

ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ СИСТЕМ $\text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{MO} - \text{V}_2\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$)

А.Н. Чванова, Т.И. Красненко, М.В. Ротермель, В.В. Викторов

Представленные в работе диаграммы $\text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{MO} - \text{V}_2\text{O}_5$, где $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$, отнесённые к субсолидусным температурам, построены методом изованадатных сечений с учётом возможности двойного катионного замещения кальция на ионы Zn^{2+} и Cd^{2+} , а также на ионы натрия. Существенное отличие построенных диаграмм фазовых равновесий систем $\text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{MO} - \text{V}_2\text{O}_5$, где $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$, определяется объёмами полиэдрических составляющих взаимодействующих ванадатов, которые обуславливают протяжённость твёрдых растворов систем, а, следовательно, и конфигурацию сечений.

Ключевые слова: ванадаты, многокомпонентные системы, метод изованадатных сечений, координационный полиэдр, диаграмма фазовых равновесий.

Двойные натрийсодержащие ванадаты кальция, кадмия и цинка, образующиеся в тройных системах из оксидов кальция, натрия, ванадия, цинка и кадмия перспективны как сегнетоэлектрики, твердые электролиты, оптически активные материалы. Настоящая работа посвящена изучению фазового состава четырехкомпонентных систем с целью обнаружения тройных ванадатов и построения фазовых диаграмм в субсолидусной области, поскольку сведений ни о тройных соединениях, ни о фазовых соотношениях в системах $\text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{MO} - \text{V}_2\text{O}_5$, где $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$ в литературе не имеется.

Для построения фазовых диаграмм многокомпонентных систем использованы данные о трехкомпонентных системах, опубликованные в литературе, а также полученные в настоящей работе. Наряду с этим учтены возможности двойного катионного замещения кальция не только на ионы двухвалентных металлов, но и на ионы натрия. Все представленные ниже диаграммы построены методом изованадатных сечений [1] и отнесены к субсолидусным температурам. Образцы синтезировали по стандартной керамической технологии из оксидов (карбонатов), взятых в соответствующих пропорциях, фазовый состав определяли по данным РФА (ДРОН-3).

Система $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O}$. Триангуляция системы $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{NaVO}_3 - \text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ приведена на рис. 1. Оксидные ванадиевые (ОВБ) $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ (β) и $\text{Na}_{2+2x}\text{V}_6\text{O}_{16}$ (α) расположены в системе $\text{NaVO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ (без учета V^{4+}) в виде фиксированных составов (без учета областей гомогенности) [2].

Система $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{NaVO}_3 - \text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$. Конфигурация диаграммы системы $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{NaVO}_3 - \text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ установлена в [3], однако наши повторные исследования не подтвердили равновесия $\text{Zn}_3(\text{VO}_4)_2 - \text{NaVO}_3$, поскольку после отжига смесей (1) $\text{NaVO}_3 + \text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (твердофазный отжиг, 600 °С, продолжительность 70 – 80 ч, а также медленное охлаждение расплава с последующим твердофазным отжигом), (2) $\text{Na}_2\text{V}_5\text{O}_{13,3}$ (ОВБ α -типа) + $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (твердофазный отжиг, 500 °С,

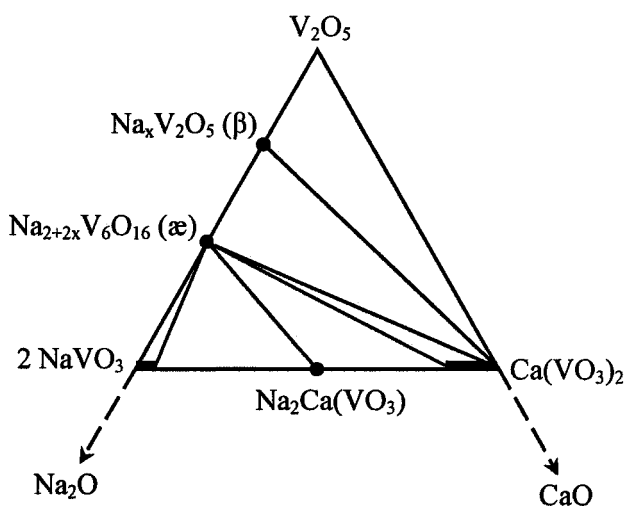


Рис. 1. Диаграмма фазовых равновесий системы $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{NaVO}_3 - \text{Ca}(\text{VO}_3)_2$

продолжительность 100 ч), (3) $0,05 \text{ NaVO}_3 + 0,95 \text{ Zn}(\text{VO}_3)_2$ (твердофазный отжиг, 560 °С, продолжительность 50 ч) зафиксированы следующие компоненты: (1) $\text{NaVO}_3, \text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$; (2) ОВБ α -типа, $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$; (3) ОВБ β -типа, $\text{Zn}(\text{VO}_3)_2, \text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$. На основании этого сделан вывод о том, что в

системе $V_2O_5 - NaVO_3 - Zn_2V_2O_7$ метаванадат цинка сопряжен с ОББ β -типа, а пированадат – с обеими натриевыми бронзами (рис. 2).

Система $V_2O_5 - Na_4V_2O_7 - Cd_2V_2O_7$. Данная система исследована в [3], ее фрагмент приведен на рис. 3.

Системы $V_2O_5 - Ca(VO_3)_2 - Zn_2V_2O_7$ и $V_2O_5 - Ca_2V_2O_7 - Cd_2V_2O_7$. Равновесия в данных системах устанавливали с учетом образования твердых растворов в двойных системах $Ca(VO_3)_2 - M(VO_3)_2$, где $M = Zn, Cd$ [4]. **Система $V_2O_5 - Ca(VO_3)_2 - Zn_2V_2O_7$.** Для установления конфигурации данной диаграммы исследован фазовый состав равновесного образца, соответ-

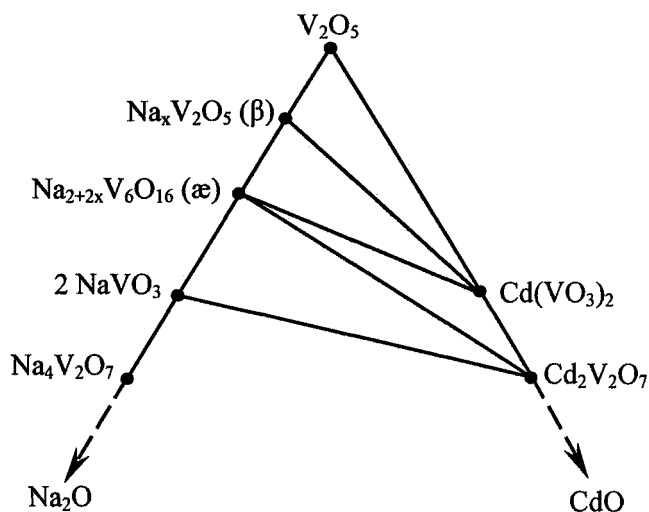


Рис. 3. Диаграмма фазовых равновесий системы $V_2O_5 - Na_4V_2O_7 - Cd_2V_2O_7$ в субсолидусной области

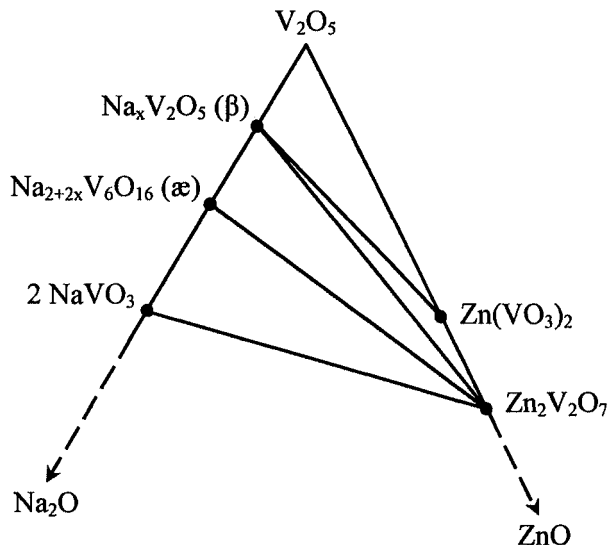


Рис. 2. Диаграмма фазовых равновесий системы $V_2O_5 - NaVO_3 - Zn_2V_2O_7$

ствующего исходной смеси: $0,5 Ca(VO_3)_2 + 0,5 Zn_2V_2O_7$. Образец получали двумя способами: путем твердофазного отжига при $650\text{ }^\circ\text{C}$, а также из расплава с последующим твердофазным отжигом. Оба способа привели к одному результату. Равновесные образцы содержат два компонента: метаванадат кальция и пированадат цинка. Триангуляция системы $V_2O_5 - Ca(VO_3)_2 - Zn_2V_2O_7$ представлена на рис. 4а. **Система $V_2O_5 - Ca_2V_2O_7 - Cd_2V_2O_7$.** Известно, что в системе $Ca_2V_2O_7 - Cd_2V_2O_7$ наряду с твердыми растворами на основе пированадатов двухвалентных

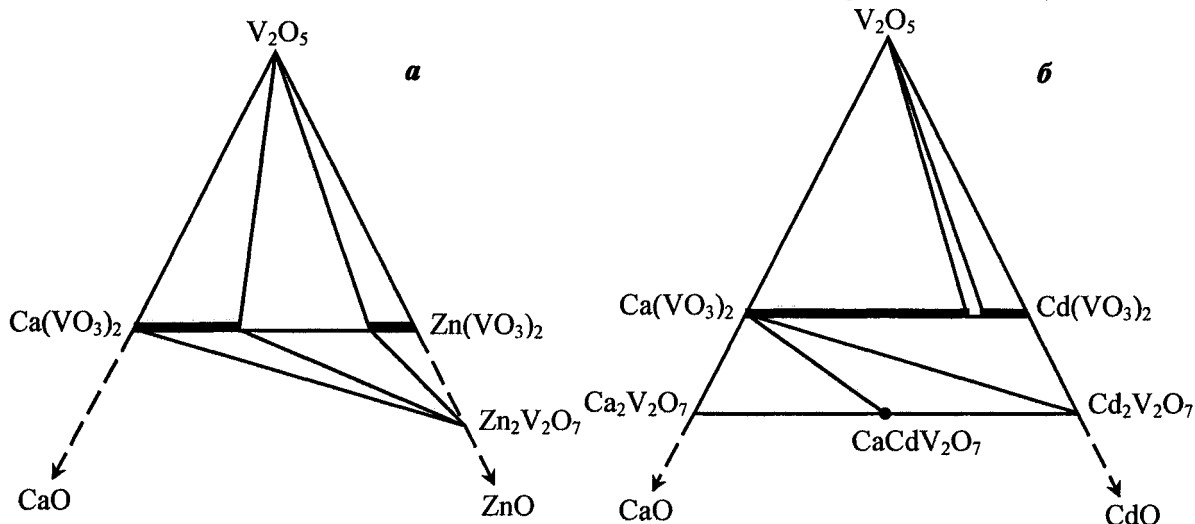


Рис. 4. Диаграммы фазовых равновесий систем $V_2O_5 - Ca(VO_3)_2 - Zn_2V_2O_7$ (а) и $V_2O_5 - Ca_2V_2O_7 - Cd_2V_2O_7$ (б) в субсолидусной области

двухвалентных металлов образуется, согласно [5], двойной пированадат кальция-кадмия. Для проведения триангуляции системы $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7 - \text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ выполнен фазовый анализ образцов, отвечающих по составу двум значимым точкам, лежащим на диаграмме на пересечении предполагаемых равновесии между $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ и CaCdV_2O_7 ; $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ и $\text{Cd}(\text{VO}_3)_2$, а также между $\text{Cd}(\text{VO}_3)_2$ и CaCdV_2O_7 ; $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ и $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$. Установлено, что метаванадат кальция сопряжен с пированадатом кадмия и двойным пированадатом кальция и кадмия (рис. 4б).

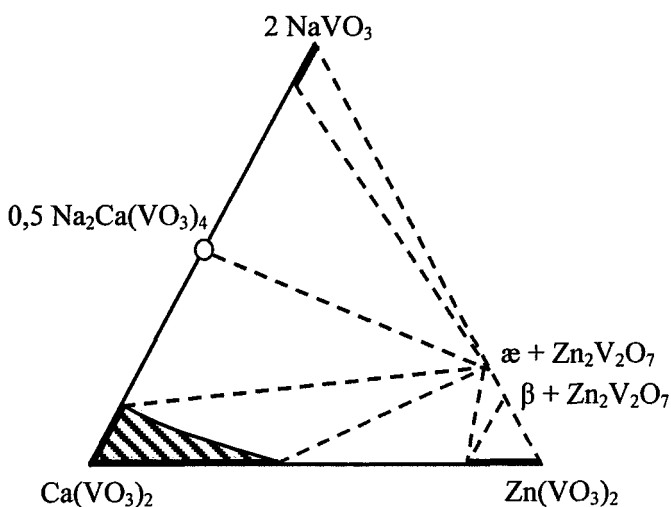


Рис. 5. Сечение $2 \text{Na}(\text{VO}_3)_2 - \text{Ca}(\text{VO}_3)_2 - \text{Zn}(\text{VO}_3)_2$ четверной диаграммы состояния системы $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{NaVO}_3 - \text{Ca}(\text{VO}_3)_2 - \text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$

Система $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{NaVO}_3 - \text{Ca}(\text{VO}_3)_2 - \text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$. На изованадатном сечении $\text{NaVO}_3 - \text{Ca}(\text{VO}_3)_2 - \text{Zn}(\text{VO}_3)_2$ (рис. 5) установлен фазовый состав обожженных ($500 - 550^\circ\text{C}$, $80 - 100$ ч) смесей: (1) – $0,5 \text{Zn}(\text{VO}_3)_2 + 0,5 \text{Na}_2\text{Ca}(\text{VO}_3)_4$; (2) – $0,7 \text{Zn}(\text{VO}_3)_2 + 0,3 \text{Na}_2\text{Ca}(\text{VO}_3)_4$; (3) – $0,8 \text{Zn}(\text{VO}_3)_2 + 0,2 \text{Na}_2\text{Ca}(\text{VO}_3)_4$; (4) – $0,3 \text{Ca}(\text{VO}_3)_2 + 0,2 \text{Zn}(\text{VO}_3)_2 + 0,5 \text{Na}_2\text{Ca}(\text{VO}_3)_4$; (5) – $0,5 \text{Ca}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}(\text{VO}_3)_4 + 0,5 \text{Ca}_{0,84}\text{Na}_{0,32}(\text{VO}_3)_2$; (6) – $0,615 \text{NaVO}_3 +$

$0,270 \text{Zn}(\text{VO}_3)_2 + 0,115 \text{Ca}(\text{VO}_3)_2$. Фазовый состав прошедших термообработку образцов свиде-

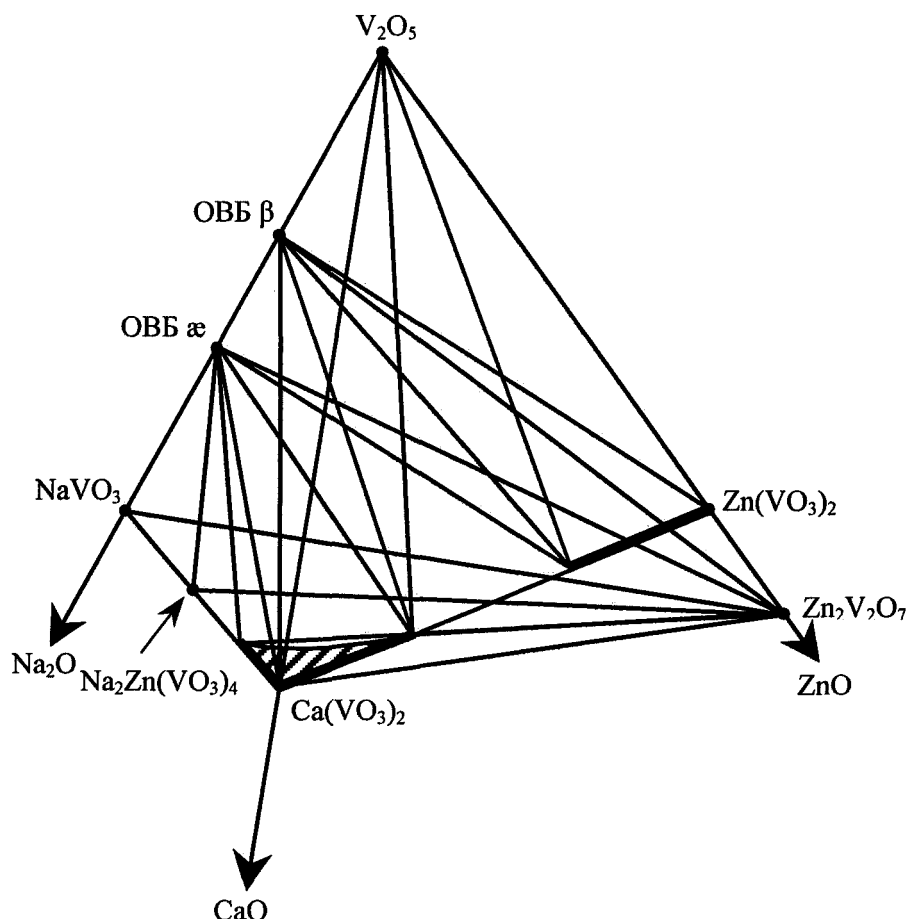


Рис. 6. Диаграмма состояния системы $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{NaVO}_3 - \text{Ca}(\text{VO}_3)_2 - \text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$

тельствует об отсутствии в системе $V_2O_5 - NaVO_3 - Ca(VO_3)_2 - Zn_2V_2O_7$ тройных ванадатов. В исследованных образцах найдены следующие фазовые составляющие: (1), (4) – $Na_2Ca(VO_3)_4$, ОБВ α -типа, $Zn_2V_2O_7$, $Ca_{0,84}Na_{0,32}(VO_3)_2$, (2), (5) – $Ca_{1-x}Zn_xNa_{2y}(VO_3)_2$, ОБВ α -типа, $Zn_2V_2O_7$, (3) – $Ca_{0,6}Zn_{0,4}(VO_3)_4$, $Zn_{0,85}Ca_{0,15}(VO_3)_2$, ОБВ α -типа, $Zn_2V_2O_7$, (6) – $Zn_2V_2O_7$, $Na_{0,95}Ca_{0,025}VO_3$, ОБВ α -типа, $Na_2Ca(VO_3)_4$.

Полученная информация о сечении $NaVO_3 - Ca(VO_3)_2 - Zn(VO_3)_2$ позволила выявить следы секущих вторичных тетраэдров, что в свою очередь послужило основной информацией (совместно с диаграммами ограничения) для тетраэдрации диаграммы системы $V_2O_5 - NaVO_3 - Ca(VO_3)_2 - Zn_2V_2O_7$. Диаграмма четверной системы разбивается на четырнадцать вторичных тетраэдров (рис. 6):

- I. ОБВ β -типа – $V_2O_5 - Zn_{1-x}Ca_x(VO_3)_2$,
- II. ОБВ β -типа – $V_2O_5 - Zn_{0,85}Ca_{0,15}(VO_3)_2 - Ca_{0,6}Zn_{0,4}(VO_3)_2$,
- III. ОБВ β -типа – $V_2O_5 - Ca_{1-x}Zn_x(VO_3)_2$,
- IV. ОБВ β -типа – $Zn_2V_2O_7 - Zn_{1-x}Ca_x(VO_3)_2$,
- V. ОБВ β -типа – $Zn_2V_2O_7 - ОБВ \alpha$ -типа – $Zn_{0,85}Ca_{0,15}(VO_3)_2$,
- VI. ОБВ β -типа – ОБВ α -типа – $Zn_{0,85}Ca_{0,15}(VO_3)_2 - Ca_{0,6}Zn_{0,4}(VO_3)_2$,
- VII. ОБВ β -типа – ОБВ α -типа – $Ca_{1-x}Zn_x(VO_3)_2$,
- VIII. ОБВ α -типа – $Ca_{1-x-y}Zn_xNa_{2y}(VO_3)_2$,
- IX. ОБВ α -типа – $Zn_2V_2O_7 - Zn_{0,85}Ca_{0,15}(VO_3)_2 - Ca_{0,6}Zn_{0,4}(VO_3)_2$,
- X. ОБВ α -типа – $Zn_2V_2O_7 - Na_{1-x}Ca_{0,5x}VO_3$,
- XI. ОБВ α -типа – $Zn_2V_2O_7 - Na_{0,95}Ca_{0,025}VO_3 - Na_2Ca(VO_3)_4$,
- XII. ОБВ α -типа – $Zn_2V_2O_7 - Ca_{0,84}Na_{0,32}(VO_3)_2 - Ca_{0,6}Zn_{0,4}(VO_3)_2$,
- XIII. ОБВ α -типа – $Zn_2V_2O_7 - Na_2Ca(VO_3)_4 - Ca_{0,84}Na_{0,32}(VO_3)_2$,
- XIV. $Zn_2V_2O_7 - Ca_{1-x-y}Zn_xNa_{2y}(VO_3)_2$.

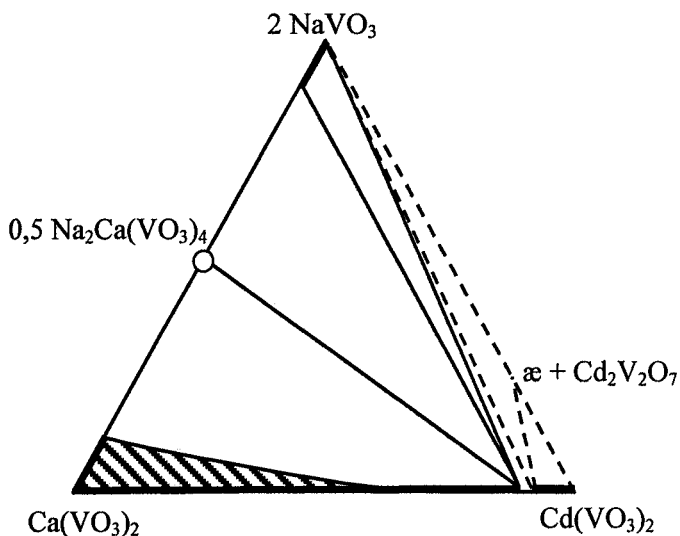


Рис. 7. Сечение $NaVO_3 - Ca(VO_3)_2 - Cd(VO_3)_2$ четверной диаграммы состояния системы $V_2O_5 - NaVO_3 - Ca(VO_3)_2 - Cd_2V_2O_7$

Система $V_2O_5 - NaVO_3 - Ca(VO_3)_2 - Cd_2V_2O_7$.

На секущей плоскости, проходящей через метаванадаты натрия, кальция и кадмия, для анализа были выбраны точки следующего состава (рис. 7): (1) – $0,05 Na_2Ca(VO_3)_4 + 0,73 NaVO_3 + 0,22 Cd(VO_3)_2$; (2) – $0,05 Na_2Ca(VO_3)_4 + 0,95 Cd(VO_3)_2$; (3) – $0,3 Na_2Ca(VO_3)_4 + 0,7 Cd(VO_3)_2$; (4) – $0,5 Ca_{0,9}Cd_{0,1}(VO_3)_2 + 0,5 Ca_{0,84}Na_{0,32}(VO_3)_2$. Образцы отжигали в твердофазном режиме при температуре $550^\circ C$. После достижения равновесия при $550^\circ C$ фазовый анализ дал следующие результаты: в точке (1) присутствуют четыре фазы: $NaVO_3$, $Cd_{0,9}Ca_{0,1}(VO_3)_2$, ОБВ α -типа, $Cd_2V_2O_7$; образец (2) содержит ОБВ α -типа, пированадат кадмия $Cd_2V_2O_7$, $Cd_{1-x}Ca_x(VO_3)_2$. В точке (3) сосуществуют $NaVO_3$, $Na_2Ca(VO_3)_4$ и $Ca_{0,1}Cd_{0,9}(VO_3)_2$. В точке (4) фиксиру-

ется твердый раствор $Ca_{1-x}Cd_x(VO_3)_2$ и небольшое количество $Na_2Ca(VO_3)_4$. Как и в случае четверной системы с участием оксида цинка, в рассмотренной системе $NaVO_3 - Ca(VO_3)_2 - Cd(VO_3)_2$ образуется твердый раствор с замещением на натрий и кадмий. Полученные данные по фазовому составу сечения, проходящего через метаванадаты, достаточны для тетраэдрации системы $V_2O_5 - NaVO_3 - Ca(VO_3)_2 - Cd_2V_2O_7$. Диаграмма разбивается на четырнадцать вторичных тетраэдров (рис. 8):

- I. ОБВ β -типа – $V_2O_5 - Ca_{1-x}Cd_x(VO_3)_2$,
- II. ОБВ β -типа – ОБВ α -типа – $Ca_{1-x}Cd_x(VO_3)_2$,
- III. ОБВ α -типа – $Ca_{1-x-y}Cd_xNa_{2y}(VO_3)_2$,

- IV. ОВБ α -типа – $\text{Ca}_{0,84}\text{Na}_{0,32}(\text{VO}_3)_2 - \text{Na}_2\text{Ca}(\text{VO}_3)_4 - \text{Ca}_{0,1}\text{Cd}_{0,9}(\text{VO}_3)_2$,
- V. ОВБ α -типа – $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{VO}_3)_4 - \text{Ca}_{0,1}\text{Cd}_{0,9}(\text{VO}_3)_2 - \text{Na}_{0,95}\text{Ca}_{0,025}\text{VO}_3$,
- VI. ОВБ α -типа – $\text{Ca}_{0,1}\text{Cd}_{0,9}(\text{VO}_3)_2 - \text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{0,5x}\text{VO}_3$,
- VII. ОВБ α -типа – $\text{Ca}_{0,1}\text{Cd}_{0,9}(\text{VO}_3)_2 - \text{NaVO}_3 - \text{Na}_2\text{CdV}_2\text{O}_7$,
- VIII. ОВБ α -типа – $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7 - \text{Cd}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{VO}_3)_2$,
- IX. $\text{Ca}_{0,1}\text{Cd}_{0,9}(\text{VO}_3)_2 - \text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7 - \text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{0,5x}\text{VO}_3$,
- X. $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7 - \text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7 - \text{Cd}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{VO}_3)_2$,
- XI. $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{VO}_3)_4 - \text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7 - \text{Ca}_{0,1}\text{Cd}_{0,9}(\text{VO}_3)_2 - \text{Na}_{0,95}\text{Ca}_{0,025}\text{VO}_3$,
- XII. $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{VO}_3)_4 - \text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7 - \text{Ca}_{0,84}\text{Na}_{0,32}(\text{VO}_3)_2 - \text{Ca}_{0,1}\text{Cd}_{0,9}(\text{VO}_3)_2$,
- XIII. $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7 - \text{Ca}_{1-x-y}\text{Cd}_x\text{Na}_{2y}(\text{VO}_3)_2$,
- XIV. $\text{CaCdV}_2\text{O}_7 - \text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7 - \text{Ca}_{1-x}\text{Na}_{2x}(\text{VO}_3)_2$.

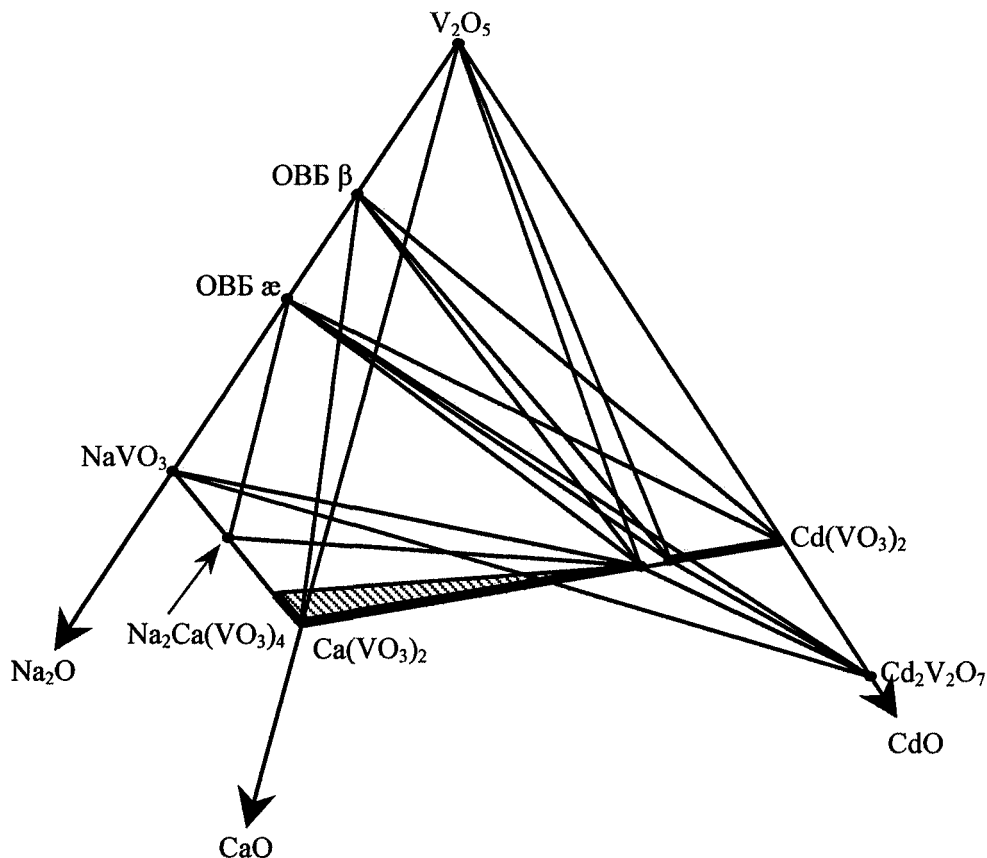


Рис. 8. Фазовая диаграмма системы $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{NaVO}_3 - \text{Ca}(\text{VO}_3)_2 - \text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ в субсолидусной области

Заключение

Итак, исследования фазовых соотношений установило отсутствие тройных ванадатов в системах $\text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{MO} - \text{V}_2\text{O}_5$, где $M = \text{Zn}, \text{Cd}$. Сопоставление диаграмм фазовых равновесий выявило их существенное отличие, индикатором которого является фазовый состав изованадатных сечений. Конфигурация же изованадатных сечений определена, в свою очередь, протяженностью твердого раствора на основе метаванадата кальция, изоморфная емкость которого зависит от относительной разницы объемов металл-кислородных полиэдров взаимодействующих метаванадатов двухвалентных металлов [4]. Таким образом, можно сделать вывод о том, значительные отличия в составе продуктов взаимодействия компонентов систем $\text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{MO} - \text{V}_2\text{O}_5$, где $M = \text{Zn}, \text{Cd}$, связаны с размерными характеристиками M^{2+} -полиэдров.

Литература

1. Забара, О.А. Кристаллохимия метаванадатов двухвалентных металлов и фазовые равновесия с их участием: дис. ... канд. хим. наук / О.А. Забара. – Свердловск, 1990. – 163 с.
2. Фазовые соотношения в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{V}_2\text{O}_5$ / Т.И. Красненко, Л.В. Андрианова, Б.В. Слободин и др. // Журн. неорганической химии. – 1987. – Т. 32, № 12. – С. 3052 – 3055.
3. Слободин, Б.В. Фазовые диаграммы систем $\text{Na}_2\text{O} - \text{ZnO}(\text{CdO}) - \text{V}_2\text{O}_5$ в субсолидусной области / Б.В. Слободин, Л.Л. Сураат // Журн. неорганической химии. – 2003. – Т. 48, № 7. – С. 1202 – 1205.
4. Забара, О.А. Химические и термические деформации метаванадатов двухвалентных металлов / О.А. Забара, Т.И. Красненко, А.А. Фотиев // Неорганические материалы. – 1992. – Т. 28, № 8. – С. 1744 – 1748.
5. Фотиев, А.А. Ванадаты двухвалентных металлов / А.А. Фотиев, В.К. Трунов, В.Д. Журавлёв. – М.: Наука, 1984. – 165 с.

Поступила в редакцию 4 июня 2008 г.

PHASE DIAGRAMS OF $\text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{MO} - \text{V}_2\text{O}_5$ SYSTEMS (M = Zn, Cd)

The diagrams, represented in the study, of $\text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{MO} - \text{V}_2\text{O}_5$ systems, where M = Zn, Cd, attributed to subsolidus temperatures, have been plotted by the isovanadate section method adjusted for possibility of double cation substitution of calcium for Zn^{2+} and Cd^{2+} ions, as well as for sodium ions. The significant difference of the plotted diagrams of phase equilibria for $\text{CaO} - \text{Na}_2\text{O} - \text{MO} - \text{V}_2\text{O}_5$ systems, where M = Zn, Cd, is determined by volumes of polyhedral components of interacted vanadates, which precondition the dimension of solid solutions in systems and, consequently, the sections configuration.

Keywords: vanadates, multicomponent systems, isovanadate section method, coordination polyhedron, phase equilibrium diagram.

Chvanova Anna Nikolaevna - Post-Graduate Student, Chelyabinsk State Pedagogical University.

Чванова Анна Николаевна - аспирант, Челябинский государственный педагогический университет.

e-mail: anny_m@list.ru

Krasnenko Tatyana Dlarionovna - Cand. Sc. (Chemistry), Leading Research Worker, Oxide System Laboratory, Chemistry of Solids Institute of the Ural Department of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg.

Красненко Татьяна Илларионовна - кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, лаборатория оксидных систем, Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург.

Rotermel Maria Viktorovna - Cand. Sc. (Chemistry), Research Associate, Oxide System Laboratory, Chemistry of Solids Institute of the Ural Department of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg.

Ротермель Мария Викторовна - кандидат химических наук, научный сотрудник, лаборатория оксидных систем, Институт химии твердого тела УрО РАН, г. Екатеринбург.

Viktorov Valeriy Viktorovich - Dr. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Natural Sciences and Mathematics Subdepartment, Chelyabinsk State Pedagogical University.

Викторов Валерий Викторович - доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой естественно-математических дисциплин, Челябинский государственный педагогический университет.