

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. Параметры 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 Cs<sub>2</sub>O-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MoO<sub>3</sub> и выявлена нами в результате ее предварительной триангуляции, которая не учитывает информацию о фазовой диаграмме сечения D<sub>2</sub>-D<sub>5</sub> (CsVO<sub>3</sub>-Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>), являющейся граневым элементом концентрационного треугольника CsVO<sub>3</sub>-Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-Cs<sub>2</sub>O (рис. 1). Топологический образ ее фазовой диаграммы, построенный сочетанием данных ее ограняющих элементов, характеризуются наличием на гранях трех конгруэнтно (D<sub>1</sub>, D<sub>2</sub>, D<sub>3</sub>) и четырех инконгруэнтноплавящихся 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<sub>3</sub> - Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> - Cs<sub>2</sub>O Таблица 1 – Внутренние разрезы системы

CsVO<sub>3</sub>- Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>- Cs<sub>2</sub>O № разреза Состав исходных веществ, мол. % Добавочный компонент, мол.% тпл, °C Кристаллизующиеся фазы I 5 Cs<sub>2</sub>O-95 CsVO<sub>3</sub> 12 Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 17 Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 49 Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 86 Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 357 322 376 390 S1+ CsVO<sub>3</sub> D1+ S1 D1+ S4 S2+ Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> II 20 Cs<sub>2</sub>O-80 CsVO<sub>3</sub> 12.5 Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 20 Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 28 Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 49 Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 80 Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 350 330 309 356 370 S1+ D2 S3+ S3 S3+ D1 D1+ S4 S2+ Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> III 34 Cs<sub>2</sub>O-66 CsVO<sub>3</sub> 14 Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 30 Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 50 Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 72 Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 444 327 335 363 D2+ S3 S3+ D1 S2+ S4 S2+ Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> IV 45 Cs<sub>2</sub>O-55 CsVO<sub>3</sub> 15 Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 30 Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 52 Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 65 Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 420 345 326 355 D3+ S3 S4+ S4 S2+ S4 S2+ Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> V 52 Cs<sub>2</sub>O-48 CsVO<sub>3</sub> 16 Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 29.5 Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 54 Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 62 Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 389 355 333 348 D3+ S3 S4+ S4 S2+ S4 S2+ Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> VI 65 Cs<sub>2</sub>O-35 CsVO<sub>3</sub> 19 Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 30 Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 60 Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 303 376 341 D3+ S3 S3+ S4 S4+ S2+ Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>(P1) VII 75 Cs<sub>2</sub>O-25 CsVO<sub>3</sub> 16 Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 24 Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 33 Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 70 Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 319 301 390 357 Cs<sub>2</sub>O+ D3 Cs<sub>2</sub>O+ S3 S3+ S4 S4+ Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> VIII 87,5 Cs<sub>2</sub>O-12,5 CsVO<sub>3</sub> 30 Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 39 Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 78 Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 357 408 397 S3+ Cs<sub>2</sub>O S3+ S4 S4+ Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> IX 90 Cs<sub>2</sub>O-10 Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 16 CsVO<sub>3</sub> 57 CsVO<sub>3</sub> 85 CsVO<sub>3</sub> 390 606 500 Cs<sub>2</sub>O+ D3 D3+ D2 D2+ CsVO<sub>3</sub> X 80 Cs<sub>2</sub>O-20 Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 21 CsVO<sub>3</sub> 55 CsVO<sub>3</sub> 78 CsVO<sub>3</sub> 319 521 341 Cs<sub>2</sub>O+ D3 D3+ D2 D2+ CsVO<sub>3</sub> XI 50 Cs<sub>2</sub>O-50 Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 42 CsVO<sub>3</sub> 63 CsVO<sub>3</sub> 74 CsVO<sub>3</sub> 332 330 346 S3+ D1+S4(P2) S3+ S1 S1+CsVO<sub>3</sub> XII 34 Cs<sub>2</sub>O-66 Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 35 CsVO<sub>3</sub> 57 CsVO<sub>3</sub> 66 CsVO<sub>3</sub> 73.5 CsVO<sub>3</sub> 327 309 302 342 S4+ D1 D1+ S3 S1+ S3 S1+CsVO<sub>3</sub> XIII 15 Cs<sub>2</sub>O-85 Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 1.5 CsVO<sub>3</sub> 20 CsVO<sub>3</sub> 41 CsVO<sub>3</sub> 68 CsVO<sub>3</sub> 74 CsVO<sub>3</sub> 420 360 356 318 351 S4+ Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> S2+ Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> S2+ D1 D1+ S1 S1+CsVO<sub>3</sub> XIV 35CsVO<sub>3</sub>-65 Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 21 Cs<sub>2</sub>O 49 Cs<sub>2</sub>O 69 Cs<sub>2</sub>O 326 390 322 S2+ S4 S3+ S4 S3+ Cs<sub>2</sub>O XV 45 CsVO<sub>3</sub>-55 Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 10 Cs<sub>2</sub>O 22 Cs<sub>2</sub>O 46 Cs<sub>2</sub>O 57 Cs<sub>2</sub>O 356 327 376 301 D1+ S2 D1+ S4 S4+ S3 S3+ Cs<sub>2</sub>O XVI 60CsVO<sub>3</sub> -40 Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 33 Cs<sub>2</sub>O 53 Cs<sub>2</sub>O 70 Cs<sub>2</sub>O 327 303 368 D1+ S3 S3+ D3 D3+ Cs<sub>2</sub>O XVII 90 CsVO<sub>3</sub>-10 Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> 16 Cs<sub>2</sub>O 37 Cs<sub>2</sub>O 83 Cs<sub>2</sub>O 333 580 425 CsVO<sub>3</sub>+ D2 D2+ D3 D3+ Cs<sub>2</sub>O

Априорное прогнозирование ее фазового комплекса позволило предположить, что возможна реализация 8 нонвариантных точек (НВТ), четыре из которых эвтектики (E1-E4) и четыре перитектики (P1-P4). 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 Cs<sub>2</sub>O-CsVO<sub>3</sub>, а также методом ДТА сняты термограммы нагревания (охлаждения) и штрихрентгенограммы всех точек. Таблица 2 – Характеристики НВТ системы CsVO<sub>3</sub>- Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>- Cs<sub>2</sub>O НВТ тпл, °C Состав, мол. % Кристаллизующиеся фазы CsVO<sub>3</sub> Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> Cs<sub>2</sub>O E1 288 25 20 55 Cs<sub>2</sub>O+ D1+S3 E2 320 30 50 20 S2+S4+ D1 E3 300 66 24 10 S3+ D1+ S1 E4 330 75 10 15 CsVO<sub>3</sub>+ S1+ D2 P1 341 14 60 26 S4+ Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>+ S2 P2 332 42 30 28 D1+ S4+ S3 P3 443 59 14 27 S1+ D2+ S3 P4 457 52,5 14,5 33 D2+ S3+ D3

Рис. 2 – Диаграмма составов системы CsVO<sub>3</sub>- Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-Cs<sub>2</sub>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): Cs<sub>2</sub>O-e<sub>4</sub>E<sub>1</sub>e<sub>3</sub>; Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>-P<sub>4</sub>P<sub>1</sub>P<sub>2</sub>; CsVO<sub>3</sub>-e<sub>5</sub>E<sub>4</sub>P<sub>1</sub>; D<sub>1</sub>(Cs<sub>7</sub>Mo<sub>2</sub>V<sub>3</sub>O<sub>17</sub>)-e<sub>1</sub>E<sub>3</sub>P<sub>2</sub>E<sub>2</sub>e<sub>2</sub>; D<sub>2</sub>(Cs<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)-e<sub>6</sub>P<sub>4</sub>P<sub>3</sub>E<sub>4</sub>e<sub>5</sub>; D<sub>3</sub>(Cs<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>)-e<sub>4</sub>E<sub>1</sub>P<sub>4</sub>e<sub>6</sub>; S<sub>1</sub>(Cs<sub>5</sub>MoV<sub>3</sub>O<sub>13</sub>)- p<sub>1</sub>E<sub>4</sub>P<sub>3</sub>e<sub>1</sub>; S<sub>2</sub> (Cs<sub>11</sub>MoV<sub>9</sub>O<sub>31</sub>)-p<sub>2</sub>P<sub>1</sub>E<sub>2</sub>e<sub>2</sub>; S<sub>3</sub> (Cs<sub>4</sub>MoO<sub>5</sub>)- p<sub>3</sub>P<sub>2</sub>E<sub>3</sub>P<sub>3</sub>P<sub>4</sub>E<sub>1</sub>e<sub>3</sub>; S<sub>4</sub>(Cs<sub>20</sub>Mo<sub>9</sub>O<sub>37</sub>)-p<sub>4</sub>P<sub>1</sub>E<sub>2</sub>P<sub>2</sub>P<sub>3</sub>. 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<sub>1</sub>E<sub>2</sub> (рис. 2) является эвтектической до точки d пересечения с триангулирующим сечением D<sub>3</sub>-Cs<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, т.е. отрезок E<sub>2</sub>d, а процессы на отрезке dP<sub>1</sub> носят перитектический характер. Аналогично и на следующих кривых: P<sub>3</sub>P<sub>2</sub>E<sub>3</sub> (отрезок P<sub>3</sub>P<sub>2</sub>n – перитектические процессы; а E<sub>3</sub> – эвтектические); E<sub>1</sub>P<sub>4</sub> (E<sub>1</sub>K – эвтектические, а KP<sub>4</sub> – 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<sub>1</sub>, D<sub>3</sub>) и молибдаты (S<sub>3</sub>, S<sub>4</sub>), а тройными ванадатомолибдаты (D<sub>1</sub>, S<sub>1</sub>, S<sub>2</sub>) представляющие собой сложнооксидные фазы, каждая из которых сохраняет свой объем кристаллизации в концентрационном треугольнике (рис. 2).