

26. Лазарев А. Н. — Колебательные спектры и строение силикатов. М., Наука, 1968, с. 168.
27. Глушкова В. Б., Келер Э. К. — ЖПХ, 1957, т. 30, вып. 4, с. 517.
28. Власова А. Г., Флоринский В. А. — Инфракрасные спектры неорганических стекол и кристаллов. Л., Химия, 1972, с. 146.
29. Eskola P. — J. Amer. Sci., 1972, vol. 4, p. 23.
30. Carlson E. T., Wells E. — J. Res. Nat. Bur. Stand. 1953, vol. 51, № 2, p. 73.
31. РЖХ, 1974, 9Л, 32.
32. Wlecker W., Schubert H. — Z. anorg. allgem. Chem., 1979, vol. 458, № 11, S. 309.
33. Гребенщиков Р. Г., Торопов Н. А. — ДАН СССР 1962, т. 142, № 2, с. 392.
34. Гребенщиков Р. Г., Торопов Н. А. — Изв. АН СССР, ОХН, 1962, № 4, с. 545.
35. Лазарев А. Н., Тенишева Т. Ф., Гребенщиков Р. Г. — ДАН СССР, 1962, т. 140, № 4, с. 811.
36. Funk H. — Z. anorg. allgem. Chem., 1958, Bd. 296, № 16, S. 46.
37. Kruger G., Wlecker W. — Z. anorg. allgem. Chem., 1965, Bd. 340, № 5, S. 6.
38. Чижиков Д. М. — Кадмий. М. АН СССР, 1962, с. 242.
39. Hayashi H., Nakayama N., Joshida M. — Rep. Govt., 1965, 43. № 6, p. 51.
40. Труды V совещания по экс. и технической минералогии и петрографии. М., 1958, с. 38.
41. Химико-аналитические методы — Инструкция 90-Х, М., 1969.
42. Егиазарян Д. П. — Синтез высококремнеземистых гидратированных силикатов Са, Mg, Zn из различного кремнесодержащего сырья и их применение. Автореферат дисс. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. М., 1984, с. 24.

Армянский химический журнал, т. 40, № 3, стр. 164—167 (1987 г.)

УДК 5417.1232.2 : 549.5

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ $\text{KPO}_3\text{—K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{—TiO}_2$

Г. С. ДАМАЗЯН, А. Г. АЙРАПЕТЯН и А. Л. МАНУКЯН

Армянский филиал ВНИИ «ИРЕА», Ереван

Поступило 17 IV 1986

Методами ДТА, ВПА, РФА изучены фазовые равновесия в системе $\text{KPO}_3\text{—K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{—TiO}_2$. В системе $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{—TiO}_2$ выявлена фаза переменного состава $\text{K}_4\text{Ti}_{7,33-x}\text{P}_{21,66-2x}$, где $0 < x < 4,76$. Система $\text{KPO}_3\text{—TiO}_2$ перитектического типа, в которой образуется единственное соединение состава KTiPO_4 , плавящееся с разложением при 1160° . Установлено, что в субсолидусной области тройная система $\text{KPO}_3\text{—K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{—TiO}_2$ разбивается на четыре простые подсистемы.

Рис. 3, табл. 1, библи. ссылок 6.

Известно, что выращивание кристаллов KTiPO_4 можно осуществлять методами раствор-расплавной кристаллизации, где в качестве кристаллообразующей среды используются расплавы смесей фосфатов калия с диоксидом титана [1]. В связи с этим представляется целесообразным исследование фазовых равновесий в системе $\text{KPO}_3\text{—K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{—TiO}_2$. В литературе сведения об этой системе ограничены рассмотрением двух квазибинарных систем $\text{KPO}_3\text{—K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ и $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{—TiO}_2$. В работе [2] построена диаграмма плавкости системы $\text{KPO}_3\text{—K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, в которой образуется соединение $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$. Система $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{—TiO}_2$ изуче-

на частично, а фаза, кристаллизующаяся из расплавов этой системы, не определена [3].

В настоящей работе фазовые равновесия изучены методами дифференциально-термического анализа (ДТА), визуальной политермии (ВПА) и рентгенографии с использованием рентгеновского дифрактометра «ДРОН-2,0» (λ CuK α). ДТА проводили на дериватографе ОД-103 системы «Паулик, Паулик. Эрдей». Скорость линейного разогрева печи составляла 10 град/мин. Навески образцов брали в пределах 0,7—0,9 г. Эталонном служил прокаленный Al $_2$ O $_3$ квалификации «х. ч.». Из-за слабо выраженных эндозффектов плавления в области ликвидуса исследуемых систем уточнение температур ликвидуса проводили с помощью ВПА. Исходные метафосфат и пирофосфат калия готовили обезвоживанием однозамещенного и двухзамещенного ортофосфатов калия при 300°. Триполифосфат калия получали дегидратацией смеси KН $_2$ РО $_4$ и K $_2$ НРО $_4$ в стехиометрическом соотношении при 400°. Промежуточные составы исследуемых систем готовили через 5—10 мол.%, а в области существования твердых растворов—через 2 мол. %. Образцы обжигали при температурах, близких к температурам начала плавления смесей в течение 200—250 ч с многократным промежуточным перетиранием. Установление фазовых равновесий контролировали рентгенофазовым анализом (РФА).

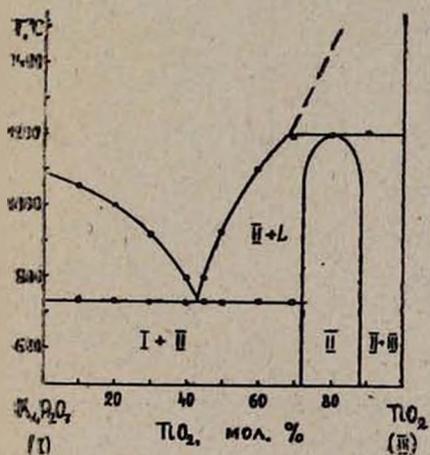


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы K $_4$ P $_2$ O $_7$ —TiO $_2$.

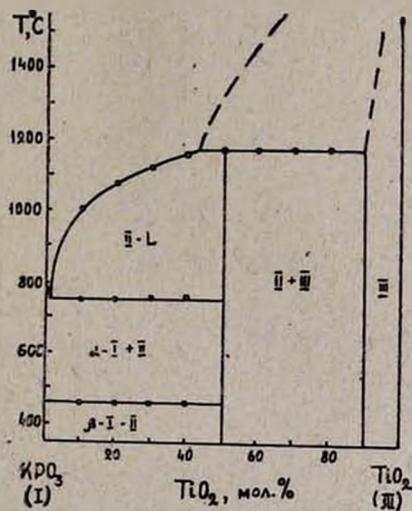


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы KPO $_3$ —TiO $_2$.

Исследование системы K $_4$ P $_2$ O $_7$ —TiO $_2$ показало, что она является системой перитектического типа (рис. 1), в которой образуется фаза переменного состава K $_4$ Ti $_{7,33-x}$ P $_2$ O $_{21,66-2x}$, где $0 \leq x \leq 4,76$. Температура эвтектического плавления смесей составляет 730°, состав эвтектики 44мол. % TiO $_2$. В таблице приведены рентгенографические данные некоторых составов из области гомогенности этой фазы.

Изучение фазовых равновесий в системе KPO $_3$ —TiO $_2$ обнаружило существование единственного соединения состава KTiOPO $_4$ и твердых

растворов на основе TiO_2 (рис. 2). Образование KTiOPo_4 дополнительно подтверждается соответствием полученных рентгенографических данных с приведенными в работе [4] РФА равновесной смеси состава 50 мол. % TiO_2 . закаленной на воздухе, в интервале температур $1100\text{--}1200^\circ$ показал, что соединение KTiOPo_4 плавится с разложением при 1160° . Для KPO_3 полиморфное превращение при 640° нами не обнаружено, что отмечено также в литературе [5]. Более детально данная система описана в работе [6].

Таблица

Рентгенографические данные некоторых составов фазы
 $\text{K}_4\text{Ti}_{2,83-x}\text{P}_2\text{O}_{21,66-2x}$

$x=0$		$x=0,33$		$x=4,76$	
J/J_0	$d, \text{Å}$	J/J_0	$d, \text{Å}$	J/J_0	$d, \text{Å}$
70	7,5445	96	7,4683	57	7,7151
62	6,3206	64	6,3205	43	6,4117
69	5,4400	89	9,3745	71	5,4802
16	4,5717	7	4,4359	10	4,4713
30	3,6568	21	3,6568	21	3,7048
20	3,4768	21	3,4242	21	3,4503
20	3,3582	15	3,3482	21	3,3732
46	3,0764	70	3,0306	64	3,0931
53	3,0395	64	3,0355	61	3,0435
100	2,9646	100	2,9854	72	2,9761
61	2,7877	90	2,7383	100	2,7543
44	2,6899	38	2,6867	32	2,6993
18	2,5961	25	2,6346	17	2,6471
58	2,0954	44	2,0943	50	2,1017
51	2,0741	38	2,0705	41	2,0868
23	2,0351	24	2,0316	25	2,0386
58	1,8937	44	1,8937	50	1,8998

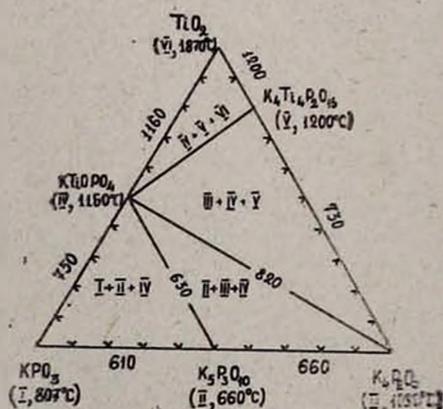


Рис. 3. Проекция субсолидусной области системы $\text{KPO}_3\text{--K}_4\text{P}_2\text{O}_7\text{--TiO}_2$.

Для определения границ существования фаз, образующихся в суб-солидусной области тройной системы $KPO_3-K_4P_2O_7-TiO_2$ методом РФА исследовано примерно 80 равновесных смесей различного состава, фигуративные точки которых укладывались в плоскости треугольника.

На основе этих исследований установлено: а) политермические разрезы $K_5P_3O_{16}-KTiOPO_4$, $K_4P_2O_7-KTiOPO_4$, $K_4Ti_4P_2O_{15}-KTiOPO_4$ являются стабильными сечениями тройной системы; б) в этих разрезах не образуется промежуточных соединений; в) исследуемая тройная система разбивается на четыре простые тройные подсистемы (рис. 3). Приведенные результаты указывают на устойчивость соединения $KTiOPO_4$ в смесях с метафосфатом, пирофосфатом и триполифосфатом калия. Наличие ортофосфата калия снижает устойчивость $KTiOPO_4$ и приводит к образованию фазы $K_4Ti_{7,33-x}P_2O_{21,66-2x}$.

ՅԱԶԱՅԻՆ ՀԱՎԱՍԱՐԱԿՇՈՒՅՑՈՒՆՆԵՐԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ $KPO_3-K_4P_2O_7-TiO_2$ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ

Գ. Ս. ԴԱՄԱԶՅԱՆ, Ա. Գ. ՀԱՅՐԱՊԵՏՅԱՆ և Ա. Լ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ

ԴԹԱ, ՎՊԱ և ՌՖԱ մեթոդներով հետազոտվել են ֆազային հավասարակշռությունները $KPO_3-K_4P_2O_7-TiO_2$ համակարգում: $K_4P_2O_7-TiO_2$ համակարգում հայտնաբերվել է $K_4Ti_{7,33-x}P_2O_{21,66-2x}$ փոփոխական բաղադրության ֆազ, որտեղ $0 \leq x \leq 4,76$: KPO_3-TiO_2 համակարգը համապատասխանում է պերիտեկտիկ տիպի, որտեղ ստացվում է միայն մեկ միացություն $KTiOPO_4$ բաղադրությամբ, որը հալվում է քայքայվելով 1160° -ում:

Հաստատված է, որ $KPO_3-K_4P_2O_7-TiO_2$ եռակի համակարգը սուբսոլիդուսային մարդում բաժանվում է 4 հստարակ ենթահամակարգի:

PHASE EQUILIBRIUM STUDY IN $KPO_3-K_4P_2O_7-TiO_2$ SYSTEM

G. S. DAMAZIAN, A. G. HAYRAPETIAN and A. L. MANUKIAN

The phase equilibrium in $KPO_3-K_4P_2O_7-TiO_2$ system by methods of differential thermoanalysis, visual polythermic, and X-ray powder diffraction has been studied. In $K_4P_2O_7-TiO_2$ system formation of variable compositions of $K_4Ti_{7,33-x}P_2O_{21,66-2x}$, where $0 \leq x \leq 4,76$, has been detected. It has been established that KPO_3-TiO_2 is a system of peritectic type, in which the only formed compound has $KTiOPO_4$ composition, melting at $1160^\circ C$ with decomposition. It has been established that in the subsolid region the tertiary system $KPO_3-K_4P_2O_7-TiO_2$ disintegrates into four simple substances,

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Дамазян Г. С., Манукян А. Л., Айрапетян А. Г. — В кн.: Тезисы докладов Всесоюзной конференции по росту кристаллов. Ереван, 1985 с. 41.
2. Morey G. W. — J. Amer. Chem. Soc., 1954, vol. 76, p. 4724.
3. Беляев И. Н., Сусида Н. П. — ЖНХ, 1958, т. 3, с. 425.
4. Masse R., Greuter J.-C. — Bull. Soc. fr. Mineral Crist., 1971, vol. 94, p. 437—439.
5. Савенкова М. А., Мартиросова И. В., Полегаев Э. В. — ЖНХ, 1975, т. 20, с. 2479.
6. Петросян Ю. Է., Дамазян Г. С., Ефремов В. А. — Межвузовский тематический сборник научных трудов по геологии, горному делу, минералогии и металлургии. Ереван, 1985, с. 52.