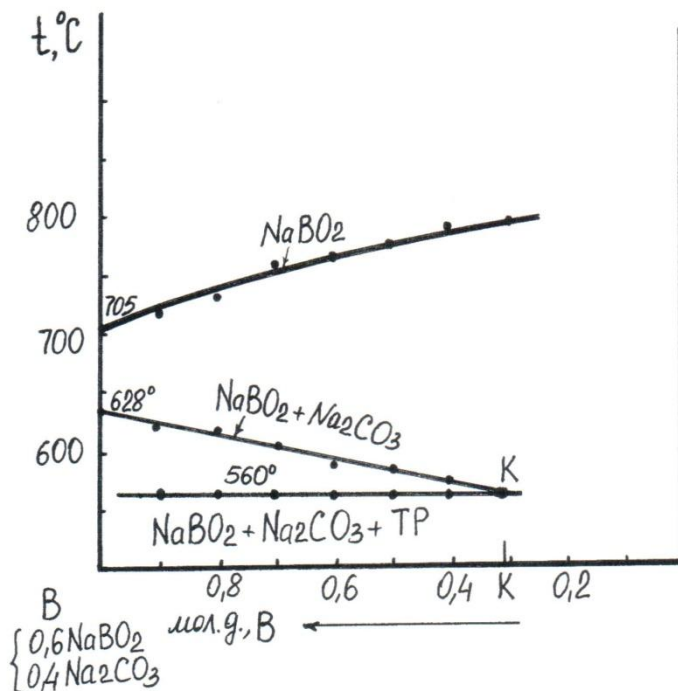


Рис. 99. Вертикальное политермическое сечение BK четырехкомпонентной системы  $\text{NaBO}_2\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--Na}_2\text{MoO}_4\text{--Na}_2\text{WO}_4$

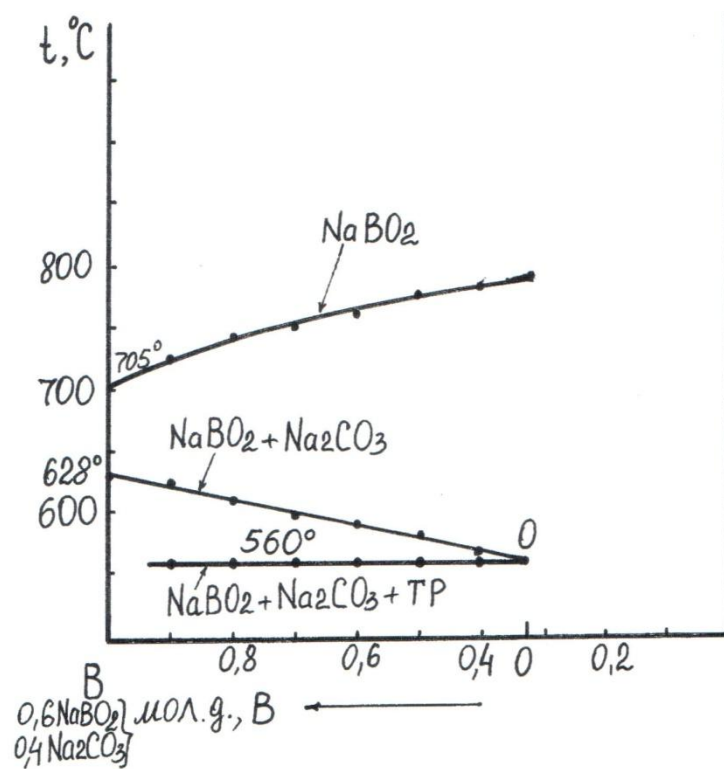


Рис. 100. Вертикальное политермическое сечение ВО четырехкомпонентной системы  $\text{NaBO}_2$ – $\text{Na}_2\text{CO}_3$ – $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ – $\text{Na}_2\text{WO}_4$

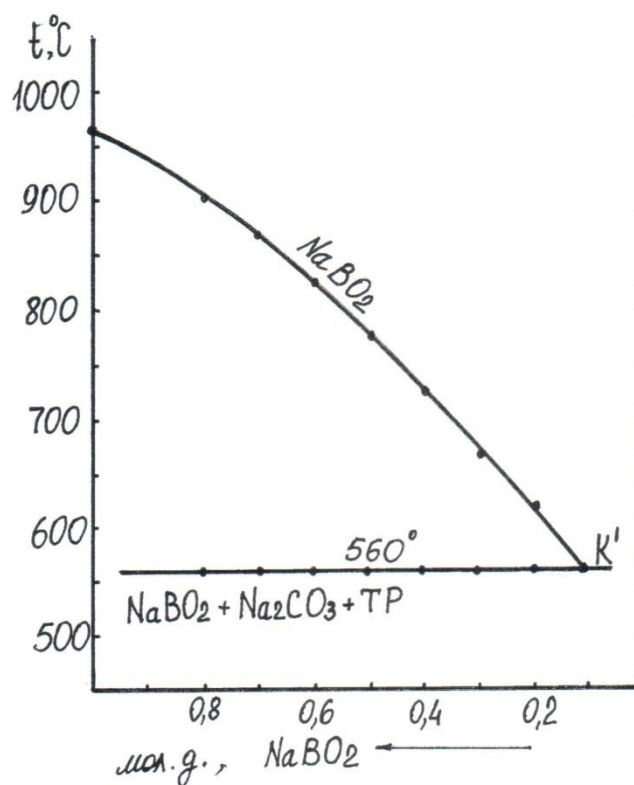


Рис. 101. Вертикальное политермическое сечение  $\text{NaBO}_2$ – $\text{K}'$  четырехкомпонентной системы  $\text{NaBO}_2$ – $\text{Na}_2\text{CO}_3$ – $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ – $\text{Na}_2\text{WO}_4$

Таблица 56. Удельные энтальпии и температуры плавления  
монотектических составов

Образец №(точка)	Состав, мол. %				$\Delta H_{\text{пл}}$ , Дж/г	$t_{\text{пл}}$ , °С
	NaBO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>		
1 (К')	11	27,5	42	19,5	377	506
2 (О')	11	28,5	21,3	39,2	356	490

### ВЫВОДЫ

Выявлено, что в системе NaBO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> отсутствуют четверные неинвариантные точки, что является следствием устойчивости поясных твердых растворов Na<sub>2</sub>[MoO<sub>4(x)</sub>WO<sub>4(1-x)</sub>] на основе Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> и Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>.

Определены удельные теплоты плавления монотектических составов, которые могут быть использованы в качестве рабочих тел тепловых аккумуляторов и расплавленных электролитов химических источников тока, так как обладают значительными теплотами плавления.

### III.9. Натрий-калиевая система.

**Система NaCl - NaBO<sub>2</sub> - Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - KCl (рис.32).** Для определения координат четверной эвтектики изучали двухмерное сечение A<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>-C<sub>2</sub> (рис. 33), выбранное в объеме ликвидуса Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> параллельно основанию NaCl - NaBO<sub>2</sub> - KCl тетраэдра NaCl - NaBO<sub>2</sub> - Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> - KCl. Положение проекции тройных НВТ на сечении A<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>-C<sub>2</sub> определяли аналитически.

Состав любой точки на сечении A<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>-C<sub>2</sub> в истинных координатах рассчитывали из матрицы составов:

$$\begin{pmatrix} Z_1 \\ Z_2 \\ Z_3 \\ Z_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 0,4 \\ 0,4 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0,4 & 0 \\ 0,6 & 1 & 0,6 & 0,6 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} A_2 \\ G \\ B_2 \\ C_2 \end{pmatrix},$$

где  $Z_i$  – содержание исходных компонентов в определяемой точке в долях эквивалента ( $Z_1(\text{KCl})$ ,  $Z_2(\text{NaCl})$ ,  $Z_3(\text{NaBO}_2)$ ,  $Z_4(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ );  $A_2$ ,  $B_2$  и  $C_2$  - координаты, выраженные через составы, лежащие в вершинах сечения A<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>;  $G$  – содержание карбоната натрия в соответствующих точках сечения A<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>.

Положение проекции тройных НВТ на сечении  $A_2$ - $B_2$ - $C_2$  определяли из обратной матрицы:

$$\begin{pmatrix} A2 \\ G \\ B2 \\ C2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & 1/0,4 \\ 1/0,4 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/0,4 & 0 \\ -0,6/0,4 & 1 & -0,6/0,4 & -0,6/0,4 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} Z_1 \\ Z_2 \\ Z_3 \\ Z_4 \end{pmatrix}.$$

На сечении  $A_2$ - $B_2$ - $C_2$  выбирали и изучали одномерное сечение  $\bar{E}_2 - \bar{E}_3$ . На диаграмме состояния вертикального политермического разреза  $\bar{E}_2 - \bar{E}_3$  (рис. 102) отражаются первичная кристаллизация  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , вторичная кристаллизация  $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ , моновариантные линии совместной кристаллизации трех фаз (линий тройных эвтектик):  $\text{NaCl} - \text{NaBO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $\bar{E}_2$ ), и  $\text{NaCl} - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{KCl}$  ( $\bar{E}_3$ ), а также двойная проекция четверной эвтектики  $\bar{\varepsilon}$ . Видно, что две моновариантные линии  $\bar{E}_2 - \bar{\varepsilon}$  и  $\bar{E}_3 - \bar{\varepsilon}$  сходятся в точке четвертичной кристаллизации  $\bar{\varepsilon}$ . Точка  $\bar{\varepsilon}$  определяет направление «нонвариантного» разреза  $A_2(\bar{e}_2) - \bar{\varepsilon} - \bar{\varepsilon}$ . Именно на этом разрезе находится проекция искомой четверной эвтектики  $\bar{\varepsilon}$ . В связи с этим состав четверной эвтектики  $\bar{\varepsilon}$  определяли изучением и построением диаграммы состояния соответствующего вертикального политермического разреза  $A_2(\bar{e}_2) - \bar{\varepsilon} - \bar{\varepsilon}$  (рис. 103).

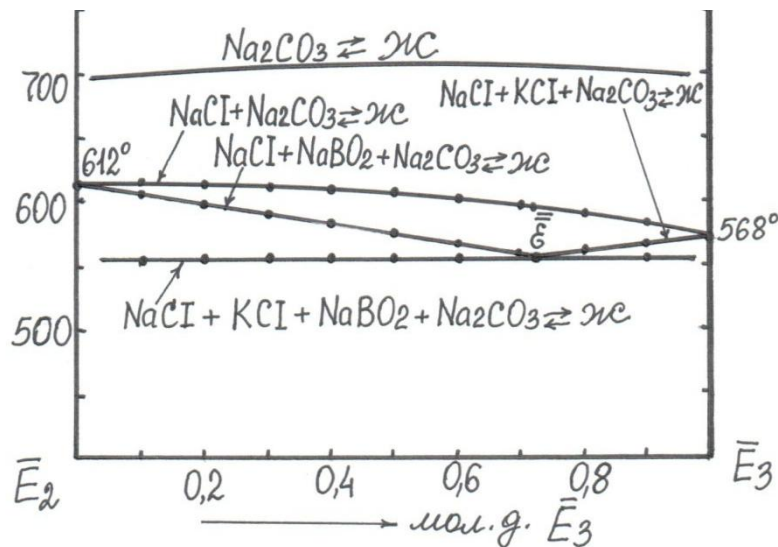


Рис. 102. Фазовая диаграмма состояния вертикального политермического разреза

$\bar{E}_2 - \bar{E}_3$  четырехкомпонентной системы  $\text{NaCl} - \text{NaBO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{KCl}$

На диаграмме состояния вертикального политермического разреза  $A_2(\bar{E}_2) - \bar{\varepsilon} - \bar{\varepsilon}$  (рис. 102) отражаются: первичная кристаллизация  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , вторичная кристаллизация  $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ , а также четвертичная кристаллизация. Видно, что кривая вторичной кристаллизации пересекается с линией четвертичной кристаллизации в точке  $\bar{\varepsilon}$ . Точка  $\bar{\varepsilon}$ , в свою очередь, определяет направление секущего, исходящего с вершины ликвидуса  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  через найденную точку  $\bar{\varepsilon}$ . Именно на секущей  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \bar{\varepsilon} - \varepsilon$  находится искомая четверная эвтектика  $\varepsilon$ .

На диаграмме состояния вертикального политермического разреза  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \bar{\varepsilon} - \varepsilon$  (рис. 104) отражаются: первичная кристаллизация  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  и четвертичная кристаллизация  $\text{NaCl} + \text{NaBO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{KCl}$ .

Из табл. 57 видно, что расчетные данные удовлетворительно согласуются с экспериментально выявленными координатами четверных эвтектик.

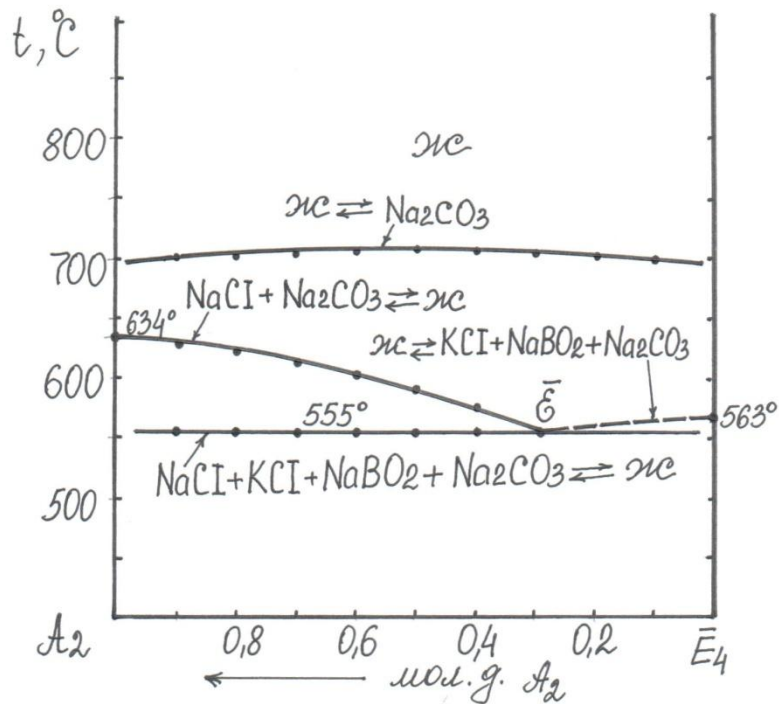


Рис. 103. Фазовая диаграмма состояния вертикального политермического разреза  $A_2(\bar{E}_2) - \bar{\varepsilon} - \bar{\varepsilon}$  четырехкомпонентной системы  $\text{NaCl} - \text{NaBO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{KCl}$

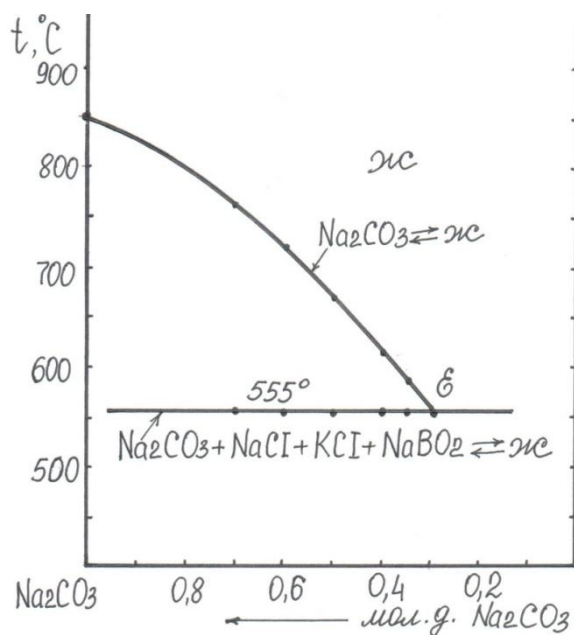


Рис. 104. Фазовая диаграмма состояния вертикального политермического разреза  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \bar{\varepsilon} - \varepsilon$  четырехкомпонентной системы  $\text{NaCl} - \text{NaBO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{KCl}$

Таблица 57. Координаты четверной эвтектики системы  $\text{NaCl} - \text{NaBO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{KCl}$

Компоненты системы (характер НВТ)	Состав, экв. доли, температура °С		
	Расчетные данные аппроксимации		Эксперимент, ДТА
	Линейная модель	Модели второго порядка	
$t, ^\circ\text{C}, \varepsilon:$	550	560	555
NaCl	0,20	0,21	0,20
NaBO <sub>2</sub>	0,14	0,13	0,14
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0,31	0,30	0,30
KCl	0,35	0,36	0,36

Удельная энтальпия плавления эвтектического состава имеет достаточно высокое значение (табл.58).

Таблица 58. Удельная энтальпия и температура плавления эвтектического состава четырехкомпонентной системы

Эвтектика	Состав, мол. %				$\Delta H_{\text{пл}},$ Дж/г	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$
	NaCl	NaBO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	KCl		
ε	20	14	30	36	405	555

## ВЫВОДЫ

Расчетно-экспериментальным методом и методом дифференциального термического анализа впервые изучена четырехкомпонентная система  $\text{NaCl} - \text{NaBO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{KCl}$  и выявлены координаты четверной эвтектики. Получены аналитические модели фазовых равновесных состояний, удовлетворительно описывающие поверхности совместной кристаллизации двух фаз и моновариантные линии совместной кристаллизации трех фаз. Данные расчета и эксперимента по координатам четверной эвтектики удовлетворительно согласуются.

Методом количественного ДТА определены удельные энтальпии плавления тройных эвтектических составов изученных трехкомпонентных систем  $\text{NaCl} - \text{NaBO}_2 - \text{KCl}$ ,  $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KCl} - \text{NaBO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3$  и четверной эвтектики системы  $\text{NaCl} - \text{NaBO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{KCl}$ . Они имеют высокие значения теплот плавления и могут быть использованы при разработке низкотемпературных фазопереходных теплоаккумулирующих материалов, используемых в нетрадиционных источниках энергии.

#### IV. ПРАКТИЧЕСКАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМ. СИНТЕЗ ОКСИДНЫХ ВОЛЬФРАМОВЫХ БРОНЗ.

**Оксидные вольфрамовые бронзы**- это нестехиометрические соединения состава  $M_x\text{ЭO}_3$ , где М чаще всего щелочной металл, Э - переходной металл IV-VIII групп периодической системы (Ti, V, Nb, Mo, W, Mn, Re, Pt или др.),  $0 < x \leq 1$ . Являются кристаллическими вещества с сильным металлическим блеском и красивой интенсивной окраской. В зависимости от значения  $x$  их цвет может меняться от голубого (при  $0,3 < x < 0,45$ ) через фиолетовый ( $0,45 < x < 0,6$ ) до красного и золотисто-жёлтого ( $0,6 < x < 0,9$ ).

Вольфрамовые оксидные бронзы  $\text{Na}_x\text{WO}_3$  ( $x = 0,1-0,9$ ) не растворяются в воде, кислотах (кроме фтористоводородной кислоты) и растворах щелочей, но окисляются при нагревании на воздухе. При непрерывном изменении состава вольфрамовых бронз непрерывно меняются и их свойства. Чем ближе  $x$  к единице ( $\text{NaWO}_3$ ), тем сильнее выражены металлические свойства. Например, соединение  $\text{Na}_{0,9}\text{WO}_3$  обладает золотистым цветом, характерным металлическим блеском, высокой электрической проводимостью и теплопроводностью. Структурными единицами кристаллов вольфрамовых бронз являются радикалы  $\text{WO}_3$ , образующие кубическую решетку.

Оксидные вольфрамовые бронзы перспективны для изготовления анодов химических источников тока, катодов электролизных ванн, используют в качестве катализаторов в органическом синтезе, для получения высококачественных типографских красок, материалов полупроводниковых диодов и датчиков давления. Их используют так же для изготовления электродов, применяемых при окислительно-восстановительном титровании, так как обладают высокой активностью и селективностью и в некоторых процессах успешно заменяют платиновые металлы. В расплавленном состоянии являются очень сильными восстановителями и применяются для травления лазерных стержней. Служат в качестве защитного покрытия некоторых



металлических деталей, предотвращает окисление титановой основы окисноиридиевых анодов.

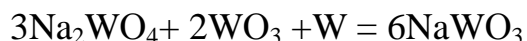
Нами исследована возможность химического синтеза однощелочных оксидных вольфрамовых бронз в расплавах вольфраматов, метаборатов, хлоридов и карбонатов натрия и калия.

#### **4.1.Методика проведения химического синтеза оксидных вольфрамовых бронз.**

В исходный образец эвтектического состава системы вводили порошки металлического вольфрама и оксида вольфрама (VI) в расчете на процентное содержание вольфрамата в эвтектике в соответствии с уравнением реакции:



При  $x = 1$  уравнение реакции принимает следующий вид:



После этого полученную смесь тщательно перемешивали в ступке, затем переносили в чашку и высушивали в сушильном шкафу при температуре 150-200 °С. Далее шихту переносили в тигель, опускали в шахтную печь и медленно нагревали до температуры плавления образца. При этой температуре выдерживали шихту в течение одного часа. Периодически наблюдали за образованием на дне тигля оксидных вольфрамовых бронз.

После этого расплав выливали в кювету из нержавеющей стали, а после охлаждения полученный сплав тщательно перетирали в ступке и переносили в кипящую дистиллированную воду для отмывания бронз от солей. Затем отмывали бронзы от раствора солей путем декантации. Полученный на фильтре осадок высушивали при 100 °С в сушильном шкафу, взвешивали и определяли выход продукта.

Химический состав полученных оксидных вольфрамовых бронз определяли рентгенофазовым анализом (РФА) в лаборатории коллективного пользования при кафедре неорганической и физической химии Кбардино-Балкарского государственного университета.

## 4.2. Результаты РФА порошков оксидных вольфрамовых.

### 4.2.1. Оксидно-вольфрамовые бронзы, синтезированные в расплавах эвтектического состава $\varepsilon_2$ системы $\text{NaCl-NaBO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{WO}_4$ :

1) При температуре  $560^\circ$  получены золотисто-желтые бронзы (табл.59, рис.105) с выходом 96%:

Табл.59. Результаты РФА образца эвтектического состава системы  $\text{NaCl-NaBO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{WO}_4$ .

Состав образца	Спектры на рентгенограмме (рис.105)
$\text{Na}_{0,74}\text{WO}_3$	Первый спектр
$\text{Na}_{0,69}\text{WO}_3$	Второй спектр
$\text{Na}_{0,72}\text{WO}_3$	Третий спектр
$\text{Na}_{0,78}\text{WO}_3$	Четвертый спектр
$\text{Na}_{0,76}\text{WO}_3$	Пятый спектр
$\text{Na}_{0,80}\text{WO}_3$	Шестой спектр
$\text{Na}_{0,83}\text{WO}_3$	Седьмой спектр
$\text{Na}_{0,73}\text{WO}_3$	Восьмой спектр
$\text{Na}_{0,77}\text{WO}_3$	Девятый спектр
$\text{Na}_{0,79}\text{WO}_3$	Девятый спектр
$\text{Na}_{0,82}\text{WO}_3$	Десятый спектр

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)

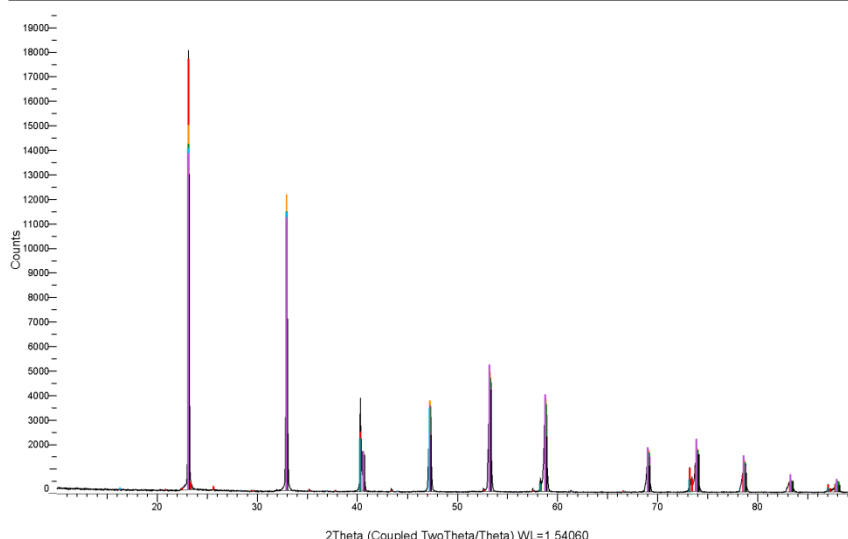


Рис.105. Рентгенограмма образца эвтектического состава  $\varepsilon_2$  системы  $\text{NaCl-NaBO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{WO}_4$ .

2) при температуре 580<sup>0</sup> получены бронзы золотистого цвета (табл.60, рис.106) с выходом 93%:

Табл.60. Результаты РФА образца системы NaCl-NaBO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> -Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>.

Состав образца	Спектры на рентгенограмме (рис.106)
NaWO <sub>3</sub>	Первый спектр
Na <sub>0,85</sub> WO <sub>3</sub>	Второй спектр
Na <sub>0,88</sub> WO <sub>3</sub>	Третий спектр
Na <sub>0,86</sub> WO <sub>3</sub>	Четвертый спектр
NaWO <sub>3</sub>	Пятый спектр
Na <sub>0,83</sub> WO <sub>3</sub>	Шестой спектр
Na <sub>0,75</sub> WO <sub>3</sub>	Седьмой спектр
Na <sub>0,73</sub> WO <sub>3</sub>	Восьмой спектр
Na <sub>0,9</sub> WO <sub>3</sub>	Девятый спектр
Na <sub>0,92</sub> WO <sub>3</sub>	Девятый спектр
Na <sub>0,82</sub> WO <sub>3</sub>	Десятый спектр

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)

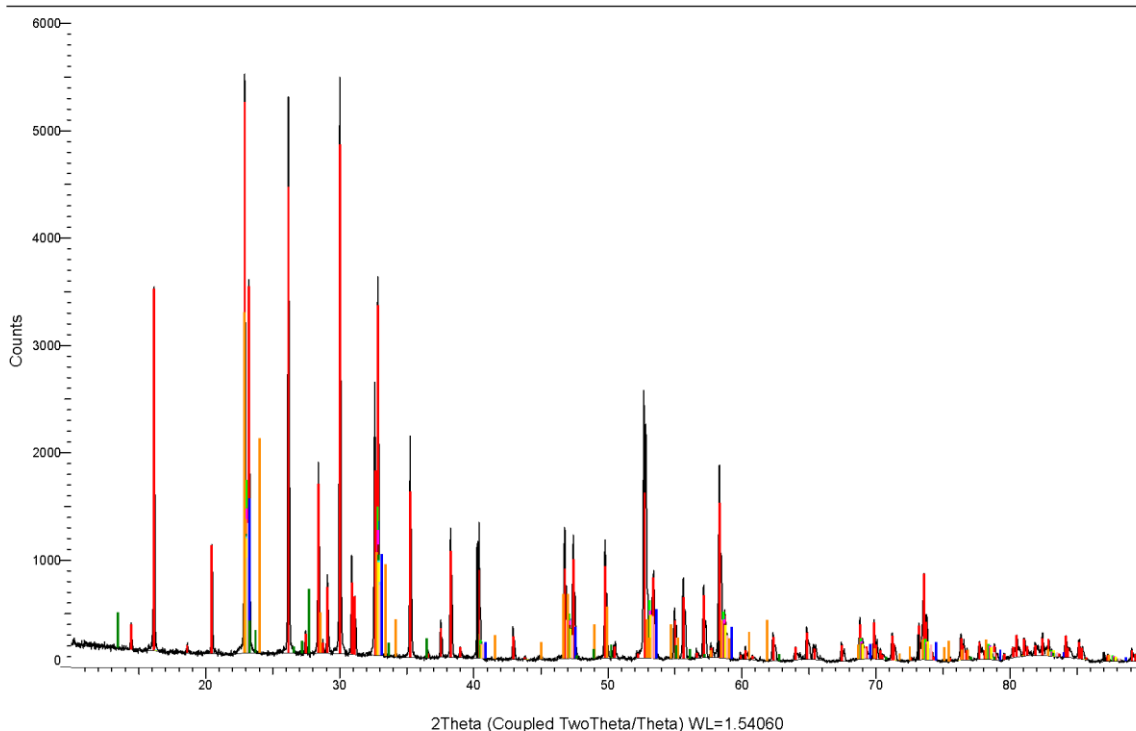


Рис.106. Рентгенограмма образца эвтектического состава  $\epsilon_2$  системы NaCl-NaBO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> -Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>.

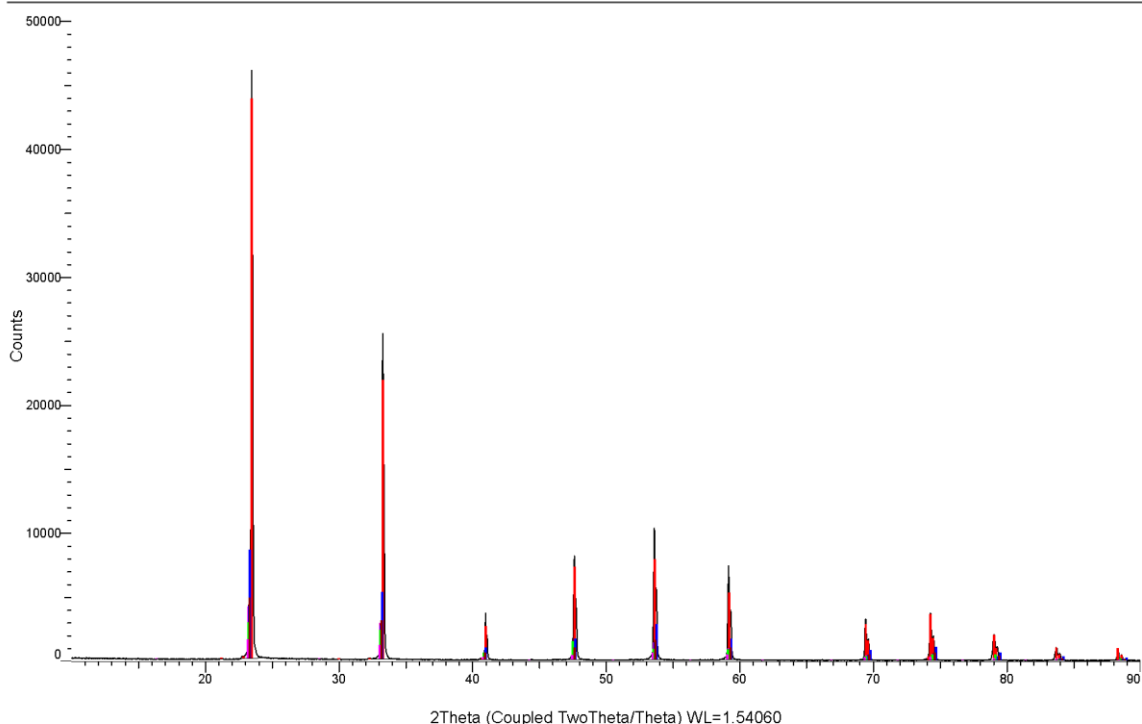
**4.2.2. Оксидно-вольфрамовые бронзы, синтезированные в расплавах образцов эвтектического состава  $\varepsilon_1$  системы  $\text{NaCl-NaBO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{WO}_4$ :**

**1) при температуре  $580^\circ$  получены фиолетовые бронзы (табл.61, рис.107) с выходом 95%:**

**Табл.61. РФА образца системы  $\text{NaCl-NaBO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{WO}_4$ .**

Состав образца	Спектры на рентгенограмме (рис.107)
$\text{Na}_{0,3}\text{WO}_3$	Первый спектр
$\text{Na}_{0,49}\text{WO}_3$	Второй спектр
$\text{Na}_{0,44}\text{WO}_3$	Третий спектр
$\text{Na}_{0,54}\text{WO}_3$	Четвертый спектр
$\text{NaWO}_3$	Пятый спектр
$\text{Na}_{0,39}\text{WO}_3$	Шестой спектр
$\text{NaWO}_3$	Седьмой спектр
$\text{Na}_{0,54}\text{WO}_3$	Восьмой спектр
$\text{Na}_{0,55}\text{WO}_3$	Девятый спектр
$\text{Na}_{0,60}\text{WO}_3$	Девятый спектр
$\text{Na}_{0,35}\text{WO}_3$	Десятый спектр

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)

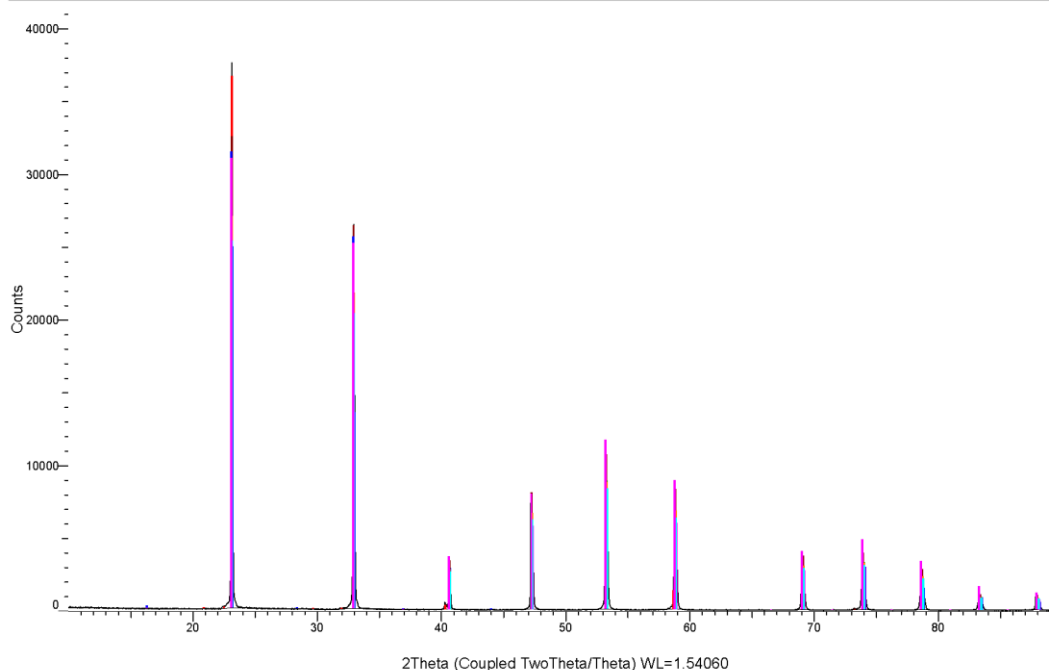
Рис.107. Рентгенограмма образца системы  $\text{NaCl-NaBO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{WO}_4$ .

**3) при температуре  $600^\circ$  получены бронзы золотисто-оранжевого цвета (табл.62, рис.108) с выходом 97%:**

Табл.62. РФА образца системы  $\text{NaCl-NaBO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{WO}_4$ 

Состав образца	Спектры на рентгенограмме (рис.108)
$\text{Na}_{0,11}\text{WO}_3$	Первый спектр
$\text{Na}_{0,72}\text{WO}_3$	Второй спектр
$\text{Na}_{0,69}\text{WO}_3$	Третий спектр
$\text{Na}_{0,78}\text{WO}_3$	Четвертый спектр
$\text{Na}_{0,76}\text{WO}_3$	Пятый спектр
$\text{Na}_{0,83}\text{WO}_3$	Шестой спектр
$\text{Na}_{0,74}\text{WO}_3$	Седьмой спектр
$\text{Na}_{0,75}\text{WO}_3$	Восьмой спектр
$\text{Na}_{0,73}\text{WO}_3$	Девятый спектр
$\text{Na}_{0,60}\text{WO}_3$	Девятый спектр
$\text{Na}_{0,55}\text{WO}_3$	Десятый спектр

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)

Рис.108. Рентгенограмма образца системы  $\text{NaCl-NaBO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{WO}_4$ .

#### 4.2.3. Оксидно-вольфрамовые бронзы, синтезированные в расплавах эвтектического состава $\epsilon$ системы $\text{KCl - KVO}_2\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{WO}_4$ :

1) при температуре  $560^\circ$  получены бронзы пурпурно-красного цвета (табл.63, рис. 109) с выходом 93%:

Табл.63. РФА образца эвтектического состава системы  $\text{KCl-KVO}_2\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{WO}_4$

Состав образца	Спектры на рентгенограмме (рис.109)
$\text{K}_{0,45}\text{WO}_3$	Первый спектр
$\text{K}_{0,55}\text{WO}_3$	Второй спектр
$\text{K}_{0,69}\text{WO}_3$	Третий спектр
$\text{K}_{0,62}\text{WO}_3$	Четвертый спектр
$\text{K}_{0,6}\text{WO}_3$	Пятый спектр
$\text{K}_{0,53}\text{WO}_3$	Шестой спектр
$\text{K}_{0,63}\text{WO}_3$	Седьмой спектр
$\text{K}_{0,65}\text{WO}_3$	Восьмой спектр
$\text{K}_{0,67}\text{WO}_3$	Девятый спектр

$K_{0,57}WO_3$	Девятый спектр
$K_{0,70}WO_3$	Десятый спектр

Commander Sample ID (Coupled TwoTheta/Theta)

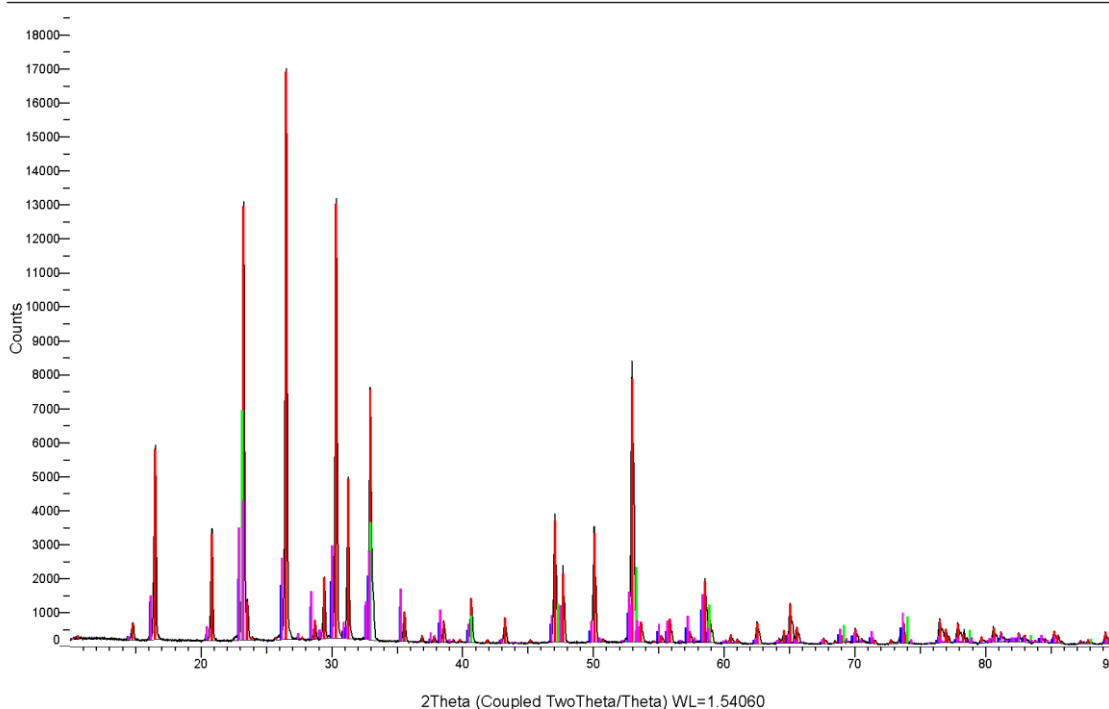


Рис.109. Рентгенограмма образца эвтектического состава системы  $KCl - KVO_2 - K_2CO_3 - K_2WO_4$ .

#### 4.2.4. Оксидно-вольфрамовые бронзы, синтезированные в расплавах эвтектического состава $E_1$ системы $Na, K // VO_2, WO_4$ :

1) при температуре  $670^{\circ}$  получены бронзы сине-фиолетового цвета (табл.64, рис. 110) с выходом 91%:

Табл.64. РФА образца эвтектического состава системы  $Na, K // VO_2, WO_4$

Состав образца	Спектры на рентгенограмме (рис.110)
$Na_{0,11}WO_3$	Первый спектр
$Na_{0,43}WO_3$	Второй спектр
$Na_{0,5}WO_3$	Третий спектр
$Na_{0,55}WO_3$	Четвертый спектр
$Na_{0,4}WO_3$	Пятый спектр
$Na_{0,35}WO_3$	Шестой спектр
$Na_{0,39}WO_3$	Седьмой спектр

$\text{Na}_{0,45}\text{WO}_3$	Восьмой спектр
$\text{Na}_{0,44}\text{WO}_3$	Девятый спектр
$\text{Na}_{0,55}\text{WO}_3$	Девятый спектр
$\text{Na}_{0,57}\text{WO}_3$	Десятый спектр

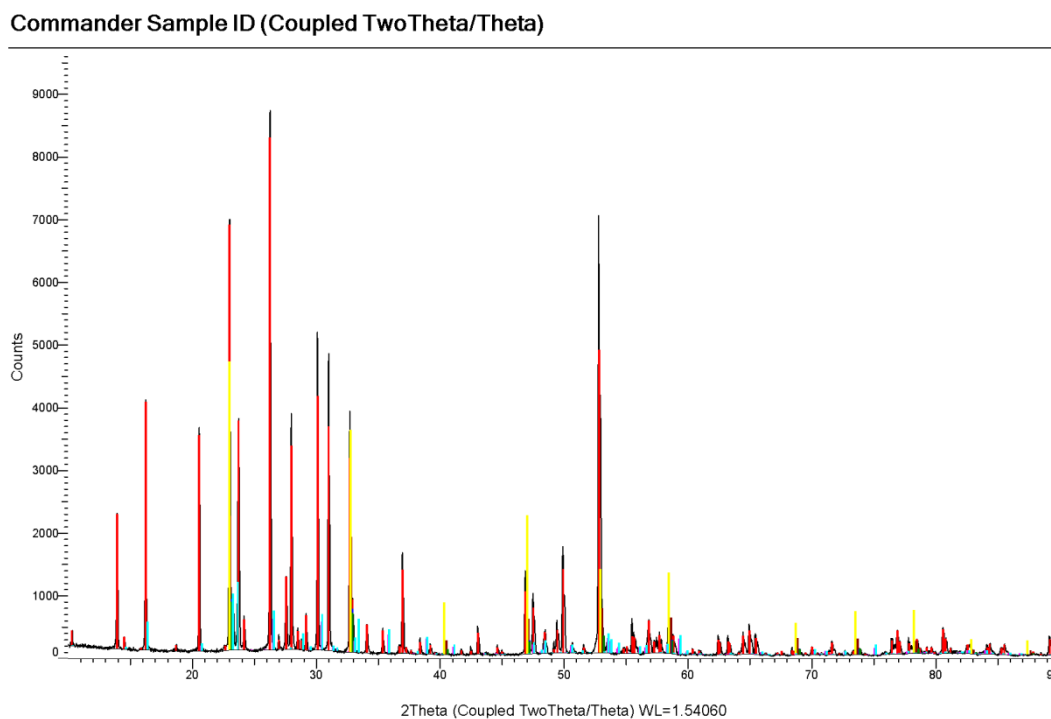


Рис.110. Рентгенограмма образца эвтектического состава системы Na, K //  $\text{WO}_2$ ,  $\text{WO}_4$ .

## ВЫВОДЫ

Из полученных данных (таблиц 59-64 и рисунков 105-110) следует, что в расплавах трех- и четырехкомпонентных изученных систем можно синтезировать высокодисперсные порошки оксидных вольфрамовых бронз с высоким выходом основного продукта.

Показано, что в щелочных расплавах оксидные вольфрамовые бронзы (ОВБ) не образуются, наоборот кислая среда расплава способствует образованию ОВБ. Оксидные молибденовые бронзы при этих условиях не формируются, что связано с их низкой устойчивостью и высокой восстановительной активностью.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Расчетно-экспериментальным методом и методом ДТА изучены фазовые диаграммы трехкомпонентных систем  $\text{NaBO}_2$  -  $\text{NaCl}$  -  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaBO}_2$  -  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  -  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{NaBO}_2$  -  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  -  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{NaBO}_2$  -  $\text{NaCl}$  -  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{KBO}_2$  -  $\text{KCl}$  -  $\text{K}_2\text{CO}_3$  и  $\text{K}_2\text{WO}_4$  -  $\text{KBO}_2$  -  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{MoO}_4$  -  $\text{KBO}_2$  -  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{KCl}$  -  $\text{KBO}_2$  -  $\text{K}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{NaBO}_2$  -  $\text{NaCl}$  -  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaBO}_2$  -  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  -  $\text{KCl}$ .

Определены составы, температуры и энтальпии плавления сплавов, отвечающих эвтектикам. Кроме  $\text{NaBO}_2$  -  $\text{NaCl}$  -  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , все изученные системы относятся к эвтектическим, в которых отсутствует химическое взаимодействие компонентов. В системе  $\text{NaBO}_2$  -  $\text{NaCl}$  -  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  определено поле кристаллизации соединения  $\text{NaCl} \cdot \text{Na}_2\text{WO}_4$ .

Полученные аналитические модели поверхностей кристаллизации компонентов и соединения  $\text{NaCl} \cdot \text{Na}_2\text{WO}_4$  позволяют для любого заданного состава системы определить температуру плавления, как на кривых ликвидуса двухкомпонентных систем, так и на поверхностях ликвидуса и моновариантных линиях трехкомпонентных систем, а также построить изотермы.

Расчетные данные по координатам тройных эвтектик, полученные по аналитическим уравнениям поверхностей ликвидуса компонентов и соединений, удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными, полученными ДТА.

Расплавы эвтектических составов обладают значительными теплотами плавления (кристаллизации) и могут быть использованы в качестве рабочих тел тепловых аккумуляторов и расплавленных электролитов химических источников тока.

2. Расчетно-экспериментальным методом и методом ДТА изучены фазовые диаграммы трехкомпонентных взаимных систем:  $\text{Na}$ ,  $\text{K} // \text{VO}_2, \text{WO}_4$ ;  $\text{Na}$ ,  $\text{K} // \text{VO}_2, \text{MoO}_4$ ;  $\text{Na}$ ,  $\text{K} // \text{VO}_2, \text{Cl}$  и  $\text{K} // \text{VO}_2, \text{CO}_3$ . Первые три системы являются необратимо-взаимными, а последняя – обратимо-взаимной.

Показано, что двойные поясные твердые растворы на основе метаборатов и карбонатов натрия и калия в подсистемах  $\text{NaBO}_2 - \text{KBO}_2 - \text{K}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{NaBO}_2 - \text{KBO}_2 - \text{KCl}$  и  $\text{Na, K} // \text{VO}_2, \text{CO}_3$  весьма устойчивы и не распадаются с образованием тройной эвтектики, а в системе  $\text{NaBO}_2 - \text{NaCl} - \text{KCl}$  происходит распад твердых растворов на основе хлоридов натрия и калия с образованием тройной эвтектики.

Получены аналитические модели поверхностей кристаллизации компонентов и поясных твердых растворов, позволяющие с высокой точностью аппроксимировать все фазовые равновесные состояния.

Расчетные данные по координатам тройных эвтектик, полученные по аналитическим уравнениям поверхностей ликвидуса компонентов, удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными, полученными ДТА.

Методом количественного ДТА определены удельные теплоты плавления эвтектических и монотектических составов. Расплавы эвтектических составов обладают значительными теплотами плавления (кристаллизации) и могут быть использованы в качестве рабочих тел тепловых аккумуляторов и расплавленных электролитов химических источников тока.

3. Расчетно-экспериментальным методом и методом ДТА изучены фазовые диаграммы четырехкомпонентных систем:

$\text{KCl} - \text{KBO}_2 - \text{K}_2\text{MoO}_4 - \text{K}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{KCl} - \text{KBO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{KCl} - \text{KBO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{NaCl} - \text{NaBO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{NaCl} - \text{NaBO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{NaBO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{NaCl} - \text{NaBO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{KCl}$ .

Показано, что в системах  $\text{KCl} - \text{KBO}_2 - \text{K}_2\text{MoO}_4 - \text{K}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{NaBO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{Na}_2\text{WO}_4$  поясные твердые растворы на основе молибдатов и волфраматов устойчивы и не распадаются с образованием четверной эвтектики. В системах  $\text{NaCl} - \text{NaBO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{NaCl} - \text{NaBO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{WO}_4$  выявлены поверхности кристаллизаций двойных соединений  $\text{NaCl} \cdot \text{Na}_2\text{WO}_4$  и  $\text{NaCl} \cdot \text{Na}_2\text{MoO}_4$ . Остальные системы простого эвтектического типа.

Показано, что расчетные и экспериментальные данные по координатам четверной эвтектики удовлетворительно согласуются.

Получены аналитические модели поверхностей совместной кристаллизации двух фаз, которые позволяют с высокой точностью аппроксимировать фазовые равновесные состояния и рассчитать координаты четверных эвтектик.

Расчетные данные по координатам четверных эвтектик, полученные по аналитическим уравнениям поверхностей, удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными, полученными ДТА.

Методами количественного ДТА определены энтальпии плавления четверных эвтектических составов. Показано, что удельные теплоты плавления достаточно высоки, поэтому могут быть использованы при разработке низкотемпературных фазопереходных теплоаккумулирующих материалов, используемых в нетрадиционных источниках энергии.

4. Показана возможность химического синтеза оксидных вольфрамовых бронз из расплавленных сред изученных систем. Из полученных данных следует, что в расплавах трех- и четырехкомпонентных систем на основе вольфраматов, метаборатов, хлоридов, карбонатов щелочных металлов можно химическим способом синтезировать высокодисперсные порошки оксидных вольфрамовых бронз с высоким выходом.

5. Полученные данные по фазовым диаграммам трех- и четырехкомпонентных систем могут быть использованы при разработке оптимальной технологии синтеза металлического молибдена и вольфрама, их карбидов и боридов из расплавленных сред.

## ЛИТЕРАТУРА

- 1.Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков В.Я. Основы физико-химического анализа. - М.: Наука, 1976. - 503 с.
- 2.Курнаков Н.С., Введение в физико-химический анализ, 4 изд., М.-Л., 1940;
- 3.Аносов В.Я., Погодин С.А. Основные начала физико химического анализа, М.-Л., 1947.
- 4.Соловьев Ю.И. Очерки истории физико-химического анализа, М., 1955.
- 5.Посыпайко В.И. Методы исследования многокомпонентных солевых систем. - М.: Наука, 1978. - 255 с.
- 6.Посыпайко В.И., Трунин А.С. и др. Прогнозирование химического взаимодействия в системах из многих компонентов. - М.: Наука, 1984. - 216 с.
- 7.Михеева В.И. Метод физико-химического анализа в неорганическом синтезе. - М.: Наука, 1975. - 272 с.
- 8.Трунин А.С. Принципы формирования, разработка и реализация общего алгоритма исследования многокомпонентных систем. Дисс. д.х.н. - Киев, 1984. Ч. 1-2. - 650 с.
- 9.Гасаналиев А.М. Топология, обмен и комплексообразование в многокомпонентных солевых системах. Дисс. д.х.н. - Махачкала, 1990. - 477 с.
- 10.Соколовская Е.М., Казакова Е.Ф. Роль диаграмм состояния в современном материаловедении // Металлы. - 1992. - № 6. - С. 169-174.
- 11.Трунин А.С. Основные тенденции в исследовании диаграмм состояния солевых систем // Журн. прикладной химии. - Л., 1982. - 10 с. Деп. в ВИНТИ. 12.03.82. - № 3461-77.
- 13.Трунин А.С. О методологии экспериментального исследования многокомпонентных солевых систем // Многофазные физико-химические системы. Вып. 443. - Новосибирск: Наука, 1980. - С. 35-73.
- 14.Трунин А.С. Комплексная методология исследования химического взаимодействия и гетерогенных равновесий в многокомпонентных солевых

- системах // Журн. прикладной химии. - Л., 1982. - 40 с. - Деп. в ВИНТИ. - 12.04.82. - № 1731-82.
- 15.Бергман А.Г., Домбровская Н.С. Об обменном разложении в отсутствие растворителя. Многокомпонентные взаимные системы // Изв. АН СССР. Сер.
- 16.Лупейко Т.Г. Анализ солевых систем. - Ростов-на-Дону: РГУ, 1981. - 144 с.
- 17.Трунин А.С. Комплексная методология исследования многокомпонентных систем. - Самара: Изд-во Сам.гос.техн.ун-т, 1997. - 308 с.
- 18.Васина Н.А., Грызлова Е.С., Шапошникова С.Г. Теплофизические свойства многокомпонентных солевых систем. - М.: Химия, 1984. - 112 с.
- 19.Трунин А.С., Космынин А.С., Штер Г.Е. Выявление характера и месторасположения точек невариантного равновесия // Журн. прикладной химии. - Л., 1982. - 9 с. - Деп. в ВИНТИ 12.10.82. - № 5143-82.
- 20.Лупейко Т.Г. Термодинамическое исследование равновесия жидкость - твердое в тройных взаимных системах // Журн. неорганической химии. - 1978. - Т. 23. - № 10. - С. 2172-2181.
- 21.Сусарев М.П. Вопросы термодинамики тройных азеотропных точек в тройных солевых системах. Дисс. к.х.н. - М., 1965. - 212 с.
- 22.Мартынова Н.С., Сусарев М.П. Расчет температуры плавления тройной эвтектики простой эвтектической системы по данным о бинарных эвтектиках и компонентах // Журн. прикладной химии. - 1971. - Т. 44. - № 12. - С. 2643-2646.
- 23.Луговой В.Д., Трунин А.С., Купермен В.Д. Расчет тройных эвтектических систем по методу Мартыновой-Сусарева с использованием ЭВМ // Журн. прикладной химии. - 1982. - Т. 55. - № 10. - С. 2237-2240.
- 24.Ефимова Г.А., Гаркушин И.К., Темирбулатова О.В., Трунин А.С. Расчет характеристик эвтектик в тройных взаимных системах // Журн. прикладной химии. - 1986. - Т. 59. - № 7. - С. 1443-1447.
- 25.Данилин В.Н., Шурай П.Е., Доценко С.П., Алексеев С.А. Эвтетиические и монотектиические легкоплавкие сплавы. – Краснодар: Изд-во Кубанского госуниверситета, -1991. - 135 с.

26. Воздвиженский В.М. Расчет концентрации невариантных точек в тройных солевых системах // Журн. физической химии. - 1966. - Т. 40. - С. 912-917.
27. Луцык В.И. Анализ поверхности ликвидуса тройных систем. - М.: Наука, 1987. - 150 с.
28. Scheffe H. Experiments With mixtures // j. Roy. Statist. Soc., В. 1958. V. 20. № 2. P. 344-360.
29. Зедгинидзе И.Г. Математическое планирование экспериментов для исследования и оптимизации свойств смесей. - Тбилиси: Мецниереба, 1971.- 150 с.
30. Новик Ф.С. Математические методы планирования экспериментов в металлловедении. - М.: Наука, 1971. - Ч. 4. - 148 с.
31. Налимов В.В. Новые идеи в планировании эксперимента. - М.: Наука, 1969. - 334 с.
32. Новик Ф.С., Минц В.С., Малков Ю.С. Применение метода симплексных решеток для построения диаграмм состав-свойство // Завод лаб. - 1967. - Т. 33. - № 7. - С. 840-847.
33. Кочкаров Ж.А., Мохосоев М.В., Трунин А.С. Метод количественного описания Т-Х диаграмм многокомпонентных систем // Докл. АН СССР. – 1987. – Т. 297. - № 4. – С. 891-894. 204
34. Кочкаров Ж.А., Мохосоев М.В. Расчет четверных эвтектических систем по аналитическим моделям поверхностей вторичной кристаллизации // Журн. неорганической химии. – 1987. – Т. 32. - № 9. – С. 2337-2338.
35. Кочкаров Ж.А., Мохосоев М.В., Трунин А.С. Метод количественного описания Т-Х диаграмм многокомпонентных систем // Докл. АН СССР. – 1987. – Т. 297. - № 4. – С. 891-894
36. Кочкаров Ж.А., Луцык В.И. Ликвидус систем  $Li // WO_4, F, Cl, (VO_3)$  и  $Li // WO_4, VO_3, Cl, (Br)$  // Журн. неорган. химии. - 1987. - Т. 32. - № 6. - С. 1480-1483.
37. Кочкаров Ж.А., Мохосоев М.В., Гаркушин И.К., Трунин А.С. Аналитический расчет пятикомпонентной системы  $Li // F, Cl, VO_3, SO_4, WO_4$  // Тез. докл. V

- Всесоюз. совещ. по химии и технолог. ванадиевых. соединений. Чусовой, 1987. С. 9.
38. Кочкаров Ж.А., Луцык В.М., Мохосоев М.В. Расчет многокомпонентных систем на основе планирования эксперимента 1987. - Т. 32. - № 5. - С. 1201-1204.
39. Кочкаров Ж.А., Мохосоев М.В., Шурдумов Г.К., Хакулов З.Л. Аналитическая модель ликвидуса тройных систем из молибдатов и вольфраматов лития и калия // Журн. неорганической химии. - 1988. - Т. 33. - № 4. - С. 1072-1073.
40. Кочкаров Ж.А., Мохосоев М.В., Трунин А.С. Определение состава невариантных точек МКС по линейным моделям Докл. АН СССР. - 1988. - Т. 301. - № 6. - С. 1417-1421.
41. Кочкаров Ж.А., Гасаналиев А.М. Качественное и количественное описание четырехкомпонентной системы // Тез. докл. Уральской конф. по высокотемп. физхимии и электрохимии. Пермь, 1988. - С. 70.
42. Кочкаров Ж.А., Мохосоев В.М. Расчетно-экспериментальный метод исследования фазового комплекса Т-х диаграмм МКС // Тез. докл. Совещ. по физико-химическому анализу. - Фрунзе, 1988. - С. 60.
43. Кочкаров Ж.А., Гасаналиев А.М., Гаркушин И.К. Исследование диаграмм состояния молибдат- и вольфраматсодержащих систем расчетно-экспериментальным методом // Тез. докл. V Всесоюз. совещ. по химии молибдена и вольфрама. - Нальчик, 1988. - С. 78.
44. Кочкаров Ж.А., Мохосоев М.В., Шурдумов Г.К., Хакулов З.Л. Алгоритм расчетно-экспериментального исследования фазового комплекса трехкомпонентных систем с перитектикой Докл. АН СССР. - 1989. - Т. 305. - № 2. - С. 376-379
45. Гулия Н.А. Накопители энергии. М.: Наука. 1990. 150с.
46. Лидоренко Н. Аккумуляция энергии плавлением // Журн. Наука и жизнь, 1974. №3. С. 19-22

47. Кочкаров Ж.А., Гаркушин И.К., Трунин А.С., Мифтахов Т.Т. Разработка процедуры поиска легкоплавких сред для выделения металлов на примере вольфрама и молибдена // Изв. вузов. "Цветная металлургия. – 1995. - № 2. – С. 21-25.
48. Кочкаров Ж.А. Методика расчета эвтектик и планирования эксперимента в трехкомпонентных системах. Мет. указания. Изд. КБГУ, Нальчик, 2008 г. 35с.
49. Кочкаров Ж.А. Фазовые равновесия в химической технологии. Мет. указания. Изд. КБГУ, Нальчик, 2011 г. 23с.
50. Чергинцев В. Оксокислотность в ионных расплавах // Журн. Успехи химии. 1997, т.65, № 7, с.661-676.
51. Берг Л. Г., Аносов В.Я. Практическое руководство по термографии. – Казань: Изд-во Казан. гос. ун-та, 1976. – 222 с.
52. Хакулов З.Л., Шурдумов Г.К., Мохосоев М.В. Термический анализ систем  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{NaCl} - \text{NaVO}_2 (\text{Na}_2\text{CO}_3)$  // Журн. неорган. химии. 1984. Т.29. №5. С. 1285-1288.
53. Хакулов З.Л., Кочкаров Ж.А., Шурдумов Г.К. Поверхность кристаллизации системы  $\text{Na} // \text{Cl}, \text{CO}_3, \text{MoO}_4$  // Химия и химическая технология: Сб. науч. тр. - Нальчик: Каб.-Балк. гос. ун-т, 1989. - С. 56-59.
54. Кочкаров Ж.А, Хубаева М.В., Шогенов И.А. Четырехкомпонентная система  $\text{Na} // \text{Cl}, \text{VO}_2, \text{CO}_3, \text{MoO}_4$  // Материалы IV Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Нальчик 2008. С.164-168.
55. Кочкаров Ж.А, Хубаева М.В., Шогенов И.А. Топология четырехкомпонентной взаимной системы  $\text{Na}, \text{K} // \text{Cl}, \text{VO}_2, \text{WO}_4$  // Всеросс. научно-прак. конф. «Наука, образование и производство. г. Грозный, 2008. С.90
56. Кочкаров Ж.А, Хубаева М.В., Шогенов И.А. Четырехкомпонентная система  $\text{Na} // \text{Cl}, \text{VO}_2, \text{CO}_3, \text{MoO}_4$  // Всеросс. научно-прак. конф. «Наука, образование и производство. г. Грозный, 2008. С.93-94



57. Кочкаров Ж.А, Хубаева М.В., Шогенов И.А. Трехкомпонентные системы Na // Cl, BO<sub>2</sub>, CO<sub>3</sub>; Na // BO<sub>2</sub>, CO<sub>3</sub>, MoO<sub>4</sub>; Na // BO<sub>2</sub>, CO<sub>3</sub>, WO<sub>4</sub> и Na// Cl, BO<sub>2</sub>, WO<sub>4</sub> //VI Межд. научно-практ. конф. «Новые композиционные материалы» Нальчик,2010, с.437-444
58. Кочкаров Ж.А, Шогенов И.А.,Хубаева М.В. Четырехкомпонентная система NaCl-NaBO<sub>2</sub> -Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> -Na<sub>2</sub> WO<sub>4</sub> //IV Веросс. науч.конф. молодых ученых. Сборник материалов, Нальчик, 2010, с.234-236.
59. Кочкаров Ж.А, Хубаева М.В. Взаимодействие хлоридов, метаборатов, карбонатов и вольфраматов натрия и калия в трех- и четырехкомпонентной системах //Материалы межд. науч-прак. конф. «Иновационные технологии в производстве, науке и образовании» Грозный,сентябрь,2010, с. 110-113.
60. Кочкаров Ж.А, Хубаева М.В., Хакулов З.Л., Четырехкомпонентная система NaCl-NaBO<sub>2</sub> -Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> -Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> //Журн.неорган.химии.2011. Т. 56. №2 .С.321-328.
61. Кочкаров Ж.А, Хубаева М.В., Хакулов З.Л. Четырехкомпонентная система NaBO<sub>2</sub> -Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> -Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-Na<sub>2</sub> WO<sub>4</sub> //Журн.неорган.химии.2011. Т. 56. №5 . С.783-786.
62. Кочкаров Ж.А, Хубаева М.В., Шогенов И.А., Хакулов З.Л. Трехкомпонентные системы NaCl-NaBO<sub>2</sub> -Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaBO<sub>2</sub> -Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> -Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> , NaBO<sub>2</sub> -Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Na<sub>2</sub> WO<sub>4</sub> , NaCl-NaBO<sub>2</sub> - Na<sub>2</sub> WO<sub>4</sub> //Журн.неорган.химии. 2011. Т. 56. №6 .1002-1009.
63. Кочкаров Ж.А, Хубаева М.В. Четырехкомпонентная система NaCl-NaBO<sub>2</sub> - Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> -Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> //Журн.неорган.химии. 2011. Т. 56. №10 .С.1652-1658
64. Кочкаров Ж.А, Шогенов И.А., Хубаева М.В. Четырехкомпонентные взаимные системы Na,K // Cl, CO<sub>3</sub> ,BO<sub>2</sub>; Na,K // Cl, BO<sub>2</sub>,WO<sub>4</sub>; Na,K // Cl, BO<sub>2</sub>, MoO<sub>4</sub> //Материалы IV Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Нальчик 2008. С.161-164

65. Кочкаров Ж.А., Шогенов И.А., Хубаева М.В. Топология четырехкомпонентной взаимной системы  $\text{Na,K} // \text{Cl}, \text{VO}_2, \text{CO}_3$ //Всеросс.научно-прак.конф. «Наука, образование и производство. г.Грозный, 2008. С.95.
66. Кочкаров Ж.А., Шогенов И.А., Хубаева М.В. Трехкомпонентные системы  $\text{K} // \text{Cl}, \text{VO}_2, \text{CO}_3, \text{K} // \text{VO}_2, \text{CO}_3, \text{MoO}_4, \text{K} // \text{VO}_2, \text{CO}_3, \text{WO}_4$  // VI Международ. Научно-практ. конф. «Новые композиционные материалы» Нальчик,2010, с.459-465
67. Кочкаров Ж.А., Хубаева М.В. Характер взаимодействия хлоридов, метаборатов, карбонатов и вольфраматов натрия и калия в системе  $\text{Na,K} // \text{Cl}, \text{VO}_2, \text{CO}_3, \text{WO}_4$  // XV Российская конф. По физхимии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов. Нальчик,2010, с.23-25
68. Кочкаров Ж.А., Шогенов И.А., Хубаева М.В. Четырехкомпонентная система  $\text{NaCl-NaVO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{MoO}_4$ // IVероссийская науч.конф. молодых ученых. Сборник материалов, Нальчик,2010,с.240-243
69. Кочкаров Ж.А., Хубаева М.В. Взаимодействие хлоридов, метаборатов, карбонатов и молибдатов натрия и калия в трех- и четырехкомпонентной системах// Материалы международной нач-прак. Конф. «Иновационные технологии в производстве, науке и образовании» Грозный, сентябрь, 2010, с.29-31.
70. Кочкаров Ж.А., Хубаева М.В. Взаимодействия хлоридов, метаборатов, карбонатов и молибдатов натрия и калия в трех- и четырехкомпонентной системах// Материалы Всероссийской научно-практической конференция "Наука и образование в Чеченской Республике. Состояние и перспективы развития" , апрель, Грозный, 2011, с.230-232.
71. Кочкаров Ж.А., Хубаева М.В. Трехкомпонентные системы  $\text{KCl} - \text{KVO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3, \text{K}_2\text{MoO}_4 - \text{KVO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3$  и  $\text{K}_2\text{WO}_4 - \text{KVO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3$  // Материалы Всероссийской научно-практической конференция "Наука и образование в Чеченской Республике. Состояние и перспективы развития" , апрель, Грозный, апрель, 2011, с.227-232

72. Кочкаров Ж.А, Хубаева М.В. Трехкомпонентные системы  $\text{NaVO}_2\text{-NaCl-Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaVO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{NaVO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{WO}_4$  и  $\text{NaVO}_2\text{-NaCl-Na}_2\text{WO}_4$  // Всероссийская научно-практическая конференция " Наука, образование, инновации" Грозный, апрель, 2011.
73. Кочкаров Ж.А, Хубаева М.В. Трехкомпонентные системы  $\text{KCl-KVO}_2\text{-K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{-KVO}_2\text{-K}_2\text{CO}_3$  и  $\text{K}_2\text{WO}_4\text{-KVO}_2\text{-K}_2\text{CO}_3$  // Журн.неорган. химии.2011. Т. 56. №11 .С.1814-1821
74. Кочкаров Ж.А, Хубаева М.В., Кушхова З.З., Канаметова З.М. Трехкомпонентные взаимные системы  $\text{Na,K//VO}_2$ ,  $\text{MoO}_4$  и  $\text{Na,K//VO}_2, \text{WO}_4$  // IV Всероссийская с международным участием Бергманская научная конференция «Физико-химический анализ:состояние, проблемы, перспективы развития» ДГПУ, Махачкала. 13.04.2012. С.147-150.
75. Кочкаров Ж.А, Хубаева М.В., Шагумова М.Х. Четырехкомпонентная система  $\text{KCl-KVO}_2\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{WO}_4$  //IV Всероссийская с международным участием Бергманская научная конференция «Физико-химический анализ:состояние, проблемы, перспективы развития» ДГПУ, Махачкала. 2012. С.150-152
76. Кочкаров Ж.А, Хубаева М.В., Молова З.Х. Трехкомпонентные взаимные системы  $\text{Na,K//VO}_2$ ,  $\text{Cl}$  и  $\text{Na,K//VO}_2$ ,  $\text{CO}_3$ // IV Всероссийская с международным участием Бергманская научная конференция «Физико-химический анализ:состояние, проблемы, перспективы развития» ДГПУ, Махачкала. 2012. С.151-153.
77. Кочкаров Ж.А, Хубаева М.В., Шибзухова С.А. Четырехкомпонентная система  $\text{KCl-KVO}_2\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{MoO}_4$ // международным участием Бергманская научная конференция «Физико-химический анализ:состояние, проблемы, перспективы развития» ДГПУ, Махачкала. 13.04.2012. С.153-155
78. Кочкаров Ж.А, Мохосоев М.В., Луцык В.И., Гаркушин И.К., Трунин А.С. Построение поверхности ликвидуса в системе  $(\text{KCl})_2\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{WO}_3$  // Деп. в ВИНТИ 16.04.86. - № 3055-В86. Куйбышев,1986 , 16 с.

79. Кочкаров Ж.А, Мохосоев М.В., Луцык В.И., Гаркушин И.К., Трунин А.С. Ликвидус систем К // Cl, J (VO<sub>3</sub>, CO<sub>3</sub>) и К // WO<sub>4</sub>, CO<sub>3</sub>, J (Cl) // Журн. неорганической химии. - 1987. - Т. 32. - № 4. - С. 1032-1041.

80. Кочкаров Ж.А. Прогнозирование и расчетно-экспериментальное исследование фазового комплекса многокомпонентных систем из молибдатов, вольфраматов, карбонатов и галогенидов щелочных металлов. Дисс.д.х.н.- Краснодар, Кубанский госуниверситет, 2001.- 304с.