УДК 544.016.2:544.344

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СТАБИЛЬНОМ ТЕТРАЭДРЕ CAMOO₄-LI,MOO₄-LI,SO₄-LICL

Дибиров Я.А.

Филиал ФГБУН «Объединенный институт высоких температур» РАН, Махачкала, e-mail: jakhya@yandex.ru

Дифференциально-термическим методом физико-химического анализа исследован стабильный тетраэдр CaMoO₄-Li,MoO₄-Li,SO₄-LiCl, являющийся стабильным элементом четырехкомпонентной взаимной системы Са, Li // MoO₄, SO₄, Cl. Основанием исследуемого тетраэдра является тройная система из литиевых солей – Li // MoO₄, SO₄, Cl, а вершиной – молибдат кальция. Боковые грани тетраэдра образованы следующими тройными системами: стабильным секущим треугольником CaMoO, Li, SO, LiCl призмы составов четырехкомпонентной взаимной системы Ca, Li // MoO $_4$, SO $_4$, Cl, стабильным треугольником CaMoO $_4$ -Li $_2$ MoO $_4$ -LiCl квадрата составов трехкомпонентной взаимной системы Ca, Li // MoO $_4$, Cl и стабильным треугольником CaMoO₄-Li,MoO₄-Li,SO₄ квадрата составов трехкомпонентной взаимной системы Ca, Li // MoO₄, SO₄. Все двойные и тройные системы огранения тетраэдра исследованы ранее и являются системами эвтектического типа. Планирование эксперимента для получения параметров четверной эвтектики проведено согласно общим правилам проекционно-термографического метода, для чего в объеме кристаллизации вершины тетраздра выбрано двухмерное сечение, параллельное основанию Li // MoO., SO., Cl. Экспериментальным изучением политермического разреза на этом сечении выявлены направления на проекцию четверной эвтектики с двух вершин и получен ее состав. Состав и температура плавления четверной эвтектики исследуемого тетраэдра получены экспериментальным исследованием лучевого разреза, исходящего из вершины молибдата кальция и проходящего через проекцию четверной эвтектики на двухмерном сечении. Проведенными калориметрическими исследованиями получены значения энтальпии и энтропии плавления четверного нонвариантного состава стабильного тетраэдра $CaMoO_4$ - Li_2MoO_4 - Li_2SO_4 -LiCl.

Ключевые слова: стабильный тетраэдр, эвтектика, диаграмма состояния, энтальпия плавления, энтропия плавления

PHASE BALANCES IN THE STABLE TETRAHEDRON CAMOO₄-LI₂MOO₄-LI₂SO₄-LICL Dibirov Ya.A.

Branch FGBUN Joint institute of high temperatures RAN, Makhachkala, e-mail: jakhya@yandex.ru

The differential and thermal method of the physical and chemical analysis investigated the stable tetrahedron of CaMoO₄-Li,MoO₄-Li,SO₄-LiCl which is a stable element of the four-component mutual system Ca, Li // MoO₄, SO, Cl. The basis of the studied tetrahedron is the threefold system from lithium salts – Li // MoO, SO, Cl, and top - calcium molybdate. Side sides of a tetrahedron are formed by the following threefold systems: to stable secants triangle of CaMoO₄-Li₂SO₄-LiCl of a prism of structures of the four-component mutual system Ca, Li // MoO₄, SO₄, Cl, stable triangle of $CaMoO_4$ -Li₂ MoO_4 -Li₂ $MoO_$ mutual system Ca, Li // MoO₄, SO₄. All double and threefold systems of an sides of a tetrahedron are investigated earlier and are the systems of the eutectic type. Planning of an experiment for obtaining parameters of a fourfold eutectic is carried out according to the general rules of a projective thermographic method for what in volume of crystallization of top of a tetrahedron the two-dimensional section parallel the basis of Li // MoO₄, SO₄, Cl is chosen. Experimental studying of a polythermal section on this section revealed the directions on a projection of a fourfold eutectic from two tops and its structure is received. Structure and temperature of melting of a fourfold eutectic of the studied tetrahedron are received by a pilot study of the beam section which is proceeding from top of molybdate of calcium and passing through a projection of a fourfold eutectic on two-dimensional section. Values of an enthalpy and entropy of melting of fourfold invariant structure of a stable tetrahedron of CaMoO₄-Li,MoO₄-Li,SO₄-LiCl are received by the conducted calorimetric researches.

Keywords: stable tetrahedron, eutectic, chart of a state, melting enthalpy, entropy of melting

С каждым годом в науке, технике и различных отраслях промышленности все большее распространение получают ионные расплавы солей и их эвтектические составы. Перспективным и востребованным направлением применения низкоплавких солевых композитов в настоящее время является их использование в качестве рабочих тел и теплоносителей в тепловых аккумуляторах, проводников второго рода в источниках постоянного тока, при синтезе различных химических соединений и др. [1]. Объектом исследования является

стабильный тетраэдр $CaMoO_4$ - Li_2MoO_4 - Li_2SO_4 -LiCl, основанием которого является тройная система из литиевых солей, а вершиной — молибдат кальция. Исходные соли — компоненты тетраэдра плавятся в широком температурном диапазоне и характеризуются высокими значениями энтальпий плавления.

Цель исследования: выявление фазовых равновесий в стабильном тетраэдре $CaMoO_4$ - Li_2MoO_4 - Li_2SO_4 -LiCl и поиск низкоплавкого четверного нонвариантного состава.

Формирование базы данных

В элементы огранения стабильного тетраэдра $CaMoO_4$ - Li_2MoO_4 - Li_2SO_4 -LiCl (рис. 1, 2) входят шесть двухкомпонентных:

1. $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-LiCl}$ [2]. Эвтектика (e_1) при 478 °C и содержит 36,5 мол. % Li_2SO_4 .

2. Li₂MoO₄-LiCl [2]. Эвтектика при (e_2) 495 °С и содержит 26,6 мол. % Li₂MoO₄.

3. Li₂MoO₄-Li₂SO₄ [2]. Эвтектика (e_3) при 564 °C и содержит 62,5 мол. % Li₂SO₄.

4. CaMoO₄-Li₂MoO₄ [2]. Эвтектика (e_4) при 688°С и содержит 97 мол. % Li₂MoO₄.

- 5. Са MoO_4 -Li₂SO₄ (стабильная диагональ квадрата составов трехкомпонентной взаимной системы Ca,Li//MoO₄,SO₄) [3, 4]. Эвтектика (e_5) при 708°C и содержит 11,0 мол. % Ca MoO_4 .
- 6. $CaMoO_4$ -LiCl (стабильная диагональ квадрата составов трехкомпонентной вза-имной системы $Ca,Li/MoO_4,Cl)$ [5]. Эвтектика (e_6) при 586 °C и содержит 4,7 мол. % $CaMoO_4$.

и четыре трехкомпонентные системы:

- 1. CaMoO₄-Li₂SO₄-LiCl (стабильный секущий треугольник призмы составов системы Ca,Li // MoO₄, SO₄,Cl) [6, 7]. Эвтектика ($\rm E_1^{\Delta}$) 468 °C и содержит 3,4 мол. % CaMoO₄, 34,8 мол. % Li₂SO₄, 61,8 мол. % LiCl.
- 2. $CaMoO_4$ - Li_2MoO_4 -LiCl (стабильный треугольник квадрата составов трехкомпонентной взаимной системы Ca,Li // MoO_4 , Cl) [5]. Эвтектика (E_2^{Δ}) при $487\,^{\circ}C$ и содержит 1,0 мол. % $CaMoO_4$, 26,8 мол. % Li_2MoO_4 , 72,2 мол. % LiCl.
- 3. CaMoO₄-Li₂MoO₄-Li₂SO₄ (стабильный треугольник квадрата составов трехкомпонентной взаимной системы Ca,Li // MoO₄, SO₄) [3, 4]. Эвтектика ($\rm E_3^{\Delta}$) 538 °C и содержит 3,5 мол. % CaMoO₄, 36,7 мол. % Li₂MoO₄, 59,8 мол. % Li₂SO₄.

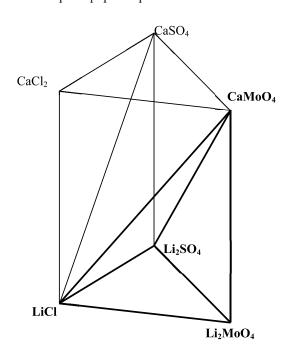
 4 . Li // MoO₄, SO₄, Cl [8]. Эвтектика (E₄) при 445 °C и содержит 17,9 мол. % Li₂MoO₄, 23,6 мол. % Li₂SO₄, 58,5 мол. % LiCl.

Развертка стабильного тетраэдра $CaMoO_4$ - Li_2MoO_4 - Li_2SO_4 -LiCl с нанесением всей информации о граневых элементах приведена на рис. 2.

Материалы и методы исследования

Экспериментальное исследование разрезов системы $CaMoO_4$ - Li_2MoO_4 - Li_2SO_4 -LiCl проведено с применением дифференциально-термического метода анализа (ДТА) [9–11] со следующим приборным исполнением. Записи термограмм осуществлялись на самописце следящего уравновешивания КСП-4 с применением платинородий-платиновых термопар. Для

усиления сигнала с дифференциальной термопары использовали фотоусилитель Ф-116/1. Для регулирования чувствительности сигнала на дифференциальной термопаре использовали магазин сопротивлений МСР-63, а при необходимости смещение положения записи дифференциальной термограммы производилось использованием источника регулируемого напряжения ИРН 64. Скорость нагрева (охлаждения) регулировали автотрансформатором ЛАТР-2М.



Puc. 1. Призма составов системы Ca,Li //MoO₂, SO₂, Cl с указанием расположения стабильного тетраэдра CaMoO₂-Li,MoO₂-Li,SO₂-LiCl

Предварительно обезвоженные исходные соли имели квалификации ${\rm Li_2MoO_4}$ и ${\rm Li_2SO_4}$ – «хч», а ${\rm CaMoO_4}$ и ${\rm LiCl}$ – «ч». Эталонным веществом служил свежепрокаленный оксид алюминия квалификации «чда». Все исследования проводили в инертной среде в стандартных платиновых микротиглях. Масса навесок 0,3 г. Точность измерения температур $\pm 2,5$ °C. Выбор политермических сечений для экспериментального изучения проводился согласно общим правилам проекционно-термографического метода [12].

Для калориметрических исследований образцов [13–15] использовали дифференциально-сканирующий калориметр NETZSCH DSC 204 F1 со скоростью сканирования в 0,5–20 К/мин. Точность измерения температуры при этом составляла $\pm 0,2$ °C, а теплоты – ± 2 %.

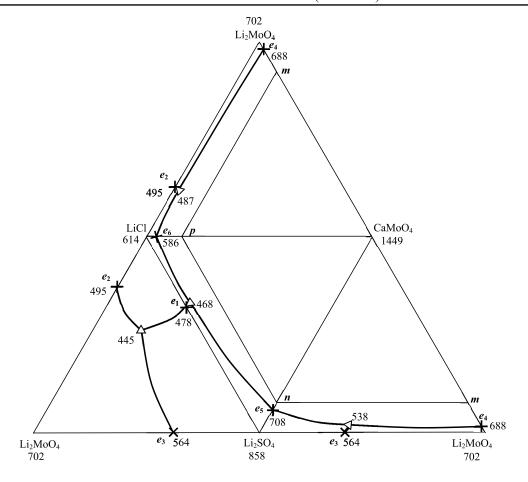


Рис. 2. Развертка граневых элементов тетраэдра $CaMoO_4$ - Li_2MoO_4 - Li_2SO_4 -LiCl и расположение двухмерного сечения m-n-p

Результаты исследования и их обсуждение

Исследуемый тетраэдр Са $\mathrm{MoO_4}$ - $\mathrm{Li_2MoO_4}$ - $\mathrm{Li_2SO_4}$ -LiCl является стабильным элементом огранения четверной взаимной системы Ca, Li // $\mathrm{MoO_4}$, SO₄, Cl. Из проведенного литературного обзора, в результате которого сформирована база данных, следует, что все элементы огранения исследуемого стабильного тетраэдра были исследованы ранее. Исследованиями, проведенными в данной работе, определены состав и температура плавления четверной эвтектики стабильного тетраэдра $\mathrm{CaMoO_4}$ - $\mathrm{Li_2MoO_4}$ -Li₂SO₄-LiCl.

² Согласно правилам проекционно-термографического метода, для определения параметров четверной эвтектики в объеме кристаллизации молибдата кальция выбрано двухмерное политермическое сечение *m-n-p*, параллельное тройной системе огранения Li₂MoO₄-Li₂SO₄-LiCl (рис. 2, 3),

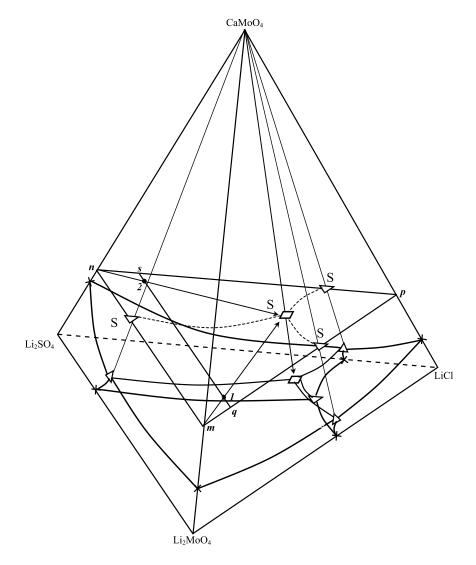
где $m-(15\% \text{ CaMoO}_4+85\% \text{ Li}_2\text{MoO}_4), n-(15\% \text{ CaMoO}_4+85\% \text{ Li}_2\text{SO}_4)$ и $p-(15\% \text{ CaMoO}_4+85\% \text{ LiCl}).$

Проецирование тройной эвтектической точки каждой из боковых граней тетраэдра составов (E_1^{Δ} , E_2^{Δ} и E_3^{Δ}) на соответствующую сторону двухмерного сечения m-n-p (соответственно $\bar{\mathbf{E}}_{1}^{\Delta}$, $\bar{\mathbf{E}}_{2}^{\Delta}$ и $\bar{\mathbf{E}}_{3}^{\Delta}$) произведено геометрически. Для этого из вершины тетраэдра составов проведен отрезок прямой, соединяющий полюс молибдата кальция с точкой состава тройной эвтектики на каждой боковой грани. Точка пересечения этой линии со стороной двухмерного сечения на этой грани и есть проекция тройной эвтектической точки на соответствующей стороне выбранного сечения с полюса молибдата кальция. После получения проекций каждой из тройных эвтектических точек на соответствующей стороне сечения m-n-p ($\bar{\mathbb{E}}_{1}^{\Delta}$, E_2^{Δ} и \bar{E}_3^{Δ}) для проведения экспериментальных исследований выбран одномерный политермический разрез q-s (q – (15% CaMoO₄ + 65% Li₂MoO₄ + 20% LiCl), s – (15% CaMoO₄ + 65% Li₂SO₄ + 20% LiCl)), параллельный стороне m-n двухмерного сечения m-n-p (рис. 3).

Диаграмма состояния, полученная экспериментальным изучением разреза q-s, приведена на рис. 4. По точкам I и 2, полученным как точки пересечения ветвей третичной и четвертичной кристаллизаций диаграммы состояния разреза q-s, выявлены направления на проекцию четверной эвтектической точки с вершин m и n. Состав проекции четверной эвтектики ($\bar{\mathbf{E}}$) на сечении m-n-p получен геометрическим построением, как точка пересечения лучевых разрезов $m \to I \to \bar{\mathbf{E}}$ и $n \to 2 \to \bar{\mathbf{E}}$ (рис. 3, 4). По полученному составу про-

екции четверной эвтектики ($\bar{\mathbf{E}}^{\bullet}$) определены соотношения компонентов молибдата, сульфата и хлорида лития в составе четверной эвтектики.

По диаграмме состояния (рис. 5), полученной экспериментальным изучением лучевого разреза $\operatorname{CaMoO_4} \to \bar{\operatorname{E}}^{\bullet} \to \bar{\operatorname{E}}^{\bullet}$, исходящего из вершины $\operatorname{CaMoO_4}$ и проходящего через точку проекции четверной эвтектики ($\bar{\operatorname{E}}^{\bullet}$) на сечении *m-n-p* (рис. 3), определены состав и температура плавления четверной эвтектики исследуемого тетраэдра ($\bar{\operatorname{E}}^{\bullet}$). Отличительным свойством этого разреза является постепенное уменьшение концентрации $\operatorname{CaMoO_4}$ без изменения полученных в составе проекции четверной эвтектики ($\bar{\operatorname{E}}^{\bullet}$) соотношений концентраций $\operatorname{Li_2MoO_4}$, $\operatorname{Li_2SO_4}$ и LiCl.



 $Puc.\ 3.\ Cxематическое расположение объемов кристаллизации в тетраэдре составов <math>CaMoO_4$ - Li_2MoO_4 - Li_2SO_4 - $LiCl\ c\ указанием геометрических построений оля определения состава четверной эвтектики$

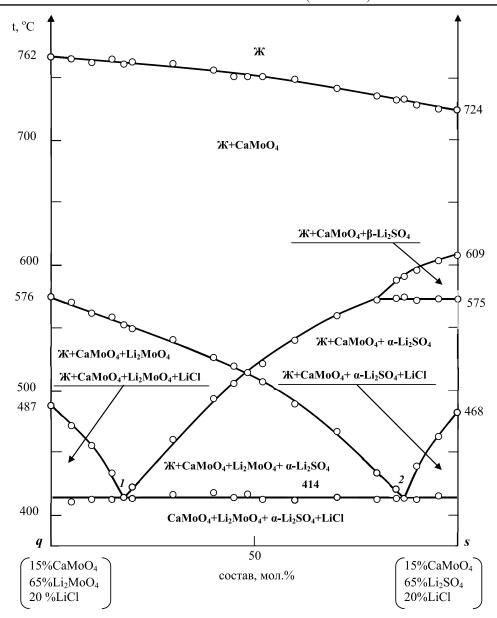


Рис. 4. Диаграмма состояния политермического разреза q-s

Энтальпия плавления образца эвтектического состава четверной эвтектики, содержащего (в мол. %) 2,0 % CaMoO₄, 20,7 % Li₂MoO₄, 25,0 % Li₂SO₄ и 52,3 % LiCl, определена на дифференциально-сканирующем калориметре NETZSCH DSC 204 F1 и составила $405 \pm 8,1$ кДж/кг. Энтропия плавления четверной эвтектики составляет $589 \pm 11,8$ Дж/(кг·К).

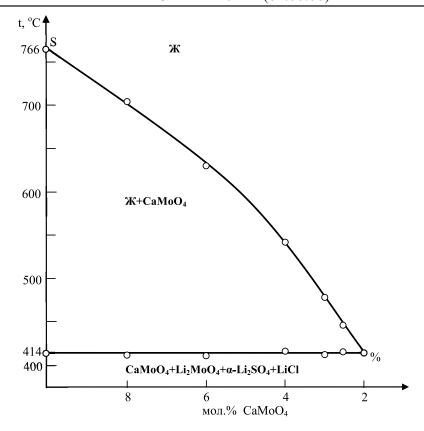
Четверной эвтектике (E■) соответствует нонвариантный процесс:

 $\mathcal{K} \longleftrightarrow \text{CaMoO}_{4} + \text{Li}_{2}\text{MoO}_{4} + \alpha\text{-Li}_{2}\text{SO}_{4} + \text{LiCl}.$

Выводы

Проведенными исследованиями выявлены фазовые равновесия, состав и температура плавления четверной эвтектики стабильного тетраэдра $CaMoO_4$ - Li_2MoO_4 - Li_2SO_4 -LiCl, плавящейся при температуре $414\,^{\circ}C$ с удельной энтальпией плавления 405 ± 8.1 кДж/кг.

Установлены объемы кристаллизации каждого компонента системы в тетраэдре составов $CaMoO_4$ -Li, MoO_4 -Li, SO_4 -LiCl.



Puc.~5. Диаграмма состояния лучевого разреза $CaMoO_{_{\it d}}
ightarrow ar{E}^{lacktriangle}
ightarrow ar{E}^{lacktriangle}$

Полученный эвтектический состав с достаточно высоким значением энтальпии плавления может быть использован в качестве рабочего тела в тепловых аккумуляторах.

Список литературы / References

1. Гасаналиев А.М., Гаркушин И.К., Дибиров М.А., Трунин А.С. Применение расплавов в современной науке и технике. Махачкала: Деловой мир, 2011. 159 с.

Gasanaliev A.M., Garkushin I.K. Dibirov M.A., Trunin A.S. Use of fusions in modern science and technology. Makhachkala: Delovoij mir, 2011. 159 p. (in Russian).

2. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. Двойные системы / Под общ. ред. Н.К. Воскресенской. М.: АН СССР, 1961. 845 с.

The reference book on fusibility of systems from waterless inorganic salts. Double systems / Under the general editorial office N.K. Voskresenskoy. M.: AN SSSR, 1961. 845 p. (in Russian).

3. Вердиев Н.Н., Дибиров Я.А, Арбуханова П.А., Вайнштейн С.И. Трехкомпонентная взаимная система Li,Ca// SO_4 ,MoO $_4$ // Вестник МГУ. Серия 2. Химия. 2009. № 2. С. 139–144.

Verdiev N.N., Dibirov Ya.A., Arbukhanova P.A., Vaynshteyn S.I. Three-component mutual system Li,Ca//SO₄,MoO₄ // Vestnik MGU. Seriya 2. Khimiya. 2009. № 2. P. 139–144 (in Russian)

4. Дибиров Я.А. Теплоаккумулирующие составы на основе системы Li,Ca//SO₄,MoO₄,//Актуальные проблемы освоения возобновляемых энергоресурсов: материалы IV Школы молодых ученых им. Э.Э. Шпильрайна (г. Махачкала, 19–23

сентября 2011 г.). Махачкала: АЛЕФ (ИП Овчинников), 2011. С. 118—122.

Dibirov Ya.A. Heat-retaining structures on the basis of the system Li,Ca//SO $_4$,MoO $_4$ // Aktuaknye problemy osvoeniya vozobnovlyaemyx energoresursov: materialy IV Shkoly molodyx uchenyx im. E.E. Shpilrayna (g. Makhachkala, 19–23 sentyabrya 2011 g). Makhachkala: ALEF (IP Ovchinnikov), P. 118–122 (in Russian).

5. Гасаналиев А.М., Трунин А.С., Дибиров М.А. Диаграмма плавкости системы Li,Ca//Cl,MoO $_4$ // Изв. вузов. Химия и химическая технология. 1981. № 2. С. 194–196.

Gasanaliev A.M., Trunin A.S., Dibirov M.A. Chart of fusibility of system Li,Ca//Cl,MoO₄ // Izv. vuzov. Chemistry and chemical technology. 1981. № 2. P. 194–196 (in Russian).

6. Дибиров Я.А., Вердиев Н.Н., Арбуханова П.А., Беренгартен М.Г., Дибиров К.Я. Фазовые равновесия и теплоаккумулирующие материалы в системе LiCl–Li $_2$ SO $_4$ –CaMoO $_4$ // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2012. № 8. С. 50–52.

Dibirov Ya.A., Verdiev N.N., Arbuxanova P.A., Berengarten M.G. Phase balances and heat-retaining materials in system LiCl–Li₂SO₄–CaMoO₄ // Izvestia vuzov. Chemistry and chemical technology. 2012. N₂ 8. P. 50–52 (in Russian).

7. Дибиров Я.А. Фазовые равновесия в системе LiCl-Li $_2$ SO $_4$ -CaMoO $_4$ // Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах (ФАГРАН — 2018): материалы VIII Всероссийской конференции с международным участием (г. Воронеж, 8–11 октября 2018 г.). Воронеж: Издательско-полиграфический центр «Научная книга», 2018. С. 408–409.

Dibirov Ya.A. Phase equilibria in the LiCl-Li₂SO₄-CaMoO₄ system // Fiziko-ximicheskie processy v kondensirovannyx sredax i na mezhfaznyx granicax (FAGRAN – 2018): materialy

- VIII Vserossijskoj konferencii s mezhdunarodnym uchastiem (g. Voronezh, 8–11 oktyabrya 2018 g.). Voronezh: Izdatelskopoligraficheskij centr «Nauchnaya kniga», 2018. P. 408–409 (in Russian).
- 8. Губанова Т.В. Фазовые равновесия в шестикомпонентной системе Li//F,Cl,VO $_3$,SO $_4$,CrO $_4$,MoO $_4$ и элементах ее огранения: дис. ... канд. хим. наук. Самара, 2003. 126 с.
- Gubanova T.V. Phase balances in six-component system Li//F,Cl,VO₃,SO₄,CrO₄,MoO₄ and elements of its sides: dis. ... kand. khim. nauk. Samara, 2003. 126 p. (in Russian).
- 9. Трунин А.С., Мешалкин А.В. Дифференциальный термический анализ. Самара: Самар. гос. обл. академия Наяновой, 2010. 32 с.
- Trunin A.S., Meshalkin A.V. Differential thermal analysis. Samara: Samar. gos. obl. akademiya Nayanovoy, 2010. 32 p. (in Russian).
- 10. Егунов В.П. Термический анализ с эталоном или без него // Международная конференция по термическому анализу и калориметрии в России (RTAC-2013): материалы XIV Международной конференции (г. Санкт-Петербург, 23—28 сентября 2013 г.). Санкт-Петербург: Издательский дом Руда и Металлы, 2013. С. 388—391.
- Egunov V.G. Thermal analysis with or without reference // Mezhdunarodnaya konferenciya po termicheskomu analizu i kalorimetrii v Rossii (RTAC-2013): materialy XIV Mezh-

- dunarodnoj konferencii (g. Sankt-Peterburg 23–28 sentyabrya 2013 g.). Sankt-Peterburg: Izdatelskij dom Ruda i Metally, 2013. P. 388–391 (in Russian).
- 11. Ивлев В.И., Фомин Н.Е., Юдин В.А. и др. Методы термического анализа. Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2017. 44 с
- Ivlev V.I., Fomin N.E., Yudin V.A. and others. Thermal analysis methods. Saransk: Izd-vo Mordov. un-ta, 2017. 44 p. (in Russian).
- 12. Космынин А.С., Трунин А.С. Проекционно-термографический метод исследования гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентных системах. Самара: Самарский гос. техн. ун-т, 2006. 182 с.
- Kosminin A.S., Trunin A.S. Projective and thermographic method of a research of heterogeneous balances in the condensed multicomponent systems. Samara: Samarskij gos. texn. un-t, 2006. 182 p. (in Russian).
- 13. Braga C.I., Rezende M.C., Costa M.L. Methodology for DSC calibration in high heating rates. J. Aerosp. Technol. Manag. 2011. no. 3. P. 179–192. DOI: 10.5028/JATM.2011.03021911.
- 14. Shimkin A. Optimization of DSC calibration procedure. Thermochim. Acta. 2013. no. 266. P. 71–76. DOI: 10.1016/j.tca.2013.04.039.
- 15. Moukhina E. Enthalpy calibration for wide DSC peaks. Thermochim. Acta. 2011. P. 96–99.