

М.-А. М. Исраилов, А. М. Гасаналиев, Б. Ю. Гаматаева,
П. Б. Шибаев

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ CsVO_3 - Cs_2MoO_4 - Cs_2O

Ключевые слова: фазообразование, ликвидус, солидус, перитектика, эвтектика, конгруэнтно-плавящие, инконгруэнтноплавящие, триангуляция, диаграмма, кристаллизация, априорное прогнозирование, комплексобразование.

В статье проведено априорное прогнозирование фазового комплекса, построен топологический образ фазовой диаграммы системы, даны характеристики невариантных точек, очерчены поля кристаллизации.

Key words: phase-formation, liquidus, solidus, peritectic, eutectic, congruent-melting, incongruent-melting, triangulation, diagram, crystallization, a priori prediction, complexing.

In the paper a priori prediction of phase complex was conducted, topological image of system's phase diagram was constructed, invariant points' characteristics were given, and crystallization fields were outlined.

Введение

Поиск новых материалов, которые могут являться предметом научных исследований и иметь практическое применение – актуальная задача. Более того, чем обширней становятся множество материалов и способов их получения, тем труднее выбрать оптимальный технологический вариант, если не опираться на закономерности, вытекающие из общности физико-химической природы разнородных процессов фазообразования [1]. Наиболее эффективным путем выявления этих закономерностей является прогнозирование, моделирование и эксперимент в ряду состав – структура – свойство многокомпонентных систем (МКС) [2-7]. Ключевым моментом в выявлении законов образования фаз с заданными свойствами является определение факторов, от которых зависит данный ряд. Решение этой задачи во многом зависит как от знания реальных диаграмм состояния так и от фундаментальных исследований закономерностей в ряду состав – структура – свойства.

Экспериментальная часть

Диаграмма плавкости системы изучена методами визуально-политермического (ВПА) и дифференциально-термического анализа (ДТА-990).

Условия, при которых проводили эксперименты, следующие; скорость нагревания-охлаждения -10 град/мин; масса образцов 30-50 мг; температуру измеряли с помощью платино-платинородиевых термопар; исследуемые образцы помещали в платиновые тигли, аргон пропускали со скоростью 25-30 мл/мин. Точность измерения температуры 0,2-1 °С. Калибровка прибора проведена при тех же условиях, что и эксперимент, с использованием индивидуальных солей с известными значениями температур плавления. Классификация исходных веществ не ниже «х.ч».

Все составы выражены в мол %, а температура – в градусах Цельсия. Для контроля однофазности образцов, определения границ существования фаз, идентификация их природы применяли метод рентгенофазового анализа (РФА) с использованием дифрактометра ДРОН-2.0. Идентификацию фаз проводили по данным картотеки JCPDS ICDD. Пара-

метры элементарной ячейки веществ определяли методом наименьших квадратов по измеренным значениям межплоскостных расстояний ряда однозначно идентифицированных максимумов. Погрешность в определении межплоскостных расстояний не превышала 1,5%.

Результаты и их обсуждение

Данная оксидно-солевая система является частью оксидной системы $\text{Cs}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$ и выявлена нами в результате ее предварительной триангуляции, которая не учитывает информацию о фазовой диаграмме сечения D_2-D_5 (CsVO_3 - Cs_2MoO_4), являющейся граневым элементом концентрационного треугольника CsVO_3 - Cs_2MoO_4 - Cs_2O (рис. 1).

Топологический образ ее фазовой диаграммы, построенный сочетанием данных ее ограничивающих элементов, характеризуются наличием на гранях трех конгруэнтно (D_1 , D_2 , D_3) и четырех инконгруэнтно-плавящихся бинарных соединений, которые делят ее на четыре подсистемы (I-IV), а условно восемь (I-VIII) подсистем (рис. 1).

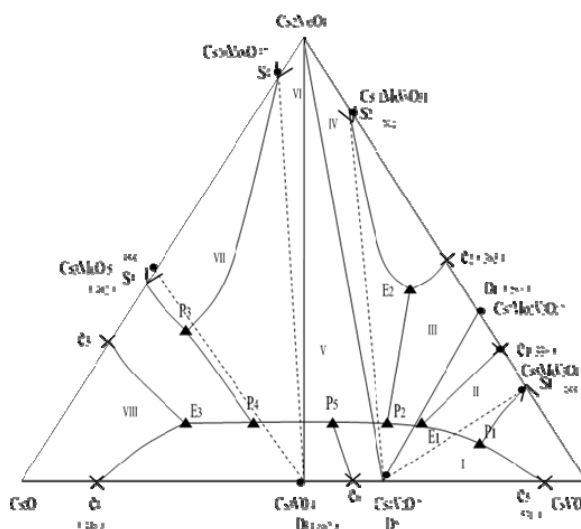


Рис. 1 – Топологический образ фазовой диаграммы системы CsVO_3 - Cs_2MoO_4 - Cs_2O

Таблица 1 – Внутренние разрезы системы CsVO₃-Cs₂MoO₄-Cs₂O

№ разреза	Состав исходных веществ, мол. %	Добавочный компонент, мол. %	t _{пл} , °C	Кристаллизующиеся фазы
I	5 Cs ₂ O-95 CsVO ₃	12 Cs ₂ MoO ₄ 17 Cs ₂ MoO ₄ 49 Cs ₂ MoO ₄ 86 Cs ₂ MoO ₄	357 322 376 390	S ₁ +CsVO ₃ D ₁ +S ₁ D ₁ +S ₄ S ₂ +Cs ₂ MoO ₄
II	20 Cs ₂ O-80 CsVO ₃	12.5 Cs ₂ MoO ₄ 20 Cs ₂ MoO ₄ 28 Cs ₂ MoO ₄ 49 Cs ₂ MoO ₄ 80 Cs ₂ MoO ₄	350 330 309 356 370	S ₁ +D ₂ S ₃ +S ₃ S ₃ +D ₁ D ₁ +S ₄ S ₂ +Cs ₂ MoO ₄
III	34 Cs ₂ O-66 CsVO ₃	14 Cs ₂ MoO ₄ 30 Cs ₂ MoO ₄ 50 Cs ₂ MoO ₄ 72 Cs ₂ MoO ₄	444 327 335 363	D ₂ +S ₃ S ₃ +D ₁ S ₂ +S ₄ S ₂ +Cs ₂ MoO ₄
I V	45 Cs ₂ O-55 CsVO ₃	15 Cs ₂ MoO ₄ 30 Cs ₂ MoO ₄ 52 Cs ₂ MoO ₄ 65 Cs ₂ MoO ₄	420 345 326 355	D ₃ +S ₃ S ₄ +S ₄ S ₂ +S ₄ S ₂ +Cs ₂ MoO ₄
V	52 Cs ₂ O-48 CsVO ₃	16 Cs ₂ MoO ₄ 29.5 Cs ₂ MoO ₄ 54 Cs ₂ MoO ₄ 62 Cs ₂ MoO ₄	389 355 333 348	D ₃ +S ₃ S ₄ +S ₄ S ₂ +S ₄ S ₂ +Cs ₂ MoO ₄
V I	65 Cs ₂ O-35 CsVO ₃	19 Cs ₂ MoO ₄ 30 Cs ₂ MoO ₄ 60 Cs ₂ MoO ₄	303 376 341	D ₃ +S ₃ S ₃ +S ₄ S ₄ +S ₂ +Cs ₂ MoO ₄ (P ₁)
V II	75 Cs ₂ O-25 CsVO ₃	16 Cs ₂ MoO ₄ 24 Cs ₂ MoO ₄ 33 Cs ₂ MoO ₄ 70 Cs ₂ MoO ₄	319 301 390 357	Cs ₂ O+D ₃ Cs ₂ O+S ₃ S ₃ +S ₄ S ₄ +Cs ₂ MoO ₄
V III	87,5 Cs ₂ O-12,5 CsVO ₃	30 Cs ₂ MoO ₄ 39 Cs ₂ MoO ₄ 78 Cs ₂ MoO ₄	357 408 397	S ₃ +Cs ₂ O S ₃ +S ₄ S ₄ +Cs ₂ MoO ₄
I X	90 Cs ₂ O-10 Cs ₂ MoO	16 CsVO ₃ 57 CsVO ₃ 85 CsVO ₃	390 606 500	Cs ₂ O+D ₃ D ₃ +D ₂ D ₂ +CsVO ₃
X	80 Cs ₂ O-20 Cs ₂ MoO	21 CsVO ₃ 55 CsVO ₃ 78 CsVO ₃	319 521 341	Cs ₂ O+D ₃ D ₃ +D ₂ D ₂ +CsVO ₃
X I	50 Cs ₂ O-50 Cs ₂ MoO	42 CsVO ₃ 63 CsVO ₃ 74 CsVO ₃	332 330 346	S ₃ +D ₁ +S ₄ (P ₂) S ₃ +S ₁ S ₁ +CsVO

X II	34 Cs ₂ O-66 Cs ₂ MoO	35 CsVO ₃ 57 CsVO ₃ 66 CsVO ₃ 73.5 CsVO ₃	327 309 302 342	S ₄ +D ₁ D ₁ +S ₃ S ₁ +S ₃ S ₁ +CsVO
X III	15 Cs ₂ O-85 Cs ₂ MoO	1.5 CsVO ₃ 20 CsVO ₃ 41 CsVO ₃ 68 CsVO ₃ 74 CsVO ₃	420 360 356 318 351	S ₄ +Cs ₂ MoO ₄ S ₂ +Cs ₂ MoO ₄ S ₂ +D ₁ D ₁ +S ₁ S ₁ +CsVO
X I V	35CsVO ₃ -65 Cs ₂ MoO	21 Cs ₂ O 49 Cs ₂ O 69 Cs ₂ O	326 390 322	S ₂ +S ₄ S ₃ +S ₄ S ₃ +Cs ₂ O
X V	45 CsVO ₃ -55 Cs ₂ MoO	10 Cs ₂ O 22 Cs ₂ O 46 Cs ₂ O 57 Cs ₂ O	356 327 376 301	D ₁ +S ₂ D ₁ +S ₄ S ₄ +S ₃ S ₃ +Cs ₂ O
X V I	60CsVO ₃ -40 Cs ₂ MoO	33 Cs ₂ O 53 Cs ₂ O 70 Cs ₂ O	327 303 368	D ₁ +S ₃ S ₃ +D ₃ D ₃ +Cs ₂ O
X V II	90 CsVO ₃ -10 Cs ₂ MoO	16 Cs ₂ O 37 Cs ₂ O 83 Cs ₂ O	333 580 425	CsVO ₃ +D ₂ D ₂ +D ₃ D ₃ +Cs ₂ O

Априорное прогнозирование ее фазового комплекса позволило предположить, что возможна реализация 8 невариантных точек (НВТ), четыре из которых эвтектики (Е₁-Е₄) и четыре перитектики (Р₁-Р₄). Для исследования фазового комплекса системы в ней методом ВПА изучено 17 внутренних разрезов (табл. 1, рис. 2, I-XVII). Для уточнения характеристик НВТ (табл. 2) построена проекция поверхности ликвидуса системы на сторону Cs₂O-CsVO₃, а также методом ДТА сняты термограммы нагревания (охлаждения) и штрихрентгенограммы всех точек.

Таблица 2 – Характеристики НВТ системы CsVO₃-Cs₂MoO₄-Cs₂O

НВТ	t _{пл} , °C	Состав, мол. %			Кристаллизующиеся фазы
		CsVO ₃	Cs ₂ MoO ₄	Cs ₂ O	
E ₁	288	25	20	55	Cs ₂ O+D ₁ +S ₃
E ₂	320	30	50	20	S ₂ +S ₄ +D ₁
E ₃	300	66	24	10	S ₃ +D ₁ +S ₁
E ₄	330	75	10	15	CsVO ₃ +S ₁ +D ₂
P ₁	341	14	60	26	S ₄ +Cs ₂ MoO ₄ +S ₂
P ₂	332	42	30	28	D ₁ +S ₄ +S ₃
P ₃	443	59	14	27	S ₁ +D ₂ +S ₃
P ₄	457	52,5	14,5	33	D ₂ +S ₃ +D ₃

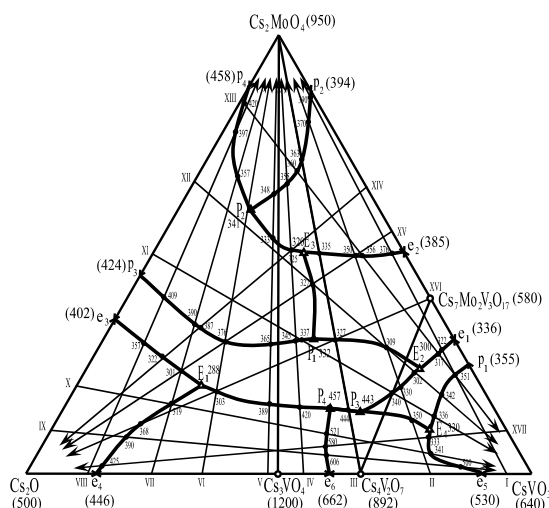


Рис. 2 – Диаграмма составов системы $\text{CsVO}_3\text{-Cs}_2\text{MoO}_4\text{-Cs}_2\text{O}$

По совокупности результатов этих исследований подтвержден прогноз о количестве и характерах НВТ, построена экспериментальная модель ее фазовой диаграммы, в которой очерчены поля кристаллизующихся фаз.

Поверхность ликвидуса системы представлена полями кристаллизации 10 фаз (рис.2): $\text{Cs}_2\text{O-e}_4\text{E}_1\text{e}_3$; $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{-P}_4\text{P}_1\text{P}_2$; $\text{CsVO}_3\text{-e}_5\text{E}_4\text{P}_1$; $\text{D}_1(\text{Cs}_7\text{Mo}_2\text{V}_3\text{O}_{17})\text{-e}_1\text{E}_3\text{P}_2\text{E}_2\text{e}_2$; $\text{D}_2(\text{Cs}_4\text{V}_2\text{O}_7)\text{-e}_6\text{P}_4\text{P}_3\text{E}_4\text{e}_5$; $\text{D}_3(\text{Cs}_3\text{VO}_4)\text{-e}_4\text{E}_1\text{P}_4\text{e}_6$; $\text{S}_1(\text{Cs}_5\text{MoV}_3\text{O}_{13})\text{-p}_1\text{E}_4\text{P}_3\text{e}_1$; $\text{S}_2(\text{Cs}_{11}\text{MoV}_9\text{O}_{31})\text{-p}_2\text{P}_1\text{E}_2\text{e}_2$; $\text{S}_3(\text{Cs}_4\text{MoO}_5)\text{-p}_3\text{P}_2\text{E}_3\text{P}_3\text{P}_4\text{E}_1\text{e}_3$; $\text{S}_4(\text{Cs}_{20}\text{Mo}_9\text{O}_{37})\text{-p}_4\text{P}_1\text{E}_2\text{P}_2\text{P}_3$.

Анализ, полученный фазовой диаграммы позволяет сделать вывод о том, что в системе наблюдается явление переноса НВТ в соседнюю подсистему с изменением характера процесса фазообразования, что сложно прогнозировать в системах с развитым комплексобразованием. В частности, кривая P_1E_2 (рис. 2) является эвтектической до точки d пересечения с триангулирующим сечением $\text{D}_3\text{-Cs}_2\text{MoO}_4$, т.е. отрезок E_2d , а процессы на отрезке dP_1 носят пери-

тектический характер. Аналогично и на следующих кривых: $\text{P}_3\text{P}_2\text{E}_3$ (отрезок $\text{P}_3\text{P}_2\text{n}$ – перитектические процессы; а E_3 – эвтектические); E_1P_4 (E_1K – эвтектические, а KP_4 – перитектические процессы) и т.д. На диаграмме также видно, что исходные компоненты и бинарные комплексы молибдаты, хорошо взаимно растворимы в широком интервале температур и концентраций.

В работе установлено, что бинарными комплексами являются – ванадаты (D_1 , D_3) и молибдаты (S_3 , S_4), а тройными ванадатомолибдаты (D_1 , S_1 , S_2) представляющие собой сложноокисидные фазы, каждая из которых сохраняет свой объем кристаллизации в концентрационном треугольнике (рис. 2).

Литература

1. В.Н. Красильников, М.Я. Ходос, А.А. Фотиев, Фазовые соотношения в системе $\text{Cs}_2\text{O-V}_2\text{O}_5$ и энтальпии образования ванадатов цезия // Неорган. мат., 1983, Т. 19, № 7, С. 1161-1164.
2. А.А. Фотиев, Б.В. Слободин, М.Я. Ходос, Ванадаты. Состав, синтез, структура, свойства. М.: Наука, 1988, 272 с.
3. Б.В. Слободин, Н.В. Киселева // Журн. неорган. химии. 1993, т. 38, № 7, С. 1225-1228.
4. Б.В. Слободин, Системы $\text{MVO}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-Rb}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (M- Li, Na, Rb, Cs) // ЖНХ, 1995, Т. 40, № 5, С. 847-848.
5. Б.В. Слободин, Л.Л. Сурат, Фазообразование в системах $\text{M}_2\text{O-SiO}_2\text{-V}_2\text{O}_5$ (M- Li, Na, Rb, K, Cs) // ЖНХ, 2002, Т. 47, № 8, С. 1349-1355.
6. Б.В. Слободин, Л.Л. Сурат. Фазовые соотношения в суб-солидусной области систем $\text{M}^{2+}\text{O-M}^{2+}\text{O-V}_2\text{O}_5$ (M- Li, Na, Rb, K, Cs; $\text{M}^{2+}\text{-Mg, Ca}$) // Неорган. материалы, 2004, Т. 40, № 2, С. 232-238.
7. О.С. Сироткин. Единая парадигма химического и физического межмолекулярного взаимодействий / О.С. Сироткин, Р.О. Сироткин, П.Б. Шибаев // Вестник КГТУ. – 2011. – №1. – С. 22-32.
8. О.С. Сироткин, А.В. Калашников, В.А. Давыденков, Р.О. Сироткин, П.Б. Шибаев. Электронно-ядерный и наноструктурный уровни организации неорганических металлических веществ как современная фундаментальная основа совершенствования технологий придания им новых заданных свойств // Вестник КГТУ, 2012 т. 15, № 7, с 15-21.

© М.-А. М. Исраилов – к.х.н., доц. каф. химии и методики ее преподавания ЧГПИ; А. М. Гасаналиев – д.х.н. профессор, декан биолого-химического факультета, ДГПУ; Б. Ю. Гаматаева – д.х.н., проф., зав. каф. физической химии ДГПУ; П. Б. Шибаев – доц. каф. технологии конструкционных материалов КНИТУ skiv22@yandex.ru.