

**На правах рукописи**

**МИНХАДЖЕВ ГАДЖИМУРАД МАЛЛАЕВИЧ**

**Фазовый комплекс и физико-химические свойства системы  
LiF-K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-CaF<sub>2</sub>-CaWO<sub>4</sub>-BaWO<sub>4</sub>**

02.00.01 – неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание учёной степени  
кандидата химических наук

**Махачкала - 2008**

Работа выполнена в НИИ общей и неорганической химии ГОУ ВПО «Дагестанский государственный педагогический университет»

**Научный руководитель:**  
доктор химических наук,  
профессор **Гаматаева Барият Юнусовна**

**Официальные оппоненты:**  
доктор химических наук, профессор  
**Кочкаров Жамал Ахматович**,  
доктор химических наук профессор,  
**Гаджиев Синдибад Магомедович**

**Ведущая организация:**  
Институт общей и неорганической химии, РАН им. Н.С. Курнакова

Защита состоится 18 декабря 2008г. в 14.00 на заседании диссертационного совета К 212.051.06 по защите диссертаций на соискание ученой степени кандидата химических наук при ГОУ ВПО «Дагестанский государственный педагогический университет» по адресу: РД, г. Махачкала, ул. Ярагского 57  
Факс: 8 (8722) 68-26-53 E-mail: [gasanaliiev@xtreem.ru](mailto:gasanaliiev@xtreem.ru)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Даггоспедуниверситета по адресу г. Махачкала, ул. Ярагского 57

Автореферат разослан 17 ноября 2008 года

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
кандидат химических наук

П.А. Ахмедова

**Актуальность работы.** Фториды и вольфраматы щелочноземельных металлов являются тугоплавкими веществами, обладающими хорошей теплоаккумулирующей способностью, а расплавы фторидов щелочных металлов являются эффективными неорганическими растворителями, которые значительно понижают температуру плавления их смесей.

Данные соли доступны, недороги, их смеси характеризуются: высоким содержанием энергоёмкого компонента фторида лития; низкими относительно исходных веществ температурами плавления; широким температурным интервалом химической и термодинамической устойчивости ( $>1000^{\circ}\text{C}$ ); высоким теплосодержанием ( $>600$  кДж/кг), высокой плотностью ( $>2,3\text{г/см}^3$ ). Данные характеристики позволяют сделать вывод о целесообразности их использования в практике высокотемпературного обратимого аккумулирования тепла. Кроме того, эти расплавы представляют интерес для высокотемпературного электроосаждения из них как чистого вольфрама, так и его тугоплавких покрытий, химико-термической обработки металлов (вольфрамирование).

### **Цель работы.**

Изучение фазовых равновесий в системе  $\text{LiF-K}_2\text{WO}_4\text{-CaF}_2\text{-CaWO}_4\text{-BaWO}_4$  с целью выявления особенностей фазообразования во фторид – вольфраматных смесях в твердой фазе и при кристаллизации из расплавов и разработки солевых композиций, перспективных в качестве высокотемпературных ( $500\text{-}1000^{\circ}\text{C}$ ) теплоаккумулирующих материалов.

### **Основные задачи исследования:**

- априорное прогнозирование фазового комплекса системы, построение ее дерева фаз и дерева кристаллизации;
- термический анализ системы, ее элементов ограничения и выявление особенностей фазообразования в них;
- выявление солевых композиций эффективных как высокотемпературные ( $500\text{-}1000^{\circ}\text{C}$ ) теплоаккумулирующие материалы (ТАМ);
- изучение теплоаккумулирующих свойств эвтектических расплавов;
- изучения электропроводности расплавов системы с целью оценки их перспективности в качестве электролитов для химических источников тока (ХИТ) и высокотемпературного электроосаждения вольфрама.

### **Научная новизна работы.**

1. Методом априорного прогноза фазового комплекса пятикомпонентной системы  $\text{LiF-K}_2\text{WO}_4\text{-CaF}_2\text{-BaWO}_4\text{-CaWO}_4$  построены её дерево фаз и дерево кристаллизации. Выявлено, что ликвидус в развёртке пентатопа представлен шестью объёмами кристаллизации, которые транслируются в двух невариантных точках (НВТ) (эвтектика и перитектика) с температурами плавления  $567$  и  $745^{\circ}\text{C}$ .

2. Впервые экспериментально изучены фазовые диаграммы 2-х -двухкомпонентных, 3-х - трехкомпонентных, 3-х - четырехкомпонентных и 1-ой - пятикомпонентной фторид – вольфраматных систем, построены завершённые модели их фазовых диаграмм, выявлены составы и температуры НВТ, очерчены поля кристаллизации исходных компонентов и бинарных соединений.

3. Расчетно-экспериментальными методами изучены теплоаккумулирующие свойства (энтальпия и энтропия фазового перехода, теплоемкость, плотность) эвтектических фторид-вольфраматных расплавов 11 систем.

4. Мостовым методом изучена удельная электропроводность эвтектических расплавов 14 фторид-вольфраматных систем, а также используя полученные нами значения плотности рассчитана их молярная электропроводность и построены её политермы.

**Практическая ценность работы.** Полученные результаты изучения фазовых равновесий и физико-химических свойств системы  $\text{LiF-K}_2\text{WO}_4\text{-CaF}_2\text{-BaWO}_4\text{-CaWO}_4$  могут быть использованы при разработке новых рабочих материалов для высокотемпературных (567-1080<sup>0</sup>С) тепловых аккумуляторов, а также содержание в них вольфраматов (до 89,75 мол.%), в том числе и природных минералов (флюорит, шеелит) указывает на перспективность и экономичность данных расплавов для электроосаждения вольфрама и вольфрамирование.

**Апробация работы.** Основные положения диссертационной работы доложены и обсуждены на: Международной конференции, посвященной 275-летию РАН (Махачкала, 2004); ежегодных научных сессиях преподавателей и сотрудников Дагестанского государственного педагогического университета (Махачкала, 2005-2007); Всероссийских научных чтениях с Международным участием, посвященных 75-летию со дня рождения члена-корреспондента АН СССР М.В. Мохосоева (Улан-Удэ, 2007); XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Москва, 2007); ежегодных Бергмановских конференциях и чтениях (2003-2007).

**Публикации.** Основное содержание работы изложено в 19 научных работах (3 статьи и 16 тезисов).

#### **Объем и структура работы.**

Диссертация изложена на 133 страницах печатного текста: включает 41 таблиц, 52 рисунка, 2 схемы. Состоит из введения, 6 глав, выводов, списка литературы из 118 наименований.

### **Глава 1.0. Литературный обзор**

В данной главе рассмотрены способы аккумуляирования, критерии выбора и принципы разработки фазопереходных материалов. Сделан обзор методов полуэмпирических расчетов по термодинамическим свойствам расплавов. Проведен критический анализ физико-химических свойств безводных фазопереходных материалов на основе фторидов и вольфраматов щелочных и щелочноземельных металлов. Отмечены достоинства аккумуляторов фазового перехода. Показано, что развитие теоретических основ системы классификации, связанной с оценкой, предварительным прогнозированием и расчетом термодинамических характеристик расплавов, является научной базой прикладного использования многокомпонентных систем. Предложен алгоритм создания теплового аккумулятора с фазопереходным рабочим телом из безводных соединений, базирующийся на принципах и методах термодинамического моделирования. На основании анализа сформулированы цель и задачи собственных исследований.

## Топологический анализ системы $\text{LiF-K}_2\text{WO}_4\text{-CaF}_2\text{-CaWO}_4\text{-BaWO}_4$

Имеющиеся в литературе сведения о ТАМ на основе солей, а также результаты проведенных ранее поисковых исследований, свидетельствуют о том, что на основе фторид-вольфраматных солевых композиций могут быть разработаны материалы более эффективные, чем существующие, пригодные для использования в высокотемпературных тепловых аккумуляторах. Разработку таких композиций, включая направленное формирование их теплофизических свойств, целесообразно осуществлять на основе исследования фазовых равновесий и физико-химических свойств их многокомпонентных систем.

Кроме того, фториды щелочных металлов служат общедоступными и эффективными растворителями в процессах электрохимического получения вольфрама, оксидно-вольфрамовых бронз, реагентами и средой для проведения химических реакций и др. Эти свойства обусловили использование их в качестве среды для проведения фторирования, флюсов, для электрошлаковой сварки металлов и сплавов. Изменением пропорций отдельных компонентов, т.е. изменением состава исходных солей системы можно придать смеси желаемые свойства.

Для экспериментального изучения по результатам прогнозирования, теплоаккумулирующих свойств, топологии и фазообразования в системах из фторидов и вольфраматов щелочных и щелочноземельных металлов, нами выбрана пятикомпонентная система  $\text{LiF-K}_2\text{WO}_4\text{-CaF}_2\text{-CaWO}_4\text{-BaWO}_4$ , являющаяся фазовым единичным блоком (ФЕБ-ом) пятерной взаимной системы  $\text{Li, K, Ca, Ba//F, WO}_4$ , которая выявлена в результате её дифференциации методом ионных индексов.

Диаграмма составов данной системы изображается пентатопом. Пять вершин пентатопа отображают чистые соли, в состав которых входят катионы щелочных ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ), щелочноземельных ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ) металлов и анионы ( $\text{F}^-$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$ ), выбор которых обоснован во введении.

Комплексный чертеж общей компактной развертки ограничивающих элементов данной системы представлен на рисунке 1.

Элементами ограничения пентатопа являются 10 двойных и двухкомпонентных систем. По характеру взаимодействия из них, в системе  $\text{K}_2\text{WO}_4\text{-BaWO}_4$  образуется соединение инконгруэнтного характера плавления  $\text{K}_2\text{Ba}(\text{WO}_4)_2$ , а остальные 9 носят эвтектический характер.

Из десяти тройных систем семь исследованы ранее, анализ которых позволил судить о характере взаимодействия в тройных и трехкомпонентных системах. Нонвариантные процессы в этих системах протекают в интервале температур от 604 до 1036°C. Объем кристаллизации соединения инконгруэнтного плавления ( $\text{K}_2\text{Ba}(\text{WO}_4)_2$ ), образующегося на бинарной стороне  $\text{K}_2\text{WO}_4\text{-BaWO}_4$ , замыкается в тройных перитектических точках.

В состав данной пятикомпонентной системы входят пять четырёхкомпонентных систем, две из которых изучены ранее разными авторами.

Сравнительный анализ солевых композиций данной системы с литературными данными о высокотемпературных теплонакопителях, в частности, хлорид – (бромид,

иодид) – вольфраматных (молибдатных) расплавах, показал, что они обладают следующими преимуществами:

- не наблюдается сильного нивелирования по температурам и составам вплоть до пятикомпонентной системы;
- композиции на основе фторида лития, являющегося самым эффективным высокотемпературным теплонакопителем, обладают наибольшей теплоаккумулирующей способностью и сравнительно низкими температурами плавления, что на порядок увеличивает температурные режимы работы и позволяет конструировать более компактные баки аккумуляторов;
- 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;
- в данных расплавах не наблюдаются явления переохлаждения, они термохимически 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 тепла при фазовом переходе и за счет теплоемкости жидкой фазы, соответственно.

Следовательно, из вышеизложенного можно сделать вывод о возможности разработки на основе расплавов системы  $\text{LiF-K}_2\text{WO}_4\text{-CaF}_2\text{-CaWO}_4\text{-BaWO}_4$  перспективных высокотемпературных ( $500\text{-}1000^{\circ}\text{C}$ ) фазопереходных и фазопереходно-теплоемкостных теплоаккумулирующих материалов.

## **Глава 2.0. Методологическое и инструментальное обеспечение исследований**

В работе использовали проекционно-термографический метод (ПТГМ), основанный на геометрическом соотношении различных элементов диаграмм состояния, изучаемых политермических разрезов (сечений).

**Дифференциально-термический анализ (ДТА).** Для записи кривых охлаждения (нагрева) применяли установку ДТА, собранную на базе электронного потенциометра ЭПР.09 МЗ. Температуру измеряли с помощью калиброванных платино-платинородиевых термопар. Кроме ЭПР.09 в установке использовали узлы и блоки: 1. Блок усиления. 2. Блок управления. 3. Силовая часть. Установки градуировали по температурам фазовых переходов индивидуальных солей и смесей.

**Визуально-политермический анализ (ВПА).** Исследования проводили в шахтных печах с использованием платиновых тиглей. Датчиком температуры образца служила платино-платинородиевая (10% родия) термопара, термо-ЭДС которой измерялись милливольтметром М1109. Холодные спаи термопары термостатировали при  $0^{\circ}\text{C}$  в сосуде Дьюара с тающим льдом и водой. Для визуальной регистрации тигель с расплавом освещали внешним источником. Относительная точность измерения температур и концентраций, полученная статистической обработкой результатов, составляет  $\pm 1\%$  и  $\pm 0,25\%$ , соответственно.

**Измерение электропроводности.** Зависимость электропроводности расплавов от температуры измеряли при частоте  $1\text{кГц}$  измерителем Е<sub>7-8</sub>.

Температуру расплава измеряли платино-платинородиевой (10% родия) термопарой и поддерживали с точностью  $\pm 2\text{K}$ . Чтобы избежать влияния температурного градиента, измерения электропроводности расплавов проводили как при повышении, так и при понижении температуры. Полученные результаты для каждой температуры усредняли. Electroдами служили платиновые провода диаметром 0,5 мм. Все исследования проводили в атмосфере сухого аргона.

**Измерение плотности.** Зависимость плотности расплавленных эвтектических смесей от температуры измеряли методом гидростатического взвешивания платинового шарика. Зная при соответствующей температуре объем поплавка ( $V_t$ ), определяли плотность расплавленной смеси:

$$\rho_t = \frac{m_s - m_p}{V_t}$$

$\rho_t$  – плотность расплава при  $t^\circ\text{C}$  ( $\text{кг}/\text{м}^3$ );  $m_s$  – масса платинового шарика в воздухе при  $20^\circ\text{C}$ ;  $m_p$  – масса платинового шарика при температуре  $t^\circ\text{C}$  в расплаве.

Измерения проводили в атмосфере аргона. Погрешность экспериментальных данных определяли методом наименьших квадратов и составляла 0,15 – 0,2%.

**Рентгенофазовый анализ.** Рентгенофазовый анализ исходных солей и фаз различных составов проводили на дифрактометре ДРОН-2,0 (излучение  $\text{CuK} = 0,154$  нм, никелевый фильтр). Скорость записи 1 град/мин. Фазы различных составов отжигали 8-10 часов, а затем проводили закалку. Образцы для РФА перетирали и запрессовывали в кюветы. Точность рентгенофазовых исследований 0,1 масс.%. Пределы измерения 2,8 имп./сек; постоянная времени 2,  $J=15\text{на}$ ,  $U=30\text{кВ}$ .

### **Глава 3.0. Экспериментальные исследования фазовых комплексов пятикомпонентной системы $\text{LiF} - \text{K}_2\text{WO}_4 - \text{CaF}_2 - \text{CaWO}_4 - \text{BaWO}_4$ и ее ограничивающих элементов**

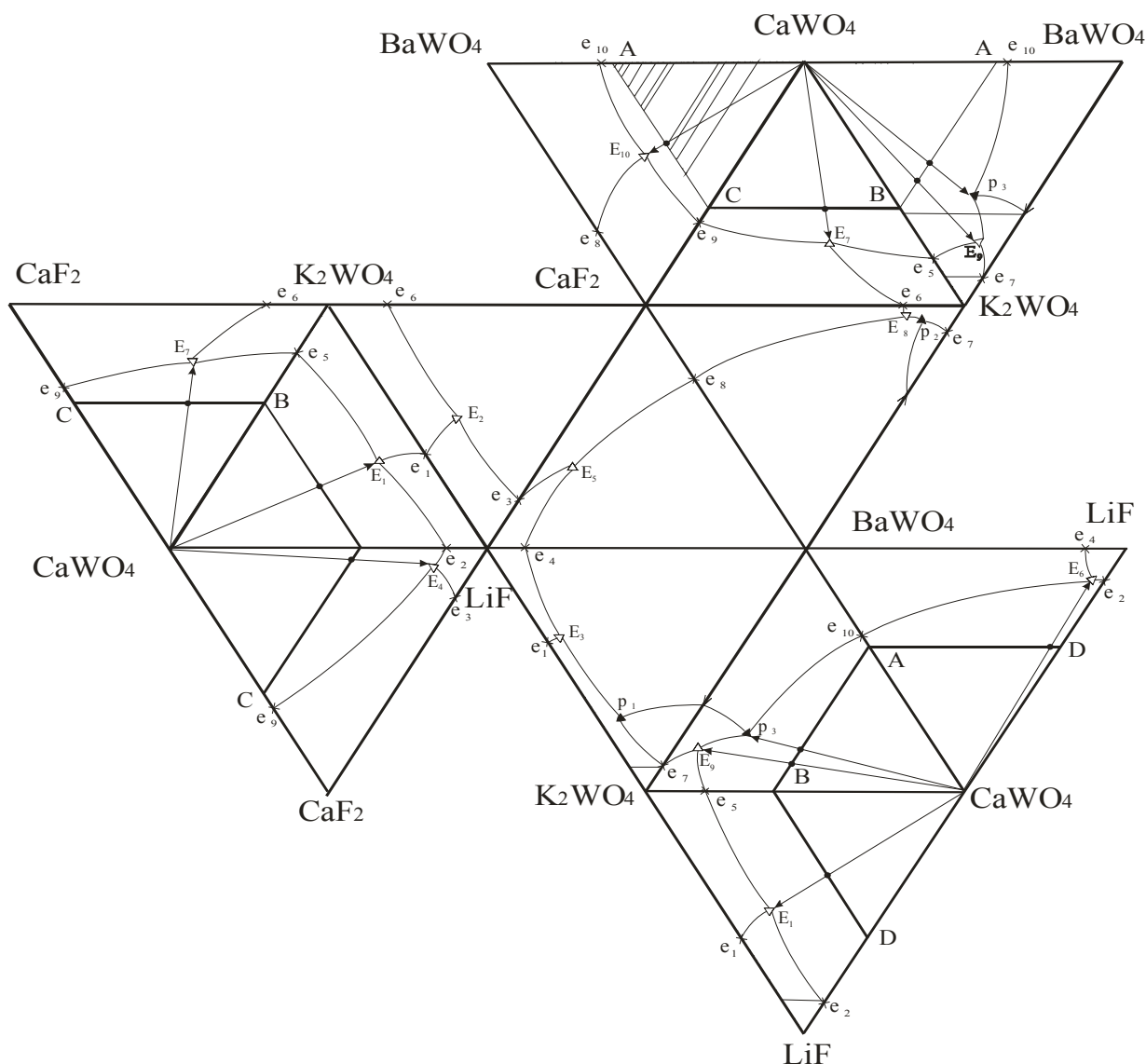
**Двухкомпонентные системы.** Из-за противоречивости данных системы  $\text{LiF} - \text{K}_2\text{WO}_4$  и  $\text{K}_2\text{WO}_4 - \text{CaF}_2$  изучены нами. Системы эвтектического типа (табл. 1).

**Трёхкомпонентные системы.** Экспериментально изучены три трёхкомпонентные системы, дан анализ особенностей физико-химических взаимодействий, приведены диаграммы состояния и характеристики НВТ (табл. 1).

**Система  $\text{LiF} - \text{K}_2\text{WO}_4 - \text{CaF}_2$ .** Исследование системы проводилось методом ДТА с использованием ПТГМ. Система относится к простому эвтектическому типу (таб. 1).

**Система  $\text{LiF} - \text{K}_2\text{WO}_4 - \text{BaWO}_4$ .** Изучена аналогично. В системе имеются две нонвариантные точки эвтектического и перитектического характера (табл. 1).

**Система  $\text{LiF} - \text{K}_2\text{WO}_4 - \text{BaWO}_4$ .** Характеризуется наличием эвтектики и перитектики (табл. 1). Поверхности ликвидусов этих систем представлены полями кристаллизации исходных компонентов и инконгруэнтно-плавящегося соединения  $\text{K}_2\text{Ba}(\text{WO}_4)_2$ .

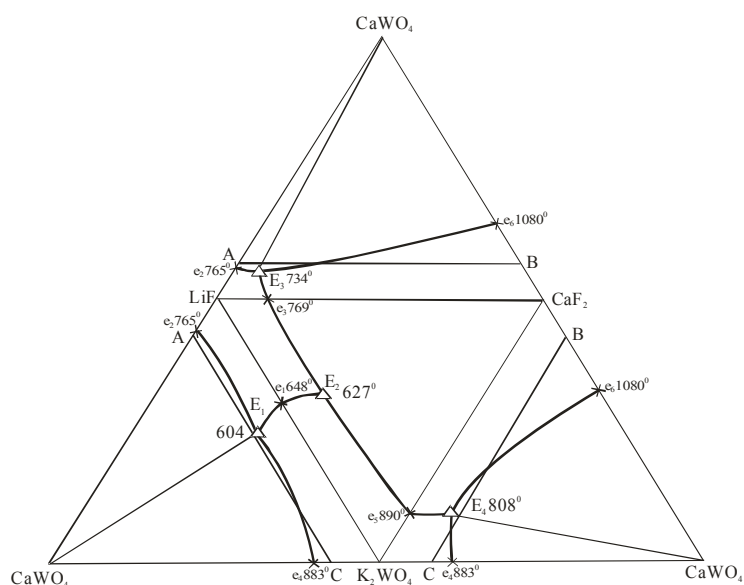


**Рис 1.** Развертка граневых элементов пентатопа  $\text{LiF} - \text{K}_2\text{WO}_4 - \text{CaF}_2 - \text{CaWO}_4 - \text{BaWO}_4$  и расположение в нём сечения ABCD.

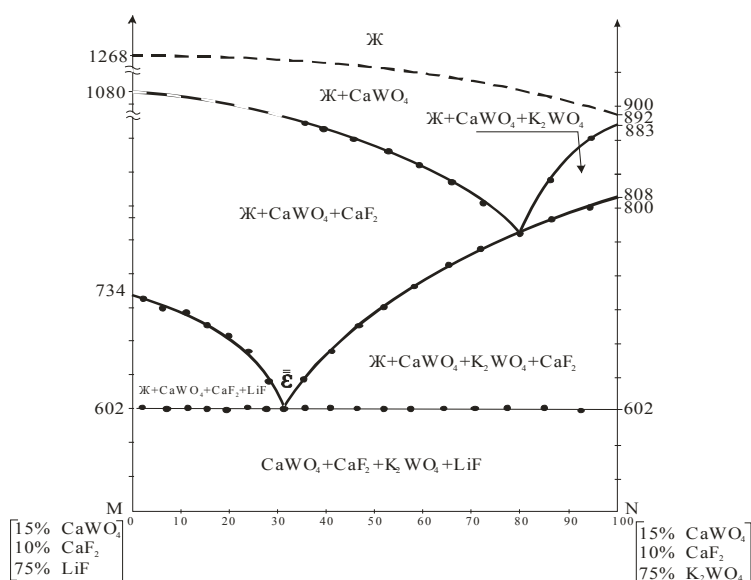
#### Четырёхкомпонентные системы

**Система  $\text{LiF}-\text{K}_2\text{WO}_4-\text{CaF}_2-\text{CaWO}_4$ .** Для изучения данной системы в соответствии с правилами ПТГМ в нём выбрано двухмерное политермическое сечение ABC (рис. 2). На стороны данного сечения нанесены проекции трехкомпонентных невариантных точек и для экспериментального изучения в нем выбран одномерный политермический разрез M-N.

Диаграмма состояния политермического разреза M-N (рис. 3) характеризуется пересечением линий третичной и четвертичной кристаллизаций в точке  $\varepsilon^-$ , которая является вторичной проекцией четверной невариантной точки  $\varepsilon$ . При исследовании образцов, составы которых расположены на лучевом разрезе  $\text{B} \rightarrow \varepsilon^- \rightarrow \varepsilon$ , выявлена первичная проекция  $\varepsilon^-$  на плоскость ABC, показывающая соотношение фторида лития, вольфрамата калия и фторида кальция в эвтектике. Определение состава четверной эвтектики сводилось к постепенному уменьшению концентрации вольфрамата кальция по разрезу  $\text{CaWO}_4 \rightarrow \varepsilon^- \rightarrow \varepsilon$ , проведенному из вершины  $\text{CaWO}_4$  через точку  $\varepsilon^-$  к основанию  $\text{LiF} - \text{K}_2\text{WO}_4 - \text{CaF}_2$  до наступления невариантного равновесия (табл. 1).



**Рис. 2.** Развёртка концентрационного тетраэдра системы  $\text{LiF-K}_2\text{WO}_4\text{-CaF}_2\text{-Ca}_2\text{WO}_4$ :  $\text{ABC}$  – двухмерное политермическое сечение.

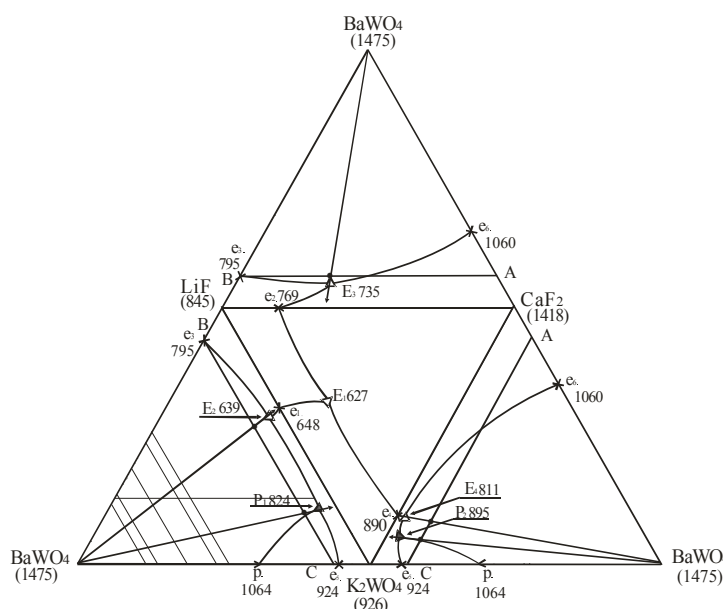


**Рис. 3.** Диаграмма состояния политермического разреза  $\text{M-N}$  системы  $\text{LiF-K}_2\text{WO}_4\text{-CaF}_2\text{-Ca}_2\text{WO}_4$ .

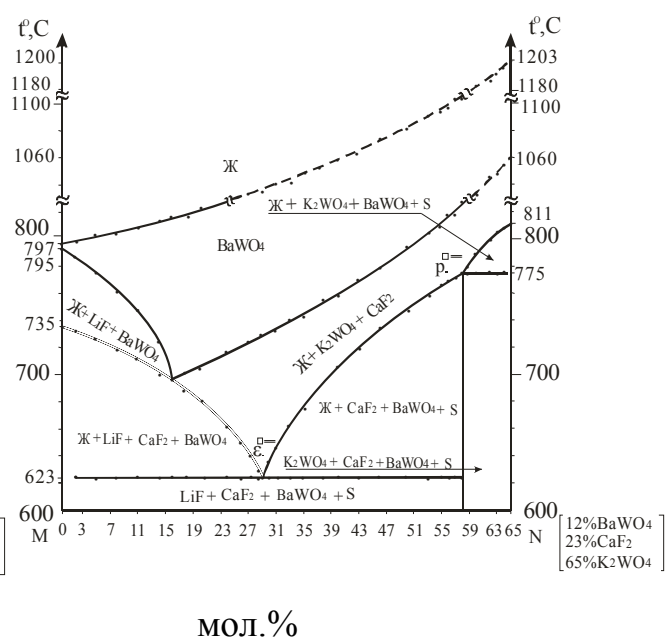
**Система  $\text{LiF-K}_2\text{WO}_4\text{-CaF}_2\text{-BaWO}_4$ .** Для изучения данной системы в нём выбрано двухмерное политермическое сечение  $\text{ABC}$  (рис. 4). На стороны данного сечения нанесены проекции тройных невариантных точек и для экспериментального изучения выбран одномерный политермический разрез  $\text{M-N}$ .

Диаграмма состояния политермического разреза  $\text{M-N}$  (рис. 5) характеризуется пересечением линий третичной и четвертичной кристаллизаций в точке  $\bar{\epsilon}$  и  $\bar{p}$ , которые являются вторичными проекциями четверных невариантных точек  $\epsilon$  и  $p$ . При исследовании образцов, составы которых расположены на лучевых разрезах  $\text{B} \rightarrow \bar{\epsilon} \rightarrow \epsilon$  и  $\text{B} \rightarrow \bar{p} \rightarrow p$ , выявлены первичные проекции  $\bar{\epsilon}$  и  $\bar{p}$  на плоскости  $\text{ABC}$ , показывающие соотношение фторида лития, вольфрамата калия и фторида кальция в эвтектике  $\epsilon$  и перитектике  $p$ . Определение составов четверных невариантных точек сводилось к постепенному уменьшению концентрации вольфрамата бария по лучевым разрезам  $\text{BaWO}_4 \rightarrow \bar{\epsilon} \rightarrow \epsilon$  и  $\text{BaWO}_4 \rightarrow \bar{p} \rightarrow p$ , проведенным из вершины  $\text{BaWO}_4$  через точки  $\bar{\epsilon}$  и  $\bar{p}$  к основанию  $\text{LiF} - \text{K}_2\text{WO}_4 - \text{CaF}_2$  до наступления невариантных равновесий (табл. 1).

**Система  $\text{LiF-K}_2\text{WO}_4\text{-BaWO}_4\text{-CaWO}_4$ .** Для изучения данной четырёхкомпонентной системы выбрано двухмерное политермическое сечение  $\text{abc}$  (рис. 6). Плоскость сечения  $\text{abc}$  расположено в объёме кристаллизации вольфрамата кальция, который занимает наибольший объём кристаллизации. Из вершины  $\text{CaWO}_4$  на стороны сечения  $\text{abc}$  нанесены проекции тройных невариантных точек  $\text{E}_1, \text{E}_2, \text{E}_3, \text{P}_1$ , являющиеся центральными проекциями соответствующих точек тройного эвтектического и перитектического равновесий. Данное сечение  $\text{abc}$



**Рис. 4.** Развёртка концентрационного тетраэдра системы LiF - K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> - CaF<sub>2</sub> - BaWO<sub>4</sub>: ABC – двухмерное политермическое сечение.



**Рис. 5.** Диаграмма состояния политермического разреза М-Н системы LiF - K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> - CaF<sub>2</sub> - BaWO<sub>4</sub>.

рассматривалось, как псевдотрёхкомпонентная система и в нем для экспериментального исследования был выбран одномерный политермический разрез М-Н.

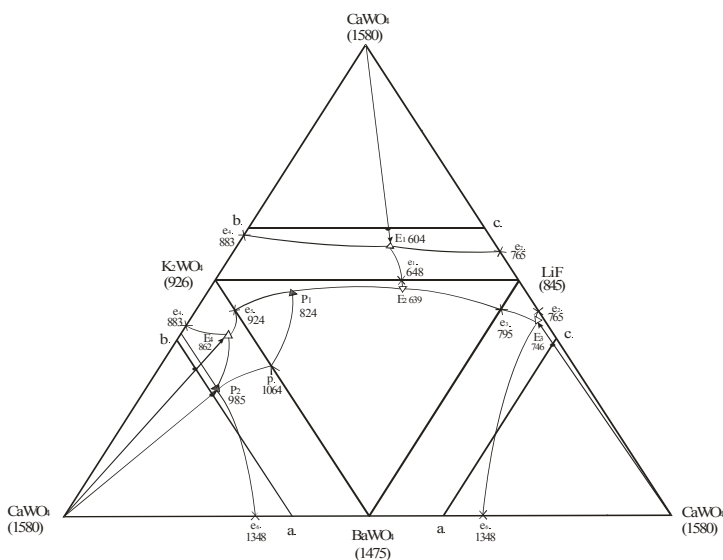
Диаграмма состояния политермического разрез М-Н (рис. 7), построенная по данным ДТА, позволила определить месторасположение точек вторичных проекций эвтектики ( $\epsilon^-$ ) и перитектики ( $p^-$ ). Для определения координат точек первичной проекции эвтектики ( $\epsilon^-$ ) и перитектики ( $p^-$ ) были исследованы образцы, составы которых расположены на лучевых разрезах  $B \rightarrow \epsilon^- \rightarrow \epsilon^-$  и  $B \rightarrow p^- \rightarrow p^-$ .

Координаты четырёхкомпонентных НВТ  $\epsilon$  и  $p$  определялись экспериментальным изучением составов, расположенных на лучевых разрезах  $CaWO_4 \rightarrow \epsilon^- \rightarrow \epsilon$  и  $CaWO_4 \rightarrow p^- \rightarrow p$ , проведенных из вершины  $CaWO_4$  через точки  $\epsilon^-$  и  $p^-$  к основанию LiF - K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> - BaWO<sub>4</sub> до наступления неинвариантных равновесий. Данные по неинвариантным точкам (НВТ) приведены в таблице 1.

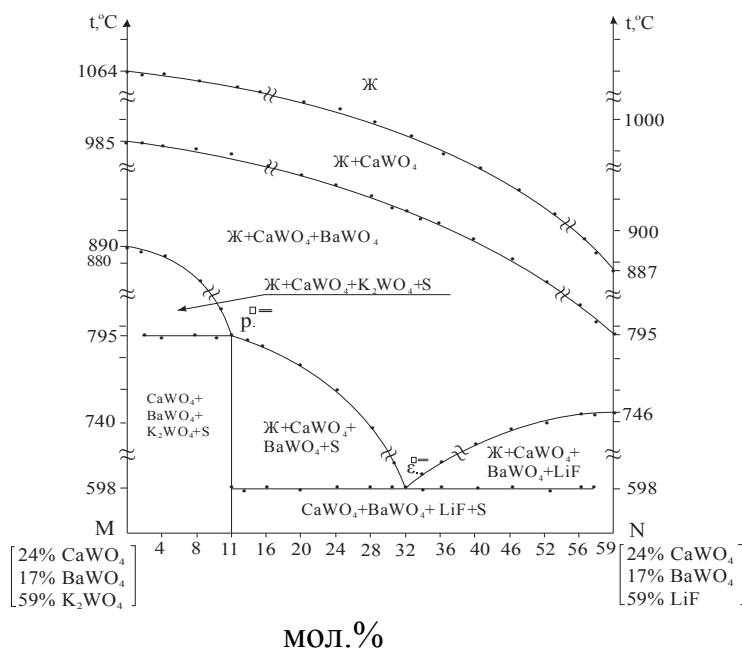
### 3.4. Пятикомпонентная система LiF - K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> - CaF<sub>2</sub> - CaWO<sub>4</sub> - BaWO<sub>4</sub>

#### 3.4.1. Априорный прогноз и построение дерева кристаллизации

Для прогнозирования фазового комплекса и построения дерева фаз и дерева кристаллизации данной системы нами был применён метод априорного прогноза. Необходимым условием для применения данного метода является изученность двойных и тройных систем, являющихся элементами ограничения систем мерностью выше четырех. Развертка пентатопы (рис.1) показывает, что ликвидус рассматриваемой системы состоит из шести политермических объёмов первичной кристаллизации: LiF –  $e_1 E_1 e_2 E_6 e_4 P_1 E_3 e_1 E_2 e_3 E_5 e_4 E_6 e_2 E_1 e_3$ , K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> –  $e_1 E_1 e_5 E_9 e_7 E_3 e_1 E_2 e_6 E_8 e_7 P_3 e_5 E_7 e_6$ , CaF<sub>2</sub> –  $e_3 E_4 e_9 E_{10} e_8 E_5 e_3 E_2 e_6 E_8 P_2 e_8 E_{10} e_9 E_7 e_6$ , CaWO<sub>4</sub> –  $e_2 E_1 e_5 E_9 P_3$



**Рис. 6.** Развёртка концентрационного тетраэдра системы LiF-K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-BaWO<sub>4</sub>-CaWO<sub>4</sub>: abc – двухмерное политермическое сечение.

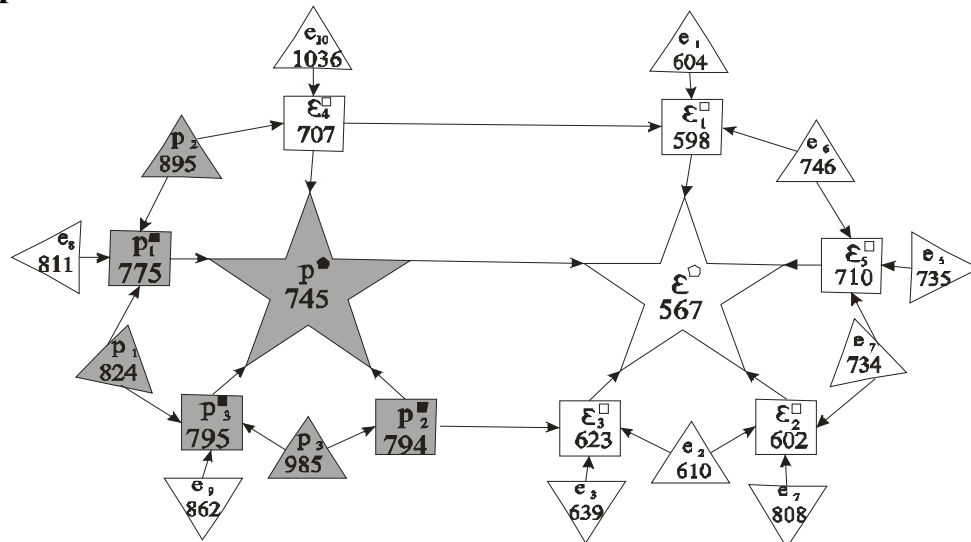


**Рис. 7.** Диаграмма состояния политермического разреза М-Н системы LiF-K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-BaWO<sub>4</sub>-CaWO<sub>4</sub>.

$e_{10} E_6 e_9 E_4 e_2 E_6 e_{10} E_{10} e_5 E_7 e_9 E_{10} e_{10} E_9 P_3 e_5$ , BaWO<sub>4</sub> -  $e_4 E_6 e_{10} P_3 p P_1 e_8 E_{10} e_{10} E_6 e_4 E_5 p E_9 e_{10} E_{10} e_8 P_2 p$ , K<sub>2</sub>Ba(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> -  $e_7 P_3 E_9 p P_2 E_8 e_7 E_9 P_3 e_{10} p P_1 E_3$ . Из проведенного нами априорного прогноза вытекает, что эти объёмы должны замыкаться НВТ. После качественного определения фазовых комплексов, образующих искомые НВТ нами построена схема древа фаз и изучением единичных составов в ФЕБах получено древо кристаллизации (схема 1), которая позволяет предположить, что в системе возможна реализация двух НВТ эвтектического и перитектического характера. Таким образом, метод качественного описания МКС позволил определить: элементы фазовых равновесий, транслирующиеся в искомые НВТ; число НВТ и их тип; построить древо фаз и древа кристаллизации; планировать информационный эксперимент.

**Схема 1**

**Древо кристаллизации системы LiF – K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> – CaF<sub>2</sub> – BaWO<sub>4</sub> – CaWO<sub>4</sub>**



### 3.4.2. Термический анализ фазообразования

Анализ ограничивающих элементов пентатопа (рис. 1) показывает, что наибольшую информацию о природе кристаллизирующихся фаз дает трехмерное политермическое сечение ABCD, выбранное в гиперобъеме вольфрамата кальция, где каждая их вершин содержит 40% вольфрамата кальция и по 60% остальных компонентов. На стороны сечения нанесены проекции трехкомпонентных НВТ (рис. 8). Рассматривая тетраэдр ABCD, как псевдочетырёхкомпонентную систему в нем, для изучения выбрано двухмерное политермическое сечение EFG, на стороны которого из вершины тетраэдра спроецированы четырехкомпонентные НВТ (рис. 8). В сечении EFG для экспериментального исследования выбран одномерный политермический разрез M-N (рис. 9). Диаграмма состояния политермического разреза M-N характеризуется наличием плавных кривых первичной, вторичной, третичной и пересечением ветвей четвертичной кристаллизации с перитектической и эвтектической прямыми в точках  $p\hat{\circ}^{\equiv}$  и  $\varepsilon\hat{\circ}^{\equiv}$ , показывающих соотношение двух компонентов (фторида лития и вольфрамата калия) в них (рис. 10).

Первоначально из жидкой фазы кристаллизуется вольфрамат кальция, в объеме которого расположен разрез M-N, вторично - вольфрамат кальция и вольфрамат бария, третично - вольфрамат кальция, вольфрамат бария и фторид кальция. Содержание фторида кальция в пятерных эвтектике и перитектике определено последовательным изучением одномерных разрезов  $F \rightarrow \varepsilon\hat{\circ}^{\equiv} \rightarrow \varepsilon\hat{\circ}^{\equiv}$ ,  $F \rightarrow p\hat{\circ}^{\equiv} \rightarrow p\hat{\circ}^{\equiv}$ . С помощью лучевых разрезов  $A \rightarrow \varepsilon\hat{\circ}^{\equiv} \rightarrow \varepsilon\hat{\circ}^{\equiv}$ ,  $A \rightarrow p\hat{\circ}^{\equiv} \rightarrow p\hat{\circ}^{\equiv}$  найдено содержание вольфрамата бария в пятерных эвтектике и перитектике.

Определение составов пятерных эвтектики ( $\varepsilon\hat{\circ}$ ) и перитектики ( $p\hat{\circ}$ ) сводилось к постепенному уменьшению концентрации вольфрамата кальция без изменения соотношения остальных компонентов по лучевым разрезам  $\text{CaWO}_4 \rightarrow \varepsilon\hat{\circ}^{\equiv} \rightarrow \varepsilon\hat{\circ}$  и  $\text{CaWO}_4 \rightarrow p\hat{\circ}^{\equiv} \rightarrow p\hat{\circ}$ . Характеристики НВТ, найденных таким образом, приведены в таблице 1.

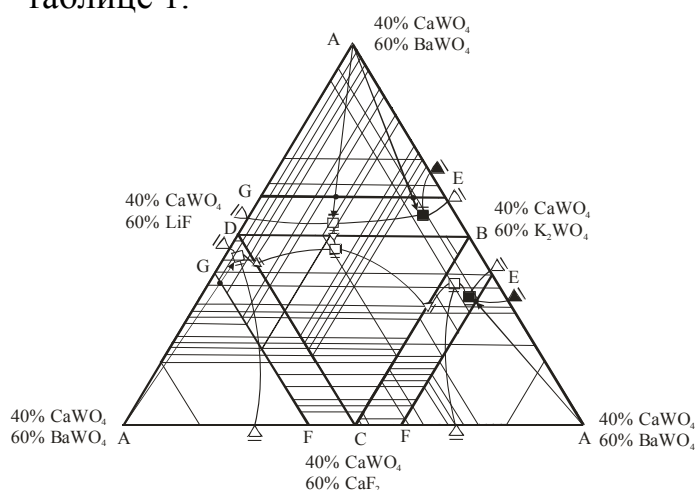


Рис. 8. Развёртка сечения ABCD пентатопа и расположение двухмерного сечения EFG.

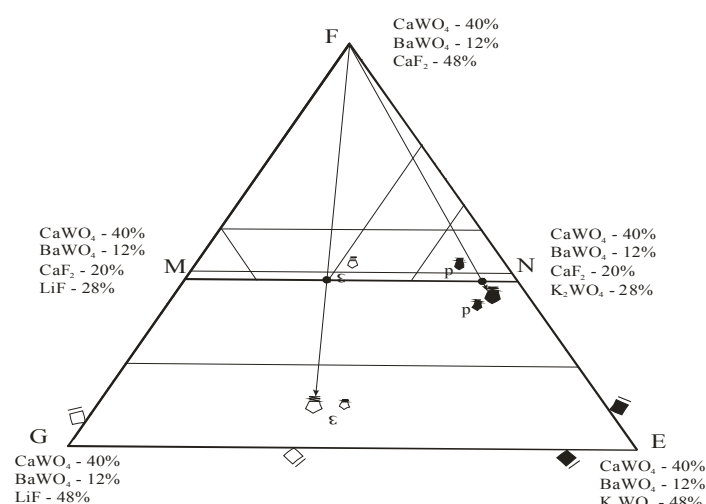
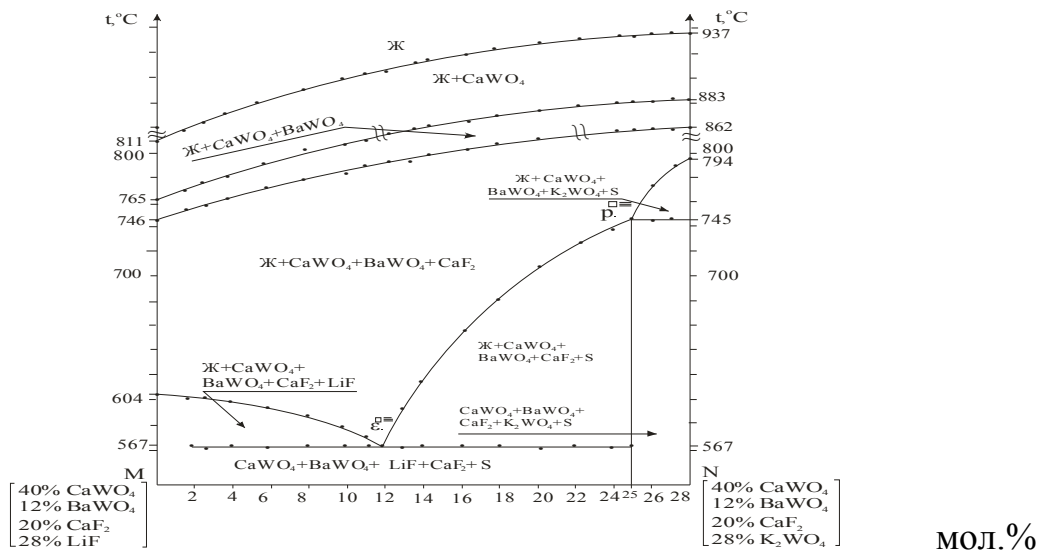


Рис. 9. Двухмерное политермическое сечение EFG пентатопа и расположение разреза M-N. Обозначения:  $\hat{\circ}$  - эвтектика,  $\blacklozenge$  - перитектика пятикомпонентной системе.



**Рис. 10.** Диаграмма состояния политермического разреза М-Н системы LiF-K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-CaF<sub>2</sub>-BaWO<sub>4</sub>-CaWO<sub>4</sub>.

**Таблица 1**

**Характеристики НВТ системы LiF-K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-CaF<sub>2</sub>-BaWO<sub>4</sub>-CaWO<sub>4</sub>, изученных нами**

Обозначение НВТ	t, °C	Состав, мол. %					Характер НВТ
		LiF	K <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	CaF <sub>2</sub>	BaWO <sub>4</sub>	CaWO <sub>4</sub>	
e <sub>1</sub>	648	61	39	-	-	-	Эвтектика
e <sub>2</sub>	890	-	81	19	-	-	Эвтектика
E <sub>2</sub>	627	46	36	18	-	-	Эвтектика
E <sub>3</sub>	639	60	38	-	2	-	Эвтектика
P <sub>1</sub>	824	22	72	-	6	-	Перитектика
E <sub>8</sub>	811	-	81	18,5	0,5	-	Эвтектика
P <sub>2</sub>	895	-	85	11	4	-	Перитектика
ε <sub>1</sub>	598	47,5	39,5	-	1	12	Эвтектика
p <sub>3</sub>	795	12,5	59	-	8,25	19,25	Перитектика
ε <sub>2</sub>	602	47	34,5	5	-	13,5	Эвтектика
ε <sub>3</sub>	623	45	35,25	18	1,75	-	Эвтектика
p <sub>1</sub>	775	8	66	18	8	-	Перитектика
ε∅	567	46	34	5	2	13	Эвтектика
p∅	745	8	65	18	8	1	Перитектика

#### **Глава 4.0. Теплоаккумулирующие характеристики расплавов системы LiF - K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> - CaF<sub>2</sub> - CaWO<sub>4</sub> - BaWO<sub>4</sub>**

Формирование физико-химических систем и экспериментальное изучение их диаграмм состояния является первым этапом поиска энергоемких теплоаккумулирующих материалов, который позволяет выявить лишь фазовый состав материала и уровень рабочей температуры. Возможность и целесообразность использования того или иного материала для аккумулирования тепла может быть

установлена после тщательного изучения его термодинамических и теплофизических свойств, что является задачей следующего этапа исследования.

С целью оценки теплоаккумулирующей способности эвтектических расплавов данной системы нами полуэмпирическими методами, изложенными в главе 1.0, изучены их термодинамические свойства.

Сравнительный анализ их (табл. 4) показал, что они характеризуются: высоким содержанием энергоёмкого компонента фторида лития (45 – 87,8 мол. %); низкими относительно исходных веществ температурами плавления (576 – 1080<sup>0</sup>С); широким температурным интервалом химической и термодинамической устойчивости (>1000<sup>0</sup>С); высоким теплосодержанием (685 - 1337,99 кДж/кг). Данные характеристики позволяют сделать вывод о целесообразности их использования в практике высокотемпературного обратимого аккумулирования тепла.

Для измерения температурной зависимости плотности методом гидростатического взвешивания платинного шарика нами выбраны эвтектические расплавы систем, характеристики которых представлены в таблице 2.

Выбор этих расплавов обоснован желанием оценить характер изменения плотности и объемного расширения смесей с различным содержанием фторидов и вольфраматов, а также разнообразием температурных режимов кристаллизации.

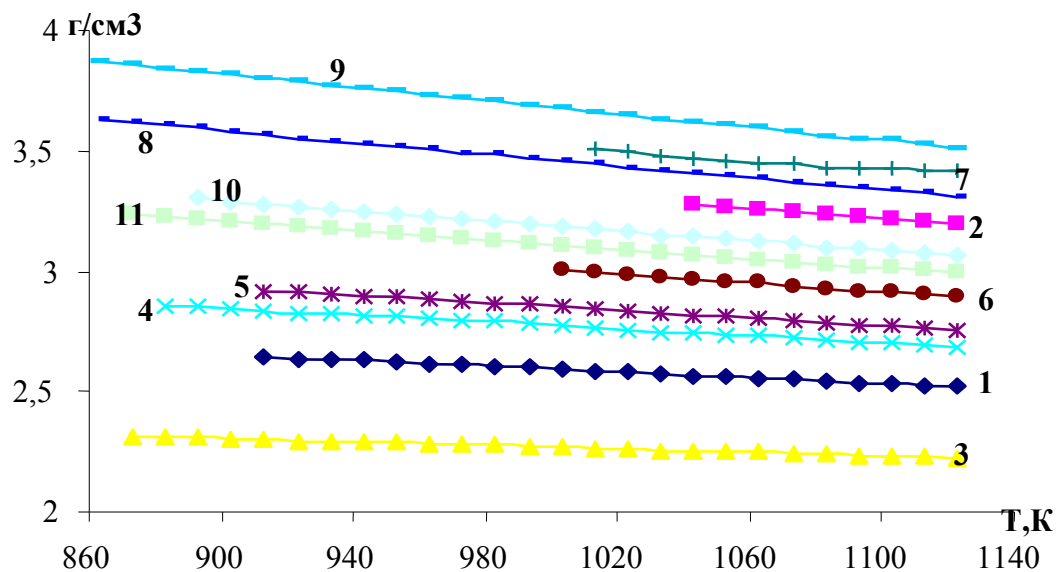
Выявлено, что линейное уменьшение плотности, и увеличение объема расплавленных смесей с ростом температуры (850-1123К) составляет 2,67-9,15%, что считается эффективным с точки зрения теплового аккумулирования (рис. 11). Эти показатели позволяют сделать вывод, о высокой объемной теплоаккумулирующей способности этих расплавов и широком температурном интервале, что обеспечивает компактность баков тепловых аккумуляторов (табл. 2).

**Таблица 2**

**Температурный интервал измерения плотности для эвтектических расплавов систем**

№	Система	Состав, мол.%	T <sub>е,К</sub>	Температурный интервал измерения, К
1	LiF-K <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	61-39	921	913-1123
2	LiF- CaF <sub>2</sub>	80,5-19,5	1042	1043-1123
3	LiF-K <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> -CaWO <sub>4</sub>	49-36-15	877	873-1123
4	LiF-K <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> -CaF <sub>2</sub>	46-36-18	883	883-1123
5	LiF-K <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> -BaWO <sub>4</sub>	60-38-2	912	913-1123
6	LiF- CaF <sub>2</sub> -CaWO <sub>4</sub>	80,95-6,85-12,2	1007	1003-1123
7	LiF- CaF <sub>2</sub> -BaWO <sub>4</sub>	73,4-20,3-6,3	1008	1013-1123
8	LiF-K <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> -CaWO <sub>4</sub> -BaWO <sub>4</sub>	47,5-39,5-1-12	871	863-1123
9	LiF-K <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> -CaF <sub>2</sub> -CaWO <sub>4</sub>	47-34,5-5-13,5	875	863-1123
10	LiF-K <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> -CaF <sub>2</sub> -BaWO <sub>4</sub>	45-35,25-18-1,75	896	893-1123
11	LiF-K <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> -CaF <sub>2</sub> -BaWO <sub>4</sub> -CaWO <sub>4</sub>	46-34-5-2-13	840	873-1123

**T<sub>е,К</sub>** – температуры плавления эвтектик соответствующих систем



**Рис. 11.** Политермы плотности расплавов системы  $\text{LiF-K}_2\text{WO}_4\text{-CaF}_2\text{-BaWO}_4\text{-CaWO}_4$ . Политермы 1-11 соответствуют составам из таблицы 2.

### **Глава 5.0. Экспериментальное изучение электропроводности расплавов**

Содержание вольфраматов (1,75 – 89,75 мол. %) указывает на перспективность данных расплавов для электроосаждения вольфрама и вольфрамирования. В связи с чем, нами изучены политермы удельной электропроводности фторид-вольфраматных расплавов (табл. 3). По результатам исследований выявлено, что с ростом температуры электропроводность расплавленных смесей возрастает прямолинейно, объясняемое ростом подвижности комплексных ионов, а также перестройкой их структуры. Используя полученные нами значения плотности, вычислена эквивалентная электропроводность, которая позволяет судить о роли носителя электрического тока. Построены политермы (рис. 12) электропроводности. Наибольшие показатели характерны расплавам 4-х (2,14; 2,21; 2,64; 6,49) и 5-ти (11,67 раз) – компонентных эвтектик, следовательно, повышение компонентности системы уменьшает температуру проведения электрохимических процессов и в разы увеличивает проводимость электролитов, что перспективно не только для высокотемпературного электроосаждения (ВТЭС) вольфрама, но и говорит об их эффективности в качестве высокотемпературных химических источников тока.

### **Глава 6.0. Результаты и их обсуждение**

Проведённые нами экспериментальные исследования и анализ литературы позволили выявить особенности фазовых взаимодействий во фторид - вольфраматных системах, которые в значительной мере определяются характером физико-химических взаимодействий в ограняющих бинарных системах.

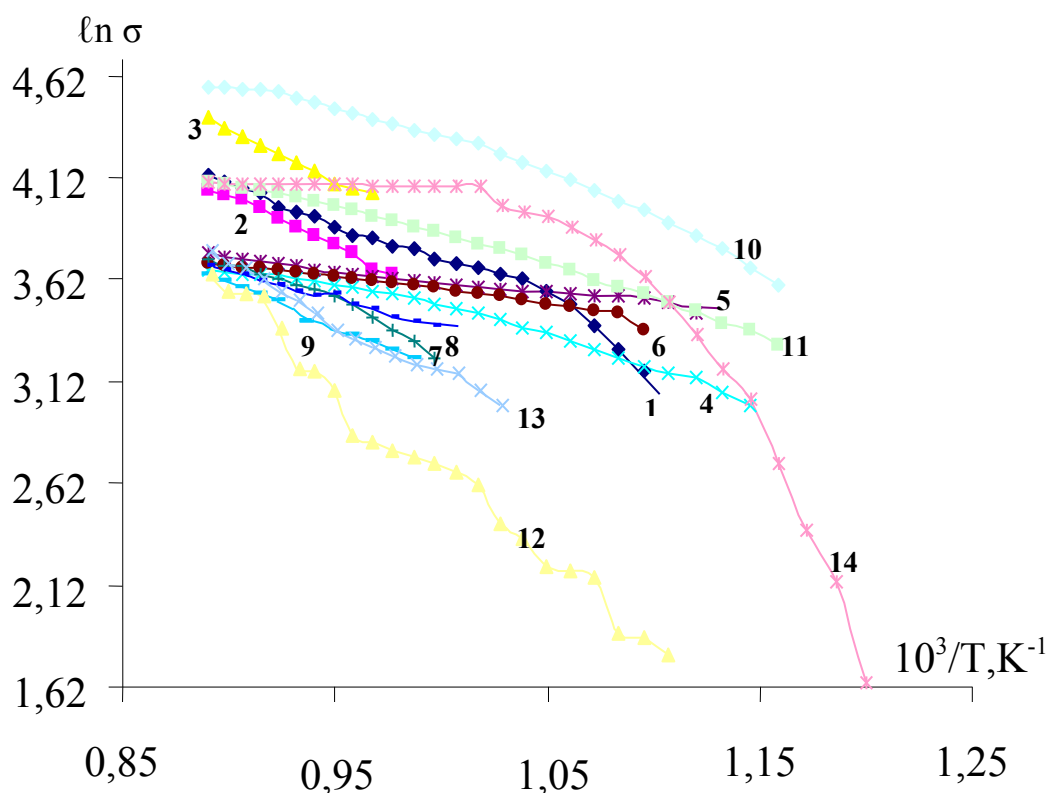
Все эти системы являются стабильными элементами соответствующих взаимных систем. Физико-химические взаимодействия и диаграммы состояния данных систем характеризуются как эвтектические ( $\text{LiF-K}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{WO}_4\text{-CaF}_2$ ,  $\text{LiF-K}_2\text{WO}_4\text{-CaWO}_4$ ,  $\text{LiF-K}_2\text{WO}_4\text{-BaWO}_4$ ,  $\text{LiF-K}_2\text{WO}_4\text{-CaF}_2$ ,  $\text{LiF-K}_2\text{WO}_4\text{-CaF}_2\text{-BaWO}_4\text{-CaWO}_4$ ), так и с инконгруэнтным комплексобразованием ( $\text{LiF-K}_2\text{WO}_4\text{-BaWO}_4\text{-CaWO}_4$ ,  $\text{LiF-K}_2\text{WO}_4\text{-$

Таблица 3

**Температурный интервал измерения электропроводности для эвтектических расплавов систем**

№	Система	Состав, мол.%	$T_E, K$	Температурный интервал измерения, K
1	LiF-K <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	61-39	921	933-1143
2	LiF- CaWO <sub>4</sub>	87-13	1038	1023-1123
3	LiF- CaF <sub>2</sub>	80,5-19,5	1042	1033-1123
4	LiF-K <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> -CaWO <sub>4</sub>	49-36-15	877	873-1123
5	LiF-K <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> -CaF <sub>2</sub>	46-36-18	883	893-1123
6	LiF-K <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> -BaWO <sub>4</sub>	60-38-2	912	913-1123
7	LiF- CaF <sub>2</sub> -CaWO <sub>4</sub>	80,95-6,85-12,2	1007	1003-1123
8	LiF- CaF <sub>2</sub> -BaWO <sub>4</sub>	73,4-20,3-6,3	1008	1023-1143
9	LiF-BaWO <sub>4</sub> -CaWO <sub>4</sub>	81-5-14	1019	1013-1123
10	LiF-K <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> -CaWO <sub>4</sub> -BaWO <sub>4</sub>	47,5-39,5-1-12	871	863-1123
11	LiF-K <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> -CaF <sub>2</sub> -CaWO <sub>4</sub>	47-34,5-5-13,5	875	863-1123
12	LiF-K <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> -CaF <sub>2</sub> -BaWO <sub>4</sub>	45-35,25-18-1,75	896	903-1123
13	LiF- CaF <sub>2</sub> -BaWO <sub>4</sub> -CaWO <sub>4</sub>	73,4-4,4-5,7-16,5	983	973-1123
14	LiF-K <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> -CaF <sub>2</sub> -BaWO <sub>4</sub> -CaWO <sub>4</sub>	46-34-5-2-13	840	833-1123

$T_E, K$  – температуры плавления эвтектик соответствующих систем



**Рис. 12.** Зависимость логарифма проводимости от обратного значения температуры системы LiF-K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-CaF<sub>2</sub>-BaWO<sub>4</sub>-CaWO<sub>4</sub>. Политермы 1-14 соответствуют составам из таблицы 3.

CaF<sub>2</sub>-BaWO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-CaF<sub>2</sub>-BaWO<sub>4</sub>-CaWO<sub>4</sub>). Наибольшие объемы кристаллизации занимают тугоплавкие компоненты (MF<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>), процентное содержание которых с увеличением компонентности уменьшается от 63 до 0,5 мол.%. Фторид-вольфраматные солевые композиции (схема 1) на основе этих систем отличаются: уменьшением температур плавления от 845<sup>0</sup>С у фторида лития, которая минимальна для исходных компонентов, до 567<sup>0</sup>С для пятикомпонентной эвтектики, что расширяет температурный интервал (567-950<sup>0</sup>С) аккумуляирования на 383<sup>0</sup>С; меньшей коррозионной активностью по сравнению с аналогами. Хорошая объемная теплоаккумулирующая способность (выше 0,68 МДж/м<sup>3</sup>) обусловлена высоким содержанием фторида лития (45–87,8 мол.%), являющегося одним из лучших высокотемпературных ТАМ.

Обобщение информации по фазообразованию в данных системах позволило выявить следующие особенности:

- в системе K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> - BaWO<sub>4</sub> со значительным различием в поляризующем действии ( $\omega/2RT < 1$ , где  $\omega$  – энергия смешения) и размеров катионов (K<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup>), наблюдается образование комплексного соединения K<sub>2</sub>Ba(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>;

- сходство кристаллических структур и малое различие размеров катионов в системе Ca<sub>x</sub>Ba<sub>1-x</sub>/WO<sub>4</sub> приводит к образованию рядов твердых растворов с минимумом (Ba<sub>x</sub>Ca<sub>1-x</sub>WO<sub>4</sub>, Ca<sub>1</sub>Ba<sub>1-x</sub>WO<sub>4</sub>;

- в системах с различием в температурах плавления исходных компонентов образуются «вырожденные» эвтектики (например, содержание тугоплавких вольфраматов кальция и бария в системах nM//WO<sub>4</sub>, где M-K,Ca,Ba; n=2,3, уменьшается от 63 мол.% (n=2) до 0,5 мол.% (n=3).

- исследованные нами фторид-вольфраматные системы щелочных и щелочноземельных металлов вследствие значительной разницы в ионных радиусах анионов (F<sup>-</sup> и WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) ни в одном случае не образуют непрерывных рядов твердых растворов;

- в них не наблюдается расслаивание, которое обуславливается различием в природе расплавов ( $\omega/2RT \geq 1$ ).

Изучение химических реакций обмена и комплексообразования, протекающие в пятерной взаимной системе Li,K,Ba,Ca//F,WO<sub>4</sub>, позволят предложить рабочие материалы для термохимических аккумуляторов. Их разнообразие получено формированием продуктов реакций, соответствующих компонентам стабильных сечений, являющихся элементами ограничения исследуемого пентатопа LiF-K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-CaF<sub>2</sub>-BaWO<sub>4</sub>-CaWO<sub>4</sub>. Некоторые из них приведены ниже:

1. Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>+4LiKWO<sub>4</sub>+2CaF<sub>2</sub>+BaF<sub>2</sub>=2CaWO<sub>4</sub>+K<sub>2</sub>Ba(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>+6LiF+K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>
2. 3Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>+ 2KF+LiBaF<sub>3</sub>+ CaF<sub>2</sub>=CaWO<sub>4</sub>+ K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>+BaWO<sub>4</sub>+7LiF
3. 3KCaF<sub>3</sub>+ LiKWO<sub>4</sub>+ CaWO<sub>4</sub>+ 2BaWO<sub>4</sub>=4CaF<sub>2</sub>+ 2BaWO<sub>4</sub>+LiF+2K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>
4. 2CaWO<sub>4</sub> +BaF<sub>2</sub>+ LiBaF<sub>3</sub>= LiF + 2CaF<sub>2</sub> +2BaWO<sub>4</sub>
5. 2CaWO<sub>4</sub>+ BaF<sub>2</sub>+ LiBaF<sub>3</sub>= 2BaWO<sub>4</sub>+LiF + 2CaF<sub>2</sub>
6. 4LiKWO<sub>4</sub>+ BaF<sub>2</sub>+ CaF<sub>2</sub>=4LiF+2K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>+ CaWO<sub>4</sub>+ BaWO<sub>4</sub>
7. 3Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>+ 2K<sub>3</sub>FWO<sub>4</sub>+ LiBaF<sub>3</sub>+ CaF<sub>2</sub>=3K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>+ CaWO<sub>4</sub>+ BaWO<sub>4</sub>+7LiF
8. 2Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>+ CaF<sub>2</sub>+ BaF<sub>2</sub>= 4LiF + CaWO<sub>4</sub>+BaWO<sub>4</sub>
9. 2BaF<sub>2</sub>+ Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>+CaWO<sub>4</sub>= 2LiF + CaF<sub>2</sub> +2BaWO<sub>4</sub>
10. 2Li<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>+2KF+ CaF<sub>2</sub>=CaWO<sub>4</sub>+K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>+4LiF

Выбор данного комплекса уравнений, из множества возможных вариантов реакций, обусловлен следующими особенностями:

- необходимостью обеспечения максимальной низкотемпературности композиций продуктов реакций;
- желательно, чтобы в исходных компонентах содержались природные минералы (флюорит, шеелит) и (или) недорогие и недефицитные вещества, что обеспечивает недороговизну и доступность материалов;
- обязательным продуктом реакций является фторид лития, как самый энергоёмкий и низкотемпературный компонент;
- желательно наличие в продуктах реакций больше вольфраматов, что снижает в разы коррозионную активность фторидов.

Направленность и полнота протекания реакций подтверждены рентгенофазовым анализом.

Анализ температурных режимов протекания (500-850<sup>0</sup>С) выявленных реакций, проведенный нами по фазовым диаграммам соответствующих им систем, и расчет теплосодержания (выше 230кДж/кг) показал, что они могут быть использованы при разработке рабочих материалов монотропных и энантиотропных термохимических энергонакопителей. Аккумулирование тепла солевыми композициями данной системы может происходить: за счет фазового перехода (плавления), а также за счет протекания ряда химических реакций, теплового эффекта, Кулоновского вклада в величины  $\Delta C_p$  теплоемкости. Кроме того, композиции на основе продуктов реакций обмена эффективны для обратимого аккумулирования тепла за счет сочетания двух – и более энергоёмких термоэффектов. Следовательно, возможно создание четырех типов высокотемпературных ТА: фазопереходные, фазопереходно-теплоемкостные, термохимические, термохимически-фазопереходно-теплоемкостные.

Таким образом, проведенные нами экспериментальные исследования по изучению фазовых диаграмм, твердофазных реакций обмена с комплексобразованием и физико-химических свойств эвтектических смесей на основе фторидов и вольфраматов щелочных и щелочноземельных металлов системы  $LiF-K_2WO_4-CaF_2-BaWO_4-CaWO_4$  позволяют сделать вывод о целесообразности использования данных композиций в качестве рабочих материалов тепловых аккумуляторов (табл. 1-4).

## ВЫВОДЫ

1. Комплексом методов физико-химического анализа (ДТА, ВПА, РФА) с использованием ПТГМ впервые изучены две двухкомпонентные ( $LiF-K_2WO_4$ ,  $K_2WO_4-CaF_2$ ), три трёхкомпонентные ( $LiF-K_2WO_4-CaF_2$ ,  $K_2WO_4-CaF_2-BaWO_4$ ,  $LiF-K_2WO_4-BaWO_4$ ), три четырёхкомпонентные ( $LiF-K_2WO_4-CaF_2-CaWO_4$ ,  $LiF-K_2WO_4-CaF_2-BaWO_4$ ,  $LiF-K_2WO_4-BaWO_4-CaWO_4$ ) и одна пятикомпонентная ( $LiF-K_2WO_4-CaF_2-BaWO_4-CaWO_4$ ) системы, что позволило установить особенности процессов фазообразования между фторидами ( $LiF$ ,  $CaF_2$ ) и вольфраматами ( $K_2WO_4$ ,  $BaWO_4$ ,  $CaWO_4$ ) при увеличении компонентности от двух до пяти: в системе  $K_2Ba//WO_4$  образуется инконгруэнтно-плавящееся соединение  $K_2Ba(WO_4)_2$ , объемы кристаллизации которой транслируются в трех- и более компонентных

перитектических точках; бинарные твердые растворы  $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{WO}_4$  и  $\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x}\text{WO}_4$ , образующиеся в системе  $\text{Ca, Ba/WO}_4$ , распадаются с вводом третьих компонентов с

Таблица 4

Свойства эвтектических расплавов, рекомендуемых в качестве теплонакопителей

№*	Т <sub>шт, К</sub>	Характер нонвариантной точки	Обоз-я	Состав, в мол. %						ΔСр, Дж/кг·К	ΔS, Дж/кг·К	ΔH, кДж/кг	Δρ, % (ΔV, %)	Δ%, %
				LiF	K <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	CaF <sub>2</sub>	BaWO <sub>4</sub>	CaWO <sub>4</sub>	SrWO <sub>4</sub>					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
1	921	эвтектика	e <sub>1</sub>	61	39	-	-	-	1157,11	1042,92	960,53	4,75	61,73	
2	1038	эвтектика	e <sub>2</sub>	87	-	-	-	13	1453,42	1254,5	1302,2	-	25,69	
3	1042	эвтектика	e <sub>3</sub>	80,5	-	19,5	-	-	525,28	598,10	685,123	2,66	35,26	
4	877	эвтектика	E <sub>1</sub>	49	36	-	-	15	1010,02	927,977	813,835	3,89	48,42	
5	900	эвтектика	E <sub>2</sub>	46	36	18	-	-	1057,7	978,74	864,23	6,07	25,74	
6	912	эвтектика	E <sub>3</sub>	60	38	-	2	-	1115,9	1000,7	912,00	5,63	28,06	
7	1007	эвтектика	E <sub>4</sub>	80,95	-	6,85	-	12,2	1411,6	1227,7	1236,29	3,78	35,71	
8	1008	эвтектика	E <sub>5</sub>	73,4	-	20,3	6,3	-	1357,9	1212,2	1221,9	2,57	26,03	
9	1019	эвтектика	E <sub>6</sub>	81	-	-	5	14	1376,39	1195,16	1217,9	-	33,16	
10	1084	эвтектика	E <sub>8</sub>	-	81	18,5	0,5	-	485,55	586,61	635,9	-	-	
11	871	эвтектика	e <sub>1</sub>	47,5	39,5	-	1	12	992,7	916,16	797,9	8,64	64,43	
12	875	эвтектика	e <sub>2</sub>	47	34,5	5	-	13,5	1008,047	929,90	813,663	9,15	54,8	
13	896	эвтектика	e <sub>3</sub>	45	35,25	18	1,75	-	888,00	967,60	866,969	7,12	84,59	
14	938	эвтектика	e <sub>4</sub>	73,4	-	4,4	5,7	16,5	1303,9	1142,9	1123,4	-	53,21	
15	840	эвтектика	e <sup>o</sup>	46	34	5	2	13	994,03	918,9	771,9	7,53	91,43	

Примечание: в столбце 13-14 «-» - не изучены, из-за ограничений в температурных возможностях экспериментальных установок.

образованием исходных веществ; фазовые взаимоотношения в системах  $\text{LiF-nM'(M'')WO}_4$ , ( $\text{M}'\text{-K}$ ;  $\text{M}''\text{-Ca,Ba}$ ) характеризуются как эвтектические, кроме систем с совместным участием  $\text{K}_2\text{WO}_4$  -  $\text{BaWO}_4$ , где реализуются и перитектические равновесия. Построены и подтверждены топологические модели их фазовых диаграмм систем.

2. Методом априорного прогноза фазового комплекса пятикомпонентной системы  $\text{LiF-K}_2\text{WO}_4\text{-CaF}_2\text{-CaWO}_4\text{-BaWO}_4$  построены её древо фаз и древо кристаллизации. Выявлена возможность реализации в данном пентатопе пяти объёмов кристаллизации исходных компонентов и одного бинарного соединения ( $\text{K}_2\text{Ba}(\text{WO}_4)_2$ ), образующегося в результате перитектической реакции в системе  $\text{K}_2\text{WO}_4\text{-BaWO}_4$  при температуре  $1064^\circ\text{C}$ . Выявлена возможность транслирования элементов фазовых равновесий в двух искомым нонвариантных точках эвтектического и перитектического характера с температурами плавления  $567^\circ\text{C}$  и  $745^\circ\text{C}$ .

3. Выведением уравнений твердофазных химических реакций обмена с комплексообразованием, протекающих в любой точке полиэдра составов четверных ( $\text{Li,K,Ca//F,WO}_4$ ,  $\text{Li,K,Ba//F,WO}_4$ ,  $\text{Li,Ca,Ba//F,WO}_4$ ) и пятерной ( $\text{Li,K,Ba,Ca//F,WO}_4$ ) взаимных систем и приводящих к формированию продуктов реакций, соответствующих компонентам стабильных сечений, являющихся элементами ограничения исследуемого пентатопа  $\text{LiF-K}_2\text{WO}_4\text{-CaF}_2\text{-BaWO}_4\text{-CaWO}_4$ , получено разнообразие термохимических теплонакопителей. Соединения, образующиеся соответственно реакциям комплексообразования, подтверждены рентгенофазовым анализом. Анализ температурных режимов протекания ( $500\text{-}850^\circ\text{C}$ ), выявленных реакций, проведенный нами по фазовым диаграммам соответствующих им систем, и расчет теплосодержания (выше  $230\text{ кДж/кг}$ ) показал, что данные реакции могут быть использованы при разработке рабочих материалов монотропных и энантиотропных термохимических энергонакопителей. Кроме того, композиции на основе продуктов реакций обмена эффективны для обратимого аккумулирования тепла за счет сочетания двух – и более энергоёмких термоэффектов.

4. С целью оценки теплоаккумулирующей способности эвтектических расплавов данной системы изучены их термодинамические свойства, анализ которых показал, что они характеризуются: высоким содержанием энергоёмкого компонента фторида лития ( $45 - 87,8$  мол.%); низкими относительно исходных веществ температурами плавления ( $576 - 1080^\circ\text{C}$ ); широким температурным интервалом химической и термодинамической устойчивости ( $>1000^\circ\text{C}$ ); высоким теплосодержанием ( $685 - 1337,99$  кДж/кг). Выявлено, что линейное уменьшение плотности и увеличение объема расплавленных смесей с ростом температуры ( $850\text{-}1123\text{K}$ ) составляет  $2,67\text{-}9,15\%$ , что эффективно с точки зрения теплового аккумулирования.

5. По результатам изучения политерм электропроводности установлено, что наибольшие показатели характерны расплавам 4-х ( $2,14$ ;  $2,21$ ;  $2,64$ ;  $6,49$ ) и 5-ти ( $11,67$  раз) – компонентных эвтектик, следовательно, повышение компонентности системы уменьшает температуру проведения электрохимических процессов и в разы увеличивает проводимость электролитов, что перспективно не только для

высокотемпературного электроосаждения (ВТЭС) вольфрама, но и говорит об их эффективности в качестве высокотемпературных химических источников тока.

6. По результатам изучения фазовых взаимоотношений и физико-химических свойств во фторид-вольфраматных системах выявлены солевые композиции, перспективные для создания четырех типов высокотемпературных (567-1000<sup>0</sup>С) тепловых аккумуляторов: фазопереходные, фазопереходно-тепемкостые, термохимические, термохимически-фазопереходно-тепемкостные. Высокие значения электропроводности, которые возрастают с увеличением компонентности от 1,5 в двух- до 11.67раз в пятикомпонентных системах, и хорошая растворимость вольфраматов (до 89,75 мол.%) указывают на перспективность данных расплавов для электроосаждения вольфрама и вольфрамирания.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:**

1. Минхаджев Г.М, Гасаналиев А.М., Гаматаева Б.Ю. Фазовый комплекс системы  $\text{LiKWO}_4 - \text{CaWO}_4 - \text{BaWO}_4$  // Сборник научных работ студентов биолого-химического факультета. Махачкала: ДГПУ, 2003. - В.6. - С. 19.

2. Минхаджев Г.М, Гасаналиев А.М., Гаматаева Б.Ю., Ахмедова П.А. Топологические образы пентатопов  $\text{LiF-CaF}_2\text{-CaWO}_4\text{-BaWO}_4\text{-K}_2\text{Ba(WO}_4)_2$ /Сборник тезисов научной конференции “А.Г. Бергман”. Махачкала: ДГПУ. Замана, 2003. - С. 8.

3. Минхаджев Г.М, Гасаналиев А.М., Гаматаева Б.Ю., Ахмедова П.А. Фазовый комплекс системы  $\text{LiF-K}_2\text{WO}_4\text{-CaF}_2\text{-BaWO}_4\text{-CaWO}_4$  // Сборник трудов международной конференции. Махачкала: ДНЦ РАН, 2004. - С. 323-324.

4. Минхаджев Г.М, Гасаналиев А.М., Гаматаева Б.Ю. Априорный прогноз и построение древа кристаллизации системы  $\text{LiF-K}_2\text{WO}_4\text{-CaF}_2\text{-BaWO}_4\text{-CaWO}_4$  // Межвузовский сборник научных работ аспирантов. (Естественные науки). – Махачкала: ДГПУ, 2004. - Вып. 2. - С. 21-22.

5. Минхаджев Г.М, Гасаналиев А.М., Гаматаева Б.Ю. Фазовые равновесия в системе  $\text{K}_2\text{WO}_4\text{-CaF}_2\text{-BaWO}_4$  // Межвузовский сборник научных работ аспирантов. (Естественные науки). Махачкала: ДГПУ, 2006. - Вып. 3. - С. 3-4.

6. Минхаджев Г.М, Гасаналиев А.М., Гаматаева Б.Ю. Физико-химический анализ системы  $\text{LiF-K}_2\text{WO}_4\text{-CaF}_2$ /Межвузовский сборник научных работ аспирантов. (Естественные науки). Махачкала: ДГПУ, Вып. 3. - 2006. - С. 22-24.

7. Минхаджев Г.М, Гасаналиев А.М., Гаматаева Б.Ю., Ахмедова П.А. Априорный прогноз и построение древа фаз системы  $\text{LiF-K}_2\text{WO}_4\text{-CaF}_2\text{-BaWO}_4$  // Вестник ДГПУ. Актуальные вопросы науки и образования. Махачкала: ДГПУ, 2006. - В. 3. - С. 135-138.

8. Гасаналиев А.М., Минхаджев Г.М, Гаматаева Б.Ю., Ахмедова П.А. Четырехкомпонентная система  $\text{LiF-K}_2\text{WO}_4\text{-CaF}_2\text{-CaWO}_4$  // Журн. неорган. химии. - 2006. - Т. 51, № 4. - С. 689-694.

9. Ахмедова П.А, Гасаналиев А.М., Гаматаева Б.Ю., Минхаджев Г.М. Влияние комплексообразования на дифференциацию многокомпонентных систем // Тезисы докладов 18 Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. М.: Граница, 2007. – Вып. 5. - Т. 2. - 664 с.

10. Ахмедова П.А, Гасаналиев А.М., Гаматаева Б.Ю., Минхаджев Г.М. Расплавы теплоаккумуляторы на основе фторидов и вольфраматов щелочных и

щелочноземельных металлов // Материалы научной сессии преподавателей и сотрудников университета «Повышение качества образования и развитие инновационной деятельности в вузе». Махачкала: ДГПУ, 2007. - С. 54.

11. Минхаджев Г.М, Гасаналиев А.М., Гаматаева Б.Ю., Ахмедова П.А. Расплавы электролиты-растворители на основе системы  $\text{LiF-K}_2\text{WO}_4\text{-CaF}_2\text{-CaWO}_4\text{-BaWO}_4$ /Материалы научной сессии преподавателей и сотрудников университета «Повышение качества образования и развитие инновационной деятельности в вузе». Махачкала: ДГПУ, 2007. - С. 64.

12. Минхаджев Г.М, Гасаналиев А.М., Гаматаева Б.Ю., Ахмедова П.А. Фазовые равновесия в пятикомпонентной системе  $\text{LiF-K}_2\text{WO}_4\text{-CaF}_2\text{-CaWO}_4\text{-BaWO}_4$ /Тезисы докладов научно-практической конференции посвящ. 110 - летию А.Г. Бергмана. Махачкала: ДГПУ, 2007. - С. 23.

13. Минхаджев Г.М, Гасаналиев А.М., Гаматаева Б.Ю., Хизриева П.А. Топология пятикомпонентной системы  $\text{LiF-K}_2\text{WO}_4\text{-CaF}_2\text{-BaWO}_4\text{-CaWO}_4$ / Тезисы докладов научно-практической конференции посвящ. 110 - летию А.Г. Бергмана. А.Г. Бергмана. Махачкала: ДГПУ, 2007. - С. 33.

14. Минхаджев Г.М, Гасаналиев А.М., Гаматаева Б.Ю., Ахмедова П.А. Физико-химический анализ системы  $\text{LiF-K}_2\text{WO}_4\text{-BaWO}_4$ /Материалы Всероссийских научных чтений с международным участием, посвященных 75-летию со дня рождения члена-корреспондента АН СССР М.В. Мохосоева. Улан-Удэ: БНЦ СО РАН, 2007. - С. 56.

15. Ахмедова П.А., Гасаналиев А.М., Гаматаева Б.Ю., Хизриева П.А. Минхаджев Г.М. Дифференциация системы  $\text{Li}_2\text{K}_2\text{M}_2\text{F}_2\text{WO}_4$  ( $\text{M}=\text{Ca}, \text{Ba}$ )/Материалы Всероссийских научных чтений с международным участием, посвященных 75-летию со дня рождения члена-корреспондента АН СССР М.В. Мохосоева. Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2007. - С. 53.

16. Минхаджев Г.М, Гасаналиев А.М., Гаматаева Б.Ю., Ахмедова П.А. Влияние комплексообразования на дифференциацию/XVII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Химия материалов, наноструктуры и нанотехнологии. М.: Граница, 2007. - В. 5. – Т. 4. - 660 с.

17. Гасаналиев А.М., Минхаджев Г.М, Гаматаева Б.Ю. Четырехкомпонентная система  $\text{LiF-K}_2\text{WO}_4\text{-CaF}_2\text{-BaWO}_4$  // Журн. неорганической химии. - 2007. - Т. 52, № 4. - С. 681-685.

18. Гасаналиев А.М., Минхаджев Г.М, Гаматаева Б.Ю. Четырехкомпонентная система  $\text{LiF-K}_2\text{WO}_4\text{-BaWO}_4\text{-CaWO}_4$  // Журн. неорганической химии. - 2008. - Т. 53, № 8. - С. 1419-1426.