

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-V}_2\text{O}_3$

Бабицкий Н.А.

Научный руководитель – профессор Жереб В.П.

Сибирский федеральный университет

Синтез метастабильных структур становится одним из важнейших направлений в современных науках о материалах. Исследования в этой области идут во многих направлениях. Закалка из расплава зачастую приводит к образованию аморфного (или частично аморфного) образца, что позволяет существенно варьировать химический состав, не меняя при этом фазового. Дальнейшая обработка полученных образцов высокой температурой приводит к распаду метастабильных фаз, образующихся при закалке, переходу в стабильное равновесие. Значит, такой подход позволяет получать равновесные образцы в системах склонных к метастабильному фазообразованию быстрее и проще по сравнению с классическим твердофазным синтезом. Именно этот метод синтеза будет описан в настоящей работе применительно к системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-V}_2\text{O}_3$.

Для приготовления образцов использовались оксид висмута (III), ортофосфат бора, оксид бора. Все реактивы имели квалификацию не ниже ЧДА. Образцы синтезировались сплавлением навесок в платиновых тиглях в трубчатых печах сопротивления при температуре 900 – 1100 °С. Далее расплавы закачивались между двумя медными пластинками либо остывали в печи. Полученные образцы исследовались методами синхронного термического анализа СТА (Neitzsch STA 409 Luxx) и рентгенофазового анализа РФА (Shimadzu XRD 7000). Далее по результатам СТА проводился отжиг закаленных образцов при температурах близких к началам экзотермических эффектов распада метастабильных фаз. Кроме того, была получена серия образцов методом высокотемпературного твердофазного синтеза.

По результатам анализа и литературных данных были построены триангуляция системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-V}_2\text{O}_3$ и диаграмма состояния политермического разреза $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-VPO}_4$, представленные на рисунках 1 и 2 соответственно.

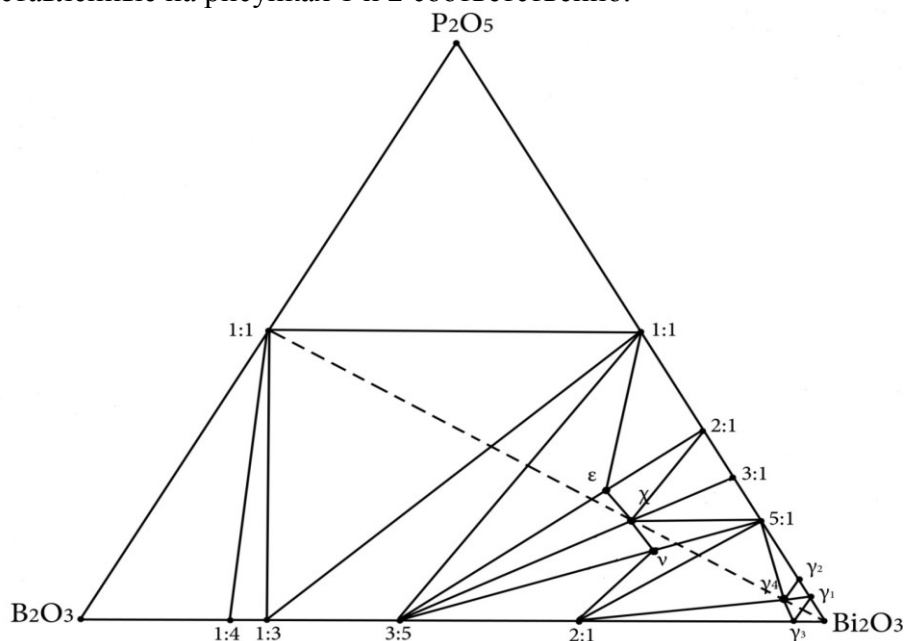


Рис. 1. Триангуляция системы $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$

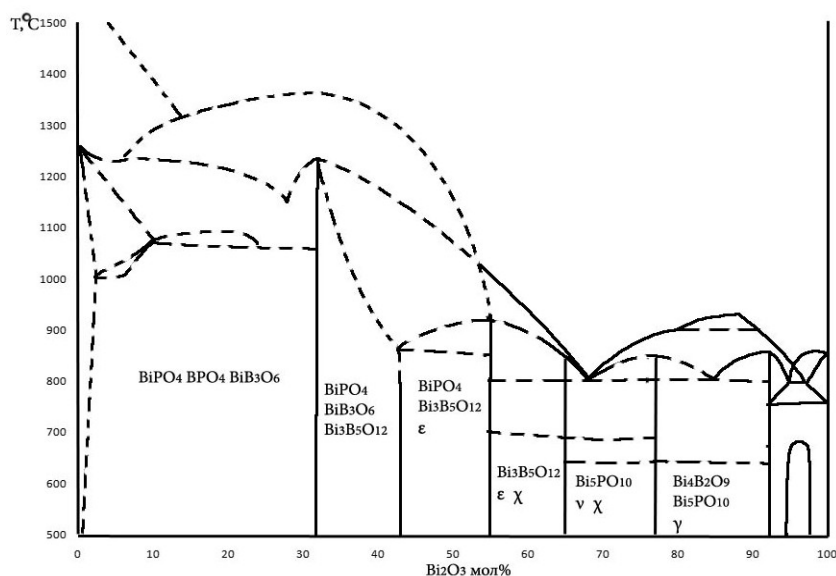


Рис. 2. Т-х диаграмма политермического разреза $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{VPO}_4$

Представленные на диаграмме фазы ϵ , χ , ν были обнаружены нами при анализе образцов и не были ранее описаны в литературе, в базе данных PDF отсутствуют рентгенограммы, соответствующие этим фазам. Фазу χ удалось выделить в чистом виде и определить параметры ее ячейки ($a=22,56 \text{ \AA}$, $b=14,04 \text{ \AA}$, $c=5,52 \text{ \AA}$, $\alpha, \beta, \gamma=90^\circ$). Фаза ν была также выделена в достаточно чистом виде, однако, наличие небольших примесей не позволило определить параметры решетки. Рентгенограммы этих фаз представлены на рисунке 3.

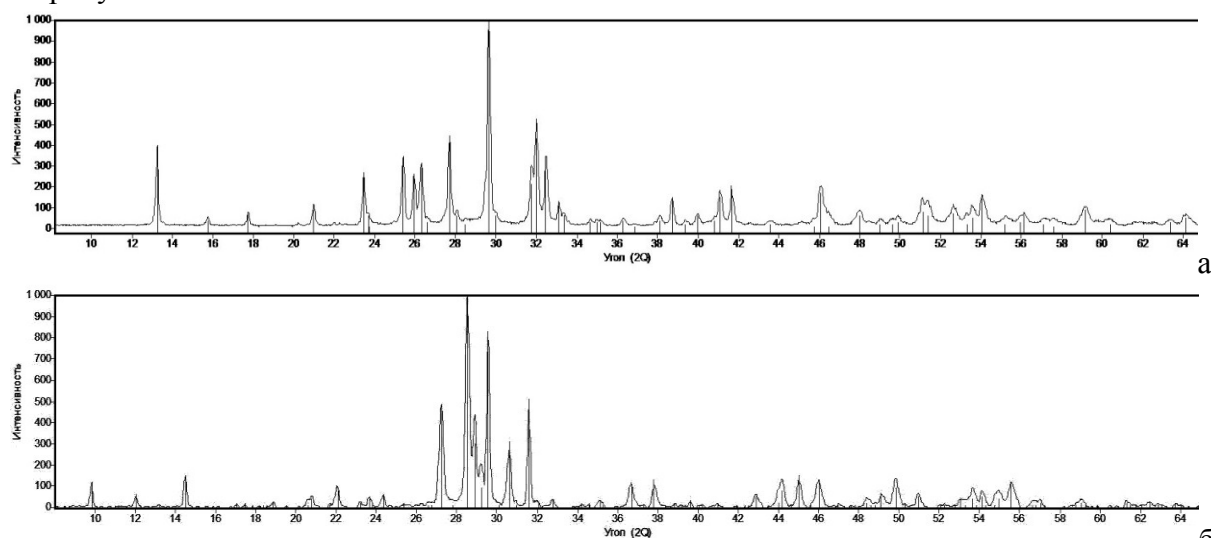


Рис. 3. Рентгенограммы фаз χ (а) и ν (б).

Интересны закономерности фазообразования в этой системе. При закалке из расплава составов, лежащих на разрезе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{VPO}_4$, в области 55 – 65 мол% оксида висмута образуются стекла. Их отжиг при различных температурах приводит к последовательному образованию различных кристаллических фаз, лежащих на вершинах соответствующего концентрационного треугольника ($\text{Bi}_3\text{B}_5\text{O}_{12}$ - χ - ϵ). Кристаллизация образца, содержащего 65 мол% Bi_2O_3 и 35 мол% VPO_4 , при температуре более $530 \text{ }^\circ\text{C}$ приводит к образованию фазы χ в чистом виде, также как и твердофазный синтез в течение 50 часов при температуре около $750 \text{ }^\circ\text{C}$ с несколькими промежуточными перетираниями. При этом медленное охлаждение расплава того же состава в тигле приводит к

образованию смеси фаз χ и ν . Это говорит о перитектическом или перитектоидном характере образования фазы χ .

Закономерности образования фазы ν говорят о ее инкогруэнтном характере плавления. Интересно, что увеличение температуры варки расплава состава ν перед закалкой от 950 до 1100 °С приводит к значительному увеличению чистоты получаемой фазы. Кроме того, увеличение температуры варки приводит к снижению склонности к стеклообразованию; образцы, полученные, закалкой от 950 °С были частично аморфизированы. Также при закалке расплава состава, соответствующего фазе χ , образуется некоторое количество ν . Медленное охлаждение расплава в тигле также как и в случае χ не приводит к образованию чистого вещества, на рентгенограммах отмечаются пики, соответствующие фазам χ и ν . Отжиг закаленных образцов фазы ν при температуре около 700 °С приводит к ее распаду с образованием кристаллической смеси содержащей обе описываемые фазы и борат висмута $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_9$. Суммируя полученные данные можно говорить не только о перитектическом (или перитектоидном) характере образования фазы ν , но и о более низкой энергии активации ее образования. О последнем можно судить по значительной склонности расплавов образовывать при закалке именно эту фазу.

Описанный метод синтеза и анализа может быть применим для исследования многих систем. Особую ценность он представляет для решения задач физикохимического анализа систем склонных к метастабильному фазообразованию. А также применим как метод получения в чистом виде (или на фоне аморфной матрицы) соединений, образующихся по перитектическим и перитектоидным реакциям.