

УДК 541.123:541.12:549.761.5

**ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ  $\text{NaF-K}_2\text{WO}_4\text{-CaF}_2\text{-BaF}_2$** 

© 2013 г.

*А.М. Гасаналиев, П.А. Ахмедова, Б.Ю. Гаматаева*

НИИ общей и неорганической химии Дагестанского государственного педагогического университета, Махачкала

amalaev00@mail.ru

Поступила в редакцию 13.08.2012

Впервые комплексом методов физико-химического анализа: дифференциального термического (ДТА), визуально-политермического (ВПА) и привлечением проекционно-термографического метода (ПТГМ) изучена четырехкомпонентная система  $\text{NaF-K}_2\text{WO}_4\text{-CaF}_2\text{-BaF}_2$ , являющаяся стабильным секущим комплексом пятерной взаимной системы  $\text{Na,K,Ca,Ba/F,WO}_4$ ; определены температуры и координаты невариантных точек. Путем прогнозирования фазовых равновесий методом трансляции, основанным на топологических свойствах геометрических образов общей и частных систем и их совместности в одной диаграмме, построено ее древо кристаллизации.

*Ключевые слова:* многокомпонентная система, термический анализ, древо кристаллизации.

**Введение**

Многокомпонентные системы (МКС) являются основой при создании новых материалов с регламентируемыми свойствами. Исследование их предполагает прогнозирование химического и физико-химического взаимодействия путем построения диаграмм состояния с использованием методов физико-химического анализа и математической обработки [1–4]. Особый интерес представляют равновесные области МКС. С этой целью нами изучена четырехкомпонентная система  $\text{NaF-K}_2\text{WO}_4\text{-CaF}_2\text{-BaF}_2$ , являющаяся частью систематических исследований, проводимых нами в НИИ общей и неорганической химии Дагестанского государственного педагогического университета.

**Экспериментальная часть**

Исследования проводились методами дифференциального термического (ДТА), визуально-политермического (ВПА) анализов [5, 6] с использованием проекционно-термографического метода (ПТГМ) [7], в платиновых тиглях, измерителем температуры служили Pt–Pt/Rh-термопары. Для записи кривых ДТА применялась установка на базе электронного автоматического потенциометра КСП-4 с усилителем напряжения F-116. Градуировка установки проведена по температурам фазовых переходов индивидуальных солей и их эвтектических смесей, рекомендованных в работе [8].

Использованы соли квалификации «х. ч.» –  $\text{LiF}$ ,  $\text{NaF}$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{K}_2\text{WO}_4$ . Все составы выражены в мольных процентах, а температуры – в градусах Цельсия.

**Результаты и их обсуждение**

Система  $\text{NaF-K}_2\text{WO}_4\text{-CaF}_2\text{-BaF}_2$  является стабильным секущим комплексом пятерной взаимной системы  $\text{Na,K,Ca,Ba/F,WO}_4$ , выявленной в процессе ее дифференциации [9–11]. Она примечательна тем, что три компонента из четырех являются природными соединениями: виллиомит –  $\text{NaF}$ , флюорит –  $\text{CaF}_2$  и франкдиксонит –  $\text{BaF}_2$ . Сравнительный анализ солевых композиций данной системы с литературными данными о высокотемпературных теплонакопителях, в частности, хлорид-(бромид-, йодид)-вольфраматных (молибдатных) расплавах показал, что они обладают следующими преимуществами [3, 4, 12–17]:

– введение вольфраматов и молибдатов в галогенидные расплавы значительно снижает их коррозионную активность, повышая при этом теплоаккумулирующую способность за счет высоких значений энтальпии фазового перехода и теплоемкости твердой и жидкой фаз;

– данные расплавы термодинамически и термодинамически устойчивы при температурах выше  $1000^\circ\text{C}$ , что позволяет создавать теплонакопители с многочисленными циклами работы, изо- и неизотермическими режимами накопления и отдачи теплоты при фазовом переходе и за счет теплоемкости жидкой фазы соответственно.

Характеристики невариантных составов элементов ограничения данной системы приведены на рис. 1.

Значительную информацию о фазовых равновесиях в многокомпонентных системах можно получить путем их прогнозирования методом трансляции, основанного на топологиче-

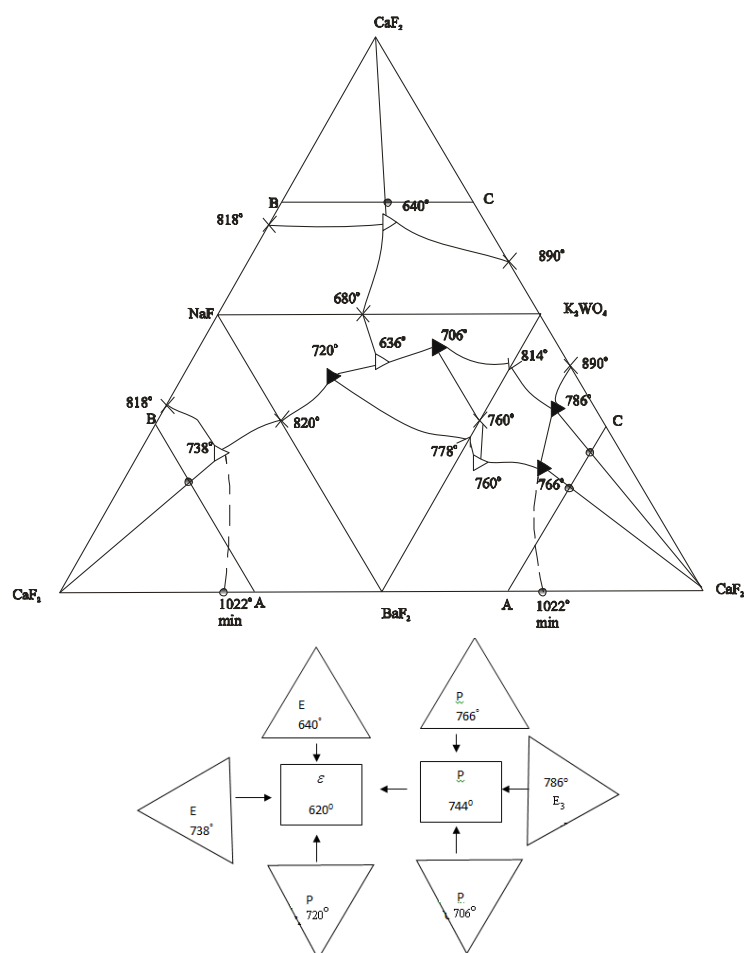


Рис. 1. Ограничающие элементы четырехкомпонентной системы  $\text{NaF-K}_2\text{WO}_4\text{-CaF}_2\text{-BaF}_2$  и расположение в ней сечения ABC, где  $\times$ ,  $\rightarrow$ ,  $\Delta$ ,  $\blacktriangle$  – эвтектики и перитектики, реализующиеся в двойных и тройных системах, E, P – обозначения тройных эвтектик и перитектик

ских свойствах геометрических образов общей и частных систем и их совместимости в одной диаграмме. Древо кристаллизации системы, выявленное методом прогноза фазового комплекса, позволяет предположить, что в системе имеются две невариантные точки эвтектического и перитектического типа.

Для экспериментального изучения системы  $\text{NaF-K}_2\text{WO}_4\text{-CaF}_2\text{-BaF}_2$  методом ПТГМ выбрано двухмерное политермическое сечение, вершинам которого соответствуют составы А – 40%  $\text{CaF}_2$ , 60%  $\text{BaF}_2$ , В – 40%  $\text{CaF}_2$ , 60%  $\text{K}_2\text{WO}_4$ , С – 40%  $\text{CaF}_2$ , 60%  $\text{NaF}$  (рис. 1, 2).

С вершины  $\text{CaF}_2$  на стороны сечения ABC нанесены центральные проекции соответствующих точек эвтектического и перитектического равновесия тройных систем. Данное сечение рассматривалось как псевдотрехкомпонентная система, и на нем для экспериментального исследования методом ПТГМ выбран одномерный политермический разрез АВ (А – 40%  $\text{CaF}_2$  + 25%  $\text{BaF}_2$  + 35%  $\text{NaF}$ , В – 40%  $\text{CaF}_2$  + 25%  $\text{BaF}_2$  + 35%  $\text{K}_2\text{WO}_4$ ) (рис. 2).

Диаграмма состояния политермического разреза АВ, построенная по данным ДТА, позволила определить месторасположение точек  $\bar{\varepsilon}$  и  $\bar{P}$  (рис. 3). Первоначально из жидкой фазы кристаллизуется фторид кальция, в объеме кристаллизации которого расположено сечение ABC, вторично – фторид кальция и фторид бария. Ветви третичной кристаллизации пересекаются в точках  $\bar{\varepsilon}$  на горизонтальной линии, проходящей при температуре четырехкомпонентной эвтектики,  $\bar{P}$ . Изучением политермических разрезов А –  $\bar{\varepsilon}$  –  $\bar{\varepsilon}$ , А –  $\bar{P}$  –  $\bar{P}$  выявлены точки  $\bar{\varepsilon}$ ,  $\bar{P}$ . Составы и температуры невариантных точек уточнены изучением политермических разрезов  $\bar{\varepsilon}$  –  $\varepsilon$ ,  $\bar{P}$  – P на основании  $\text{BaF}_2\text{-NaF-K}_2\text{WO}_4$ . Эвтектика ( $\varepsilon$ ) содержит 34%  $\text{NaF}$ , 14%  $\text{K}_2\text{WO}_4$ , 36%  $\text{CaF}_2$ , 16%  $\text{BaF}_2$ ; перитектика P – 3.5%  $\text{NaF}$ , 43.5%  $\text{K}_2\text{WO}_4$ , 36%  $\text{CaF}_2$ , 17%  $\text{BaF}_2$  с температурами плавления  $\varepsilon$  – 620, P – 744°C (рис. 3). Термограммы соответствующих невариантных составов приведены на рис. 4.

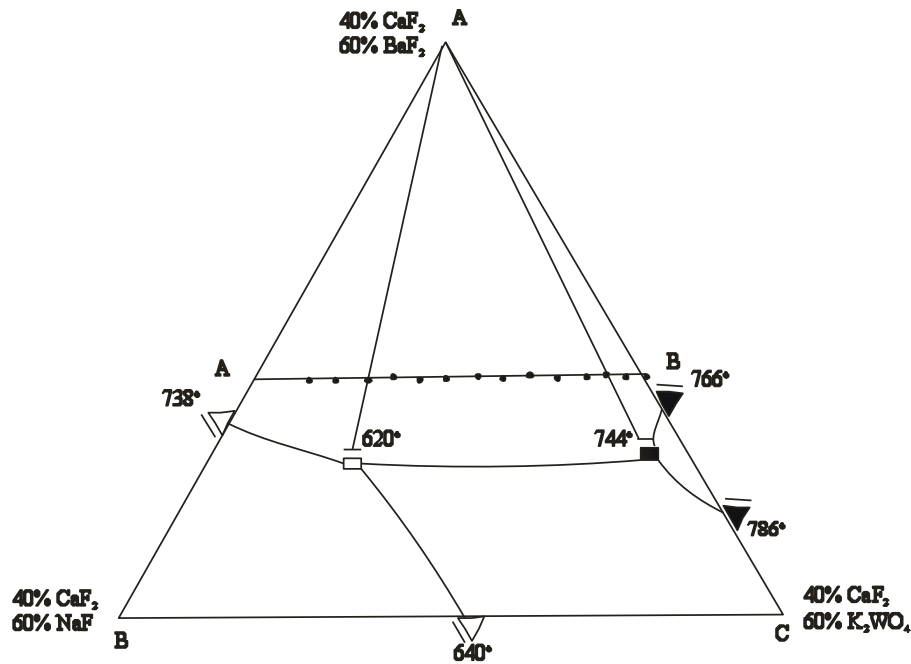


Рис. 2. Расположение политермического разреза АВ в сечении ABC тетраэдра  $\text{NaF-K}_2\text{WO}_4\text{-CaF}_2\text{-BaF}_2$ , где  $\triangle$ ,  $\blacktriangle$ ,  $\square$ ,  $\blacksquare$  – первичные проекции эвтектик и перитектик тройных систем и эвтектика и перитектика четырехкомпонентной системы

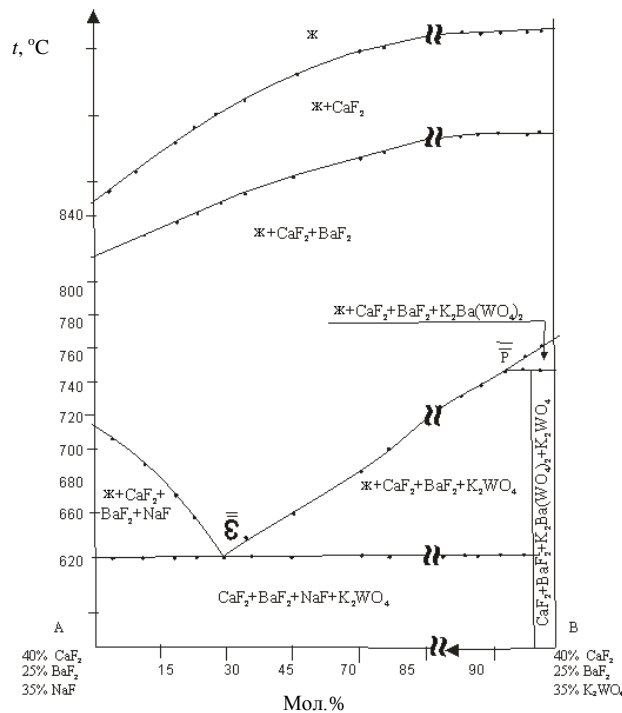


Рис. 3. Диаграмма состояния политермического разреза АВ системы  $\text{NaF-K}_2\text{WO}_4\text{-CaF}_2\text{-BaF}_2$

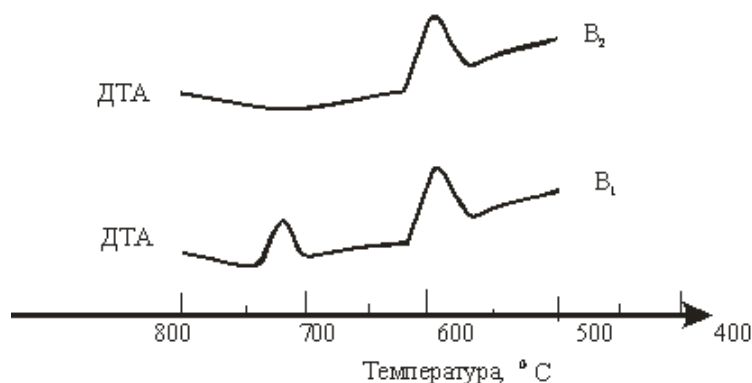
### Заключение

По результатам проведенной работы сделаны следующие выводы:

1. С привлечением комплекса методов физико-химического анализа впервые изучена четырехкомпонентная система  $\text{NaF-K}_2\text{WO}_4\text{-CaF}_2\text{-BaF}_2$ , являющаяся стабильным секущим комплексом пятерной взаимной системы  $\text{Na, K, Ca, Ba/F, WO}_4$ .

2. Проведен топологический анализ системы, выявлены составы, характер невариантных точек, построена фазовая диаграмма, представленная полями кристаллизации исходных компонентов и соединения  $\text{K}_2\text{Ba(WO}_4)_2$ .

Выявленные невариантные составы перспективны в качестве сырья для электролитического получения тугоплавкого металла – вольфрама, щелочных и щелочноземельных металлов и в



$B_1$  - охлаждение перитектического невариантного состава Р

$B_2$  - охлаждение эвтектического невариантного состава Е

Рис. 4. Термограмма охлаждения невариантных составов Е, Р четырехкомпонентной системы  $\text{NaF-K}_2\text{WO}_4\text{-CaF}_2\text{-BaF}_2$

качестве рабочих материалов при разработке на их основе высокотемпературных ( $600\text{--}1000^\circ\text{C}$ ) фазопереходных и фазопереходно-теплоемкостных теплоаккумулирующих материалов.

#### Список литературы

1. Курнаков Н.С. Введение в физико-химический анализ. М.: АН СССР, 1940. 564 с.
2. Радищев В.П. Многокомпонентные системы. М.: АН СССР, 1964. 502 с.
3. Гасаналиев А.М. и др. Применение расплавов в современной науке и технике. Махачкала: Изд-во ДГПУ, 1991. 180 с.
4. Гаматаева Б.Ю. Физико-химическое взаимодействие в многокомпонентных системах, содержащих соли щелочных и щелочноземельных металлов. Разработка теплоаккумулирующих материалов. Дис. ... д-ра хим. наук. Махачкала: ДГПУ, 2002. 316 с.
5. Берг Л. Введение в термографию. М.: Наука, 1969. 395 с.
6. Уэндланд У. Термические методы анализа / Пер. с англ. под ред. В.А. Степанова, В.А. Берштейна. М.: Мир, 1978. 526 с.
7. Космынин А.С. Проекционно-термографический метод исследования гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентных системах. Дис. ... канд. хим. наук. Куйбышев: КПТИ, 1977. 207 с.
8. Бергман А.Г. Политермический метод изучения сложных соляных систем // Тр. IV Менделеевского съезда по теор. и прикл. химии. 1932. Вып. 1. С. 631–637.
9. Гасаналиев А.М., Ахмедова П.А. Дифференциация многокомпонентных систем. М.: ООО «Е-полиграф», 2011. 150 с.
10. Гасаналиев А.М., Ахмедова П.А., Гаматаева Б.Ю., Шихиев Ф.Ш. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ «Дифференциация многокомпонентных систем на ЭВМ», № гос. регистрации 2011614658 от 10 июня 2011 г.
11. Гасаналиев А.М., Ахмедова П.А., Гаматаева Б.Ю. Методология выявления скрытых секунций во взаимных многокомпонентных системах (МКС) и физико-химические взаимодействия в системе  $\text{LiF-K}_2\text{WO}_4\text{-CaF}_2\text{-BaF}_2$  // Журн. неорг. химии. 2012. Т. 57. № 2. С. 319–329.
12. Арбуханова П.А. Фазовые равновесия и химическое взаимодействие в пятерной взаимной системе из фторидов, хлоридов, молибдатов, вольфраматов натрия и кальция. Дис. ... канд. хим. наук. Махачкала: ДГПУ и ДНЦ РАН, 2003. 113 с.
13. Дибиров М.А. Исследование многокомпонентных систем с участием хлоридов и молибдатов s-элементов. Автореферат дис. ... канд. хим. наук. М.: КПТИ, 1983. 17 с.
14. Мифтахов Т.Т. Исследование взаимодействия в пятикомпонентной взаимной системе  $\text{Na, K, Ca/F, MoO}_4, \text{WO}_4$ . Автореферат дис. ... канд. хим. наук. Куйбышев: КПТИ, 1980. 14 с.
15. Хитрова Л.М. Исследование пятерной взаимной системы из фторидов, хлоридов и молибдатов калия, кальция и бария. Автореферат дис. ... канд. хим. наук. Воронеж: ВГМИ и КПТИ, 1982. 23 с.
16. Гаркушин И.К. Исследование пятикомпонентной взаимной системы из хлоридов, молибдатов и вольфраматов натрия, калия и кальция. Дис. ... канд. хим. наук. Куйбышев: КПТИ, 1979. 239 с.
17. Трунин А.С. Принципы формирования, разработка и реализация общего алгоритма исследования многокомпонентных систем. Дис. ... д-ра хим. наук. Куйбышев: КПТИ, 1983. 333 с.

**THERMAL ANALYSIS OF NaF–K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>–CaF<sub>2</sub>–BaF<sub>2</sub> SYSTEM***A.M. Gasanaliyev, P.A. Akhmedova, B.Yu. Gamataeva*

The four-component system NaF–K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>–CaF<sub>2</sub>–BaF<sub>2</sub>, a stable secant of the five-component reciprocal system Na,K,Ca,Ba/F,WO<sub>4</sub>, has been studied for the first time by a combined use of physical-chemical analysis methods: differential thermal analysis (DTA), visual polythermal analysis (VPA) and projection thermography method (PTGM). Temperatures and coordinates of invariant points have been determined. The system crystallization tree is built by predicting phase equilibria using the translation method based on topological properties of geometrical images of the general and particular systems and their compatibility in one chart.

*Keywords:* multicomponent system, thermal analysis, crystallization tree.