

УДК 541.123.543.226

## ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $\text{CaMoO}_4\text{—CaSO}_4\text{—CaF}_2\text{—CaCl}_2$

© 2023 г. Я. А. Дибиров<sup>1, \*</sup>, Э. Г. Искендеров<sup>1</sup>, С. И. Исаков<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики — филиал объединенного института высоких температур Российской академии наук, пр. Шамиля, 39а, Махачкала, 367030 Россия

<sup>2</sup>Институт геологии — обособленное подразделение Дагестанского федерального исследовательского центра Российской академии наук, ул. Ярагского, 75, Махачкала, 367000 Россия

\*e-mail: jakhya@yandex.ru

Поступила в редакцию 11.11.2022 г.

После доработки 12.05.2023 г.

Принята к публикации 15.05.2023 г.

Дифференциальным термическим методом физико-химического анализа исследованы фазовые равновесия в четырехкомпонентной системе, сформированной из молибдата, сульфата, фторида и хлорида кальция. Определены составы, температуры плавления и энтальпии плавления четверной перитектической точки (температура плавления — 650°C; состав: 33.8%  $\text{CaF}_2$ , 45%  $\text{CaCl}_2$ , 16.2%  $\text{CaSO}_4$ , 5%  $\text{CaMoO}_4$ ; энтальпия плавления — 256 ± 5.1 кДж/кг) и четверной эвтектической точки (температура плавления — 586°C; состав: 15.8%  $\text{CaF}_2$ , 73.3%  $\text{CaCl}_2$ , 9.9%  $\text{CaSO}_4$ , 1%  $\text{CaMoO}_4$ ; энтальпия плавления — 485 ± 9.7 кДж/кг) исследуемой системы.

**Ключевые слова:** физико-химический анализ, эвтектика, перитектика, энтальпия плавления, энтропия плавления

DOI: 10.31857/S0002337X23050020, EDN: ADBJTU

### ВВЕДЕНИЕ

Кристаллические материалы и расплавы на основе кальциевых солей неорганических кислот нашли широкое применение при разработке новых многофункциональных материалов в таких отраслях современной техники и высоких технологий, как лазерная физика, акустооптика, микроскопия, квантовая и силовая оптика, спектроскопия, рентгеновская техника, тепловое аккумулялирование, а также в медицине, строительстве, сельском хозяйстве, пищевой и химической промышленности [1–3].

Компонентами выбранной для исследования системы являются доступные природные минералы, обладающие сочетанием в широком диапазоне физических, функциональных и технологических свойств: повеллит ( $\text{CaMoO}_4$ ), ангидрит ( $\text{CaSO}_4$ ), плавиковый шпат ( $\text{CaF}_2$ ) и хлорид кальция с относительно низкой температурой плавления.

В элементы ограничения исследуемого тетраэдра  $\text{CaMoO}_4\text{—CaSO}_4\text{—CaF}_2\text{—CaCl}_2$  (рис. 1) входят шесть двухкомпонентных систем (мол. %):

1)  $\text{CaMoO}_4\text{—CaSO}_4$  [4], эвтектика ( $e_1$ ) при 1260°C содержит 43.0%  $\text{CaMoO}_4$ ;

2)  $\text{CaMoO}_4\text{—CaF}_2$  [5], эвтектика ( $e_2$ ) при 1120°C содержит 44.0%  $\text{CaMoO}_4$ ;

3)  $\text{CaMoO}_4\text{—CaCl}_2$  [6], эвтектика ( $e_3$ ) при 720°C содержит 7.5%  $\text{CaMoO}_4$ ;

4)  $\text{CaSO}_4\text{—CaF}_2$  [4], эвтектика ( $e_4$ ) при 974°C содержит 50%  $\text{CaF}_2$ ;

5)  $\text{CaSO}_4\text{—CaCl}_2$  [7], эвтектика ( $e_5$ ) при 708°C содержит 12.5%  $\text{CaSO}_4$ ;

6)  $\text{CaF}_2\text{—CaCl}_2$  [7], эвтектика ( $e_6$ ) при 650°C содержит 19.0%  $\text{CaF}_2$  и перитектика ( $p$ ) при 735°C содержит 42.5%  $\text{CaF}_2$ ;

а также четыре трехкомпонентные системы:

1)  $\text{CaMoO}_4\text{—CaSO}_4\text{—CaF}_2$  [4], эвтектика ( $E_1^\Delta$ ) при 943°C содержит 9.6%  $\text{CaMoO}_4$ , 41.4%  $\text{CaSO}_4$  и 49%  $\text{CaF}_2$ ;

2)  $\text{CaMoO}_4\text{—CaSO}_4\text{—CaCl}_2$  [8], эвтектика ( $E_2^\Delta$ ) при 673°C содержит 4.0%  $\text{CaMoO}_4$ , 11.0%  $\text{CaSO}_4$  и 85%  $\text{CaCl}_2$ ;

3)  $\text{CaMoO}_4\text{—CaF}_2\text{—CaCl}_2$  [9], эвтектика ( $E_3^\Delta$ ) при 620°C содержит 2.3%  $\text{CaMoO}_4$ , 18.7%  $\text{CaF}_2$  и 79%  $\text{CaCl}_2$  и перитектика ( $P_1^\Delta$ ) при 692°C содержит 4.0%  $\text{CaMoO}_4$ , 41.0%  $\text{CaF}_2$  и 55.0%  $\text{CaCl}_2$ ;

4)  $\text{CaSO}_4\text{—CaF}_2\text{—CaCl}_2$  [10], эвтектика ( $E_4^\Delta$ ) при 597°C содержит 10.0%  $\text{CaSO}_4$ , 16.0%  $\text{CaF}_2$  и 77.0%

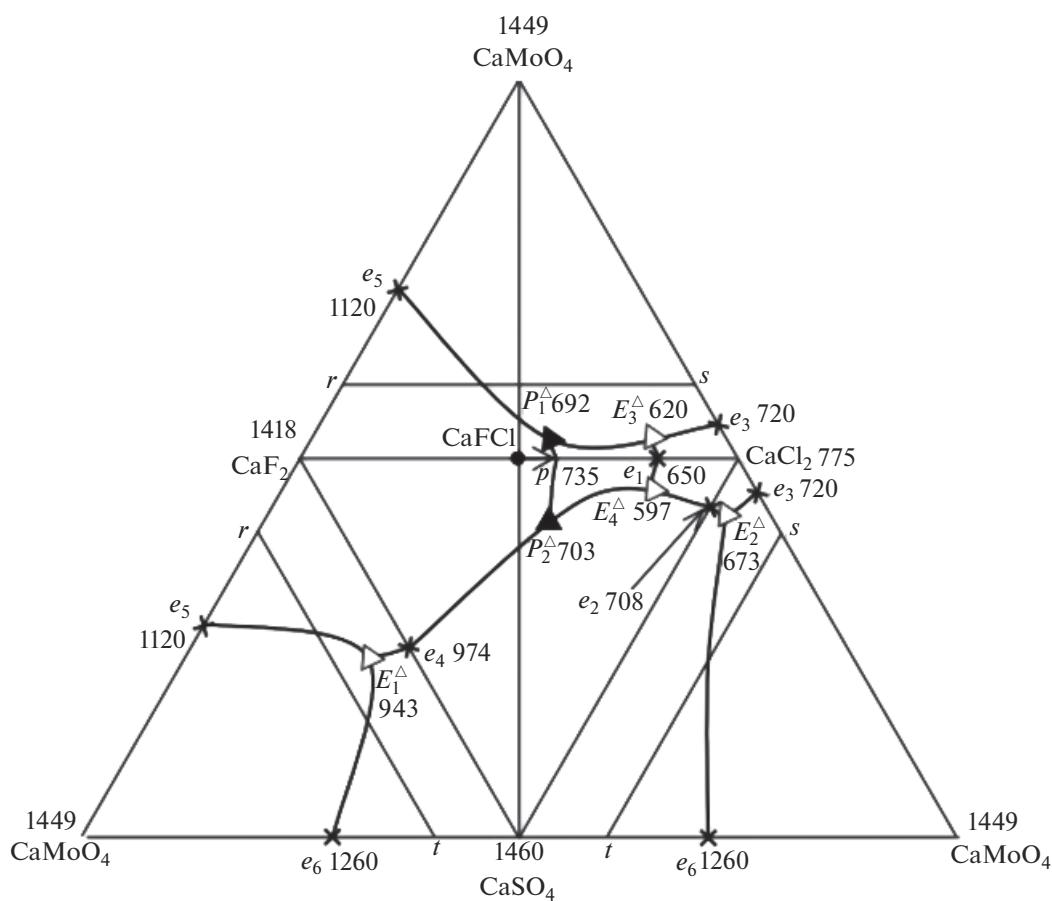


Рис. 1. Развертка граней тетраэдра  $\text{CaMoO}_4\text{--CaSO}_4\text{--CaF}_2\text{--CaCl}_2$  с указанием расположения сечения  $r\text{--}s\text{--}t$ .

$\text{CaCl}_2$  и перитектика ( $P_2^\Delta$ ) при  $703^\circ\text{C}$  содержит 17.0%  $\text{CaSO}_4$ , 35.6%  $\text{CaF}_2$  и 47.4%  $\text{CaCl}_2$ .

Развертка граней тетраэдра системы  $\text{CaMoO}_4\text{--CaSO}_4\text{--CaF}_2\text{--CaCl}_2$  приведена на рис. 1. Две тройные системы ( $\text{CaMoO}_4\text{--CaSO}_4\text{--CaF}_2$  и  $\text{CaMoO}_4\text{--CaSO}_4\text{--CaCl}_2$ ) тетраэдра составов исследуемой системы являются простыми эвтектическими, а на двух других ( $\text{CaMoO}_4\text{--CaF}_2\text{--CaCl}_2$  и  $\text{CaSO}_4\text{--CaF}_2\text{--CaCl}_2$ ) локализуется по одному эвтектическому и перитектическому составу (рис. 1). Анализ граневых элементов тетраэдра системы  $\text{CaMoO}_4\text{--CaSO}_4\text{--CaF}_2\text{--CaCl}_2$  позволяет предположить, что и в фазовом комплексе исследуемого тетраэдра реализуются два невариантных состава эвтектического и перитектического типов.

Цель работы – изучение фазовых соотношений системы  $\text{CaMoO}_4\text{--CaSO}_4\text{--CaF}_2\text{--CaCl}_2$  и определение составов, температур плавления и энтальпий плавления четверных невариантных составов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальные исследования разрезов тетраэдра  $\text{CaMoO}_4\text{--CaSO}_4\text{--CaF}_2\text{--CaCl}_2$  проводили с применением дифференциального термического анализа [11, 12] с применением платинородий-платиновых термопар. Плавление и охлаждение образцов проводили в инертной среде в стандартных платиновых микротиглях. Масса навесок 0.3 г. Точность измерения температуры  $\pm 2.5^\circ\text{C}$ .

Для calorиметрических исследований образцов использовали дифференциально-сканирующий calorиметр (ДСК) NETZSCH DSC 204 F1 со скоростью сканирования  $0.5\text{--}20^\circ\text{C}/\text{мин}$  и точностью измерения температуры  $\pm 0.2^\circ\text{C}$  и теплоты  $\pm 2\%$ .

Исходные реактивы имели квалификации “х. ч.” ( $\text{CaMoO}_4$  и  $\text{CaSO}_4$ ), “ч.” ( $\text{CaF}_2$  и  $\text{CaCl}_2$ ) и “ч. д. а” (эталонное вещество – свежeproкаленный оксид алюминия).

Эксперимент распланирован согласно общим правилам проекционно-термографического метода (ПТГМ) [13]. По параметрам расположения двойных и тройных невариантных точек эле-

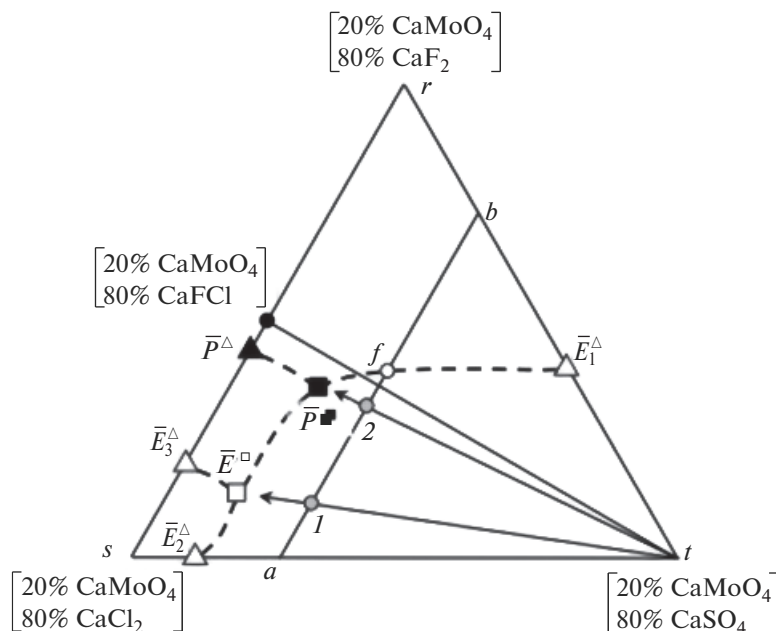


Рис. 2. Двумерное сечение  $r\text{--}s\text{--}t$  и расположение политермического разреза  $a\text{--}b$  системы  $\text{CaMoO}_4\text{--CaSO}_4\text{--CaF}_2\text{--CaCl}_2$ .

ментов ограничения в объеме тетраэдра составов  $\text{CaMoO}_4\text{--CaSO}_4\text{--CaF}_2\text{--CaCl}_2$  выбрано двумерное политермическое сечение  $r\text{--}s\text{--}t$ , параллельное тройной системе ограничения  $\text{CaSO}_4\text{--CaF}_2\text{--CaCl}_2$  (рис. 1, 2), где  $r\text{--}80\%\text{ CaF}_2 + 20\%\text{ CaMoO}_4$ ,  $s\text{--}80\%\text{ CaCl}_2 + 20\%\text{ CaMoO}_4$  и  $t\text{--}80\%\text{ CaSO}_4 + 20\%\text{ CaMoO}_4$ . После получения проекций каждой из тройных эвтектических точек ( $\bar{E}_1^\Delta$ ,  $\bar{E}_2^\Delta$  и  $\bar{E}_3^\Delta$ ) с полюса  $\text{CaMoO}_4$  на соответствующей стороне сечения  $r\text{--}s\text{--}t$  для проведения экспериментальных исследований выбран одномерный политермический разрез  $a\text{--}b$  ( $a\text{--}20\%\text{ CaMoO}_4 + 25\%\text{ CaSO}_4 + 55\%\text{ CaCl}_2$ ,  $b\text{--}20\%\text{ CaMoO}_4 + 25\%\text{ CaSO}_4 + 55\%\text{ CaF}_2$ ), параллельный стороне  $r\text{--}s$  двухмерного сечения  $r\text{--}s\text{--}t$  (рис. 2).

Планирование экспериментов во многих исследованиях последних лет, посвященных определению координат точек неинвариантных равновесий многокомпонентных систем, проведено на основе ПТГМ, в частности [14–16].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

$t\text{--}x$ -диаграмма разреза  $a\text{--}b$  (рис. 3) позволила определять не только направления на проекции обеих четверных неинвариантных точек на сечении  $r\text{--}s\text{--}t$  с вершины  $t$ , но и температуры плавления каждой из них. Так, пересечением ветвей третичных кристаллизаций  $\text{CaMoO}_4 + \text{CaSO}_4 + \text{CaCl}_2$  и  $\text{CaMoO}_4 + \text{CaSO}_4 + \text{CaFCl}$  с линией солидуса, соответствующей горизонтали температуры плавления четверной эвтектики (точка 1 на разрезе  $a\text{--}b$ ),

определено направление с вершины  $t$  на проекцию четверной эвтектической точки ( $\bar{E}^\square$ ) на сечение  $r\text{--}s\text{--}t$ . Точка 2 на  $t\text{--}x$ -диаграмме разреза  $a\text{--}b$ , являющаяся пересечением ветвей  $\text{CaMoO}_4 + \text{CaSO}_4 + \text{CaFCl}$  и  $\text{CaMoO}_4 + \text{CaF}_2 + \text{CaSO}_4$  с линией, соответствующей горизонтали температуры плавления четверной перитектики, показывает направление на проекцию четверной перитектической точки ( $\bar{P}^\square$ ) с вершины  $t$  сечения  $r\text{--}s\text{--}t$ .

Соотношения компонентов в проекциях четверных эвтектической ( $\bar{E}^\square$ ) и перитектической ( $\bar{P}^\square$ ) точек на двумерное сечение  $r\text{--}s\text{--}t$  получены изучением соответствующих  $t\text{--}x$ -диаграмм лучевых разрезов  $t \rightarrow 1 \rightarrow \bar{E}^\square$  и  $t \rightarrow 2 \rightarrow \bar{P}^\square$ .

Изучением разреза, выходящего из вершины  $\text{CaMoO}_4$  и проходящего через проекцию четверной эвтектической точки ( $\bar{E}^\square$ ) на сечение  $r\text{--}s\text{--}t$  (рис. 4), определено содержание компонентов в четверной эвтектике ( $E^\square$ ): 15.8%  $\text{CaF}_2$ , 73.3%  $\text{CaCl}_2$ , 9.9%  $\text{CaSO}_4$ , 1%  $\text{CaMoO}_4$ .

Содержание компонентов в четверной перитектике ( $P^\square$ ) – 33.8%  $\text{CaF}_2$ , 45%  $\text{CaCl}_2$ , 16.2%  $\text{CaSO}_4$ , 5%  $\text{CaMoO}_4$  – определено при изучении разреза, выходящего из вершины  $\text{CaMoO}_4$  и проходящего через проекцию четверной перитектической точки ( $\bar{P}^\square$ ) на сечение  $r\text{--}s\text{--}t$  (рис. 5).

Энтальпии плавления образцов четверных эвтектического и перитектического составов опреде-

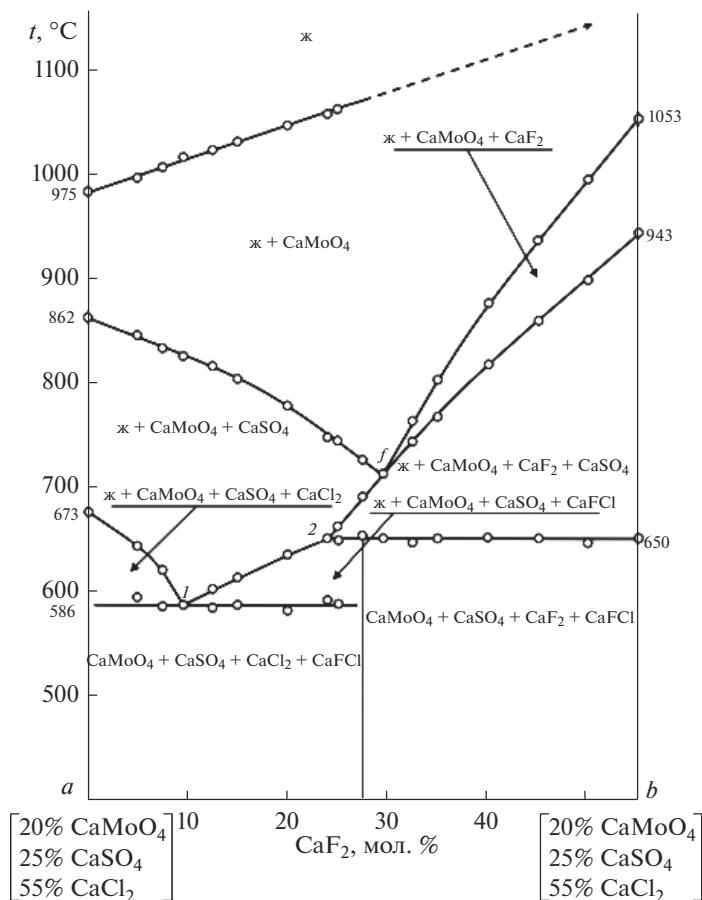


Рис. 3.  $t$ - $x$ -диаграмма разреза  $a$ - $b$  сечения  $r$ - $s$ - $t$  системы  $\text{CaMoO}_4$ - $\text{CaSO}_4$ - $\text{CaF}_2$ - $\text{CaCl}_2$ .

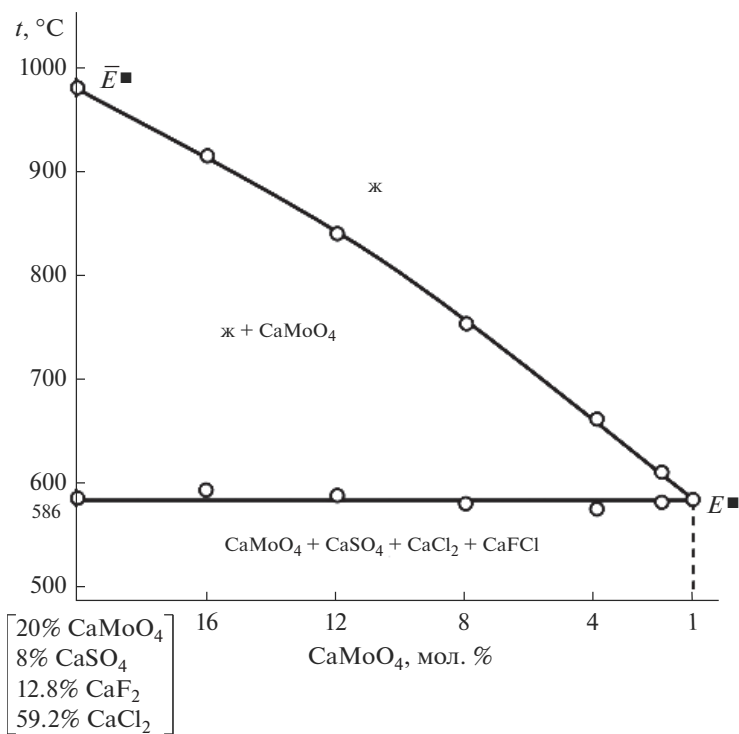


Рис. 4.  $t$ - $x$ -диаграмма разреза  $\text{CaMoO}_4 \rightarrow \bar{E} \rightarrow E$  системы  $\text{CaMoO}_4$ - $\text{CaSO}_4$ - $\text{CaF}_2$ - $\text{CaCl}_2$ .

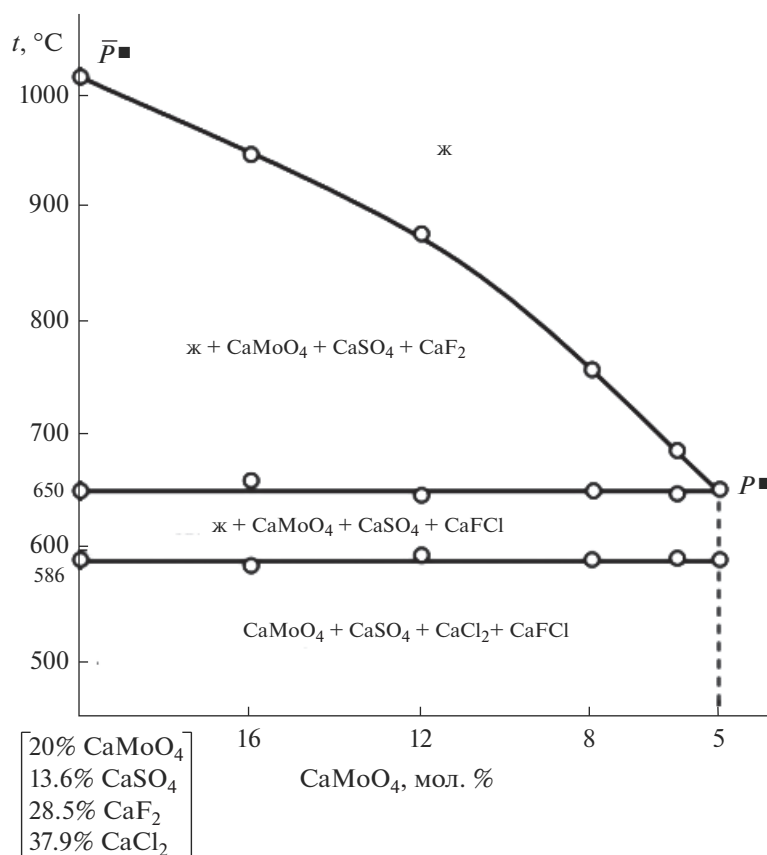


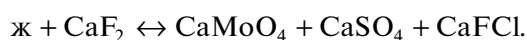
Рис. 5.  $t$ - $x$ -диаграмма разреза  $\text{CaMoO}_4 \rightarrow \bar{P} \rightarrow P$  системы  $\text{CaMoO}_4\text{--CaSO}_4\text{--CaF}_2\text{--CaCl}_2$ .

лены на ДСК NETZSCH DSC 204 F1 и составили для  $E$   $485 \pm 9.7$  кДж/кг, для  $P$   $256 \pm 5.1$  кДж/кг. Энтропии плавления четверных невариантных составов равны соответственно  $565 \pm 11.3$  и  $277 \pm 5.5$  Дж/(кг К).

Четверной эвтектике соответствует невариантный процесс



а четверной перитектике –



### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально изучен фазовый комплекс системы  $\text{CaMoO}_4\text{--CaSO}_4\text{--CaF}_2\text{--CaCl}_2$ . Установлено, что в системе реализуются две точки четверных невариантных равновесий – эвтектического и перитектического типов. Определены температуры плавления, составы и энтальпии плавления четверных невариантных составов системы  $\text{CaMoO}_4\text{--CaSO}_4\text{--CaF}_2\text{--CaCl}_2$ .

Полученные невариантные составы с достаточно высокими значениями энтальпий плавления могут быть использованы в качестве рабочих

тел в тепловых аккумуляторах и в химических источниках тока как проводники второго рода.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химическая энциклопедия в 5 т. Т. 2 / Под ред. Кнунянца И.Л. и др. М.: Сов. энциклопедия, 1992. 639 с.
2. Делимарский Ю.К., Барчук Л.П. Прикладная химия ионных расплавов. Киев: Наук. думка, 1988. 192 с.
3. Блистанов А.А. Кристаллы квантовой и нелинейной оптики. М.: МИСИС, 2007. 432 с.
4. Арбуханова П.А., Дибиров Я.А., Вердиев Н.Н., Вайнштейн С.И. Система  $\text{CaF}_2\text{--CaSO}_4\text{--CaMoO}_4$  // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. № 2. С. 36–38.
5. Посыпайко В.И., Трунин А.С., Мифтахов Т.Т., Гасаналиев А.М., Гаркушин И.К. Термический анализ системы  $\text{Na,Ca//F,MoO}_4$  // Укр. хим. журн. 1976. Т. 42. № 7. С. 687–691.
6. Диаграммы плавкости солевых систем. Справочник / Под ред. Посыпайко В.И., Алексеевой Е.А., Васиной Н.А. М.: Металлургия, 1977. Ч. III. 208 с.
7. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. Двойные системы / Под общ. ред. Воскресенской Н.К. М.: АН СССР, 1961. 845 с.

8. Дибиров Я.А., Вердиев Н.Н., Арбуханова П.А., Вайнштейн С.И. Фазовые равновесия в системе  $\text{CaCl}_2\text{--CaSO}_4\text{--CaMoO}_4$  // Изв. вузов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. 2009. № 1. С. 49–51.
9. Трунин А.С., Хитрова Л.М. Изучение взаимодействия в системе  $\text{K,Ca//F,Cl,MoO}_4$  / (Воронеж. гос. мед. ин-т). – Деп. в ОНИИТЭХИМ, г. Черкассы. 23.07.79. № 2997-79.
10. Арбуханова П.А. Вердиев Н.Н., Дибиров Я.А., Амадзиев А.М. Система  $\text{CaF}_2\text{--CaCl}_2\text{--CaSO}_4$  // Журн. неорганической химии. 2009. Т. 54. № 6. С. 1043–1045.
11. Трунин А.С., Мешалкин А.В. Дифференциальный термический анализ. Самара: Самар. гос. обл. академия Наумовой, 2010. 32 с.
12. Егунов В.П. Термический анализ с эталоном или без него // Материалы XIV Междунар. конф. по термическому анализу и калориметрии в России (RTAC-2013) 23–28 сентября 2013 г.). Санкт-Петербург: Изд. дом Руда и Металлы, 2013. С. 388–391.
13. Космынин А.С., Трунин А.С. Проекционно-термографический метод исследования гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентных системах. Самара: Самарский гос. техн. ун-т, 2006. 182 с.
14. Данилушкина Е.Г., Гаркушин И.К., Тарасова Н.С. Фазовые равновесия в тройной обратной системе  $\text{K}^+,\text{Ba}^{2+}\|\text{Br}^-, \text{MoO}_4^{2-}$  // Неорганические материалы. 2021. Т. 50. № 12. С. 1264–1270. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21120046>
15. Вердиев Н.Н., Вердиева З.Н., Алхасов А.Б., Мусаева П.А., Кондратюк И.М., Амиров А.М. Теплоаккумулирующие смеси из галогенидов, сульфатов лития и натрия // Альтернативная энергетика и экология. 2021. № 7. С. 19–30.
16. Харченко А.В., Егорова Е.М., Гаркушин И.К., Бурчаков А.В., Яковлев В.М., Новиков В.А. Фазовый комплекс и химическое взаимодействие в трехкомпонентной взаимной системе  $\text{Li}^+,\text{Rb}^+\|\text{Br}^-, \text{CrO}_2^{4-}$  // Неорганические материалы. 2022. Т. 58. № 11. С. 1179–1190. <https://doi.org/10.31857/S0002337X22110082>