

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{--BaO--Fe}_2\text{O}_3$

Базуева М.В.¹, Беляева М.В.¹, Волкова Н.Е.¹, Гаврилова Л.Я.¹

¹⁾ Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия

E-mail: bazueva@weburg.me

PHASE EQUILIBRIA IN THE $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{--BaO--Fe}_2\text{O}_3$ SYSTEM

Bazueva M.V.¹, Belyaeva M.V.¹, Volkova N.E.¹, Gavrilova L.Ya.¹

¹⁾ Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

A series of samples with different ratios of metal components was obtained using glycerol-nitrate technology at a temperature of 1100°C. The subsolidus phase diagram for the $\frac{1}{2} \text{Pr}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \frac{1}{2} \text{Fe}_2\text{O}_3$ system at 1100°C in air has been constructed.

Перовскитоподобные соединения со структурой $\text{AA}'\text{BB}'\text{O}_3$, где А - РЗЭ, А' – ЩЗЭ, В, В' – 3d-металлы, вызывают большей интерес в современной химии, вследствие их устойчивости в окислительных средах в широком диапазоне температур, высокой электропроводностью, а также термической стабильностью. Для эффективного использования данных соединений требуется изучать способы и условия их получения, области гомогенности, кристаллическую структуру и физико-химические свойства. Целью данного исследования является изучение фазовых равновесий и определении кристаллической структуры индивидуальных фаз в системе $\text{Pr}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ при температуре $T=1100^\circ\text{C}$ на воздухе.

Синтез образцов осуществлялся по глицерин-нитратной технологии на воздухе. В качестве исходных веществ были использованы: Pr_6O_{11} , BaCO_3 , $\text{FeC}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$, HNO_3 , глицерин. Заключительный отжиг проводили при 1100°C на воздухе с промежуточными перетирами в среде этилового спирта и с последующей закалкой на комнатную температуру. Фазовый состав определяли рентгенографически.

В квазибинарных системах Pr-Ba-O и Pr-Fe-O было подтверждено образование двух индивидуальных фаз составов $\text{PrBaO}_{2.5}$ и PrFeO_3 соответственно. Из данных РФА установлено, что оба сложных оксида кристаллизуются в орторомбической ячейке пространственной группы Pbnm . Степень замещения празеодима на железо в оксиде Pr_2O_3 не превышает 5 мол. %.

В квазибинарной системе Ba-Fe-O в указанных условиях подтверждено существование ферритов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, BaFe_2O_4 и $\text{BaFeO}_{3-\delta}$, что согласуется с литературными данными.

Согласно результатам РФА закаленных образцов в системе $\text{Pr}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3$ при 1100°C на воздухе было зафиксировано образование трех промежуточных фаз $\text{Ba}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$, $\text{PrBa}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7.5}$ и $\text{Pr}_2\text{BaFe}_2\text{O}_{7-\delta}$.

Сложные оксиды $\text{Ba}_{1-x}\text{Pr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ образуются в двух интервалах составов $0 \leq x \leq 0.5$ и $0.8 \leq x \leq 1.0$. Рентгенограмма однофазных оксидов, обогащенных барием, описывается в рамках кубической ячейки пр. гр. $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$. Тогда как, твердые растворы с высокой концентрацией ионов празеодима, имеют орторомбическую элементарную ячейку и являются зооструктурами ферриту $\text{PrFeO}_{3-\delta}$. Из данных РФА были рассчитаны параметры элементарной ячейки всех однофазных оксидов. Показано, что последовательное замещение ионов Ba^{2+} на ионы Pr^{3+} приводит к монотонному уменьшению объема элементарной ячейки, что связано с размерными факторами.

Сложный оксид $\text{PrBa}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7.5}$ кристаллизуется в гексагональной ячейке (пр. гр. P63mc) с параметрами $a=b=11.816(1) \text{ \AA}$, $c=7.051(1) \text{ \AA}$.

Рентгенограмма оксида $\text{Pr}_2\text{BaFe}_2\text{O}_{7-\delta}$, относящегося к гомологическому ряду Раддлесдена-Поппера, хорошо описывается в рамках тетрагональной ячейки (пр. гр. I4/mmm), с параметрами $a=b=3.926(1) \text{ \AA}$, $c=20.486(1) \text{ \AA}$.

По результатам РФА всех исследованных образцов, закаленных на комнатную температуру, диаграмма состояния системы $\frac{1}{2} \text{Pr}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \frac{1}{2} \text{Fe}_2\text{O}_3$ при 1100°C на воздухе была разбита на 17 фазовых полей (рисунок 1).

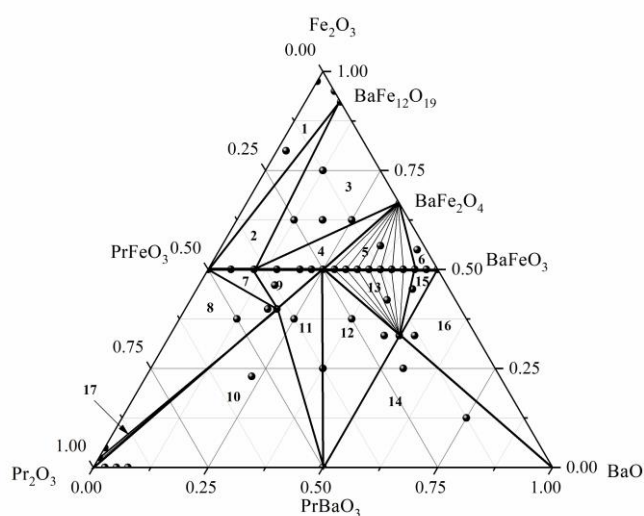


Рис. 1. Изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния системы $\frac{1}{2} \text{Pr}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \frac{1}{2} \text{Fe}_2\text{O}_3$ при 1100°C на воздухе