

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, сцинтилляционной и лазерной техники [1–7].

Метастабильный германат висмута Bi_2GeO_5 со слоистой кристаллической структурой типа Ауривилиуса (КА) [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 КА, 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-

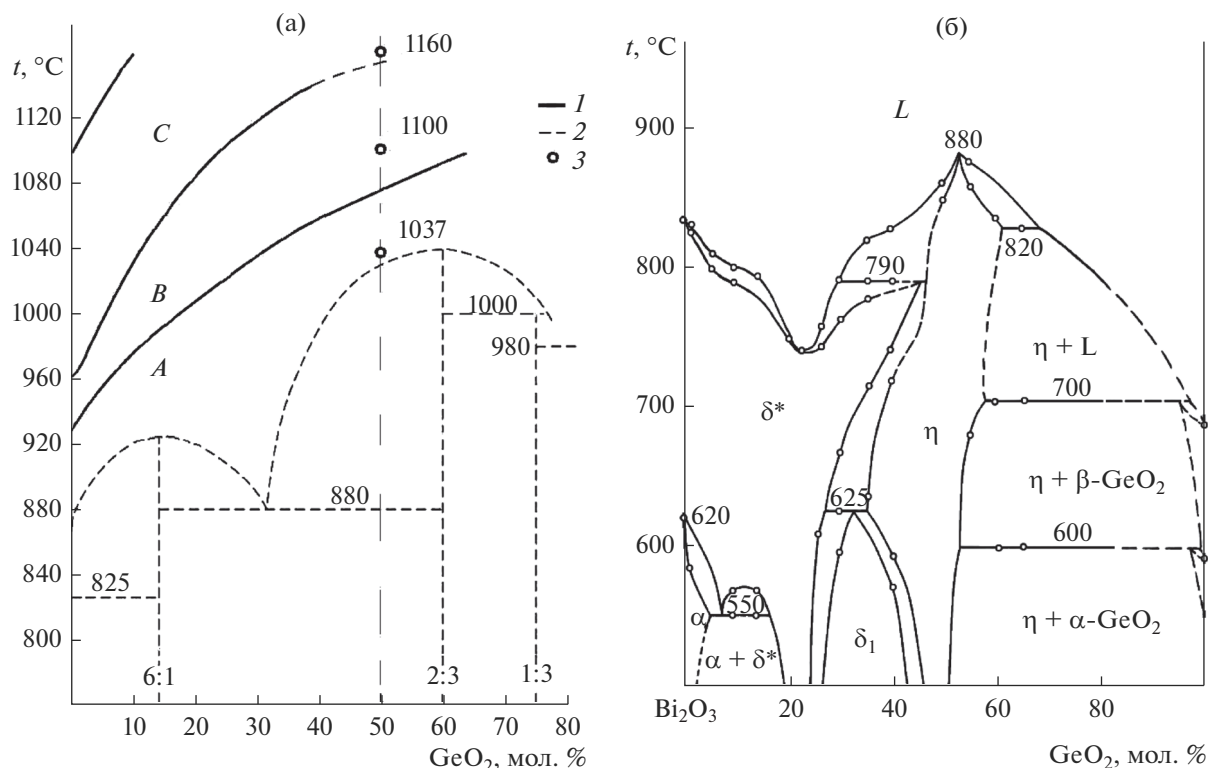


Рис. 1. Границы температурных зон (1) в области расплава на фазовой диаграмме (2) стабильного равновесия системы Bi_2O_3 – GeO_2 [9] и температуры начала охлаждения (3) (а); фазовая диаграмма метастабильного равновесия этой системы, построенная по результатам охлаждения расплавов от температур, лежащих в зоне В (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 Bi_2O_3 – GeO_2 была разделена на 3 температурные зоны – А, В и С, 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 Bi_2O_3 – 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 С), 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 эквимольном 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 см^3 и нагревали в электрической печи сопротивления (LMV 02/12) в воздушной атмосфере до температуры, лежащей в зоне С (1160 $^\circ\text{C}$) со скоростью $\sim 20^\circ\text{C}/\text{мин}$, затем выдерживали в изотермических условиях 1 ч.

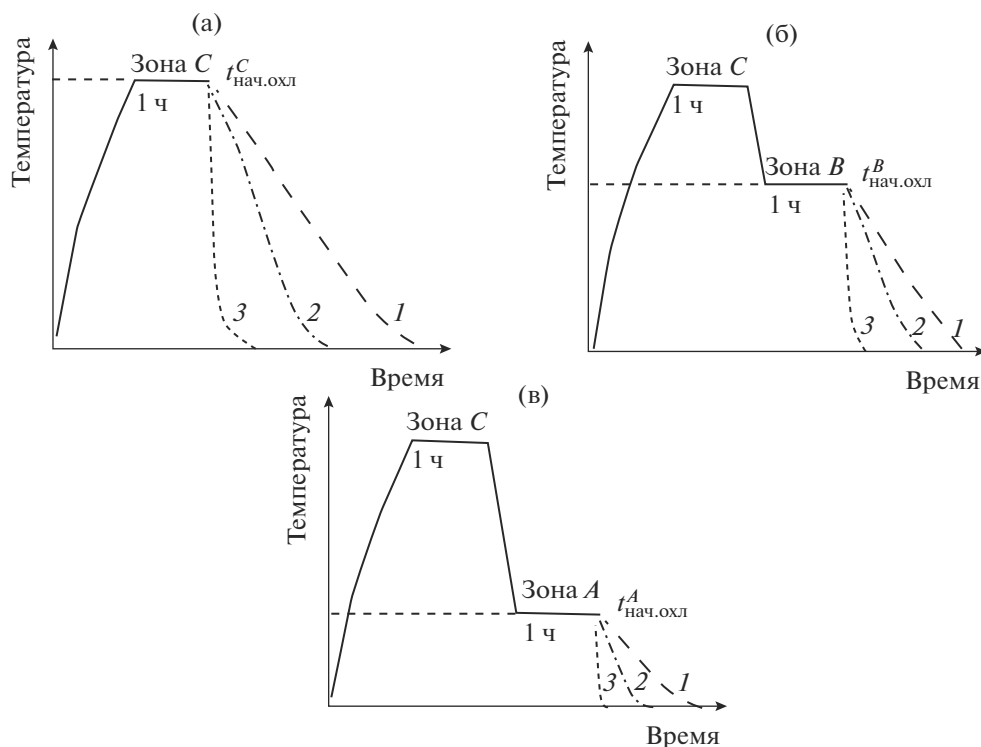


Рис. 2. Схема режимов термообработки расплава при охлаждении от температур начала охлаждения ($t_{\text{нач.охл}}$), относящихся к различным температурным зонам (рис. 1): *C* (а), *B* (б) и *A* (в), и в разных условиях: *1* – охлаждение с печью, *2* – охлаждение на воздухе, *3* – охлаждение тигля в воде.

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: закалка 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 <i>C</i>)	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 <i>B</i>), выдержка 1 ч	1100	С печью На воздухе В воде
в	До 1037°C (зона <i>A</i>), 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 Alm на микрошлифах, полученных после шлифовки, полировки и травления. Растровую электронную микроскопию (РЭМ) и локальный рентгено-спектральный анализ (ЛРСА) проводили на Carl Zeiss EVO — 50 HVP. Для рентгенофазового анализа порошка использовали дифрактометр Shimadzu XRD 6000 (CuK_α -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 а, б и в (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 (температурная 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 проволоочки, 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 (температурная 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 (температурная 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 пластинчатую 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 (температурные зоны *B* и *A*) с разными скоростями (рис. 5, 6). Микроструктура этих образцов характеризуется более крупной текстурой кристаллитов, максимальный

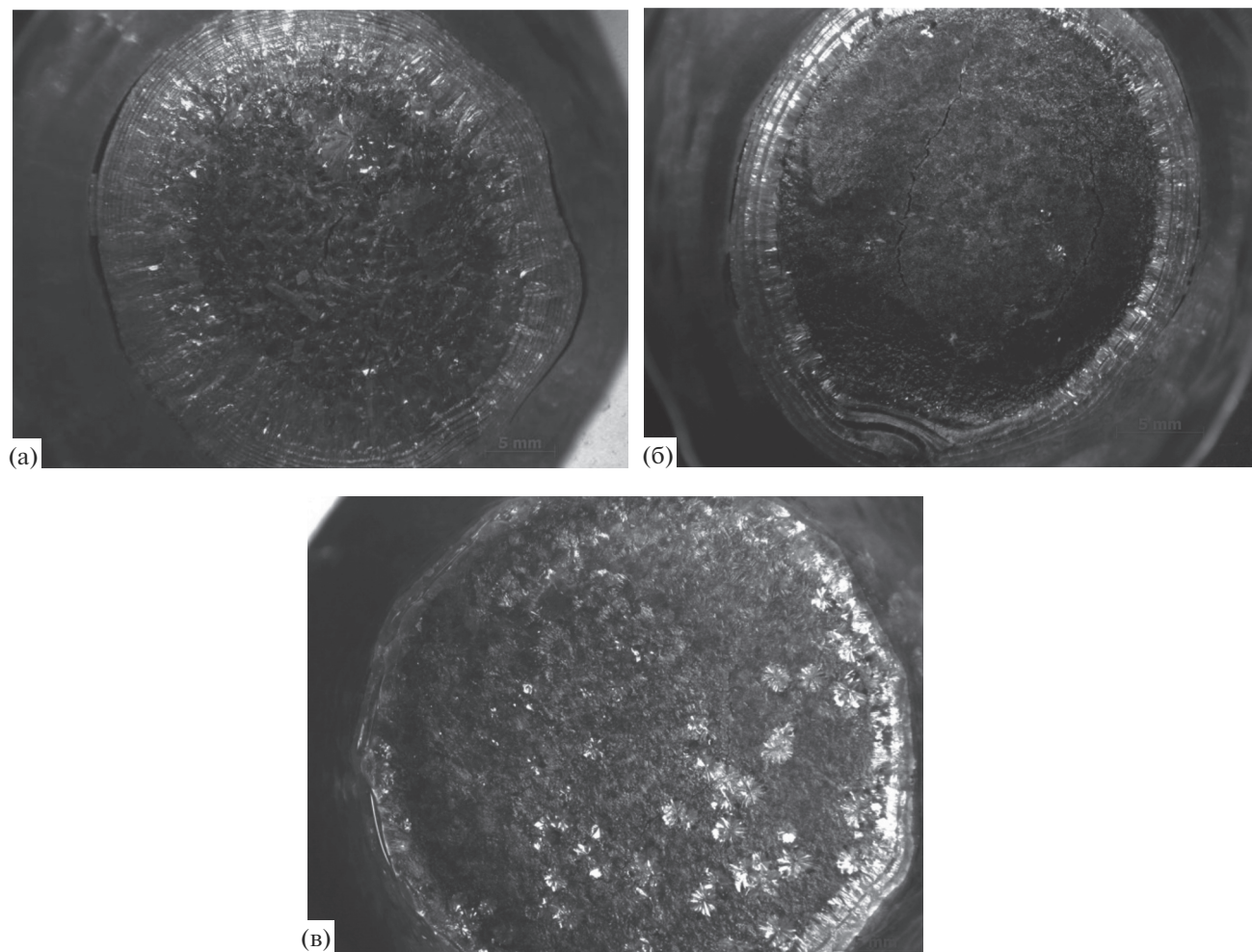


Рис. 3. Макроструктура ($\times 1.25$) образцов, полученных при кристаллизации расплава, охлажденного от 1160 (а), 1100 (б) и 1037°C (в) в платиновом тигле закалкой в воду.

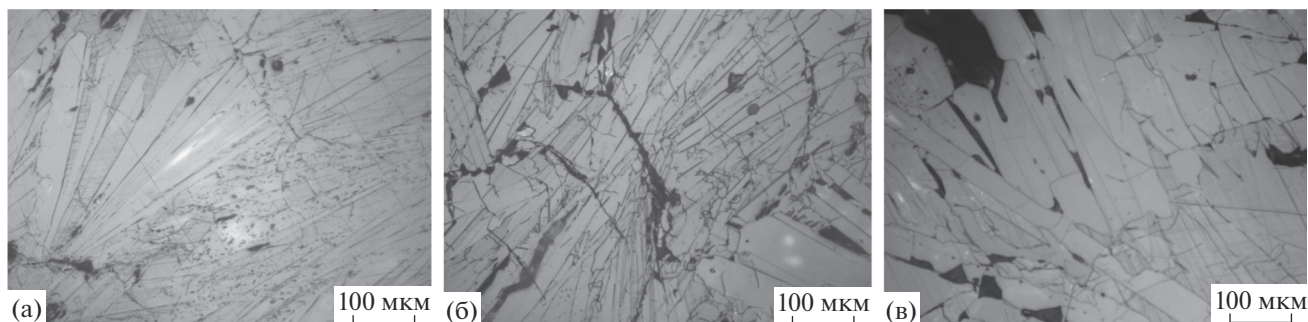


Рис. 4. Микроструктура ($\times 200$) образцов, полученных при кристаллизации расплава, охлажденного от 1160°C (температурная зона С) по разным режимам: а — закалка в воду, б — охлаждение на воздухе, в — охлаждение с печью.

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 В 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

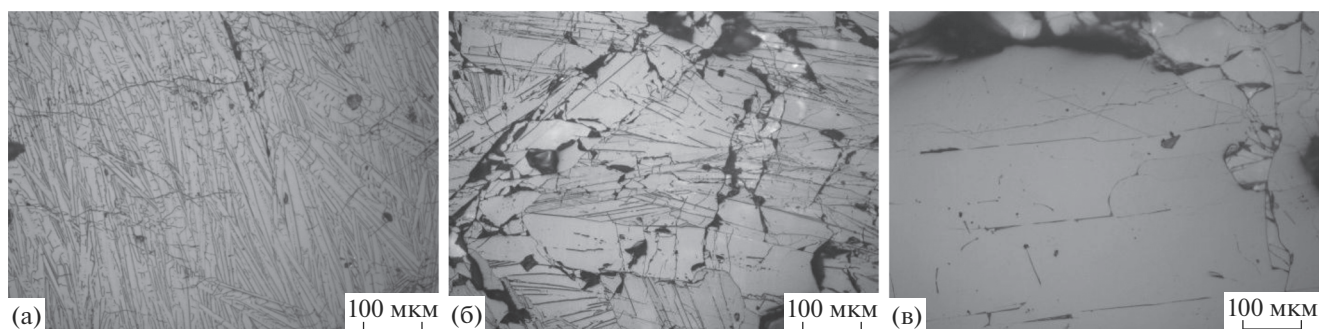


Рис. 5. Микроструктура ($\times 200$) образцов, полученных при кристаллизации расплава, охлажденного от 1100°C (температурная зона В) по разным режимам: а — закалка в воду, б — охлаждение на воздухе, в — охлаждение с печью.

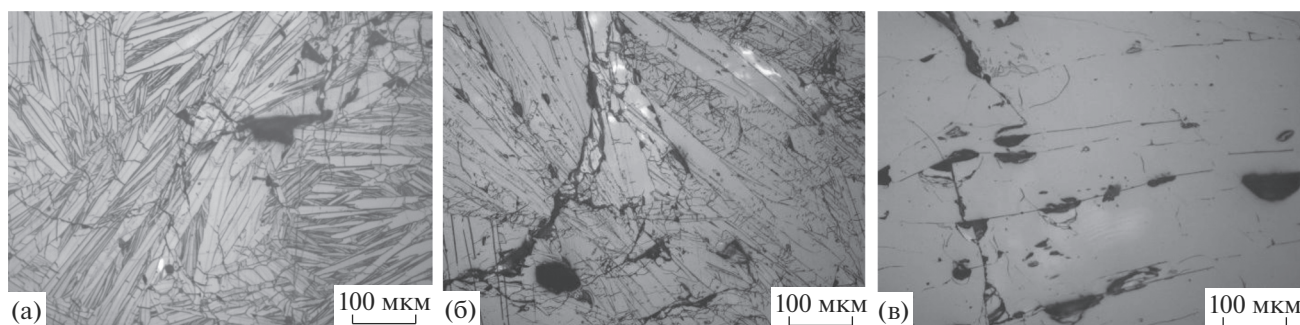


Рис. 6. Микроструктура ($\times 200$) образцов, полученных при кристаллизации расплава, охлажденного от 1037°C (температурная зона А) по разным режимам: а — закалка в воде, б — охлаждение на воздухе, в — охлаждение с печью.

охлаждении такого расплава от температуры 1037°C , лежащей в зоне А (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. %)

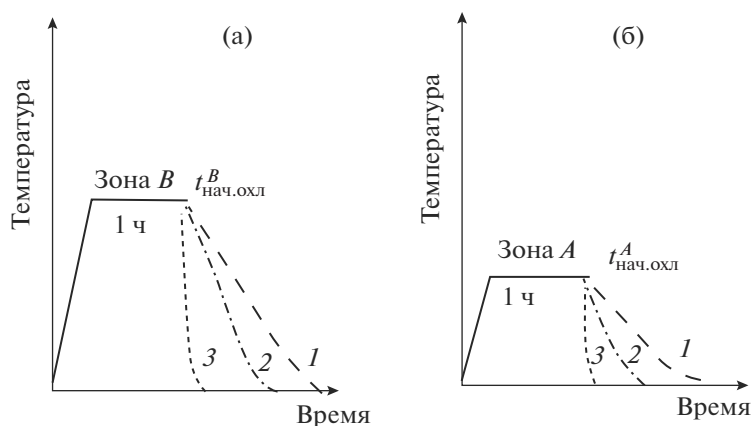


Рис. 7. Схема режимов нагрева и охлаждения расплава без термической обработки при охлаждении от температур начала охлаждения ($t_{\text{нач.охл}}$), относящихся к различным температурным зонам (рис. 1): *B* (а) и *A* (б) и в разных условиях: 1 – охлаждение с печью, 2 – охлаждение на воздухе, 3 – охлаждение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

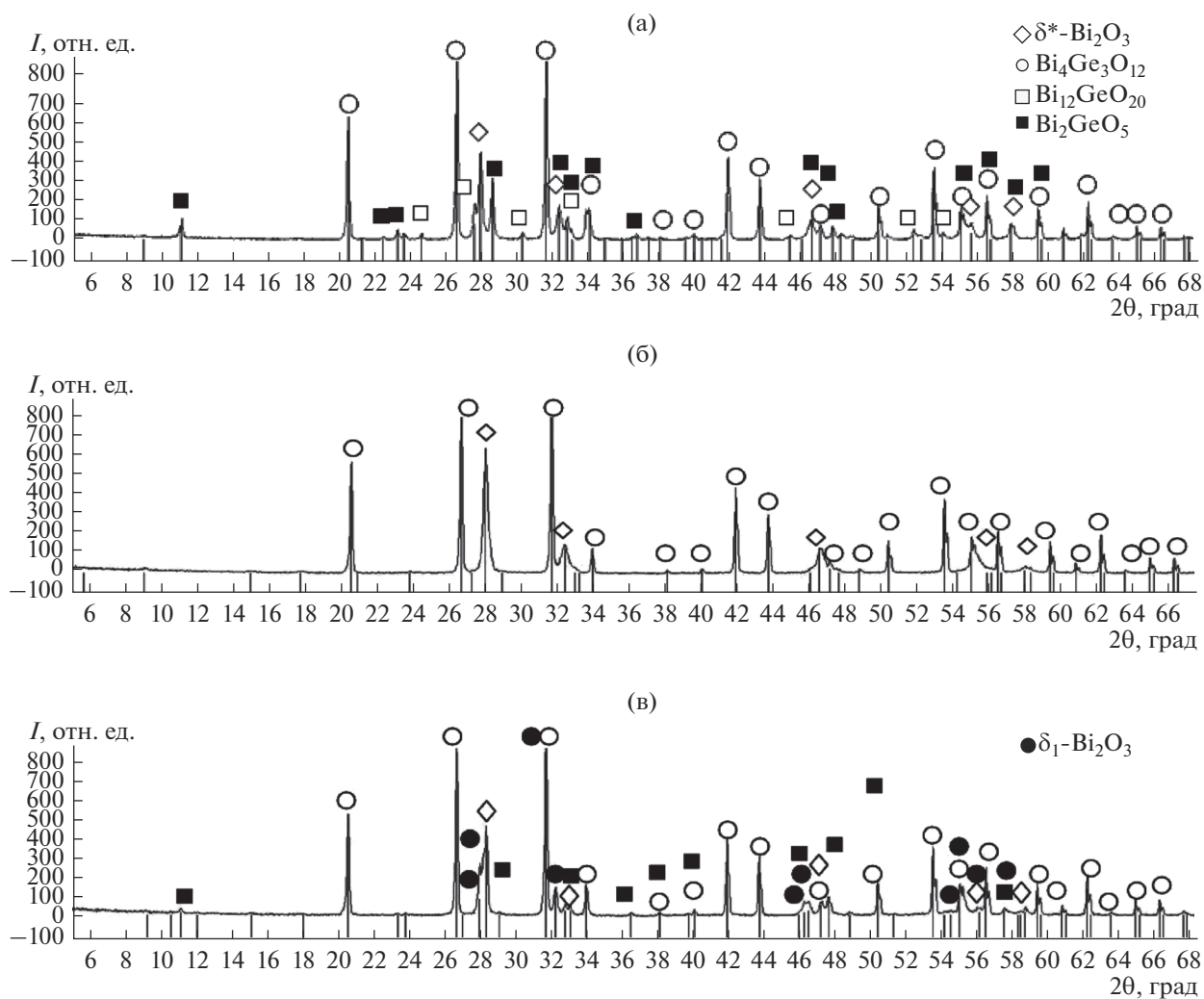


Рис. 8. Дифрактограммы, полученные от образцов из зоны *A* без термической обработки расплава с разной скоростью охлаждения: а – закалка в воду, б – охлаждение на воздухе, в – охлаждение с печью.

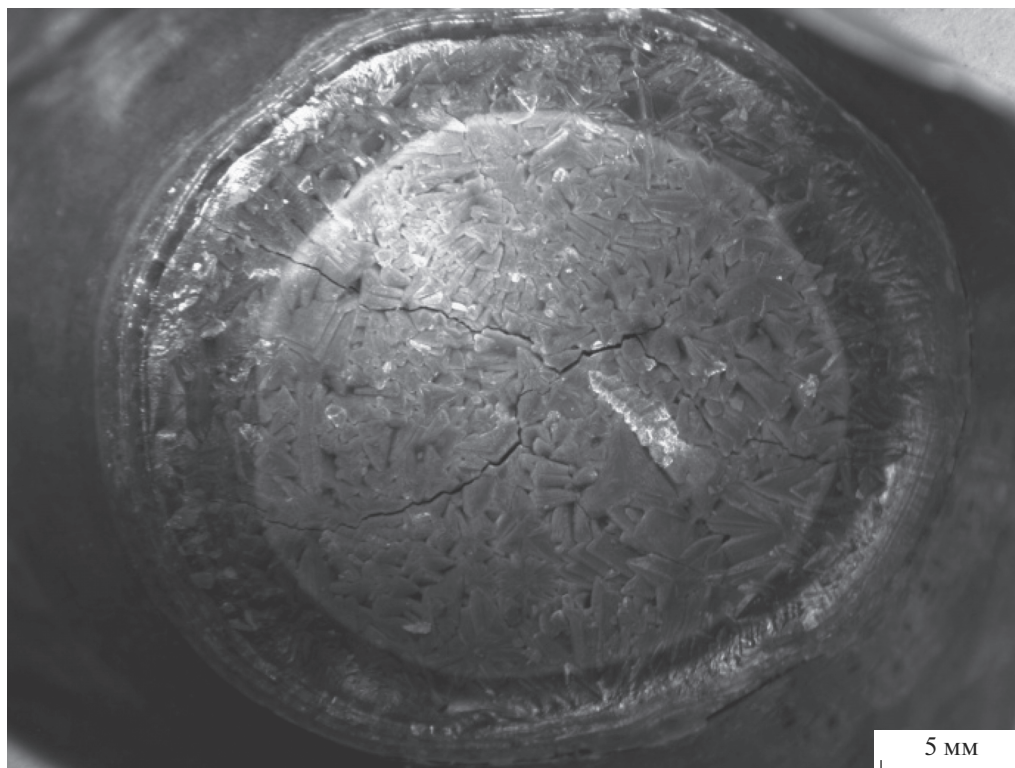


Рис. 9. Макроструктура ($\times 1.25$) образца, полученного при кристаллизации расплава без его термической обработки, охлажденного от 1037°C (температурная зона *A*) в платиновом тигле закалкой в воду.

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

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

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 имеют 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-

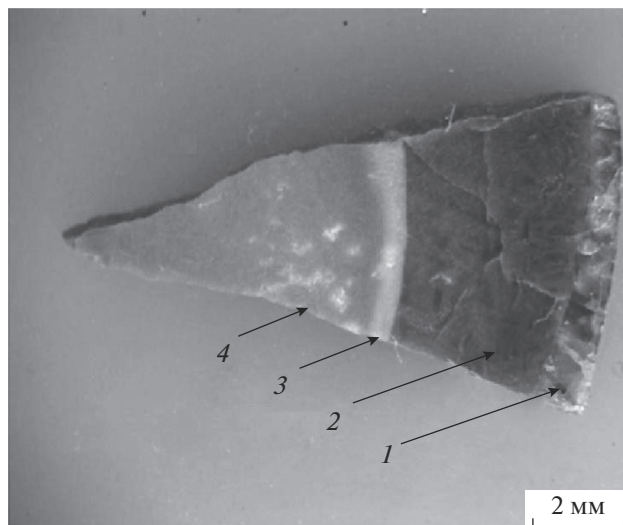


Рис. 10. Макроструктурная неоднородность образца, представленного на рис. 9: 1 – периферийная область, 2 – “зеленая” область, 3 – “переходная” область, 4 – “серая” центральная часть.

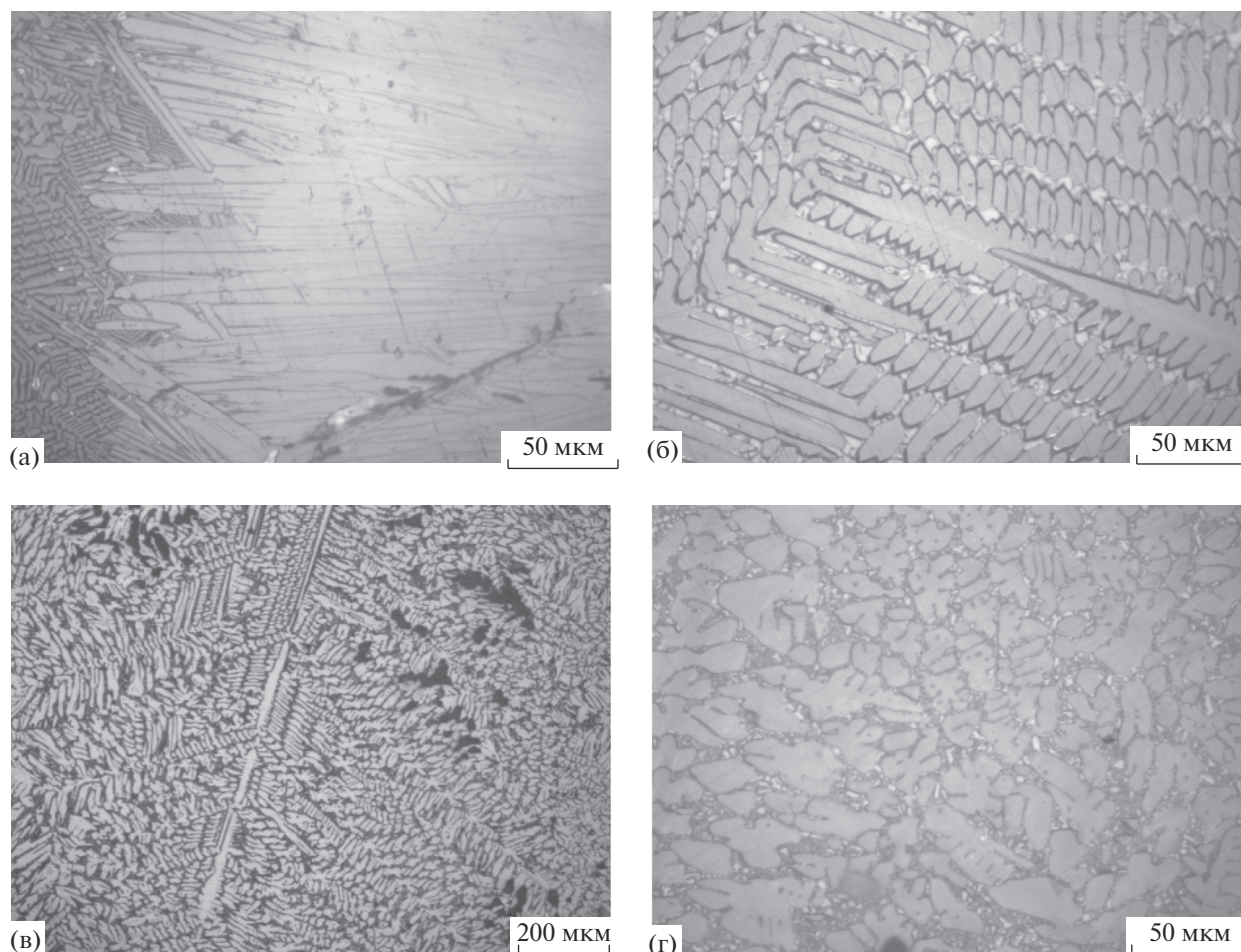


Рис. 11. Микроструктура различных областей образца, представленного на рис. 9.

ентированными определенным образом и хорошо развитыми осями 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 $\delta^*\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

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

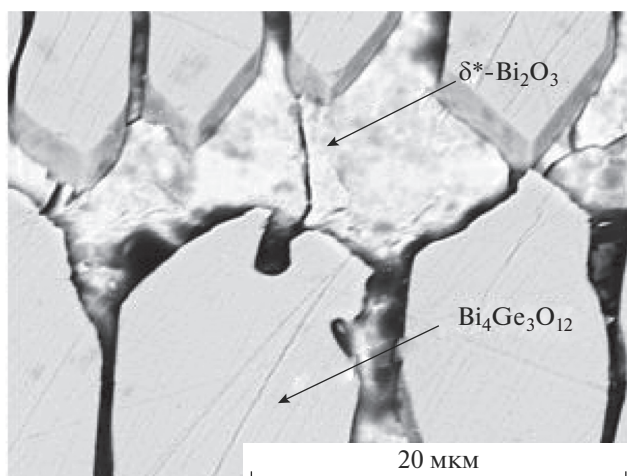


Рис. 12. РЭМ-изображение образца, полученного закалкой расплава в воду от 1037°C без его термической обработки (температурная зона А).

нако в микроструктуре можно выделить две составляющие. Одна часть образца (рис. 13а) состоит в основном из зерен с равноосной структурой, расположенной 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 А-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 С, В и А, независимо от скорости охлаждения после термической обработки, при его кристаллизации образуется метастабильная η -фаза Bi_2GeO_5 .

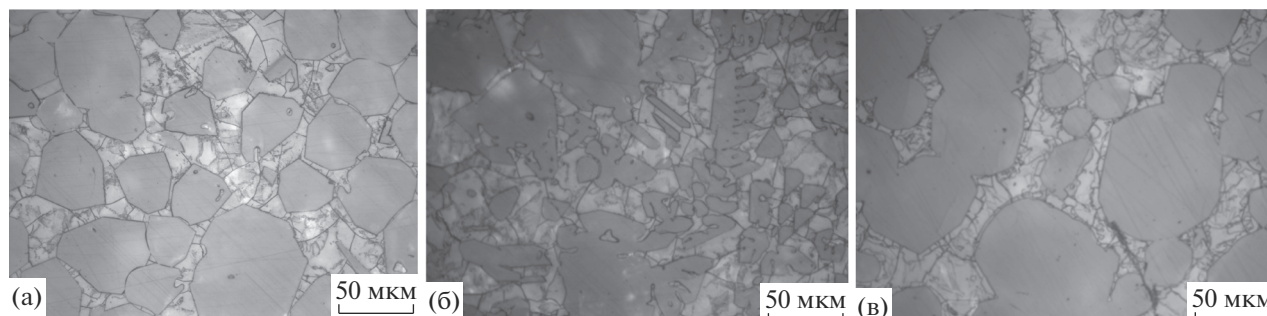


Рис. 13. Микроструктура ($\times 500$) образца, охлажденного от 1037°C (зона А) без термической обработки расплава (а и б — разные участки микроструктуры образца, охлаждение на воздухе, в — охлаждение с печью).

Показано, что без термической обработки метастабильное соединение можно получить лишь из зон С и В. Образцы же, полученные без термической обработки при охлаждении расплава от температуры 1037°C (температурная зона А), 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

1. Сперанская Е.И., Аршакуни А.А. Система окись висмута—двуокись германия // Журн. неорганической химии. 1964. Т. 9. № 2. С. 414–421.
2. Abrachams S.C., Jamieson P.B., Berstein J.Z. Crystal structure of Piezoelectric Bismuth Germanium Oxide $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. № 10. P. 4034–4041.
3. 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.
4. Menzer G. Die Kristallstruktur von Eulytin // Z. Kristallogr. 1931. B. 78. S. 136–163.
5. 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.
6. Шульгин Б.В., Полупанов Т.И., Кружалов А.В., Скориков В.М. Ортогерманат висмута: кристаллографические, люминесцентные и сцинтилляционные свойства. Свердловск: Внешторгиздат, 1992. 170 с.
7. 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. s. 261–267.
8. Aurivillius B., Lindblom C.J., Stenson P. The crystal structure of Bi_2GeO_5 // Acta Chem. Scand. 1964. V. 8. № 6. P. 1555–1557.
9. Тананаев И.В., Скориков В.М., Каргин Ю.Ф., Жереб В.П. Исследование образования метастабильных фаз в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2(\text{GeO}_2)$ // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1978. Т. 14. № 11. С. 2024–2028.
10. Жереб В.П., Каргин Ю.Ф., Скориков В.М. Модель строения расплавов в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—ЭО}_2$ (где Э — Si, Ge) // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1978. Т. 14. № 11. С. 2029–2031.
11. Zhereb V.P., Skorikov V.M. Metastable States in Bismuth-Containing Oxide Systems // Inorg. Mater. 2003. V. 39. Suppl. 2. P. S121–S145.
12. Жереб В.П. Метастабильные состояния в оксидных висмутсодержащих системах. М.: МАКС Пресс, 2003. 162 с.
13. 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.
14. Tissot P., Lartigue H. Study of the System $\text{GeO}_2\text{—Bi}_2\text{O}_3$ // Thermochim. Acta. 1988. V. 127. P. 377–383.
15. Kaplun A.B., Meshalkin A.B. Stable and Metastable Phase Equilibrium in System $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—GeO}_2$ // J. Cryst. Growth. 1996. V. 167. P. 171–175.
16. Фирсов А.В., Скороходов Н.Е., Астафьев А.В., Буш А.А., Стефанович С.Ю., Веницев Ю.Н. Выращивание и некоторые свойства монокристаллов Bi_2GeO_5 и Bi_2SiO_5 // Кристаллография. 1984. Т. 29. № 3. С. 509–517.
17. 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.
18. Bush A.A., Koshelayeva V.G., Venevtsev Y.N. Crystals of the $\text{Bi}_2\text{GeO}_5\text{—Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ System // Jpn. J. Appl. Phys. 1985. V. 24. Suppl. 24-2. P. 625–627.
19. Харитонова Е.П., Воронкова В.И. Синтез и электрические свойства твердых растворов $\text{Bi}_2\text{V}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_{5+y}$ // Неорганические материалы. 2007. Т. 43. № 1. С. 60–65.
20. 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.
21. Zhereb V.P., Voskresenskaya E.N., Kurteeva E.I., Kargin 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.
22. 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.
23. 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.
24. 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.
25. 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.
26. Smet F., Van Enckevort W.J.P. In situ microscopic investigations of crystal growth processes in the system $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—GeO}_2$ // J. Crystal Growth. 1990. V. 100. P. 417–432.