

УДК 54.057+66-97

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МИКРОСТРУКТУРА ПРОДУКТОВ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ РАСПЛАВА $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ ОХЛАЖДЕНИЯ

© 2019 г. В. П. Жереб^{1, 2}, Т. В. Бермешев^{1, *}, Ю. Ф. Каргин³, Е. В. Мазурова⁴, В. М. Денисов¹

¹Сибирский федеральный университет, Россия, 660041 Красноярск, пр. Свободный, 79

²Сибирский университет науки и технологий им. академика М.Ф. Решетнева,
Россия, 660037 Красноярск, пр. им. газеты "Красноярский рабочий", 31

³Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,
Россия, 119334 Москва, Ленинский пр., 49

⁴Институт химии и химической технологии СО Российской академии наук,
Россия, 660036 Красноярск, Академгородок, 50, стр. 24

*e-mail: irbis_btv@mail.ru

Поступила в редакцию 18.05.2018 г.

После доработки 26.11.2018 г.

Принята к публикации 25.12.2018 г.

Исследовано влияние термообработки расплава, температуры начала охлаждения ($t_{\text{нач.охл.}}$) и способа охлаждения расплава, содержащего 50 мол. % Bi_2O_3 и 50 мол. % GeO_2 , на фазовый состав, макро- и микроструктуру образующихся при кристаллизации твердых фаз. С помощью рентгенофазового анализа, оптической и растровой электронной микроскопии установлено, что в зависимости от условий охлаждения расплава фазовый состав продуктов его кристаллизации представлен либо метастабильным германатом висмута Bi_2GeO_5 , либо смесью метастабильных и стабильных фаз. Показано, что, кроме $t_{\text{нач.охл.}}$, определяющее влияние на кристаллизацию однофазного Bi_2GeO_5 при одинаковых условиях охлаждения оказывает предварительная изотермическая выдержка (1 ч) расплава при температуре 1160°C.

Ключевые слова: метастабильная фаза, германат висмута, кристаллизация расплава, термическая обработка расплава

DOI: 10.1134/S0002337X19060162

ВВЕДЕНИЕ

Образующиеся в состоянии стабильного равновесия в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$ германаты висмута: $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ с кристаллической структурой силленита (КСС), $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ с кристаллической структурой эвлитина (КСЭ) и $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ с кристаллической структурой бенитоита — являются функциональными материалами для оптоэлектронной, сцинтиляционной и лазерной техники [1–7].

Метастабильный германат висмута Bi_2GeO_5 со слоистой кристаллической структурой типа Ауривилиуса (КСА) [8], образующийся при кристаллизации переохлажденного расплава [1, 9–15], является сегнетоэлектриком с высокой температурой Кюри [16–18], обладает высокой ионной проводимостью по кислороду [19], а также уникальными каталитическими свойствами. В частности, в [20, 21] показано, что и метастабильная фаза, и продукты ее распада отличаются от других катализаторов, в том числе активных вис-

мутсодержащих соединений, используемых в реакции окислительной димеризации метана, высокой активностью и селективностью. Большой интерес для водородной энергетики и экологии представляют фотокаталитические свойства этой фазы в оптическом диапазоне излучений [22, 23]. Однако возможность получения метастабильного германата висмута Bi_2GeO_5 с КСА, перспективного для химической технологии, электроники, ядерной физики и водородной энергетики, наиболее простым способом — кристаллизацией переохлажденного расплава стехиометрического состава [24] — ограничивается отсутствием надежных сведений о факторах, определяющих достижение метастабильного равновесия. К настоящему времени природа метастабильных состояний и характер фазовых отношений с их участием в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$ у разных исследователей имеет существенно различающуюся трактовку [12–15].

Впервые реализацию метастабильного равновесия в этой системе авторы [1] связывали с со-

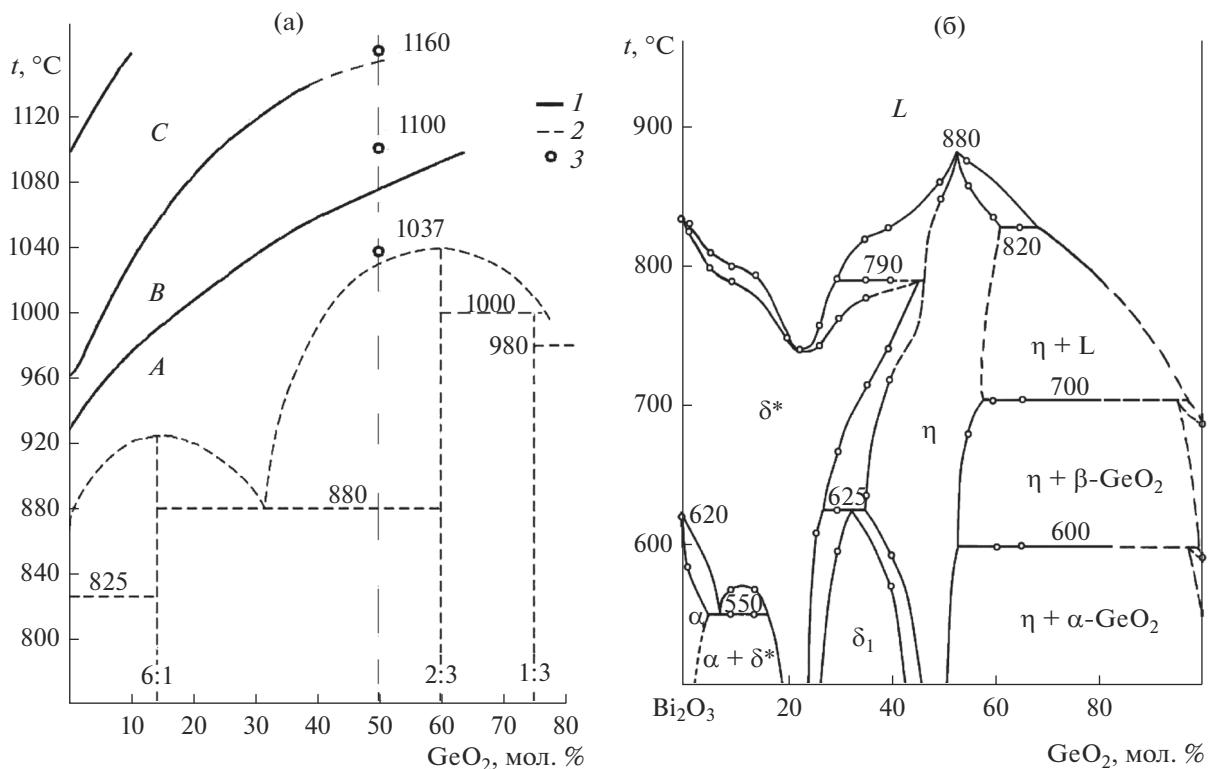


Рис. 1. Границы температурных зон (1) в области расплава на фазовой диаграмме (2) стабильного равновесия системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$ [9] и температуры начала охлаждения (3) (а); фазовая диаграмма метастабильного равновесия этой системы, построенная по результатам охлаждения расплавов из зоны B (б) [9, 11, 12].

стоянием расплава при его кристаллизации. В [9–12] по результатам исследований температурных и концентрационных зависимостей структурно-чувствительных свойств расплава, в основном вязкости, область жидкого состояния на фазовой диаграмме системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$ была разделена на 3 температурные зоны – A , B и C , охлаждение расплава от которых, т.е. температура начала охлаждения ($t_{\text{нач.охл.}}$) расплава, по-разному влияет на состояние образующихся кристаллических фаз (рис. 1). Существование температурных зон и влияние условий охлаждения расплава на фазовый состав образующихся кристаллических фаз экспериментально подтверждено в [13].

Указанные особенности системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$ позволили предположить, что одной из причин различий в характере фазовых отношений в метастабильном состоянии является неполная реализация метастабильного равновесия в высокотемпературном расплаве еще до начала его охлаждения [11, 12]. Достижение состояния равновесия, как правило, обеспечивается термообработкой образца – его изотермической выдержкой. Кроме того, во всех указанных выше применениях большую роль играет состояние поверхности материала и его микроструктура [20–22], определяемые,

в основном, условиями охлаждения и кристаллизации расплава. Связь условий охлаждения расплава с морфологией образующихся кристаллов отмечена в [25, 26].

Целью настоящей работы стало исследование влияния термообработки расплава (изотермической выдержки в температурной зоне C), температуры начала охлаждения и скорости охлаждения расплава, содержащего 50 мол. % Bi_2O_3 и 50 мол. % GeO_2 , на фазовый состав, макро- и микроструктуру образующихся кристаллических фаз.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные образцы массой 10 г, полученные смешением в эквимолярном отношении оксида висмута(III) в α -модификации квалификации “ос. ч.” и оксид германия(IV) в рутилоподобной модификации полупроводниковой чистоты, помещали в платиновый тигель объемом 32 cm^3 и нагревали в электрической печи сопротивления (LMV 02/12) в воздушной атмосфере до температуры, лежащей в зоне C (1160 °C) со скоростью ~20 °C/мин, затем выдерживали в изотермических условиях 1 ч.

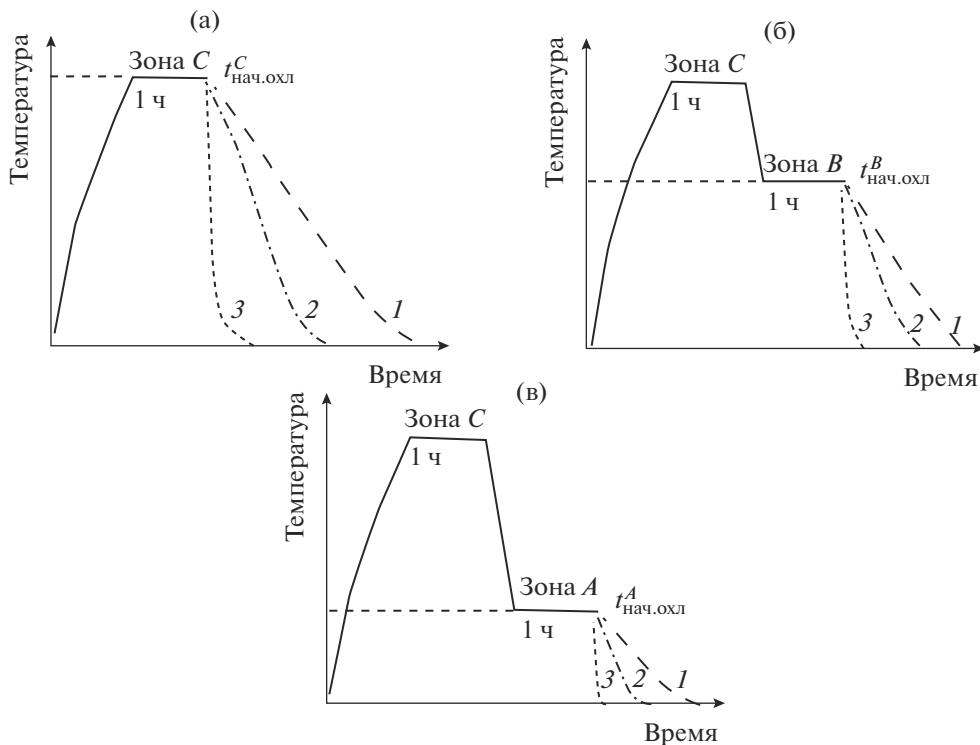


Рис. 2. Схема режимов термообработки расплава при охлаждении от температур начала охлаждения ($t_{\text{нач.охл}}$), относящихся к различным температурным зонам (рис. 1): C (а), B (б) и A (в), и в разных условиях: 1 – охлаждение с печью, 2 – охлаждение на воздухе, 3 – охлаждение тигля в воде.

Режимы последующей термообработки расплава представлены на рис. 2 и в табл. 1. Для режима, представленного на рис. 2а, расплав охлаждали от $t_{\text{нач.охл}}^C$ тремя различными способами: заливка в воду, охлаждение на воздухе или же медленное охлаждение с печью. Для других режи-

мов после изотермической (температура зоны C) выдержки в течение 1 ч расплав охлаждали до более низкой температуры – 1100°C (зона B) или до 1037°C (зона A), выдерживали около 1 ч, а затем также охлаждали тремя вышеописанными способами (рис. 2б, 2в).

Таблица 1. Условия термообработки расплава 50 мол. % Bi_2O_3 –50 мол. % GeO_2 и фазовый состав образующихся кристаллов

Схема режимов термообработки расплава (рис. 2)	Режимы охлаждения расплава от температуры 1160°C (зона C)	Температура начала охлаждения ($t_{\text{нач.охл}}$), °C	Способ охлаждения тигля с расплавом
а	–	1160	С печью На воздухе В воде
б	До 1100°C (зона B), выдержка 1 ч	1100	С печью На воздухе В воде
в	До 1037°C (зона A), выдержка 1 ч	1037	С печью На воздухе В воде

Примечание. Фазовый состав продуктов кристаллизации (по результатам РФА) – Bi_2GeO_5 .

Для определения влияния термической обработки расплава на фазовый состав получаемого материала были подготовлены образцы сравнения, полученные без изотермической выдержки расплава при температуре 1160°C. Предварительно синтезированные образцы метастабильного германата висмута Bi_2GeO_5 нагревали до температур, лежащих в зонах *B* и *A*, выдерживали 1 ч, а затем охлаждали по трем режимам (закалка в воду, охлаждение на воздухе и с печью), аналогичным схеме на рис. 2.

Макроструктуру поверхности образцов фотографировали с помощью стереоскопа Stemi 2000 (Carl Zeiss). Исследование их микроструктуры выполняли с использованием оптического микроскопа Carl Zeiss Axio Observer A1m на микроточках, полученных после шлифовки, полировки и травления. Растворную электронную микроскопию (РЭМ) и локальный рентгеноспектральный анализ (ЛРСА) проводили на Carl Zeiss EVO – 50 HVP. Для рентгенофазового анализа порошка использовали дифрактометр Shimadzu XRD 6000 ($\text{Cu}K_{\alpha}$ -излучение).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Образцы германата висмута, полученные термической обработкой расплава

Рентгенофазовый анализ. Результаты РФА образцов, полученных при кристаллизации расплава $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$, представлены в табл. 1. Установлено, что при кристаллизации расплава $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{GeO}_2$, охлаждаемого по режимам *a*, *b* и *v* (рис. 2) от $t_{\text{нач.охл.}}$, относящихся к температурным зонам *C*, *B* и *A*, образуется только одна метастабильная фаза – $\eta\text{-Bi}_2\text{GeO}_5$.

Макроструктура. Способ охлаждения расплава от температур, находящихся в разных температурных зонах, существенно влияет на характер макроструктуры образцов образующейся метастабильной η -фазы.

Разница в скоростях охлаждения центральной и периферийной частей расплава в тигле при закалке от 1160°C (температура зона *C*) приводит к различию в макроструктуре получаемых образцов (рис. 3а). Контактирующая с поверхностью тигля область образца толщиной более 5 мм имеет явно выраженную слоистую текстуру, характерную для кристаллов Bi_2GeO_5 с КСА. Волнообразный характер концентрических колец этой текстуры, по-видимому, связан с “усадкой” – изменением объема вещества при переходе из жидкого состояния в твердое, когда расплав, оттекая от стенок тигля и одновременно кристаллизуясь, образует волны. Аналогичный характер формирования метастабильной фазы наблюдали в [25, 26] при кристаллизации переохлажденного метастабильного рас-

плава в петле платиновой проволочки, связывая его с колебаниями фронта кристаллизации.

Поверхность основной, центральной, части образца образована мелкими (до 0.1 мм) кристаллами в виде блоков и хорошо выраженных игл, расходящихся из одного центра, с характерной дендритной текстурой, имеющей коричневатый оттенок. Охлаждение тигля с расплавом на воздухе и с печью позволяет получить более однородную макрокристаллическую структуру образца с возрастающей слоистой текстурой. Макроструктура образцов, полученных охлаждением тигля с расплавом от 1100°C (температура зона *B*) по тем же режимам (закалка в воду, охлаждение на воздухе и охлаждение с печью), аналогична рассмотренной выше, но отличается уменьшением текстуры (рис. 3б).

Макроструктура образцов, полученных охлаждением тигля с расплавом от 1037°C (температура зона *A*) по тем же режимам (закалка в воду, охлаждение на воздухе и охлаждение с печью) в целом совпадает с рассмотренными выше (*C*- и *B*-зоны), но отличается более узкой областью “волн” и наличием на поверхности расходящихся в разные стороны звездообразных колоний кристаллов, растущих из общего центра, где, по-видимому, образовался первичный зародыш $\eta\text{-Bi}_2\text{GeO}_5$ (рис. 3в). Такая макроструктура является характерной особенностью кристаллизации соединения Bi_2GeO_5 .

Микроструктура. На рис. 4–6 представлены микроструктуры однофазных образцов метастабильного германата висмута с КСА, полученных при охлаждении расплавов от температур 1160, 1100 и 1037°C, относящихся к температурным зонам *C*, *B* и *A* соответственно.

Образцы, полученные закалкой расплава в воду от температуры, лежащей в *C*-зоне (рис. 4а), имеют пластиначатую микроструктуру, сформированную блоками с близкой ориентацией пластин. Из-за неравномерной скорости охлаждения при закалке зерна, образовавшиеся вблизи стенок тигля, имеют более тонкое и мелкое строение, чем те, что расположены в центре. Поры и трещины (черные образования различных размеров на фотографиях) относительно равномерно распределены по поверхности, а значит, и по объему образца.

При охлаждении расплава на воздухе и с печью (рис. 4б, 4в) в микроструктурах образцов, содержащих метастабильную фазу, растут размеры пластин кристаллитов, а также увеличиваются размеры пор, располагающихся преимущественно по границам блоков. Аналогичный характер изменений микроструктуры прослеживается и в образцах германата висмута с КСА, полученных при кристаллизации расплавов, охлажденных от температур 1100 и 1037°C (температуры зоны *B* и *A*) с разными скоростями (рис. 5, 6). Микроструктура этих образцов характеризуется более крупной текстурой кристаллитов, максимальный

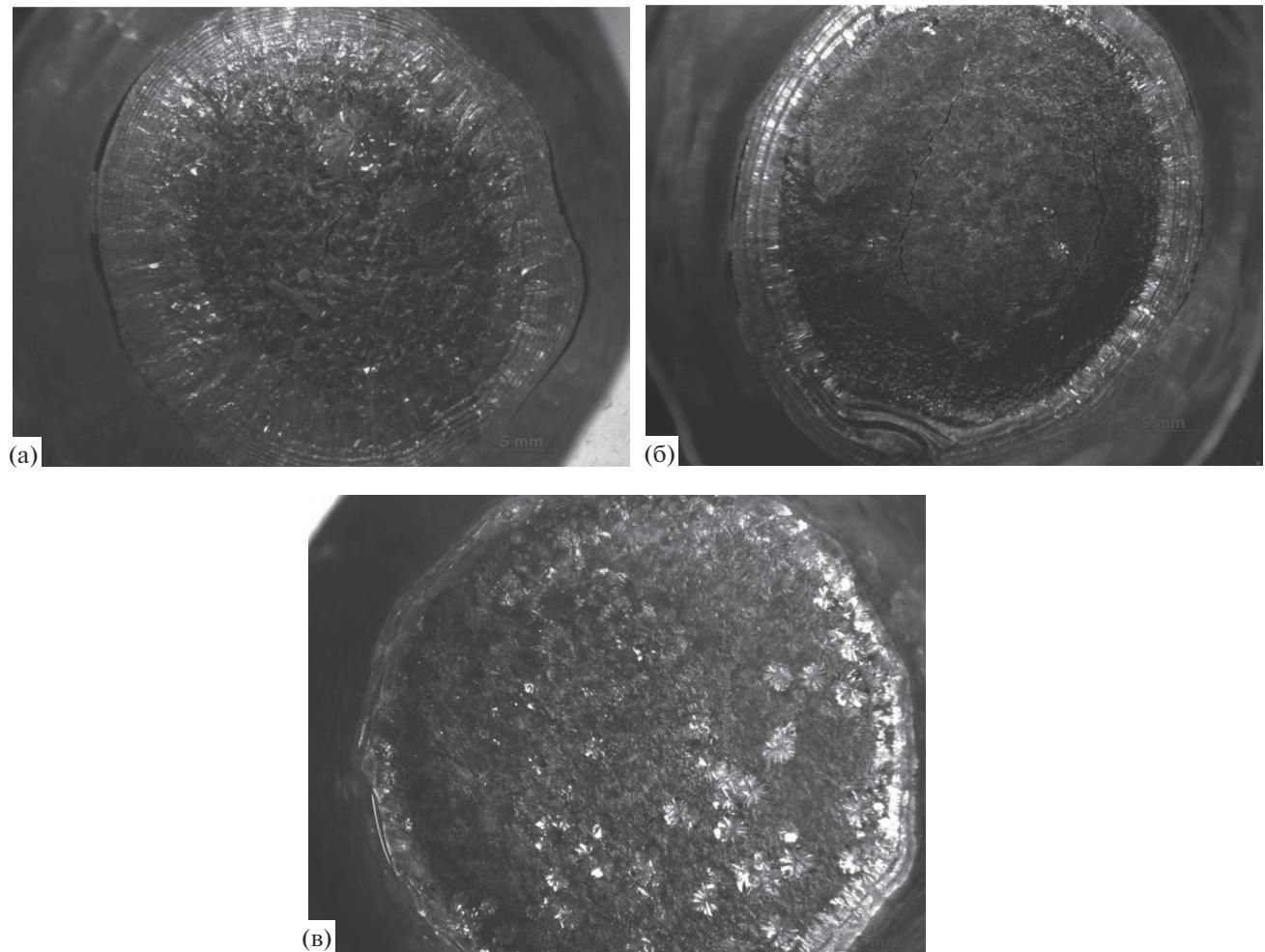


Рис. 3. Макроструктура ($\times 1.25$) образцов, полученных при кристаллизации расплава, охлажденного от 1160 (а), 1100 (б) и 1037°C (в) в платиновом тигле закалкой в воду.

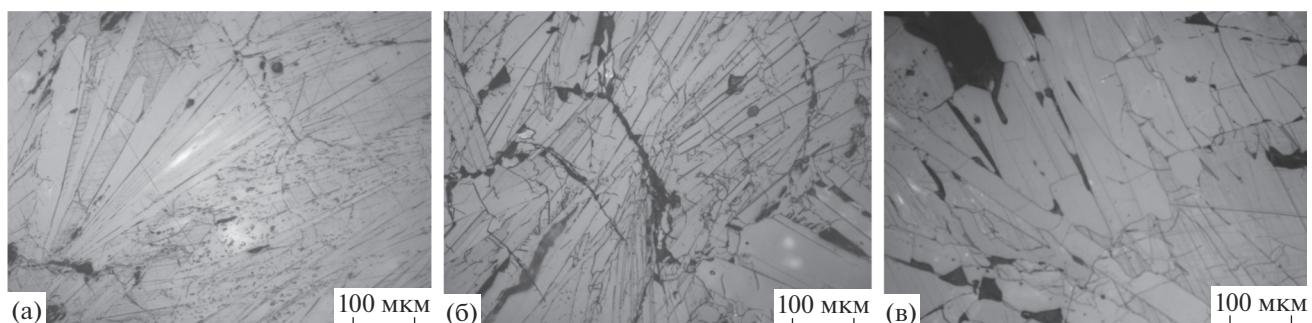


Рис. 4. Микроструктура ($\times 200$) образцов, полученных при кристаллизации расплава, охлажденного от 1160°C (температурная зона С) по разным режимам: а – закалка в воду, б – охлаждение на воздухе, в – охлаждение с печью.

размер которых достигается при охлаждении расплава с печью.

Образцы германата висмута, полученные без термической обработки расплава

Было установлено, что кристаллизация расплава, полученного нагреванием сплавленного

Bi_2GeO_5 до температуры зоны B без предварительной термической обработки – изотермической выдержки при 1160°C в течение 1 ч, вне зависимости от скорости охлаждения, так же как и в рассмотренных выше случаях, сопровождается образованием Bi_2GeO_5 (табл. 2, рис. 7). Существенно отличные результаты были получены при

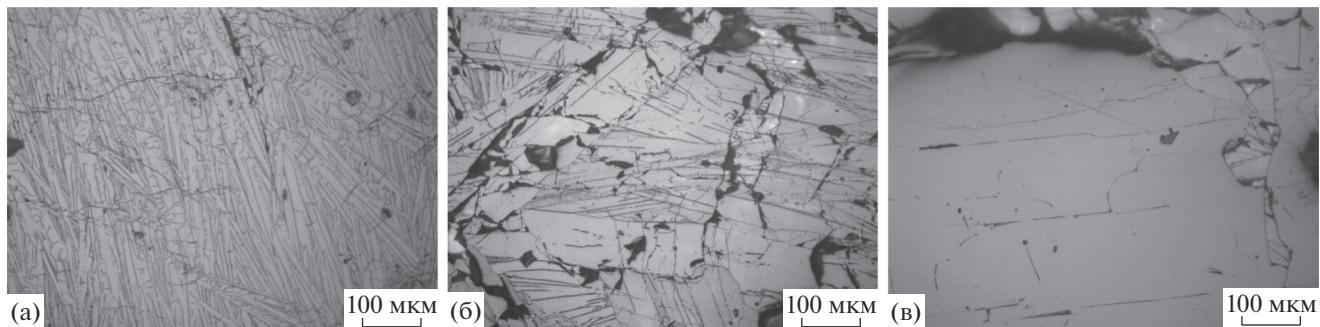


Рис. 5. Микроструктура ($\times 200$) образцов, полученных при кристаллизации расплава, охлажденного от 1100°C (температурная зона *B*) по разным режимам: а — закалка в воду, б — охлаждение на воздухе, в — охлаждение с печью.

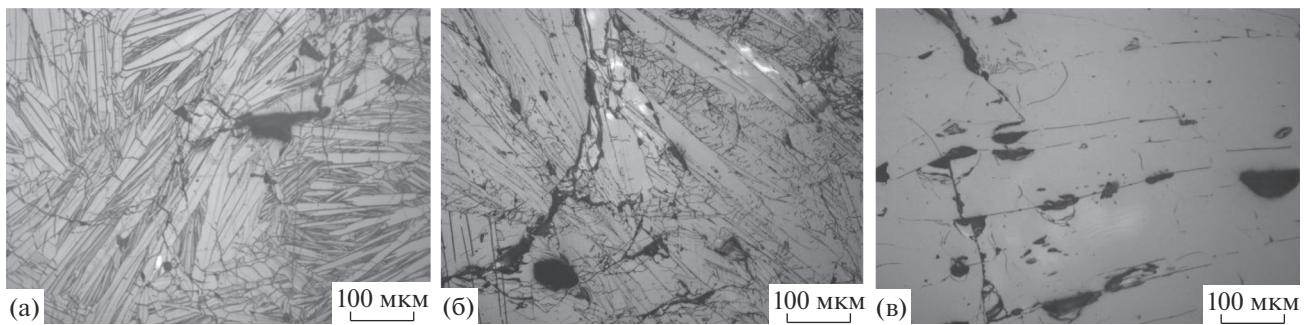


Рис. 6. Микроструктура ($\times 200$) образцов, полученных при кристаллизации расплава, охлажденного от 1037°C (температурная зона *A*) по разным режимам: а — закалка в воде, б — охлаждение на воздухе, в — охлаждение с печью.

охлаждении такого расплава от температуры 1037°C , лежащей в зоне *A* (табл. 2, рис. 7).

Закалка в воду. РФА показал (рис. 8а), что образец, полученный в указанных условиях, состоит из смеси стабильных и метастабильных фаз: основную часть составляют $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ с КСЭ и метастабильный твердый раствор на основе высокотемпературной модификации оксида висмута —

$\delta^*-\text{Bi}_2\text{O}_3$. Содержание каждой из дополнительных фаз — $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ с КСС и метастабильного соединения Bi_2GeO_5 с КСА, по результатам количественного РФА, не превышает 10 мас. %.

Образец имеет неоднородную макроструктуру (рис. 9), в которой можно выделить четыре отличающиеся по цвету и текстуре области (рис. 10).

Таблица 2. Условия нагрева и охлаждения расплава 50 мол. % Bi_2O_3 —50 мол. % GeO_2 без термической обработки и фазовый состав образующихся кристаллов

Схема нагрева и охлаждения расплава (рис. 2)	$t_{\text{нач.охл.}}, ^{\circ}\text{C}$	Способ охлаждения тигля с расплавом	Фазовый состав продуктов кристаллизации (по результатам РФА)
а	1100 (выдержка 1 ч)	С печью	Bi_2GeO_5
		На воздухе	Bi_2GeO_5
		В воде	Bi_2GeO_5
б	1037 (выдержка 1 ч)	С печью	$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, $\delta^*-\text{Bi}_2\text{O}_3$, $\delta_1-\text{Bi}_2\text{O}_3$, Bi_2GeO_5 (следы)
		На воздухе	$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, $\delta^*-\text{Bi}_2\text{O}_3$
		В воде	$\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, $\delta^*-\text{Bi}_2\text{O}_3$ (10 мас. %), Bi_2GeO_5 (10 мас. %)

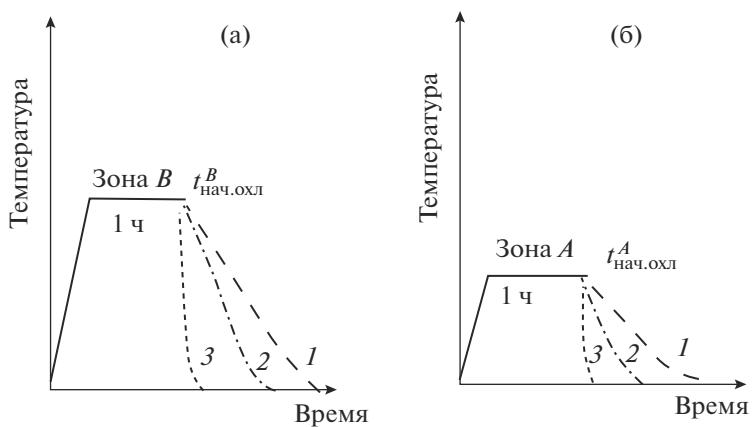


Рис. 7. Схема режимов нагрева и охлаждения расплава без термической обработки при охлаждении от температур начала охлаждения ($t_{\text{нач.охл}}$), относящихся к различным температурным зонам (рис. 1): *Б* (а) и *А* (б) и в разных условиях: 1 – охлаждение с печью, 2 – охлаждение на воздухе, 3 – охлаждение тигля в воде.

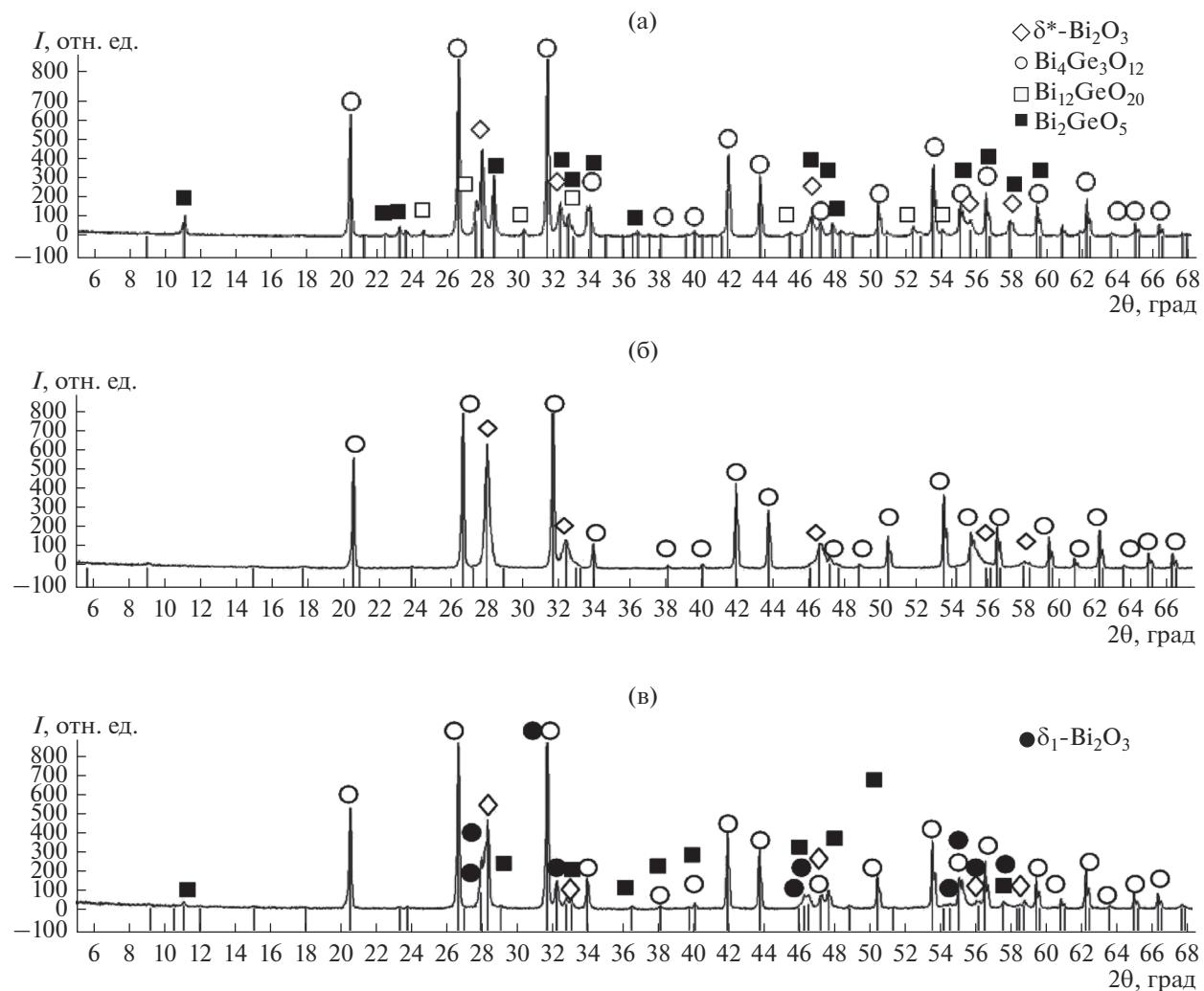


Рис. 8. Дифрактограммы, полученные от образцов из зоны *А* без термической обработки расплава с разной скоростью охлаждения: а – закалка в воду, б – охлаждение на воздухе, в – охлаждение с печью.

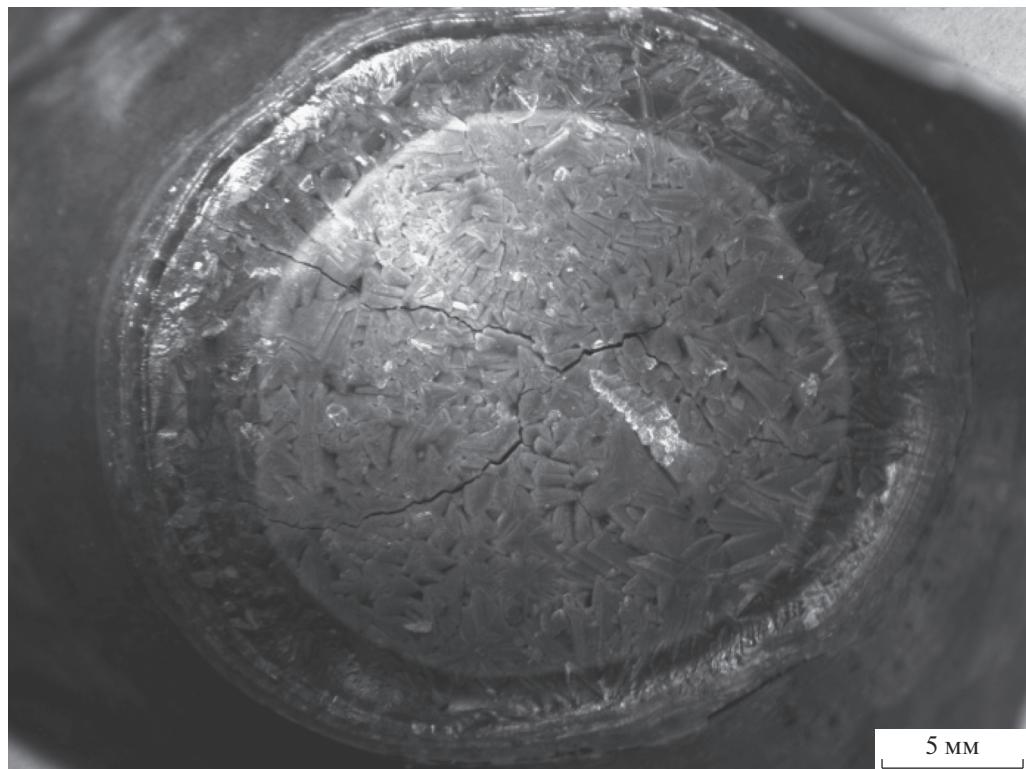


Рис. 9. Макроструктура ($\times 1.25$) образца, полученного при кристаллизации расплава без его термической обработки, охлажденного от 1037°C (температурная зона *А*) в платиновом тигле закалкой в воду.

У стенок тигля образуется периферийная область *1*, имеющая небольшую толщину и коричневый цвет (рис. 10). Микроструктура этой однодфазной области образована игольчатыми зерна-

ми Bi_2GeO_5 , расположеннымными блоками, идущими в разных направлениях (рис. 11а). Ее вид аналогичен микроструктурам образцов, полученных закалкой от температур зон *В* и *С*.

Область *2* на макрофотографии (рис. 10) имеет зеленоватый оттенок. Ее микроструктура (рис. 11б) имеет выраженное дендритное строение, наблюдается присутствие “треугольников”, когда три дендрита больших размеров соединены между собой осями первого порядка и выходят из одной точки. При этом они обладают весьма развитыми осями второго порядка, что завершают собой “треугольник” и “заполняют” его. Дендриты в этой области имеет четкую и ровную ориентацию, особенно хорошо различимую при больших увеличениях ($\times 200$ – 500), в то время как в других областях они имеют более округлые расплывчатые очертания.

“Переходная” область *3* отличается от всех остальных зон тем, что при макросъемке (рис. 10) имеет светло-серый, практически белый, оттенок. Но в микроструктуре (рис. 11в) больших отличий между этой и другими имеющими такое же дендритное строение областями не наблюдается. Особенность микроструктуры области *3* проявляется в существенно меньшем количестве плохо различимых и сильно искаженных “треугольников”. В этой области образца преобладают дендриты, имеющие большую протяженность, с ори-

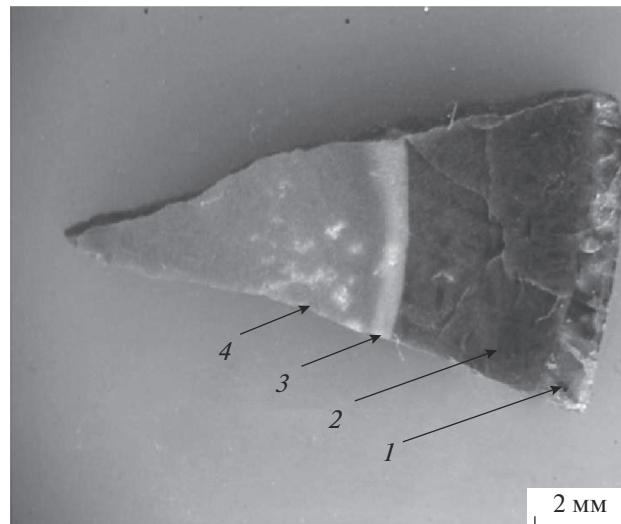


Рис. 10. Макроструктурная неоднородность образца, представленного на рис. 9: *1* – периферийная область, *2* – “зеленая” область, *3* – “переходная” область, *4* – “серая” центральная часть.

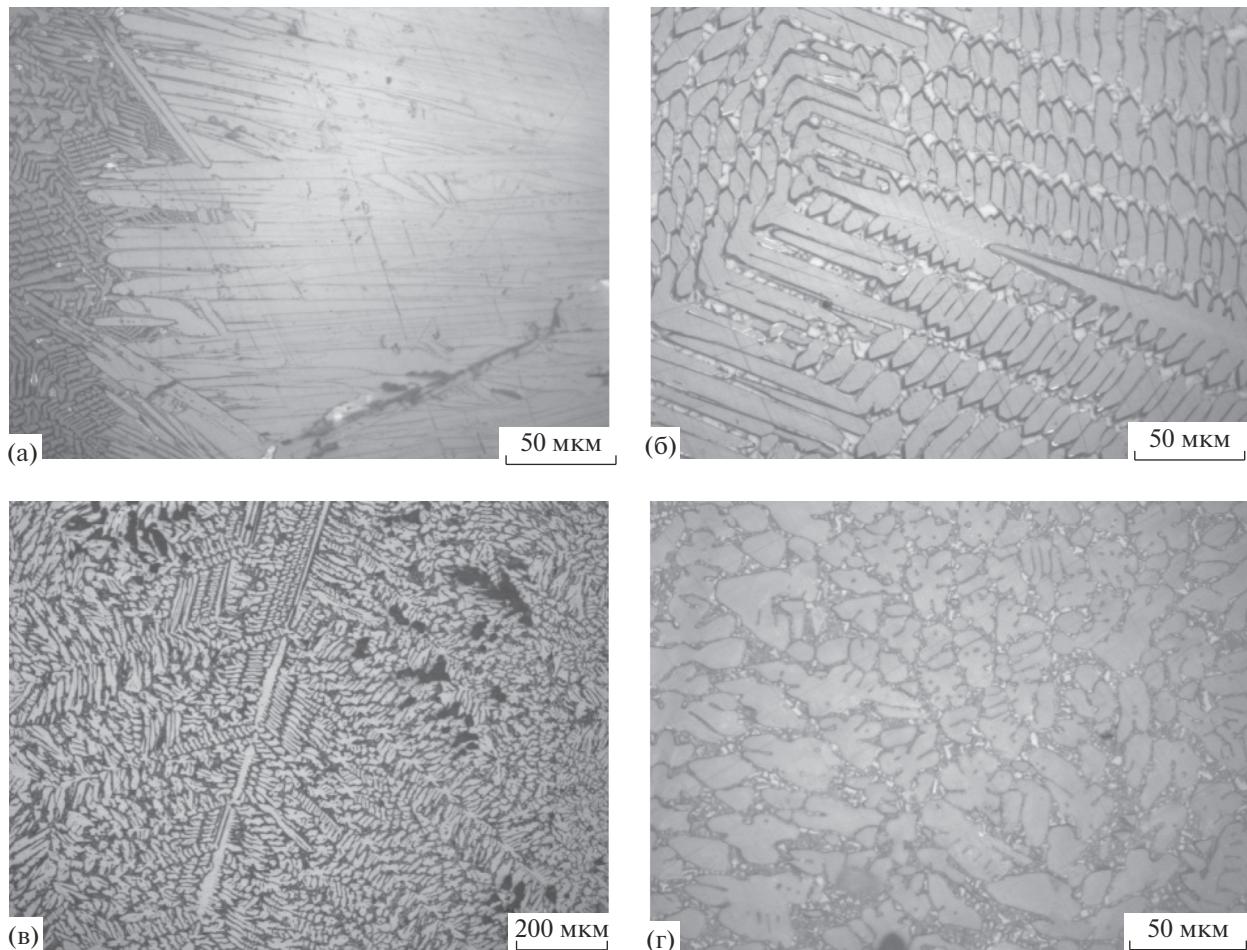


Рис. 11. Микроструктура различных областей образца, представленного на рис. 9.

ентированными определенным образом и хорошо развитыми осьми второго порядка.

Область 4 является центральной (рис. 10), имеющей серый цвет с небольшими светлыми вкраплениями. “Серая” область, также как и “зеленая”, имеет дендритное строение, где в большом количестве присутствуют упомянутые выше “треугольники”. Однако здесь они имеют меньшие размеры и слегка искажены по сравнению с областью 2. При больших увеличениях видно, что дендриты имеют более округлое размытое строение по сравнению с “зеленой” областью 2.

При больших увеличениях под массивом дендритов различима т.н. “подложка”, представляющая собой для области 2 (“зеленая” область) светлые зерна небольшого размера, имеющие различную форму. Для “серой” области 4 – это двухцветные участки, где светлые зерна имеют различную форму, а темные расположены массивом преимущественно вокруг светлых зерен. В образце в большом количестве присутствуют трещины и поры.

С помощью РЭМ и ЛРСА установлено, что образующиеся в области 4 первичные дендриты – это кристаллы эвлитина ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$), а “подложка”, заполняющая собой все оставшееся пространство (рис. 11г и рис. 12), является δ^* -твердым раствором, содержащим около 22 мол. % GeO_2 . По-видимому, в условиях ускоренного охлаждения при образовании первичных кристаллов эвлитина связывается значительная часть оксида германия, обогащая оставшийся расплав оксидом висмута, что и приводит к формированию неравномерно кристаллизующегося δ^* -твердого раствора, завершающемуся затвердеванием расплава, состав которого соответствует конгруэнтно кристаллизующемуся твердому раствору, содержащему 22 мол. % GeO_2 .

Охлаждение на воздухе. При охлаждении расплава на воздухе формируется многофазный образец, в котором, по результатам РФА (рис. 8б), присутствуют $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ и δ^* - Bi_2O_3 .

Макроструктура образца имеет желтовато-серый цвет и однородное гладкое строение, где периферия и центр не отличаются друг от друга. Од-

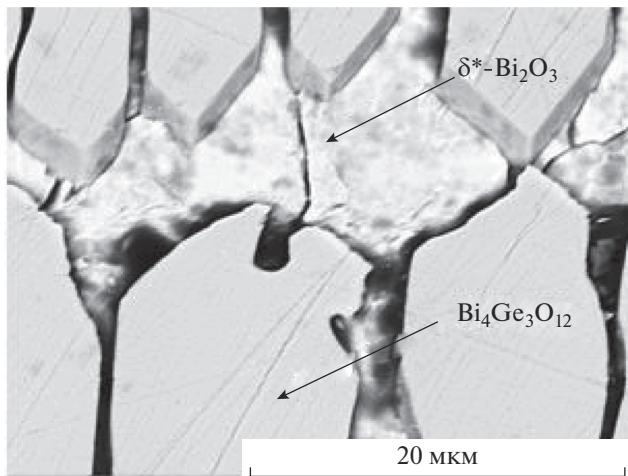


Рис. 12. РЭМ-изображение образца, полученного заливкой расплава в воду от 1037°C без его термической обработки (температурная зона A).

нако в микроструктуре можно выделить две составляющие. Одна часть образца (рис. 13а) состоит в основном из зерен с равноосной структурой, располагающейся на “подложке”. “Подложка” визуально состоит из светлых зерен с темновато-коричневыми затемнениями. В других же частях образца (рис. 13б) преобладают расположенные на “подложке” первичные кристаллы в виде дендритов. РЭМ и ЛРСА показали, что при указанном режиме охлаждения образуются первичные кристаллы эвлитина ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$) и “подложка” из $\delta^* \text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Охлаждение с печью. Наиболее медленное охлаждение расплава – с печью – сопровождается кристаллизацией многофазного образца, содержащего $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ и смесь из $\delta^* \text{-Bi}_2\text{O}_3$ и $\delta_1 \text{-Bi}_2\text{O}_3$, а также следы Bi_2GeO_5 (рис. 8в). Образец, полученный охлаждением с печью из A-зоны, имеет наиболее ровную и гладкую поверхность, слегка искаженную небольшим количеством игольчатых блоков. Цвет синтезированного материала серовато-желтый, что указывает на неоднородность фазового

состава, как и сочетание участков, где присутствуют игольчатые блоки, с участками, где они отсутствуют полностью.

Микроструктуру образца (рис. 13в) образуют зерна первичных кристаллов, расположенных на “подложке”, аналогичной рис. 13а: светлые зерна с темноватым оттенком на поверхности. Образец содержит меньшее количество пор и трещин. По результатам РЭМ и ЛРСА, при таком режиме охлаждения расплава образуются первичные кристаллы эвлитина ($\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$), а “подложка” состоит из смеси $\delta^* \text{-Bi}_2\text{O}_3$ и $\delta_1 \text{-Bi}_2\text{O}_3$. В микроструктуре этой области образца метастабильная фаза Bi_2GeO_5 не обнаруживается, но на дифрактограмме (рис. 8в) присутствует небольшой дифракционный максимум в районе 11°, указывающий на небольшое содержание η -фазы.

Следует отметить, что результаты РФА и ЛРСА в пределах их экспериментальной погрешности не обнаружили в исследуемых образцах присутствия платины или ее соединений. Контроль за убылью массы платиновых контейнеров в процессе всей серии экспериментов показал, что при условии полного перехода платины в расплав ее концентрация там не превышает 10^{-5} мас. %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что основным фактором, определяющим формирование фазового состава продуктов кристаллизации, является предварительная термическая обработка расплава, характеризующаяся температурами его изотермической выдержки и начала охлаждения, которые обеспечивают наиболее полную реализацию метастабильного равновесия в расплаве.

Показано, что при охлаждении расплава от температур, относящихся к зонам C, B и A, независимо от скорости охлаждения после термической обработки, при его кристаллизации образуется метастабильная η -фаза Bi_2GeO_5 .

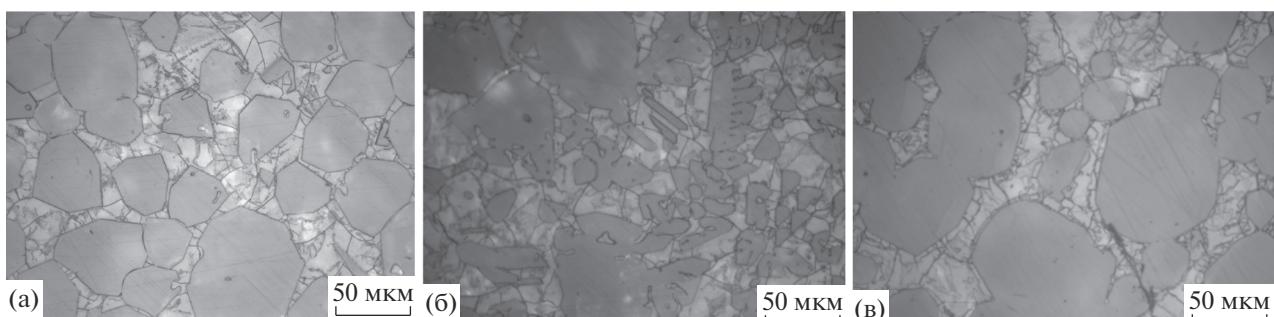


Рис. 13. Микроструктура ($\times 500$) образца, охлажденного от 1037°C (зона A) без термической обработки расплава (а и б – разные участки микроструктуры образца, охлаждение на воздухе, в – охлаждение с печью).

Показано, что без термической обработки метастабильное соединение можно получить лишь из зон *C* и *B*. Образцы же, полученные без термической обработки при охлаждении расплава от температуры 1037°C (температурная зона *A*), имеют большое разнообразие фазового состава, макро- и микроструктуры, что связано с распадом большей части метастабильного соединения и формированием смеси различных стабильных и метастабильных фаз.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Сперанская Е.И., Аршакуни А.А. Система окись висмута–двуокись германия // Журн. неорган. химии. 1964. Т. 9. № 2. С. 414–421.
- Abraham S.C., Jamieson P.B., Bernstein J.Z. Crystalstructure of Piezoelectric Bismuth Germanium Oxide $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. № 10. P. 4034–4041.
- Lenzo P.V., Spenser E.G., Ballman A.A. Optical Activity and Electrooptic Effect in Bismuth Germanium Oxide ($\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$) // Appl. Opt. 1966. V. 5. № 10. P. 1688–1689.
- Menzer G. Die Kristallstruktur von Eulytin // Z. Kristallogr. 1931. B. 78. S. 136–163.
- Budenkova O.N., Vasiliev M.G., Shlegel V.N. et al. Comparative Analysis of the Heat Transfer Processes during Growth of $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ and $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ Crystals by the Low-Thermal-Gradient Czochralski Technique // Crystallogr. Rep. 2005. V. 50. Suppl. 1. P. S100–S105.
- Шульгин Б.В., Полупанов Т.И., Кружалов А.В., Скориков В.М. Ортогерманат висмута: кристаллографические, люминесцентные и сцинтилляционные свойства. Свердловск: Внешторгиздат, 1992. 170 с.
- Grabmaier B.C., Hanssuhl S., Klufers P. Crystal Growth, Structure and Physical Properties of $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ // Z. Kristallogr. 1979. B. 149. № 341. с. 261–267.
- Aurivillius B., Lindblom C.J., Stenson P. The crystal structure of Bi_2GeO_5 // Acta Chem. Scand. 1964. V. 8. № 6. P. 1555–1557.
- Тананаев И.В., Скориков В.М., Каргин Ю.Ф., Жереб В.П. Исследование образования метастабильных фаз в системе Bi_2O_3 – SiO_2 (GeO_2) // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1978. Т. 14. № 11. С. 2024–2028.
- Жереб В.П., Каргин Ю.Ф., Скориков В.М. Модель строения расплавов в системах Bi_2O_3 – ЭO_2 (где Э – Si, Ge) // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1978. Т. 14. № 11. С. 2029–2031.
- Zhereb V.P., Skorikov V.M. Metastable States in Bismuth-Containing Oxide Systems // Inorg. Mater. 2003. V. 39. Suppl. 2. P. S121–S145.
- Жереб В.П. Метастабильные состояния в оксидных висмутсодержащих системах. М.: МАКС Пресс, 2003. 162 с.
- Corsmit G., Van Driel M.A., Elsenaar R.J. et al. Thermal Analysis of Bismuth Germanate Compounds // J. Cryst. Growth. 1986. V. 75. P. 551–560.
- Tissot P., Lartigue H. Study of the System GeO_2 – Bi_2O_3 // Thermochem. Acta. 1988. V. 127. P. 377–383.
- Kaplin A.B., Meshalkin A.B. Stable and Metastable Phase Equilibrium in System Bi_2O_3 – GeO_2 // J. Cryst. Growth. 1996. V. 167. P. 171–175.
- Фирсов А.В., Скороходов Н.Е., Астафьев А.В., Буш А.А., Стефанович С.Ю., Веневцев Ю.Н. Выращивание и некоторые свойства монокристаллов Bi_2GeO_5 и Bi_2SiO_5 // Кристаллография. 1984. Т. 29. № 3. С. 509–517.
- Venevtsev Yu.N., Bush A.A., Politova E.D. et al. New Ferroelectric Oxides: Synthesis, Crystal Structures, Phase Transitions and Properties // Ferroelectrics. 1985. V. 63. P. 217–226.
- Bush A.A., Koshelayeva V.G., Venevtsev Y.N. Crystals of the Bi_2GeO_5 – $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ System // Jpn. J. Appl. Phys. 1985. V. 24. Suppl. 24-2. P. 625–627.
- Харитонова Е.П., Воронкова В.И. Синтез и электрические свойства твердых растворов $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_{5+y}$ // Неорган. материалы. 2007. Т. 43. № 1. С. 60–65.
- Voskresenskaya E.N., Kurteeva L.I., Zhereb V.P., Anshits A.G. Oxidative Coupling of Methane over Oxide Catalysts with Layered Structure // Catalysis Today. 1992. V. 13. P. 599–602.
- Zhereb V.P., Voskresenskaya E.N., Kurteeva E.I., Karigin V.F., Anshits A.G. Role of Phase Boundary in Heterogeneous Oxide Catalysts for Oxidative Coupling of Methane // React. Kinet. Catal. Lett. 1993. V. 50. № 1–2. P. 327–332.
- Chen R., Bi J., Wu L., Li Z., Fu X. Orthorhombic Bi_2GeO_5 Nanobelts: Synthesis, Characterization and Photocatalytic Properties // Cryst. Growth Design. 2009. V. 9. № 4. P. 1775–1779.
- Li Z.-Q., Lin X.-S., Zhang L., Chen X.-T., Xue Z.-L. Fast Preparation of Bi_2GeO_5 Nanoflakes via a Microwave-Hydrothermal Process and Enhanced Photocatalytic Activity after Loading with Ag Nanoparticles // Mater. Res. Bull. 2012. V. 47. № 9. P. 2422–2427.
- Бермешев Т.В., Жереб В.П. Способ получения германата висмута Bi_2GeO_5 : Патент РФ № 2636090 от 31.03.2017 // Бюл. № 32. опубл. 20.11.2017.
- Van Enckevort W.J.P., Smet F. In situ Microscopy of the Growth of Bismuth Germanate Crystals from High Temperature Melts // J. Cryst. Growth. 1987. V. 82. № 4. P. 678–688.
- Smet F., Van Enckevort W.J.P. In situ microscopic investigations of crystal growth processes in the system Bi_2O_3 – GeO_2 // J. Crystal Growth. 1990. V. 100. P. 417–432.