

На правах рукописи

КРАСНЕНКО ТАТЬЯНА ИЛЛАРИОНОВНА

**ВАНДАТЫ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ: ТЕРМИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ
ДЕФОРМАЦИИ, ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ**

Специальность
02.00.04 - физическая химия

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
доктора химических наук

Челябинск 2008

Работа выполнена в Институте химии твердого тела Уральского отделения РАН

Официальные оппоненты:

Член-корреспондент РАН, доктор химических наук, профессор
Бамбуров Виталий Григорьевич

Заслуженный деятель науки РФ,
доктор химических наук, профессор
Гаркушин Иван Кириллович

Заслуженный деятель науки РФ,
доктор технических наук, профессор
Михайлов Геннадий Георгиевич

Ведущая организация:

ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский
государственный университет»

Защита состоится 22 октября 2008 г. в 11 час. на заседании диссертационного совета Д 212.298.04 при ГОУ ВПО «Южно-Уральской государственной университет» в по адресу: 454080, г. Челябинск, пр. Ленина, 76

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Южно-Уральского государственного университета

Автореферат разослан « » сентября 2008 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор физико-математических наук

Гельчинский Б.Р.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Ванадаты двухвалентных металлов играют определяющую роль на гидрометаллургическом этапе извлечения ванадия из различных видов ванадийсодержащего сырья, в связи с чем диаграммы фазовых соотношений с участием сложных оксидов ванадия являются объектом повышенного внимания специалистов в различных областях химии и химической технологии. Это обусловлено тем, что успех реализации технологического процесса с максимальным извлечением ванадия при создании экологически чистых производств основывается, в том числе, на знании модельных химических систем и процессов формирования ванадийсодержащих оксидных композиций. Некоторые наиболее простые модельные ванадийсодержащие системы, их диаграммы фазового состояния подробно изучены и представлены в монографической и справочной литературе. Сведения о многокомпонентных системах, включающих образующиеся при пирометаллургической обработке ванадаты натрия, кальция, никеля, магния, марганца в литературе отсутствуют. Однако в составе термообработанных композиций в зависимости от количества вводимых реагентов могут присутствовать как хорошо растворимые в технологически приемлемых условиях соединения ванадия, так и труднорастворимые оксидные ванадиевые бронзы (ОВБ), ванадаты никеля, железа, соединения со структурой пироксена. В этой связи насущной задачей является моделирование фазового состава композиций, образующихся при окислительном обжиге с добавками, растворение которых ведет к максимальному выщелачиванию ванадия.

Наиболее остро в современных науках о материалах стоит проблема обнаружения и описания взаимосвязи строения кристаллов с их кристаллохимическими свойствами, и связанная с ней возможность предсказания того или иного поведения соединений при изменении температуры или химического состава. Задача обусловленности термических и химических деформаций кристаллической решетки решена для простейших по составу высокосимметричных кристаллов. По мере накопления количественной информации по кристаллохимии сложных низкосимметричных гетеродесмических структур становится возможным анализ структурных трансформаций при изменении основных параметров существования вещества – температуры и химического состава. Такими, более сложными, объектами для выяснения взаимосвязи и специфики проявления кристаллохимических явлений при изменении внешних термодинамических параметров, полиморфизма, изоморфизма, морфотропии, в полной мере являются исследуемые в настоящей работе соединения – ванадаты двухвалентных металлов (ВДМ) – цепочечные и островные соединения с общими формулами $M(VO_3)_2$ и $M_2V_2O_7$, где $M = Ni, Co, Mg, Cu, Zn, Mn, Cd, Ca, Sr, Ba$. Принадлежность структур ВДМ к низким симметриям (в них кристаллизуется 60 – 70% природных и синтетических неорганических соединений), гетеродесмичность структурных полиэдрических единиц (аналогично силикатам, фосфатам, ниобатам и т.д.), низкие температуры плавления, наличие полиморфных модификаций, простота синтеза соединений – все эти обстоятельства позволяют отнести ванадаты к модельным объектам исследования. Изучение кристаллохимических свойств ванадатов имеет и самостоятельное значение, поскольку материалы на их основе перспективны для применения в терагерцовой электронике, нелинейной оптике, высокотемпературной ионике.

Актуальность выполненных исследований подтверждается их включением в координационные планы приоритетных направлений развития науки Российской Федерации и фундаментальных исследований РАН «Новые материалы и химические технологии» (1.22 – структурные исследования конденсированных сред, 4.1 – теория химического строения, кинетика и механизм химических реакций, кристаллохимия, 4.11 – химия и физикохимия твердого тела, 6.16 – проблемы комплексного освоения недр Земли и новые технологии извлечения полезных ископаемых из минерального и техногенного сырья), а также планы

Института химии твердого тела УрО РАН по теме «Закономерности фазообразования и физико-химические свойства в сложных оксидных системах, содержащих переходные металлы, преимущественно пятой группы, и использование их для совершенствования технологии существующих ванадиевых производств и создания новых материалов». Кроме того, об актуальности проводимых исследований свидетельствует поддержка работы Российским фондом фундаментальных исследований (проект 07-03-01063-а «Структурно-химический механизм отрицательного объёмного термического расширения сложных оксидов»), а также ряд хозяйственных работ с Челябинским НИИ Metallургии и Чусовским металлургическим заводом.

Цель работы заключается в установлении систематических соотношений между составом, кристаллическим строением и структурночувствительными свойствами ванадатов двухвалентных металлов на основе кристаллохимического исследования трансформаций, вызванных воздействием температуры и изменением химического состава. Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- определить рентгенографированием *in situ* структурные характеристики $Cd_2V_2O_7$ и полиморфных модификаций β - $Sr(VO_3)_2$, β' - $Cu_2V_2O_7$ и β' - $Zn_2V_2O_7$, температурные и концентрационные границы существования твёрдых растворов на основе полиморфных модификаций мета- и пированадатов двухвалентных металлов $M(VO_3)_2$ и $M_2V_2O_7$, $M = Ni, Co, Mg, Cu, Zn, Mn, Cd, Ca, Sr$;
- изучить термические и химические трансформации структур метаванадатов $M(VO_3)_2$ и пированадатов двухвалентных металлов $M_2V_2O_7$, $M = Ni, Co, Mg, Cu, Zn, Cd, Ca, Sr$ с последующим кристаллохимическим анализом деформаций;
- выявить основные закономерности термических и химических деформаций ванадатов двухвалентных металлов, установить влияние допанта на изменение областей реализации отрицательного и близкого к нулевому объёмного коэффициента термического расширения (ОКТР);
- установить основные закономерности в формировании морфотропных рядов ванадатов двухвалентных металлов;
- изучить термическое поведение фазовых составляющих диаграмм с участием ванадатов двухвалентных металлов, построить соответствующие диаграммы фазовых равновесий;
- выяснить возможности использования многокомпонентных диаграмм фазовых соотношений в системах $V_2O_5 - Na_2O - CaO - MO$ ($M = Ni, Mg, Mn$) и данных о растворимостях их компонентов для физико-химического обоснования совершенствования технологических приемов максимального извлечения ванадия из многокомпонентного сырья или для создания композитов, пригодных для прямого легирования сплавов, выяснить возможности использования отходов теплоэлектростанций при извлечении ванадия из промышленного сырья.

Научная новизна. В работе проведено комплексное кристаллохимическое исследование ванадатов двухвалентных металлов $M(VO_3)_2$ и $M_2V_2O_7$, где $M = Ni, Co, Mg, Cu, Zn, Mn, Cd, Ca, Sr$, на основании которого установлены систематические соотношения между составом, кристаллическим строением и структурночувствительными свойствами ванадатов двухвалентных металлов и их реакционной способностью. В результате исследований получены следующие новые научные данные.

1. На основе исследования строения ряда ванадатов двухвалентных металлов впервые определены их структурные характеристики. Показано, что метаванадат стронция $Sr(VO_3)_2$ и пированадат цинка $Zn_2V_2O_7$ кристаллизуются в двух, а пированадат меди $Cu_2V_2O_7$ – в трех полиморфных модификациях. Рентгенографированием *in situ* определены структурные характеристики полиморфных модификаций β - $Sr(VO_3)_2$, β' - $Cu_2V_2O_7$ и β' - $Zn_2V_2O_7$. Уточнена кристаллическая структура $Cd_2V_2O_7$. Определены температурные и концентрационные

границы существования твёрдых растворов полиморфных модификаций мета- и пированадатов двухвалентных металлов $M(\text{VO}_3)_2$ и $M_2\text{V}_2\text{O}_7$, $M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mg}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Mn}, \text{Cd}, \text{Ca}, \text{Sr}$. На основе выполненных структурных исследований в сочетании с имеющимися сведениями выявлены кристаллохимические закономерности полиморфизма при температурных и концентрационных фазовых переходах в рядах исследуемых ванадатов.

2. Впервые на основе высокотемпературного рентгенографирования выявлены основные закономерности термических деформаций ванадатов двухвалентных металлов. Показано, что в моноклинных и триклинных кристаллах анизотропия деформаций кристаллической решетки сопряжена со сдвиговой деформацией, обусловленной изменением угловых параметров ячейки, не фиксированных симметрией, а наблюдаемое уникальное отрицательное и близкое к нулевому объёмное расширение связано с анизотропией термических деформаций, в орторомбическом пированадате меди – с распрямлением гофрированных металл-кислородных колонок. Кроме того, проведенные исследования позволили выявить влияние допанта на изменение областей реализации отрицательного и близкого к нулевому ОКТР.

3. Впервые обнаружена взаимосвязь кристаллохимических явлений морфотропии, полиморфизма и изоморфизма. На основании предложенных в работе модельных представлений о структурных преобразованиях в изоформульных рядах ванадатов двухвалентных металлов дано количественное описание пределов изоморфной смесимости в зависимости от относительной разницы объемов металл-кислородных полиэдров взаимодействующих ванадатов.

4. Установлено, что в случае деформационных полиморфных превращений в продуктах реакции эффект Хедвалла проявляется, когда трансформация затрагивает ту подрешетку, ионы которой участвуют в диффузионном массопереносе.

5. Впервые в работе исследована реакционная способность ванадатов двухвалентных металлов и построен ряд равновесных диаграмм фазовых соотношений в субсолидусной области. Построены равновесные фазовые диаграммы четырехкомпонентных систем $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{MO}$, $M = \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Cd}, \text{Fe}$ в области, богатой по V_2O_5 . Тетраэдрация систем, проведенная на основе полученных в работе результатов и имеющихся сведений, позволила установить закономерность в формировании элементарных концентрационных тетраэдров, слагающих изученные четырехкомпонентные системы, обусловленную возможностью термодинамического равновесия оксидных ванадиевых бронз с впервые обнаруженным в настоящей работе соединением $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ и с твердыми растворами на основе метаванадатов.

Практическая значимость полученных результатов.

1. Результаты структурных исследований $\beta\text{-Sr}(\text{VO}_3)_2$, $\beta'\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\beta'\text{-Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ и $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ включены в порошковый дифракционный файл ежегодно издаваемой базы данных JCPDS ICDD PDF, Международный центр дифракционных данных (ICDD, USA) и могут быть использованы в ходе рентгенофазового анализа.

2. Информация о близком к нулевому и отрицательном объёмном термическом расширении исследованных соединений является предпосылкой для работы по созданию на их основе композитов с заданными свойствами.

3. Полученные в работе диаграммы фазовых соотношений являются справочным материалом для разработки и получения различных материалов с необходимыми свойствами.

4. Полученные в диссертационной работе результаты по изучению фазовых соотношений в системах $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{MO}$ ($M = \text{Ni}, \text{Mg}, \text{Mn}$) и растворимостях их компонентов являются физико-химическим обоснованием совершенствования технологических приемов максимального извлечения ванадия из многокомпонентного сырья или созданию композитов, пригодных для прямого легирования стали. Автором совместно с

сотрудниками ЧелябинНИИМа, УралНИИЧМа и Чусовского металлургического завода разработана технология получения оксидного ванадиевого сплава для легирования стали вместо феррованадия. Эта разработка защищена патентом РФ и в течение четырех лет была использована в практике Чусовского металлургического завода. Кроме того, предложено использование шламов химической водоочистки вместо применяемого в настоящее время на ОАО «Ванадий-Тула» карбоната кальция в качестве кальцийсодержащей добавки на пирометаллургическом этапе переработке ванадийсодержащего сырья.

На защиту выносятся:

1. Результаты, полученные при комплексном кристаллохимическом исследовании ванадатов двухвалентных металлов $M(VO_3)_2$ и $M_2V_2O_7$, где $M = Ni, Co, Mg, Cu, Zn, Mn, Cd, Ca, Sr$, на основании которого установлены систематические соотношения между составом, кристаллическим строением и структурночувствительными свойствами ванадатов двухвалентных металлов и их реакционной способностью.

2. Кристаллохимическая модель структурных преобразований в морфотропных рядах мета- и пированадатов двухвалентных металлов, основанная на определяющей роли металл-кислородного полиэдра.

3. Результаты определения кристаллической структуры β - $Sr(VO_3)_2$, β' - $Cu_2V_2O_7$, β' - $Zn_2V_2O_7$ и $Cd_2V_2O_7$.

4. Результаты исследования и интерпретация данных высокотемпературной рентгенографии и дифференциально-термического анализа ванадатов двухвалентных металлов.

5. Экспериментально установленные границы протяженностей взаимных твердых растворов в системах $Ca(VO_3)_2 - M(VO_3)_2$, где $M = Ni, Zn, Mn, Cd$, результаты определения протяженности твердых растворов α - $Zn_{2-2x}M_{2x}V_2O_7$, где $M = Ni, Co, Mg, Cu, Cd$.

6. Экспериментально установленные условия проявления эффекта Хедвалла в случае деформационных полиморфных превращений в продуктах реакции.

7. Новые данные по изучению фазовых соотношений и закономерностей фазообразования в двух-, трех- и четырехкомпонентных системах с участием мета- и пированадатов двухвалентных металлов и их перевода в растворимую форму.

8. Физико-химическое обоснование оптимальных технологических параметров максимального извлечения ванадия из многокомпонентного сырья и создания композитов, пригодных для прямого легирования стали.

9. Обоснование возможности использования шламов химической водоочистки в качестве кальцийсодержащей добавки на пирометаллургическом этапе переработке ванадийсодержащего сырья.

Личный вклад автора. Постановка цели, задач исследования, синтез образцов и их идентификация, обработка, анализ, обсуждение и интерпретация полученных результатов на различных этапах работы осуществлены либо лично автором, либо по его инициативе.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на VII, X Всесоюзном совещании «Кинетика и механизм химических реакций в твердом теле (Черноголовка, 1978, 1989); III, V, VI, VII Всесоюзном совещании по химии, технологии и применению ванадиевых соединений (Свердловск, 1979, Чусовой, 1987, 1996, Нижний Тагил 1990); II, III Всесоюзных совещаниях «Воздействие ионизирующего излучения на гетерогенные системы» (Кемерово, 1979, 1982); Всесоюзной конференции «Материалы для оптоэлектроники» (Ужгород, 1980); III Всесоюзном совещании по химии твердого тела (Свердловск, 1981); Всесоюзном совещании по кинетике и механизму реакций в твердом теле (Кемерово, 1981); III Всесоюзном совещании по химии, технологии ванадия (Нижний Тагил, 1982); Совещании молодых ученых (Таллин, 1983); Республиканской конференции «Замедлители горения и создание трудногорючих полимерных материалов» (Ижевск, 1984); VI Республиканской конференции молодых ученых-химиков (Таллин, 1985); XIV

Всесоюзном совещании по применению рентгеновских лучей к исследованию материалов (Кишинев, 1985); V Всесоюзном совещании «Синтез, свойства, исследование и технология люминофоров» (Ставрополь, 1985); International Symposium on Solid State Chemistry (Karlov Vary, Czechoslovakia, 1986); 31 International Congress of Pure and Applied Chemistry (Sofia, Bulgaria, 1987); XXV ICCS (Nanjing, China, 1987); VI Всесоюзном совещании «Высокотемпературная химия силикатов и оксидов» (1988); VII Всесоюзном совещании по физико-химическому анализу (Фрунзе, 1988); Школе молодых ученых «Химия твердого тела» (Свердловск, 1989); International Congress «Solid State Chemistry» (Pardubise, Чехословакия, 1989); Международной конференции «Химия твёрдого тела» (Одесса, 1990); Всероссийской научно-практической конференции «Оксиды. Физико-химические свойства и технологии» (Екатеринбург, 1995); Всероссийском совещании по кристаллохимии неорганических и координационных соединений (Ленинград, 1995); Всероссийской конференции «Химия твердого тела и новые материалы» (Екатеринбург, 1996); VII Международном совещании по высокотемпературной кристаллохимии силикатов и оксидов (Санкт-Петербург, 1998); IV Bilateral Russian-German Symposium on «Physics and chemistry of novel materials» (1999); XII Международное совещание по рентгенографии минералов (Санкт-Петербург, 1999); Всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы» (Екатеринбург, 2000); VIII Всероссийской конференции «Ванадий. Химия, технология, применение» (Чусовой, 2000); Юбилейных Плаксинских чтениях «Развитие идей Плаксина И.Н. в области обогащения полезных ископаемых и гидрометаллургии» (Москва, 2000); Научно-прикладной конференции «Современное состояние и перспективы использования сырьевой базы Челябинской области» (Челябинск, 2000); V Всероссийской конференции «Оксиды. Физико-химические свойства» (Екатеринбург, 2000); XII Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов (Нальчик, 2001); II, IV семинарах СО РАН – УрО РАН «Новые неорганические материалы и химическая термодинамика» (Екатеринбург, 2002, 2004); Научно-практической конференции «Морозовские чтения» (Челябинск, 2002); VIII Всероссийском совещании по высокотемпературной химии силикатов и оксидов (Санкт-Петербург, 2002); V – X Международных симпозиумах «Порядок, беспорядок и свойства оксидов, ОДРО» (Сочи, Лазаревское, 2002 – 2007); V – IX Международных симпозиумах «Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах, ОМА» (Сочи, Лазаревское 2002 – 2006); Всероссийской конференции студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов – 2002» (Москва, 2002); Всероссийской научной молодежной конференции «Под знаком «Сигма» (Омск, 2003); XV Международном совещании по рентгенографии и кристаллохимии минералов (Санкт-Петербург, 2003); XVII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Казань, 2003); XXIII Российской школе по проблемам науки и технологий (Миасс, 2003); II Всероссийской научно-технической конференции «Физические свойства металлов и сплавов» (Интернет-конференция, 2003); Всероссийской конференции «Химия твёрдого тела и функциональные материалы» (Екатеринбург, 2004); IX Всероссийской конференции «Химия, технология и применение ванадия» (Тула, 2004); 22nd European Crystallographic Meeting (Будапешт, Венгрия, 2004); JUNIOR EUROMAT – Европейском симпозиуме молодых учёных материаловедов (Лозанна, Швейцария, 2004); XX Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography (Флоренция, Италия, 2005); IV Национальной кристаллохимической конференции (Черноголовка, 2006); V Международной научной конференции «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах» (Томск, 2006); VI Семинаре СО РАН – УрО «Термодинамика и материаловедение» РАН (Екатеринбург, 2006); VII Международной конференции «Химия твёрдого тела и современные микро- и нанотехнологии» (Кисловодск, 2007 г.).

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в 3 монографиях (в соавторстве), 58 статьях опубликованных в журналах из списка ВАК, 113 тезисах докладов

на конференциях и совещаниях. Новизна и оригинальность практических разработок защищена 9 авторскими свидетельствами и патентами.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, общей характеристики работы, литературного обзора, четырех глав, обобщающих выводов и списка литературы. Материал изложен на 284 страницах текста, включает 64 таблицы и 115 рисунков. Список литературных источников содержит 339 наименований.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение и общая характеристика работы. Обоснована актуальность исследования, сформулированы цель и задачи работы, приведены основные положения, выносимые на защиту, отмечены новизна и практическая значимость работы, перечислены темы и проекты, в рамках которых проводилась работа, дано краткое содержание разделов диссертации.

Глава 1. Кристаллические структуры ванадатов двухвалентных металлов, их термические свойства и фазовые равновесия в системах с их участием (обзор литературы). В литературном обзоре проанализированы работы, содержащие информацию об анализе природы термических и химических деформаций как функций химического состава и структурного типа вещества и их связи с другими кристаллохимическими явлениями. В систематизированном виде рассмотрены сведения о кристаллической структуре мета- и пированадатов двухвалентных металлов, приведены имеющиеся в литературе данные о фазовых равновесиях в двойных, тройных и четверных системах, содержащих ванадаты двухвалентных металлов. Показано, что информация для установления систематических соотношений между составом, кристаллическим строением и структурночувствительными свойствами ванадатов двухвалентных металлов на основе кристаллохимического исследования трансформаций, вызванных воздействием температуры и изменением химического состава либо отсутствует, либо крайне недостаточна. Глава заканчивается обоснованием выбора объектов, постановкой цели и задач исследования.

Глава 2. Экспериментальные методики. Во второй главе описаны условия получения образцов, использованные методы исследования, среди которых основные: рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ, в том числе и высокотемпературный, дифференциально-термический анализ, метод электронного парамагнитного резонанса, измерение электропроводности.

Глава 3. Кристаллохимические характеристики метаванадатов двухвалентных металлов. Для установления систематических соотношений между кристаллохимическими явлениями, связывающими химический состав, кристаллическое строение и свойства метаванадатов двухвалентных металлов $M(VO_3)_2$, $M = Ni, Co, Mg, Zn, Mn, Cd, Ca, Sr, Ba, Pb$ необходимо знание кристаллических структур их полиморфных модификаций, определение их изоморфной емкости, химических и термических деформаций. Настоящий раздел работы посвящен восполнению и обсуждению кристаллохимических характеристик метаванадатов двухвалентных металлов.

Структура высокотемпературной модификации метаванадата стронция $Sr(VO_3)_2$. Структурные исследования высокотемпературной β -модификации $Sr(VO_3)_2$, проведенные на монокристаллах, выращенных методом Чохральского, выявили центральносимметричную $Pnma$ пр.гр. симметрии. Модель кристаллической структуры уточнена методом наименьших квадратов в изотропном приближении с учетом поглощения. Фактор расходимости R_{hkl} равен 5,4%. Определение структуры β - $Sr(VO_3)_2$ позволило представить полную картину распределения $M(VO_3)_2$, $M = Ni, Co, Mg, Zn, Mn, Cd, Ca, Sr, Ba, Pb$ по структурным типам рис. 1.

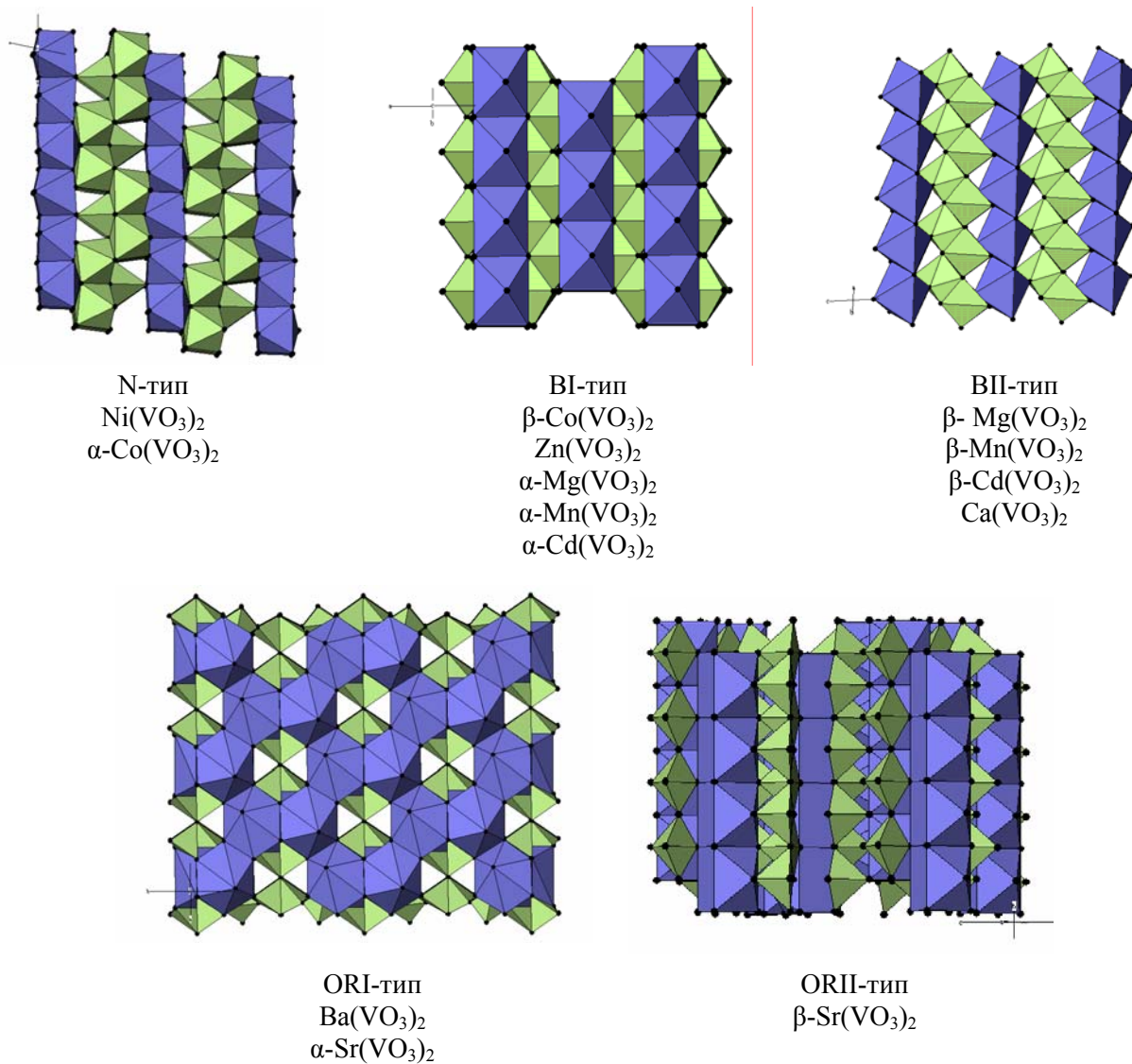


Рис. 1. Структурные типы $M(\text{VO}_3)_2$, где $M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Mn}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}, \text{Pb}$

Исследование изоморфной смесимости проведено для квазибинарных систем $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2 - M(\text{VO}_3)_2$, $M = \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Cd}$. Все системы характеризуются отсутствием промежуточных соединений, растворимость $M(\text{VO}_3)_2$ в метаванадате кальция во всех системах больше, чем растворимость $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ в $M(\text{VO}_3)_2$. Для твердых растворов со структурным типом VII возрастание протяженностей областей гомогенности происходит в следующем ряду: $\text{Ca}_{1-x}\text{Ni}_x(\text{VO}_3)_2$ (область растворимости 20 мол. %), $\text{Ca}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{VO}_3)_2$ (40 мол. %), $\text{Ca}_{1-x}\text{Mg}_x(\text{VO}_3)_2$ (50 мол. %), $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{VO}_3)_2$ (62 мол. %), $\text{Ca}_{1-x}\text{Cd}_x(\text{VO}_3)_2$ (совершенный изоморфизм). Для твердых растворов со структурой N и VI получен следующий ряд: $\text{Ni}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{VO}_3)_2$ (0 мол. %), $\text{Zn}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{VO}_3)_2$ (15 мол. %), $\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{VO}_3)_2$ (30 мол. %), $\text{Mn}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{VO}_3)_2$ (35 мол. %), $\text{Cd}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{VO}_3)_2$ (совершенный изоморфизм) (рис. 2).

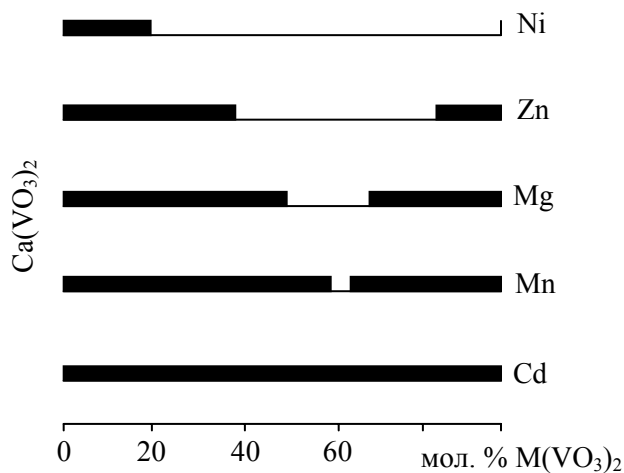


Рис. 2. Схема образования твёрдых растворов в системах $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2 - M(\text{VO}_3)_2$

Основные деформации структур происходят в плоскости моноклинности (ac). Структура всех твердых растворов определяется бесконечно протяженными колонками из металл-кислородных октаэдров и анионным каркасом, сформированным сочлененными по ребрам кислородными пирамидами с четырехугольным основанием, в центре которых находятся ионы ванадия.

Деформации кристаллических структур метаванадатов в результате изменения температуры и химического состава. Анализ температурных зависимостей параметров элементарных ячеек для метаванадатов VI-типа показал, что наибольшие изменения происходят вдоль осей a и c , минимальные вдоль оси b . С увеличением температуры угол моноклинности β уменьшается. Наиболее подвижна плоскость моноклинности (ac), вдоль которой лежат связи между sdвоенными цепочками ванадий-кислородного каркаса, а так же связи $V - O - M$. Результаты расчетов коэффициентов термического расширения вдоль основных кристаллографических направлений и главных значений тензора термических деформаций для изоструктурных соединений $M(VO_3)_2$ ($M = Zn, Mg, Mn, Cd$) показали, что деформации во всех рассмотренных соединениях однотипны, наиболее сильные искажения испытывает метаванадат цинка, для последующих членов ряда $Zn(VO_3)_2, Mg(VO_3)_2, Mn(VO_3)_2, Cd(VO_3)_2$ искажения уменьшаются. Деформации структур VI-типа, возникающие при изовалентном замещении катиона M^{2+} , были рассмотрены на примере твёрдого раствора $Mg_{1-x}Ca_x(VO_3)_2$. В результате замещения ионов магния на ионы кальция параметры элементарной ячейки $Mg_{1-x}Ca_x(VO_3)_2$ увеличиваются, угол моноклинности β уменьшается. Как и в случае термических деформаций, наибольшие изменения в решетке структуры VI-типа происходят вдоль осей a и c . Вдоль оси b расширение незначительно. Соотнесение фигур коэффициентов химических и термических деформаций с различными фрагментами кристаллической структуры метаванадатов показало, что деформации структуры VI-типа в целом определяются искажением металл-кислородного MO_6 -октаэдра, причём наибольшее расширение с ростом температуры или замещении на большие по размеру ионы испытывает четырехугольное основание, в котором лежат четыре атома кислорода и M^{2+} , а наименьшее происходит в перпендикулярном направлении.

Деформации структур VII-типа в областях их существования под влиянием теплового воздействия были исследованы для трех метаванадатов $M(VO_3)_2$ ($M = Ca, Mg, Mn$) в интервалах температур $25 - 650^\circ C$ ($Ca(VO_3)_2$), $540 - 750^\circ C$ ($Mg(VO_3)_2$) и $550 - 780^\circ C$ ($Mn(VO_3)_2$). С увеличением температуры линейно увеличиваются параметры a, b, c и объём элементарной ячейки V . Угол моноклинности при этом нелинейно уменьшается. Наибольшие изменения наблюдаются вдоль оси a , а наименьшие вдоль оси b . Изменение параметра c для $M(VO_3)_2$ VII-типа сравнимо с изменениями вдоль оси b . Этому можно дать следующее структурное объяснение: обе структуры VI и VII имеют анионный каркас, состоящий из sdвоенных цепей ванадий-кислородных полиэдров, вытянутых по оси b , поэтому расширение вдоль этого направления незначительно. Переход VI \rightarrow VII сопровождается разворотом sdвоенных цепей по оси c , в результате чего усиливается связь между полиэдрами в цепях вдоль этого направления. Расчёт коэффициентов термического расширения в исследованных температурных интервалах показал, что наибольшие деформации испытывает кристаллическая решётка метаванадата магния, меньшие – метаванадата марганца и минимальные в этом ряду соединений – метаванадата кальция. Изменения параметров элементарной ячейки для твёрдых растворов со структурой VII-типа на основе метаванадата кальция $Ca_{1-x}M_x(VO_3)_2$, где $M = Ni, Zn, Mg, Mn$ позволили выявить, что с ростом концентрации допантов наибольшие искажения происходят вдоль оси a , наименьшие – вдоль осей b и c . Расчет показал, что уменьшение деформаций происходит в ряду $Ca_{1-x}Ni_x(VO_3)_2$ (20 мол. % $Ni(VO_3)_2$), $Ca_{1-x}Zn_x(VO_3)_2$ (40 мол. % $Zn(VO_3)_2$), $Ca_{1-x}Mg_x(VO_3)_2$ (50 мол. % $Mg(VO_3)_2$), $Ca_{1-x}Mn_x(VO_3)_2$ (62 мол. % $Mn(VO_3)_2$). Кроме того, замечены аналогии в изменениях структурных характеристик твёрдых растворов Ca_1 .

$xM_x(VO_3)_2$ и тепловых деформациях структур ВІІ-типа. Уменьшение параметров решётки при образовании твёрдых растворов вызывает увеличение угла моноклинности β , а увеличение параметров при нагревании приводит к уменьшению угла. Данные аналогии можно связать с единой структурной природой деформаций структур ВІІ-типа, вызванных различными воздействиями. Проекция фигур коэффициентов деформаций на плоскость (ac) для всех твёрдых растворов $Ca_{1-x}M_x(VO_3)_2$ подобны друг другу и отличаются лишь количественными характеристиками, ориентировка фигур деформаций, как и в случае $Mg_{1-x}Ca_x(VO_3)_2$ совпадает с ориентировкой металл-кислородного полиэдра MO_6 , а искажение MO_6 -октаэдра, происходящее в результате замещения ионов кальция на ионы Ni, Zn, Mg или Mn определяет деформации всей кристаллической структуры ВІІ-типа.

Рентгенографирование α - $Sr(VO_3)_2$, принадлежащего структурному типу ORI и обладающего орторомбической сингонией, проведено в интервале температур от комнатной до $630^\circ C$. Основным мотив дифракционной картины $Sr(VO_3)_2$ остаётся неизменным, однако выше $500^\circ C$ наблюдается некоторое перераспределение интенсивностей дифракционных максимумов и увеличение диффузного фона, что косвенно свидетельствует о наличии при этой температуре структурной разупорядоченности. Параметры a и c элементарной ячейки $Sr(VO_3)_2$ линейно увеличиваются с температурой. На зависимости параметра b при $(505 \pm 5)^\circ C$ наблюдается излом, что находит проявление и на политерме объема элементарной ячейки V , коэффициент термического расширения (КТР) вдоль оси b (α_{22}) при этой температуре скачкообразно увеличивается и деформации становятся более анизотропными.

Для кристаллохимического описания структурных преобразований в метаванадатах двухвалентных металлов $M(VO_3)_2$ при вариациях температуры и химического состава в качестве определяющей структурной единицы выбрана первая координационная сфера катиона M^{2+} , а количественной характеристикой металл-кислородного полиэдра – его объем. Расчёт объемов ванадий-кислородных полиэдров (к.ч. ванадия 5) показал, что их изменения при переходе от одного соединения к другому незначительны. В таблице 1 приведены основные кристаллографические и кристаллохимические характеристики структур с общей формулой $M(VO_3)_2$, где $M = Zn, Mg, Mn, Cd, Ca, Sr, Pb$ при комнатной температуре в порядке возрастания объема $M^{2+}O$ -полиэдра. Разница в размерах MO_6 -октаэдров определяет деформационные свойства структур при изменении химического состава. Внутри изоструктурных рядов преобразование металл-кислородных полиэдров приводит к закономерному изменению тепловых деформационных свойств. В ряду соединений $Zn(VO_3)_2, Mg(VO_3)_2, Mn(VO_3)_2, Cd(VO_3)_2$, обладающих структурой ВІ-типа, увеличение объема MO_6 -октаэдров приводит к уменьшению термических деформаций. При температурах выше $545^\circ C$, когда структурой ВІІ-типа обладают метаванадаты $Mg(VO_3)_2, Mn(VO_3)_2$ и $Ca(VO_3)_2$, самые большие термические деформации испытывает $Mg(VO_3)_2$, меньшие – $Mn(VO_3)_2$ и самые малые – $Ca(VO_3)_2$. Увеличение размеров полиэдров приводит к последовательной смене структурных типов, от N-типа к ВІ-типу, от ВІ к ВІІ и от ВІІ к орторомбическим структурам.

Использование кристаллохимической модели структурных преобразований в ряду метаванадатов двухвалентных металлов позволяет выявить закономерности в образовании твёрдых растворов в рассмотренных системах. Чем меньше отличаются размеры металл-кислородных полиэдров у взаимодействующих метаванадатов, тем больше области гомогенности твёрдых растворов. Резкое изменение координации атомов металла M^{2+} в соединениях $M(VO_3)_2$ при переходе к орторомбическим структурам сильно изменяет размеры и форму металл-кислородного полиэдра, что препятствует образованию изоморфных замещений между соединениями со структурами N, ВІ и ВІІ типов и соединениями с орторомбической структурой. В качестве критерия пределов изоморфного замещения нами предложено использовать относительную разность объёмов металл-кислородных полиэдров исходных метаванадатов. Зависимость протяжённости твёрдых

Таблица 1

Основные кристаллографические и кристаллохимические характеристики структур с общей формулой $M(\text{VO}_3)_2$, где $M = \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Cd}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Pb}$ при комнатной температуре

Соединение	$\text{Zn}(\text{VO}_3)_2$	$\text{Mg}(\text{VO}_3)_2$	$\text{Mn}(\text{VO}_3)_2$	$\text{Cd}(\text{VO}_3)_2$ (BI)	$\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$	$\beta\text{-Sr}(\text{VO}_3)_2$	$\text{Pb}(\text{VO}_3)_2$
$a, \text{Å}$	9,242	9,279	9,310	9,365	10,060	9,695	9,771
$b, \text{Å}$	3,522	3,506	3,534	3,568	3,673	3,688	3,684
$c, \text{Å}$	6,574	6,730	6,753	6,956	7,038	12,575	12,711
$\beta, ^\circ$	111,55	111,77	112,58	112,15	104,80	–	–
$V, \text{Å}^3$	199,2	203,1	205,2	216,0	251,4	449,5	457,6
Z	2	2	2	2	2	4	4
пр.гр.	$C2$	$C2/m$	$C2/m$	$C2/m$	$C2/m$	$Pnma$	$Pnma$
$r_{M^{2+}}, \text{Å}$	0,74	0,66	0,82	0,97	0,99	1,12	1,20
min $M-O, \text{Å}$	1,98	2,02	2,09	2,22	2,34	2,55	2,56
max $M-O, \text{Å}$	2,06	2,20	2,30	2,32	2,35	2,84	2,90
среднее $V-O, \text{Å}$	1,83	1,83	–	1,84	1,81	1,85	1,85
$V-O(6), \text{Å}$	2,54	2,67	–	2,46	3,68	2,71 2,56	2,73
$V_{\text{MO}_6}, \text{Å}^3$	12,30	12,58	13,20	15,62	16,83	31,04	32,2
$V_{V-O}, \text{Å}^3$	3,77	3,65	3,66	4,18	3,94	4,68 4,70	4,21 4,22

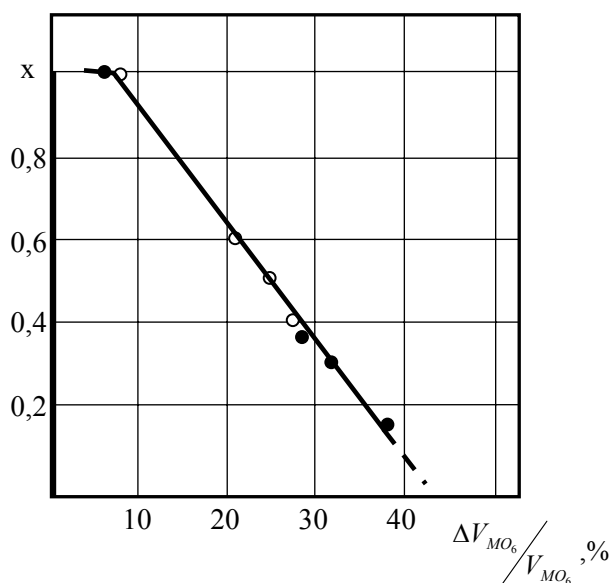


Рис. 3. Зависимости протяжённости твёрдых растворов от относительной разницы объёмов MO_6 -октаэдров в системах $Ca(VO_3)_2 - M(VO_3)_2$, где $M = Zn, Mg, Mn, Cd$ (●) – твёрдые растворы со структурой VI-типа (○) – твёрдые растворы со структурой VII-типа

увеличение средних размеров MO_6 -группировок. Принимая во внимание неизменность координат атомов, проведён расчет объёмов MO_6 -октаэдров для предельных составов растворов при комнатной температуре. Протяжённость твёрдых растворов на основе метаванадата кальция определена значением объёма $V_{MO_6} = (15,90 \pm 0,06) \text{ \AA}^3$. Распад твёрдых растворов $Zn_{1-x}Ca_x(VO_3)_2$, $Mg_{1-x}Ca_x(VO_3)_2$, $Mn_{1-x}Ca_x(VO_3)_2$ наступает по достижении размеров металл-кислородных полиэдров, соответственно 12,60; 12,98; 13,40 \AA^3 . Величины областей разрывов изоморфной смесимости коррелируют с разностями предельных размеров MO_6 -октаэдров и соответствуют морфотропному переходу из структурного типа VI в VII. Локализовать точку морфотропного перехода можно, анализируя систему с наибольшими областями гомогенности. Такой системой является разрез $Ca(VO_3)_2 - Cd(VO_3)_2$, где существует совершенный изоморфизм. Район составов 0,90 – 0,95 мол. % $Cd(VO_3)_2$, при которых происходит концентрационный переход VI \leftrightarrow VII, соответствует точке морфотропного превращения.

Тепловые деформации структур метаванадатов двухвалентных металлов также обусловлены, в основном, искажениями металл-кислородных полиэдров и поведение структуры при повышении температуры имеет качественные аналогии с поведением кристаллической решётки при изменении химического состава. Это позволяет считать, что при повышении температуры структурные преобразования в метаванадатах двухвалентных металлов связаны с эволюцией «мягких» металл-кислородных полиэдров. Так, с ростом температуры при достижении критических размеров объёмов металл-кислородных полиэдров реализуются структурные фазовые переходы со сменой одного структурного типа другим: N \rightarrow VI; VI \rightarrow VII; VII \rightarrow OR. Для проведения кристаллохимического анализа полиморфных превращений в метаванадатах двухвалентных металлов выполнены высокотемпературные рентгенографические исследования следующих соединений: $Zn(VO_3)_2$, $Mg(VO_3)_2$, $Mn(VO_3)_2$, $Cd(VO_3)_2$, $Ca(VO_3)_2$ и $Sr(VO_3)_2$. Метаванадат цинка сохраняет структуру VI вплоть до температуры плавления $660 \pm 10^\circ\text{C}$. Объём октаэдра ZnO_6 возрастает от 12,30 \AA^3 до 12,80 \AA^3 . Метаванадат магния $Mg(VO_3)_2$ устойчив в структуре VI до

растворов от относительной разности объёмов MO_6 -октаэдров в системах $Ca(VO_3)_2 - M(VO_3)_2$, где $M = Zn, Mg, Mn, Cd$ выражается прямой линией (рис. 3).

Влияние размеров металл-кислородных полиэдров при образовании твёрдых растворов на устойчивость структур метаванадатов двухвалентных металлов проанализируем на примере систем $Ca(VO_3)_2 - M(VO_3)_2$, где $M = Zn, Mg, Mn, Cd$. В данных системах образуются фазы переменного состава, обладающие двумя структурными типами – VI (твёрдые растворы $M_{1-x}Ca_x(VO_3)_2$, $M = Zn, Mg, Mn, Cd$) и VII – твёрдые растворы на основе $Ca(VO_3)_2$: $Ca_{1-x}M_x(VO_3)_2$. При замещении ионов Ca^{2+} на ионы M^{2+} или наоборот происходит, соответственно, уменьшение или

температуры 530°C, при которой размер магний-кислородного полиэдра достигает критического значения 12,94 Å³. Для метаванадатов марганца и кадмия структура VI-типа существует при размерах MO₆-полиэдров меньших или равных, соответственно, 14,99 и 15,75 Å³. Из сравнения величин объёмов металл-кислородных полиэдров для предельных составов твёрдых растворов Zn_{1-x}Ca_x(VO₃)₂, Mg_{1-x}Ca_x(VO₃)₂, Mn_{1-x}Ca_x(VO₃)₂ и для Zn(VO₃)₂ при 620°C, Mg(VO₃)₂ при 530°C, Mn(VO₃)₂ при 540°C можно говорить о том, что размеры MO₆-октаэдров лимитируют устойчивость структуры VI-типа при изменении химического состава и температуры. Схема формирования морфотропного ряда метаванадатов двухвалентных металлов представлена на рис. 4.

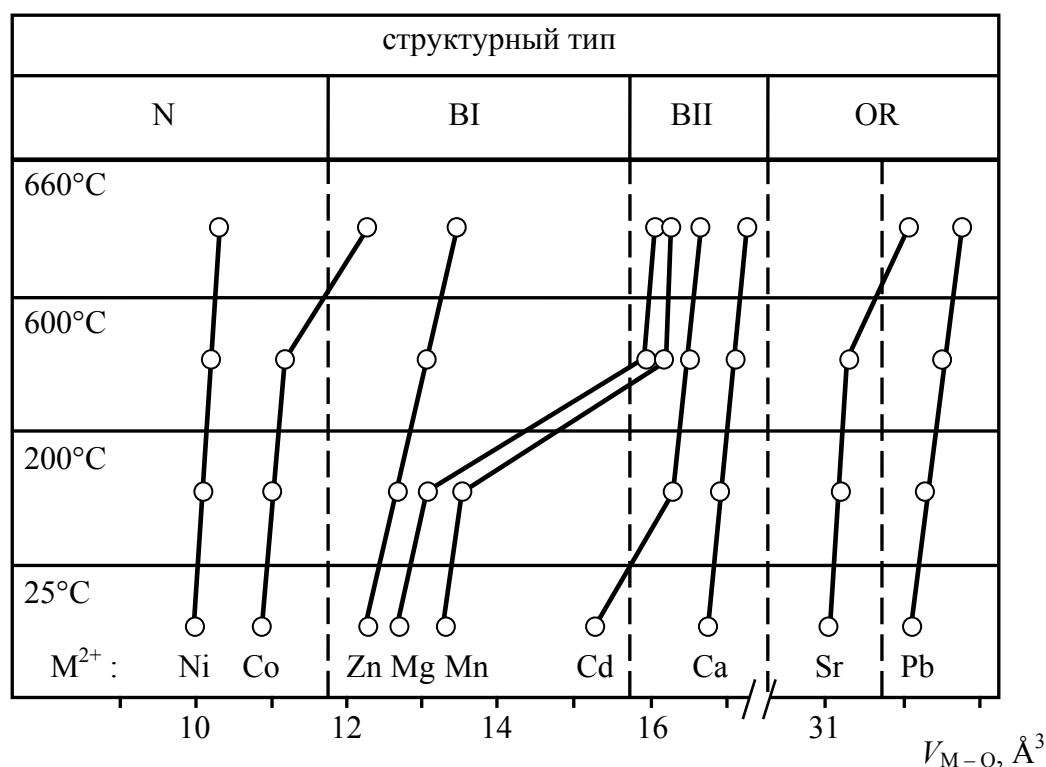


Рис. 4. Схема формирования морфотропного ряда метаванадатов двухвалентных металлов при различных температурах

Фазовые превращения и реакция образования метаванадатов двухвалентных металлов. Реакции образования метаванадатов двухвалентных металлов протекают в диффузионном режиме и взаимодействие V₂O₅ с MCO₃ (MO) осложняется протеканием фазовых превращений в продуктах реакции. Влияние характера фазового перехода на ход реакционного взаимодействия было изучено на примере образования M(VO₃)₂ из V₂O₅ и MO, где M = Mg, Sr. Метаванадаты магния и стронция, имеющие близкие температуры плавления 757 и 677°C, испытывают деформационные фазовые превращения при температурах (540 ± 5)° и (510 ± 5)°С, соответственно.

Фазовый переход в метаванадате магния обусловлен перестройкой ванадий-кислородной подрешетки. Для установления природы фазового превращения в Sr(VO₃)₂ были выполнены высокотемпературные электрофизические исследования, которые включали в себя: определение зависимости проводимости от частоты, зависимости сопротивления образца от его толщины, определение термической зависимости проводимости, определение числа переноса по ионам стронция. Политерма проводимости Sr(VO₃)₂ разбивается на три участка: на первом – до 500°C, удовлетворительно спрямляется в координатах Аррениуса, на втором, в температурном интервале 500 – 520°C,

зарегистрирован скачок электропроводности, связанный с процессами фазового превращения в $\text{Sr}(\text{VO}_3)_2$; на третьем участке от 520°C до 640°C – зависимость $\lg \sigma$ от T с энергией активации, большей по сравнению с первым участком, линейна. Природа увеличения проводимости при $(510 \pm 5)^\circ\text{C}$ была исследована весовым методом Тубандта. При температуре 600°C в течение 5 часов через три притёртые таблетки $\text{Sr}(\text{VO}_3)_2$ пропускали постоянный ток ($U = 5 \text{ В}$, $J = 2 \text{ мА}$). Установлено, что электроперенос в основном осуществляется ионами стронция. Это подтверждается измерениями электропроводности от давления кислорода в окружающей среде. Ход зависимости $\lg \sigma$ от $\lg P_{\text{O}_2}$ характерен для чисто ионного типа дефектов. Результаты исследований позволяют сделать вывод, что при температурах выше фазового превращения проводимость осуществляется ионами стронция ($\tau_{\text{Sr}^{2+}} \approx 1$), а скачок проводимости при 510°C обусловлен увеличением подвижности Sr^{2+} .

При взаимодействии пятиокси ванадия с карбонатом стронция удаление CO_2 лимитируется образованием продукта реакции – $\text{Sr}(\text{VO}_3)_2$, поэтому резкая убыль массы при температурах выше $500 - 520^\circ\text{C}$ свидетельствует об увеличении скорости реакции. Для аттестации фазового состава реакционной смеси выполнен высокотемпературный количественный РФА. Начало взаимодействия в смеси SrCO_3 с V_2O_5 зафиксировано выше 300°C . Образование оксида стронция и промежуточных фаз не обнаружено. При $(510 \pm 5)^\circ\text{C}$ наблюдается резкое увеличение выхода продукта реакции, обусловленное фазовым переходом в $\text{Sr}(\text{VO}_3)_2$. Взаимодействие заканчивается при 570°C . Аналогичное исследование реакции в смеси MgO (MgCO_3) с V_2O_5 показало, что вплоть до температуры плавления эвтектической смеси $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{Mg}(\text{VO}_3)_2$ (640°C) ускорения реакции не происходит. Заметный выход продукта начинается свыше 640°C благодаря появлению в образце жидкой фазы. Реакция заканчивается при температурах, близких к температуре плавления $\text{Mg}(\text{VO}_3)_2$. Ускорение твердофазного взаимодействия (эффект Хедвалла) при деформационном переходе в продукте реакции определяется характером перехода: ускорение взаимодействия происходит в том случае, когда превращение затрагивает подрешётку, атомы которой участвуют в реакционной диффузии.

Глава 4. Кристаллохимия пированадатов двухвалентных металлов. Исследование изоморфной смесимости в квазибинарных системах пированадатов двухвалентных металлов. Согласно полученным результатам, при расположении твёрдых растворов на основе $\alpha\text{-Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ в порядке убывания их протяженности, получен следующий ряд: $\text{Zn}_{2-2x}\text{Cu}_{2x}\text{V}_2\text{O}_7$ (32 мол. % $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$), $\text{Zn}_{2-2x}\text{Mg}_{2x}\text{V}_2\text{O}_7$ (20 мол. % $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$), $\text{Zn}_{2-2x}\text{Co}_{2x}\text{V}_2\text{O}_7$ (15 мол. % $\text{Co}_2\text{V}_2\text{O}_7$), $\text{Zn}_{2-2x}\text{Ni}_{2x}\text{V}_2\text{O}_7$ (10 мол. % $\text{Ni}_2\text{V}_2\text{O}_7$), $\text{Zn}_{2-2x}\text{Cd}_{2x}\text{V}_2\text{O}_7$ (5 мол. % $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$).

Термическое поведение пированадата меди, кристаллическая структура β' - $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$. Для идентификации структурных преобразований в $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ проведены высокотемпературные рентгенографические исследования *in situ* в интервале от 25 до 770°C . Показано, что при $(715 \pm 5)^\circ\text{C}$ происходит полиморфное превращение I рода, а при 780°C – перитектическое плавление. РФА образца, закаленного от 790°C , показал соотношение фаз в закаленном расплаве: $\beta\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ – 58,7%, $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2$ – 35,9%, $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ – 3,9%, Cu_3VO_4 – 1,5%. Плавление $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ сопровождается убылью массы ~3 %, не восстанавливающейся при последующем охлаждении. Расчеты показывают, что протекание реакций $2 \text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2 + \text{CuO} + \text{V}_2\text{O}_5$ и $2 \text{CuO} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2$ не обеспечивают столь значительную потерю массы. Реакции $\text{Cu}_3(\text{VO}_4)_2 \rightarrow \text{Cu}_3\text{VO}_4 + \text{O}_2 \uparrow + \text{VO}_2$ и $2 \text{V}_2\text{O}_5 \rightarrow 2 \text{V}_2\text{O}_4 + \text{O}_2 \uparrow$ маловероятны, т.к. в закаленном образце отсутствуют соединения V^{4+} . Можно предположить, что столь значительная убыль массы образца при плавлении связана с образованием кислорода, газообразного оксида меди (II) и оксида ванадия (V). Некоторое количество ортованадата меди (I), обнаруженное в закаленном образце, по-видимому, образуется в результате протекания реакции: $3 \text{Cu}_2\text{O} + \text{V}_2\text{O}_5 \rightarrow 2 \text{Cu}_3\text{VO}_4$.

Структурная аттестация β' -фазы, проведенная для образца, рентгенографированного при 740°C *in situ*, показала, что она, как и закалочная, описанная в литературе $\beta\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$,

изоструктурна $\alpha\text{-Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ и может быть отнесена к моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки $a = 7,325(1) \text{ \AA}$, $b = 8,214(1) \text{ \AA}$, $c = 10,190(1) \text{ \AA}$ и $\beta = 111,78(1)^\circ$, $V = 568,430(9) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$. При уточнении кристаллической структуры в качестве исходной модели использованы кристаллохимические данные $\alpha\text{-Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$. Сходимость задачи была достигнута при $R_p=9.6\%$, $R_{wp}=12.6\%$, $R_{exp}=13.1\%$, $GOF=0.93$, $R_b=6.1\%$.

Атомы ванадия, координированные четырьмя атомами кислорода, образуют тетраэдры, соединённые попарно в диортогруппы. Атом O1 является мостиковым, длина связи V – O1 значительно меньше остальных и равна $1,685(6) \text{ \AA}$. Угол разворота ванадий-кислородных тетраэдров V – O1 – V равен $166,56(9)^\circ$. Атомы меди координированы шестью атомами кислорода. Медь-кислородные октаэдры соединены друг с другом через общие рёбра O5 – O6, образуя зигзагообразные колонки, вытянутые вдоль оси a . При этом каждый CuO6-октаэдр соединён с соседним Cu'O6-октаэдром параллельной цепочки через ребро O1 – O2, образуя пару. Таким образом, металл-кислородная подрешётка $\beta\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ представляет собой слои сотообразной структуры, лежащей в плоскости ab , бесконечно повторяющиеся вдоль оси c . Ванадий-кислородные диортогруппы расположены между слоями медь-кислородных полиэдров, стягивая зеркально равные CuO6-октаэдры.

Рентгенофазовый анализ образцов, охлаждённых с различной скоростью от температур выше точки фазового $\alpha \rightarrow \beta'$ перехода, показал, что высокотемпературная β' -модификация $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ не сохраняется при охлаждении с любой практически достижимой скоростью. Все образцы, закалённые от температур $730 - 770^\circ\text{C}$, при 25°C представляли собой смесь α - и β' -фаз, при этом доля последней возрастала с повышением скорости охлаждения. При закалке в воду она составляла практически 100%. Термоаналитические и высокотемпературные

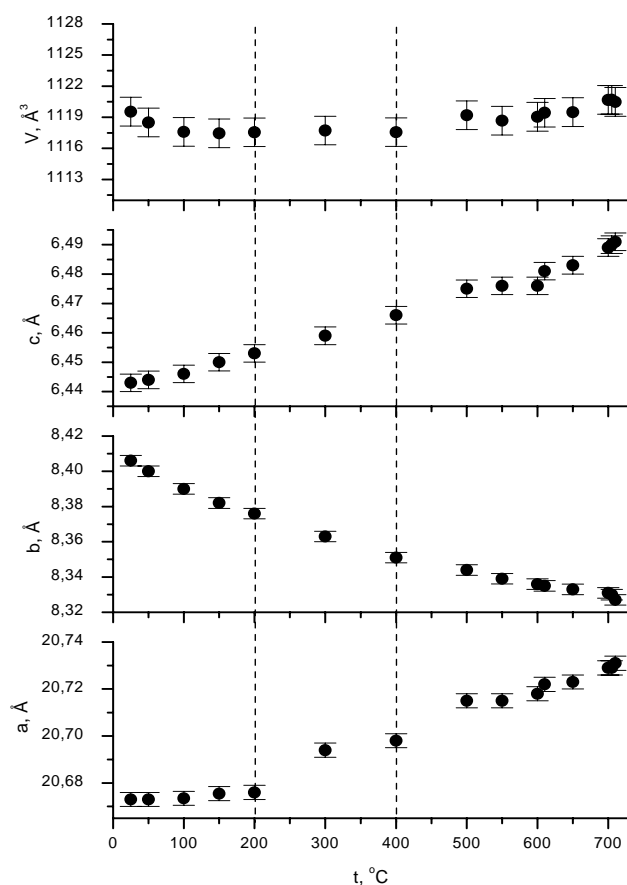


Рис. 5. Температурная зависимость параметров элементарной ячейки $\alpha\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$

рентгенографические исследования образца $\beta\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ позволили установить температуру обратного фазового $\beta \rightarrow \beta'$ перехода равную $626 \pm 5^\circ\text{C}$.

Политермы параметров элементарной ячейки α -модификации пированадата меди в области $20 - 710^\circ\text{C}$ приведены на рис. 5. ОКТР элементарной ячейки α -модификации $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ при различных температурах составляет: $-1,02 \cdot 10^{-5} \text{ 1/град}$ ($25 - 200^\circ\text{C}$), $-8,95 \cdot 10^{-8} \text{ 1/град}$ ($200 - 400^\circ\text{C}$), $8,41 \cdot 10^{-6} \text{ 1/град}$. Наличие отрицательного и близкого к нулевому ОКТР кристаллов соединений, кристаллизующихся в высоких и средних сингониях, при температурах выше комнатной встречается чрезвычайно редко. В последние годы обнаружена и активно изучается небольшая группа сложных оксидов с близкими к нулевому и отрицательным ОКТР выше комнатной температуры. Это кубические вольфраматы и ванадаты циркония, гафния и скандия ZrW_2O_8 , HfW_2O_8 , $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$, ZrV_2O_7 и орторомбический ZrP_2O_7 . Механизм возникновения близкого к нулевому и отрицательного ОКТР в подобных структурах авторы

связывают с возможностью поперечного теплового движения атома кислорода, соединяющего координационные полиэдры.

В температурном интервале существования высокотемпературной модификации β' - $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (730 – 770°C) термические деформации структуры незначительны. КТР линейных параметров составляют $\alpha_a = -1,36 \cdot 10^{-5}$ 1/град°C, $\alpha_b = 1,95 \cdot 10^{-5}$ 1/град, $\alpha_c = 1,37 \cdot 10^{-5}$ 1/град; угол моноклинности с ростом температуры уменьшается, $\alpha_\beta = -1,79 \cdot 10^{-6}$ 1/град; объём элементарной ячейки при нагревании возрастает, $\alpha_V = 1,93 \cdot 10^{-5}$ 1/град.

Кристаллохимический анализ термических деформаций $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$. Сопоставление изменений линейных и угловых параметров VO_4 -полиэдров позволяет говорить о том, что наибольшие деформации «жёсткая» подрешётка претерпевает в областях с отрицательным и близким к нулевому ОКТР. Ванадий-кислородные диортогруппы с ростом температуры сжимаются вдоль оси b , при этом происходит их разворот о чём свидетельствует изменения угла $\text{O1} - \text{O}_{\text{мост}} - \text{O3}$ в $[\text{V}_2\text{O}_7]$ -группе от 96,49(8)° при комнатной температуре до 96,05(8)° при 710°C.

Изменения метрических характеристик «мягкой» металл-кислородной подрешётки показывают, что наибольшие деформации происходят при нагревании от 25° до 400°C, где ОКТР отрицателен и стремится к нулю. В этой области с ростом температуры происходит сжатие слоёв CuO_5 -цепочек вдоль оси a , о чём свидетельствует уменьшение длины связи стягивающего их ребра $\text{O1} - \text{O3}$ «жёстких» VO_4 -тетраэдров. При этом расстояния между медь-кислородными колонками внутри одного слоя возрастают, на что указывает расширение связи $\text{O2} - \text{O3}$ в ванадий-кислородных полиэдрах, соединяющей параллельные цепочки. В интервале температур от 400° до 710°C при положительном ОКТР расстояния между слоями CuO_5 -цепочек перестают изменяться, а расстояния между медь-кислородными колонками продолжают увеличиваться, но с гораздо меньшей скоростью. Угол разворота медь-кислородных полиэдров в цепочках $\text{O5} - \text{O2} - \text{O1}$ незначительно уменьшается от 80,48(1)° при 25°C до 80,34(4)° при 710°C, вследствие чего их зигзагообразная форма становится менее выраженной в области, предшествующей фазовому переходу. Таким образом, за счёт указанных изменений и незначительного роста объёма координационных полиэдров, структура низкотемпературной модификации $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ становится более компактной при повышенных температурах.

В температурном интервале существования β' - $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ термические деформации структуры незначительны. Сравнение кристаллических структур α - и β' -модификаций $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ показывает, что фазовый переход сопровождается поворотом $[\text{V}_2\text{O}_7]$ -группировок таким образом, что они становятся ориентированными вдоль оси a . Помимо этого происходит разворот VO_4 -тетраэдров внутри каждой $[\text{V}_2\text{O}_7]$ -группы относительно линии связи $\text{V} - \text{V}$, угол $\text{V} - \text{O}_{\text{мост}} - \text{V}$ резко возрастает до 166,56(9)°. Трансформации «жёсткой» подструктуры приводят к разрыву, по крайней мере, трёх связей $\text{Cu} - \text{O}$ и образованию новых, при этом шестой атом кислорода, удалённый на расстояние $\sim 3,03(2)$ Å в α -фазе, попадает в координационную сферу Cu^{2+} . Описанные перестройки приводят к появлению нефиксированного углового параметра, симметрия кристаллической структуры β' - $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ в целом понижается до моноклинной.

В процессе полиморфного $\beta' \rightarrow \beta$ превращения сохраняется ориентация $[\text{V}_2\text{O}_7]$ -групп вдоль оси a , но происходит разворот VO_4 -тетраэдров в пирогруппировках относительно линии связи $\text{V} - \text{V}$, при этом увеличивается расстояние до мостикового атома кислорода O1 . Длины связей $\text{V} - \text{O2}$ и $\text{V} - \text{O3}$ резко сокращаются на 5,31 и 13,08 % соответственно. Угол разворота ванадий-кислородных тетраэдров уменьшается от 166,56(9)° до 131,98(9)°. Следствием указанных трансформаций «жёсткой» подрешётки является разрыв двух наиболее длинных связей атомов меди с атомами кислорода O5 и O6 , вследствие этого разрушается сотообразная структура, образованная медь-кислородными полиэдрами. Вместо неё возникают слои зигзагообразных CuO -цепочек, бесконечно повторяющиеся вдоль оси c .

Шестой атом кислорода оказывается на расстоянии $3,34(2)$ Å от атома меди и, соответственно, покидает его координационную сферу, в результате чего медь-кислородные полиэдры приобретают конфигурацию тригональной бипирамиды.

Термическое поведение пированадата цинка, кристаллическая структура β' - $Zn_2V_2O_7$. Прямое рентгенографирование пированадата цинка показало, что при $610\pm 1^\circ\text{C}$ происходит полиморфное превращение $\alpha \rightarrow \beta'$ - $Zn_2V_2O_7$. При $890\pm 1^\circ\text{C}$ на кривой ДТА регистрируется эндотермический эффект, соответствующий плавлению образца.

Определенная в работе кристаллическая структура высокотемпературной модификации пированадата цинка относится к моноклинной сингонии с параметрами элементарной ячейки $a = 6,9324(2)$ Å, $b = 8,4394(2)$ Å, $c = 5,0326(1)$ Å и $\beta = 108,272(21)^\circ$, $V = 279,59(1)$ Å³, $Z = 2$. В целях упрощения задачи индивидуальные изотропные тепловые параметры для всех трёх независимых атомов кислорода были приняты одинаковыми. Сходимость задачи была достигнута при $wR_p = 1,64$, $R_p = 1,22$ %, $DWd = 0,561$, $R(F2) = 4,49$ %, $\chi^2 = 0,8908$. Атомы цинка имеют шестерную координацию, а атомы ванадия координированы четырьмя ближайшими атомами кислорода. Структура образована сдвоенными ванадий-кислородными тетраэдрами, которые сочленены в центральносимметричные диортогруппы $[V_2O_7]$, и бесконечными колонками цинк-кислородных полиэдров, соединённых рёбрами. Диортогруппы линейны (угол $V - O1 - V$ равен 180°), расстояния между ванадием и мостиковым атомом кислорода ($V - O1$) максимальны.

Температурные зависимости параметров элементарной ячейки α - $Zn_2V_2O_7$ в интервале $20 - 600^\circ\text{C}$ приведены на рис. 6, а. На рис. 6, б приведены температурные зависимости КТР структуры, главных коэффициентов тензора теплового расширения и угла μ , определяющего их ориентировку ($\mu = c^{\wedge}\alpha_{33}$). Коэффициенты α_{33} отрицательны, α_{11} и α_{22} – положительны и практически на порядок меньше во всем исследуемом температурном интервале. Угол μ с ростом температуры уменьшается, а при $\approx 250^\circ\text{C}$ стабилизируется на значении 133° . Соотнесение проекций кристаллической структуры α - $Zn_2V_2O_7$ на плоскость (ac) при комнатной температуре и фигуры тензора термических деформаций при 500°C (рис. 6, в) позволяет провести кристаллохимическую трактовку термической трансформации структуры. Слои атомов кислорода, расположенные перпендикулярно к (001) и вытянутые вдоль биссектрисы угла β сближаются, при этом уменьшаются наиболее длинные связи $Zn - O$, а вдоль (101) , благодаря незначительному расширению, должно происходить растяжение наиболее коротких длин связей кислорода с ионами ванадия и цинка.

На температурной зависимости параметров a , c и β β' - $Zn_2V_2O_7$ при 730°C наблюдается излом, что свидетельствует о наличии фазового перехода II рода, который сопровождается изменением характера деформации плоскости моноклинности. В области температур $650 - 730^\circ\text{C}$ увеличение объема элементарной ячейки обеспечено, несмотря на уменьшение параметра c , сдвиговой деформацией, о чем свидетельствует уменьшение угла моноклинности. Выше 730°C β практически перестает изменяться, и увеличение объема элементарной ячейки определяется изотропным расширением вдоль кристаллографических осей a , b и c .

Для анализа изменения межатомных расстояний в α - $Zn_2V_2O_7$ в работе предпринято уточнение кристаллической структуры методом Ритвельда при нескольких температурах, которое показало, что относительные координаты атомов при температурных вариациях остаются неизменными.

Совокупное изменение длин связей и углов в ванадий-кислородных тетраэдрах приводит к тому, что объём «жестких» полиэдров при нагревании до 300°C возрастает, затем при повышении температуры до 600°C уменьшается до первоначального значения, однако при этом локальная симметрия тетраэдров повышается. Ванадий-кислородные диортогруппы с ростом температуры сжимаются в направлении параллельном оси a , при этом происходит

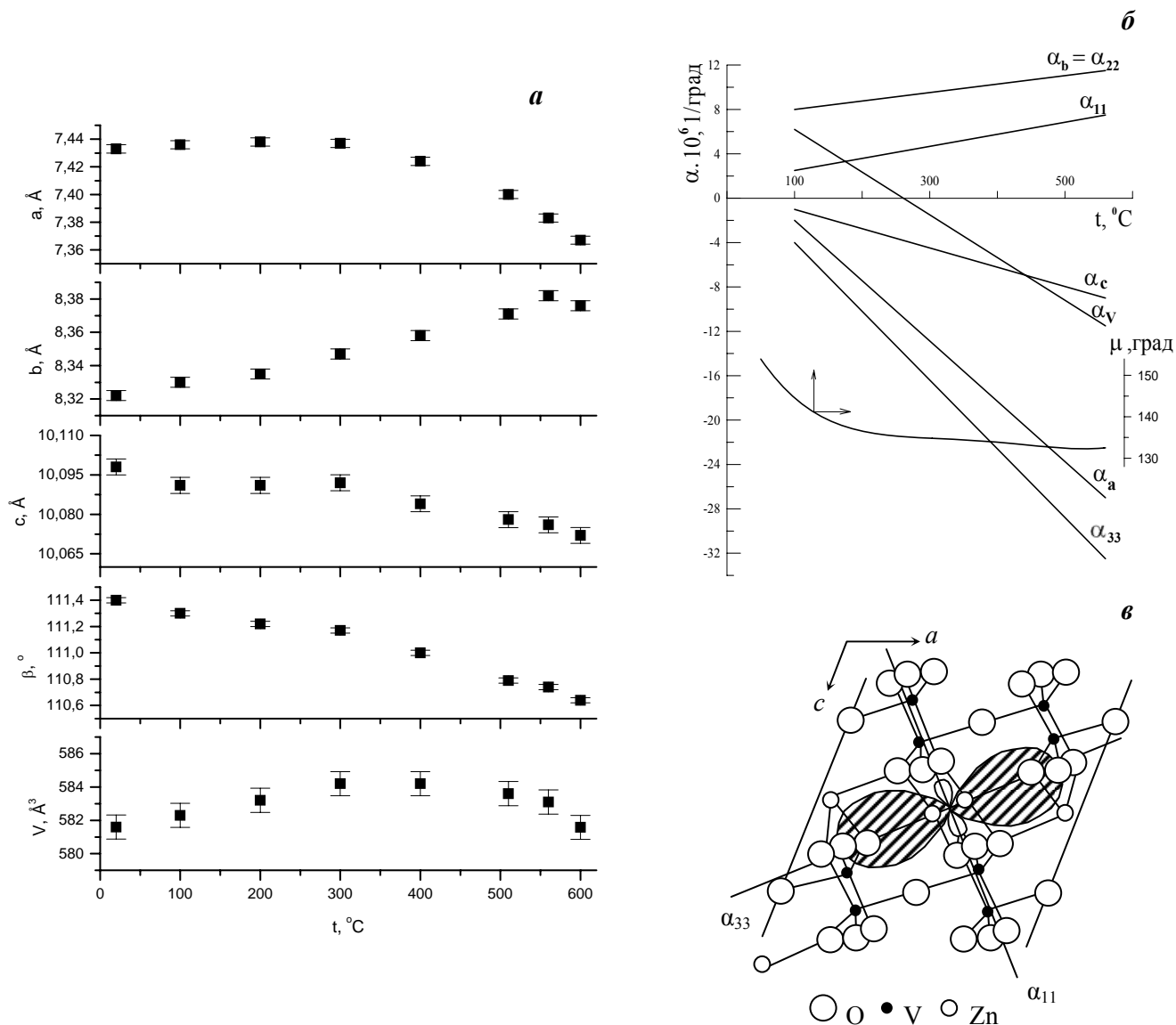


Рис. 6. Зависимости параметров элементарной ячейки $\alpha\text{-Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ от температуры (а), температурные зависимости коэффициентов теплового расширения $\alpha\text{-Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (б), фигура коэффициентов теплового расширения $\alpha\text{-Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ в плоскости ac при 500°C в сопоставлении с фрагментом его структуры (в)

их разворот о чём свидетельствует изменения угла $\text{O4} - \text{O}_{\text{мост}} - \text{O2}$ [V_2O_7]-группы от $101,44(9)^\circ$ при комнатной температуре до $100,66(2)^\circ$ при 600°C .

Совокупное изменение длин связей в цинк-кислородных полиэдрах и их угловых параметров приводит к возникновению двух участков на политерме V_{ZnO_5} : в интервале от комнатной температуры до 300°C объём увеличивается с $\alpha_V = 1,61 \cdot 10^{-5}$ 1/град, при дальнейшем нагревании до 600°C уменьшается с несколько меньшей скоростью, $\alpha_V = -1,03 \cdot 10^{-5}$ 1/град. Общее изменение объёма ZnO_5 -полиэдров достигает 0,14 %.

Изменения в «мягкой» подрешётке ведут к тому, что с ростом температуры цинк-кислородные колонки вытягиваются в направлении параллельном оси b , при этом расстояния между ними возрастают, о чём свидетельствует увеличение длины связи $\text{O4} - \text{O3}$ в ванадий-кислородных диортогруппах, соединяющей параллельные цепочки. Угол разворота цинк-кислородных полиэдров в колонках $\text{O5} - \text{O1} - \text{O5}$ незначительно увеличивается от $134,33(2)^\circ$ при 20°C до $134,40(9)^\circ$ при 600°C , и, как следствие, зигзагообразная форма цепочек становится менее выраженной в области предшествующей фазовому переходу.

Кристаллохимический анализ термических преобразований $\beta\text{-Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ показал, что с ростом температуры значительных деформаций не происходит. Цинк-кислородные колонки вытягиваются в направлении параллельном оси a , при этом расстояния между ними увеличиваются, о чём свидетельствует расширение стягивающей их связи $\text{O}_2 - \text{O}_2$ ванадий-кислородных тетраэдров. Угол разворота цинк-кислородных полиэдров, образующих колонки, $\text{O}_3 - \text{O}_1 - \text{O}_1$ остаётся постоянным в интервале существования $\beta\text{-Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$.

Таким образом, общее изменение цинк-кислородной подструктуры приводит к некоторому вытягиванию образуемых ими сотообразных полостей, занятых ванадий-кислородными диортогруппами, вдоль оси a , значительного увеличения их площади при этом не происходит, с чем, по-видимому, и связаны незначительные деформации «жесткой» и «мягкой» цинк-кислородной подрешёток.

Фазовый переход I рода при $610 \pm 5^\circ\text{C}$ в пированадате цинка сопровождается резким увеличением угла разворота ванадий-кислородных тетраэдров от $148,89(1)^\circ$ в α -фазе до 180° в высокотемпературной модификации. Трансформации пирогруппировок сопровождаются разворотом цепочек цинк-кислородных полиэдров, при этом шестой атом кислорода, удалённый в низкотемпературной фазе на расстояние $3,61(2) \text{ \AA}$, попадет в координационную сферу ионов Zn^{2+} , в результате чего цинк-кислородные полиэдры приобретают конфигурацию октаэдра. Указанные изменения приводят к исчезновению плоскости скользящего отражения и появлению плоскости зеркального отражения, соответственно симметрия кристаллической решётки повышается до $C2/m$. Вследствие того, что трансформации структуры в течение фазового перехода незначительны, он является легкообратимым.

Кристаллическая структура и термические деформации $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$. Кристаллическая структура $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ определена в рамках настоящего исследования на монокристаллах, выращенных методом Чохральского. $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ обладает моноклинной элементарной ячейкой, пр.гр. $C2/m$, с параметрами $a = 7,077(4) \text{ \AA}$, $b = 8,996(2) \text{ \AA}$, $c = 4,976(2) \text{ \AA}$, $\beta = 103,20(4)^\circ$, $V = 303,5(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $d_{\text{выч}} = 4,72 \text{ г/см}^3$, $R = 3,0 \%$. Основу структуры $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$, как и тортвейтита $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, образуют корундово-мусковитовые слои из Cd-октаэдров ($\text{Cd} - \text{O} = 2,235 - 2,394 \text{ \AA}$, ($\text{O} - \text{O}_{\text{ср}} = 3,244 \text{ \AA}$), чередующиеся вдоль оси c структуры со слоями ванадиевых полиэдров. Атомы ванадия окружены атомами кислорода по тетраэдру, которые сочленены по центральносимметричному закону в диортогруппы $[\text{V}_2\text{O}_7]$, расположенные над (под) пустыми октаэдрами предыдущего слоя из Cd-полиэдров и стягивающие два ребра ($3,583 \text{ \AA}$) зеркально равных Cd-октаэдров. Диортогруппы $[\text{V}_2\text{O}_7]$ – линейны угол $\text{V} - \text{O}_1 - \text{V} = 180^\circ$, расстояния $\text{V} - \text{O}_1$ до мостиковых атомов кислорода в образующих их тетраэдрах увеличены до $1,757 \text{ \AA}$ по сравнению со средним расстоянием $\text{V} - \text{O}$ равным $1,712 \text{ \AA}$. Все атомы кислорода в структуре за исключением центрального атома O_1 диортогрупп $[\text{V}_2\text{O}_7]$, расположенного в центре инверсии, образуют двойную двухслойную гексагональную плотнейшую упаковку. ОКТР в интервале $25 - 900^\circ\text{C}$ положителен и равен $2,81 \cdot 10^{-5} \text{ 1/град}$.

Сопоставление изменений в линейных и угловых параметрах ванадий-кислородных тетраэдров позволяет говорить, что с ростом температуры ванадий-кислородные диортогруппы вытягиваются вдоль оси a , при этом происходит их разворот, о чём свидетельствует изменения угла $\text{O}_3 - \text{O}_{\text{мост}} - \text{O}_2$ в диортогруппе $[\text{V}_2\text{O}_7]$ от $118,51(2)^\circ$ при комнатной температуре до $119,52(4)^\circ$ при 900°C . Объём ванадий-кислородных тетраэдров с ростом температуры возрастает на $2,53 \%$.

Совокупное изменение длин связей в кадмий-кислородных октаэдрах и их угловых параметров приводит к возникновению нескольких участков на политерме $V_{\text{сдo}}$: в интервале от комнатной температуры до 600°C объём увеличивается, затем до 780°C претерпевает незначительные деформации, в предплавленной области его ктр повышается до $4,01 \cdot 10^{-5} \text{ 1/град}$. Общее увеличение объёма CdO_6 -октаэдров достигает $2,43 \%$.

Исходя из описанных выше изменений в «мягкой» подрешётке очевидно, что с ростом температуры кадмий-кислородные колонки вытягиваются в направлении параллельном оси a , при этом расстояния между ними уменьшаются, о чём свидетельствует сжатие угла $O3 - O1 - O3$ между соединёнными в пары октаэдрами от $57,04(4)^\circ$ при комнатной температуре до $56,55(3)^\circ$ при 900°C . Угол разворота кадмий-кислородных полиэдров, образующих колонки, $O'2 - O3 - O'1$, увеличивается от $82,05(2)^\circ$ при 25°C до $82,59(1)^\circ$ в предплавленной области, следовательно, их зигзагообразная форма становится менее выраженной с ростом температуры.

Общее изменение структуры кадмий-кислородной подрешётки с ростом температуры приводит к вытягиванию образуемых ими сотообразных полостей, занятых ванадий-кислородными диортогруппами, вдоль оси a и к увеличению их площадей, что, по-видимому, и вызывает значительные деформации «жесткой» подрешётки, сопоставимые по величине с деформациями «мягких» кадмий-кислородных полиэдров. В целом можно сказать, что за счёт разворотов и увеличения объёмов полиэдров структура становится более компактной при повышенных температурах.

Термическое поведение $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$. Зависимости параметров элементарной ячейки от температуры в интервале $20 - 800^\circ\text{C}$ аппроксимировали полиномом вида $(A_0 + A_1 + A_2 t^2)$. При нагревании решетка $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ расширяется вдоль всех кристаллографических осей линейно. Коэффициенты термических деформаций структуры имеют следующие значения: $\alpha_a = 9,3 \cdot 10^{-6}$, $\alpha_b = 12,4 \cdot 10^{-6}$, $\alpha_c = 9,8 \cdot 10^{-6}$ 1/град. Значения главных коэффициентов тензора теплового расширения: $\alpha_{11} = 20 \cdot 10^{-6}$, $\alpha_{22} = 10 \cdot 10^{-6}$, $\alpha_{33} = 5 \cdot 10^{-6}$ 1/град. Углы между кристаллографическими осями и главными осями тензора: при 20°C – $\alpha_{11a} = -82^\circ$, $\alpha_{11b} = 41^\circ$, $\alpha_{11c} = -52^\circ$, $\alpha_{22a} = 27^\circ$, $\alpha_{22b} = 85^\circ$, $\alpha_{22c} = 89^\circ$, $\alpha_{33a} = 64^\circ$, $\alpha_{33b} = 49^\circ$, $\alpha_{33c} = 37^\circ$; при 800°C – $\alpha_{11a} = -56^\circ$, $\alpha_{11b} = 44^\circ$, $\alpha_{11c} = 87^\circ$, $\alpha_{22a} = 67^\circ$, $\alpha_{22b} = 86^\circ$, $\alpha_{22c} = 7^\circ$, $\alpha_{33a} = 42^\circ$, $\alpha_{33b} = 46^\circ$, $\alpha_{33c} = 87^\circ$.

Фигура коэффициентов термической деформации показана на рис. 7. На начальном этапе термическое расширение наиболее интенсивно вдоль направления, составляющего 75° к псевдослоям, параллельным $[010]$, соизмеримо с ним увеличение расстояния между тетрамерами вдоль $[100]$, минимально – вдоль направления тетрамера. С ростом температуры теряется определяющая роль плоскости bc , расширение приобретает более изотропный характер, увеличивается вклад термической деформации вдоль тетрамера, α_{11}' лежит практически в плоскости ab . При полиморфном превращении $\alpha \rightarrow \beta\text{-Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ ванадий-кислородная цепочка, состоящая из двух связанных по ребру полуоктаэдров и присоединенных к ним по вершинам тетраэдров преобразуется в две диортогруппы.

Кристаллохимический анализ структурных преобразований в морфотропном ряду пированадатов двухвалентных металлов основан на определяющей роли металл-кислородных полиэдров, количественной характеристикой которых является их объём. Структуры исследованных пированадатов приведены на рис. 8, а результаты вычисления V_{MO_x} пированадатов $\text{M}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mg}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}$ при различных температурах сведены в табл. 2 в порядке их возрастания. Для сравнения там же представлены некоторые

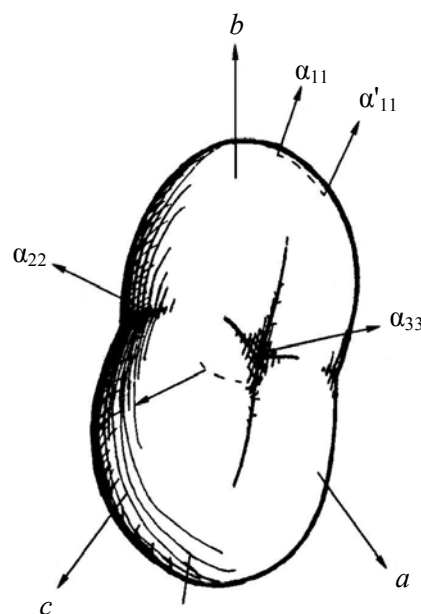


Рис. 7. Фигура коэффициентов термической деформации $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$

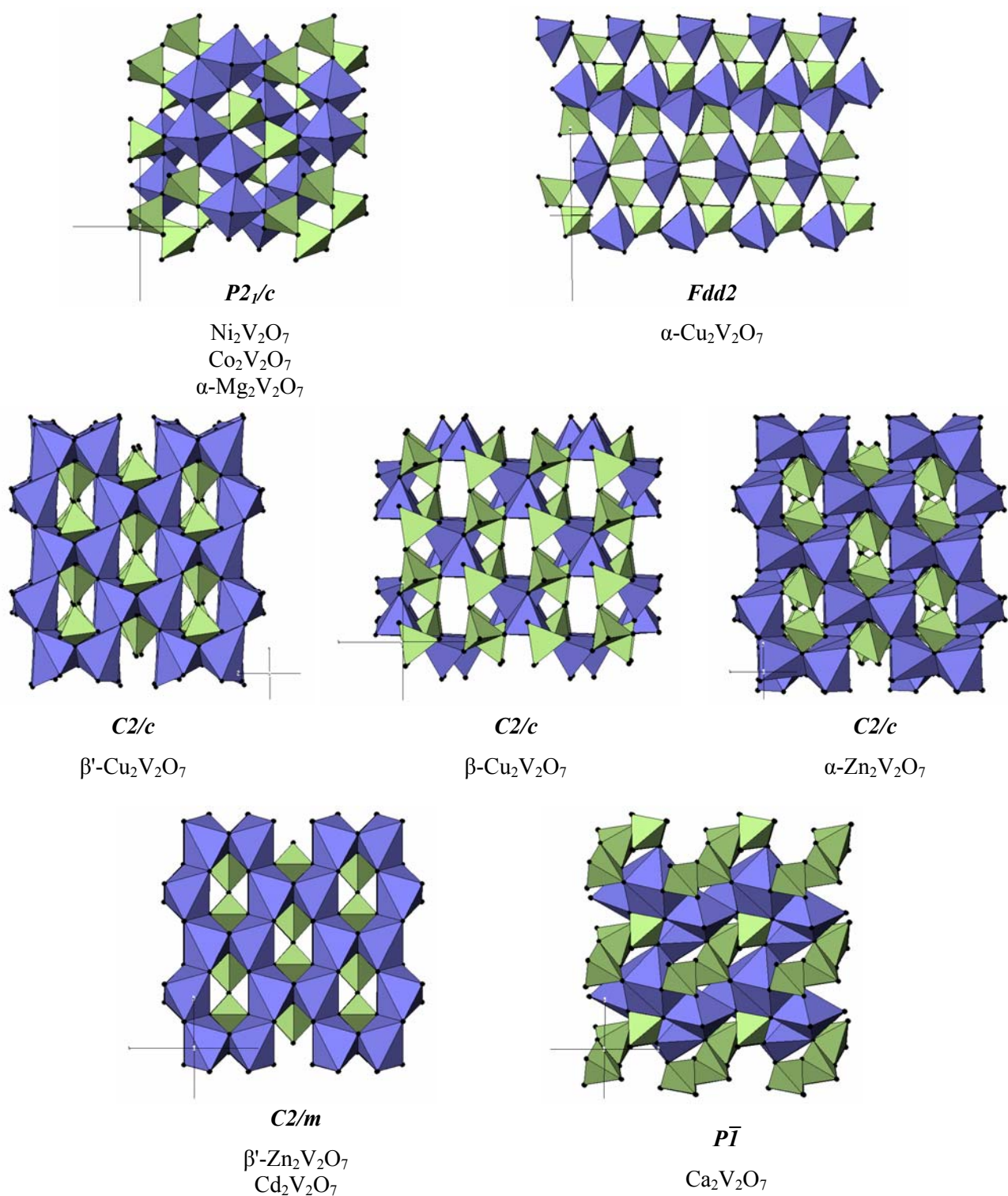


Рис. 8. Структуры $M_2V_2O_7$, где $M = Ni, Co, Mg, Cu, Zn, Cd, Ca$

основные кристаллохимические и кристаллографические характеристики структур $M_2V_2O_7$. Увеличение объема металл-кислородных полиэдров внутри изоструктурного ряда моноклинных бихроматоподобных структур $M_2V_2O_7$, $M = Ni, Co, Mg$, сопровождается ростом всех кристаллохимических параметров. При дальнейшем повышении V_{MO_x} наблюдается переход к орторомбической модификации пированадата меди и далее к тортвейтитоподобным моноклинным высокотемпературной модификации $\beta'-Cu_2V_2O_7$ и $M_2V_2O_7$, $M = Zn, Cd$. В данной группе с ростом объема металл-кислородного полиэдра

Таблица 2

Основные кристаллографические и кристаллохимические характеристики пированадатов двухвалентных металлов $M_2V_2O_7$, где $M = Ni, Co, Mg, Cu, Zn, Cd$ при различных температурах

	$Ni_2V_2O_7$, 25°C	$Co_2V_2O_7$, 25°C	$Mg_2V_2O_7$, 25°C	α - $Cu_2V_2O_7$, 25°C	β' - $Cu_2V_2O_7$, 740°C	α - $Zn_2V_2O_7$, 25°C	β - $Zn_2V_2O_7$, 650°C	$Cd_2V_2O_7$, 25°C
$a, \text{Å}$	6,515	6,594	6,599	20,673	7,325	7,433	6,936	7,082
$b, \text{Å}$	8,303	8,38	8,408	8,406	8,215	8,322	8,436	8,998
$c, \text{Å}$	9,35	9,47	9,472	6,443	10,173	10,098	5,035	4,975
β , град	99,86	100,17	100,608	–	111,76	111,4	108,38	103,24
$V, \text{Å}^3$	498,31	515,07	516,44	1119,54	568,59	581,6	559,11	308,6
Z	4	4	4	8	4	4	2	2
пр.гр.	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$Fdd2$	$C2/c$	$C2/c$	$C2/m$	$C2/m$
$r_{M^{2+}}, \text{Å}$	0,83	0,79	0,86	0,79	0,79	0,82	0,82	0,95
$KЧ_{M^{2+}}$	6	6	6	5	6	5	6	6
$l_{M-O \text{ min}}, \text{Å}$	(I) 1,82(3) (II) 2,01(8)	(I) 2,05(1) (II) 2,03(1)	(I) 2,06(1) (II) 2,02(6)	1,88(1)	1,96(2)	1,97(1)	2,10(4)	2,28(5)
$l_{M-O \text{ max}}, \text{Å}$	(I) 2,08(4) (II) 2,08(9)	(I) 2,09(6) (II) 2,12(6)	(I) 2,11(8) (II) 2,33(1)	2,54(7)	2,71(9)	2,08(6)	2,52(8)	2,38(6)
$l_{V-O \text{ сред}}, \text{Å}$	(I) 1,76(9) (II) 1,73(5)	(I) 1,73(3) (II) 1,73(4)	(I) 1,63(9) (II) 1,85(4)	1,71(1)	1,78(0)	1,71(5)	1,65(5)	1,71(3)
$V_{MO_x}, \text{Å}^3$	(I) 10,4(5) (II) 11,4(8)	(I) 11,7(3) (II) 12,0(2)	(I) 11,8(2) (II) 12,6(1)	12,3(6)	12,5(7)	12,8(5)	13,4(4)	14,9(6)
$V_{VO_4}, \text{Å}^3$	(I) 2,7(9) (II) 2,6(7)	(I) 2,6(4) (II) 2,6(9)	(I) 2,2(0) (II) 3,0(8)	2,5(7)	2,5(3)	2,5(9)	2,3(1)	2,5(7)

коррелирует увеличение $r_{M^{2+}}$ и параметра b , угол моноклинности и параметр c уменьшаются.

Структурные преобразования в пированадатах двухвалентных металлов $M_2V_2O_7$, где $M = Ni, Co, Mg, Cu, Zn, Cd$ при повышении температуры согласно предложенной модели связаны с эволюцией «мягких» металл-кислородных полиэдров, увеличение размеров которых в результате внешнего воздействия может привести к фазовым превращениям. При нагревании экспериментально зафиксированы следующие переходы со сменой структурного типа от бихроматоподобного к тортвейтитоподобному: $Fdd2 \rightarrow C2/c, C2/c \rightarrow C2/m$. Первый тип превращения $Fdd2 \rightarrow C2/c$, происходящий без смены структурного типа, реализуется в пированадате меди при $715^\circ C$. Фазовый переход сопровождается изменением координационного числа атома меди с 5 до 6, объём «мягкого» медь-кислородного полиэдра увеличивается от $12,3(7)$ до $12,5(8) \text{ \AA}^3$. Второй тип полиморфного превращения $C2/c \rightarrow C2/m$ присущ пированадату цинка и происходит при $t = 620^\circ C$. Фазовый переход в пированадате цинка происходит со сменой структурного типа. В низкотемпературной фазе $Zn_2V_2O_7$ угол разворота $V - O_{\text{мост}} - V$ равен $149,39(8)^\circ$, что определяет её принадлежность к структуре бихромата калия. В результате фазового перехода происходит разворот VO_4 -тетраэдров до 180° , при этом пирогруппировки приобретают конформацию характерную для тортвейтитоподобных структур, координационное число Zn^{2+} увеличивается до 6. Объём цинк-кислородного полиэдра при полиморфном переходе скачкообразно возрастает от $12,8(7)$ до $13,4(4) \text{ \AA}^3$. Пированадат кадмия сохраняет структуру $C2/m$ на всём температурном интервале своего существования. Объём «мягкого» кадмий-кислородного октаэдра при нагревании возрастает от $15,0(5)$ до $15,3(2) \text{ \AA}^3$.

Таким образом, учитывая, что минимальный объём MO_6 -октаэдра в структурах $P2_1/c$ имеет $Ni_2V_2O_7$, $V_{MO_6} = 10,9(7) \text{ \AA}^3$, а максимальный $Mg_2V_2O_7$, $V_{MgO_6} = 12,2(1) \text{ \AA}^3$; в структурах $C2/c$ минимальный объём имеет β - $Cu_2V_2O_7$ при $730^\circ C$, $V_{CuO_6} = 12,5(7) \text{ \AA}^3$, а максимальный α -модификация $Zn_2V_2O_7$ при $500^\circ C$, $V_{ZnO_6} = 12,9(1) \text{ \AA}^3$; можно сгруппировать пированадаты, основываясь на величине металл-кислородных полиэдров: соединения кристаллизуются в пр.гр. $P2_1/c$ при $V_{MO_6} < 12,2(1) \text{ \AA}^3$, в интервале $12,3(1) < V_{MO_6} > 12,4(2) \text{ \AA}^3$ реализуется пр.гр. $Fdd2$, в диапазоне объёмов $12,4(2) < V_{MO_6} > 13,1(5) \text{ \AA}^3$ пированадаты имеют пр.гр. $C2/c$, выше $13,1(5) \text{ \AA}^3$ образуются тортвейтитоподобные структуры с пр.гр. $C2/m$. Проведённую систематику отражает изображённая на рис. 9 схема формирования морфотропного ряда пированадатов двухвалентных металлов при различных температурах. Увеличение размеров «мягких» металл-кислородных полиэдров приводит к последовательной смене структурных типов от бихроматоподобного к тортвейтитоподобному. Согласно данной кристаллохимической модели, все структурные превращения, которые возможны в пированадатах $M_2V_2O_7$, где $M = Cu, Zn, Cd$ должны быть только двух типов: $Fdd2 \rightarrow C2/c, C2/c \rightarrow C2/m^*$.

Глава 5. Фазовые соотношения с участием ванадатов двухвалентных металлов. В данном разделе работы представлены диаграммы фазовых равновесий $V_2O_5 - Na_2O - CaO - MO$ ($M = Ni, Zn, Mg, Mn, Cd$) с участием метаванадатов двухвалентных металлов. Особый интерес представляют системы $V_2O_5 - Na_2O - CaO - MO$, где $M = Ni, Mg, Mn$ в области с повышенным содержанием V_2O_5 , так как они являются модельными для технологических процессов переработки промышленного рудного, металлургического и техногенного ванадийсодержащего сырья с извлечением из него ванадия.

Тройные системы. В системе $Ca(VO_3)_2 - NaVO_3$ установлено существование трех фаз. Первая является твердым раствором на основе $NaVO_3$, имеющим структуру диопсида (от 0 до 5 мол. % $Ca(VO_3)_2$). Взаимосвязь с общей формулой и фаз типа $M(IV)VO_3$ позволяет

* Теоретически возможны переходы $Fdd2 \rightarrow C2 (Cc), C2 (Cc) \rightarrow C2/c, C2/c \rightarrow C2/m$.

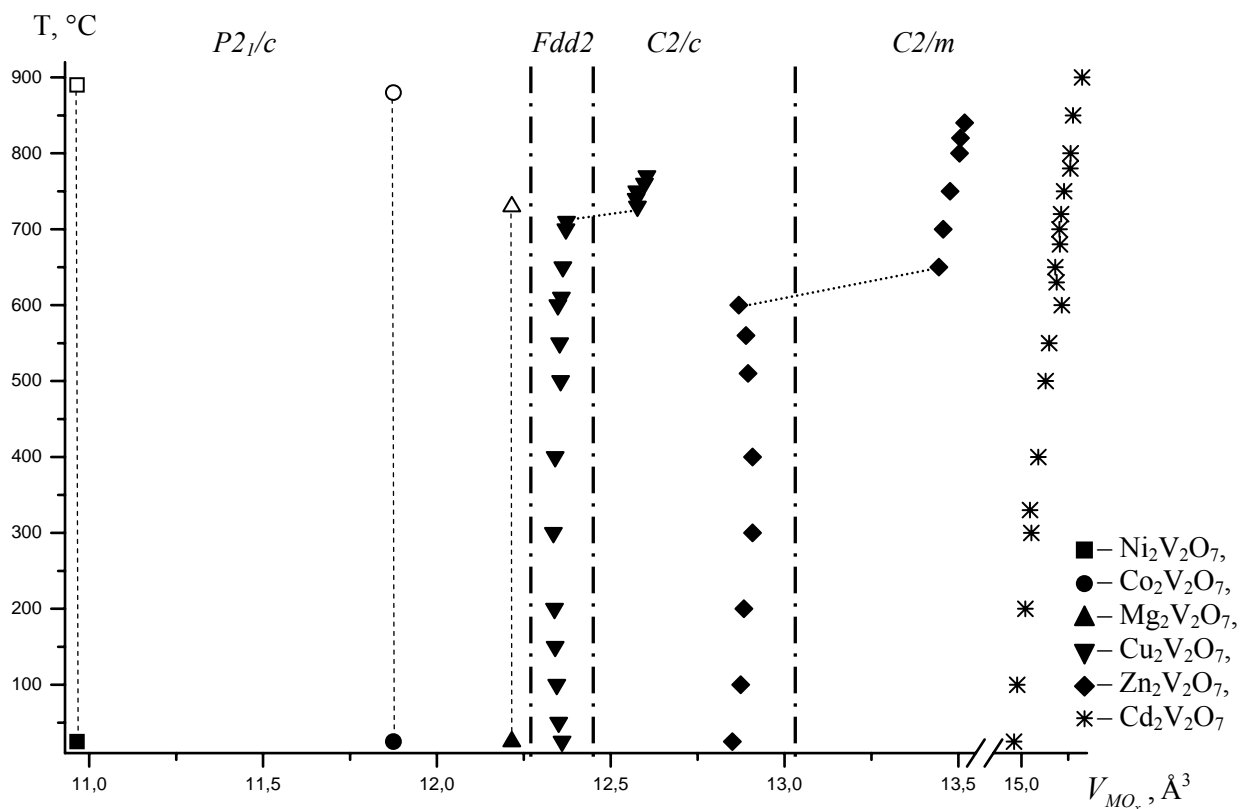


Рис. 9. Схема формирования морфотропного ряда пированадатов двухвалентных металлов $M_2V_2O_7$, где $M = Ni, Co, Mg, Cu, Zn, Cd$

предположить механизм дефектообразования растворов I-типа:
 $M(II)(VO_3)_2 \leftrightarrow M^{\bullet}(II)_{M(I)} + 2V_V^x + 6O_O^x + v'_M(II)$

Второй фазой является впервые обнаруженное нами соединение состава $Na_2Ca(VO_3)_4$, образующееся при соотношении $NaVO_3 : Ca(VO_3)_2 = 2:1$ с температурой плавления $(570 \pm 5)^\circ C$, изоструктурное $K_2Ca(VO_3)_4$. Третья фаза является твердым раствором на основе метаванадата кальция с растворимостью 17 мол. % $NaVO_3$. Образование твердого раствора на основе соединения $M(II)V_2O_6$ системе $M(II)V_2O_6 - M(I)VO_3$ возможно по двум механизмам:

1. По типу замещения – внедрения с выходом ионов одновалентного металла в межузлия ($M(I)_i$): $2M(I)VO_3 \leftrightarrow M'(I)_{M(II)} + 2V_V^x + 6O_O^x + M(I)_i$

2. Процесс замещения – вычитания с появлением вакансий в подрешетках ванадия ($v_V^{5'}$) и кислорода (v_O^{\bullet}): $M(I)VO_3 \leftrightarrow M'(I)_{M(II)} + V_V^x + 3O_O^x + v_V^{5'} + 3v_O^{\bullet}$

Результаты сравнения пикнометрической и рентгеновской плотностей свидетельствуют о смене механизма образования твердого раствора. Образование твердых растворов на основе структуры метаванадата кальция происходит со сменой типа замещения – внедрения $Ca_{1-x}Na_{2x}(VO_3)_2$ (до 7 мол. % $NaVO_3$) с присутствием межузельных ионов Na_i на процесс замещения – вычитания $Ca_{1-2x}Na_{2x}(V_2O_6)_{1-x}$ (в интервале содержания $NaVO_3$ от 12 до 17 мол. %). При значительных концентрациях легирующего соединения в структуре $Ca(VO_3)_2$ присутствуют межузельные ионы натрия, вакансии в ванадиевой и кислородной подрешетках.

Диаграмма фазовых равновесий $V_2O_5 - NaVO_3 - Ca(VO_3)_2$ в субсолидусной области (рис. 10) разбивается на шесть элементарных треугольников:

1. ОВБ β -типа – $V_2O_5 - Ca(VO_3)_2$,
2. ОВБ β -типа – ОВБ α -типа – $Ca(VO_3)_2$,

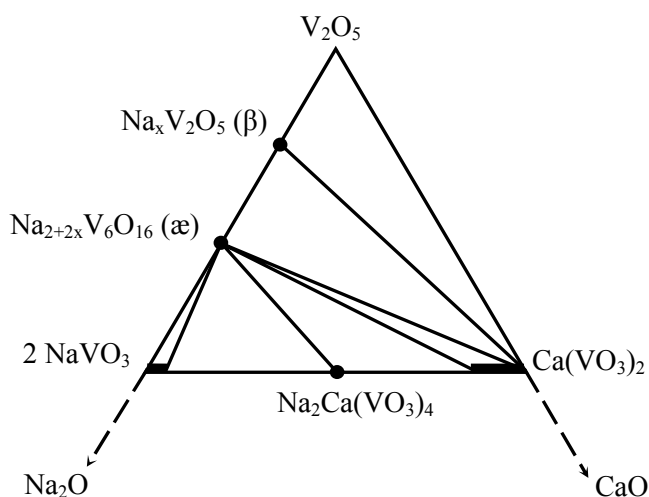


Рис. 10. Диаграмма фазовых равновесий системы $V_2O_5 - NaVO_3 - Ca(VO_3)_2$

3. ОББ α -типа – $Ca_{1-x}Na_{2x}(VO_3)_2$,
4. ОББ α -типа – $Na_2Ca(VO_3)_4 - Ca_{0,84}Na_{0,32}(VO_3)_2$,
5. ОББ α -типа – $Na_2Ca(VO_3)_4 - Ca_{0,95}Na_{0,05}(VO_3)_2$,
6. ОББ α -типа – $Na_{1-x}Ca_{0,5x}VO_3$.

Сведения о фазовой диаграмме системы $NaVO_3 - Ca(VO_3)_2$ и информация о системах $Na_2O - V_2O_5$ и $CaO - V_2O_5$ позволили исследовать последовательность физико-химических превращений в изотермическом режиме (480 и 510°C) и в режиме повышающейся температуры в смесях реагентов, соответствующих по стехиометрии соединению $Na_2Ca(VO_3)_4$. В обоих

случаях выявлена следующая последовательность превращений, идущих в твердофазном режиме: образование натриевых β -ОББ и α -ОББ, затем метаванадатов натрия и кальция и, наконец, двойного метаванадата натрия и кальция.

Система $V_2O_5 - NaVO_3 - Zn_2V_2O_7$. Для установления конфигурации диаграммы системы исследован фазовый состав трех равновесных образцов, лежащих внутри соответствующего концентрационного треугольника: (1) $NaVO_3 + Zn_2V_2O_7$ (твердофазный отжиг, 600°C, продолжительность 70 – 80 часов); (2) $Na_2V_5O_{13,3}$ (ОББ α -типа) + $Zn_2V_2O_7$ (твердофазный отжиг, 500°C, продолжительность 100 часов); (3) $0,05 NaVO_3 + 0,95 Zn(VO_3)_2$ (твердофазный отжиг, 560°C, продолжительность 50 часов).

В указанных равновесных образцах зафиксированы следующие компоненты: (1) $NaVO_3, Zn_2V_2O_7$; (2) ОББ α -типа, $Zn_2V_2O_7$; (3) ОББ β -типа, $Zn(VO_3)_2, Zn_2V_2O_7$, на основании чего 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. Диаграмма тройной системы $V_2O_5 - NaVO_3 - Zn_2V_2O_7$ разбивается на четыре элементарных треугольника Гиббса:

1. ОББ β -типа – $Zn(VO_3)_2 - V_2O_5$,
2. ОББ β -типа – $Zn(VO_3)_2 - Zn_2V_2O_7$,
3. ОББ β -типа – ОББ α -типа – $Zn_2V_2O_7$,
4. ОББ α -типа – $NaVO_3 - Zn_2V_2O_7$.

Система $V_2O_5 - Na_4V_2O_7 - Cd_2V_2O_7$. Для определения фазовых равновесий в системе $V_2O_5 - Na_4V_2O_7 - Cd_2V_2O_7$ были исследованы изоанионные сечения:

$Na_4V_2O_7 - Cd_2V_2O_7$. Из пированадатов натрия и кадмия были приготовлены следующие смеси:

1. $0,25 Na_4V_2O_7 + 0,75 Cd_2V_2O_7$,
2. $0,5 Na_4V_2O_7 + 0,5 Cd_2V_2O_7$,
3. $0,75 Na_4V_2O_7 + 0,25 Cd_2V_2O_7$.

Смеси подвергали термообработке в твердофазном режиме при 600°C. В результате проведенного фазового анализа равновесных образцов установлено следующее. В образце 1 присутствует смесь пированадата кадмия, метаванадата натрия и $NaCd_4(VO_4)_3$, в образце 2 – $NaVO_3$ и $NaCdVO_4$, а в образце 3 – $NaCdVO_4$ и $Na_5V_3O_{10}$.

$NaVO_3 - Cd(VO_3)_2$. Проанализирован фазовый состав трех равновесных образцов. Исходный состав смесей и условия термообработки были следующими:

4. $0,1 Cd(VO_3)_2 + 0,9 (2 NaVO_3)$ (твердофазный обжиг при 600°C),
5. $0,5 Cd(VO_3)_2 + 0,5 (2 NaVO_3)$ (твердофазный обжиг при 550°C),

6. $0,9 \text{ Cd}(\text{VO}_3)_2 + 0,1 (2 \text{ NaVO}_3)$ (твёрдофазный обжиг при 500°C).

В полученных образцах зафиксированы следующие фазы. В образце 4 – ОББ α -типа, метаванадат натрия NaVO_3 и пированадат кадмия, в образцах 5 и 6 – ОББ α -типа, метаванадат кадмия и $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$.

Данные по фазовому составу изоанионных сечений $\text{NaVO}_3 - \text{Cd}(\text{VO}_3)_2$ и $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7 - \text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ позволяют провести однозначную триангуляцию тройной диаграммы $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7 - \text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$. Сопряжения связывают $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ с метаванадатом натрия и с ОББ α -типа. Метаванадат кадмия сопряжен с ОББ α и β -типа. Диаграмма фазовых равновесий системы $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{NaVO}_3 - \text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ в субсолидусной области разбивается на четыре элементарных треугольника:

1. ОББ β -типа – $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Cd}(\text{VO}_3)_2$,
2. ОББ β -типа – ОББ α -типа – $\text{Cd}(\text{VO}_3)_2$,
3. ОББ α -типа – $\text{Cd}(\text{VO}_3)_2 - \text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$,
4. ОББ α -типа – $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7 - \text{NaVO}_3$.

Системы $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Ca}(\text{VO}_3)_2 - \text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ и $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7 - \text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$. Равновесия в данных системах устанавливали с учетом образования твердых растворов в двойных системах $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2 - \text{M}(\text{VO}_3)_2$, где $\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$.

Система $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Ca}(\text{VO}_3)_2 - \text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$. Для установления конфигурации данной диаграммы исследован фазовый состав равновесного образца соответствующего исходной смеси: $0,5\text{Ca}(\text{VO}_3)_2 + 0,5\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$. Равновесные образцы содержали метаванадат кальция и пированадат цинка. Диаграмма состоит из шести элементарных треугольников:

1. $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Ca}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{VO}_3)_2$,
2. $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Ca}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}(\text{VO}_3)_2 - \text{Zn}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}(\text{VO}_3)_2$,
3. $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Zn}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{VO}_3)_2$,
4. $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7 - \text{Ca}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{VO}_3)_2$,
5. $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7 - \text{Ca}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}(\text{VO}_3)_2 - \text{Zn}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}(\text{VO}_3)_2$,
6. $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7 - \text{Zn}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{VO}_3)_2$.

Система $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7 - \text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$. Известно, что в системе $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7 - \text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ наряду с твердыми растворами на основе пированадатов двухвалентных металлов образуется 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 (1) $3/5 \text{ Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7 + 2/5 \text{ Cd}(\text{VO}_3)_2$ и (2) $3/5 \text{ Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7 + 2/5 \text{ Ca}(\text{VO}_3)_2$, отвечающих по составу двум сигнификатным точкам, лежащим на диаграмме на пересечении предполагаемых равновесий 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 $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$. Образцы прокаливали при температуре 700°C в твёрдофазном режиме. После достижения равновесия образцы состояли из следующих фаз: (1) $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ и CaCdV_2O_7 ; (2) $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ и $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$. Из этого следует, что метаванадат кальция сопряжен с пированадатом кадмия и двойным пированадатом кальция и кадмия. Диаграмма фазовых равновесий системы $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7 - \text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ в субсолидусной области разбивается на четыре элементарных треугольника:

1. $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Ca}_{1-x}\text{Cd}_x(\text{VO}_3)_2$,
2. $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2 - \text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7 - \text{CaCdV}_2\text{O}_7$,
3. $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2 - \text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7 - \text{CaCdV}_2\text{O}_7$,
4. $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7 - \text{Ca}_{1-x}\text{Cd}_x(\text{VO}_3)_2$.

Четверные системы $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{CaO} - \text{MO} - \text{Na}_2\text{O}$ в области, богатой по V_2O_5 . 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 в $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ на ионы двухвалентных металлов, и на ионы натрия. Все представленные ниже диаграммы построены предложенным в ходе работы методом изованадатных сечений и отнесены к субсолидусным температурам.

Система $V_2O_5 - NaVO_3 - Ca(VO_3)_2 - Ni_3(VO_4)_2$. Фазовый состав четверной системы определен фазовой конфигурацией метаванадатного сечения. Для установления фазового состава изованадатного сечения $NaVO_3 - Ca(VO_3)_2 - Ni(VO_3)_2$ выбрано семь исходных смесей:

1. $0,3 Ni(VO_3)_2 + 0,7 Na_2Ca(VO_3)_4$,
2. $0,5 Ni(VO_3)_2 + 0,5 Na_2Ca(VO_3)_4$,
3. $0,7 Ni(VO_3)_2 + 0,3 Na_2Ca(VO_3)_4$,
4. $0,8 Ni(VO_3)_2 + 0,2 Na_2Ca(VO_3)_4$,
5. $0,615 NaVO_3 + 0,270 Ni(VO_3)_2 + 0,115 Ca(VO_3)_2$,
6. $0,5 Ca_{0,8}Ni_{0,2}(VO_3)_2 + 0,5 Ca_{0,84}Na_{0,16}(V_2O_6)_{0,84}$,
7. $0,224 Na_2V_2O_6 + 0,218 Ca(VO_3)_2 + 0,558 Ni(VO_3)_2$.

Анализ фазового состава обожженных равновесных образцов (500 – 550°C, 80 – 100 часов) свидетельствует об отсутствии в рассматриваемой системе как тройных ванадатов, так и одновременного замещения кальция в $Ca(VO_3)_2$ на натрий и никель. В указанных образцах найдены компоненты: (1), (2) – $Na_2Ca(VO_3)_4$, $Ca_{0,84}Na_{0,32}(VO_3)_2$, $Ni_3(VO_4)_2$, ОББ æ-типа; (3) – $Ca_{0,84}Na_{0,32}(VO_3)_2$, $Ni_3(VO_4)_2$, ОББ æ-типа; (4) – $Ca_{0,8}Ni_{0,2}(VO_3)_2$, $Na_2V_2O_7$, $Ni(VO_3)_2$, ОББ æ-типа; (5) – $Ni_3(VO_4)_2$, $Na_{0,95}Ca_{0,05}VO_3$, $Na_2Ca(VO_3)_4$, ОББ æ-типа; (6),(7) – $Ca(VO_3)_2$, следы ОББ æ-типа, $Ni_2V_2O_7$. Сочетание компонентов, а также положение двухфазных точек на стороне псевдобинарной системы $NaVO_3 - Ni(VO_3)_2$ позволило выявить на плоскости $NaVO_3 - Ca(VO_3)_2 - Ni(VO_3)_2$ следы сечений плоскостей, принадлежащих вторичным тетраэдрам. Фазовый состав изованадатного сечения наряду с триангуляцией плоскостей ограничения четверной диаграммы послужили основой тетраэдрации диаграммы фазовых равновесий системы $V_2O_5 - NaVO_3 - Ca(VO_3)_2 - Ni_3(VO_4)_2$ (рис. 11). Диаграмма четверной системы разбивается на одиннадцать вторичных тетраэдров:

- I. ОББ β-типа – $V_2O_5 - Ca_{1-x}Ni_x(VO_3)_2$,
- II. ОББ β-типа – $V_2O_5 - Ni(VO_3)_2 - Ca_{0,8}Ni_{0,2}(VO_3)_2$,
- III. ОББ β-типа – ОББ æ-типа – $Ca_{1-x}Ni_x(VO_3)_2$,
- IV. ОББ β-типа – ОББ æ-типа – $Ni(VO_3)_2 - Ca_{0,8}Ni_{0,2}(VO_3)_2$,
- V. ОББ æ-типа – $Ni_2V_2O_7 - Ca_{1-x}Ni_x(VO_3)_2$,
- VI. ОББ æ-типа – $Ni_2V_2O_7 - Ni(VO_3)_2 - Ca_{0,8}Ni_{0,2}(VO_3)_2$,
- VII. ОББ æ-типа – $Ni_3(VO_4)_2 - Ca_{1-x}Ni_x(VO_3)_2$,
- VIII. ОББ æ-типа – $Ni_2V_2O_7 - Ni_3(VO_4)_2 - Ca(VO_3)_2$,
- IX. ОББ æ-типа – $Na_2Ca(VO_3)_4 - Ni_3(VO_4)_2 - Ca_{0,84}Na_{0,32}(VO_3)_2$,
- X. ОББ æ-типа – $Na_{0,95}Ca_{0,05}VO_3 - Na_2Ca(VO_3)_4 - Ni_3(VO_4)_2$,
- XI. ОББ æ-типа – $Ni_3(VO_4)_2 - Na_{1-x}Ca_{0,5x}VO_3$.

Система $V_2O_5 - NaVO_3 - Ca(VO_3)_2 - Zn_2V_2O_7$. Для установления фазового состава изованадатного сечения $NaVO_3 - Ca(VO_3)_2 - Zn(VO_3)_2$ выбрано шесть исходных смесей состава:

8. $0,5 Zn(VO_3)_2 + 0,5 Na_2Ca(VO_3)_4$,
9. $0,7 Zn(VO_3)_2 + 0,3 Na_2Ca(VO_3)_4$,
10. $0,8 Zn(VO_3)_2 + 0,2 Na_2Ca(VO_3)_4$,
11. $0,3 Ca(VO_3)_2 + 0,2 Zn(VO_3)_2 + 0,5 Na_2Ca(VO_3)_4$,
12. $0,5 Ca_{0,6}Zn_{0,4}(VO_3)_4 + 0,5 Ca_{0,84}Na_{0,32}(VO_3)_2$,
13. $0,615 NaVO_3 + 0,270 Zn(VO_3)_2 + 0,115 Ca(VO_3)_2$.

Смеси были отождены при 500 – 550°C в течении 80 – 100 часов. Состав термообработанных образцов представлен следующими фазами: (8), (11) – $Na_2Ca(VO_3)_4$, ОББ æ-типа, $Zn_2V_2O_7$, $Ca_{0,84}Na_{0,32}(VO_3)_2$, (9), (12) – $Ca_{1-x-y}Zn_xNa_{2y}(VO_3)_2$, ОББ æ-типа, $Zn_2V_2O_7$, (10) – $Ca_{0,6}Zn_{0,4}(VO_3)_4$, $Zn_{0,85}Ca_{0,15}(VO_3)_2$, ОББ æ-типа, $Zn_2V_2O_7$, (13) – $Zn_2V_2O_7$, $Na_{0,95}Ca_{0,025}VO_3$, ОББ æ-типа, $Na_2Ca(VO_3)_4$.

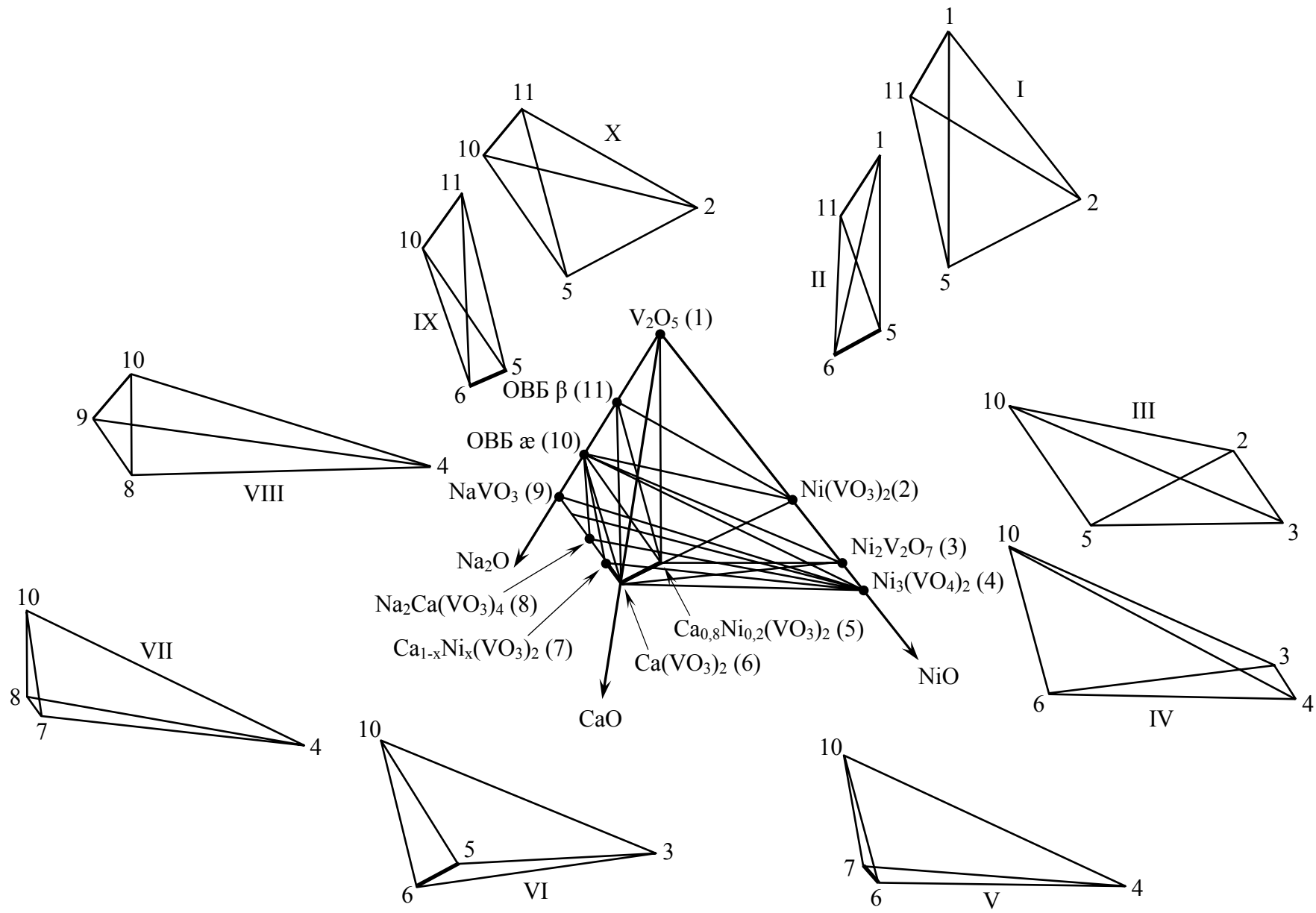


Рис. 11. Разбиение на вторичные тетраэдры диаграммы $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{NiO}$ в концентрационной области $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{NaVO}_3 - \text{Ca}(\text{VO}_3)_2 - \text{Ni}_3(\text{VO}_4)_2$

Эти сведения позволили выполнить триангуляцию диаграммы псевдотройной системы $\text{NaVO}_3 - \text{Ca}(\text{VO}_3)_2 - \text{Zn}(\text{VO}_3)_2$. Важно отметить, что в этой системе образуется твердый раствор метаванадата кальция с замещением ионов кальция на ионы цинка и натрия, однако изоморфная емкость $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ в этом случае не равна суперпозиции емкостей метаванадата кальция по ионам цинка и натрия. Полученная информация о фазовом составе сечения $\text{NaVO}_3 - \text{Ca}(\text{VO}_3)_2 - \text{Zn}(\text{VO}_3)_2$ наряду со сведениями о диаграммах ограничения позволила провести тетраэдрацию диаграммы системы $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{NaVO}_3 - \text{Ca}(\text{VO}_3)_2 - \text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$, которая разбивается на четырнадцать вторичных тетраэдров:

- I. ОВБ β -типа – $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Zn}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{VO}_3)_2$,
- II. ОВБ β -типа – $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Zn}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}(\text{VO}_3)_2 - \text{Ca}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}(\text{VO}_3)_2$,
- III. ОВБ β -типа – $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Ca}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{VO}_3)_2$,
- IV. ОВБ β -типа – $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7 - \text{Zn}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{VO}_3)_2$,
- V. ОВБ β -типа – $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ – ОВБ α -типа – $\text{Zn}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}(\text{VO}_3)_2$,
- VI. ОВБ β -типа – ОВБ α -типа – $\text{Zn}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}(\text{VO}_3)_2 - \text{Ca}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}(\text{VO}_3)_2$,
- VII. ОВБ β -типа – ОВБ α -типа – $\text{Ca}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{VO}_3)_2$,
- VIII. ОВБ α -типа – $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Zn}_x\text{Na}_{2y}(\text{VO}_3)_2$,
- IX. ОВБ α -типа – $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7 - \text{Zn}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}(\text{VO}_3)_2 - \text{Ca}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}(\text{VO}_3)_2$,
- X. ОВБ α -типа – $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7 - \text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{0,5x}\text{VO}_3$,
- XI. ОВБ α -типа – $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7 - \text{Na}_{0,95}\text{Ca}_{0,025}\text{VO}_3 - \text{Na}_2\text{Ca}(\text{VO}_3)_4$,
- XII. ОВБ α -типа – $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7 - \text{Ca}_{0,84}\text{Na}_{0,32}(\text{VO}_3)_2 - \text{Ca}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}(\text{VO}_3)_2$,
- XIII. ОВБ α -типа – $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7 - \text{Na}_2\text{Ca}(\text{VO}_3)_4 - \text{Ca}_{0,84}\text{Na}_{0,32}(\text{VO}_3)_2$,
- XIV. $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7 - \text{Ca}_{1-x-y}\text{Zn}_x\text{Na}_{2y}(\text{VO}_3)_2$.

Система $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{NaVO}_3 - \text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7 - \text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$. Для получения информации, необходимой для тетраэдрации четверной диаграммы системы $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{NaVO}_3 - \text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7 - \text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ на плоскости, соответствующей тройной метаванадатной системе $\text{NaVO}_3 - \text{Ca}(\text{VO}_3)_2 - \text{Mg}(\text{VO}_3)_2$, выбрано для исследования семь точек.

14. $0,5 \text{Mg}(\text{VO}_3)_2 + 0,5 \text{Na}_2\text{Ca}(\text{VO}_3)_4$,
15. $0,7 \text{Mg}(\text{VO}_3)_2 + 0,3 \text{Na}_2\text{Ca}(\text{VO}_3)_4$,
16. $0,8 \text{Mg}(\text{VO}_3)_2 + 0,2 \text{Na}_2\text{Ca}(\text{VO}_3)_4$,
17. $0,615 \text{NaVO}_3 + 0,270 \text{Mg}(\text{VO}_3)_2 + 0,115 \text{Ca}(\text{VO}_3)_2$,
18. $0,25 \text{Mg}(\text{VO}_3)_2 + 0,25 \text{Ca}(\text{VO}_3)_2 + 0,50 \text{Na}_2\text{Ca}(\text{VO}_3)_4$,
19. $0,375 \text{Mg}(\text{VO}_3)_2 + 0,375 \text{Ca}(\text{VO}_3)_2 + 0,25 \text{Na}_2\text{Ca}(\text{VO}_3)_4$,
20. $0,5 \text{Ca}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}(\text{VO}_3)_2 + 0,5 \text{Ca}_{0,84}\text{Na}_{0,32}(\text{VO}_3)_2$

Исходные смеси были обожжены при 530°C в течении 80 – 100 часов. Согласно анализу фазового состава термообработанные образцы были представлены фазами:

- (14), (18), (19) – ОВБ α -типа, $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{VO}_3)_4$, $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_{0,84}\text{Na}_{0,32}(\text{VO}_3)_2$,
- (15) – ОВБ α -типа, $\text{Ca}_{0,84}\text{Na}_{0,32}(\text{VO}_3)_2$, $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$,
- (16) – ОВБ α -типа, $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{Mg}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}(\text{VO}_3)_2$, $\text{Ca}_{0,5}\text{Mg}_{0,5}(\text{VO}_3)_2$,
- (17) – ОВБ α -типа, $\text{Na}_{0,95}\text{Ca}_{0,025}\text{VO}_3$, $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{VO}_3)_4$, $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$,
- (20) – ОВБ α -типа, $\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Mg}_x\text{Na}_{2y}(\text{VO}_3)_2$.

Обнаружено образование твердого раствора на основе метаванадата кальция с замещением катионной подрешетки на магний и натрий, однако и в этом случае результирующая изоморфная емкость метаванадата кальция не является суперпозицией емкости $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ при замещении ионов кальция на ионы натрия и магния. Результатом двойного замещения является нелинейная форма конноды, соединяющей крайние составы твердых растворов на основе метаванадата кальция. Информация о фазовом составе исследованных образцов и фазовом составе систем $\text{NaVO}_3 - \text{Ca}(\text{VO}_3)_2$; $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2 - \text{Mg}(\text{VO}_3)_2$; $\text{NaVO}_3 - \text{Mg}(\text{VO}_3)_2$ позволила выявить состав вторичных тетраэдров. Последние вместе с данными о фазовых равновесиях в плоскостях ограничения четверной диаграммы дали

возможность провести полную тетраэдрацию диаграммы фазовых равновесий системы $V_2O_5 - NaVO_3 - Ca_2V_2O_7 - Mg_2V_2O_7$. Диаграмма разбивается на двадцать вторичных тетраэдров:

- I. ОБВ β -типа – $V_2O_5 - Ca_{1-x}Mg_x(VO_3)_2$,
- II. ОБВ β -типа – $V_2O_5 - Ca_{0,5}Mg_{0,5}(VO_3)_2 - Mg_{0,7}Ca_{0,3}(VO_3)_2$,
- III. ОБВ β -типа – $V_2O_5 - Mg_{1-x}Ca_x(VO_3)_2$,
- IV. ОБВ β -типа – ОБВ α -типа – $Ca_{1-x}Mg_x(VO_3)_2$,
- V. ОБВ β -типа – ОБВ α -типа – $Ca_{0,5}Mg_{0,5}(VO_3)_2 - Mg_{0,7}Ca_{0,3}(VO_3)_2$,
- VI. ОБВ β -типа – ОБВ α -типа – $Mg_{1-x}Ca_x(VO_3)_2$,
- VII. ОБВ α -типа – $Ca_{1-x-y}Mg_xNa_{2y}(VO_3)_2$,
- VIII. ОБВ α -типа – $Mg_2V_2O_7 - Mg_{1-x}Ca_x(VO_3)_2$,
- IX. ОБВ α -типа – $Mg_2V_2O_7 - Mg_{0,7}Ca_{0,3}(VO_3)_2 - Ca_{0,5}Mg_{0,5}(VO_3)_2$,
- X. $CaMgV_2O_7 - Ca_{1-x-y}Mg_xNa_{2y}(VO_3)_2$,
- XI. ОБВ α -типа – $Na_2Ca(VO_3)_4 - Mg_2V_2O_7 - Ca_{0,84}Na_{0,32}(VO_3)_2$,
- XII. $CaMgV_2O_7 - Mg_2V_2O_7 - Ca_{0,84}Na_{0,32}(VO_3)_2 - Ca_{0,5}Mg_{0,5}(VO_3)_2$,
- XIII. ОБВ α -типа – $Na_2Ca(VO_3)_4 - Mg_2V_2O_7 - Na_{0,95}Ca_{0,025}VO_3$,
- XIV. ОБВ α -типа – $Mg_2V_2O_7 - Ca_{0,84}Na_{0,32}(VO_3)_2 - Ca_{0,5}Mg_{0,5}(VO_3)_2$,
- XV. $Na_2Ca(VO_3)_4 - Ca_2V_2O_7 - CaMgV_2O_7 - Ca_{0,84}Na_{0,32}(VO_3)_2$,
- XVI. $Ca_2V_2O_7 - CaMgV_2O_7 - Ca_{1-x}Na_{2x}(VO_3)_2$,
- XVII. $Na_2Ca(VO_3)_4 - Mg_2V_2O_7 - CaMgV_2O_7 - Ca_{0,84}Na_{0,32}(VO_3)_2$,
- XVIII. $CaMgV_2O_7 - NaVO_3 - Na_2Ca(VO_3)_4 - Ca_2V_2O_7$,
- XIX. $Mg_2V_2O_7 - NaVO_3 - CaMgV_2O_7 - Na_2Ca(VO_3)_4$,
- XX. ОБВ α -типа – $Mg_2V_2O_7 - Na_{1-x}Ca_{0,5x}VO_3$.

Сопряжения оксидных ванадиевых бронз с пированадатами кальция и магния определяет наличие двух плоскостей, проходящих через точки, соответствующие соединениям ОБВ β -типа – $Ca_2V_2O_7 - Mg_2V_2O_7$ в одном случае и ОБВ α -типа – $Ca_2V_2O_7 - Mg_2V_2O_7$ в другом (рис. 12).

Поскольку метаванадат магния претерпевает фазовый переход при $535^\circ C$, построение фазовых равновесий проведено также при температуре $540^\circ C$ (*in situ*). Фазовый анализ образцов 14 – 20, обожженных в течение 100 ч при $540^\circ C$ и рентгенографированных при этой же температуре, выявил, что в образцах 14, 18, 19 и 20, в отличие от 15, 16 и 17, отсутствуют ОБВ α -типа. Фазовый состав этих образцов идентичен: они содержат $Na_2Ca(VO_3)_4$ и граничные составы твердых растворов $Ca_{1-x}Na_{2x}(VO_3)_2$ и $Ca_{1-x}Mg_x(VO_3)_2$, причем протяженность твердого раствора $Ca_{1-x}Mg_x(VO_3)_2$ при повышенной температуре возросла и соответствует $x = 0,6$. Образцы 15 и 17 состоят из смеси $NaVO_3$, $Ca_{1-x}Mg_x(VO_3)_2$, ОБВ α -типа и $Mg_2V_2O_7$. Состав образца 16 представлен фазами: ОБВ α -типа, $Mg_2V_2O_7$, $Mg_{1-x}Ca_x(VO_3)_2$ и $Ca_{1-x}Mg_x(VO_3)_2$.

Система $V_2O_5 - NaVO_3 - Ca(VO_3)_2 - Na_2Mn_3(V_2O_7)_2$. Четверная диаграмма системы построена для двух температур обжига образцов – 500 и $560^\circ C$, так как метаванадат марганца до $550^\circ C$ кристаллизуется в структурном типе VI, а выше – в структурном типе VII, что позволило выявить влияние кристаллического состояния одного из участников диаграммы на ее конфигурацию. Для построения диаграммы фазовых равновесий в четверной системе наряду с информацией об ограничивающих диаграммах трехкомпонентных систем использованы результаты по фазовому составу равновесных образцов, полученных термообработкой смеси, состоящей из $Ca(VO_3)_2$, $Mn(VO_3)_2$ и $NaVO_3$. Однозначно определяет фазовый состав секущей плоскости $NaVO_3 - Ca(VO_3)_2 - Mn(VO_3)_2$, а, следовательно, и элементарные тетраэдры, включающие метаванадаты, фазовый состав прошедших термообработку смесей:

21. $0,3 Na_2Ca(VO_3)_4 + 0,7 Mn(VO_3)_2$,
22. $0,5 Na_2Ca(VO_3)_4 + 0,5 Ca_{0,38}Mn_{0,62}(VO_3)_2$,
23. $0,5 Ca_{0,84}Na_{0,32}(VO_3)_2 + 0,5 Ca_{0,38}Mn_{0,62}(VO_3)_2$.

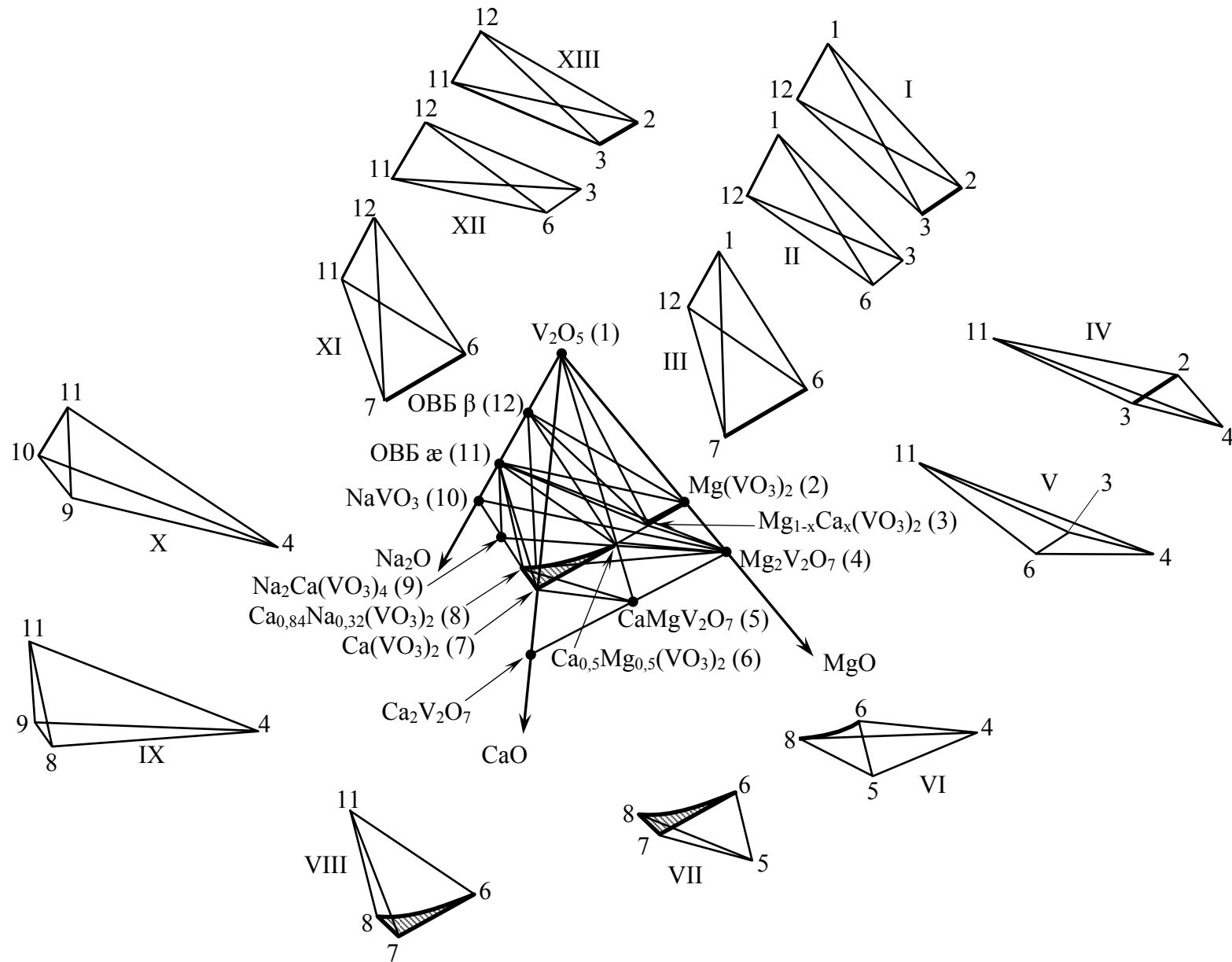


Рис. 12. Разбиение на вторичные тетраэдры диаграммы $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{MgO}$ в концентрационной области $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{NaVO}_3 - \text{Ca}(\text{VO}_3)_2 - \text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$

После термообработки при 500°C в течение 80 – 100 часов все образцы обнаружили присутствие ОБВ α -типа, а состав образцов 21 и 23 идентичен: ОБВ α -типа, $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{V}_2\text{O}_7)_2$ и $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Na}_y(\text{VO}_3)_2$. Образец 22 состоял из ОБВ α -типа, $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{V}_2\text{O}_7)_2$ и $\text{Ca}_{0,84}\text{Na}_{0,32}(\text{VO}_3)_2$.

Для образцов, обожженных при 560°C установлено следующее. После достижения равновесного состояния образец 21 представлял собой смесь фаз: NaVO_3 , ОБВ α -типа, $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{V}_2\text{O}_7)_2$ и $\text{Ca}_{0,38}\text{Mn}_{0,62}(\text{VO}_3)_2$. Это определило фазовый состав элементарного тетраэдра, вершинами которого являются NaVO_3 , крайний состав твердого раствора на основе метаванадата кальция, $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{V}_2\text{O}_7)_2$ и ОБВ α -типа. Одна из плоскостей этого элементарного тетраэдра с координатами: крайний состав твердого раствора на основе метаванадата кальция, $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{V}_2\text{O}_7)_2$ и ОБВ α -типа принадлежит и граничащему с ним тетраэдру, четвертой вершиной которого является крайний состав твердого раствора на основе метаванадата марганца – $\text{Mn}_{0,68}\text{Ca}_{0,32}(\text{VO}_3)_2$. Наличие плоскости, в которой находятся $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{V}_2\text{O}_7)_2$, ОБВ $\text{Na}_{2+2x}\text{V}_2\text{O}_{12}$ α -типа и $\text{Mn}_{0,68}\text{Ca}_{0,32}(\text{VO}_3)_2$ определило вершины еще одного элементарного тетраэдра: $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{V}_2\text{O}_7)_2$, ОБВ $\text{Na}_{2+2x}\text{V}_2\text{O}_{12}$ α -типа и его ребро – $\text{Mn}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{VO}_3)_2$. Фазовые равновесия в ограничивающих тройных системах определяют состав элементарных тетраэдров, включающих V_2O_5 и ОБВ $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ типа β . Разбиение на элементарные тетраэдры подтверждено фазовым анализом термообработанных образцов 22 и 23. Так, в образце 22, включающем в исходном состоянии двойной метаванадат натрия-кальция $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{VO}_3)_4$ и крайний состав твердого раствора $\text{Ca}_{0,38}\text{Mn}_{0,62}(\text{VO}_3)_2$, после отжига фазовый состав не изменился, что определило линию их равновесия, лежащую в метаванадатной плоскости. Фазовый анализ отожженного образца 23 выявил наличие твердого раствора $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Na}_y(\text{VO}_3)_2$ и незначительное количество $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{VO}_3)_4$.

Полученные результаты позволили провести тетраэдрацию выбранного участка системы $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{MnO}$. Диаграмма фазовых соотношений в субсолидусной области системы $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{NaVO}_3 - \text{Ca}(\text{VO}_3)_2 - \text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7 - \text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{V}_2\text{O}_7)_2$ разбивается на следующие элементарные тетраэдры (рис. 13):

I. ОБВ β -типа – $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Mn}_{1-x}\text{Ca}_x(\text{VO}_3)_2$,

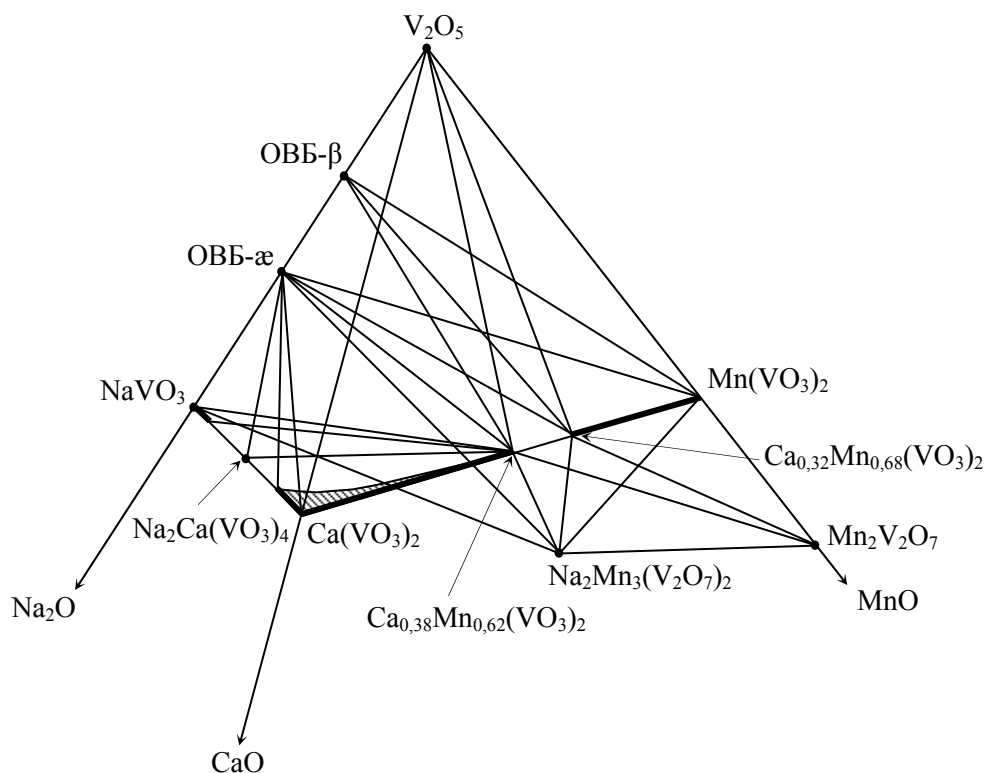


Рис. 13. Фазовая диаграмма системы $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{NaVO}_3 - \text{Ca}(\text{VO}_3)_2 - \text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ в субсолидусной области

- II. ОВБ β -типа – $V_2O_5 - Mn_{0,68}Ca_{0,32}(VO_3)_2 - Ca_{0,38}Mn_{0,62}(VO_3)_2$,
- III. ОВБ β -типа – $V_2O_5 - Ca_{1-x}Mn_x(VO_3)_2$,
- IV. ОВБ β -типа – ОВБ α -типа – $Mn_{1-x}Ca_x(VO_3)_2$,
- V. ОВБ β -типа – ОВБ α -типа – $Mn_{0,68}Ca_{0,32}(VO_3)_2 - Ca_{0,38}Mn_{0,62}(VO_3)_2$,
- VI. ОВБ β -типа – ОВБ α -типа – $Ca_{1-x}Mn_x(VO_3)_2$,
- VII. ОВБ α -типа – $Na_2Mn_3(V_2O_7)_2 - Mn_{1-x}Ca_x(VO_3)_2$,
- VIII. ОВБ α -типа – $Na_2Mn_3(V_2O_7)_2 - NaVO_3 - Mn_{0,68}Ca_{0,32}(VO_3)_2$,
- IX. ОВБ α -типа – $Na_2Mn_3(V_2O_7)_2 - Ca_{0,38}Mn_{0,62}(VO_3)_2 - Mn_{0,68}Ca_{0,32}(VO_3)_2$,
- X. ОВБ α -типа – $Na_2Ca(VO_3)_4 - Ca_{0,38}Mn_{0,62}(VO_3)_2 - Na_{0,95}Ca_{0,025}VO_3$,
- XI. ОВБ α -типа – $Na_2Ca(VO_3)_4 - Ca_{0,84}Na_{0,32}(VO_3)_2 - Ca_{0,38}Mn_{0,62}(VO_3)_2$,
- XII. ОВБ α -типа – $Ca_{1-x-y}Mn_xNa_{2y}(VO_3)_2$,
- XIII. ОВБ α -типа – $Ca_{0,38}Mn_{0,62}(VO_3)_2 - Na_{1-x}Ca_{0,5x}VO_3$,
- XIV. $Mn_2V_2O_7 - Mn_{0,68}Ca_{0,32}(VO_3)_2 - Ca_{0,38}Mn_{0,62}(VO_3)_2 - Na_2Mn_3(V_2O_7)_2$,
- XV. $Mn_2V_2O_7 - Na_2Mn_3(V_2O_7)_2 - Mn_{1-x}Ca_x(VO_3)_2$.

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:

- 24. $0,05 Na_2Ca(VO_3)_4 + 0,73 NaVO_3 + 0,22 Cd(VO_3)_2$,
- 25. $0,05 Na_2Ca(VO_3)_4 + 0,95 Cd(VO_3)_2$,
- 26. $0,3 Na_2Ca(VO_3)_4 + 0,7 Cd(VO_3)_2$,
- 27. $0,5 Ca_{0,9}Cd_{0,1}(VO_3)_2 + 0,5 Ca_{0,84}Na_{0,32}(VO_3)_2$.

Образцы отжигали в твердофазном режиме при температуре $550^\circ C$ (сравнение четверных диаграмм фазовых равновесий с участием метаванадата кадмия в различных структурных модификациях не представилось возможным, так как обжиг образцов ниже температуры перехода VI \leftrightarrow VII в метаванадате кадмия не мог привести к достижению фазового равновесия). После достижения равновесия при $550^\circ C$ фазовый анализ дал следующие результаты: в точке 24 присутствуют четыре фазы: $NaVO_3$, $Cd_{0,9}Ca_{0,1}(VO_3)_2$, ОВБ α -типа, $Cd_2V_2O_7$; образец 25 содержит ОВБ α -типа, пированадат кадмия $Cd_2V_2O_7$, $Cd_{1-x}Ca_x(VO_3)_2$. В точке 26 сосуществуют $NaVO_3$, $Na_2Ca(VO_3)_4$ и $Ca_{0,1}Cd_{0,9}(VO_3)_2$. В точке 27 фиксируется твердый раствор $Ca_{1-x}Cd_x(VO_3)_2$ и небольшое количество $Na_2Ca(VO_3)_4$. Как и в случаях четверных систем с участием оксидов цинка, магния, марганца 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:

- I. ОВБ β -типа – $V_2O_5 - Ca_{1-x}Cd_x(VO_3)_2$,
- II. ОВБ β -типа – ОВБ α -типа – $Ca_{1-x}Cd_x(VO_3)_2$,
- III. ОВБ α -типа – $Ca_{1-x-y}Cd_xNa_{2y}(VO_3)_2$,
- IV. ОВБ α -типа – $Ca_{0,84}Na_{0,32}(VO_3)_2 - Na_2Ca(VO_3)_4 - Ca_{0,1}Cd_{0,9}(VO_3)_2$,
- V. ОВБ α -типа – $Na_2Ca(VO_3)_4 - Ca_{0,1}Cd_{0,9}(VO_3)_2 - Na_{0,95}Ca_{0,025}VO_3$,
- VI. ОВБ α -типа – $Ca_{0,1}Cd_{0,9}(VO_3)_2 - Na_{1-x}Ca_{0,5x}VO_3$,
- VII. ОВБ α -типа – $Ca_{0,1}Cd_{0,9}(VO_3)_2 - NaVO_3 - Na_2CdV_2O_7$,
- VIII. ОВБ α -типа – $Cd_2V_2O_7 - Cd_{1-x}Ca_x(VO_3)_2$,
- IX. $Ca_{0,1}Cd_{0,9}(VO_3)_2 - Cd_2V_2O_7 - Na_{1-x}Ca_{0,5x}VO_3$,
- X. $Cd_2V_2O_7 - Cd_2V_2O_7 - Cd_{1-x}Ca_x(VO_3)_2$,
- XI. $Na_2Ca(VO_3)_4 - Cd_2V_2O_7 - Ca_{0,1}Cd_{0,9}(VO_3)_2 - Na_{0,95}Ca_{0,025}VO_3$,
- XII. $Na_2Ca(VO_3)_4 - Cd_2V_2O_7 - Ca_{0,84}Na_{0,32}(VO_3)_2 - Ca_{0,1}Cd_{0,9}(VO_3)_2$,
- XIII. $Cd_2V_2O_7 - Ca_{1-x-y}Cd_xNa_{2y}(VO_3)_2$,
- XIV. $CaCdV_2O_7 - Cd_2V_2O_7 - Ca_{1-x}Na_{2x}(VO_3)_2$.

Общие закономерности фазообразования в четверных системах. Трансформация четверных систем при изменении температуры обжига и замене одного из компонентов (NiO, ZnO, MgO, MnO, CdO) при сохранении трех остальных (Na₂O, CaO, V₂O₅) определяется сечениями, проходящими через метаванадаты Ca(VO₃)₂, M(VO₃)₂ и NaVO₃. Схематично морфология метаванадатных сечений четверных систем приведена в табл. 3. Общим для всех систем является отсутствие равновесий между NaVO₃ и M(VO₃)₂, где M = Ni, Zn, Mg, Mn, Cd, образование двойного метаванадата кальция-натрия, сопряженного с метаванадатами кальция и натрия, наличие равновесий между ванадатами двухвалентных металлов и наличие плоскости, проходящей через край двойного твердого раствора на основе метаванадата кальция Ca_{1-x}M_x(VO₃)₂, ОББ æ-типа и M₂V₂O₇(Na₂Mn₃(V₂O₇)₂). Эволюция твердых растворов бинарных систем Ca(VO₃)₂ – M(VO₃)₂, где M = Ni, Zn, Mg, Mn, Cd определяет, в свою очередь, морфологию сечения четверной диаграммы. При относительной разнице объемов полиэдров CaO₆ и MO₆ не превышающей 7 % морфология сечения четверной диаграммы определяется равновесием метаванадата натрия и крайним составом твердого раствора Ca_{1-x}M_x(VO₃)₂, лежащим в плоскости метаванадатного сечения. При большем различии в объемах полиэдров ни одна из коннод, соединяющих взаимодействующие соединения не находится в плоскости сечения. Сечение определено в этом случае плоскостью, проходящей через Na₂Ca(VO₃)₄, ОББ æ-типа и M₂V₂O₇, где M = Zn, Mg, Cd. В случае четверной диаграммы, содержащей Ni(VO₃)₂ плоскость проходит через Na₂Ca(VO₃)₄, ОББ æ-типа и Ni₃(VO₄)₂, а в случае с Mn(VO₃)₂ – через Na₂Ca(VO₃)₄, ОББ æ-типа и Na₂Mn₃(V₂O₇)₂.

Моделирование фазового состава композиций как основа совершенствования технологии извлечения ванадия из различных видов сырья. Информация о фазовом составе многокомпонентных систем, включающих сложные оксиды ванадия позволяет обозначить интервал концентраций добавок для получения композиций, растворение которых ведет к максимальному выщелачиванию ванадия.

В настоящем разделе работы получены данные по извлечению ванадия из ванадатов магния и марганца в растворы NaOH и H₂SO₄; обозначены интервалы концентраций добавок для получения композиций, растворение которых ведет к максимальному выщелачиванию ванадия, а при невозможности избежать образования вышеуказанных соединений предложены такие технологические подходы, которые обеспечили бы максимально эффективное использование находящегося в шихте ванадия и других элементов, минуя стадию их выщелачивания.

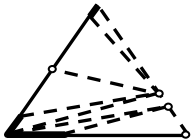
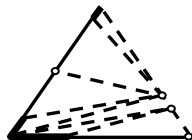
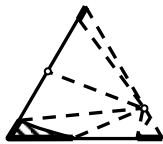
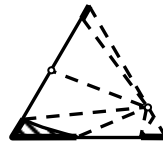

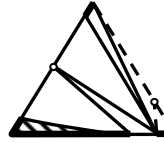

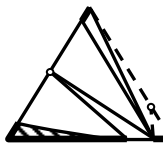
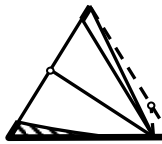
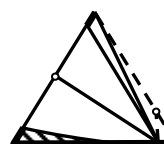
Система V₂O₅ – Na₂O – CaO – MnO. Зависимости степени извлечения ванадия (α) из мета- и пированадатов кальция, марганца, твердых растворов на их основе, а также из Na₂Ca(VO₃)₄ и Na₂Mn₃(V₂O₇)₂, образующихся в изучаемой четверной системе, при 20°C приведены на рис. 14 и 15.

Соотнесение результатов по извлечению ванадия в раствор из фаз системы V₂O₅ – NaVO₃ – Ca(VO₃)₂ – Mn₂V₂O₇ с составом того или иного элементарного тетраэдра позволяет *a priori* определить α для смеси фаз. Максимальное извлечение ванадия определяется отсутствием в составе элементарного тетраэдра ОББ натрия, что возможно в случае тех концентраций оксидов натрия, кальция и ванадия, которые соответствуют фрагменту метаванадатной плоскости, ограниченной NaVO₃ и твердым раствором на основе метаванадата кальция Ca_{1-x}Mn_xV₂O₆. В элементарных тетраэдрах Mn₂V₂O₇ – Mn_{0,68}Ca_{0,32}(VO₃)₂ – Ca_{0,38}Mn_{0,62}(VO₃)₂ – Na₂Mn₃(V₂O₇)₂ и Mn₂V₂O₇ – Na₂Mn₃(V₂O₇)₂ – Mn_{1-x}Ca_x(VO₃)₂ ОББ также не образуются, однако при pH ≤ 2 максимального извлечения ванадия удастся достичь при отсутствии в композиции Na₂Mn₃(V₂O₇)₂.

Система V₂O₅ – Na₂O – CaO – MgO. Ванадаты магния наиболее полно реагируют с серной кислотой при pH < 1 (рис. 16). Особенностью четырехкомпонентной диаграммы V₂O₅ – Na₂O – CaO – MgO является возможность сосуществования ОББ натрия с Mg(VO₃)₂,

Таблица 3

Морфология типов метаванадатных сечений четверных систем $V_2O_5 - Na_2O - CaO - MO$

Система $NaVO_3 - Ca(V_2O_5)_2 - M(V_2O_5)_2$ M:	$\Delta V_{MO_6} / V_{MO_6}$ $t_{обp} = 500^\circ C$	Сечение четверной диаграммы	$\Delta V_{MO_6} / V_{MO_6}$ $t_{обp} = 560^\circ C$	Сечение четверной диаграммы
Ni	—		—	
Zn	27		24	
Mg	25		6	
Mn	22		5	
Cd	7		4	

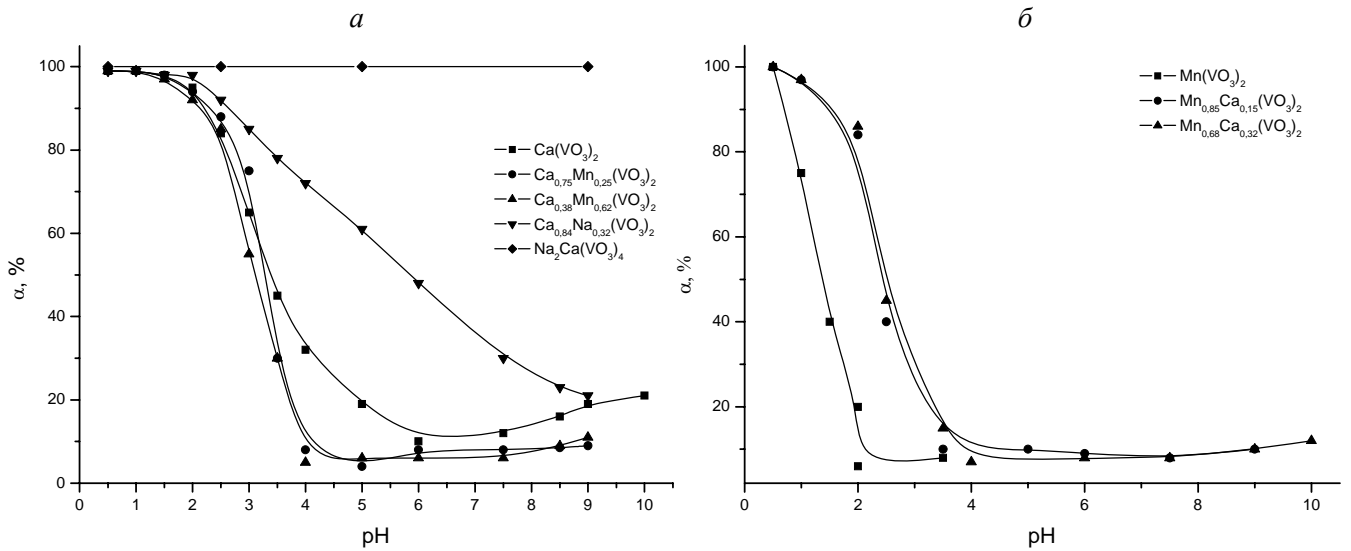


Рис. 14. Зависимость степени перехода ванадия в раствор от pH при 20°C для $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ и твердых растворов на его основе (а) и $\text{Mn}(\text{VO}_3)_2$ и твердых растворов на его основе (б).

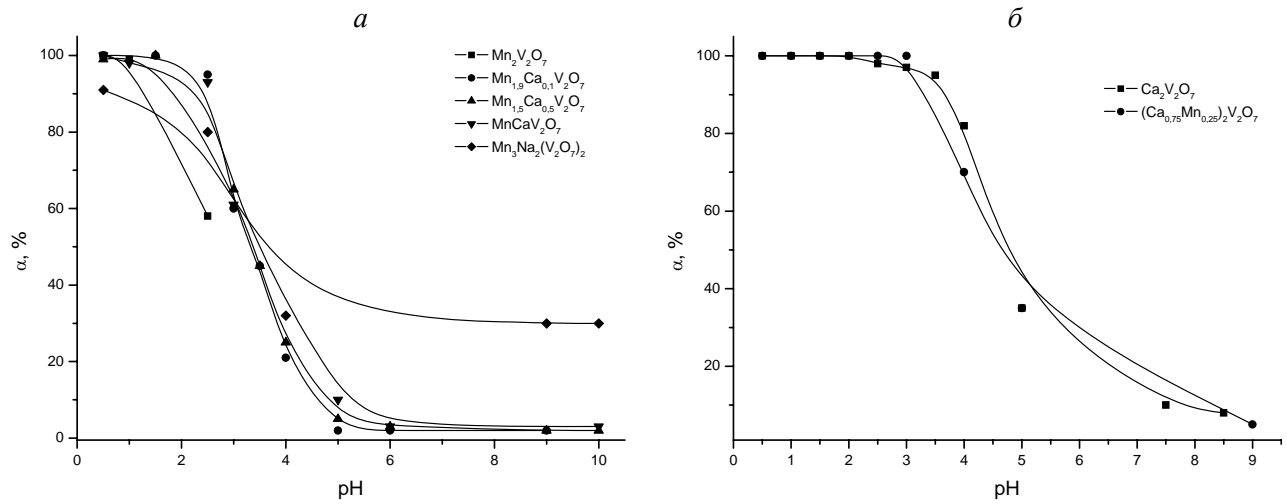


Рис. 15. Зависимость степени перехода ванадия в раствор от pH при 20°C для $\text{Mn}_2\text{V}_2\text{O}_7$, твердых растворов на его основе и $\text{Na}_2\text{Mn}_3(\text{V}_2\text{O}_7)_2$ (а) и $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ и твердых растворов на его основе (б)

$\text{Mg}_2\text{V}_2\text{O}_7$ и $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$. Это означает, что даже при значительном содержании ионов натрия, соответствующего образованию водорастворимого NaVO_3 , присутствие магния ведет к образованию труднорастворимых ОБВ натрия, которые ни при каких условиях (при сохранении заданного соотношения Na/V) не трансформируются в ванадаты натрия. В частности, в рассмотренной области равновесной системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{V}_2\text{O}_5$ ОБВ натрия присутствуют в восьми из тринадцати элементарных систем.

Система $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{NiO}$. Образующиеся оксидные ванадиевые бронзы натрия в системе $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{NiO}$ находятся в термодинамическом равновесии со всеми ванадатами никеля (мета-, пиро- и орто-) и не сосуществуют с $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ и $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$. Из этого следует, что водо- и кислотонерастворимые ванадиевые бронзы всегда сопровождают ванадаты никеля. Их наличие в термообработанном материале требует концентрированных серноокислотных растворов, которые «добирают» ванадий из образовавшихся ванадиевых бронз натрия.

Низкая степень извлечения ванадия из никельсодержащих отходов ТЭС обусловила поиск возможности их использования в металлургии, минуя стадию извлечения ванадия с

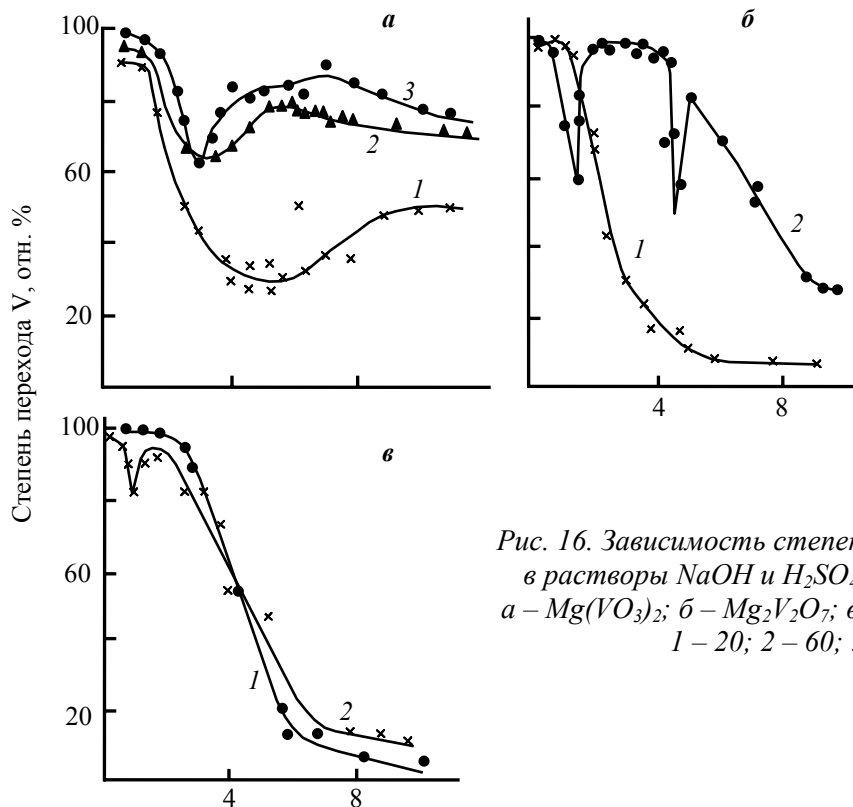


Рис. 16. Зависимость степени перехода ванадия в растворы NaOH и H₂SO₄ от величины pH: а – Mg(VO₃)₂; б – Mg₂V₂O₇; в – CaMgV₂O₇; t, °С: 1 – 20; 2 – 60; 3 – 80.

последующим получением V₂O₅ и феррованадия. Совместно с сотрудниками Челябинского НИИ Metallургии, УралНИИЧМ и Чусовским металлургическим заводом разработана технология получения сплава, согласно которой после смешения низкосернистого ванадийсодержащего концентрата, полученного после десульфурации шламов ТЭС и гранулированной пятиоксида ванадия, проводится сушка и плавление смеси. По разработанной технологической инструкции ВТИ 115-Ф-72-88 «Производство ванадиевого оксидного сплава» получено более 180 т оксидного сплава, который был передан в электросталеплавильный цех № 3 ЧМЗ для легирования стали в электропечах взамен феррованадия. Исследования и практическое использование оксидного сплава показали, что при легировании стали он может быть с успехом применен вместо феррованадия. Эта разработка защищена патентом РФ № 1398445 и в течение четырех лет была использована в практике Чусовского металлургического завода.

Использование шламов химводоочистки для извлечения ванадия. На ТЭС средней мощности при химочистке воды ежедневно образуется около 20 т шлама ХВО. Эти отходы в настоящее время не востребованы, они складываются вблизи ТЭС в шламохранилищах.

Шлам ХВО имеет следующий усредненный состав (в % на сухую массу): 40,2 – CaO; 3,35 – MgO; 2,65 – Fe_{общ}; 2,76 – SiO₂; 11,8 – общий углерод; 0,202 – S_{общ} и 0,040 – фосфор. Потери при прокаливании при 400 – 600°C составляют ≈ 40 % отн. Установлено, что воздушно-сухой материал представлен одной кристаллической фазой – CaCO₃, после обжига при 1000°C в течение 1 часа – CaO и Ca₂Fe₂O₅ (~ 5 мол. %), что позволило предложить использование шламов ХВО в качестве кальцийсодержащей добавки при пирометаллургическом извлечении ванадия из другого отхода электростанций – пылей, шлаков и шламов, образующихся при сжигании ванадийсодержащих нефтепродуктов.

ВЫВОДЫ

1. Впервые предложена кристаллохимическая модель для описания структурных преобразований морфотропных рядов ванадатов двухвалентных металлов, основанная на определяющей роли металл-кислородного полиэдра. Показано, что взаимосвязь кристаллохимических явлений морфотропии, полиморфизма и изоморфизма в пированадатах двухвалентных металлов обеспечена изменением объема «мягких» металл-кислородных полиэдров. Установлено, что $M_2V_2O_7$, где $M = Ni, Co, Mg, Cu, Zn, Cd$ образуют морфотропный ряд, в котором при увеличении объема металл-кислородного полиэдра наблюдается последовательная смена типа кристаллической решетки с бихроматоподобного на тортвейтитоподобный, а метаванадаты двухвалентных металлов образуют морфотропный ряд, состоящий из четырех изоструктурных областей.

2. Впервые на примере ванадатов двухвалентных металлов предложена модель, описывающая экспериментально установленную изоморфную емкость изоанионных соединений с гетеродесмическими структурами, в которой изоморфная смесимость количественно описывается относительной разностью объемов «мягких» металл-кислородных полиэдров взаимодействующих ванадатов.

3. Впервые на основе высокотемпературного рентгенографирования выявлены основные закономерности термических деформаций ванадатов двухвалентных металлов. В моноклинных ($M(VO_3)_2$, $M = Ni, Co, Mg, Zn, Mn, Cd, Ca$ и $M_2V_2O_7$, $M = Ni, Co, Mg, Zn, Cd$) и триклинном ($Ca_2V_2O_7$) кристаллах при температурной перестройке анизотропия деформаций кристаллической решетки сопряжена со сдвиговой деформацией, обусловленной изменением угловых параметров ячейки, не фиксированных симметрией. Наблюдаемое уникальное отрицательное и близкое к нулевому объемное расширение в $Zn_2V_2O_7$ связано с анизотропией термических деформаций, в орторомбическом $Cu_2V_2O_7$ – с распрямлением гофрированных металл-кислородных колонок, состоящих из мягких медь-кислородных искаженных тригональных бипирамид и разворотом «жестких» ванадий-кислородных тетраэдров.

4. На основе исследования строения ряда ванадатов двухвалентных металлов впервые определены их структурные характеристики. Показано, что метаванадат стронция $Sr(VO_3)_2$ и пированадат цинка $Zn_2V_2O_7$ кристаллизуются в двух, а пированадат меди $Cu_2V_2O_7$ – в трех полиморфных модификациях. Рентгенографированием *in situ* определены структурные характеристики полиморфных модификаций β - $Sr(VO_3)_2$, β' - $Cu_2V_2O_7$ и β' - $Zn_2V_2O_7$. Уточнена кристаллическая структура $Cd_2V_2O_7$. Определены температурные и концентрационные границы существования твердых растворов на основе полиморфных модификаций мета- и пированадатов двухвалентных металлов $M(VO_3)_2$ и $M_2V_2O_7$, $M = Ni, Co, Mg, Cu, Zn, Mn, Cd, Ca, Sr$. На основе выполненных структурных исследований в сочетании с имеющимися сведениями выявлены кристаллохимические закономерности полиморфизма при температурных и концентрационных фазовых переходах в рядах исследуемых ванадатов.

5. На примере исследования реакций образования метаванадатов двухвалентных металлов рассмотрены условия проявления эффекта Хедвалла в случае деформационных фазовых превращений в продуктах реакции. Впервые получена информация о том, что ускорение химической реакции происходит тогда, когда фазовое превращение затрагивает подрешетку, ионы которой участвуют в реакционной диффузии

6. Экспериментально построенные диаграммы равновесных систем $Zn_2V_2O_7 - Cd_2V_2O_7$ и $Zn_2V_2O_7 - Cu_2V_2O_7$ в субсолидусной области, вид которых определяют твердые растворы на основе кристаллических структур пированадатов кадмия и цинка, а также область сосуществования структур на основе α - и β -модификаций $Zn_2V_2O_7$, позволили выявить влияние допанта на изменение областей реализации отрицательного и близкого к нулевому объемного коэффициента термического расширения.

7. Предложенным и апробированным в работе методом изоанионных сечений впервые построены равновесные диаграммы фазовых соотношений в субсолидусной области четверных систем $V_2O_5 - Na_2O - CaO - MO$, $M = Ni, Zn, Mg, Mn, Cd, Fe$ в области, богатой по V_2O_5 . Тетраэдрация систем, проведенная на основе полученных в работе результатов и имеющихся сведений, позволила установить закономерность в формировании элементарных концентрационных тетраэдров, слагающих изученные четырехкомпонентные системы, обусловленную возможностью термодинамического равновесия оксидных ванадиевых бронз с впервые обнаруженным в настоящей работе соединением $Na_2Ca(VO_3)_2$ и с твердыми растворами на основе метаванадатов.

8. Построенные фазовые диаграммы четырехкомпонентных систем $Na_2O - CaO - MgO - V_2O_5$, $Na_2O - CaO - NiO - V_2O_5$, $Na_2O - CaO - MnO - V_2O_5$, $Na_2O - CaO - Fe_2O_3 - V_2O_5$ и $Na_2O - MnO - Fe_2O_3 - V_2O_5$ в областях $NaVO_3 - Ca(VO_3)_2 - Mg_2V_2O_7 - V_2O_5$ и $NaVO_3 - Ca(VO_3)_2 - Ni_3(VO_4)_2 - V_2O_5$, $NaVO_3 - Fe_2O_3 - Mn_2V_2O_7 - V_2O_5$ и $NaVO_3 - Ca(VO_3)_2 - Fe_2O_3 - V_2O_5$, являющихся модельными для главных компонентов шихты, состоящей из ванадийсодержащего сырья и вводимых добавок (натрий- или кальцийсодержащих) перерабатываемой на ОАО «Ванадий-Тула» и Чусовском металлургическом заводе с целью последующего извлечения ванадия, указывают концентрационные и температурные условия образования растворимых и нерастворимых соединений ванадия. Результаты исследования многокомпонентных систем, полученные в настоящей работе, являются физико-химическим обоснованием оптимальных технологических параметров, способствующих максимальному извлечению ванадия из многокомпонентного сырья или созданию композитов, пригодных для прямого легирования стали с апробацией в НИИ Металлургии (г. Челябинск) и использованием ОАО «Ванадий-Тула» и Чусовским металлургическим заводом.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

Монографии:

1. Сирина Т.П., Мизин В.Г., Рабинович Е.М., Красненко Т.И. Извлечение ванадия и никеля из отходов теплоэлектростанций. Екатеринбург: УрО РАН. 2001. 338 с.

2. Мизин В.Г., Рабинович Е.М., Сирина Т.П., Добош В.Г., Рабинович М.Е., Красненко Т.И. Комплексная переработка ванадиевого сырья: химия и технология. Екатеринбург: УрО РАН. 2005. 500 с.

3. Рабинович Е.М., Мизин В.Г., Рабинович М.Е., Дробышевский П.А., Сирина Т.П., Красненко Т.И. Комплексная переработка ванадиевого сырья: металлургия. Екатеринбург: УрО РАН. 2005. 250 с.

Статьи, патенты:

4. Соколова Е.В., Егоров-Тисменко Ю.К., Симонов М.А., Красненко Т.И. Уточнённая кристаллическая структура синтетического ванадата $Cd_2[V_2O_7]$ // Кристаллография. 1986. Т. 31. И. 6. С. 1222 – 1223.

5. Сирина Т.П., Фотиев А.А., Красненко Т.И., Сидельковский Э.Я., Смирнов Л.А., Губайдуллин Т.Н., Шашин А.К., Беляев Г.А., Зеленов В.Н., Мелентьев А.Б. Способ получения ванадиевого оксидного сплава // А.с. и патент РФ № 1398445 по заявке № 4125492/31-02 от 01.01.86. Пол. реш. от 12.4.87.

6. Красненко Т.И., Слободин Б.В., Андрианова Л.В., Добош В.Г., Забара О.А., Фотиев А.А., Сирина Т.П., Милова Г.Д., Ивакин А.А. Фазовые соотношения в системе $Na_2O - CaO - V_2O_5$ // Журнал неорганической химии. 1987. Т. 32. № 12. С. 3052 – 3055.

7. Красненко Т.И., Забара О.А., Леонидов И.А., Фотиев А.А., Симонов М.А., Карпов А.Г. Твердый электролит // А.С. по заявке №4407206 от 11.07.88. Пол. реш. от 20.10.88.

8. Карпов О.Г., Симонов М.А., Красненко Т.И., Забара О.А. Кристаллическая структура SrV_2O_6 // Кристаллография. 1989. Т. 34. Вып. 6. С. 1392 – 1395.

9. Красненко Т.И., Забара О.А., Стрепетов С.В. Исследование твердого раствора $Ca_{1-x}Mn_x(VO_3)_2$ // Неорганические материалы. 1987. Т. 23. № 8. С. 1407 – 1408.

10. Поротников Н.В., Красненко Т.И., Фотиев А.А. Колебательные спектры и электрофизические свойства пированадатов двухвалентных металлов // Журнал неорганической химии. 1989. Т. 34. № 10. С. 2650 – 2654.
11. Слободин Б.В., Красненко Т.И., Забара О.А., Фотиев А.А. Фазообразование в богатой по оксиду ванадия области систем $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{MO} - \text{V}_2\text{O}_5$, где $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Zn}$ // Деп. в ОНИИТЭХИМ 30.03.89. № 325 – ХП89. 27 с.
12. Красненко Т.И., Слободин Б.В., Забара О.А., Фотиев А.А., Киселева Н.В. Фазовые соотношения в системе $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7 - \text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7 - \text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$ // Журнал неорганической химии. 1990. Т. 35. № 6. С. 1153 – 1156.
13. Красненко Т.И., Забара О.А., Жилиев В.А. Проявление эффекта Хедвалла при твердофазном синтезе метаванадата стронция // Неорганические материалы. 1991. Т. 27. № 5. С. 1032 – 1035.
14. Красненко Т.И., Петров В.С., Кудрина Л.В., Андрианова Л.В., Фотиев А.А. Политермы электропроводности, скорости испарения и параметров элементарной ячейки пированадатов стронция и кадмия // Неорганические материалы. 1991. Т. 27. № 7. С. 1511 – 1513.
15. Красненко Т.И., Забара О.А., Фотиев А.А., Егорова А.Н. Исследование электрических свойств фаз системы $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2 - \text{NaVO}_3$ // Неорганические материалы. 1991. Т. 27. № 5. С. 1100 – 1101.
16. Красненко Т.И., Сирина Т.П., Фотиев А.А., Слободин Б.В. Фазовые соотношения в системе $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{CaO} - \text{Na}_2\text{O}$ // Неорганические материалы. 1991. Т. 27. № 6. С. 1279 – 1282.
17. Забара О.А., Красненко Т.И., Фотиев А.А. Химические и термические деформации метаванадатов двухвалентных металлов // Неорганические материалы. 1992. Т. 28. № 8. С. 1744 – 1748.
18. Красненко Т.И., Золотухина Л.В., Забара О.А., Заболоцкая Е.В. Кристаллохимические и магнитные свойства $\text{Ca}_{1-x}\text{Mn}_x(\text{VO}_3)_2$ // Журнал неорганической химии. 1996. Т. 41. № 2. С. 202 – 205.
19. Красненко Т.И., Золотухина Л.В., Андрианова Л.В., Фотиев А.А. Термические деформации пированадата кальция // Неорганические материалы. 1998. Т. 34. № 6. С. 879 – 882.
20. Krasnenko T.I., Zolotukhina L.V., Zabara O.A., Fotiev A.A. Kinetic of formation of vanadates MV_2O_6 ($\text{M}=\text{Sr}, \text{Mg}$) (crystallochemical aspect) // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1999. V. 60. P. 645 – 650.
21. Красненко Т.И., Золотухина Л.В., Андрианова Л.В. Термическое поведение пированадата цинка // Журнал неорганической химии. 2000. Т. 45. № 3. С. 385 – 387.
22. Добош В.Г., Мизин В.Г., Фотиев А.А., Сирина Т.П., Гринберг Н.В., Кузоватова Н.Н., Петренко Р.Ф., Красненко Т.И. Способ получения гранулированной пятиокси ванадия. // А.с. №1603700
23. Красненко Т.И., Золотухина Л.В., Андрианова Л.В. Термические деформации пированадата цинка // Неорганические материалы. 2000. Т. 35. № 10. С. 1226 – 1230.
24. Слободин Б.В., Красненко Т.И., Добрынин Б.Е., Забара О.А. Оксидные ванадиевые бронзы в системах $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{MO} - \text{V}_2\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ni}$) // Журнал неорганической химии. 2001. Т. 46. № 11. С. 1922 – 1926.
25. Слободин Б.В., Красненко Т.И., Добрынин Б.Е., Сирина Т.П. Отходы теплоэлектростанций – промышленное сырье для извлечения ванадия // Металлург. 2001. № 8. С. 32 – 34.
26. Красненко Т.И., Зубков В.Г., Тютюнник А.П., Золотухина Л.В., Васютинская Е.Ф. Кристаллическая структура β' - $\text{Zn}_2\text{V}_2\text{O}_7$ // Кристаллография. 2002. Т. 48. № 1. С. 35 – 38.

27. Красненко Т.И., Золотухина Л.В., Андрианова Л.В. Исследование взрывообразного разрушения пированадата цинка при охлаждении // Неорганические материалы. 2003. Т. 39. № 8. С. 1 – 4.
28. Zakharov R.G., Petrova S.A., Krasnenko T.I., Rotermel M.V. High-temperature modification of dicopper divanadate // Acta Crystallographica, 2004. A60. P. 251.
29. Ротермель М.В., Красненко Т.И., Захаров Р.Г., Петрова С.А. Рентгенографирование системы $Zn_2V_2O_7 - Cd_2V_2O_7$ в области температур 20 – 1000°C // Журнал неорганической химии. 2004. Т. 49. № 11. С. 1 – 5.
30. Горбунова Е.М., Слободин Б.В., Красненко Т.И., Сирина Т.П. Фазовые соотношения в системе $NaVO_3 - Ca(VO_3)_2$ // Неорганические материалы. 2004. Т. 40. № 4. С. 478 – 481.
31. Слободин Б.В., Красненко Т.И., Горбунова Е.М., Сирина Т.П. Регулирование пирометаллургических процессов при извлечении ванадия из промышленного сырья на основе химического моделирования оксидных ванадийсодержащих систем // Metallurg. 2004. № 2. С. 44 – 48.
32. Петрова С.А., Захаров Р.Г., Ротермель М.В., Красненко Т.И., Ватолин Н.А. Новая высокотемпературная модификация пированадата меди // Доклады академии наук. Т. 400. № 6. 2005. С. 770 – 773.
33. Petrova S.A., Rotermel M.V., Zakharov R.G., Krasnenko T.I. High-temperature X-ray Study of Zn-substituted $Cu_2V_2O_7$ // Acta Crystallographica. 2005. A61. P. 469.
34. Сирин А.В., Красненко Т.И., Мизин В.Г., Сирина Т.П., Ротермель М.В., Позднякова О.С. Десульфурация вторичного ванадиевого сырья // Metallurg. № 11. 2006. С. 43 – 46.
35. Чванова А.Н., Ротермель М.В., Красненко Т.И., Сивцова О.В., Викторов В.В. Термические свойства фаз системы $Zn_2V_2O_7 - Cu_2V_2O_7$ // Вестник ЮУрГУ, серия «Математика, физика, химия». 2007. Вып. 9. № 19 (91). С. 95 – 99.