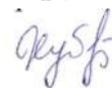


На правах рукописи



ХУБАЕВА МЕДИНА ВИСАЕВНА

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ ИЗ ВОЛЬФРАМАТОВ,
МОЛИБДАТОВ, КАРБОНАТОВ, МЕТАБОРАТОВ И ХЛОРИДОВ
НАТРИЯ И КАЛИЯ**

02.00.01-неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой
степени кандидата химических наук

НАЛЬЧИК-2015

Работа выполнена на кафедре неорганической и физической химии федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Кочкаров Жамал Ахматович,
профессор кафедры неорганической и физической химии ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»
(г. Нальчик)

Официальные оппоненты: Гасаналиев Абдула Магомедович,
доктор химических наук, профессор,
директор НИИ общей и неорганической химии
ФГБОУ ВПО «Дагестанский государственный педагогический университет» (г. Махачкала)

Лебедев Андрей Валерьевич,
кандидат химических наук, инженер кафедры физики
и информационных систем
ФГБОУ ВПО «Кубанский государственный университет» (г. Краснодар)

Ведущая организация: ФГАОУ ВПО «Южный федеральный университет»,
г. Ростов-на-Дону

Защита состоится «26» ноября 2015 г. в 16.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.101.10, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, ауд. 231.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Кубанского государственного университета по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, [http:// www.kubsu.ru](http://www.kubsu.ru)

Автореферат разослан «___» _____ 2015 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент



Ф.А. Колоколов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Исследование многокомпонентных систем (МКС) методами физико-химического анализа (ФХА) с использованием достижений химии, физики, математики и вычислительной техники является основой современного материаловедения. Современная химическая индустрия стимулирует развитие физико-химических исследований сложных объектов природы и техники, представляющих системы из многих компонентов. В связи с чем возникает необходимость разработки методов теоретического изучения систем с широким температурным диапазоном физико-химических равновесий. При этом актуальны новые оригинальные подходы к их решению. Большинство из них посвящено различным приемам теоретического изучения геометрических моделей систем. Несмотря на большие достижения данного направления в целом, ряд задач остаются нерешенными, в частности, моделирование топологии МКС.

Ионные расплавы широко используются в науке и технике в качестве сред для проведения различных процессов, таких как электролиз, электрохимический синтез, выращивание монокристаллов и т.д. В ионных расплавах можно получать продукты, которые невозможно выделить из водных растворов (щелочные и щелочноземельные металлы и т.д.).

Анализ литературных данных по исследованию МКС показал, что растет интерес к исследованию, галогенид-, молибдат-, вольфрамат-, карбонат- и метаборатсодержащих систем, что объясняется увеличением потребности термо- и коррозионноустойчивых сплавов на основе вольфрама, карбидов и боридов вольфрама.

Выбор объектов исследования с участием хлоридов, карбонатов, молибдатов, вольфраматов и метаборатов натрия и калия обусловлен возможностью их использования в практических целях. В настоящее время актуально разработка энергоемких фазопереходных теплоаккумулирующих материалов, используемых в нетрадиционных источниках энергии для аккумулирования тепла, в частности, солнечной энергии. Перспективными в этом плане оказались хлоридные системы щелочных металлов.

Выявление оптимальных условий электрохимического выделения из расплавленных электролитов металлического молибдена и вольфрама, карбидов молибдена и вольфрама, боридов и оксидных вольфрамовых бронз представляют большой теоретически и практически интерес.

Цель работы. Изучение фазовых диаграмм трех- и четырехкомпонентных систем с участием хлоридов, карбонатов, молибдатов, вольфраматов и метаборатов натрия и калия расчетно-экспериментальным методом и методом дифференциального термического анализа.

В ходе реализации поставленной цели решались следующие задачи:

1. Аппроксимация фазовых равновесных состояний и расчет координат тройных и четверных неинвариантных точек трех- и четырехкомпонентных систем с участием хлоридов, карбонатов, молибдатов, вольфраматов и метаборатов натрия и калия аналитическими уравнениями с использованием расчетно-экспериментального метода.

2. Изучение фазовых диаграмм трех- и четырехкомпонентных систем с участием хлоридов, карбонатов, молибдатов, вольфраматов и метаборатов натрия и калия дифференциальным термическим анализом (ДТА).

3. Определение теплот плавления низкоплавких тройных и четверных эвтектик методами ФХА с целью выявления возможности разработки фазопереходных теплоаккумулирующих материалов.

4. Выявление возможности химического синтеза оксидных вольфрамовых бронз из ионных расплавов трех- и четырехкомпонентных систем с участием хлоридов, карбонатов, молибдатов, вольфраматов и метаборатов натрия и калия.

Научная новизна работы. 1. Расчетно-экспериментальным методом и методом дифференциального термического анализа изучены фазовые диаграммы 15-ти трехкомпонентных, 4-х трехкомпонентных взаимных и 6-ти четырехкомпонентных $\text{NaCl-NaBO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{WO}_4$, $\text{NaCl} - \text{NaBO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{MoO}_4$, $\text{KCl} - \text{KBO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{WO}_4$, $\text{KCl} - \text{KBO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{MoO}_4$, $\text{KCl} - \text{KBO}_2 - \text{K}_2\text{MoO}_4 - \text{K}_2\text{WO}_4$, $\text{NaCl} - \text{NaBO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{KCl}$ систем.

2. Получены аналитические модели фазовых равновесных состояний 15-ти трехкомпонентных, 4-х трехкомпонентных взаимных и 6-ти четырехкомпонентных систем.

3. В 15-ти трехкомпонентных, 4-х трехкомпонентных взаимных и 6-ти четырехкомпонентных системах выявлены координаты тройных и четверных эвтектик и определены их удельные теплоты плавления.

4. Показана возможность химического синтеза оксидных вольфрамовых бронз из ионных расплавов изученных трех- и четырехкомпонентных систем.

Практическая значимость работы. Полученные данные по координатам тройных и четверных эвтектик могут быть использованы при разработке низкотемпературных фазопереходных теплоаккумулирующих материалов, используемых в нетрадиционных источниках энергии.

Результаты по фазовым диаграммам изученных трех- и четырехкомпонентных систем могут быть использованы при разработке оптимальной технологии химического синтеза оксидных вольфрамовых бронз из ионных расплавов оксидно-солевых систем.

Полученные данные по фазовым диаграммам трех- и четырехкомпонентных систем могут быть использованы при разработке оптимальной технологии синтеза металлического молибдена и вольфрама, их карбидов и боридов из расплавленных сред.

На защиту выносятся:

1. Результаты теоретического и экспериментального изучения фазовых диаграмм 15-ти трехкомпонентных, 4-х трехкомпонентных взаимных и 6-ти четырехкомпонентных $\text{NaCl-NaBO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{WO}_4$, $\text{NaCl} - \text{NaBO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{MoO}_4$, $\text{KCl} - \text{KBO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{WO}_4$, $\text{KCl} - \text{KBO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{MoO}_4$, $\text{KCl} - \text{KBO}_2 - \text{K}_2\text{MoO}_4 - \text{K}_2\text{WO}_4$, $\text{NaCl} - \text{NaBO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{KCl}$ систем.

2. Химические аспекты синтеза оксидных вольфрамовых бронз в ионных расплавах изученных систем.

Личный вклад автора. Теоретические расчеты и эксперименты по исследованию фазовых диаграмм трех- и четырехкомпонентных систем,

определению условий синтеза оксидных вольфрамовых бронз в ионных расплавах изученных систем проведены лично автором.

Разработка плана исследования, интерпретация и обобщение полученных результатов, подготовка публикаций по теме диссертации, формулировка выводов выполнены совместно с научным руководителем.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на:

IV Международной научно-практической конф. «Новые полимерные композиционные материалы (Нальчик 2008), Всеросс.научно-прак.конф. «Наука, образование и производство» (Грозный, 2008), VI Межд. научно-прак. конф. «Новые композиционные материалы» (Нальчик,2010), IV Веросс. науч.конф. молодых ученых(Нальчик, 2010), Межд. науч-прак. конф. «Иновационные технологии в производстве, науке и образовании» (Грозный,сентябрь,2010), XV Российской конф. по физхимии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (Нальчик,2010), Всероссийской научно-прак. конф. "Наука и образование в Чеченской Республике. Состояние и перспективы развития"(Грозный, 2011), Всероссийской научно-прак. конф. "Наука, образование, инновации" (Грозный, 2011), IV Всероссийской конф. «Физико-химический анализ:состояние, проблемы, перспективы развития» (Махачкала,2012),

Публикации. Основное содержание диссертации опубликовано в 24 научных работах, в том числе – в 5 статьях в Журнале неорганической химии.

Объем и структура работы. Работа изложена на 196 страницах машинописного текста, включает 64 таблицы, 110 рисунков, состоит из введения, 4 глав, выводов и списка цитированной литературы из 80 наименований. Всего страниц 196.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Во введении дается обоснование актуальности темы и выбора объектов изучения, формулировка цели и задачи исследования; показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов; представлены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен аналитический обзор теоретических и экспериментальных методов исследования двух-, трех- и многокомпонентных систем. Показано, что наблюдается устойчивая тенденция к увеличению доли изученных МКС, что объясняется развитием ФХА как инструмента познания. Выявлено, что растет интерес к исследованию галогенидсодержащих систем, связанный с большими природными ресурсами галогенидов, дешевизной их получения, использованием их в различных отраслях промышленности.

Отмечено, что повышенным интересом пользуются взаимные системы, как объекты насыщенные химизмом, что обусловлено возможностями определения условий синтеза новых соединений. Указано, что доля систем с числом компонентов четыре и более незначительна, что связано с резким возрастанием трудоемкости исследования МКС традиционными методами. Такие

инструментальные методы как ДТА и РФА использовались в основном как методы проверки параметров невариантного равновесия.

Рассмотрены кислотно-основные свойства ионных расплавов с точки зрения Лука и Флуда. Показано, что синтез оксидных вольфрамовых бронз осуществляется в кислых ионных расплавах.

Во второй главе представлены результаты аппроксимации фазовых равновесных состояний трех- и четырехкомпонентных систем аналитическими уравнениями второго порядка с использованием лицензионной программы «Аппроксимация фазовых равновесных состояний», разработанную в среде С++ Builder 6.0.

Полученные уравнения ликвидуса исходных компонентов и соединения $\text{Na}_3\text{WO}_4\text{Cl}$ позволяют определять температуру кристаллизации (плавления) для любого заданного состава z_i и построить изотермы трехкомпонентной системы.

Здесь z_1, z_2, z_3 – молекулярные доли соответствующих компонентов.

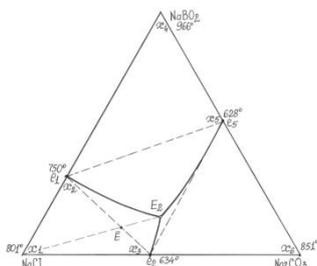


Рис. 1.

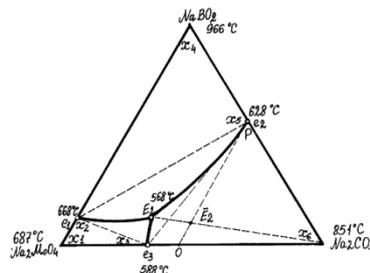


Рис. 2.

1. Система NaCl - NaBO_2 - Na_2CO_3 (рис 1):

$$y_1(\text{NaCl}) = 801z_1 + 602z_2 + 617z_3 + 59z_1z_2 - 331z_1z_3 - 435z_2z_3$$

$$y_2(\text{NaBO}_2) = 560z_1 + 966z_2 - 470z_3 + 277z_1z_2 + 1665z_1z_3 + 1244z_2z_3$$

$$y_3(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 358z_1 + 353z_2 + 851z_3 + 54z_1z_2 + 199z_1z_3 + 204z_2z_3$$

2. Система Na_2MoO_4 - NaBO_2 - Na_2CO_3 (рис.2):

$$y_1(\text{Na}_2\text{MoO}_4) = 687z_1 - 82z_2 + 276,3z_3 + 694z_1z_2 + 165z_1z_3 - 655z_2z_3$$

$$y_2(\text{NaBO}_2) = 629z_1 + 966z_2 - 470z_3 - 10z_1z_2 + 618z_1z_3 + 1244z_2z_3$$

$$y_3(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 383z_1 + 353z_2 + 851z_3 - 13z_1z_2 + 227z_1z_3 + 205z_2z_3$$

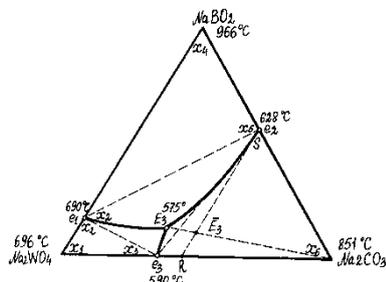


Рис. 3.

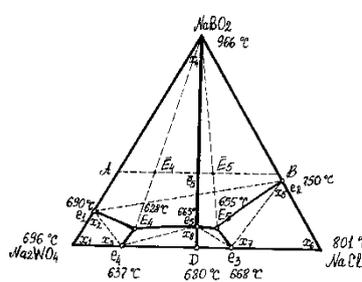


Рис. 4.

3. Система Na_2WO_4 - NaBO_2 - Na_2CO_3 (рис. 3)

$$y_1(\text{Na}_2\text{WO}_4) = 697z_1 + 456z_2 + 395z_3 + 234z_1z_2 - 49z_1z_3 - 886z_2z_3$$

$$y_2(\text{NaBO}_2) = 592z_1 + 966z_2 - 470z_3 + 283z_1z_2 + 978z_1z_3 + 1244z_2z_3$$

$$y_3(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 386z_1 + 353z_2 + 851z_3 - 38z_1z_2 + 137z_1z_3 + 205z_2z_3$$

4. Система $\text{NaBO}_2\text{--NaCl--Na}_2\text{WO}_4$ (рис. 4)

$$y_{1(\text{Na}_2\text{WO}_4)} = 696z_1 + 527z_2 + 361z_3 + 156z_1z_2 + 50z_1z_3 + 81z_2z_3$$

$$y_{2(\text{NaBO}_2)} = 593z_1 + 966z_2 + 560z_3 + 278z_1z_2 - 13z_1z_3 + 277z_2z_3$$

$$y_{3(\text{NaCl})} = 29z_1 + 602z_2 + 801z_3 + 483z_1z_2 + 494z_1z_3 + 58,6z_2z_3$$

$$y_{3(D)} = 563,4z_1 + 2309z_2 + 559,7z_3 - 2208,6z_1z_2 + 465z_1z_3 - 1465z_2z_3$$

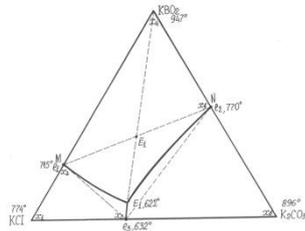


Рис. 5.

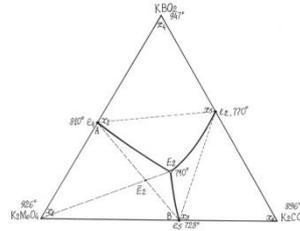


Рис. 6.

5. Система $\text{KCl--KBO}_2\text{--K}_2\text{CO}_3$ (рис. 5):

$$y_{(\text{KCl})} = 774z_1 + 816z_2 + 6217z_3 - 356,6z_1z_2 - 352,6z_1z_3 - 478z_2z_3$$

$$y_{(\text{KBO}_2)} = 637z_1 + 946z_2 + 652z_3 - 30z_1z_2 - 184z_1z_3 - 154z_2z_3$$

$$y_{(\text{K}_2\text{CO}_3)} = 362z_1 + 812z_2 + 896z_3 + 20z_1z_2 + 274z_1z_3 - 327,5z_2z_3$$

6. Система $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{--KBO}_2\text{--K}_2\text{CO}_3$ (рис. 6)

$$y_{(\text{K}_2\text{MoO}_4)} = 926z_1 + 660z_2 + 520z_3 + 36z_1z_2 + 172z_1z_3 - 36,6z_2z_3,$$

$$y_{2(\text{KBO}_2)} = 689z_1 + 947z_2 + 648z_3 - 16,4z_1z_3 - 145z_2z_3,$$

$$y_{3(\text{K}_2\text{CO}_3)} = 340z_1 + 797z_2 + 890z_3 + 142,6z_1z_2 + 262z_1z_3 - 285z_2z_3$$

7. Система $\text{K}_2\text{WO}_4\text{--KBO}_2\text{--K}_2\text{CO}_3$ (рис. 7)

$$y_{(\text{K}_2\text{WO}_4)} = 926z_1 + 653z_2 + 503,6z_3 + 20z_1z_2 + 154z_1z_3 - 37z_2z_3$$

$$y_{2(\text{KBO}_2)} = 703z_1 + 947z_2 + 652z_3 - 20z_1z_2 - 19z_1z_3 - 154z_2z_3$$

$$y_{3(\text{K}_2\text{CO}_3)} = 401z_1 + 812z_2 + 896z_3 + 106,8z_1z_2 + 162z_1z_3 - 327,5z_2z_3,$$

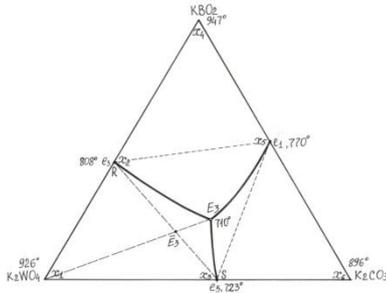


рис. 7.

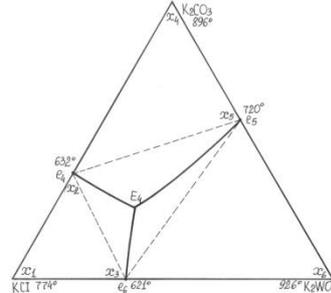


рис. 8.

8. Система $\text{KCl--K}_2\text{CO}_3\text{--K}_2\text{WO}_4$ (рис. 8)

$$y_{1(\text{KCl})} = 774z_1 + 624z_2 + 326z_3 - 360z_1z_2 + 58z_1z_3 + 97z_2z_3$$

$$y_{2(\text{K}_2\text{CO}_3)} = 367z_1 + 896z_2 + 374z_3 + 270z_1z_2 + 5z_1z_3 + 190z_2z_3$$

$$y_{3(\text{K}_2\text{WO}_4)} = 302z_1 + 520z_2 + 926z_3 + 39z_1z_2 + 383z_1z_3 + 172z_2z_3$$

9. Система $\text{KCl--KBO}_2\text{--K}_2\text{MoO}_4$ (рис. 9).

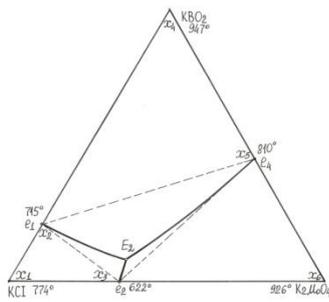


рис. 9.

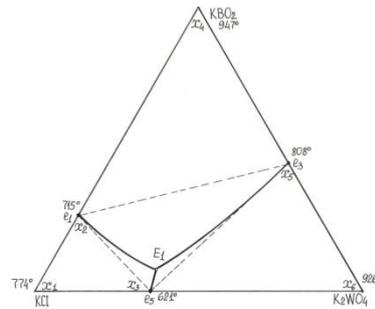


рис. 10.

$$y_1(\text{KCl}) = 774z_1 + 815z_2 + 326z_3 - 359z_1z_2 + 58z_1z_3 + 62z_2z_3$$

$$y_2(\text{KBO}_2) = 637z_1 + 947z_2 + 711z_3 - 30z_1z_2 + 44z_1z_3 - 50z_2z_3$$

$$y_3(\text{K}_2\text{MoO}_4) = 302z_1 + 660z_2 + 926z_3 - 67z_1z_2 + 382z_1z_3 + 36z_2z_3$$

10. Система KCl - KBO₂ - K₂WO₄ (рис. 10).

$$y_1(\text{KCl}) = 774z_1 + 815z_2 + 326z_3 - 3569z_1z_2 + 58z_1z_3 + 62z_2z_3$$

$$y_2(\text{KBO}_2) = 637z_1 + 947z_2 + 711z_3 - 30z_1z_2 + 44z_1z_3 - 50z_2z_3$$

$$y_3(\text{K}_2\text{WO}_4) = 302z_1 + 660z_2 + 926z_3 - 67z_1z_2 + 382z_1z_3 + 36z_2z_3$$

11. Система K₂MoO₄ - KCl - K₂WO₄ (рис. 11).

$$y_1(\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{K}_2\text{WO}_4) = 926z_1 + 309z_2 + 926z_3 + 363z_1z_2 - 24z_1z_3 + 186z_2z_3$$

$$y_2(\text{KCl}) = 326z_1 + 774z_2 + 284z_3 + 58z_1z_2 - 45z_1z_3 + 82z_2z_3$$

$$y_3(\text{K}_2\text{WO}_4/\text{K}_2\text{MoO}_4) = 926z_1 + 336z_2 + 926z_3 + 143z_1z_2 - 24z_1z_3 + 345z_2z_3$$

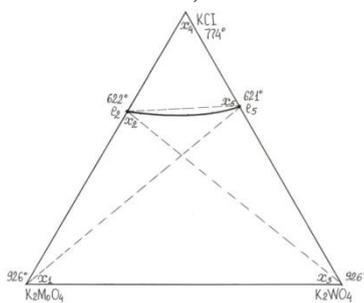


рис. 11.

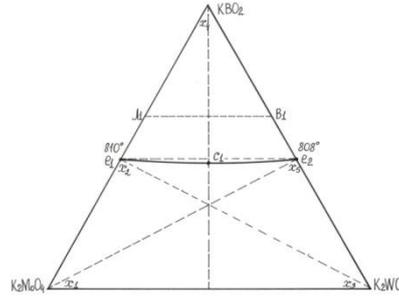


рис. 12.

12. Система K₂MoO₄ - KBO₂ - K₂WO₄ (рис. 12).

$$y_1(\text{K}_2\text{MoO}_4/\text{K}_2\text{WO}_4) = 926z_1 + 660z_2 + 926z_3 + 36z_1z_2 - 24z_1z_3 + 63z_2z_3$$

$$y_2(\text{KBO}_2) = 712z_1 + 947z_2 + 703z_3 - 50z_1z_2 - 1z_1z_3 - 20z_2z_3$$

$$y_3(\text{K}_2\text{WO}_4/\text{K}_2\text{MoO}_4) = 926z_1 + 653z_2 + 926z_3 + 67z_1z_2 - 24z_1z_3 + 20z_2z_3$$

13. Система Na, K // BO₂, WO₄ (рис. 13).

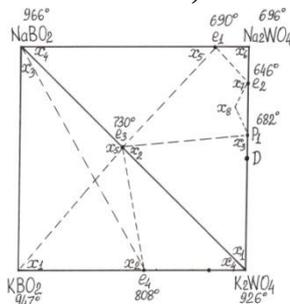


Рис. 13.

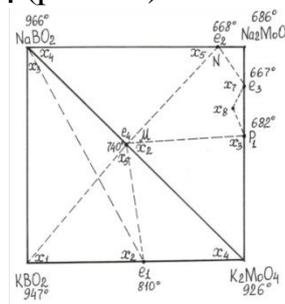


Рис. 14.

$$y_{(\text{KBO}_2/\text{NaBO}_2)} = 947z_1 + 692z_2 + 966z_3 - 7z_1z_2 - 466z_1z_3 + 425z_2z_3$$

$$y_{(\text{K}_2\text{WO}_4)} = 660z_1 + 926z_2 + 606z_3 + 36z_1z_2 + 43z_1z_3 - 40z_2z_3$$

$$y_{(\text{KBO}_2/\text{NaBO}_2)} = 966z_1 + 638z_2 + 966z_3 + 371z_1z_2 - 504z_1z_3 - 316z_2z_3$$

$$y_{(K_2WO_4)} = 926z_1 + 606z_2 + 475z_3 - 40z_1z_2 + 71z_1z_3 - 44z_2z_3$$

$$y_{(NaBO_2)} = 638z_1 + 966z_2 + 629z_3 - 316z_1z_2 + 118z_1z_3 - 10z_2z_3$$

$$y_{(Na_2WO_4)} = 1024z_1 - 197z_2 + 696z_3 - 312z_1z_2 - 443z_1z_3 + 833z_2z_3$$

$$y_{(D)} = 696z_1 + 4544z_2 + 663z_3 - 4554z_1z_2 + 14z_1z_3 - 4413z_2z_3$$

14. Система Na, K // VO_2 , MoO_4 (рис. 14)

$$y_{(KBO_2/NaBO_2)} = 947z_1 + 692z_2 + 966z_3 - 7z_1z_2 - 466z_1z_3 + 425z_2z_3$$

$$y_{(K_2MoO_4)} = 660z_1 + 926z_2 + 606z_3 + 36z_1z_2 + 43z_1z_3 - 40z_2z_3$$

$$y_{(KBO_2/NaBO_2)} = 966z_1 + 638z_2 + 966z_3 + 371z_1z_2 - 504z_1z_3 - 316z_2z_3$$

$$y_{(K_2MoO_4)} = 926z_1 + 606z_2 + 475z_3 - 40z_1z_2 + 71z_1z_3 - 44z_2z_3$$

$$y_{(NaBO_2)} = 638z_1 + 966z_2 + 629z_3 - 316z_1z_2 + 118z_1z_3 - 10z_2z_3$$

$$y_{(Na_2MoO_4)} = 1024z_1 - 197z_2 + 686z_3 - 312z_1z_2 - 443z_1z_3 + 833z_2z_3$$

$$y_{(D)} = 696z_1 + 4544z_2 + 663z_3 - 4554z_1z_2 + 14z_1z_3 - 4413z_2z_3$$

15. Система Na, K // VO_2 , CO_3 (рис. 15)

$$y_{(TP1)} = 966z_1 + 947z_2 + 268z_3 - 466z_1z_2 - 176z_1z_3 + 570z_2z_3$$

$$y_{(TP1)} = 966z_1 + 947z_2 - 469z_3 - 466z_1z_2 + 1244z_1z_3 + 920z_2z_3 \quad (1)$$

$$y_{(TP2)} = 851z_1 + 896z_2 + 320z_3 - 56z_1z_2 + 205z_1z_3 - 31z_2z_3$$

$$y_{(TP2)} = 851z_1 + 896z_2 + 118z_3 + 223z_1z_2 - 112z_1z_3 + 56z_2z_3$$

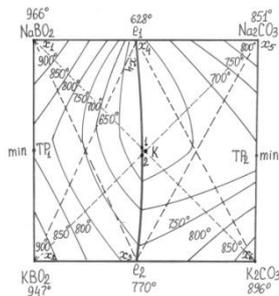


Рис. 15.

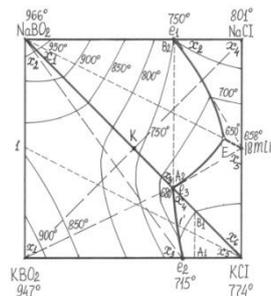


Рис. 16.

16. Система Na, K // VO_2 , Cl (рис. 16)

$$y_{(TP1)} = 947z_1 + 966z_2 + 255z_3 - 385z_1z_2 - 150z_1z_3 + 520z_2z_3$$

$$y_{(TP2)} = 947z_1 + 966z_2 - 450z_3 - 430z_1z_2 + 1155z_1z_3 + 820z_2z_3 \quad (1)$$

$$y_{(KCl)} = 234z_1 + 596z_2 + 774z_3 + 223z_1z_2 - 112z_1z_3 + 56z_2z_3$$

$$y_{(NaBO_2)} = 966z_1 + 56z_2 + 512z_3 + 277z_1z_2 + 104z_1z_3 + 130z_2z_3$$

$$y_{(NaCl)} = 602z_1 + 801z_2 + 751z_3 + 59z_1z_2 + 387z_1z_3 - 472z_2z_3$$

$$y_{(KCl)} = 666z_1 + 510z_2 + 774z_3 + 16z_1z_2 - 273z_1z_3 + 64z_2z_3$$

Представлены результаты аппроксимации фазовых равновесных состояний четырехкомпонентных систем.

При постоянном давлении диаграмма плавкости четырехкомпонентной системы выражает функциональную зависимость между пятью переменными t , z_1 , z_2 , z_3 , z_4 , из которых четыре последних – состав четырехкомпонентной системы – нормированы, для четырех объемов ликвидуса исходных компонентов. Следовательно, имея математические модели поверхностей составов, испытывающих вторичную кристаллизацию, можно совместным решением таких уравнений находить и аналитическое описание линии изменения отношения концентрации четверных

смесей, претерпевающих третичную кристаллизацию, и концентрационные координаты четверной НВТ точки.

1. Система $\text{KCl} - \text{KBO}_2 - \text{K}_2\text{MoO}_4 - \text{K}_2\text{WO}_4$ (рис. 17).

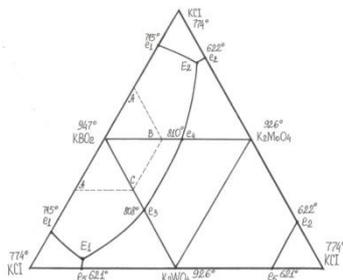


Рис. 17.

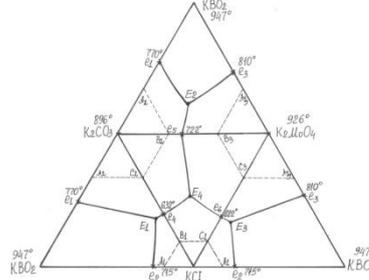


Рис. 18.

В предположении того, что двойные поясные твердые растворы на основе молибдата и вольфрамата калия устойчивы и не распадаются с образованием эвтектики, нами получены аналитические модели поверхностей совместной кристаллизации $\text{KCl} + \text{KBO}_2$ и твердых растворов на основе молибдата и вольфрамата калия.

$$y_1(\text{KCl} + \text{KBO}_2) = 715z_1 + 311z_2 + 324z_3 + 154z_1z_2 + 185z_1z_3 + 93z_2z_3$$

$$y_2(\text{K}_2\text{WO}_4 / \text{K}_2\text{MoO}_4) = 463z_1 + 810z_2 + 808z_3 + 73z_1z_2 + 48z_1z_3$$

$$y_3(\text{K}_2\text{WO}_4 / \text{K}_2\text{MoO}_4) = 483z_1 + 808z_2 + 808z_3 + 71z_1z_2 + 73z_1z_3 + 4z_2z_3$$

2. Система $\text{KCl} - \text{KBO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{MoO}_4$ (рис. 18):

$$y = 715z_1 + 600z_2 + 578z_3 - 3z_1z_2 + 40z_2z_3$$

$$y = 581z_1 + 632z_2 + 4672z_3 + 668z_1z_3 + 30z_2z_3$$

$$y = 492z_1 + 515z_2 + 622z_3 + 22z_1z_2 + 53z_1z_3 + 7z_2z_3$$

$$y = 810z_1 + 656z_2 + 5767z_3 + 3z_1z_3 - 312z_2z_3$$

$$y = 676z_1 + 728z_2 + 463z_3 + 5z_1z_3 + 5z_2z_3$$

$$y = 358z_1 + 463z_2 + 622z_3 + 65z_1z_2 + 139z_1z_3 + 14z_2z_3$$

3. Система $\text{KCl} - \text{KBO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{WO}_4$ (рис. 19):

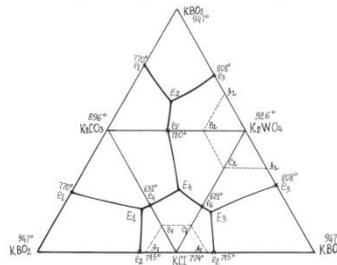


Рис. 19.

$$y(A_1) = 715z_1 + 600z_2 + 578z_3 - 3z_1z_2 + 40z_2z_3$$

$$y(B_1) = 581z_1 + 632z_2 + 4672z_3 + 668z_1z_3 + 30z_2z_3$$

$$y(C_1) = 492z_1 + 515z_2 + 622z_3 + 22z_1z_2 + 53z_1z_3 + 7z_2z_3$$

$$y(A_2) = 808z_1 + 656z_2 + 5767z_3 + 3z_1z_3 - 312z_2z_3$$

$$y(B_2) = 676z_1 + 723z_2 + 463z_3 + 5z_1z_3 + 5z_2z_3$$

$$y(C_2) = 358z_1 + 463z_2 + 621z_3 + 65z_1z_2 + 139z_1z_3 + 14z_2z_3$$

Получены также модели для систем: $\text{NaCl} - \text{NaBO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{MoO}_4$ и $\text{NaCl} - \text{NaBO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{WO}_4$ (рис. 20, 21):

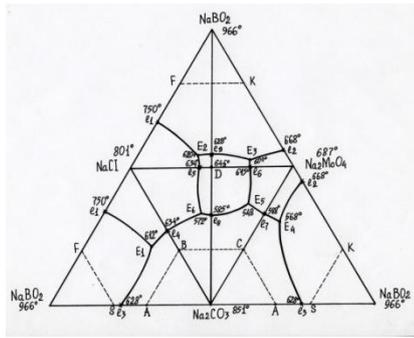


Рис.20

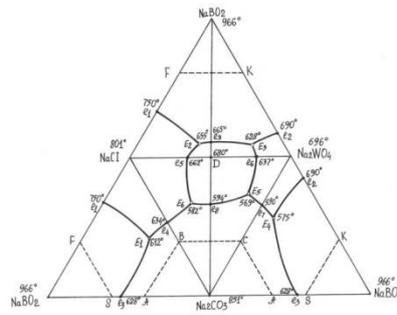


Рис. 21

В третьей главе описаны экспериментальные исследования фазовых диаграмм трехкомпонентных $NaCl - NaBO_2 - Na_2CO_3$, $NaBO_2 - Na_2CO_3 - Na_2MoO_4$, $NaBO_2 - Na_2CO_3 - Na_2WO_4$, $NaCl - NaBO_2 - Na_2WO_4$, $KCl - KBO_2 - K_2CO_3$, $KBO_2 - K_2CO_3 - K_2MoO_4$, $KBO_2 - K_2CO_3 - K_2WO_4$, $KBO_2 - K_2MoO_4 - K_2WO_4$, $KCl - KBO_2 - K_2WO_4$, $NaCl - NaBO_2 - KCl$, $NaBO_2 - Na_2CO_3 - KCl$, $NaCl - Na_2CO_3 - KCl$, Na , $K // BO_2, WO_4, Na$, $K // BO_2, MoO_4, Na$, $K // BO_2, CO_3, Na$, $K // BO_2, Cl$ и четырехкомпонентных $KCl - KBO_2 - K_2MoO_4 - K_2WO_4$, $KCl - KBO_2 - K_2CO_3 - K_2MoO_4$, $KCl - KBO_2 - K_2CO_3 - K_2WO_4$, $NaCl - NaBO_2 - Na_2CO_3 - Na_2MoO_4$, $NaCl - NaBO_2 - Na_2CO_3 - Na_2WO_4$, $NaBO_2 - Na_2CO_3 - Na_2MoO_4 - Na_2WO_4$, $NaCl - NaBO_2 - Na_2CO_3 - KCl$ систем дифференциальным термическим анализом (ДТА) и РФА.

Температуру кристаллизации (плавления) каждого образца измеряли по два раза, разница между температурами кристаллизации и плавления была не более 3-4 °С, погрешность измерения температуры кристаллизации (плавления) составляла ± 2 °С, составы эвтектик определяли с абсолютной точностью $\pm 0,5\%$ для каждого компонента.

Удельную энтальпию плавления образца эвтектического состава определяли методом количественного ДТА.

В таблице 1 представлены как расчетные, так и экспериментальные данные по координатам тройных эвтектик.

Как видно (табл.1), экспериментальные данные по координатам тройных эвтектик удовлетворительно согласуются с расчетными.

В таблице 2 представлены энтальпии плавления образцов эвтектических составов.

Как видно, эвтектические составы имеют высокие значения теплот плавления и могут быть использованы при разработке низкотемпературных фазопереходных теплоаккумулирующих материалов, используемых в нетрадиционных источниках энергии.

Таблица 1. Координаты тройных эвтектик трехкомпонентных систем

Компоненты системы	Температура, °С, состав, мол. доли.		
	расчеты по уравнениям второго порядка		эксперимент, ДТА
	$\Delta^* = 0$	$\Delta^* \neq 0$	
t(E ₁): NaBO ₂ NaCl Na ₂ CO ₃	575 0,29 0,36 0,35	609 0,175 0,425 0,40	612 0,16 0,42 0,42
t(E ₂): NaBO ₂ Na ₂ CO ₃ Na ₂ MoO ₄	538 0,14 0,25 0,61	565 0,13 0,28 0,59	568 0,12 0,28 0,60
t(E ₃): NaBO ₂ Na ₂ CO ₃ Na ₂ WO ₄	530 0,16 0,245 0,595	560 0,12 0,30 0,58	575 0,12 0,32 0,56
t(E ₄): NaCl NaBO ₂ Na ₂ WO ₄	630 0,215 0,075 0,71	-	628 0,20 0,08 0,72
t(E ₅): NaCl NaBO ₂ Na ₂ WO ₄	637 0,56 0,11 0,33	-	655 0,53 0,09 0,38
t(E ₁): KBO ₂ KCl K ₂ CO ₃	-	626 8,0 58,0 34,0	622 8,5 56,5 35,0
t(E ₂): KBO ₂ K ₂ CO ₃ K ₂ MoO ₄	710 22,0 45,0 33,0	713 23,0 43,5 33,5	710 23,0 43,0 34,0
t(E ₃): KBO ₂ K ₂ CO ₃ K ₂ WO ₄	706 18,0 46,0 36,0	715 23,0 43,0 34,0	710 23,0 43,0 34,0
t(E ₄): KBO ₂ KCl K ₂ WO ₄	605 9,0 59,0 32,0	615 8,0 60,0 32,0	610 8,0 59,0 33,0

Продолжение таблицы 1

t (E):	660	650	652
NaBO ₂	5,0	4,5	4,5
Na ₂ WO ₄	77,0	77,5	78,0
K ₂ WO ₄	17,0	17,5	17,5
t (P ₂):	675	675	673
NaBO ₂	5,0	5,0	5,0
Na ₂ WO ₄	58,0	56,5	56,0
K ₂ WO ₄	37,0	38,5	39,0
t (E):	660	650	652
NaBO ₂	5,0	4,5	4,5
Na ₂ MoO ₄	77,0	77,5	78,0
K ₂ MoO ₄	17,0	17,5	17,5
t (P ₂):	675	675	673
NaBO ₂	5,0	5,0	5,0
Na ₂ MoO ₄	58,0	56,5	56,0
K ₂ MoO ₄	37,0	38,5	39,0
t (E ₁):	660	650	648
NaBO ₂	8,0	8,0	9,0
NaCl	45	45	45,5
KCl	46	46	45,5

Δ_{ij}^* - отклонение поверхности ликвидуса от плоскости по линии, соединяющей двойные эвтектики.

Таблица 2. Удельные энтальпии и температуры плавления эвтектических составов трехкомпонентных систем

Эвтектика	Состав, мол. %					$\Delta H_{пл}$, Дж/г	$t_{пл}$, °C
	NaCl	NaBO ₂	Na ₂ CO ₃	Na ₂ MoO ₄	Na ₂ WO ₄		
E_1	42	16	42	-	-	250	612
E_2	-	12	28	60	-	290	568
E_3	-	12	32	-	56	280	575
E_4	20	8	-	-	72	310	628
E_5	53	9	-	-	38	375	655

В таблице 3 представлены как расчетные, так и экспериментальные данные по координатам четверных эвтектик.

Как видно, данные расчета и эксперимента по координатам четверных эвтектик удовлетворительно согласуются.

В таблице 4 представлены теплоты плавления образцов четверных эвтектических составов и внутреннего сечения.

Таблица 3. Координаты четверных эвтектик систем

Компоненты системы (характер НВТ)	Состав, мол. доли, температура °С		
	Линейная модель	Модели второго порядка	Эксперимент, ДТА
t(ε_1): KCl KBO ₂ K ₂ CO ₃ K ₂ MoO ₄	540 0,49 0,09 0,21 0,21	550 0,495 0,075 0,23 0,20	550 0,50 0,08 0,23 0,19
t(ε_1): KCl KBO ₂ K ₂ CO ₃ K ₂ WO ₄	540 0,49 0,09 0,21 0,21	550 0,495 0,075 0,23 0,20	545 0,50 0,08 0,225 0,195
t(ε_1): NaCl NaBO ₂ Na ₂ CO ₃ Na ₂ MoO ₄	552 0,37 0,09 0,30 0,24	555 0,35 0,10 0,33 0,22	562 0,36 0,10 0,305 0,235
t(ε_2): NaCl NaBO ₂ Na ₂ CO ₃ Na ₂ MoO ₄	534 0,15 0,10 0,28 0,47	536 0,16 0,10 0,29 0,45	536 0,17 0,10 0,27 0,46
t(ε_1): NaCl NaBO ₂ Na ₂ CO ₃ Na ₂ WO ₄	565 0,16 0,10 0,21 0,53	570 0,15 0,09 0,24 0,52	575 0,14 0,09 0,23 0,54
t(ε_2): NaCl NaBO ₂ Na ₂ CO ₃ Na ₂ WO ₄	540 0,44 0,10 0,32 0,14	545 0,42 0,10 0,34 0,14	550 0,42 0,08 0,35 0,15
t(ε): NaCl NaBO ₂ Na ₂ CO ₃ KCl	550 0,20 0,14 0,31 0,35	560 0,21 0,13 0,30 0,36	555 0,20 0,14 0,30 0,36

Таблица 4. Удельные энтальпии и температуры плавления четверных эвтектик

Эвтектика	Состав, мол. %				$\Delta H_{пл}$, Дж/г	$t_{пл}$, °C
	KCl	KBO ₂	K ₂ CO ₃	K ₂ MoO ₄		
ε	50	8	22,5	19,5	440	550
	Состав, мол. %				$\Delta H_{пл}$, Дж/г	$t_{пл}$, °C
	NaCl	NaBO ₂	Na ₂ CO ₃	Na ₂ MoO ₄		
E_7	29	10	32	29	420	572
ε_1	36	10	30,5	23,5	405	562
ε_2	17	10	27	46	380	536
Эвтектика	Состав, мол. %				$\Delta H_{пл}$, Дж/г	$t_{пл}$, °C
	NaCl	NaBO ₂	Na ₂ CO ₃	Na ₂ WO ₄		
E_7	29	10	32	29	408	583
ε_1	42	8	35	15	390	575
ε_2	14	9	23	54	380	550
Эвтектика	Состав, мол. %				$\Delta H_{пл}$, Дж/г	$t_{пл}$, °C
	NaCl	NaBO ₂	Na ₂ CO ₃	KCl		
ε	20	14	30	36	405	555

Как видно, эвтектические составы имеют высокие значения теплот плавления и могут быть использованы при разработке низкотемпературных фазопереходных теплоаккумулирующих материалов, используемых в нетрадиционных источниках энергии.

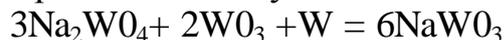
В четвертой главе представлены результаты исследований по синтезу оксидных вольфрамовых бронз в ионных расплавах изученных систем.

Показана методика проведения химического синтеза оксидных вольфрамовых бронз:

В исходный образец эвтектического состава вводили порошки металлического вольфрама и оксида вольфрама (VI) в расчете на процентное содержание вольфрамата натрия в соответствии с уравнением реакции:



При $x = 1$ уравнение реакции принимает следующий вид:



После этого полученную смесь тщательно перемешивали в ступке, а затем переносили в чашку и высушивали в сушильном шкафу при температуре 150-200 °C. Далее шихту переносили в тигель, опускали в шахтную печь и медленно нагревали до температуры плавления образца. При этой температуре выдерживали шихту в течение одного часа. Периодически наблюдали за образованием на дне тигля оксидных вольфрамовых бронз.

После этого расплав выливали в кювету из нержавеющей стали, а после охлаждения полученный сплав тщательно перетирали в ступке и переносили в кипящую дистиллированную воду для отмывания бронз от солей. Затем отмывали бронзы от раствора солей путем декантации. Полученный на фильтре

осадок высушивали при 100 °С в сушильном шкафу, взвешивали и определяли выход продукта.

Химический состав полученных оксидных вольфрамовых бронз определяли рентгенофазовым анализом (РФА) в лаборатории коллективного пользования при кафедре неорганической и физической химии Кабардино-Балкарского государственного университета.

Результаты РФА порошков оксидных вольфрамовых:

1. Оксидно-вольфрамовые бронзы, синтезированные в расплавах эвтектического состава ε_2 системы $\text{NaCl-NaBO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{WO}_4$:

1) При температуре 560⁰ получены золотисто-желтые бронзы (рис.23) с выходом 96%: $\text{Na}_{0,74}\text{WO}_3, \text{Na}_{0,69}\text{WO}_3, \text{Na}_{0,72}\text{WO}_3, \text{Na}_{0,78}\text{WO}_3, \text{Na}_{0,76}\text{WO}_3, \text{Na}_{0,80}\text{WO}_3, \text{Na}_{0,83}\text{WO}_3, \text{Na}_{0,73}\text{WO}_3, \text{Na}_{0,77}\text{WO}_3, \text{Na}_{0,79}\text{WO}_3, \text{Na}_{0,82}\text{WO}_3$.

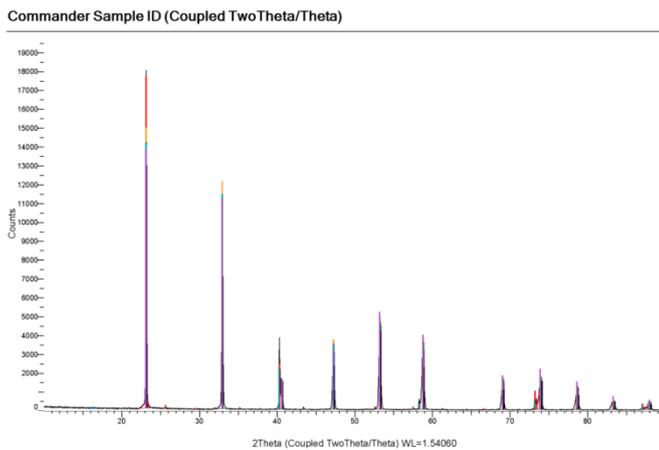


Рис.23. Рентгенограмма образца эвтектического состава ε_2 системы $\text{NaCl-NaBO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{WO}_4$.

2) при температуре 580⁰ получены бронзы золотистого цвета (рис.24) с выходом 93%: $\text{NaWO}_3, \text{Na}_{0,85}\text{WO}_3, \text{Na}_{0,88}\text{WO}_3, \text{Na}_{0,86}\text{WO}_3, \text{NaWO}_3, \text{Na}_{0,83}\text{WO}_3, \text{Na}_{0,75}\text{WO}_3, \text{Na}_{0,73}\text{WO}_3, \text{Na}_{0,9}\text{WO}_3, \text{Na}_{0,92}\text{WO}_3, \text{Na}_{0,82}\text{WO}_3$.

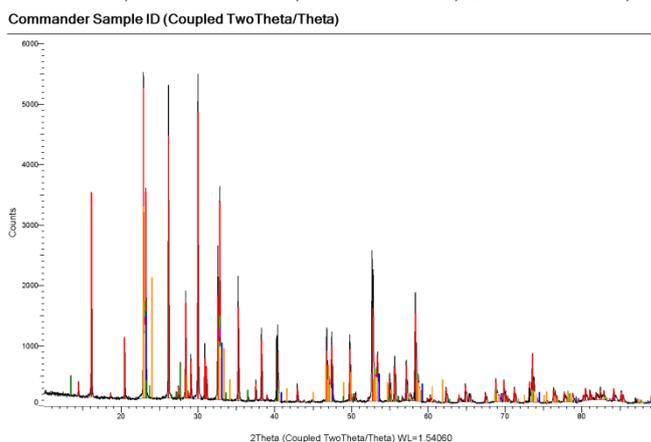


Рис.24. Рентгенограмма образца эвтектического состава ε_2 системы $\text{NaCl-NaBO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{WO}_4$.

2. Оксидно-вольфрамовые бронзы, синтезированные в расплавах образцов эвтектического состава ε_1 системы $\text{NaCl-NaBO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{WO}_4$:

1) при температуре 580° получены фиолетовые бронзы (рис.25) с выходом 95%: $\text{Na}_{0,3}\text{WO}_3, \text{Na}_{0,49}\text{WO}_3, \text{Na}_{0,44}\text{WO}_3, \text{Na}_{0,54}\text{WO}_3, \text{NaWO}_3, \text{Na}_{0,39}\text{WO}_3, \text{NaWO}_3, \text{Na}_{0,54}\text{WO}_3, \text{Na}_{0,55}\text{WO}_3, \text{Na}_{0,60}\text{WO}_3, \text{Na}_{0,35}\text{WO}_3$.

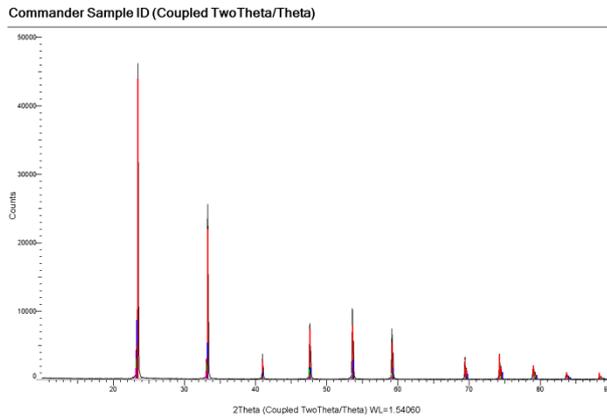


Рис.25. Рентгенограмма образца системы $\text{NaCl-NaBO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{WO}_4$.

2) при температуре 600° получены бронзы золотисто-оранжевого цвета (рис. 26) с выходом 97%: $\text{Na}_{0,11}\text{WO}_3, \text{Na}_{0,72}\text{WO}_3, \text{Na}_{0,69}\text{WO}_3, \text{Na}_{0,78}\text{WO}_3, \text{Na}_{0,76}\text{WO}_3, \text{Na}_{0,83}\text{WO}_3, \text{Na}_{0,74}\text{WO}_3, \text{Na}_{0,75}\text{WO}_3, \text{Na}_{0,73}\text{WO}_3, \text{Na}_{0,60}\text{WO}_3, \text{Na}_{0,55}\text{WO}_3$.

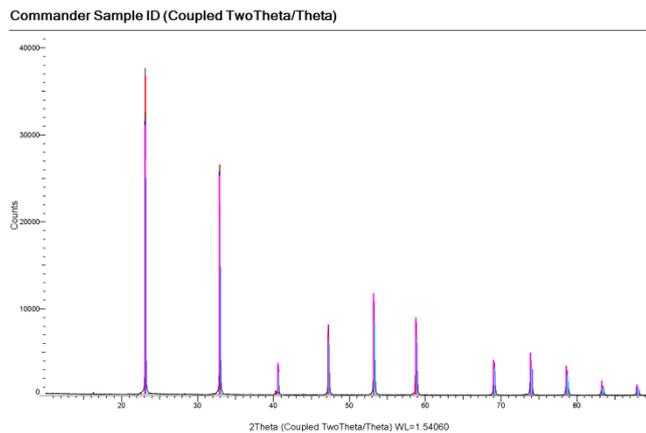


Рис.26. Рентгенограмма образца системы $\text{NaCl-NaBO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{WO}_4$.

3. Оксидно-вольфрамовые бронзы, синтезированные в расплавах эвтектического состава ε системы $\text{KCl - KBO}_2\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{WO}_4$:

1) при температуре 560° получены бронзы пурпурно-красного цвета (рис. 27) с выходом 93%: $\text{K}_{0,45}\text{WO}_3, \text{K}_{0,55}\text{WO}_3, \text{K}_{0,69}\text{WO}_3, \text{K}_{0,62}\text{WO}_3, \text{K}_{0,6}\text{WO}_3, \text{K}_{0,53}\text{WO}_3, \text{K}_{0,63}\text{WO}_3, \text{K}_{0,65}\text{WO}_3, \text{K}_{0,67}\text{WO}_3, \text{K}_{0,57}\text{WO}_3, \text{K}_{0,70}\text{WO}_3$.

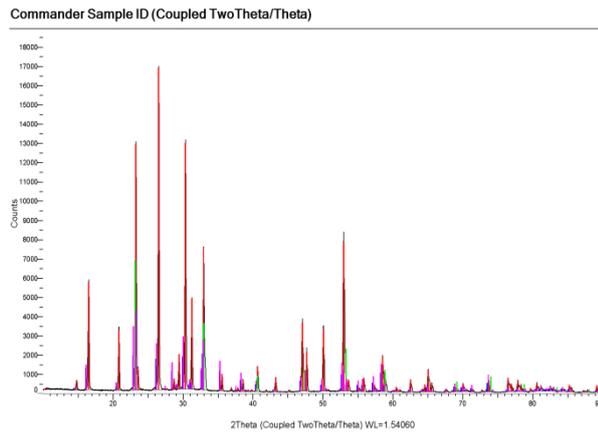


Рис.27. Рентгенограмма образца эвтектического состава системы $\text{KCl} - \text{KVO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{WO}_4$.

4. Оксидно-вольфрамовые бронзы, синтезированные в расплавах эвтектического состава E_1 системы $\text{Na}, \text{K} // \text{VO}_2, \text{WO}_4$:

1) при температуре 670° получены бронзы сине-фиолетового цвета (рис. 28) с выходом 91%: $\text{Na}_{0,11}\text{WO}_3, \text{Na}_{0,43}\text{WO}_3, \text{Na}_{0,5}\text{WO}_3, \text{Na}_{0,55}\text{WO}_3, \text{Na}_{0,4}\text{WO}_3, \text{Na}_{0,35}\text{WO}_3, \text{Na}_{0,39}\text{WO}_3, \text{Na}_{0,45}\text{WO}_3, \text{Na}_{0,44}\text{WO}_3, \text{Na}_{0,55}\text{WO}_3, \text{Na}_{0,57}\text{WO}_3$.

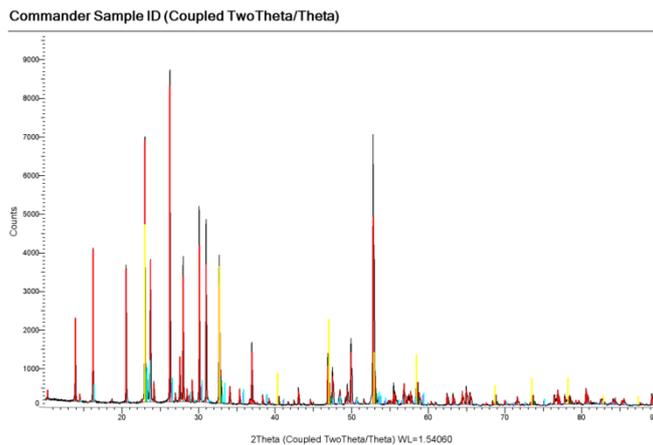


Рис.28. Рентгенограмма образца эвтектического состава системы $\text{Na}, \text{K} // \text{VO}_2, \text{WO}_4$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Расчетно-экспериментальным методом и методом ДТА изучены фазовые диаграммы трехкомпонентных систем $\text{NaVO}_2 - \text{NaCl} - \text{Na}_2\text{CO}_3$, $\text{NaVO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{WO}_4$, $\text{NaVO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{MoO}_4$ и $\text{NaVO}_2 - \text{NaCl} - \text{Na}_2\text{WO}_4$, $\text{KVO}_2 - \text{KCl} - \text{K}_2\text{CO}_3$ и $\text{K}_2\text{WO}_4 - \text{KVO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3$, $\text{K}_2\text{MoO}_4 - \text{KVO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3$, $\text{KCl} - \text{KVO}_2 - \text{K}_2\text{WO}_4$, $\text{NaVO}_2 - \text{NaCl} - \text{KCl}$, $\text{NaVO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{KCl}$.

Определены составы, температуры и энтальпии плавления сплавов, отвечающих эвтектикам. Кроме $\text{NaVO}_2 - \text{NaCl} - \text{Na}_2\text{WO}_4$, все изученные системы относятся к эвтектическим, в которых отсутствует химическое взаимодействие компонентов. В системе $\text{NaVO}_2 - \text{NaCl} - \text{Na}_2\text{WO}_4$ определено поле кристаллизации соединения $\text{NaClNa}_2\text{WO}_4$.

Полученные аналитические модели поверхностей кристаллизации компонентов и соединения $\text{NaClNa}_2\text{WO}_4$ позволяют для любого заданного состава системы определить температуру плавления, как на кривых ликвидуса двухкомпонентных систем, так и на поверхностях ликвидуса и моновариантных линиях трехкомпонентных систем, а также построить изотермы.

Расчетные данные по координатам тройных эвтектик, полученные по аналитическим уравнениям поверхностей ликвидуса компонентов и соединений, удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными, полученными ДТА.

Расплавы эвтектических составов обладают значительными теплотами плавления (кристаллизации) и могут быть использованы в качестве рабочих тел тепловых аккумуляторов и расплавленных электролитов химических источников тока.

Изучение вертикальных политермических разрезов, проходящих через двойные эвтектические точки, позволили расширить возможности использования проекционно-термографического метода даже в случае образования ограниченных твердых растворов на основе компонентов, а также использовать экспериментальные данные для получения аналитических моделей фазовых равновесных состояний.

2. Расчетно-экспериментальным методом и методом ДТА изучены фазовые диаграммы трехкомпонентных взаимных систем: $\text{Na, K} // \text{VO}_2, \text{WO}_4$; $\text{Na, K} // \text{VO}_2, \text{MoO}_4$; $\text{Na, K} // \text{VO}_2, \text{Cl}$ и $\text{K} // \text{VO}_2, \text{CO}_3$. Первые три системы являются необратимо-взаимными, а последняя – обратимо-взаимной.

Показано, что двойные поясные твердые растворы на основе метаборатов и карбонатов натрия и калия в подсистемах $\text{NaVO}_2 - \text{KVO}_2 - \text{K}_2\text{MoO}_4$, $\text{NaVO}_2 - \text{KVO}_2 - \text{KCl}$ и $\text{Na, K} // \text{VO}_2, \text{CO}_3$ весьма устойчивы и не распадаются с образованием тройной эвтектики, а в системе $\text{NaVO}_2 - \text{NaCl} - \text{KCl}$ происходит распад твердых растворов на основе хлоридов натрия и калия с образованием тройной эвтектики.

Получены аналитические модели поверхностей кристаллизации компонентов и поясных твердых растворов, позволяющие с высокой точностью аппроксимировать все фазовые равновесные состояния.

Расчетные данные по координатам тройных эвтектик, полученные по аналитическим уравнениям поверхностей ликвидуса компонентов, удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными, полученными ДТА.

Методом количественного ДТА определены удельные теплоты плавления эвтектических и монотектических составов. Расплавы эвтектических составов обладают значительными теплотами плавления (кристаллизации) и могут быть использованы в качестве рабочих тел тепловых аккумуляторов и расплавленных электролитов химических источников тока.

3. Расчетно-экспериментальным методом и методом ДТА изучены фазовые диаграммы четырехкомпонентных систем:

$\text{KCl} - \text{KVO}_2 - \text{K}_2\text{MoO}_4 - \text{K}_2\text{WO}_4$, $\text{KCl} - \text{KVO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{MoO}_4$, $\text{KCl} - \text{KVO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{WO}_4$, $\text{NaCl} - \text{NaVO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{MoO}_4$, $\text{NaCl} - \text{NaVO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{WO}_4$, $\text{NaVO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{Na}_2\text{WO}_4$, $\text{NaCl} - \text{NaVO}_2 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{KCl}$.

Показано, что в системах $KCl - KVO_2 - K_2MoO_4 - K_2WO_4$, $NaVO_2-Na_2CO_3-Na_2MoO_4-Na_2WO_4$ поясные твердые растворы на основе молибдатов и волфраматов устойчивы и не распадаются с образованием четверной эвтектики. В системах $NaCl - NaVO_2 - Na_2CO_3 - Na_2MoO_4$, $NaCl - NaVO_2 - Na_2CO_3 - Na_2WO_4$ выявлены поверхности кристаллизаций двойных соединений $NaClNa_2WO_4$ $NaClNa_2MoO_4$. Остальные системы простого эвтектического типа.

Показано, что расчетные и экспериментальные данные по координатам четверной эвтектики удовлетворительно согласуются.

Получены аналитические модели поверхностей совместной кристаллизации двух фаз, которые позволяют с высокой точностью аппроксимировать фазовые равновесные состояния и рассчитать координаты четверных эвтектик. Расчетные данные по координатам четверных эвтектик, полученные по аналитическим уравнениям поверхностей, удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными, полученными ДТА.

Методами количественного ДТА определены энтальпии плавления четверных эвтектических составов. Показано, что удельные теплоты плавления достаточно высоки, поэтому могут быть использованы при разработке низкотемпературных фазопереходных теплоаккумулирующих материалов, используемых в нетрадиционных источниках энергии.

4. Показана возможность химического синтеза оксидных вольфрамовых бронз из расплавленных сред изученных систем. Из полученных данных следует, что в расплавах трех- и четырехкомпонентных систем на основе вольфраматов, метаборатов, хлоридов, карбонатов щелочных металлов можно химическим способом синтезировать высокодисперсные порошки оксидных вольфрамовых бронз.

5. Полученные данные по фазовым диаграммам трех- и четырехкомпонентных систем могут быть использованы при разработке оптимальной технологии синтеза металлического молибдена и вольфрама, их карбидов и боридов из расплавленных сред.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Кочкаров Ж.А, Хубаева М.В., Шогенов И.А. Четырехкомпонентная система $Na // Cl, VO_2, CO_3, MoO_4$ // Материалы IV Международ. науч.-практ. конф. «Новые полимерные композиционные материалы. Нальчик. 2008. -С.164-168.
2. Кочкаров Ж.А, Хубаева М.В., Шогенов И.А. Топология четырехкомпонентной взаимной системы $Na, K // Cl, VO_2, WO_4$ // Всеросс.научно-практ.конф. «Наука, образование и производство. Грозный. 2008.- С.90.
3. Кочкаров Ж.А, Хубаева М.В., Шогенов И.А. Четырехкомпонентная система $Na // Cl, VO_2, CO_3, MoO_4$ // Всеросс.научно-практ.конф. «Наука, образование и производство. Грозный. 2008.-С.93-94.
4. Кочкаров Ж.А, Хубаева М.В., Шогенов И.А. Трехкомпонентные системы $Na // Cl, VO_2, CO_3$; $Na // VO_2, CO_3, MoO_4$; $Na // VO_2, CO_3, WO_4$ и $Na // Cl, VO_2, WO_4$ // VI Межд. науч. конф. «Новые композиционные материалы» Нальчик.2010. -С.437.
5. Кочкаров Ж.А, Шогенов И.А.,Хубаева М.В. Четырехкомпонентная система $NaCl-NaVO_2 -Na_2CO_3 -Na_2WO_4$ //IV Веросс. науч.конф. Нальчик. 2010. -С.234-236.

6. Кочкаров Ж.А, Хубаева М.В. Взаимодействие хлоридов, метаборатов, карбонатов и вольфраматов натрия и калия в трех- и четырехкомпонентной системах //Материалы межд. науч-практ. конф. «Иновационные технологии в производстве, науке и образовании». Грозный. 2010. -С. 110-113.
7. Кочкаров Ж.А, Хубаева М.В., Хакулов З.Л., Четырехкомпонентная система $\text{NaCl-NaVO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{MoO}_4$ //Журн.неорган.химии.2011. Т. 56. №2 .С.321-328.
8. Кочкаров Ж.А, Хубаева М.В., Хакулов З.Л. Четырехкомпонентная система $\text{NaVO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{MoO}_4\text{-Na}_2\text{WO}_4$ //Журн.неорган.химии.-2011. -Т. 56. №5. -С.783-786.
9. Кочкаров Ж.А, Хубаева М.В., Шогенов И.А., Хакулов З.Л. Трехкомпонентные системы $\text{NaCl-NaVO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$, $\text{NaVO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{MoO}_4$, $\text{NaVO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{WO}_4$, $\text{NaCl-NaVO}_2\text{-Na}_2\text{WO}_4$ //Журн.неорган.химии. -2011. -Т. 56. №6 .-С.1002-1009.
10. Кочкаров Ж.А, Хубаева М.В. Четырехкомпонентная система $\text{NaCl-NaVO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{WO}_4$ //Журн.неорган.химии. -2011. -Т. 56. №10 .-С.1652-1658
11. Кочкаров Ж.А, Шогенов И.А., Хубаева М.В. Четырехкомпонентные взаимные системы $\text{Na,K // Cl, CO}_3, \text{VO}_2$; $\text{Na,K // Cl, VO}_2, \text{WO}_4$; $\text{Na,K // Cl, VO}_2, \text{MoO}_4$ //Материалы IV Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Нальчик. 2008. -С.161-164.
12. Кочкаров Ж.А, Шогенов И.А., Хубаева М.В. Топология четырехкомпонентной взаимной системы $\text{Na,K // Cl, VO}_2, \text{CO}_3$ //Всеросс.научно-практ.конф. «Наука, образование и производство. Грозный. 2008. -С.95.
13. Кочкаров Ж.А, Шогенов И.А., Хубаева М.В. Трехкомпонентные системы $\text{K // Cl, VO}_2, \text{CO}_3$, $\text{K // VO}_2, \text{CO}_3, \text{MoO}_4$, $\text{K // VO}_2, \text{CO}_3, \text{WO}_4$ // VI Международ. научно-практ. конф. «Новые композиционные материалы». Нальчик. 2010. -С.459-465.
14. Кочкаров Ж.А, Хубаева М.В. Характер взаимодействия хлоридов, метаборатов, карбонатов и вольфраматов натрия и калия в системе $\text{Na,K // Cl, VO}_2, \text{CO}_3, \text{WO}_4$ // XV Российская конф. по физхимии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов. Нальчик. 2010. –С.23-25.
15. Кочкаров Ж.А, Шогенов И.А., Хубаева М.В. Четырехкомпонентная система $\text{NaCl-NaVO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{MoO}_4$ // IV Всероссийская науч.конф. молодых ученых. Сборник материалов. Нальчик. 2010. -С.240-243.
16. Кочкаров Ж.А, Хубаева М.В. Взаимодействие хлоридов, метаборатов, карбонатов и вольфраматов натрия и калия в трех- и четырехкомпонентной системах// Материалы международной нач-практ. конф. «Иновационные технологии в производстве, науке и образовании». Грозный. 2010. -С.110-113.
17. Кочкаров Ж.А, Хубаева М.В. Взаимодействия хлоридов, метаборатов, карбонатов и молибдатов натрия и калия в трех- и четырехкомпонентной системах// Материалы Всероссийской научно-практ. конф."Наука и образование в Чеченской Республике. Состояние и перспективы развития". Грозный. 2011. -С.230-232.
18. Кочкаров Ж.А, Хубаева М.В. Трехкомпонентные системы $\text{KCl - KVO}_2\text{-K}_2\text{CO}_3$, $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{-KVO}_2\text{-K}_2\text{CO}_3$ и $\text{K}_2\text{WO}_4\text{-KVO}_2\text{-K}_2\text{CO}_3$ // Материалы Всеросс. науч.-практ. конф. "Наука и образование в Чеченской Республике. Состояние и перспективы развития". Грозный. 2011. -С.227-232.
19. Кочкаров Ж.А, Хубаева М.В. Трехкомпонентные системы $\text{NaVO}_2\text{-NaCl}$

Na_2CO_3 , NaBO_2 - Na_2CO_3 - Na_2MoO_4 , NaBO_2 - Na_2CO_3 - Na_2WO_4 и NaBO_2 - NaCl - Na_2WO_4 // Всеросс. науч.-практ. конф." Наука, образование, инновации". Грозный. 2011.-С.232-234.

20. Кочкаров Ж.А, Хубаева М.В. Трехкомпонентные системы KCl - KVO_2 - K_2CO_3 , K_2MoO_4 - KVO_2 - K_2CO_3 и K_2WO_4 - KVO_2 - K_2CO_3 // Журн.неорган. химии.-2011.- Т. 56. №11 .-С.1814-1821.

21. Кочкаров Ж.А, Хубаева М.В. Трехкомпонентные взаимные системы Na,K//VO_2 , MoO_4 и Na,K//VO_2 , WO_4 // IV Всеросс. Бергманская науч. конф. «Физико-химический анализ». ДГПУ. Махачкала. 2012. -С.147-150.

22. Кочкаров Ж.А, Хубаева М.В., Шхагумова М.Х. Четырехкомпонентная система KCl - KVO_2 - K_2CO_3 - K_2WO_4 //IV Всеросс. Бергманская науч. конф. «Физико-химический анализ». ДГПУ. Махачкала. 2012. -С.150-152.

23. Кочкаров Ж.А, Хубаева М.В., Молова З.Х. Трехкомпонентные взаимные системы Na,K//VO_2 , Cl и Na,K//VO_2 , CO_3 // IV Всеросс.Бергманская науч. конф. «Физико-химический анализ» ДГПУ. Махачкала. 2012. -С.151-153.

24. Кочкаров Ж.А, Хубаева М.В., Шибзухова С.А. Четырехкомпонентная система KCl - KVO_2 - K_2CO_3 - K_2MoO_4 // IV Всеросс.Бергманская науч. конф. «Физико-химический анализ». ДГПУ. Махачкала. 2012. -С.153-155.