

УДК 541.123.7:543.226

**ТРЕХКОМПОНЕНТНАЯ ВЗАИМНАЯ СИСТЕМА Li, Ca // SO<sub>4</sub>, MoO<sub>4</sub>**

Н.Н. Вердиев, Я.А. Дибиров, П.А. Арбуханова, С.И. Вайнштейн

*(Филиал объединенного Института высоких температур РАН; e-mail: verdiev55@mail.ru)*

Дифференциальным термическим и рентгенофазовым методами физико-химического анализа исследована тройная взаимная система Li, Ca // SO<sub>4</sub>, MoO<sub>4</sub>. Разграничены поля кристаллизующихся фаз, определены составы перевальной и двух тройных инвариантных эвтектических точек, плавящихся при 709, 538 и 680°C, теплоты фазовых переходов 196,8, 406 и 207 кДж/кг соответственно.

**Ключевые слова:** физико-химический анализ, система, компонент, эвтектика.

Ионные расплавы обладают многими ценными свойствами, что и обусловило их широкое применение в разных областях техники (металлургия, химические источники тока, выращивание монокристаллов и полупроводников). Кроме того, ионные расплавы используют как теплоаккумулирующие фазопереходные материалы [1]. Нами проводятся систематические исследования с целью выявления энергоемких инвариантных составов и использования их в качестве теплоаккумулирующих сплавов [2–5]. В настоящей работе в качестве объекта исследований выбрана взаимная система Li,Ca//SO<sub>4</sub>, MoO<sub>4</sub>.

**Экспериментальная часть**

Исследования проводили дифференциальным термическим (ДТА) [6] и рентгенофазовым (РФА) [7] методами физико-химического анализа. Для записи кривых охлаждения (нагрева) применяли установку ДТА на базе автоматического электронного потенциометра КСП-4 с усилением сигнала дифференциальной термодомы фотоусилителем Ф-116/1 [8]. Исследование высокотемпературной двойной системы из сульфата и молибдата кальция проводилось на дериватографе “NETZSCH STA 409 PC/PG”. Рентгенограммы снимали с помощью дифрактометра “ДРОН-2.0” (CuK<sub>α</sub>-излучение, никелевый фильтр). Составы для РФА отжигали в течение 18–20 ч при температуре на 10–15°C ниже температуры кристаллизации образцов, а затем закаливали при 0°C. Идентификацию фазовых составов проводили по картотеке ASTM [9]. Величины теплот фазовых переходов (ΔH<sub>пл</sub>) определяли количественным ДТА [10]. Относительная точность измерения температуры и теплот фазовых переходов составляла ±1 и ±8%. Использовали платиновые микротигли и платина-платинородиевые термо-

пары. Исходные соли: Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> (“х.ч.”), CaMoO<sub>4</sub> (“ч.”), CaSO<sub>4</sub> (“ч.д.а.”). Исследования проводили в инертной среде, состав выражен в молекулярных процентах, а температура – в градусах Цельсия.

**Двухкомпонентные системы**

**Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>** [11]. Эвтектика при 564°C и 62,5% Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Полиморфные переходы Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> и Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при 630 и 574°C соответственно.

**Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–CaSO<sub>4</sub>** [11]. Эвтектика при 695°C и 16,5% CaSO<sub>4</sub>. Полиморфные превращения Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и CaSO<sub>4</sub> при 574 и 1205°C соответственно.

**Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>–CaMoO<sub>4</sub>** [12]. Эвтектика при 688°C и 3% CaMoO<sub>4</sub>.

**CaMoO<sub>4</sub>–CaSO<sub>4</sub>**. Исследована нами. Эвтектика при 1260°C и 43% CaMoO<sub>4</sub>.

**Система Li, Ca//SO<sub>4</sub>, MoO<sub>4</sub>**

По стандартным энтальпиям образования исходных компонентов рассчитан условный термохимический эффект реакции взаимного обмена:

Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> + CaSO<sub>4</sub> ↔ Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + CaMoO<sub>4</sub> + 24,4 кДж/моль. Из разности величин условных термохимических эффектов исходных и конечных продуктов реакции взаимного обмена следует, что по квалификации [13] система относится к необратимо-взаимным, и диагональ Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–CaMoO<sub>4</sub> является стабильной. Правомерность дифференциации системы Li, Ca//SO<sub>4</sub>, MoO<sub>4</sub>, проведенной в термодинамическом аспекте, подтверждена изучением методом РФА следующего состава: 50% Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 35% Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> + 15% CaMoO<sub>4</sub> (рис. 1, табл. 1). Стабильной диагональю Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–CaMoO<sub>4</sub> исследуемая система разбивается на два треугольника Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–CaSO<sub>4</sub>–CaMoO<sub>4</sub> и Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>–CaMoO<sub>4</sub>.

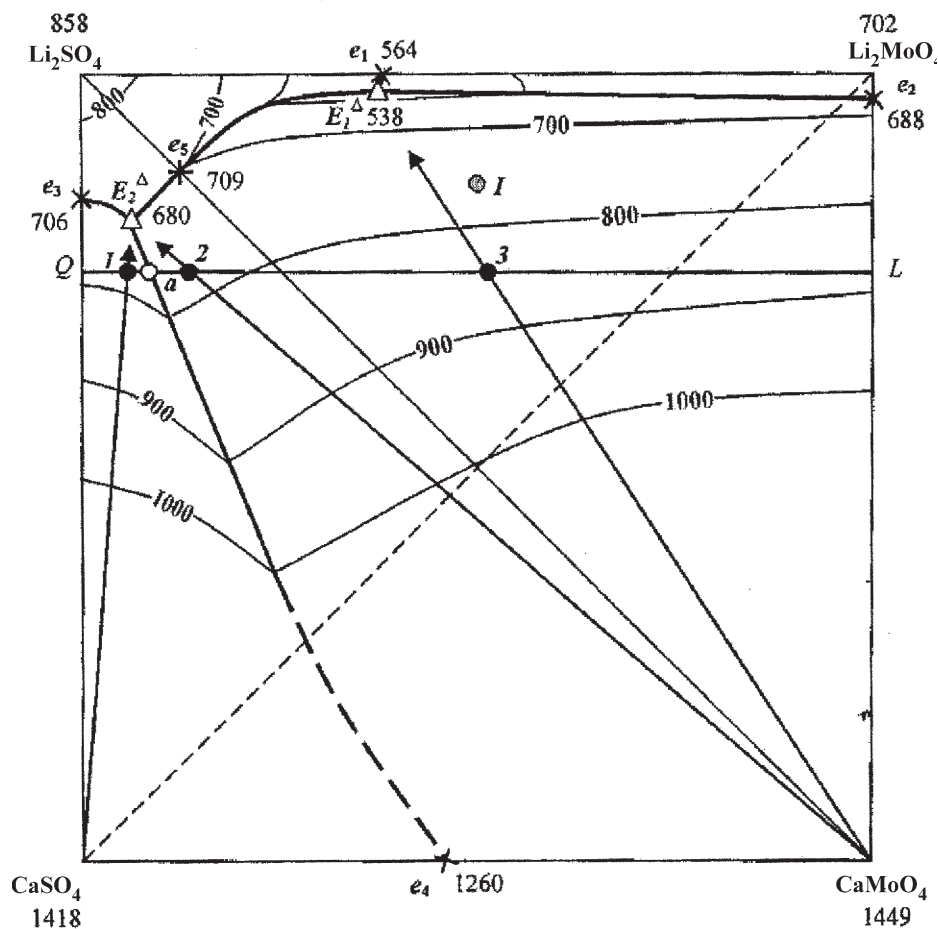


Рис. 1. Проекция политермы кристаллизации на квадрат составов системы Li,Ca//SO<sub>4</sub>, MoO<sub>4</sub>

Изучение методом ДТА диагонального сечения Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–CaMoO<sub>4</sub> позволило установить, что перевальная эвтектическая точка (e<sub>5</sub>) кристаллизуется при 709°C и содержании 11% молибдата кальция (рис. 1, 2, табл. 2, 5).

Теоретический анализ объекта исследования показывает, что все двухкомпонентные системы ограничения являются эвтектическими, следовательно, можно

предположить, что в обоих треугольниках локализуется по одному неинвариантному составу.

Для подтверждения данного предположения в соответствии с общими правилами проекционно-термографического метода [14] экспериментально изучен одномерный политермический разрез Q – L (Q – 25% CaSO<sub>4</sub>+75% Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; L – 25% CaMoO<sub>4</sub> + 75% Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>), пересекающий поля кристаллизаций сульфата и молибдата кальция (рис. 1). Исследованием разреза Q – L выявлены проекции тройных эвтектик E<sub>2</sub><sup>Δ</sup> (точки 1 и 2) и E<sub>1</sub><sup>Δ</sup> (точка 3) с полюсов кристаллизаций CaSO<sub>4</sub>, CaMoO<sub>4</sub> и соотношения компонентов Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> в E<sub>1</sub><sup>Δ</sup>, CaSO<sub>4</sub> и CaMoO<sub>4</sub> в E<sub>2</sub><sup>Δ</sup> (рис. 1, табл. 3). Изучением разреза CaMoO<sub>4</sub> → 3 → E<sub>1</sub><sup>Δ</sup> в треугольнике Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>–CaMoO<sub>4</sub> определен состав трехкомпонентной эвтектики E<sub>1</sub><sup>Δ</sup> (рис. 4 табл. 4, 5). Концентрации исходных компонентов неинвариантного состава E<sub>2</sub><sup>Δ</sup> выявлены геометрически как точка пересечения лучевых разрезов, проведенных из полюсов кристаллизаций CaSO<sub>4</sub>, CaMoO<sub>4</sub>

Таблица 1

Результаты идентификации твердых фаз состава 50% Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>+35% Li<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>+15% CaMoO<sub>4</sub> системы Li, Ca // SO<sub>4</sub>, MoO<sub>4</sub>

d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	Фаза	d, Å	I/I <sub>0</sub> , %	Фаза
4,468	17	Li <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	2,92	22	Li <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>
4,219	75	Li <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	2,70	16	Li <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>
4,01	100	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,602	10	CaMoO <sub>4</sub>
3,58	15	Li <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	2,47	5	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
3,16	26	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,95	6	Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
3,08	58	CaMoO <sub>4</sub>	1,92	20	CaMoO <sub>4</sub>

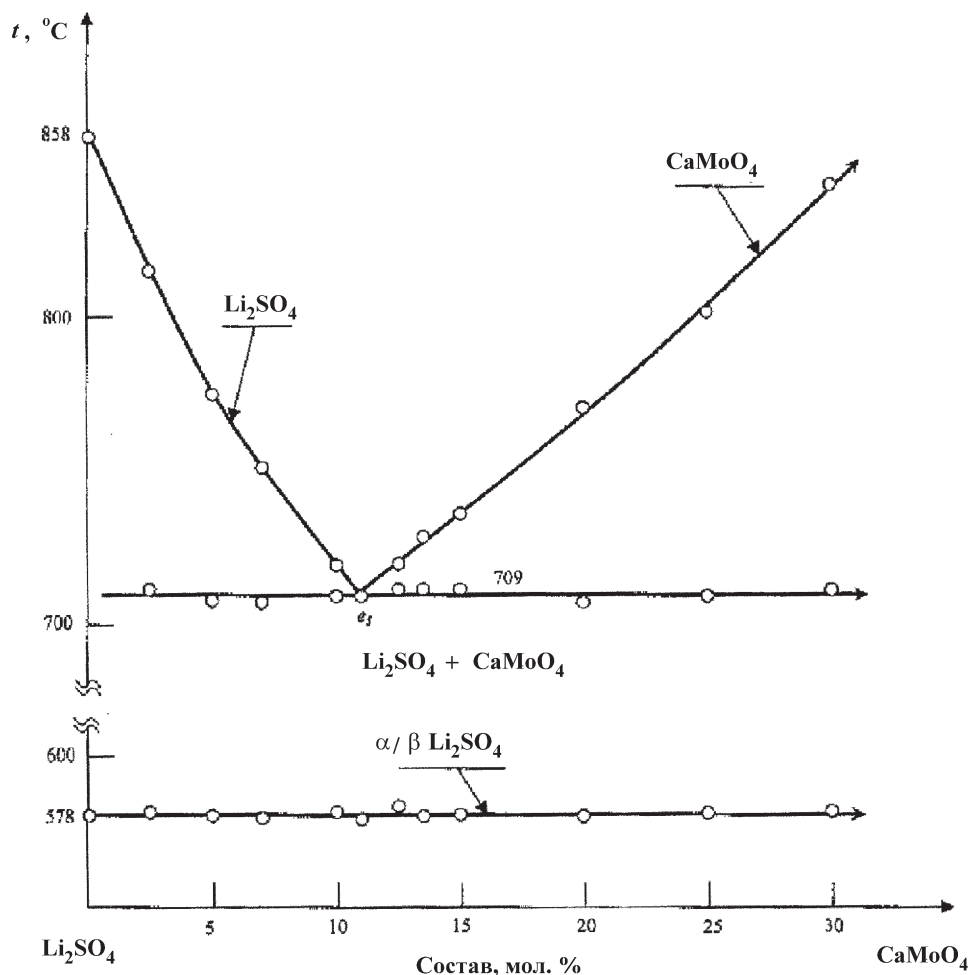


Рис. 2. Диаграмма состояния стабильной диагонали  $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{CaMoO}_4$

Данные ДТА по стабильной диагонали  $\text{Li}_2\text{SO}_4 - \text{CaMoO}_4$  системы  $\text{Li, Ca} // \text{SO}_4, \text{MoO}_4$

Состав, мол. %		Температура кристаллизации, °C		
$\text{Li}_2\text{SO}_4$	$\text{CaMoO}_4$	1	2	3
100	0	858	578	—
97,5	2,5	814	710	579
95	5	776	708	578
93	7	751	707	577
90	10	720	709	579
89	11	709	709	577
87,5	12,5	720	710	580
86,5	13,5	729	710	578
85	15	737	710	578
80	20	771	707	578
75	25	801	709	578
70	30	843	710	579

Таблица 2

через точки 1 и 2 (рис. 1, табл. 5). На диаграмме состояния разреза  $Q-L$  точка  $a$  соответствует пересечению разрезом линии моновариантного равновесия  $e_4 - E_2^\Delta$  (рис. 1, 3).

При определении значений энтальпии плавления в качестве эталонов использовали хлорид лития ( $\text{LiCl}$ ), молибдат натрия ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ) и бромид калия ( $\text{KBr}$ ) с известными величинами теплот фазовых переходов и температур плавления, близкими к исследуемым: 610, 688 и 730°C соответственно [15]. Состав и теплофизические характеристики невариантных сплавов системы приведены в табл. 5.

В результате проведенных исследований выявлены картина поверхности ликвидуса, значения температуры кристаллизации, теплоты и энтропии плавления перекрестной и двух тройных невариантных сплавов системы  $\text{Li, Ca} // \text{SO}_4, \text{MoO}_4$ . Полученные составы могут быть использованы в тепловых аккумуляторах в качестве рабочих тел и теплоносителей.

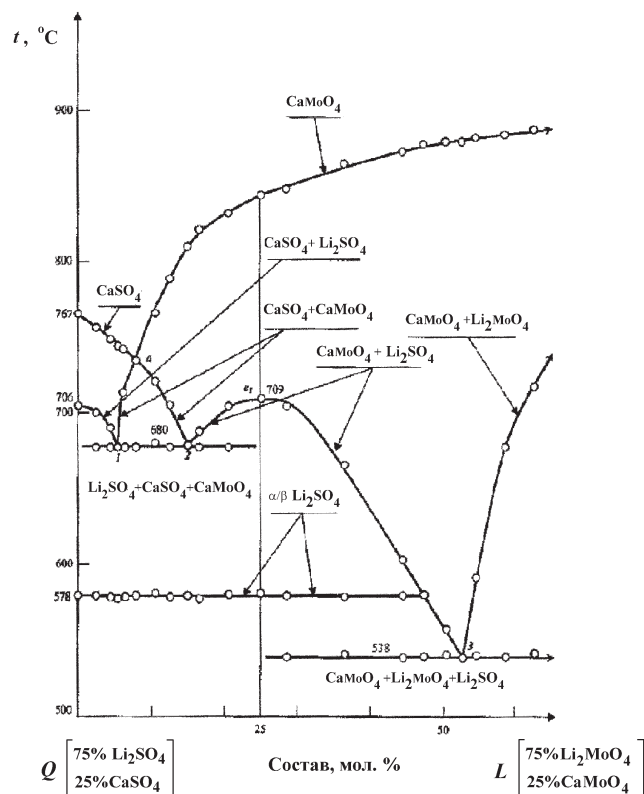


Рис. 3. Диаграмма состояния политермического разреза Q-L

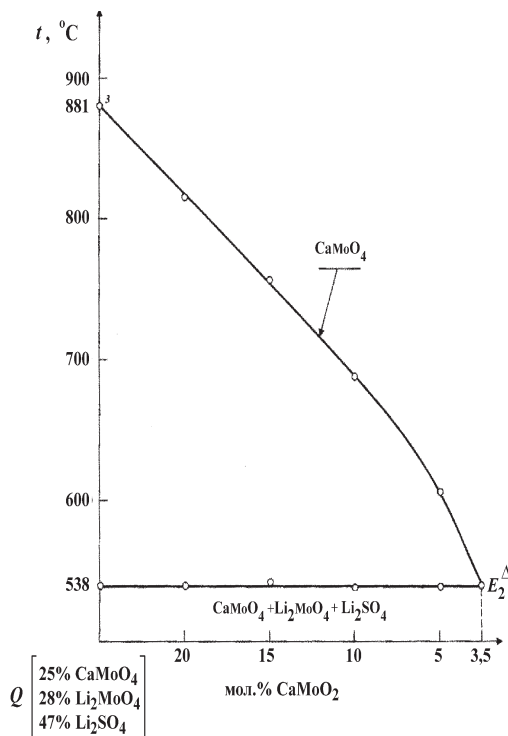


Рис. 4. Диаграмма состояния лучевого разреза  $\text{CaMoO}_4 \rightarrow 3 \rightarrow E_2^\Delta$ .

Таблица 3

Данные ДТА по политермическому сечению  $Q-L$  системы  $Li, Ca // SO_4, MoO_4$ 

Состав, мол.%				Температура кристаллизации, °С			
$Li_2SO_4$	$Li_2MoO_4$	$CaSO_4$	$CaMoO_4$	1	2	3	4
75	–	25	–	767	706	578	–
75	–	22,5	2,5	758	702	679	578
75	–	20,5	4,5	749	690	679	577
75	–	19,5	5,5	746	680	680	576
75	–	18,5	6,5	743	713	679	578
75	–	17	8	736	679	578	–
75	–	14	11	766	722	682	579
75	–	12,5	12,5	788	707	680	576
75	–	10	15	811	680	680	578
75	–	8,5	16,5	822	688	679	575
75	–	4,5	20,5	832	704	680	579
75	–	–	25	845	709	580	–
72	3	–	25	849	704	578	538
63	12	–	25	867	666	577	539
56	19	–	25	874	602	578	538
52,5	22,5	–	25	878	578	539	–
49,5	25,5	–	25	880	557	540	–
47,5	27,5	–	25	880	538	538	–
46	29	–	25	882	591	540	–
41,5	3,5	–	25	885	678	538	–
37,5	37,5	–	25	889	718	541	–

Таблица 4

Данные ДТА по лучевому разрезу  $CaMoO_4 \rightarrow 3 \rightarrow E_2^A$  системы  $Li, Ca // SO_4, MoO_4$ 

Состав, мол.%			Температура кристаллизации, °С	
$Li_2SO_4$	$Li_2MoO_4$	$CaMoO_4$	1	2
47	28	25	881	538
50,13	29,87	20	814	539
53,27	31,73	15	757	540
56,4	33,6	10	688	537
59,53	35,47	5	606	538
60,47	36,03	3,5	538	538

Таблица 5

Состав и теплофизические характеристики неинвариантных сплавов системы  $Li, Ca // SO_4, MoO_4$ 

Характер точки	Обозначение	Состав, мол.%				Температура плавления, °С	$\Delta H_{пл}$ , кДж/кг	$\Delta S_{пл}$ , Дж/(кг·К)
		$Li_2SO_4$	$Li_2MoO_4$	$CaSO_4$	$CaMoO_4$			
Эвтектика	$E_1^A$	59,8	36,7	–	3,5	538	406	483,1
Эвтектика	$E_2^A$	82	–	11,44	6,56	680	207	217,2
Перевальная	$e_5$	89	–	–	11	709	196,8	200,6

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Делимарский Ю. К., Барчук Л. П. Прикладная химия ионных расплавов. Киев, 1988.
2. Искендеров Э. Г., Вердиев Н. Н., Вайнштейн С. И. // ЖНХ. 2007. **52**. № 3. С. 427.
3. Вердиев Н. Н. // ЖНХ. 2007. **52**. № 3. С. 427; № 4. С. 480.
4. Вердиев Н. Н., Арбуханова П. А., Искендеров Э. Г., Зейналов М. Ш. // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2007. **50**. Вып. 12. С. 26.
5. Дибиров Я. А., Вердиев Н. Н., Арбуханова П. А., Гаджиев М. И. Деп. ВИНТИ 06.03.2001. № 592. В 2001.
6. Трунин А. С., Дзуев А. Б., Исманов Э., Бурлаков В. К., Гаркушин И. К. // Физико-химические основы переработки минерального сырья Киргизии: Тез. докл. респ. конф. Фрунзе, 1975. С. 125.
7. Трунов В. К., Ковба Л. М. Рентгенофазовый анализ. М., 1976.
8. Езунов В. П. Введение в термический анализ. Самара, 1996.
9. ASTM. Diffraction Data cards and Alphabetical and Grouped Numerical Index of x-Ray Diffraction Data. Филадельфия, 1946.
10. Васина Н. А., Грызлова Е. С., Шапошникова С. Г. Теплофизические свойства многокомпонентных солевых систем. М., 1984.
11. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. Двойные системы / Под общ. ред. Н. К. Воскресенской. М., 1961.
12. Посыпайко В. И., Трунин А. С., Мифтахов Т. Т., Гасаналиев А. М., Гаркушин И. К. // Укр. хим. журн. 1976. **42**. Вып. 7. С. 687.
13. Бергман А. Г., Домбровская Н. С. Ж. Русск. хим. об-ва, 1929. **61**. № 8. С. 1451.
14. Космынин А. С., Трунин А. С. Проекционно-термографический метод исследования гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентных системах. Самара, 2006.
15. Глушко В. П. Термодинамические константы веществ. Справочник. Вып. 10. Ч. 3. М., 1981.

Поступила в редакцию 21.02.08.

### THREE-COMPONENTAL MUTUAL SYSTEM $\text{Li,Ca//SO}_4, \text{MoO}_4$

N.N. Verdiev, Ya.A. Dibirov, P.A. Arbuhanova, S.I. Vainshtein

(Branch of Joint Institute for High Temperatures of the RAS in Makhachkala)

**Differential thermal (DTA) and x-ray phase (XPA) by methods physico-chemical analysis explored triple mutual system  $\text{Li Ca // SO}_4, \text{MoO}_4$ . The Delimited fields crystallized phases, certain compositions passing and two triple non-variant eutectic point, melting under  $709^\circ\text{C}$ ,  $538^\circ\text{C}$  and  $680^\circ\text{C}$ , heats phase transition  $196,8 \text{ kJ/kg}$ ,  $406 \text{ kJ/kg}$  and  $207 \text{ kJ/kg}$ , accordingly.**

**Key words:** *physic-chemical analysis, systems, component, eutectic.*

**Сведения об авторах:** Вердиев Надинбег Надинбегович – ст. науч. сотр., зав. лаб. ФО ИВТ РАН, канд. хим. наук (verdiev55@mail.ru); Дибиров Яхя Алиевич – вед. инженер ФО ИВТ РАН (629308); Арбуханова Патимат Абдулаевна – ст. науч. сотр. ФО ИВТ РАН, канд. хим. наук (629308); Вайнштейн Семен Исаакович – зам. директора ФО ИВТ РАН, канд. техн. наук (629308).