УДК 54.057+66-97+004.942

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОХЛАЖДЕНИЯ РАСПЛАВА Bi₂O₃·SiO₂ И ПРОДУКТОВ ЕГО ЗАТВЕРДЕВАНИЯ В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ

© 2022 г. Т. В. Бермешев^{1, *}, В. П. Жереб^{1, 2}, М. П. Бундин¹, А. Н. Залога¹, А. С. Ясинский^{1, 3}, О. В. Юшкова¹, Д. С. Ворошилов¹, Е. Ю. Подшибякина¹, И. Ю. Губанов¹, Е. В. Мазурова⁴, А. Б. Набиулин⁵, В. П. Ченцов⁶, В. В. Рябов⁶, О. В. Якивьюк¹

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

 2 Сибирский университет науки и технологий им. академика М.Ф. Решетнёва,

пр. им. газеты "Красноярский рабочий", 31, Красноярск, 660037 Россия

³IME, Institute for Process Metallurgy and Metal Recycling,

RWTH Aachen University, Intzestraße, 3, Aachen, 52056 Germany

⁴Институт химии и химической технологии СО Российской академии наук,

⁵ООО "Красноярский котельный завод", ул. Кишинёвская, 16, Красноярск, 660013 Россия

⁶Институт металлургии УрО Российской академии наук,

ул. Амундсена, 101, Екатеринбург, 620016 Россия *e-mail: irbis_btv@mail.ru Поступила в редакцию 10.02.2022 г.

После доработки 15.08.2022 г.

Принята к публикации 19.08.2022 г.

Выполнено компьютерное моделирование процесса охлаждения расплава состава $Bi_2O_3 \cdot SiO_2$ и метастабильной фазы Bi_2SiO_5 в разных условиях охлаждения с помощью программного комплекса ProCAST. С использованием взятых из литературы (теплопроводность, теплоемкость, плотность) и экспериментально определенных (коэффициент температуропрводности метастабильного соединения Bi_2SiO_5 в интервале температур 299–700°С) теплофизических характеристик расплава и метастабильной фазы, рассчитаны величины скоростей охлаждения, которые показали хорошую сходимость с определенными экспериментально значениями, что подтверждает адекватность допущений, принятых при моделировании.

Ключевые слова: расплав Bi₂O₃·SiO₂, силикат висмута, метастабильное соединение Bi₂SiO₅, компьютерное моделирование, время охлаждения, затвердевание **DOI:** 10.31857/S0002337X22100025

введение

Метастабильный силикат висмута Bi₂SiO₅ со слоистой кристаллической структурой типа Ауривиллиуса является не содержащим свинца экологически приемлемым сегнетоэлектриком и ионным проводником. Как сам по себе, так и в составе гетероструктур, нанокомпозитов это весьма перспективный фотокатализатор для дезактивации различных органических загрязнителей (родамин В, метиленовый синий, тетрациклин, фенол, малахитовый зеленый, фуксин, метилоранж, конго красный, Cr (VI)) [1-6], а также для восстановления СО₂ до СО [7] и в синтезе бензальдегида из бензилового спирта [8]. Кроме того, он является перспективным катализатором для окислительной димеризации метана [9], а в составе нанокомпозитов — для окислительной конверсии н-бутана в бутадиен, этилен/пропилен или синтез-газ [10]. В составе нанокомпозитов его используют в качестве материала, в котором возможно сосуществование ферромагнетизма и сверхпроводимости [11], и для обнаружения сжиженного нефтяного газа [12]. В некоторых работах Bi_2SiO_5 используется для получения высокотемпературной диэлектрической керамики [13] и материалов (в составе метакомпозитов) с регулируемыми отрицательными диэлектрическими дисперсионными свойствами [14]. В работе [15] наносферы Bi_2SiO_5 , легированные Nd³⁺, позиционируются как многообещающие температурные зонды для люминесцентной нанотермометрии.

Система Bi_2O_3 —SiO₂ представлена стабильной диаграммой состояния и двумя метастабильными. В состоянии стабильного равновесия в ней образуется конгруэнтно плавящийся силикат висмута $Bi_{12}SiO_{20}$ с кристаллической структурой силленита и

Академгородок, 50, стр. 24, Красноярск, 660036 Россия



Рис. 1. Границы температурных зон *A*, *B* и *C* (*1*), построенные по результатам нагревания в области расплава на фазовой диаграмме стабильного равновесия (*2*) системы Bi_2O_3 -SiO₂ [16], *3* – температуры начала охлаждения расплава.

инконгруэнтно плавящаяся фаза $Bi_4Si_3O_{12}$ с кристаллической структурой эвлитина. В состоянии метастабильного равновесия образуются широкие области твердых растворов на основе δ^* - Bi_2O_3 и метастабильного силиката висмута Bi_2SiO_5 .

На фазовой диаграмме стабильного равновесия системы Bi_2O_3 – SiO_2 в области жидкого состояния можно выделить три интервала температур, соответствующих трем температурным зонам расплава – A, B и C, в которых состояние расплава отличается не только характером температурных зависимостей свойств, но и фазовым составом кристаллов, образующихся при кристаллизации медленно охлаждаемых (5–10°С/мин) расплавов от температур, относящихся к разным температурным зонам (рис. 1, 2) [16, 17]. При закалке с тиглем в воду от температур зоны C (1180 и 1100°С), благодаря обнаруженному в системе расслаиванию, будет образовываться трехслойный материал, состоящий из слоя черного стекла (затвердевший расплав, который контактировал с дном и стенками тигля) и слоя желтого стекла (затвердевший расплав, который контактировал с воздухом), между которыми будет образовываться широкая область поликристаллического δ^* -Bi₂O₃; закалка же от температур зоны В (1040°С) будет приводить к получению аморфного материала (желтое стекло). Более медленное охлаждение на воздухе из температурных зон С и В приводит к получению частично аморфных (желтое стекло - там, где расплав контактировал с воздухом) и частично поликристаллического ($Bi_2SiO_5 + \delta^* - Bi_2O_3 - там$, где расплав контактировал с дном и стенками тигля) образцов. И только медленное охлаждение с печью позволяет получить соединение Bi₂SiO₅ [18].

К настоящему времени существует множество способов синтеза Bi₂SiO₅ (гидротермальный, из расплава солей, сольвотермический, золь-гель, метод металлического органического разложения, магнетронное распыление. химический. метод ионного обмена, механическая активация, лазерная абляция, комбинированные методы), которые при всех своих достоинствах все же имеют и серьезные недостатки, такие как длительность, высокая трудоемкость, требование дополнительного оборудования, значительные затраты. В [18] показано, что получение метастабильных фаз кристаллизацией расплава является не только простым, удобным, но и наиболее продуктивным способом синтеза метастабильного соединения Bi₂SiO₅. Однако ограниченная устойчивость метастабильного состояния расплава требует осторожного обращения и плохо совмещается с использованием термопар или других датчиков, необходимых для оптимизации условий охлаждения.

Поэтому цель исследования состояла в изучении возможности надежной оценки характеристик процесса нагрева и охлаждения расплава состава Bi_2O_3 ·SiO₂ и метастабильной фазы Bi_2SiO_5 с использованием программного комплекса Pro-CAST, а также сопоставление их с результатами экспериментов. На первом этапе решалась задача получения надежных теплофизических характеристик расплава и метастабильной фазы, необходимых для моделирования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Плотность кристаллов Bi_2SiO_5 определялась методом гидростатического взвешивания при комнатной температуре с помощью аналитических автоматических весов Vibra HT и далее принималась за константу вплоть до температуры солидуса. Значение плотности расплава, содержащего 35 мол. % SiO₂, при температуре 1097°C было взя-



Рис. 2. Фазовые диаграммы метастабильных равновесий системы Bi_2O_3 -SiO₂, построенные по результатам охлаждения расплава от температур, лежащих в зонах *B* (а) и *C* (б) [17].

то из работы [19] и принималось за константу вплоть до температуры ликвидуса.

Температуры ликвидуса и солидуса определяли по диаграммам метастабильного равновесия. В зависимости от температуры начала охлаждения они составили 885 и 835°С для зоны *С* и 850°С для зоны *B*.

Зависимость теплоемкости от температуры в диапазоне 400–985°С была взята из работы [20] и представлена полиномиальным уравнением третьей степени, описывающим линию тренда до температуры 1200°С,

$$y = 2 \times 10^{-10} x^3 - 5 \times 10^{-7} x^2 + 0.0005 x + 0.2875, (1)$$

где *х* – температура нагрева.

Коэффициент температуропроводности измеряли на установке LFA 457 MicroFlash (компания Netzsch). Коэффициент теплопроводности (λ) рассчитывали по формуле

$$\lambda = \alpha C_p \rho, \qquad (2)$$

где α – коэффициент температуропроводности, *C_p* – теплоемкость, ρ – плотность материала.

Плотность рассчитывалась по формуле

$$\rho = m/V, \tag{3}$$

где m — масса, V — объем образца (пористость вещества не учитывали). Ввиду отсутствия сведений о температурной зависимости теплопроводности расплава состава Bi_2O_3 : $SiO_2 = 1$: 1, для предварительных расчетов использовали характеристики теплопроводности расплава состава Bi_2O_3 : $GeO_2 = 2$: 3, соответствующие составу ближайшего стабильного соединения $Bi_4Ge_3O_{12}$ аналогичной германатной системы (табл. 1) [21].

Материал тигля — чистая платина. Геометрия изделия соответствует изделию № 100-10 по ГОСТ 6563-75. Масса навески для плавки 10 г. Толщина закристаллизовавшегося расплава 1.97—2.4 мм. Теплофизические характеристики материала тигля (чистой платины) были взяты из работы [22].

Моделирование проводили с использованием профессионального программного комплекса ProCAST. Режимы охлаждения аналогичны 9 режимам охлаждения, представленным для германатной системы в работе [18], но имеют несколько иные температуры начала охлаждения: 1180, 1100 и 1040°С (рис. 3). Поскольку теплопроводность и теплоемкость слабо зависят от структуры материала, для первичных расчетов по всем девяти режимам охлаждения (рис. 3) основные теплофизические характеристики соответствовали соединению Bi_2SiO_5 . Расслаивание расплава в расчет не принимали.

t, °C	C_p , Дж/(моль К)	t, °C	ρ, г/см ³	t, °C	λ, Вт/(м К)
400	0.409 [21]	20	7.0555	401	1.55
500	0.425 [21]	1097	7.6 [20]	499	1.56
600	0.435 [21]			600	1.57
700	0.444 [21]			700	2.30
800	0.451 [21]			1067	0.20 [21]**
900	0.458 [21]				
985	0.463 [21]				
1000	0.562*				
1050	0.578*				
1100	0.596*				
1150	0.615*				
1200	0.637*				

Таблица 1. Зависимости теплофизических свойств Bi₂SiO₅ от температуры

* Получено с помощью математического прогнозирования.

** Значения теплопроводности расплава стабильного соединения Bi₄Ge₃O₁₂ схожей германатной системы.

Параметры моделирования тепловой задачи были следующими: температура окружающей среды 20°С, температура воды 15°С, температура ликвидуса платины 1768°С. Коэффициенты теплопередачи составляли (Вт/(м² К)): расплав-ти-

гель — 10000, тигель — вода — 5000, тигель — шамотный кирпич — 300.

Реальное время кристаллизации определяли во время закалки с тиглем в воду и охлаждения на воздухе от температур верхней части зоны *С*



Рис. 3. Схема режимов термообработки расплава при различных температурах начала охлаждения $(t_{\text{нач.охл}})$, относящихся к различным температурным зонам: верхняя часть зоны *C* (а), нижняя часть зоны *C* (б) и зона *B* (в): *I* – охлаждение с печью, *2* – охлаждение на воздухе, *3* – охлаждение тигля в воде.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 10 2022



Рис. 4. Распределение времени охлаждения по сечению образца (расплава) в тигле при закалке из нижней части зоны $C(t_{\text{нач.охл}} = 1100^{\circ}\text{C})$: а – охлаждение до полной кристаллизации, б – охлаждение от температуры ликвидуса до температуры солидуса.

(1180°С). Из-за невозможности определения реального времени кристаллизации метастабильного расплава контактными методами (например, вискозиметрией, т. к. это может привести к зародышеобразованию и росту стабильных фаз), проводили измерение по видеозаписи. Процесс кристаллизации фиксировали на видеокамеру Sony HDR-PJ620. Во время охлаждения с печью (режим 3, рис. 3а), учитывая низкую контролируемую скорость охлаждения -4° С/мин (сопоставимую с равновесной), практическое время кристаллизации выбирали согласно диаграммам метастабильных равновесий (рис. 3).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Температурные зависимости теплофизических свойств (C_p – теплоемкость, ρ – плотность и λ – теплопроводность) Bi₂SiO₅ представлены в табл. 1.

На рис. 4а показан пример распределения времени охлаждения по сечению материала в тигле при закалке расплава в тигле в воду из зоны C (режим 3, рис. 3а). Аналогичное распределение при охлаждении расплава от ликвидуса до солидуса показано на рис. 46.

Изменения температуры во времени при охлаждении расплава до комнатной температуры по разным режимам (рис. 3) представлены в табл. 2. Видно, что полученные расчетные значения для времени как кристаллизации, так и полного охлаждения хорошо коррелируют между собой.

В качестве примера на рис. 5 приведена зависимость температуры от времени при закалке расплава с тиглем в воду (режим *3*, рис. 3а). Из данных расчетов видно, что значения скорости охлаждения расплава в центральной части тигля и на расстоянии 1/2 *R* практически одинаковы и от-

<i>t</i> _{нач.охл} , °С	Режим охлаждения тигля с расплавом	Расчетное время кристаллизации*, с	Реальное (практическое)время кристаллизации, с	Температура полного охлаждения*, °С (контроль по центру тигля)	Время полного охлаждения*, с
1180	Закалка в воду	6	5-6	34	28
	Охлаждение на воздухе	38	43	34	571
	Охлаждение с печью	5328	5175	380	12761
1100	Закалка в воду	3		43	25
	Охлаждение на воздухе	28		43	391
	Охлаждение с печью	3910		380	10921
1040	Закалка в воду	5		30	28
	Охлаждение на воздухе	22		43	411
	Охлаждение с печью	3513		380	11771

Таблица 2. Экспериментальные и рассчитанные значения времен кристаллизации расплава состава $Bi_2O_3 : SiO_2 = 1 : 1$ и полного охлаждения продуктов его затвердевания при различных режимах

* Значения округлены до целых.





t, °C 1400

1200

1000

800

600

Рис. 5. Изменение температуры во времени при закалке из зоны $C(t_{\text{нач.охл}} = 1180^{\circ}\text{C})$ в центральной части тигля (синий цвст), на расстоянии 1/2 R (оранжевый цвет) и 0.9 R (серый цвет).

личаются только на периферии — у стенок тигля и дна, где происходит наиболее быстрый теплоотвод. На этот факт также будут оказывать влияние количество расплава и геометрия самого тигля. При охлаждении на воздухе скорость охлаждения расплава по сечению в тигле будет отличаться меньше, чем при закалке в воду. При охлаждении с печью материал будет иметь минимальный градиент температур между слоями.

Сопоставление расчетного времени охлаждения с реальным (табл. 2) указывает на хорошую сходимость результатов компьютерного моделирования с экспериментальными значениями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненное моделирование процессов охлаждения метастабильного соединения Bi_2SiO_5 с кристаллической структурой типа Ауривиллиуса при помощи программного комплекса ProCAST показывает хорошую сходимость расчетных значений с реальными скоростями охлаждения расплавов и может применяться для моделирования процессов нагрева и охлаждения метастабильных соединений в системе Bi_2O_3 -SiO₂.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (код научной темы ФСРЗ-2020-0013).

Использовано оборудование Красноярского краевого научно-исследовательского центра Федерального исследовательского центра "Красноярский научный центр СО РАН".

Отмечено использование оборудования Центра коллективного пользования "Наукоемкие методы исследования и анализа новых материалов, наноматериалов и минерального сырья" ФГАОУ ВО "Сибирский федеральный университет".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Zhang Q., Ravindra, Xia H., Zhang L., Zeng K., Xu Y., Xin C.* Microwave Hydrothermal Synthesis of a Bi₂SiO₅/Bi₁₂SiO₂₀ Heterojunction with Oxygen Vacancies and Multiple Charge Transfer for Enhanced Photocatalytic Activity // Appl. Surf. Sci. 2022. V. 581. № 152337. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.152337
- Dou L., Li J., Long N., Lai C., Zhong J., Li J., Huang S. Fabrication of 3D Flower-Like OVs-Bi₂SiO₅ Hierarchical Microstructures for Visible Light-Driven Removal of Tetracycline // Surf. Interfaces. 2022. V. 29. № 101787.
 - https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.101787
- 3. Xie Y., Zhang H., Lv J., Zhao J., Jiang D., Zhan Q. Synthesis and Characterization of Bi₂SiO₅-Coated Ag/AgBr Photocatalyst with Highly Efficient Decontamination of Organic Pollutants // Appl. Surf. Sci. 2022. V. 578. № 152074. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.152074
- Belik Y.A., Vodyankin A.A., Fakhrutdinova E.D., Svetlichnyi V.A., Vodyankina O.V. Photoactive Bismuth Silicate Catalysts: Role of Preparation Method // J. Photochem. Photobiol., A. 2022. V. 425. № 113670. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113670
- Shafafi S., Habibi-Yangjeh A., Feizpoor S., Chand H., Krishnan V., Wang C. Impressive Visible-Light Photocatalytic Performance of TiO₂ by Integration with Bi₂SiO₅ Nanoparticles: Binary TiO₂/Bi₂SiO₅ Photocatalysts with n-n Heterojunction // Colloids Surf., A. 2021. V. 629. № 127392. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127392
- Dou L., Zhong J., Li J., Pandian R., Burda C. In-Situ Construction of 3D Nanoflower-Like BiOI/Bi₂SiO₅ Heterojunctions with Enhanced Photocatalytic Performance for Removal of Decontaminants Originated from a Step-Scheme Mechanism // Appl. Surf. Sci. 2021. V. 544. № 148883. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148883
- Guan X., Zhang X., Zhang C., Li R., Liu J., Wang Y., Wang Y., Fan C., Li Z. In Situ Hydrothermal Synthesis of Metallic Bi Self-Deposited Bi₂SiO₅ with Enhanced Photocatalytic CO₂ Reduction Performance // Sol. RRL. 2022. № 2200346. https://doi.org/10.1002/solr.202200346
- Sarkar D., Paliwal K.S., Ganguli S., Praveen A.E., Saha D., Mahalingam V. Engineering of Oxygen Vacancy as Defect Sites in Silicates for Removal of Diverse Organic Pollutants and Enhanced Aromatic Alcohol Oxidation // J. Environ. Chem. Eng. 2021. V. 9. № 105134. https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105134
- 9. *Жереб В.П.* Метастабильные состояния в оксидных висмутсодержащих системах. М.: МАКС Пресс, 2003. 162 с.
- 10. Qureshi Z.S., Tanimu G., Aitani A.M., Asaoka S. Alasiri H. Production of Butadiene and Lower Olefins via Oxidative Conversion of n-Butane Over Ni-Bi-O/Zeolite Catalysts // Mol. Catal. 2022. V. 522. № 112224. https://doi.org/10.1016/j.mcat.2022.112224
- Haldar T., Ravi Kanth Kumar V.V. Coexistence of Ferromagnetism and Superconductivity in MWCNT/Bi₂SiO₅ Nanocomposites // Phys. Scr. 2021. V. 96. № 12.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 10 2022

№ 125859.

https://doi.org/10.1088/1402-4896/ac39ba

- Haldar T., Kumar U., Yadav B.C., Ravi Kanth Kumar V.V. Hierarchical Flower-Like Bi₂SiO₅/MWCNT Nanocomposites for Highly Sensitive LPG Sensor at Room Temperature // J. Alloys Compd. 2021. V. 856. № 158157. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158157
- Sakamoto K., Hagiwara M., Taniguchi H., Fujihara S. Fabrication of Bismuth Silicate Bi₂SiO₅ Ceramics as a Potential High-Temperature Dielectric Material // J. Mater. Sci. 2021. V. 56. P. 8415–8426.
- Haldar T., Kumar U., Yadav B.C., Ravi Kanth Kumar V.V. Effect of Direct–Current Biasing on the Adjustable Radio-Frequency Negative Permittivity Characteristics of Bi₂SiO₅/Multiwall Carbon Nanotube Metacomposites // Ceram. Int. 2021. V. 47. P. 1389–1398.
- Chen D., Liang Y., Miao S., Bi J., Sun K. Nd³⁺-Doped Bi₂SiO₅ Nanospheres for Stable Ratiometric Optical Thermometry in the First Biological Window // J. Lumin. 2021. V. 234. № 117967. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.117967
- Каргин Ю.Ф., Жереб В.П., Скориков В.М. Стабильное и метастабильное фазовые равновесия в системе Bi₂O₃-SiO₂ // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36. № 10. С. 2611–2616.

- Жереб В.П. Физико-химические исследования метастабильных равновесий в системах Bi₂O₃ ЭO₂, где Э Si, Ge, Ti: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: ИОНХ АН СССР, 1980. 22 с.
- Бермешев Т.В., Жереб В.П., Тас-Оол Р.Н., Мазурова Е.В., Метелица С.И. Расслаивание в системе Bi₂O₃-SiO₂. Влияние условий охлаждения расплава на фазовый состав и микроструктуру продуктов затвердевания // Изв. Академии наук. Сер. хим. 2021. Т. 70. № 8. С. 1462–1470.
- Жереб В.П. Физико-химические исследования метастабильных равновесий в системах Bi₂O₃ ЭO₂, где Э Si, Ge, Ti: Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИОНХ АН СССР, 1980.
- 20. Денисова Л.Т., Иртюго Л.А., Денисов В.М. Теплоемкость оксидов системы Bi₂O₃-SiO₂ // Физика твердого тела. 2014. Т. 56. № 10. С. 2076-2078.
- Golyshev V.D., Gonik M.A., Tsvetovsky V.B. Spectral Absorptivity and Thermal Conductivity of BGO and BSO Melts and Single Crystals // Int. J. Thermophys. 2008. V. 29. P. 1480–1490. https://doi.org/10.1007/s10765-008-0499-5
- 22. Зиновьев В.Е. Справочник теплофизические свойства металлов при высоких температурах. М.: Металлургия, 1989. С. 381.