

ФАЗОВЫЕ ОТНОШЕНИЯ В СИСТЕМЕ $\text{Vi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$

Бабицкий Н.А., Корягина Т.И., Жереб В.П., Шадрина Л.С.

Руководитель - профессор, д-р хим. наук Жереб В.П.

Сибирский федеральный университет, г. Красноярск

Lyu_@mail.ru

Ферриты висмута находят применения как функциональные материалы в различных областях техники и химической технологии. В настоящее время большой интерес для спинтроники представляет ортоферрит висмута ViFeO_3 . Он является мультиферроиком. Сложность в получении этого соединения твердофазным синтезом заставляет искать пути получения указанного соединения и аналогичных ему фаз в более сложных по составу системах. Был изучен характер фазовых отношений в области составов $\text{Vi}_2\text{O}_3 - \text{ViPO}_4 - \text{FePO}_4 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ системы $\text{Vi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{P}_2\text{O}_5$. В этой части системы образуется новая тройная оксидная фаза предположительного состава Vi_2FePO_7 .

Наибольший интерес представляет метастабильное равновесие в системе $\text{Vi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$. Ключевым моментом в физико-химическом анализе метастабильных равновесий является определение условий реализации метастабильного равновесия и возможности его сохранения для всех изучаемых образцов. В выполненном исследовании для получения метастабильного состояния в образцах, содержащих до 10 мол.% Fe_2O_3 , использовали медленное (не более 10 град/мин) охлаждение расплава, перегретого выше критической температуры. Температура критического перегрева расплава была определена с помощью ДТА по зависимости температуры кристаллизации от температуры начала охлаждения расплава, содержащего 5 мол.% Fe_2O_3 (рис. 1). Температура ликвидуса образца этого состава, находящегося в состоянии стабильного равновесия, равна 815 °С. С ростом величины перегрева расплава - с повышением температуры начала его охлаждения, температура кристаллизации линейно уменьшается, а после перегрева расплава до 900 °С практически остается неизменной.

Фазовая диаграмма метастабильного равновесия в системе $\text{Vi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (рис. 2) в отличие от фазовой диаграммы стабильного равновесия не содержит фаз со структурой силленита, а также фаз состава $1\text{Vi}_2\text{O}_3:1\text{Fe}_2\text{O}_3$ и $1\text{Vi}_2\text{O}_3:2\text{Fe}_2\text{O}_3$. Отсутствие фаз, характерных для состояния стабильного равновесия указывает на реализацию метастабильного равновесия во всем концентрационном интервале систем. Кроме этого, метастабильные фазовые отношения в исследованном интервале концентраций характеризуются существенно более низкими, чем в состоянии стабильного равновесия, температурами ликвидуса, солидуса и субсолидусных превращений, а также более широкими областями твердых

растворов на основе низкотемпературной α - и высокотемпературной δ - модификаций Bi_2O_3 .

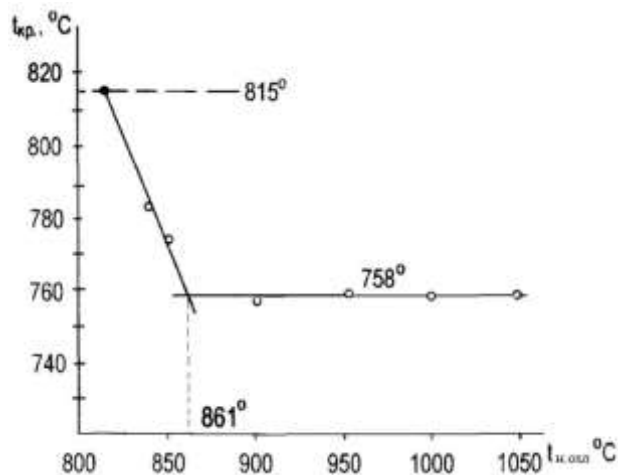


Рис. 1. Зависимость температуры кристаллизации ($t_{кр}$) от температуры начала охлаждения ($t_{н.охл}$) расплава, содержащего 95 мол.% Bi_2O_3 и 5 мол.% Fe_2O_3

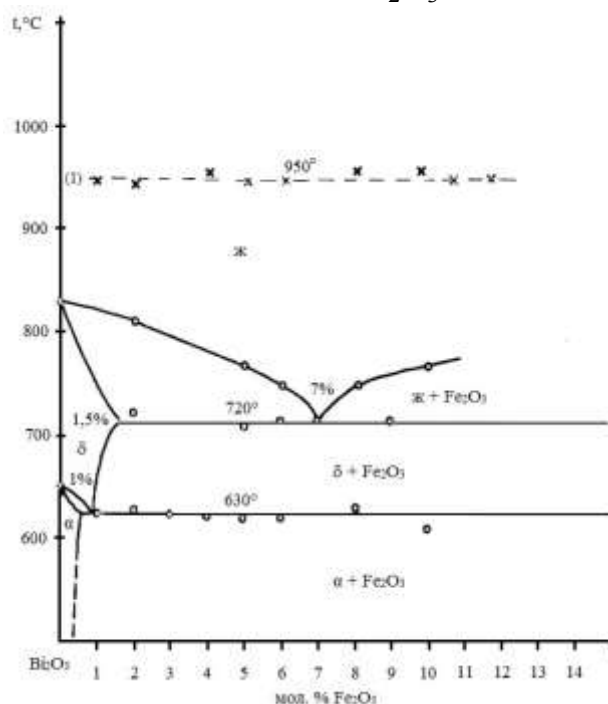


Рис. 2. Фазовая диаграмма метастабильного равновесия в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (1 - температура начала охлаждения расплава)

По результатам ДТА и РФА установлено, что в состоянии метастабильного равновесия в системе имеют место два невариантных равновесия: эвтектическое



и эвтектоидное



Эвтектическая точка имеет состав 7 мол.% Fe_2O_3 , состав эвтектоида ~ 1 мол.% Fe_2O_3 .

При комнатной температуре в исследованном интервале концентраций на дифрактограммах, выполненных с использованием CoK_α -излучения, хорошо определяется присутствие только двух фаз: α - Bi_2O_3 и Fe_2O_3 .

Выводы:

1. С помощью ДТА и РФА определены условия реализации метастабильного равновесия в системе Bi_2O_3 - Fe_2O_3 в интервале концентраций второго компонента до 10 мол.% при кристаллизации расплава, медленно (не более 10 град/мин) охлаждаемого от температуры 950 $^\circ\text{C}$.

2. Выявлен характер фазовых отношений в состоянии метастабильного равновесия в системе Bi_2O_3 - Fe_2O_3 и построена его фазовая диаграмма в интервале концентраций до 10 мол. % Fe_2O_3 .

Список литературы:

1. Жереб Л.А. Взаимодействия в системах Bi_2O_3 - P_2O_3 - $\text{Э}_2\text{O}_3$, где Э - В, Al, Ga, Fe. Автореферат дис....к.х.н. - М.: ИОНХ АН СССР, 1983.
2. Жереб В.П. Фазовые равновесия в системе Bi_2O_3 - BiPO_4 - FePO_4 - Fe_2O_3 / В.П. Жереб, Т.Н. Корягина, Л.А. Жереб и др. / В сб. 25 лет ИХХТ СО РАН: итоги и перспективы. Т. 1. - Красноярск: ИХХТ СО РАН, 2006. - С. 308 - 314.
3. James A.R., Bhimasankaram T. // Modern Phys.Letters B. - 1998. - V.12. - №19. - P.785 - 795.
4. Hou R.Z., Chen X.M. // Mat.Res.Bull. - 2003. - V.38. - P.63 - 68.
5. Srinivas A., Dong-Wan Kim, Kug Sun Hong, S.V. Suryanarayana // Mat.Res.Bull. - 2004. - V.39. - P.55 - 61.
6. Sivacumar T, Gopalakrishnan J. // Mat.Res.Bull. - 2005. - V.40. - P.39 - 45.
7. Сперанская, Е.И. Фазовая диаграмма системы окись висмута - окись железа / Е.И. Сперанская, В.М. Скориков, Е.Я. Роде, В.А. Терехова // Известия АН СССР. - 1965. - Т.27, №3. - С. 1042 - 1048.