

На правах рукописи

УДК 546.87:541.12.012

ЩЕНЁВ Александр Владимирович

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ
ИЗ ОКСИДОВ ВИСМУТА, КАДМИЯ, МОЛИБДЕНА
И ВОЛЬФРАМА**

(02.00.01 — неорганическая химия)

*Дорогой
Михаилу
автор*

Луле

автор

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Всё

15.12.89

Работа выполнена в ордена Ленина Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР.

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор В. М. Скориков.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук В. П. Орловский,
кандидат химических наук В. П. Жереб.

Ведущая организация: Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова (НИФХИ).

Автореферат разослан «15 декабря» 1990 г.

Защита диссертации состоится «16» января 1990 г. на заседании специализированного совета К 002.37.01 по присуждению ученой степени кандидата наук в Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова АН СССР по адресу: 117071, Москва, В-71, Ленинский пр-т, д. 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке химической литературы АН СССР по адресу: Москва, Ленинский пр-т, д. 31.

Ученый секретарь совета
кандидат химических наук

И. Ф. Аленикова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Поиск и создание новых материалов — неотъемлемое условие прогресса современной науки и практики. Соединения на основе оксида висмута, обладая широким комплексом физико-химических и электрофизических свойств, нашли применение в современной пьезо-, сегнетотехнике, оптоэлектронике, акустике и других отраслях техники.

Теоретической основой синтеза таких фаз является диаграмма "состав—свойство".

Для систем с участием оксида висмута (Ш) во многих случаях характерна реализация метастабильных фазовых равновесий, в том числе и при кристаллизации фаз из расплава. Сохранение метастабильных фаз при охлаждении заставляет учитывать эту особенность при синтезе висмутсодержащих материалов.

Актуальность диссертационной работы обусловлена тем, что на основании системного подхода в изучении двойных и тройных систем с участием оксидов висмута (Ш), кадмия, молибдена (VI) и вольфрама поставлена задача установить комплекс взаимосвязанных фазовых взаимодействий, протекающих в этих системах.

Цель работы состояла в изучении фазовых равновесий в двойных и тройных системах, содержащих оксид висмута (Ш) и оксиды кадмия, молибдена (VI) и вольфрама (VI) в стабильном и метастабильном состояниях; выявлении условий существования индивидуальных фаз в этих системах, а также поиск возможных сфер промышленного применения получаемых соединений.

Для достижения этих целей было необходимо решить следующие задачи:

- определить составы, концентрационные и температурные границы существования и характер плавления образующихся фаз в тройных

- системах $\text{Vl}_2\text{O}_3\text{-CaO-MoO}_3$ и $\text{Vl}_2\text{O}_3\text{-CaO-WO}_3$;
- изучить особенности стабильного и метастабильного фазового равновесий в двойных системах CaO-MoO_3 и $\text{Vl}_2\text{O}_3\text{-CaO}$, а также в разрезах тройных систем $\text{Vl}_2\text{O}_3\text{-CaO-MoO}_3$ и $\text{Vl}_2\text{O}_3\text{-CaO-WO}_3$;
 - разработать методику количественного определения Vl^{V} , позволяющую определять микроколичества висмута (V) в присутствии избытка висмута (III);
 - исследовать температурную устойчивость смешанного оксида Vl_2O_4 ;
 - определить концентрационные и температурные границы применения составов на основе оксидов висмута (III) и кадмия для срачивания монокристаллов со структурой силленита;
 - определить степень участия платины в фазовых равновесиях системы $\text{Vl}_2\text{O}_3\text{-CaO}$.

Научная новизна. Впервые изучены фазовые равновесия в субсольдусной части тройных оксидных систем $\text{Vl}_2\text{O}_3\text{-CaO-MoO}_3$ и $\text{Vl}_2\text{O}_3\text{-CaO-WO}_3$. Построены диаграммы стабильных фазовых взаимодействий двойной системы CaO-MoO_3 , а также разрезов тройных систем $\text{CaMoO}_4\text{-3Vl}_2\text{O}_3\text{-2MoO}_3$, $\text{CaMoO}_4\text{-Vl}_2\text{MoO}_6$; $\text{CaMoO}_4\text{-Vl}_2\text{O}_3$, $\text{CaO-Vl}_2\text{MoO}_6$, $\text{CaO-Vl}_6\text{MoO}_{12}$, $\text{CaO-Vl}_2\text{WO}_6$, $\text{CaO-Vl}_6\text{WO}_{12}$; $\text{CaWO}_4\text{-Vl}_2\text{WO}_6$, а для систем $\text{Vl}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ и $\text{CaWO}_4\text{-Vl}_2\text{WO}_6$ диаграммы метастабильных фазовых равновесий. Уточнены и дополнены стабильные фазовые диаграммы двойных систем $\text{Vl}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ и $\text{Vl}_2\text{O}_3\text{-CaO}$, показано, что соединения $3\text{Vl}_2\text{O}_3\text{-2MoO}_3$ и $\text{Vl}_2\text{O}_3\text{-3MoO}_3$ обладают конгруэнтным характером плавления. Установлено, что фаза $5\text{Vl}_2\text{O}_3\text{-3CaO}$ не принадлежит к системе $\text{Vl}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ и в соответствии с установленным составом $\text{Ca}_3\text{Vl}_{9,7}\text{O}_{30,18}$ должна рассматриваться в тройной системе из оксидов висмута (III), висмута (V) и кадмия. Синтезированы новые фазы $3\text{CaO}\cdot 2\text{Vl}_2\text{WO}_6$ и $\text{Vl}_2\text{O}_3\cdot \text{CaMoO}_4$.

Впервые исследована термическая устойчивость Vl_2O_4 . Было показано, что содержание висмута (V) линейно уменьшается с ростом

температуры. При нагреве образцов Vt_2O_4 в интервале температур 20–600°C идет приращение массы образцов вследствие присоединения оксида углерода (CO) с образованием карбоната висмута.

Практическая ценность представленных результатов состоит в следующем: результаты исследования взаимодействий в оксидных системах $\text{Vt}_2\text{O}_3\text{--CaO--Mo(W)O}_3$ и полученные фазовые диаграммы стабильного и метастабильного равновесий являются необходимой физико-химической основой синтеза индивидуальных фаз. Разработана методика количественного химического анализа для определения микроколичеств Vt^{V} в присутствии избытка Vt^{III} . Выявлены процессы растворения материала контейнера (платины) в продуктах взаимодействия компонентов висмутосодержащих систем. Предложены композиции, содержащие оксиды висмута и кадмия, используемые для срачивания монокристаллов со структурой силленита и изделий из них. Выращены монокристаллы $\text{Vt}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3$ размером до 7x10x60 мм.

Апробация работ. Основные результаты исследований докладывались на ежегодных научных конференциях ИОНХ АН СССР (1986, 1987, 1988 гг.) и ЯГПИ им.К.Д.Ушинского (г.Ярославль, 1987, 1988, 1989 гг.), XIV Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Ташкент, 1989 г.).

Публикация работ. По теме диссертации опубликовано 5 работ, из них 4 статьи в журналах и 1 – тезисы доклада на XIV Менделеевском съезде.

Объем работ. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка литературы из 124 наименований работ отечественных и зарубежных авторов. Работа изложена на 140 страницах машинописного текста, включая 43 рисунков и 22 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа посвящена изучению фазовых равновесий в двой-

ных и тройных системах, содержащих оксид висмута(III) и оксиды кадмия, молибдена(VI) и вольфрама(VI) в стабильном и метастабильном состояниях, выявлению условий существования и способов синтеза индивидуальных фаз в этих системах, определению сфер возможного применения фаз и компонентов систем.

Во введении дается краткая предыстория предмета исследования, определены цели и задачи работы.

Глава I посвящена систематизации литературных данных по структуре, кристаллохимии и полиморфизму оксида висмута(III), о фазовых равновесиях в двойных системах с участием оксидов висмута(III), кадмия, молибдена(VI) и вольфрама(VI), а также системе висмут-кислород. Особое внимание уделено диаграммам $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$, являющимся сторонами исследуемых тройных диаграмм.

Отмечено, что, несмотря на большое число работ, посвященных исследованию фазообразования в системе из оксидов висмута(III) и молибдена(VI), окончательное число фаз в системе и характер их плавления остаются до конца не выясненными.

Систематизированы экспериментальные данные по фазообразованию и характеристикам фаз двойной системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CaO}$. Показаны расхождения, касающиеся числа и состава фаз системы, отмечены данные, противоречащие правилу фаз Гиббса.

Проведен анализ результатов исследования системы висмут-кислород. Показано, что среди ряда фаз (BiO ; Bi_2O_3 ; Bi_2O_4 и Bi_2O_5) наиболее устойчивой является Bi_2O_3 . Отмечено существование фаз переменного состава $\text{Bi}_2\text{O}_{2,3-2,4}$ и $\text{Bi}_2\text{O}_{2,7-2,8}$.

Противоречия, имеющиеся в литературе, объясняются, на наш взгляд, недостаточно полным использованием основных методов физико-химического анализа, применением исходных веществ разной степени очистки; кроме того, на разброс результатов большое влияние оказывают как развитый полиморфизм Bi_2O_3 , так и возможность про-

цессов метастабильного фазообразования в ряде систем.

Глава II посвящена методике исследований. Исходными веществами были оксиды висмута (III), кадмия, молибдена (VI) и вольфрама (VI) марок "ос.ч.". Образцы систем составляли через 0,5; 1,0; 2,0 и 5,0 мол.%. Анализ проводили методами дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА), локального рентгеноспектрального (ЛРСА), фазового химического анализом.

Отжиг образцов проводили в платиновых тиглях вследствие высокой реакционной способности Bi_2O_3 при высоких температурах. Температуру отжига подбирали экспериментально, по данным предварительного ДТА она составляла 0,8-0,95 $T_{\text{пл}}$ образцов. Полноту прохождения твердофазных реакций контролировали РФА и ДТА.

Дифференциально-термический анализ проводили на дериватографе "МОМ-103", используя платиновые тигли с крышками. Навеска составляла 0,5-1,0 г для ДТА и до 3,0 г для ДТГ. В качестве эталона использовали прокаленный Al_2O_3 . Скорость нагревания обычно составляла 5 град/мин и при необходимости менялась от I до I5 град/мин. Температуру определяли с точностью $\pm 3^\circ\text{C}$, изменение массы - с максимальной точностью $\pm 0,5$ мг.

РФА использовали для выяснения числа фаз и их полиморфных модификаций, а также для определения параметров ячейки монокристаллов и индивидуальных фаз. Исследования проводились на дифрактометре "Geigerflex" с использованием $\text{Cu } K_\alpha$ -излучения (Ni -фильтр) в интервале углов 2θ 10-140°.

Для определения химического состава фаз и распределения элементов по поверхности кристаллов использовали ЛРСА, который проводили на микроанализаторе MS-46.

Химический анализ образцов проводили на ионы Ca^{2+} , Bi^{3+} - комплексометрически, а на ионы Mo^{6+} и W^{6+} - гравиметрически. Для определения висмута (V) нами была разработана методика объем-

ного определения Vi^{V} в присутствии избытка Vi^{III} ж). Сущность методики состоит в восстановлении висмута(V) до висмута(III) хлороводородной кислотой в присутствии избытка иодида калия с последующим титрованием образующегося иода тиосульфатом натрия в присутствии крахмала. Удовлетворительные результаты получены при содержании в навеске 0,5–1,0 мг Vi^{V} , ошибка определения составляла 0,3–0,5%. Влияние присутствия в пробе висмута(III) на точность определения висмута(V) экспериментально не обнаружено.

В Главе III изложены результаты работы и их обсуждение.

Двойная система из оксидов кадмия и молибдена(VI) является стороной тройной системы $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{-CaO-MoO}_3$. Единственным соединением, образующимся в двойной системе, является нормальный молибдат кадмия CaMoO_4 , конгруэнтно плавящийся при $1160 \pm 3^\circ\text{C}$. Эвтектика со стороны оксида кадмия имеет состав $\text{CaO} - 58,0$ и $\text{MoO}_3 - 42,0$ мол.%, $t_{\text{пл}} = 1116^\circ\text{C}$, эвтектика со стороны оксида молибдена содержит 27,5 мол.% CaO , 72,5 мол.% MoO_3 и плавится при 746°C . Попытки синтезировать молибдаты кадмия с соотношением CaO/MoO_3 больше единицы (по аналогии с молибдатами цинка или свинца) оказались безуспешными.

Система $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ является общей для тройных систем. Нами впервые были отмечены процессы метастабильного фазообразования, протекающие в системе. Метастабильное состояние достигается перегревом образцов на $130\text{--}150^\circ\text{C}$ выше температуры плавления и последующем его охлаждением. По результатам исследования построена диаграмма фазовых равновесий системы $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ в метастабильном состоянии (рис. I). Образцы, содержащие от 2 до 12–14 мол.% CaO являются двухфазными и состоят из $\alpha\text{-Vi}_2\text{O}_3$ и β -твердого раствора. Эти образцы, закаленные от 740°C , представляют собой высокотемпе-

*) Совместно с Н.Н. Руновым (ЯГПИ, г. Ярославль).

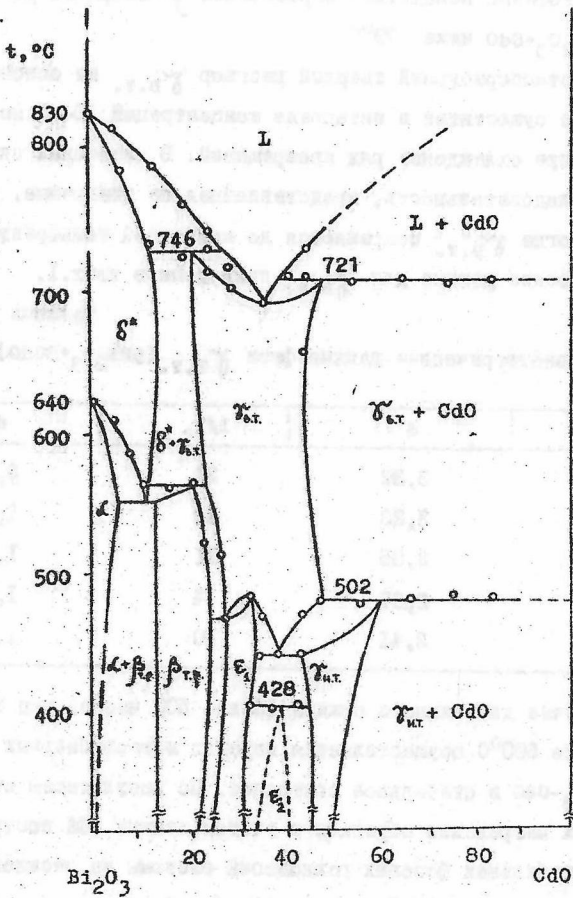


Рис. 1. Фазовая диаграмма состояния системы Bi_2O_3 - CdO при метастабильном характере взаимодействия.

ратурный δ - Vi_2O_3 -твердый раствор. В интервале 14–20 мол.% CaO образцы однофазны вследствие образования β -твердого раствора на основе $6\text{Vi}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ ниже 579°C .

Высокотемпературный твердый раствор $\chi_{\text{в.т.}}$ на основе $5\text{Vi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO}$ существует в интервале концентраций 20–45 мол.% CaO , испытывая при охлаждении ряд превращений. В некоторых случаях, вся их последовательность, представленная на диаграмме, не реализуется и тогда $\chi_{\text{в.т.}}$ сохраняется до комнатной температуры. Рентгенометрические данные для $\chi_{\text{в.т.}}$ приведены в табл. I.

Таблица I.

Рентгенометрические данные фазы $\chi_{\text{в.т.}}$ ($5\text{Vi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO}$)

I/I ₀	d	I/I ₀	d
4	3,32	24	2,14
4	3,23	42	1,75
100	3,05	11	1,52
3	2,67	4	1,38
10	2,41	10	1,35

В случае длительного отжига (более 500 часов) при температуре не выше 600°C осуществляется переход метастабильных фаз системы Vi_2O_3 - CaO в стабильное состояние. По результатам исследования кривых нагревания образцов с учетом данных РФА построена диаграмма стабильных фазовых равновесий системы из оксидов висмута (III) и кадмия (рис. 2). Характер взаимодействия компонентов системы по сравнению с метастабильным состоянием достаточно упрощается.

Соединению $6\text{Vi}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ отвечают две температурные границы: 613°C – образование и около 750°C – распад этой фазы по схеме $6\text{Vi}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO} \rightarrow \delta_{\text{т.р.}} + \text{L}$.

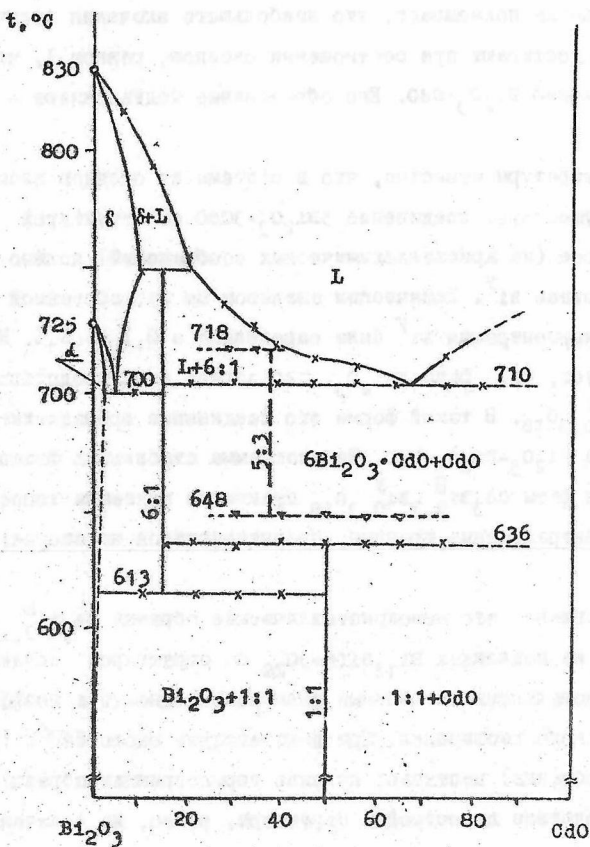


Рис. 2. Система Bi_2O_3 - CdO в состоянии стабильного фазового равновесия (пунктиром и знаком ∇ отмечены температурные границы существования соединения $5\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CdO}$).

Температурная горизонталь при 636°C прослеживается от фазы $6\text{Vi}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ до 75-80 мол. % оксида кадмия. Построение таммановского треугольника показывает, что наибольшего значения величины эндоэффектов достигают при соотношении оксидов, равном 1, что отвечает соединению $\text{Vi}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$. Его образование подтверждают и данные РФА.

Из литературы известно, что в системе из оксидов висмута (III) и кадмия существует соединение $5\text{Vi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO}$ со структурой силленита, которое (из кристаллохимических соображений) должно иметь в своем составе Vi^{V} . Химическим анализом по разработанной нами методике, концентрация Vi^{V} была определена в 3,1 масс. %. Из этого факта следует, что фаза $5\text{Vi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO}$ должна быть представлена как $\text{Ca}_3\text{Vi}_{9,7}^{\text{III}}\text{Vi}_{0,3}^{\text{V}}\text{O}_{18}$. В такой форме это соединение принадлежит тройной системе Vi_2O_3 - Bi_2O_5 - CaO . На диаграмме стабильных фазовых равновесий для фазы $\text{Ca}_3\text{Vi}_{9,7}^{\text{III}}\text{Vi}_{0,3}^{\text{V}}\text{O}_{18}$ пунктиром показаны температурные и концентрационные границы, проектирующиеся на сторону Vi_2O_3 - CaO .

Установлено, что монокристаллические образцы $\text{Ca}_3\text{Vi}_{9,7}^{\text{III}}\text{Vi}_{0,3}^{\text{V}}\text{O}_{18}$ выращенные на подложках $\text{Vi}_{12}\text{Si}(\text{Ge})\text{O}_{20}$ со структурой силленита, обладают аномальными значениями электропроводности и коэффициента термического расширения. При дилатометрии около 640°C (до плавления образца) наступает явление термострикции образца, когда он, вследствие перестройки структуры, резко, на величину около 10%, уменьшается в размерах. Кроме того, эти образцы имеют электропроводность очень высокую для соединений со структурой силленита. Для $\text{Ca}_3\text{Vi}_{9,7}^{\text{III}}\text{Vi}_{0,3}^{\text{V}}\text{O}_{18}$ $\sigma = 1,5 \cdot 10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, что на 10^{10} - 10^{12} больше, чем для остальных силленитов.

Система Vi_2O_3 - MoO_3 также является стороной тройной диаграммы. Она была исследована нами методами ДТА и РФА в области концентраций 20-27 и 50-70 мол. % Vi_2O_3 с интервалом 0,5-1,0 мол. %. Сое-

динению $3\text{Vl}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MoO}_3$ на диаграмме четко соответствует температурный максимум при $975 \pm 2^\circ\text{C}$. Эвтектика между $3\text{Vl}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MoO}_3$ и $3\text{Vl}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3$ имеет состав 63 мол.% оксида висмута(III) и 37 мол.% оксида молибдена(VI) и плавится при 960°C . ДТА образцов системы в области концентраций 20–27 мол.% Vl_2O_3 показывает температурный максимум, соответствующий фазе $\text{Vl}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3$, которая была получена нами в виде монокристаллов размером до $7 \times 10 \times 60$ мм. Таким образом, имеющиеся факты указывают на то, что в системе Vl_2O_3 – MoO_3 существуют три фазы, плавящиеся конгруэнтно: $3\text{Vl}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3$, $3\text{Vl}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MoO}_3$ и $\text{Vl}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3$.

Тройная система Vl_2O_3 – CaO – MoO_3 в отсутствие тройных конгруэнтных соединений сингулярной триангуляцией по Н.С.Курнакову (рис.3) делится на простые треугольники квазибинарными разрезами CaO – $3\text{Vl}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3$ и CaMoO_4 – $3\text{Vl}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MoO}_3$. Эти разрезы, а также разрезы CaMoO_4 – Vl_2MoO_6 , CaO – Vl_2MoO_6 , CaMoO_4 – $\text{Vl}_6\text{MoO}_{12}$ и CaMoO_4 – $\text{Vl}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MoO}_3$ были исследованы нами при помощи РДА, а часть разрезов и методами ДТА, ЛРСА и др.

Разрез CaMoO_4 – $3\text{Vl}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MoO}_3$ является простым эвтектическим (рис.4). Отличительной особенностью взаимодействия компонентов является ретроградный характер растворимости $3\text{Vl}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MoO}_3$ в молибдате кадмия, причем наибольшая величина этой растворимости достигает 22 мол.% при 975 – 1000°C . Эвтектика системы расположена при 43,0 мол.% $3\text{Vl}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MoO}_3$ и плавится при 901°C . Температура 963°C соответствует высокотемпературному $\varepsilon \rightleftharpoons \varepsilon'$ превращению $3\text{Vl}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MoO}_3$. Несмотря на то, что разрез CaMoO_4 – Vl_2MoO_6 расположен в непосредственной близости от разреза CaMoO_4 – $3\text{Vl}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MoO}_3$, характер взаимодействия их сильно отличается как числом фаз, так и сложностью фазовых превращений.

Фазовая диаграмма разреза CaMoO_4 – Vl_2MoO_6 представлена на рис.5. В солидусной части образуется соединение $\text{Vl}_4\text{CaMo}_3\text{O}_{16}$

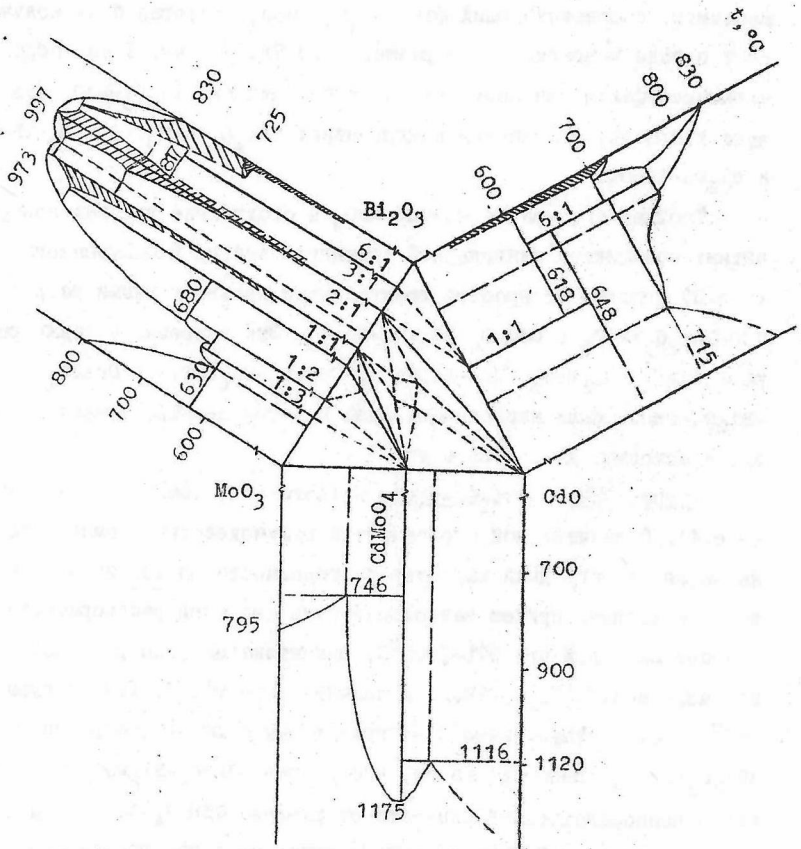


Рис. 3. Концентрационный треугольник системы Bi_2O_3 - CdO - MoO_3 .

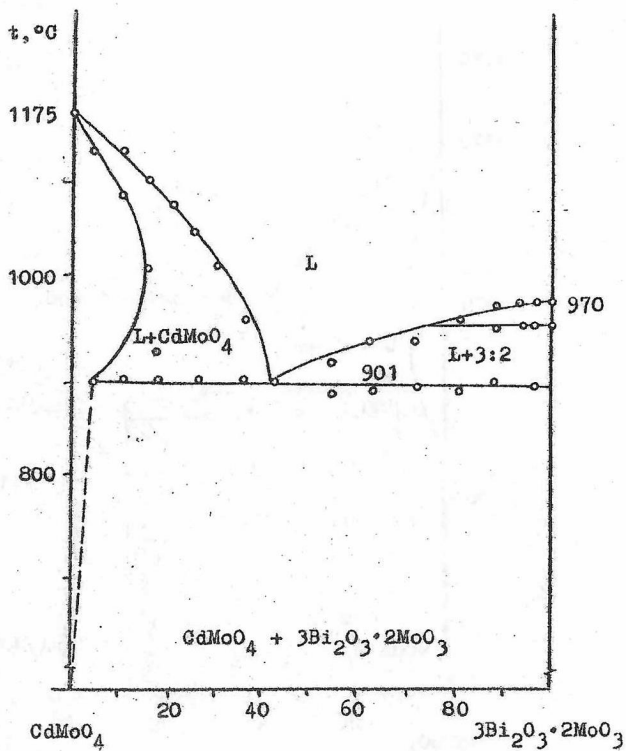
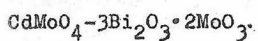


Рис. 4. Фазовая диаграмма разреза



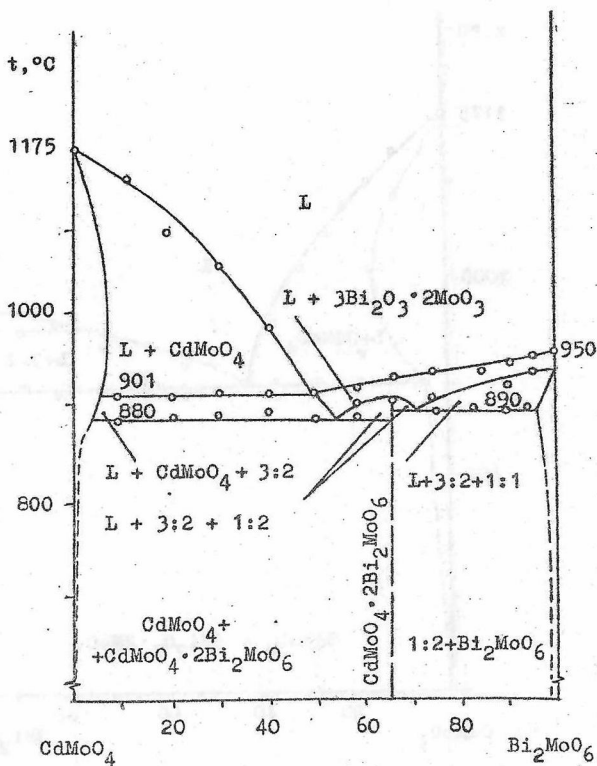


Рис. 5. Фазовая диаграмма разреза CdMoO_4 - Bi_2MoO_6 .

($\text{CdMoO}_4 \cdot 2\text{Vb}_2\text{MoO}_6$). Фаза такого состава появляется в образцах (по данным РФА) уже после отжига в течение 15–20 часов при $750\text{--}800^\circ\text{C}$. Характер плавления тройной фазы инконгруэнтный, на что указывают два эндотермических эффекта при 903 и 920°C на кривой нагревания образца. Первый из эффектов соответствует процессу распада $\text{CdMoO}_4 \cdot 2\text{Vb}_2\text{MoO}_6 \rightarrow \text{L} + 3\text{Vb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MoO}_3$, а второй – ликвидусу системы. Эвтектика разреза имеет состав $49,0$ мол.% CdMoO_4 и $51,0$ мол.% Vb_2MoO_6 и плавится при 901°C .

Общим с разрезом $\text{CdMoO}_4\text{--}3\text{Vb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MoO}_3$ является ретроградная растворимость Vb_2MoO_6 в CdMoO_4 , хотя величина ее в 2–2,5 раза меньше.

Разрез $\text{CdMoO}_4\text{--Vb}_2\text{O}_3$ в исследованной области 0–30 мол.% Vb_2O_3 характеризуется значительным (на 200°) снижением температуры плавления молибдата кадмия при незначительных (5–15 мол.%) добавках оксида висмута. Такое положение кривой ликвидуса позволяет существенно упростить способ получения монокристаллов CdMoO_4 при выращивании их из раствора в расплаве Vb_2O_3 по Чохральскому.

Разрезы $\text{CaO--}3\text{Vb}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3$; $\text{Vb}_2\text{O}_3\text{--CdMoO}_4\text{--}3\text{Vb}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3$; $\text{Vb}_2\text{O}_3\text{--CdMoO}_4$ – 3:2; $\text{CdMoO}_4\text{--Vb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MoO}_3$ являются простыми эвтектическими разрезами.

Сингулярной триангуляцией по Н.С.Курнакову тройная система $\text{Vb}_2\text{O}_3\text{--CaO--WO}_3$ делится на простые треугольники следующими квазибинарными разрезами: $\text{CaO--}3\text{Vb}_2\text{O}_3 \cdot \text{WO}_3$, $\text{CaO--Vb}_2\text{O}_3 \cdot \text{WO}_3$ и $\text{CaWO}_4\text{--Vb}_2\text{O}_3 \cdot \text{WO}_3$. Нами были исследованы эти разрезы, а также частично политермический разрез $\text{Vb}_2\text{O}_3\text{--CaWO}_4$. Концентрационный треугольник системы $\text{Vb}_2\text{O}_3\text{--CaO--WO}_3$ приведен на рис.6.

При взаимодействии компонентов в квазибинарном разрезе $\text{CaO--Vb}_2\text{WO}_6$ образуется соединение $3\text{CaO} \cdot 2\text{Vb}_2\text{WO}_6$, имеющее конгруэнтный характер плавления при $995 \pm 3^\circ\text{C}$. Эвтектики тройной фазы с исходными компонентами расположены при 33,5 мол.% Vb_2WO_6 (978°C) со сто-

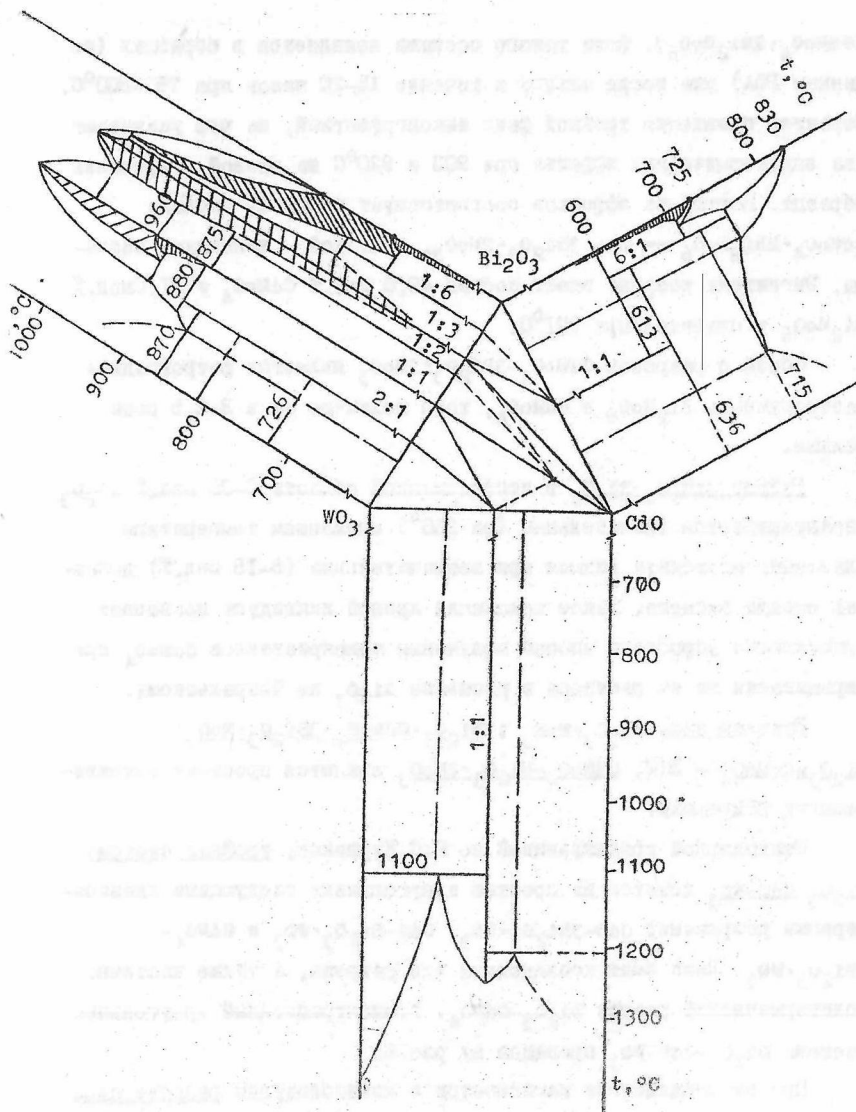
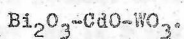


Рис. 6. Концентрационный треугольник системы



роны оксида кадмия и при 47,5 мол.% Bi_2WO_6 ($t = 937^\circ\text{C}$) со стороны вольфрамата висмута. Температуре 937°C соответствует наибольшая по величине область гомогенности (10–12%) соединения $3\text{CaO} \cdot 2\text{Bi}_2\text{WO}_6$, испытывающего полиморфное превращение при 866°C . Рентгенометрические данные соединения $3\text{CaO} \cdot 2\text{Bi}_2\text{WO}_6$, имеющего тетрагональную структуру, приведены в табл.2.

Таблица 2.

Рентгенометрические данные $3\text{CaO} \cdot 2\text{Bi}_2\text{WO}_6$

I/I_0	d	I/I_0	d
2	4,61	3	2,132
2	3,792	25	1,900
3	3,445	19	1,855
100	3,098	24	1,624
80	3,034	15	1,584
40	2,682	8	1,552
30	2,621	6	1,516
5	2,464	3	1,482
4	2,414		

Разрез $\text{CaO}-\text{Bi}_6\text{WO}_{12}$, согласно результатам исследований, простой, эвтектического типа. Температурные горизонталы при 796 и 870°C соответствуют эвтектике системы и полиморфному превращению $\text{Bi}_6\text{WO}_{12}$.

Разрез $\text{CaWO}_4-\text{Bi}_2\text{WO}_6$ расположен в тройной системе $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{WO}_3$ аналогично разрезу $\text{CaMoO}_4-\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ в системе из оксидов висмута (III), кадмия и молибдена (VI), но характер фазовых взаимодействий отличается от молибденсодержащей системы. По данным РФА, все образцы разреза содержат в низкотемпературной области только исходные компоненты. На кривых нагревания отожженных образцов,

начиная с концентрации Bi_2WO_6 , равной 18,5 мол.%, появляются два эффекта, коррелирующие по интенсивностям, — при 981 и 1025°C. Кроме этого, эвтектическая горизонталь, по данным ДТА, прослеживается только от 35 мол.% Bi_2WO_6 . Совокупность этих данных позволяет интерпретировать их единственным образом — предположить существование в узком температурном интервале (44°) тройной фазы, содержащей около 33 мол.% Bi_2WO_6 , т.е. $2\text{CaWO}_4 \cdot \text{Bi}_2\text{WO}_6$. Закалкой образцов от указанного интервала температур получить тройную фазу не удастся. РФА таких образцов показывает лишь наличие исходных вольфрамов.

Температурная горизонталь 951°C отвечает полиморфизму Bi_2WO_6 .

Для разреза CaWO_4 - Bi_2WO_6 показано наличие метастабильного характера фазовых взаимодействий. При записи кривых охлаждения образцов, перегретых на 130-150°C, установлено, что количество температурных эффектов уменьшается, характер фазовых взаимодействий упрощается. На метастабильной диаграмме остаются лишь те эффекты, которые соответствуют ликвидусу в эвтектике разреза, а также полиморфному превращению Bi_2WO_6 . Хотя температура эвтектики снижается с 1016 до 998°C, полиморфизм наблюдается при 850 вместо 951°C.

Общим, как для стабильного, так и для метастабильного взаимодействия в системе CaWO_4 - Bi_2WO_6 является неизменность состава эвтектики, а также наличие узких (до 2-4 мол.%) областей гомогенности вблизи исходных компонентов.

Рассмотрено взаимодействие платины с компонентами и фазами системы Bi_2O_3 - CaO в области 35-55 мол.% оксида кадмия. При взаимодействии расплава фазы $5\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaO}$ с платиной образуется коричневый порошок, содержащий, по данным ЛРСА, 45-50 масс.% кадмия и 34-37 масс.% платины, что соответствует двойному оксиду Ca_2PtO_4 .

В аналогичном опыте, но при соотношении оксидов висмута и

кадмия, равном 1:1, были получены монокристаллические "усы" Cd_2PtO_4 длиной до 300 мкм и шириной 30-50 мкм. Вхождения висмута в состав двойных платиновых оксидов, по данным ЛРСА, не обнаружено, однако, в некоторых опытах из расплава выделяются пластинки (около 0,5-1,0 мм²) металлической платины, образовавшиеся, по-видимому, при диссоциации двойного висмут-платинового оксида, вследствие его меньшей, чем у Cd_2PtO_4 , термической устойчивости.

Смешанный оксид висмута Vi_2O_4 ($\text{Vi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Vi}_2\text{O}_5$) является одной из фаз системы висмут-кислород, содержащей Vi^{V} . Ранее было показано вхождение висмута (У) в некоторые фазы системы из оксидов висмута и кадмия. Для использования Vi_2O_4 в качестве исходного компонента при синтезе образцов, содержащих Vi^{V} , необходимо исследовать его термическую устойчивость.

Впервые было установлено, что с ростом температуры соотношение $\text{Vi}^{\text{III}}/\text{Vi}^{\text{V}}$ в Vi_2O_4 увеличивается, а каждому значению температуры соответствует определенное количество Vi^{V} , причем наблюдается линейная зависимость содержания Vi^{V} от температуры и времени отжига образцов Vi_2O_4 (рис. 7).

При проведении ДТА, а также при длительном (более 500 часов) отжиге на воздухе навесок Vi_2O_4 показано, что масса образцов неизменно увеличивается. Химическим анализом было установлено, что приращение массы идет за счет взаимодействия Vi_2O_4 и оксида углерода (IV) с образованием карбоната висмута (Vi_2O_2) CO_3 . На рис. 8 показана зависимость скорости достижения насыщения образцов CO_2 от времени и температуры.

По результатам исследований были разработаны и успешно опробованы составы на основе оксидов кадмия и висмута для сращивания монокристаллов соединений со структурой силленита и изделий из них.

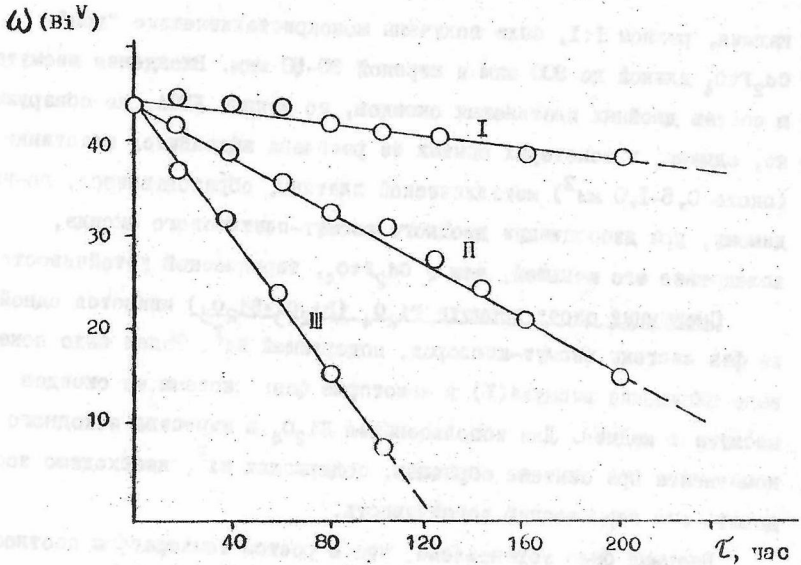


Рис. 7. Зависимость содержания Bi^{V} от температуры и времени отжига образцов Bi_2O_4 :
I - 200, II - 250, III - 300°C.

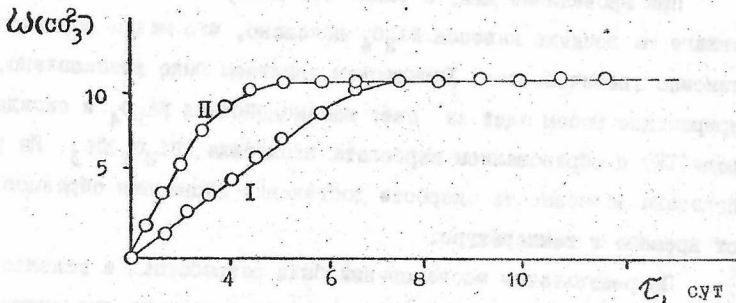


Рис. 8. Зависимость содержания CO_3^{2-} в образцах Bi_2O_4 от времени:
I - 200, II - 300°C.

ВЫВОДЫ

I. Методами физико-химического анализа (ДТА, РФА, ЛРСА и др.)

впервые изучены фазовые равновесия в тройных системах Vl_2O_3 -
- $\text{CaO}-\text{MoO}_3$ и $\text{Vl}_2\text{O}_3-\text{CaO}-\text{WO}_3$, в результате чего:

- показано существование тройных соединений $3\text{CaO}\cdot 2\text{Vl}_2\text{WO}_6$,

$\text{Vl}_2\text{O}_3\cdot \text{CaMoO}_4$ и $\text{CaMoO}_4\cdot 2\text{Vl}_2\text{MoO}_6$. Фаза $3\text{CaO}\cdot 2\text{Vl}_2\text{WO}_6$ конгруэнтно плавится при 995°C и испытывает полиморфный переход около 880°C . Фаза $\text{Vl}_2\text{O}_3\cdot \text{CaMoO}_4$, образующая широкую (до 20 мол.%) область δ' -твердых растворов, инконгруэнтно плавится при 930°C . Фаза $\text{CaMoO}_4\cdot 2\text{Vl}_2\text{MoO}_6$ существует лишь в твердой части и распадается при 900°C ;

- проведена триангуляция тройных систем, изучены квазибинарные разрезы $\text{CaMoO}_4-3\text{Vl}_2\text{O}_3\cdot 2\text{MoO}_3$, $\text{CaO}-\text{Vl}_6\text{MoO}_{12}$, CaMoO_4 -
- $\text{Vl}_2\text{O}_3\cdot 3\text{MoO}_3$, $\text{CaO}-\text{Vl}_2\text{WO}_6$, $\text{CaO}-\text{Vl}_6\text{WO}_{12}$, $\text{CaWO}_4-\text{Vl}_2\text{WO}_6$, а также разрезы $\text{CaMoO}_4-\text{Vl}_2\text{O}_3\cdot 2\text{MoO}_3$, $\text{CaMoO}_4-\text{Vl}_2\text{MoO}_6$ и, частично, разрезы $\text{Vl}_2\text{O}_3-\text{CaMo(W)O}_4$;

2. Исследованы двойные системы $\text{Vl}_2\text{O}_3-\text{CaO}$, $\text{CaO}-\text{MoO}_3$ и $\text{Vl}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3$:

- уточнена стабильная фазовая диаграмма системы $\text{Vl}_2\text{O}_3-\text{CaO}$: показано, что соединения $6\text{Vl}_2\text{O}_3\cdot \text{CaO}$ и $\text{Vl}_2\text{O}_3\cdot \text{CaO}$ существуют лишь в твердой части при температурах 613-749 и до 636°C , соответственно. Впервые установлено, что соединение $5\text{Vl}_2\text{O}_3\cdot 3\text{CaO}$ не принадлежит двойной системе, а, в соответствии с составом $\text{Ca}_3\text{Vl}_{9,7}\text{Vl}_{10,3}^{\text{Y}}\text{O}_{18}$, принадлежит тройной системе $\text{Vl}_2\text{O}_3-\text{Vl}_2\text{O}_5-\text{CaO}$. Охлаждением образцов системы от расплава до 700°C с последующей закалкой, а также при выращивании из расплава получена фаза состава $\text{Ca}_3\text{Vl}_{9,7}\text{Vl}_{10,3}^{\text{Y}}\text{O}_{18}$ со структурой силленита ($a = 10,20 \text{ \AA}$) и аномально высокой электропроводностью $\sigma = 1,5 \cdot 10^{-1} \text{ Ом}^{-1}\cdot \text{см}^{-1}$, что на 10-12 порядков выше, чем у остальных фаз с аналогичной структурой;

- впервые установлены и исследованы процессы метастабильного фазообразования в системе $\text{V}_2\text{O}_3\text{-CaO}$, построена метастабильная фазовая диаграмма системы. Отмечено существование узких (2-6 мол.%) областей низкотемпературных α -, β - и $\gamma_{\text{н.т.}}$ твердых растворов и широкой (около 25 мол.%) области $\gamma_{\text{в.т.}}$ твердого раствора;
 - впервые исследовано взаимодействие компонентов и построена диаграмма системы CaO-MoO_3 . Показано, что единственным двойным соединением этой системы является нормальный молибдат кадмия CdMoO_4 ;
 - уточнены фазовые взаимодействия компонентов в системе $\text{V}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$. Характер плавления соединений $3\text{V}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MoO}_3$ и $\text{V}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3$ определен нами как конгруэнтный. Построена уточненная фазовая диаграмма системы $\text{V}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$;
 - выявлено растворение платины в продуктах взаимодействия компонентов системы $\text{CaO-V}_2\text{O}_3$.
3. Аналитическими методами определено существование висмута в двух степенях окисления в соединении $\text{Ca}_3\text{V}_{9,7}\text{V}_{0,3}\text{O}_{18}$. Для количественного определения V^{V} разработана методика, позволяющая определять висмут в обеих степенях окисления.
 4. Для смешанного оксида висмута V_2O_4 впервые установлен четкая корреляция между температурой и соотношением $\text{V}^{\text{III}}/\text{V}^{\text{V}}$. Показано, что концентрация V^{V} при отжиге образцов на воздухе обратно пропорциональна температуре отжига, а процесс перехода $\text{V}^{\text{V}} \rightarrow \text{V}^{\text{III}}$ является необратимым. Взаимодействие V_2O_4 с оксидом углерода (IV) происходит во всем интервале концентраций и температур с образованием карбоната висмута $\text{V}_2\text{O}_4\text{CO}_3$.
 5. Предложены составы на основе оксидов висмута (III) и кадмия, позволяющие выращивать монокристаллы соединений со структурой силленита и изделия из них.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Щенев А.В., Скориков В.М., Кяргин Ю.Ф. Фазовые равновесия в системе из оксидов висмута, кадмия и вольфрама / В сб.: Физико-химические исследования равновесий в растворах. Ярославль, 1986. С.21-25.
2. Щенев А.В., Скориков В.М., Кяргин Ю.Ф. Система $\text{CaO}-\text{MoO}_3$ // Ж. неорганической химии. 1987. Т.32. № 3. С.1099-1100.
3. Щенев А.В., Скориков В.М., Кяргин Ю.Ф. Фазовые равновесия в системе из оксидов висмута, кадмия и молибдена / В сб.: Физико-химические исследования равновесий в растворах. Ярославль, 1987. С.78-85.
4. Щенев А.В., Скориков В.М., Кяргин Ю.Ф. Исследование метастабильного равновесия в системе $\text{V}_2\text{O}_3-\text{CaO}$ // Ж. неорганической химии. 1988. Т.33. № 3. С.721-723.
5. Рунов Н.Н., Кяргин Ю.Ф., Щенев А.В. Изучение термической устойчивости смешанного оксида V_2O_4 / Тез. докл. XIV Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. М.: Наука, 1989. С.586.



Подписано в печать 12.12.89. АК 09536.
Формат 60x84^I/16. Бумага тип. № 1. Офсетная печать.
Печ.л. 1,0. Тираж 100. Заказ 3454. Бесплатно.
Типография Ярославского политехнического института.
Ярославль, ул. Советская, 14а.