

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 541.123.7+543.572.3

ТРЕХКОМПОНЕНТНЫЕ СИСТЕМЫ  $\text{NaCl-NaVO}_3\text{-Na}_2\text{ЭО}_4$  ( $\text{Э} = \text{Mo, W}$ )

© 2023 г. Т. В. Губанова<sup>а</sup>, \*, Н. С. Кравец<sup>а</sup>, И. К. Гаркушин<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Самарский государственный технический университет,  
ул. Молодогвардейская, 244, Самара, 443100 Россия

\*e-mail: lecome@yandex.ru

Поступила в редакцию 07.11.2022 г.

После доработки 12.01.2023 г.

Принята к публикации 13.01.2023 г.

Исследованы фазовые равновесные состояния в двухкомпонентной системе  $\text{NaVO}_3\text{-Na}_2\text{WO}_4$  и трехкомпонентных системах  $\text{NaCl-NaVO}_3\text{-Na}_2\text{ЭО}_4$  ( $\text{Э} = \text{Mo, W}$ ). Проведен анализ фазового комплекса трехкомпонентных систем  $\text{NaCl-NaVO}_3\text{-Na}_2\text{ЭО}_4$  ( $\text{Э} = \text{Mo, W}$ ). Методом дифференциально-термического анализа установлено, что двойная система эвтектическая, а трехкомпонентные системы разбиваются соединением  $\text{Na}_3\text{ClЭО}_4$  на два вторичных треугольника, в каждом из которых выявлены эвтектики. Установлено содержание компонентов в тройных эвтектиках и их температуры плавления. Для всех элементов фазовых диаграмм, исследованных в работе, описаны фазовые равновесия. Поле кристаллизации  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  представлено  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -фазами, поле кристаллизации  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  –  $\delta$ -,  $\gamma$ - и  $\beta$ -фазами. Минимальное поле кристаллизации в тройных системах принадлежит низкоплавкому  $\text{NaVO}_3$ .

**Ключевые слова:** дифференциальный термический анализ, трехкомпонентные системы, эвтектика, фазовые равновесия, соли натрия

**DOI:** 10.31857/S0044457X22601924, **EDN:** FLXRXT

ВВЕДЕНИЕ

Ионные расплавы востребованы в различных технологиях для создания многофункциональных материалов: электролитов химических источников тока, рабочих тел тепловых аккумуляторов, сред для проведения химических реакций и т.д. Наличие у них широкого температурного диапазона в жидком состоянии позволяет использовать их в технологических, химических и электрохимических процессах, невозможных для других растворителей [1–18].

В ряду систем  $\text{NaCl-NaVO}_3\text{-Na}_2\text{ЭО}_4$  ( $\text{Э} = \text{Cr, Mo, W}$ ) не исследованы системы  $\text{NaCl-NaVO}_3\text{-Na}_2\text{MoO}_4$  и  $\text{NaCl-NaVO}_3\text{-Na}_2\text{WO}_4$ , которые изучены в настоящей работе.

Системы  $\text{NaCl-NaVO}_3\text{-Na}_2\text{WO}_4$  и  $\text{NaCl-NaVO}_3\text{-Na}_2\text{MoO}_4$  включают четыре исходных вещества. Температуры плавления  $\text{NaCl}$  и  $\text{NaVO}_3$  равны 801 и 630°C соответственно [19].

Молибдат натрия имеет четыре полиморфные модификации [19]:  $\alpha$ - $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  до температуры 451°C,  $\beta$ - $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  в интервале температур от 451 до 585°C,  $\gamma$ - $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  в интервале температур от 585 до 635°C и  $\delta$ - $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  до температуры плавления 688°C. Вольфрамат натрия имеет три полиморфные модификации [19]:  $\alpha$ - $\text{Na}_2\text{WO}_4$  до темпе-

ратуры 576°C,  $\beta$ - $\text{Na}_2\text{WO}_4$  в интервале температур от 576 до 589°C и  $\gamma$ - $\text{Na}_2\text{WO}_4$  до температуры плавления 696°C. Отклонения по температурам плавления и полиморфным переходам веществ составляют  $\pm 1\text{--}1.5^\circ\text{C}$ .

Исходные вещества ( $\text{NaVO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  марки “ч. д. а.” и  $\text{NaCl}$  марки “х. ч.”) были предварительно обезвожены при температуре 300–350°C в течение 4 ч и помещены в бюксы, которые хранили в эксикаторе с осушителем.

Кривые охлаждения (нагревания) исследуемых образцов снимали на установке дифференциального термического анализа (ДТА) с верхним подводом термопар [20, 21]. Регистрацию температуры осуществляли Pt–Pt/Rh-комбинированной термопарой. Холодные спаи термостатировали при 0°C в сосуде Дьюара с тающим льдом. Сигнал поступал на АЦП и преобразовывался в цифровой сигнал в интерфейсе программы DSC Tool 2.0 с выводом на компьютер. Скорость нагрева (охлаждения) смесей, помещенных в платиновые микроиглы, составляла 15 град/мин. Индифферентное вещество – свежeproкаленный  $\text{Al}_2\text{O}_3$  марки “ч. д. а.”. Масса навесок смесей веществ составляла 0.2 г при точности взвешивания  $\pm 0.0001$  г на аналитических весах Shimadzu AUX

**Таблица 1.** Характеристики неинвариантных точек в двухкомпонентных системах

Система	Тип превращения	Состав, мол. %				$t_{\text{плавл}}, ^\circ\text{C}$
		NaCl	NaVO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	
NaCl–NaVO <sub>3</sub> [22]	Эвтектика	24.0	76.0	–	–	598
NaCl–Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> [23]	Эвтектика	54.0	–	–	46.0	657
	Дистектика	50.0	–	–	50.0	680
	Эвтектика	20.0	–	–	80.0	628
NaCl–Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> [23, 24]	Эвтектика	58.0	–	42.0	–	628
	Дистектика	50.0	–	50.0	–	644
	Эвтектика	22.0	–	78.0	–	606

220. Составы смесей выражены в мол. %, температуры – в  $^\circ\text{C}$ .

Данные по двухкомпонентным системам приведены в табл. 1.

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Обзор литературы показывает, что из всех двухкомпонентных систем необходимо изучить систему NaVO<sub>3</sub>–Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>. Анализ систем NaVO<sub>3</sub>–Na<sub>2</sub>ЭО<sub>4</sub> (Э = Cr, Mo) [22–24] показал, что они относятся к эвтектическому типу. Поэтому и в системе NaVO<sub>3</sub>–Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> следует ожидать образования эвтектики.

**Трехкомпонентные системы** NaCl–NaVO<sub>3</sub>–Na<sub>2</sub>ЭО<sub>4</sub> (Э = Mo, W). Анализ фазового комплекса системы NaCl–NaVO<sub>3</sub>–Na<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> показал, что система эвтектическая [25]. Отличим систем NaCl–NaVO<sub>3</sub>–Na<sub>2</sub>ЭО<sub>4</sub> (Э = Mo, W) от системы с хроматом натрия является наличие соединения Na<sub>3</sub>ClЭО<sub>4</sub> (*D*) конгруэнтного плавления, которое в тройных системах NaCl–NaVO<sub>3</sub>–Na<sub>2</sub>ЭО<sub>4</sub> разбивает треугольник состава на два симплекса: NaCl–NaVO<sub>3</sub>–Na<sub>3</sub>ClЭО<sub>4</sub> и Na<sub>2</sub>ЭО<sub>4</sub>–NaVO<sub>3</sub>–Na<sub>3</sub>ClЭО<sub>4</sub> (рис. 1а). Данному варианту разбиения соответствует несколько вариантов моделей ликвидуса (рис. 1а–1в), а в случае выклинивания соединения Na<sub>3</sub>ClЭО<sub>4</sub> возможны варианты без разбиения на симплексы (рис. 1г, 1д).

Если соединение *D* не изменяет конгруэнтный характер плавления, то реализуется вариант, приведенный на рис. 1а. Стабильная секущая NaVO<sub>3</sub>–*D* должна иметь квазибинарный характер с образованием перевальной точки  $e_3$ , а в каждом фазовом треугольнике должны образовываться эвтектики  $E_1$  и  $E_2$ . При смене характера плавления конгруэнтного соединения *D* внутри тройной системы на инконгруэнтный варианты ликвидусов изображены на рис. 1б–1д. В них секущая NaVO<sub>3</sub>–*D* не имеет характера квазибинарной системы, поэтому вместо двух эвтектик должны образовываться эвтектика и перитектика:  $E_1$  и  $P_1$  (рис. 1б),

$E_2$  и  $P_2$  (рис. 1в) или эвтектика и точка выклинивания *R* (рис. 1г, 1д).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Двойная система NaVO<sub>3</sub>–Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> исследована в настоящей работе. На основании совокупности данных ДТА девяти составов построена *T*–*x*-диаграмма (рис. 2). Экспериментально установлен состав эвтектики: 70.0 мол. % NaVO<sub>3</sub> и 30.0 мол. % Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> с температурой плавления 552 $^\circ\text{C}$ . На кривой кристаллизации Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> фиксируются полиморфные переходы  $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> и  $\beta \rightleftharpoons \gamma$ -Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> с температурами 576 и 585 $^\circ\text{C}$  соответственно (рис. 2). Эвтектике  $e_1$  соответствует фазовое равновесие  $ж \rightleftharpoons \text{NaVO}_3 + \alpha\text{-Na}_2\text{WO}_4$ .

Для подтверждения разбиения тройных систем на симплексы (рис. 3, 4) в предположении реализации варианта ликвидуса (рис. 1а) методом ДТА исследованы стабильные секущие NaVO<sub>3</sub>–Na<sub>3</sub>ClЭО<sub>4</sub>, на которых определены координаты квазидвойных эвтектик:  $e_5$  – 589 $^\circ\text{C}$ , 68.0% NaVO<sub>3</sub> + 32.0% Na<sub>3</sub>ClWO<sub>4</sub>;  $e_9$  – 575 $^\circ\text{C}$ , 61.0% NaVO<sub>3</sub> + 39.0% Na<sub>3</sub>ClMoO<sub>4</sub>.

Планирование эксперимента и исследование систем проводили проекционно-термографическим методом. В системе NaCl–NaVO<sub>3</sub>–Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> с помощью ДТА исследован политермический разрез *AB*, расположенный в поле кристаллизации NaVO<sub>3</sub> как самого низкоплавкого компонента, в системе NaCl–NaVO<sub>3</sub>–Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> – политермический разрез *KL*, пересекающий поля кристаллизации Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>,  $D_2$ , NaCl.

Из *T*–*x*-диаграммы разреза *AB* (*A* – 80 мол. % NaVO<sub>3</sub> + 20 мол. % NaCl, *B* – 80 мол. % NaVO<sub>3</sub> + 20 мол. % Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, рис. 5) определены температуры плавления тройных эвтектик  $E_1$  и  $E_2$  (560 и 540 $^\circ\text{C}$  соответственно), а также соотношение компонентов NaCl : Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> в них. В результате исследования политермических разрезов NaVO<sub>3</sub>– $\bar{E}_1$ – $E_1$  (рис. 6) и NaVO<sub>3</sub>– $\bar{E}_2$ – $E_2$  (рис. 7) определе-

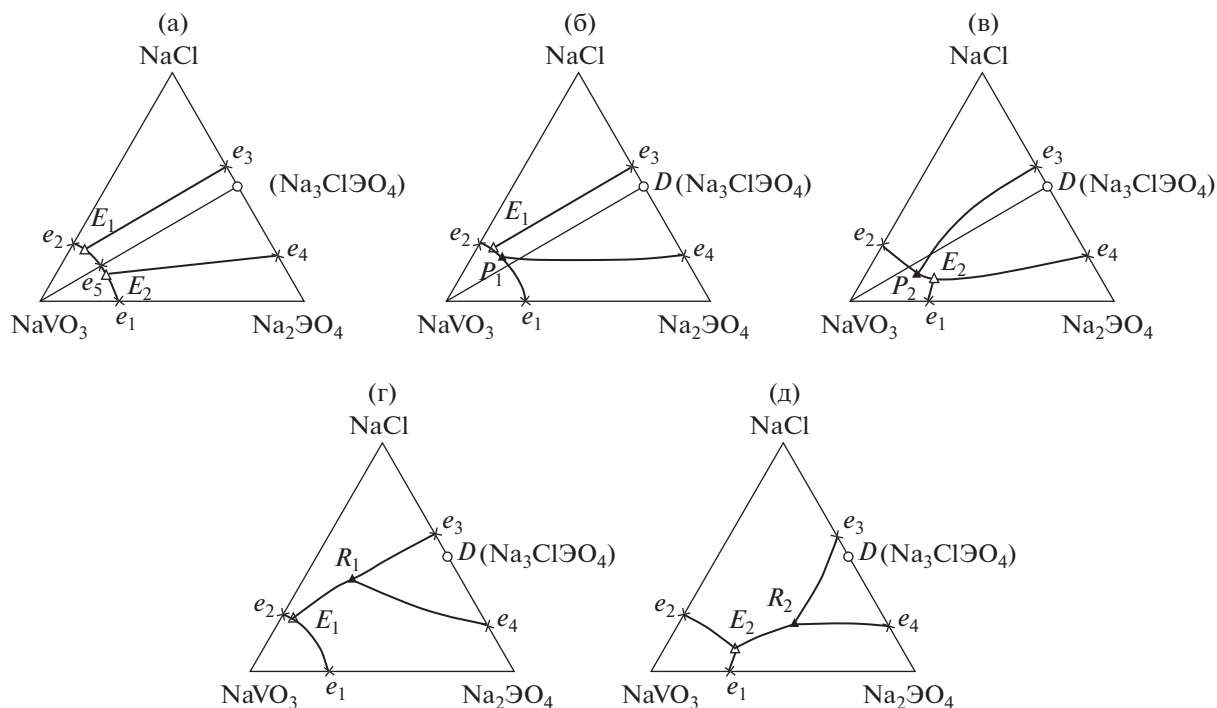


Рис. 1. Модели ликвидусов систем NaCl–NaVO<sub>3</sub>–Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>: а – система с соединением конгруэнтного плавления; б, в – системы с переходом конгруэнтного процесса плавления в инконгруэнтный; г, д – системы с точками выклинивания.

ны составы тройных эвтектик:  $E_1$  – 23.4 мол. % NaCl + 71.5 мол. % NaVO<sub>3</sub> + 5.1 мол. % Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>;  $E_2$  – 14.4 мол. % NaCl + 68.0 мол. % NaVO<sub>3</sub> + 17.6 мол. % Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>.

На  $T$ - $x$ -диаграмме разреза  $KL$  ( $K$  – 50 мол. % NaVO<sub>3</sub> + 50 мол. % NaCl,  $L$  – 50 мол. % NaVO<sub>3</sub> + 50 мол. % Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, рис. 8) каждая эвтектика отражается двумя проекциями из двух полюсов кристаллизации:  $E_3$  568°C – из полюсов NaCl и  $D_2$ ;  $E_4$  530°C – из полюсов  $D_2$  и Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>.  $T$ - $x$ -диаграмма разреза позволила определить температуры плавления тройных эвтектик и однозначно найти координаты составов эвтектик в концентрационном треугольнике:  $E_3$  568°C при содержании 24.0 мол. % NaCl, 66.0 мол. % NaVO<sub>3</sub> и 10.0 мол. % Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> (пересечение продолжения лучей NaCl– $\bar{E}_3$  и  $D_2$ – $\bar{E}_3$ );  $E_4$  530°C при содержании 9.5 мол. % NaCl, 56.0 мол. % NaVO<sub>3</sub> и 34.5 мол. % Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> (пересечение продолжения лучей Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>– $\bar{E}_4$  и  $D_2$ – $\bar{E}_4$ ).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В двухкомпонентной системе NaVO<sub>3</sub>–Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> температура плавления Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (696°C) выше температуры плавления NaVO<sub>3</sub> (630°C), поэтому эвтектика приближена к низкоплавкому компо-

ненту. Диаграмма представлена одним однофазным полем (ж) выше ликвидуса и четырьмя двухфазными полями: ж + NaVO<sub>3</sub>, ж +  $\gamma$ -Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, ж +  $\beta$ -Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, ж +  $\alpha$ -Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>. Ветви кристаллизации  $\alpha$ -,  $\beta$ - и  $\gamma$ -Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> преобладают над кривой кристаллизации NaVO<sub>3</sub>. Для кривых моновариантных равновесий отмечены следующие фазовые реакции (рис. 2): ж  $\rightleftharpoons$  NaVO<sub>3</sub> ( $ae_1$ ), ж  $\rightleftharpoons$   $\gamma$ -Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> ( $e_1p_2$ ), ж  $\rightleftharpoons$   $\beta$ -Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> ( $p_1p_2$ ), ж  $\rightleftharpoons$   $\alpha$ -Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> ( $p_1e$ ).

Разбиение системы, подтвержденное данными ДТА, показало стабильный характер квазибинарных сечений NaVO<sub>3</sub>–Na<sub>3</sub>ClWO<sub>4</sub> и NaVO<sub>3</sub>–Na<sub>3</sub>ClMoO<sub>4</sub> с наличием перевальных точек  $e_5$  и  $e_9$ : температура плавления смеси, отвечающей эвтектике  $e_5$ , на 14°C выше температуры плавления квазибинарной эвтектики  $e_9$ . При этом  $e_9$  содержит в смеси больше соединения  $D_2$ , чем в смеси состава  $e_5$  содержится  $D_1$  ( $t_{\text{плавл}}(D_2) < t_{\text{плавл}}(D_1)$ ). В результате эксперимента показано, что реализуется вариант ликвидуса, показанный на рис. 1а.

Поле кристаллизации Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> (рис. 3) представлено фазами  $\alpha$ -Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>,  $\beta$ -Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> и  $\gamma$ -Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, поле кристаллизации Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> (рис. 4) – фазами  $\delta$ -Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>,  $\gamma$ -Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> и  $\beta$ -Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>.

Самая низкоплавкая эвтектика  $E_4$  530°C расположена в симплексе NaVO<sub>3</sub>–Na<sub>3</sub>ClMoO<sub>4</sub>–Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, а самая тугоплавкая  $E_3$  568°C – в симплексе NaVO<sub>3</sub>–Na<sub>3</sub>ClMoO<sub>4</sub>–NaCl. В проекциях

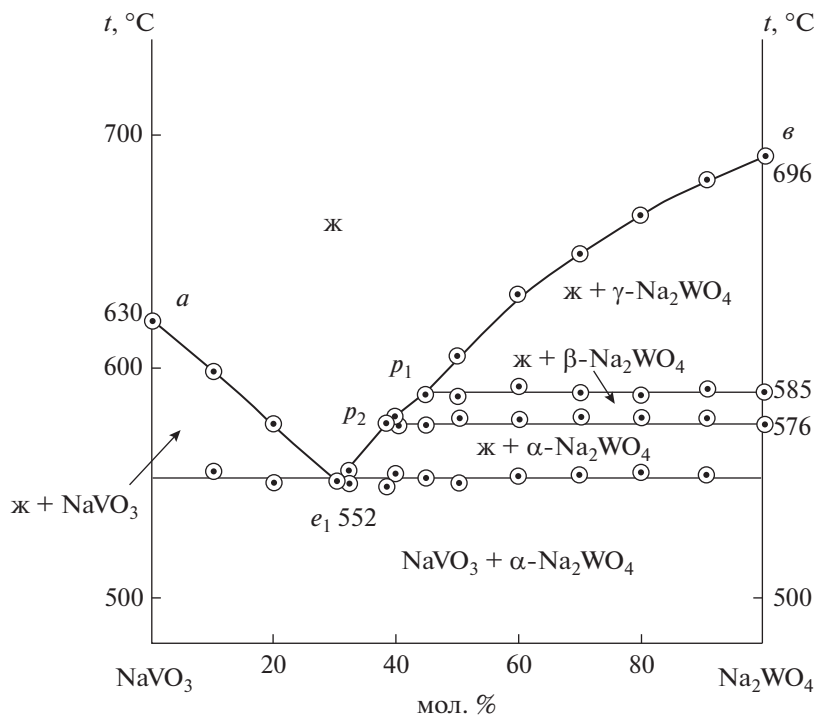


Рис. 2.  $T$ - $x$ -диаграмма двойной системы  $\text{NaVO}_3$ - $\text{Na}_2\text{WO}_4$ .

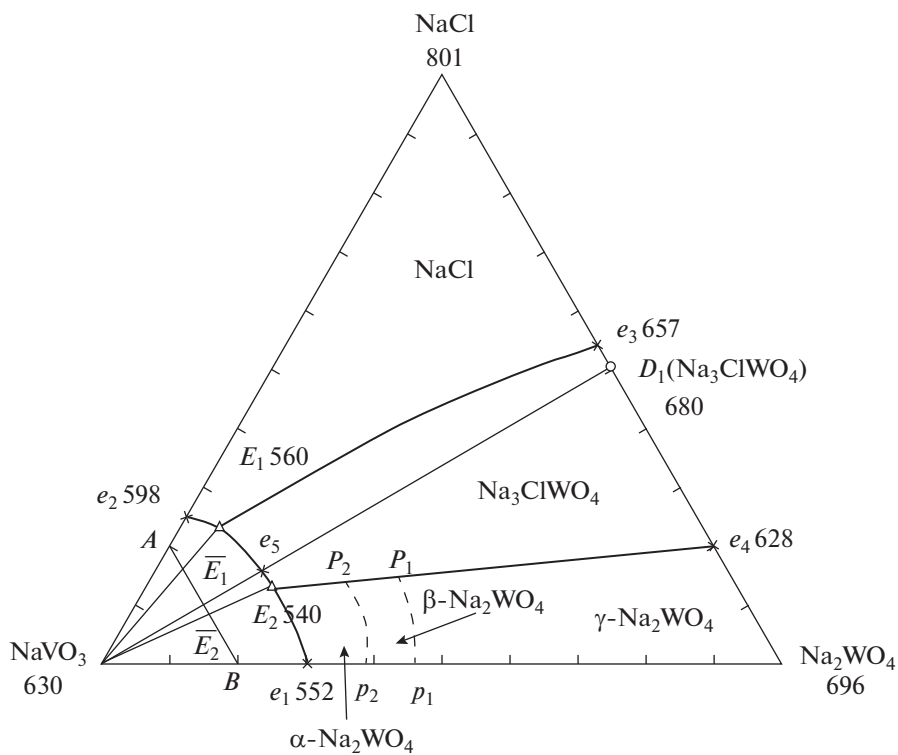


Рис. 3. Проекция поверхности ликвидуса на треугольник составов системы  $\text{NaCl}$ - $\text{NaVO}_3$ - $\text{Na}_2\text{WO}_4$ .

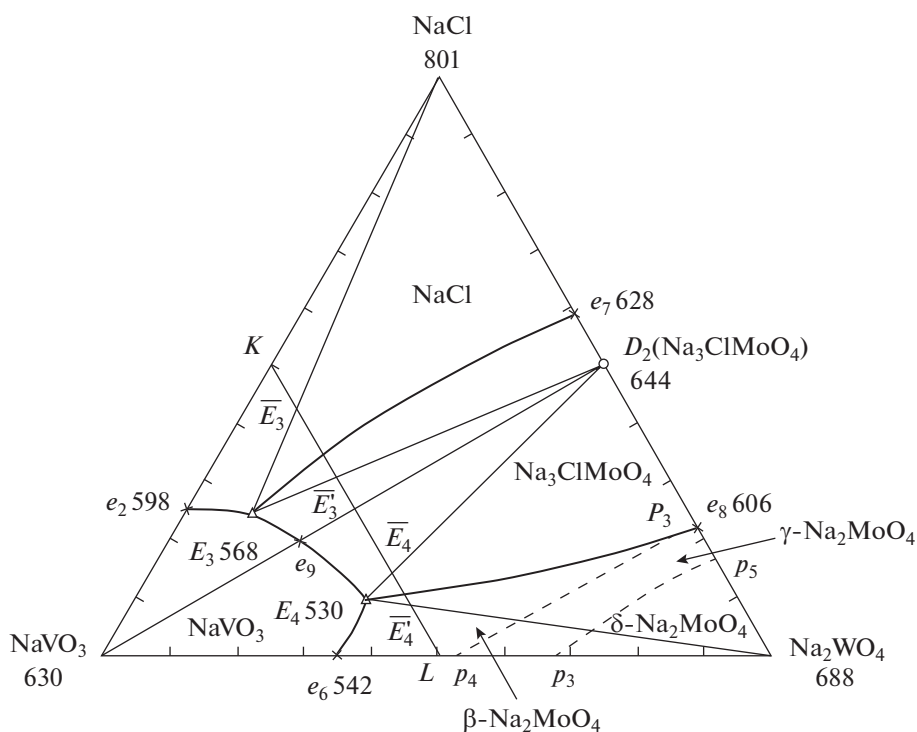


Рис. 4. Проекция поверхности ликвидуса на треугольник составов системы NaCl–NaVO<sub>3</sub>–Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>.

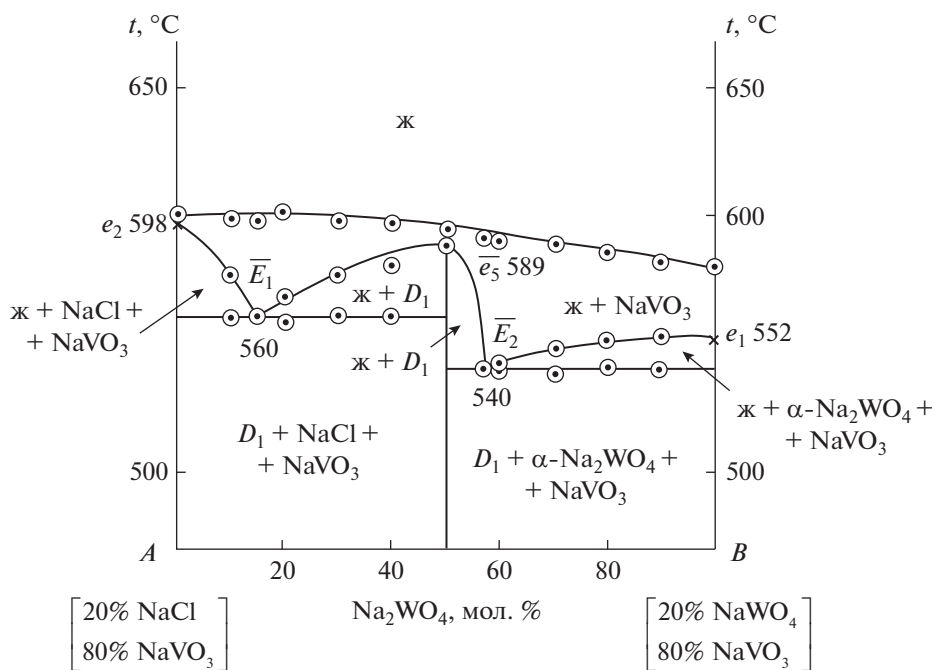


Рис. 5. *T*–*x*-диаграмма разреза *AB* трехкомпонентной системы NaCl–NaVO<sub>3</sub>–Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>.

на треугольник составов систем NaCl–NaVO<sub>3</sub>–Na<sub>2</sub>ЭО<sub>4</sub> (рис. 3, 4) минимальное поле кристаллизации принадлежит NaVO<sub>3</sub> при сравнительно эквивалентных площадях NaCl, Na<sub>2</sub>ЭО<sub>4</sub> и Na<sub>3</sub>ClЭО<sub>4</sub>.

На термограммах эвтектических составов *e*<sub>1</sub>, *E*<sub>1</sub>, *E*<sub>2</sub> и *E*<sub>3</sub> фиксируется по одному симметричному термоэффекту, а для *E*<sub>4</sub> – два термоэффекта, из которых при 530°С в эвтектике существуют твер-

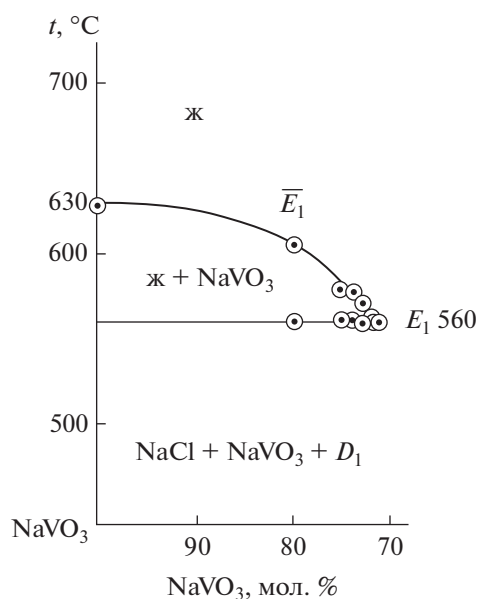


Рис. 6.  $T$ - $x$ -диаграмма невариантного разреза  $\text{NaVO}_3$ - $\bar{E}_1$ - $E_1$ .

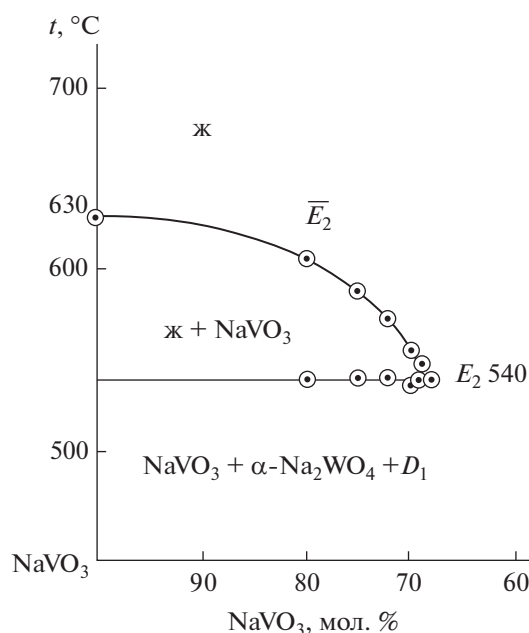


Рис. 7.  $T$ - $x$ -диаграмма невариантного разреза  $\text{NaVO}_3$ - $\bar{E}_2$ - $E_2$ .

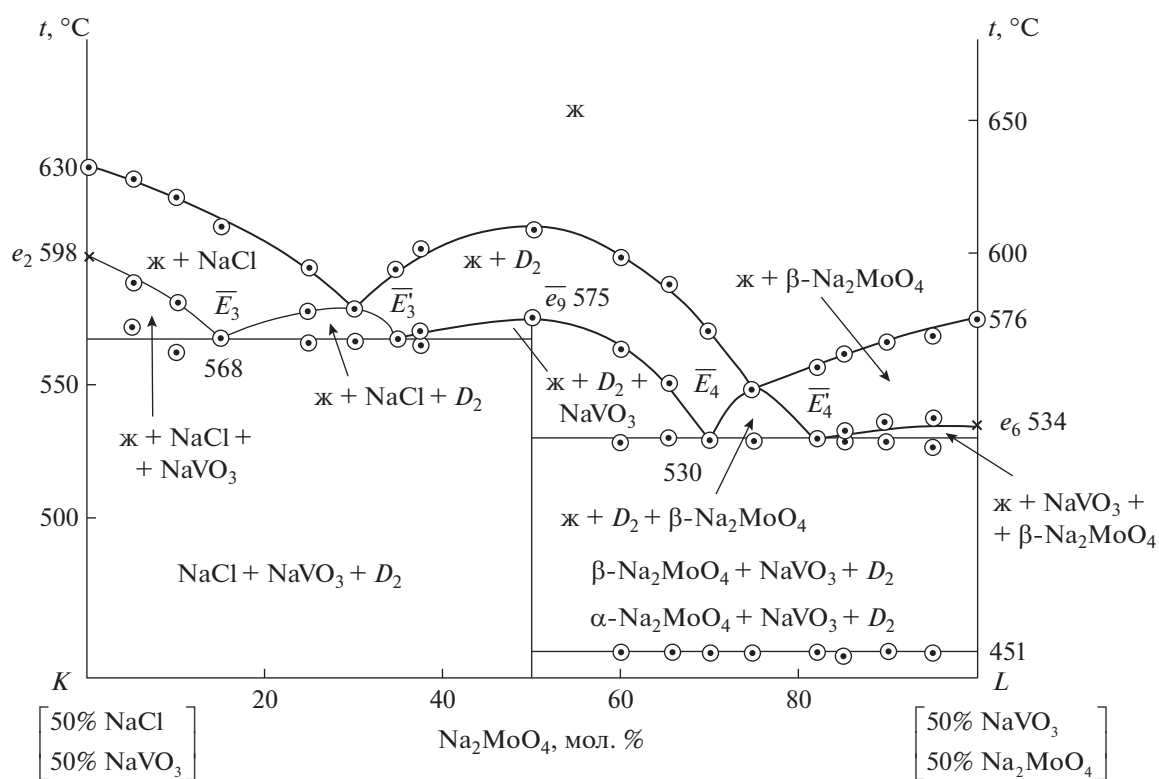


Рис. 8.  $T$ - $x$ -диаграмма разреза  $KL$  трехкомпонентной системы  $\text{NaCl}$ - $\text{NaVO}_3$ - $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ .

дые фазы  $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4$ ,  $\text{NaVO}_3$  и  $\beta\text{-Na}_2\text{MoO}_4$ , а ниже температуры  $451^\circ\text{C}$  – фазы  $\text{Na}_3\text{ClMoO}_4$ ,  $\text{NaVO}_3$  и  $\alpha\text{-Na}_2\text{MoO}_4$ .

При сравнительно близком числе экспериментальных составов, необходимых для поиска эвтектик  $E_1$  и  $E_2$ ,  $E_3$  и  $E_4$ , более рациональным явля-

**Таблица 2.** Ди-, моно- и невариантные равновесные состояния в системах NaCl–NaVO<sub>3</sub>–Na<sub>2</sub>ЭО<sub>4</sub> (Э = Mo, W)

Элемент диаграммы	Равновесное состояние	Фазовая реакция
Система NaCl–NaVO <sub>3</sub> –Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>		
NaVO <sub>3</sub> e <sub>1</sub> E <sub>2</sub> e <sub>3</sub> E <sub>1</sub> e <sub>2</sub> NaVO <sub>3</sub>	Дивариантное	ж ⇌ NaVO <sub>3</sub>
NaCle <sub>2</sub> E <sub>1</sub> e <sub>3</sub> NaCl	Дивариантное	ж ⇌ NaCl
D <sub>1</sub> e <sub>3</sub> E <sub>1</sub> e <sub>5</sub> E <sub>2</sub> P <sub>2</sub> P <sub>1</sub> e <sub>4</sub> D <sub>1</sub>	Дивариантное	ж ⇌ D <sub>1</sub>
Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> p <sub>1</sub> P <sub>1</sub> e <sub>4</sub> Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	Дивариантное	ж ⇌ α-Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>
p <sub>1</sub> p <sub>2</sub> P <sub>2</sub> P <sub>1</sub> p <sub>1</sub>	Дивариантное	ж ⇌ β-Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>
p <sub>2</sub> e <sub>1</sub> E <sub>2</sub> P <sub>2</sub> p <sub>2</sub>	Дивариантное	ж ⇌ γ-Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>
e <sub>1</sub> E <sub>2</sub>	Моновариантное	ж ⇌ NaVO <sub>3</sub> + α-Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>
e <sub>2</sub> E <sub>1</sub>	Моновариантное	ж ⇌ NaCl + NaVO <sub>3</sub>
E <sub>1</sub> e <sub>5</sub> E <sub>2</sub>	Моновариантное	ж ⇌ NaVO <sub>3</sub> + D <sub>1</sub>
e <sub>3</sub> E <sub>1</sub>	Моновариантное	ж ⇌ NaCl + D <sub>1</sub>
e <sub>4</sub> P <sub>1</sub>	Моновариантное	ж ⇌ γ-Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> + D <sub>1</sub>
P <sub>1</sub> P <sub>2</sub>	Моновариантное	ж ⇌ β-Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> + D <sub>1</sub>
P <sub>2</sub> E <sub>2</sub>	Моновариантное	ж ⇌ α-Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> + D <sub>1</sub>
E <sub>1</sub>	Нонвариантное	ж ⇌ NaCl + NaVO <sub>3</sub> + D <sub>1</sub>
E <sub>2</sub>	Нонвариантное	ж ⇌ NaVO <sub>3</sub> + D <sub>1</sub> + α-Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>
Система NaCl–NaVO <sub>3</sub> –Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>		
NaVO <sub>3</sub> e <sub>2</sub> E <sub>3</sub> e <sub>9</sub> E <sub>4</sub> e <sub>6</sub> NaVO <sub>3</sub>	Дивариантное	ж ⇌ NaVO <sub>3</sub>
NaCle <sub>2</sub> E <sub>3</sub> e <sub>7</sub> NaCl	Дивариантное	ж ⇌ NaCl
D <sub>2</sub> e <sub>7</sub> E <sub>3</sub> e <sub>9</sub> E <sub>4</sub> P <sub>3</sub> e <sub>8</sub> D <sub>2</sub>	Дивариантное	ж ⇌ D <sub>2</sub>
Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> p <sub>3</sub> p <sub>5</sub> Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	Дивариантное	ж ⇌ δ-Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>
p <sub>3</sub> p <sub>4</sub> P <sub>3</sub> e <sub>8</sub> p <sub>3</sub> p <sub>3</sub>	Дивариантное	ж ⇌ γ-Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>
p <sub>4</sub> e <sub>6</sub> E <sub>4</sub> P <sub>3</sub> p <sub>4</sub>	Дивариантное	ж ⇌ β-Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>
e <sub>2</sub> E <sub>3</sub>	Моновариантное	ж ⇌ NaVO <sub>3</sub> + NaCl
e <sub>7</sub> E <sub>3</sub>	Моновариантное	ж ⇌ NaCl + D <sub>2</sub>
E <sub>3</sub> e <sub>9</sub> E <sub>4</sub>	Моновариантное	ж ⇌ NaVO <sub>3</sub> + D <sub>2</sub>
e <sub>6</sub> E <sub>4</sub>	Моновариантное	ж ⇌ NaVO <sub>3</sub> + β-Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>
e <sub>8</sub> P <sub>3</sub>	Моновариантное	ж ⇌ D <sub>2</sub> + γ-Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>
P <sub>3</sub> E <sub>4</sub>	Моновариантное	ж ⇌ D <sub>2</sub> + β-Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>
E <sub>3</sub>	Нонвариантное	ж ⇌ NaCl + NaVO <sub>3</sub> + D <sub>2</sub>
E <sub>4</sub>	Нонвариантное	ж ⇌ NaVO <sub>3</sub> + D <sub>2</sub> + β-Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>

ется политермический разрез *KL* в системе NaCl–NaVO<sub>3</sub>–Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, по результатам ДТА которого однозначно определяются температуры плавления эвтектик E<sub>3</sub> (E<sub>4</sub>) пересечением двух коннод с последующей проверкой составов, отвечающих точкам пересечений (составам эвтектик).

В табл. 2 приведены фазовые равновесия для полей, линий и точек в тройных системах NaCl–NaVO<sub>3</sub>–Na<sub>2</sub>ЭО<sub>4</sub>.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнен анализ морфологии ликвидуса в трехкомпонентных системах NaCl–NaVO<sub>3</sub>–Na<sub>2</sub>ЭО<sub>4</sub> (Э = Mo, W). Экспериментально доказано, что стабильные секущие NaVO<sub>3</sub>–D<sub>1</sub>(Na<sub>3</sub>ClWO<sub>4</sub>) и NaVO<sub>3</sub>–D<sub>2</sub>(Na<sub>3</sub>ClMoO<sub>4</sub>) имеют квазибинарный характер. В системах реализуется вариант, в котором ликвидус имеет невариантное равновесие в двух стабильных элементах – вторичных фазовых

треугольниках  $\text{NaCl-NaVO}_3\text{-Na}_3\text{ClEO}_4$  и  $\text{NaVO}_3\text{-Na}_3\text{ClEO}_4\text{-Na}_2\text{EO}_4$ . Поверхность кристаллизации трехкомпонентных систем  $\text{NaCl-NaVO}_3\text{-Na}_2\text{WO}_4$  и  $\text{NaCl-NaVO}_3\text{-Na}_2\text{MoO}_4$  представлена четырьмя полями кристаллизации исходных солей и соединений  $\text{Na}_3\text{ClEO}_4$ , сходящихся в двух эвтектических точках  $E_1, E_2$  и  $E_3, E_4$  соответственно. В полях кристаллизации вольфрамата и молибдата натрия отмечены полиморфные превращения.

Минимальную температуру плавления имеет эвтектика в симплексе  $\text{NaVO}_3\text{-Na}_3\text{ClMoO}_4\text{-Na}_2\text{MoO}_4$  трехкомпонентной системы  $\text{NaCl-NaVO}_3\text{-Na}_2\text{MoO}_4$ .

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках проектной части государственного задания № 0778-2020-0005.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Коровин Н.В., Скундин А.М. и др. Химические источники тока: Справочник / Отв. ред. Коровин Н.В., Скундин А.М. М.: МЭИ, 2003. 740 с.
2. Rasulov A.I., Akhmedova P.A., Gamataeva B. Yu. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2019. V. 64. № 1. P. 135. <https://doi.org/10.1134/S0036023619010169>
3. Делимарский Ю.К., Барчук Л.П. Прикладная химия ионных расплавов. Киев: Наук. думка, 1988. 192 с.
4. Venkateswararao Mannava, Sambasiva Rao A., Kamaraj M. et al. // J. Mater. Eng. Perform. 2019. V. 28. P. 1077. <https://doi.org/10.1007/s11665-019-3866-4>
5. Pacheco J., Showalter S.K., Koll W.J. // J. Sol. Energy Eng. 2002. V. 124. № 2. P. 153. <https://doi.org/10.1115/1.1464123>
6. Likhacheva S.S., Egorova E.M., Garkushin I.K. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 7. P. 1047. <https://doi.org/10.1134/S0036023620070141>
7. Нетрадиционные и возобновляемые источники энергии / Под ред. Денисова В.В. Ростов-на-Дону: Феникс, 2015. 382 с.
8. Garkushin I.K., Burchakov A.V., Sukhareno M.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 7. P. 1398. <https://doi.org/10.1134/S003602362009003X>
9. Васина Н.А., Грызлова Е.С., Шапошникова С.Г. Теплофизические свойства многокомпонентных солевых систем. М.: Химия, 1984. 112 с.
10. Sang S.H., Guo X.F., Zhang T.T. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 3. P. 374. <https://doi.org/10.1134/S0036023621030141>
11. Asadov M.M., Akhmedova N.A., Mamedova S.R. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 7. P. 1061. <https://doi.org/10.1134/S0036023620070013>
12. Cherkasov D.G., Danilina V.V., Il'in K.K. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 6. P. 883. <https://doi.org/10.1134/S0036023621060073>
13. Sukhareno M.A., Garkushin I.K., Zubkova A.V. // Inorg. Mater. 2021. V. 57. № 8. P. 811. <https://doi.org/10.1134/S0020168521080148>
14. Bizhe Su, Shuilin Wu, Hanqin Liang et al. // Chem. Mater. 2020. V. 32. № 20. P. 8836. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c02244>
15. Petrova M.A., Sinel'shchikova O. Yu. // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 6. № 2. P. 209. <https://doi.org/10.1134/S0036023622020127>
16. Shestakov V.A., Kosyakov V.I. // Russ. J. Inorg. Chem. 2021. V. 66. № 3. P. 401. <https://doi.org/10.1134/S0036023621030165>
17. Луцык В.И. Анализ поверхности ликвидуса тройных систем. М.: Наука, 1987. 150 с.
18. Посыпайко В.И. Методы исследования многокомпонентных систем. М.: Наука, 1978. 255 с.
19. Термические константы веществ / Под ред. Глушко В.П. Вып. X. Ч. 1. М.: ВИНТИ, 1981. 297 с.
20. Уэндландт У. Термические методы анализа. Пер. с англ. под ред. Степанова В.А., Берштейна В.А. М.: Мир, 1978. 526 с.
21. Wagner M. Thermal Analysis in Practice: Fundamental Aspects. Hanser Publications, 2018. 349 p.
22. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей / Под ред. Воскресенской Н.К. М.: АН СССР, 1961. Т. 1. 845 с.
23. Посыпайко В.И., Алексеева Е.А., Васина Н.А. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. III / Под ред. Посыпайко В.И. М.: Металлургия, 1977. 204 с.
24. Трунин А.С., Бухалова Г.А., Петрова Д.Г. и др. // Журн. неорган. химии. 1976. Т. 21. № 9. С. 2506.
25. Gubanova T.V., Afanas'eva A.D., Buzgon E.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 2. P. 270. <https://doi.org/10.1134/S0036023618020067>