

УДК 54.057+66-97

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ РАСПЛАВА $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МИКРОСТРУКТУРУ ПРОДУКТОВ ЕГО КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

© 2022 г. Т. В. Бермешев¹*, В. П. Жереб¹, М. П. Бундин¹, А. С. Ясинский^{1,2}, О. В. Юшкова¹, Д. С. Ворошилов¹, А. С. Самойло¹, Е. В. Мазурова³, А. Н. Залого¹, О. В. Якивбюк¹, П. О. Юрьев¹

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

²IME, Institute for Process Metallurgy and Metal Recycling, RWTH Aachen University, Intzestraße, 3, Aachen, 52056 Germany

³Институт химии и химической технологии СО Российской академии наук, Академгородок, 50, стр. 24, Красноярск, 660036 Россия

*e-mail: irbis_btv@mail.ru

Поступила в редакцию 23.03.2022 г.

После доработки 05.08.2022 г.

Принята к публикации 06.08.2022 г.

Исследовано влияние режимов термической обработки (изотермической выдержки в температурной зоне C , температур начала охлаждения и скорости охлаждения) расплава, содержащего 85.7 мол. % Bi_2O_3 и 14.3 мол. % SiO_2 (6 : 1) на фазовый состав и микроструктуру образующихся кристаллов. Определены условия кристаллизации метастабильного твердого раствора на основе δ -модификации Bi_2O_3 (δ^*) при высоких скоростях охлаждения расплава. Показано, что при низких скоростях охлаждения расплава кристаллизуются δ^* и твердый раствор на основе α - Bi_2O_3 с дальнейшим частичным или полным эвтектоидным распадом дендритных кристаллов δ^* -фазы на смесь метастабильных фаз, содержащих также β^* - Bi_2O_3 и η - Bi_2SiO_5 . Повышение скорости охлаждения расплава ограничивает как образование вторичных фаз, так и эвтектоидный распад. Полученные результаты позволяют управлять процессами образования поликристаллических $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ и δ - Bi_2O_3 при кристаллизации расплава $6\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$.

Ключевые слова: силикат висмута, метастабильные фазы, кристаллизация, термическая обработка расплава, эвтектоидный распад

DOI: 10.31857/S0002337X22110021

ВВЕДЕНИЕ

В системе Bi_2O_3 – SiO_2 в области, богатой оксидом висмута, в состоянии стабильного равновесия образуется силикат висмута $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ с кристаллической структурой силленита, обладающий пьезоэлектрическими, фоторефрактивными, фотопроводящими, магнитооптическими и электрооптическими свойствами, что выдвинуло его в ряд наиболее перспективных материалов для создания устройств оптической обработки информации [1–3]. $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ является также перспективным материалом для создания пьезодатчиков, фильтров и линий задержки электромагнитных сигналов, электро- и магнитооптических измерителей напряженности полей, пространственно-временных модуляторов [4, 5], миниатюрных и пассивных микроволновых керамических компонентов с высокой производительностью для мобильных устройств [6], волоконно-оптических датчиков электрического тока [7], защитных систем электроники от космического излучения [8] и др.

В состоянии метастабильного равновесия в системе Bi_2O_3 – SiO_2 имеется широкая область твердых растворов (δ^*) со структурой высокотемпературной δ -модификации Bi_2O_3 , на основе которых получены уникальные суперионные проводники, фотокатализаторы, адсорбенты для нейтрализации изотопов радиоактивного йода [9] и удаления токсичных соединений селена из водных растворов [10].

Несмотря на возможности применения соединения $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ в поликристаллическом виде (например, при изготовлении керамики, фотокатализаторов и т.д.) до сих пор в большинстве случаев его применяют в виде монокристаллов. Однако возможность кристаллизации расплавов силиката висмута с образованием метастабильных фаз существенно ограничивает применение расплавных технологий для синтеза стабильного соединения с кристаллической структурой силленита для получения оптически совершенных монокристаллов [11]. Именно поэтому производителям монокристаллов удобнее использовать для выращивания

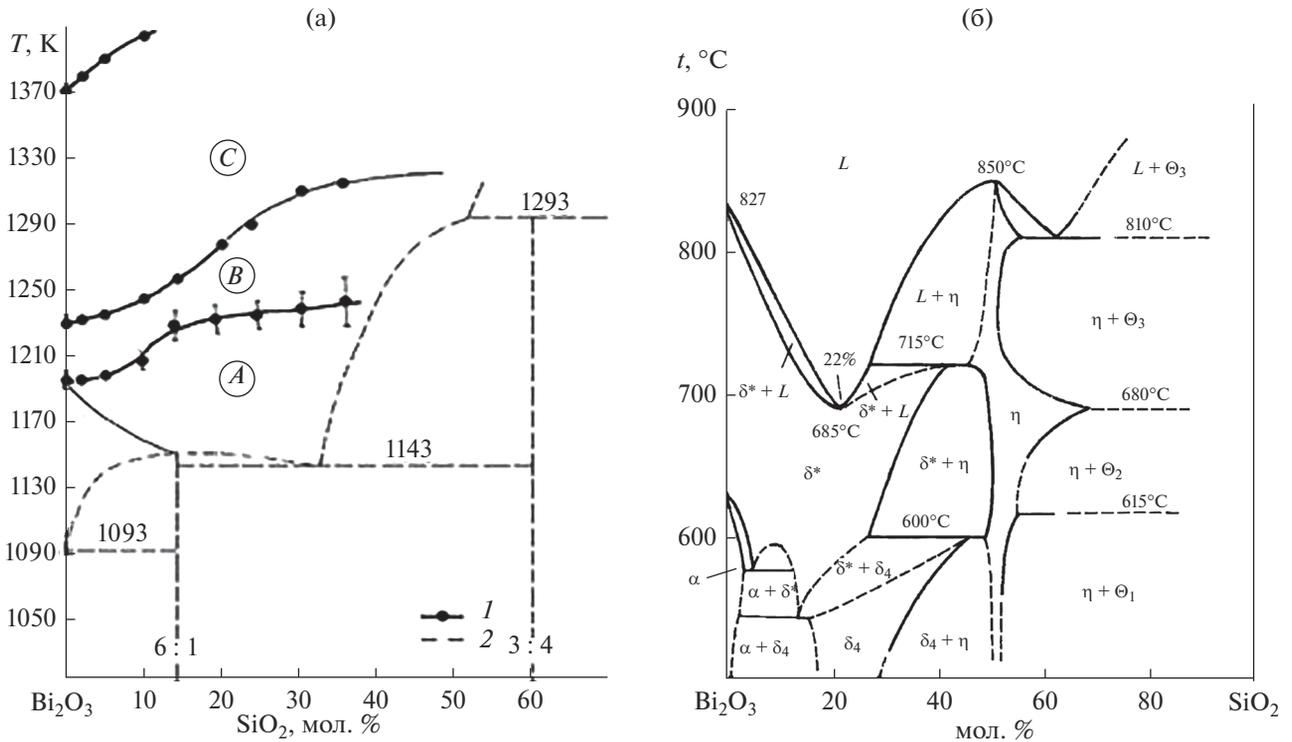


Рис. 1. Границы температурных зон (1), построенные по результатам нагревания в области расплава на фазовой диаграмме стабильного равновесия (2) системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ [25, 26] (а); фазовая диаграмма метастабильного равновесия системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, построенная по результатам охлаждения расплава от температур, лежащих в зоне В [26, 27] (б).

ния уже готовый, заранее синтезированный, силикат висмута, который (в отличие от простой смеси исходных компонентов) не требуется перегреть, подвергая расплав риску перехода в метастабильное состояние [12, 13].

С другой стороны, получение метастабильной δ^* -фазы с соотношением $\text{Bi}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$, равным 6 : 1, также осложняется возможностью частичного или полного перехода в стабильное состояние при охлаждении.

Большинство известных к настоящему времени способов синтеза как поликристаллического $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, так и $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, которые могли бы быть использованы для получения исходной шихты для выращивания монокристаллов (химический [14, 15], гидротермальный [16, 17], твердофазный [18], механическое легирование [19], метод расплавленных солей [20], метод осаждения [21], сольватермальный [22], пиролиз [23], распыление [24] и др.), несмотря на все свои достоинства, не могут конкурировать с расплавными технологиями. Однако, получение стабильных и метастабильных силикатов висмута из расплава ограничивается недостаточной изученностью взаимосвязи состояния расплава с характером фазообразования при его кристаллизации.

В работах [25, 26] показано, что на фазовой диаграмме стабильного равновесия системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$

в области жидкого состояния можно выделить три интервала температур, соответствующих трем зонам расплава — А, В и С (рис. 1а), в которых состояние расплава отличается не только характером температурных зависимостей свойств, но и фазовым составом кристаллов, образующихся при кристаллизации медленно охлаждаемых ($5\text{--}10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$) расплавов от температур, относящихся к разным температурным зонам.

Метастабильные же равновесия могут характеризоваться несколькими фазовыми диаграммами разного вида. На рис. 1б представлена диаграмма метастабильного равновесия системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, построенная по результатам охлаждения расплава от температур зоны В.

Поэтому исследование взаимосвязи условий охлаждения расплава в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ с состоянием продуктов его кристаллизации представляет интерес для получения стабильных и метастабильных материалов на основе силикатов висмута.

Цель настоящей работы состояла в исследовании влияния режимов термообработки расплава (изотермической выдержки в температурной зоне С, температуры начала охлаждения и скорости охлаждения), содержащего 85.7 мол. % Bi_2O_3 и 14.3 мол. % SiO_2 , на фазовый состав, макро- и

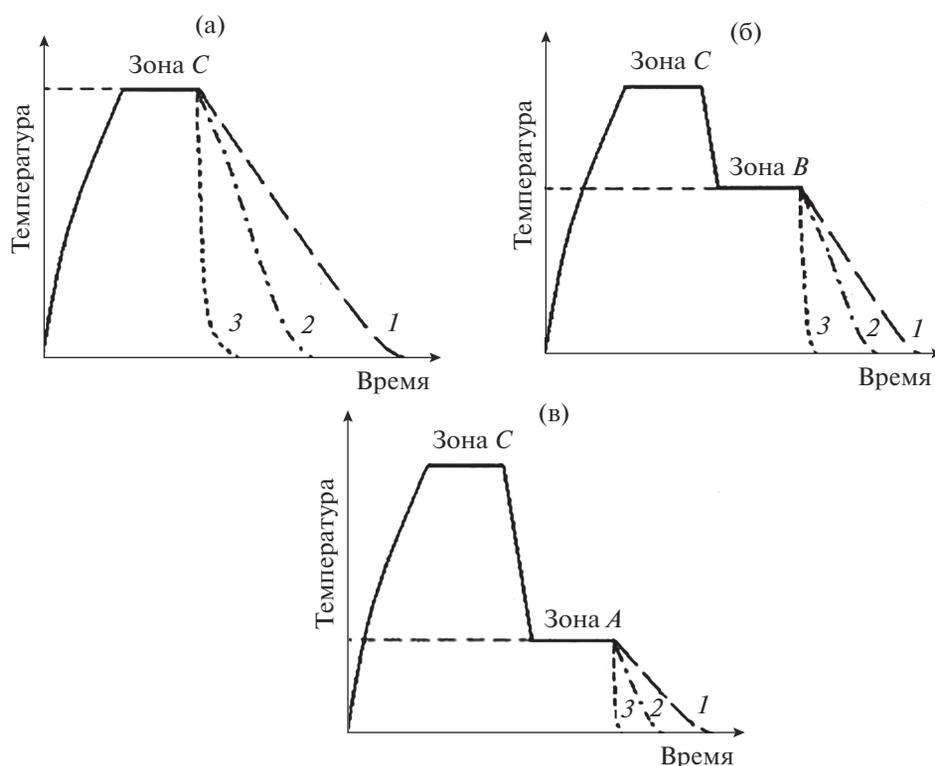


Рис. 2. Схема режимов термообработки расплава при различных температурах начала охлаждения ($t_{\text{нач.охл}}$), относящихся к различным температурным зонам (рис. 1): верхняя часть зоны *C* (а), зона *B* (б) и зона *A* (в): 1 – охлаждение с печью, 2 – охлаждение на воздухе, 3 – охлаждение тигля в воде (закалка в воду).

микроструктуру образующихся продуктов кристаллизации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные образцы массой 10 г, полученные смешением в отношении 6 : 1 оксида висмута (III) в α -модификации квалификации “ос. ч.” и оксида кремния (IV) в аморфном состоянии квалификации “ч.д.а.”, помещали в платиновый тигель и нагревали в электрической печи сопротивления LMV 02/12 на воздухе до температуры, лежащей в зоне *C*, со скоростью $\sim 20^\circ\text{C}/\text{мин}$, затем выдерживали в изотермических условиях 1 ч.

Режимы последующей термообработки расплава представлены на рис. 2. В условиях, показанных на рис. 2а, расплав охлаждали тремя различными способами: быстрое перемещение тигля с расплавом из печи и погружение тигля в воду без контакта воды с расплавом – закалка в воду; охлаждение извлеченного из печи тигля с расплавом на воздухе и медленное охлаждение с печью. Для других режимов, после изотермической (температура зоны *C*) выдержки, расплав охлаждали до более низкой температуры – зоны *B* и *A*, выдерживали определенное время, а затем также охлаждали тремя вышеописанными способами

(рис. 2б и 2в). Подобная термообработка расплава была использована в [28].

Макроструктуру поверхности образцов наблюдали с помощью стереоскопа Stemi 2000 (Carl Zeiss). Микроструктуру изучали с использованием оптического микроскопа Carl Zeiss Axio Observer A1m на микрошлифах, полученных после шлифовки, полировки и травления. Растровую электронную микроскопию (РЭМ) и локальный рентгеноспектральный анализ (ЛРСА) проводили на HITACHI TM-3000, рентгенофазовый анализ (РФА) порошка – на дифрактометре Shimadzu XRD 6000 (CuK_α -излучение). Исследований по количественному содержанию платины в образцах не проводили.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Закалка в воду и охлаждение на воздухе. На рентгенограммах образцов, полученных закалкой тигля с расплавом в воду, обнаружено присутствие твердого раствора со структурой $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (рис. 3а, табл. 1) без примеси других фаз, вид рентгенограмм не зависел от температуры начала охлаждения. В некоторых случаях (закалка в воду, зона *B*) на дифрактограмме наблюдаются искаже-

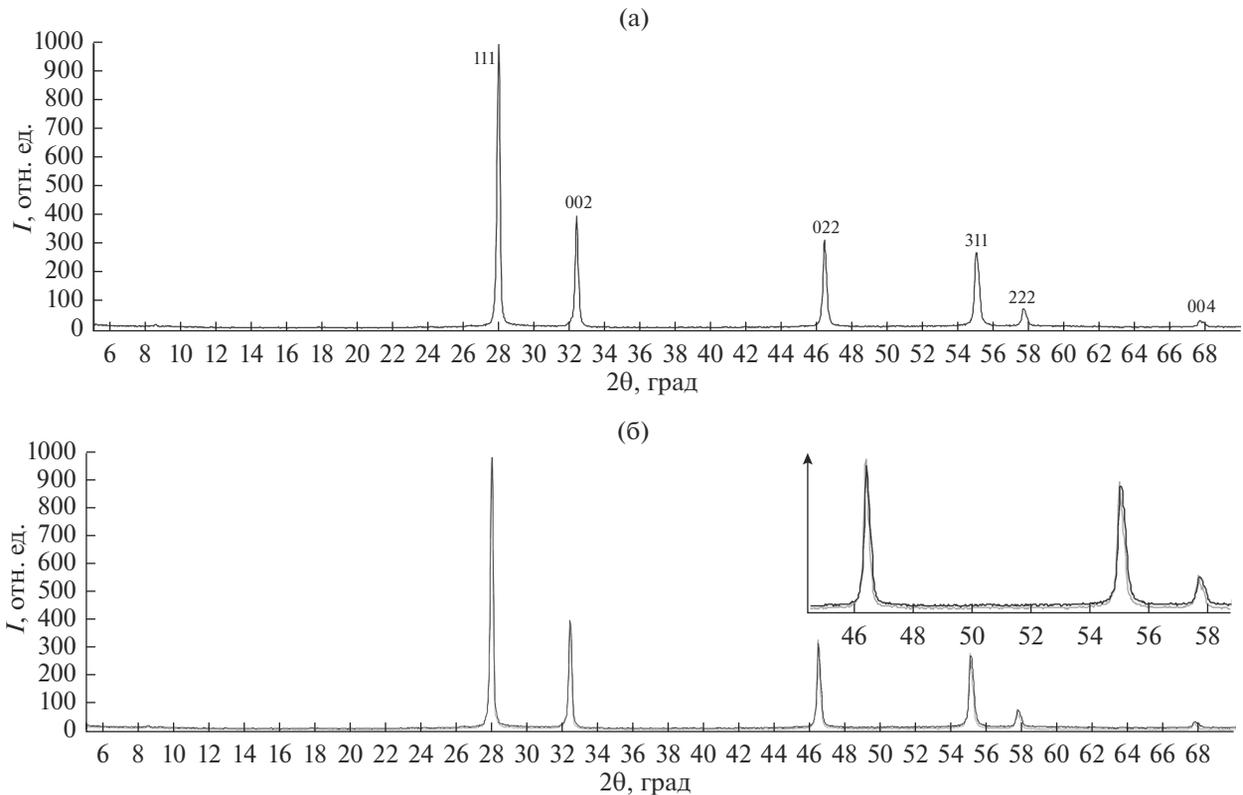


Рис. 3. Дифрактограмма образцов, полученных кристаллизацией расплавов, охлажденных от $t_{\text{нач.охл.}}$, относящихся к температурным зонам *C* и *A* при закалке тигля в воду и *C*, *B*, *A* при охлаждении на воздухе на примере образца, закаленного в воду из зоны *C* (а); сравнение дифрактограмм из зоны *C* (черный цвет) и зоны *B* (серый цвет) при закалке тигля в воду (пики настолько близки, что почти сливаются) (б).

ния, характерные для δ^* -фазы ($\text{Bi}_{5,6}\text{Si}_{0,5}\text{O}_{9,4}$, номер карточки PDF 0-42-0182) (рис. 3б).

Макроструктура образца, состоящего из δ^* -фазы, полученного охлаждением с высокой скоростью при закалке тигля с расплавом в воду, грубая с ярко выраженным отличием периферийной и центральной частей. Образец у стенок тигля имеет более мелкую текстуру, при этом в нем хорошо заметны “концентрические кольца”, по-видимому, связанные с “усадкой” — изменением объема вещества при переходе из жидкого состояния в твердое, когда расплав, оттекая от стенок тигля и одновременно кристаллизуясь, образует волны. Образец в центральной части имеет более грубую текстуру, в которой наблюдаются обширные сферообразные области.

При понижении скорости охлаждения (охлаждение расплава на воздухе) макроструктура образцов имеет такой же вид, как и при закалке в воду. Зона “концентрических колец”, образующаяся при кристаллизации у стенок тигля, имеет меньшую ширину. Расплав, закристаллизовавшийся в центральной части тигля, состоит из крупных, хорошо различимых на общем фоне кристаллов.

Микроструктура образцов, закристаллизованных закалкой расплава в тигле в воду, имеет ярко выраженное дендритное строение (рис. 4). При этом размер дендритов, образовавшихся у стенок тигля (рис. 4а), значительно меньше, чем у дендритов центральной части (рис. 4б), что связано с их более высокой скоростью охлаждения. При этом и в центральных, и в периферийных участках материала области с мелкими дендритами соседствуют с областями с дендритами довольно крупных размеров. При уменьшении температуры начала охлаждения (зоны *B* и *A*), а следовательно, уменьшении градиентов температуры при кристаллизации, формируются более крупные дендриты.

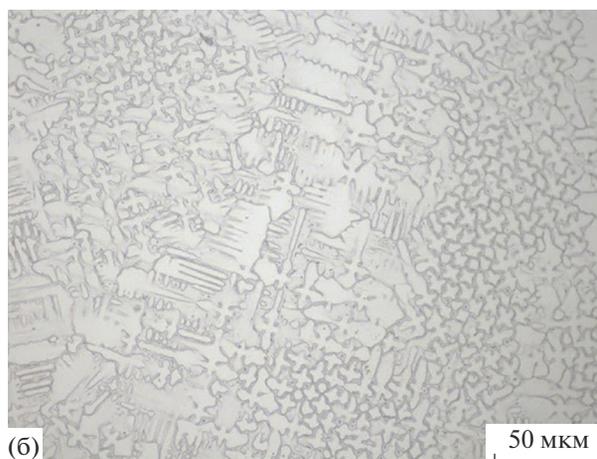
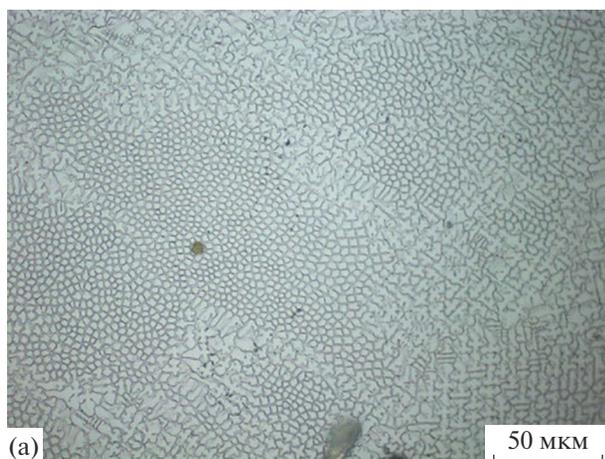
Образцы, полученные охлаждением расплава на воздухе из зоны *C* (рис. 5), также имеют дендритное строение, при этом, как и в закаленных в воде образцах, наблюдается отличие размеров дендритов в периферийных (у стенок тигля) и центральных (ближе к центру тигля) областях. Дендриты на периферийных участках (рис. 5а) вытянуты в длину, в направлении теплоотвода. Дендриты же центральной части, наоборот, массивны и имеют правильную, хорошо развитую форму, с большой протяженностью осей второго порядка (рис. 5г).

Таблица 1. Условия термообработки расплава 85.7 мол. % Bi_2O_3 + 14.3 мол. % SiO_2 и фазовый состав образующихся кристаллов

Температура начала охлаждения, °С	Температурная зона	Режим охлаждения	Фазовый состав кристаллов
1100	<i>C</i>	Закалка в воду На воздухе С печью	$\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\delta^*\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ($\text{Bi}_{5,6}\text{Si}_{0,5}\text{O}_{9,4}$), Bi_2SiO_5 (η)
960	<i>B</i>	Закалка в воду На воздухе С печью	$\delta^*\text{-Bi}_2\text{O}_3$ $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\beta^*\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ($\text{Bi}_{54}\text{SiO}_{83}$)
910	<i>A</i>	Закалка в воду На воздухе С печью	$\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\beta^*\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ($\text{Bi}_{54}\text{SiO}_{83}$), Bi_2SiO_5 (η)
1100	<i>C</i>	Литье	$\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ [34]

В этом образце также наблюдается и некоторая переходная зона (рис. 5б), состоящая из наиболее мелких дендритов и отделяющая периферийные участки от центральных, она может как отсутствовать полностью, так и занимать довольно значительные объемы. На рис. 5в показана граница между переходной зоной и центральной частью образца. При охлаждении расплава от температур зон *B* и *A* на воздухе наблюдается схожая микроструктура.

Наблюдение переходной области при небольшом увеличении на примере образца, охлажденного от температуры зоны *A* (рис. 6), обнаруживает существенное различие в размерах дендритов центральной и переходной областей. При кристаллизации дендриты, образовавшиеся из расплава первыми, во время роста практически не имели ограничений и могли расти до значительных размеров с образованием правильной формы. Оставшееся свободное пространство запол-

**Рис. 4.** Микроструктура образцов, полученных закалкой расплава в тигле в воду из зоны *C*: а – расплав, закристаллизовавшийся ближе к стенкам тигля, б – ближе к центру тигля.

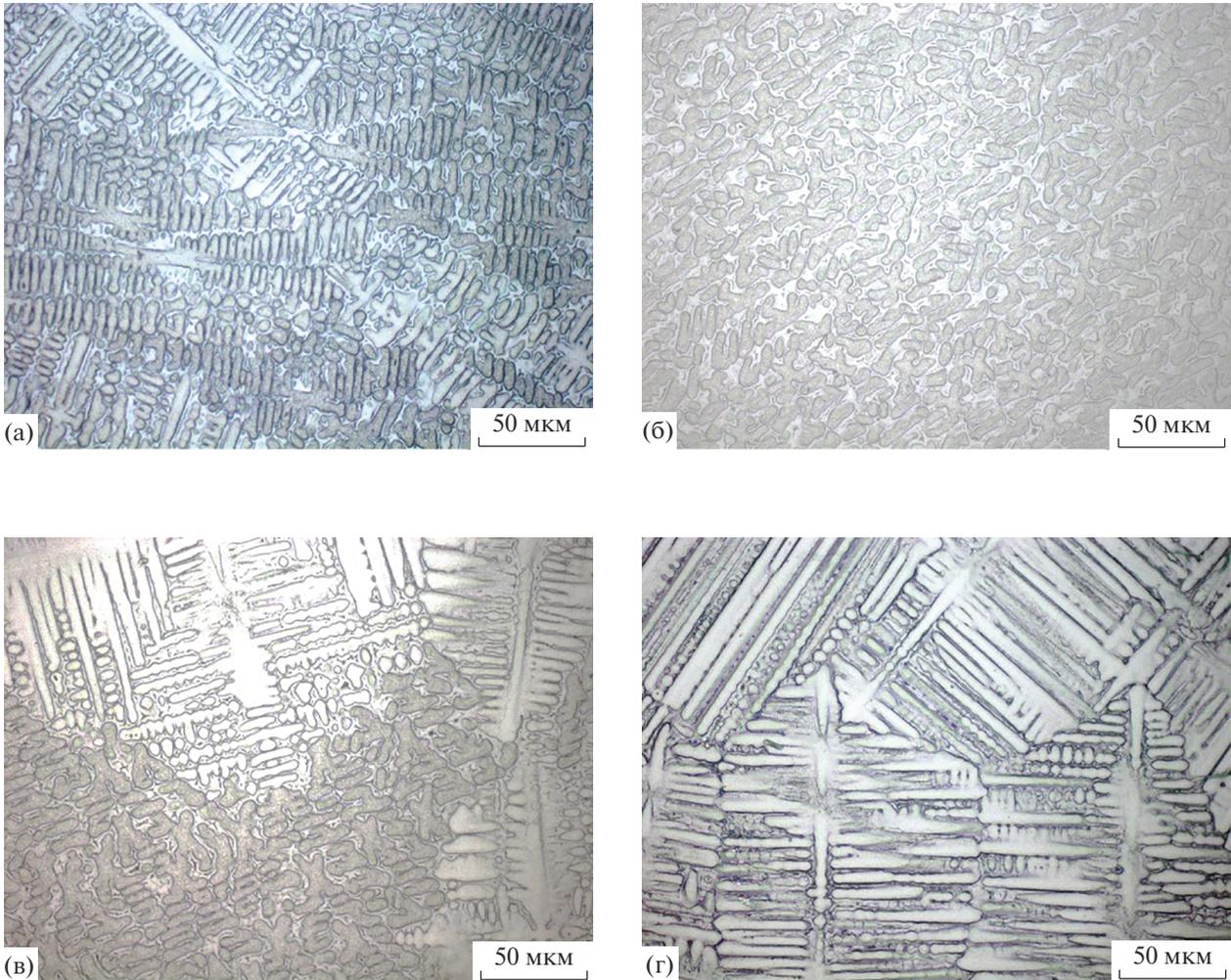


Рис. 5. Микроструктура образца, полученного охлаждением расплава на воздухе в тигле из зоны *C*: а – участок, закристаллизовавшийся ближе к стенкам тигля, б – переходная зона; в – граница переходной зоны, г – центральная часть тигля.



Рис. 6. Микроструктура образца, полученного охлаждением расплава на воздухе от температуры зоны *A*.

нялось другими дендритами – кристаллизующимися позже и уже значительно отличающимися по химическому составу от первичных кристаллов. Указанные факторы обуславливают в однофазном образце значительную концентрационную неоднородность.

Охлаждение с печью. Нелинейное охлаждение расплава с печью из всех температурных зон (*C*, *B* и *A*) сопровождается большим фазовым разнообразием. В таких образцах обнаружено присутствие твердого раствора на основе α - Bi_2O_3 (согласно метастабильным диаграммам состояния), а также δ^* -твердых растворов, β^* - Bi_2O_3 и метастабильной фазы η - Bi_2SiO_5 (табл. 1). На рис. 7 представлена дифрактограмма образца, полученного охлаждением с печью из зоны *C*, демонстрирующая наибольшее фазовое разнообразие.

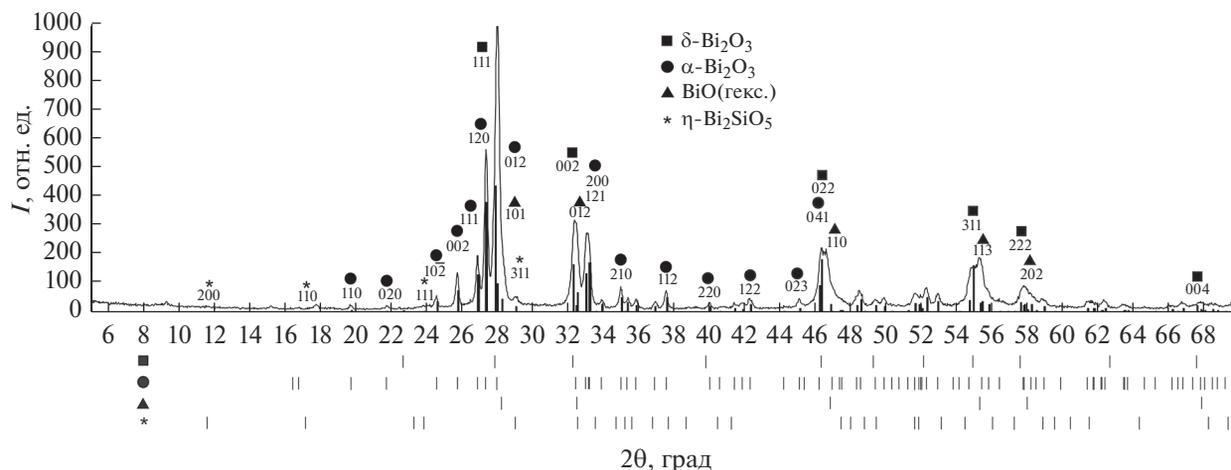


Рис. 7. Дифрактограмма образца, полученного медленным охлаждением расплава с печью из температурной зоны С.

Макроструктура образцов, полученных охлаждением расплава с печью от температур, относящихся к разным температурным зонам, сформирована хорошо различимыми крупными кристаллами, имеющими дендритную форму. Все образцы имеют одинаковый желтоватый оттенок. В них полностью отсутствуют “концентрические кольца”, образующиеся в образцах, полученных при высоких скоростях охлаждения.

Микроструктура таких образцов имеет схожую с дендритной структуру и двухфазное строение. Сами дендриты очень неоднородны и образованы чередованием темных и светлых участков (рис. 8). Междендритное пространство содержит светлые однородные зерна, имеющие близкую к равноосной форму.

Результаты РЭМ и ЛРСА показывают, что средняя концентрация кремния в дендритах меньше, чем в междендритном пространстве (рис. 9). Это различие невелико и на некоторых участках не превышает стандартного отклонения (табл. 2).

Содержание висмута и кислорода как внутри самих структурных составляющих (дендриты и междендритное пространство), так и при сравне-

нии структурных составляющих между собой мало изменяется.

Таким образом, при медленном охлаждении (с печью) из образовавшейся из расплава δ^* -фазы сначала выделяется твердый раствор на основе α - Bi_2O_3 (светлые области междендритного пространства, рис. 8), а затем, когда температура опускается ниже линии эвтектоидного превращения (785°C , рис. 16), дендриты δ^* -фазы претерпевают эвтектоидный распад, во время которого возможны различные варианты сложного метастабильного фазообразования (табл. 1). При ускоренном охлаждении (закалка тигля с расплавом в воду, охлаждение на воздухе), по-видимому, из-за диффузионных затруднений образования вторичных фаз и эвтектоидного распада не происходит и наблюдается только δ^* -фаза.

Термическую обработку расплава следует рассматривать как основной фактор управления метастабильным фазообразованием при кристаллизации расплава, содержащего 85.7 мол. % Bi_2O_3 и 14.3 мол. % SiO_2 . Перегрев расплава до температур, значительно превышающих температуру стабильного ликвидуса (900°C), как было показано в [25, 26, 28], приводит к полимеризации $[\text{SiO}_4]$ -

Таблица 2. Химический состав дендритов (темные участки) и междендритного пространства (светлые участки) в образцах, охлажденных с печью от различных температур, по результатам РЭМ

Элемент	Средняя концентрация элемента в образце, ат. %					
	1100°C		960°C		910°C	
	дендриты	междендритное пространство	дендриты	междендритное пространство	дендриты	междендритное пространство
Bi	43.3 ± 1.2	43.1 ± 1.7	44.4 ± 1.6	43.7 ± 1.6	43.0 ± 1.5	41.9 ± 1.5
Si	3.2 ± 0.6	4.9 ± 1	4.2 ± 0.7	5.1 ± 0.5	3.9 ± 0.8	6.0 ± 1.7
O	53.6 ± 1.4	52.0 ± 1.0	51.4 ± 1.7	51.3 ± 1.7	53.1 ± 1.6	52.1 ± 2.3

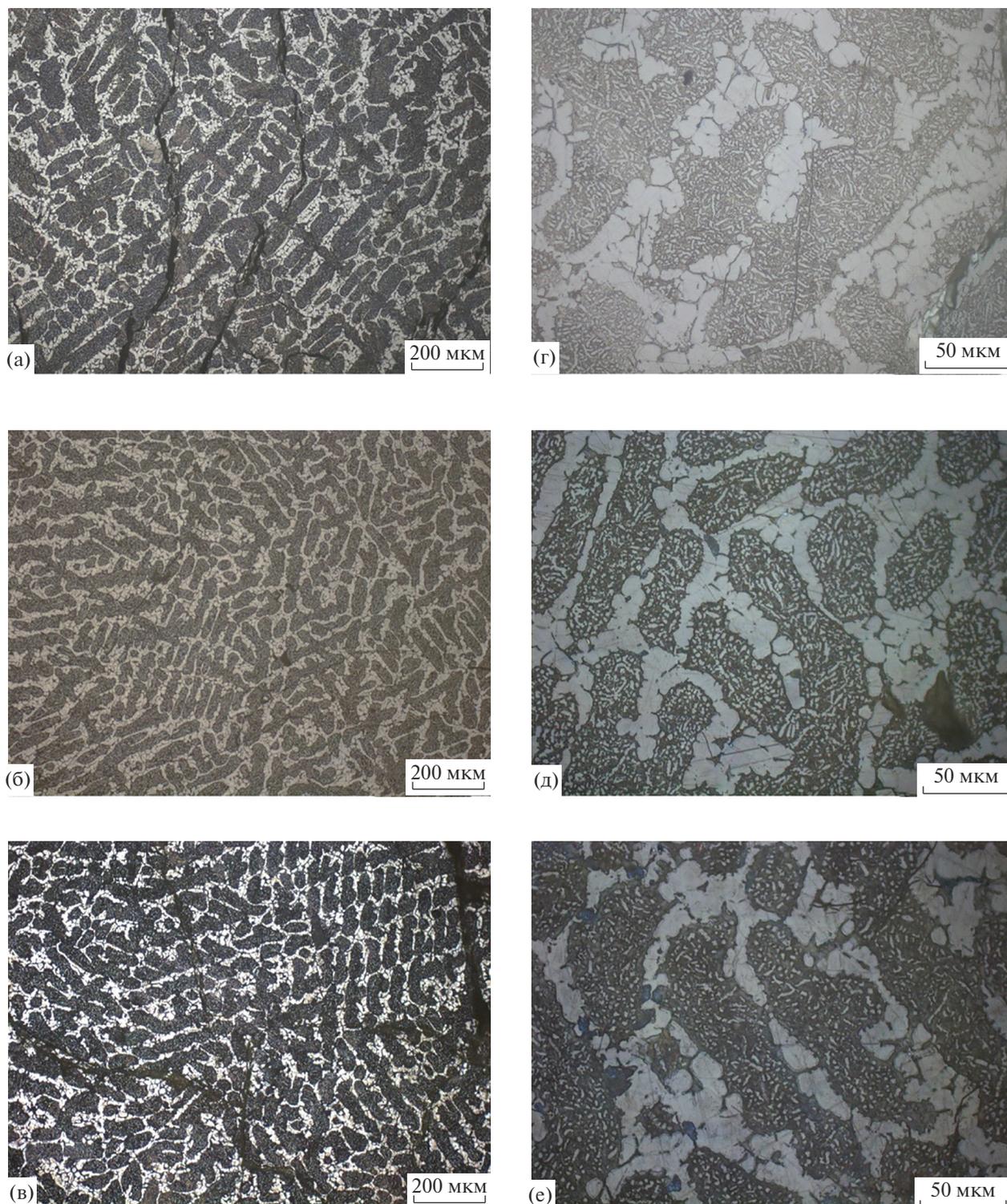


Рис. 8. Микроструктура образцов, полученных охлаждением расплава с печью из температурных зон: *C* (а, г), *B* (б, д) и *A* (в, е).

тетраэдров с образованием преимущественно Si_2O_7 -димеров.

Сохранение подобной структуры ближнего порядка в расплаве при относительно низких ско-

ростях его охлаждения затрудняет кристаллизацию стабильного стехиометрического соединения $\text{V}_{12}\text{SiO}_{20}$ и обеспечивает переохлаждение расплава на $\sim 140\text{--}150^\circ\text{C}$, что в свою очередь сопро-

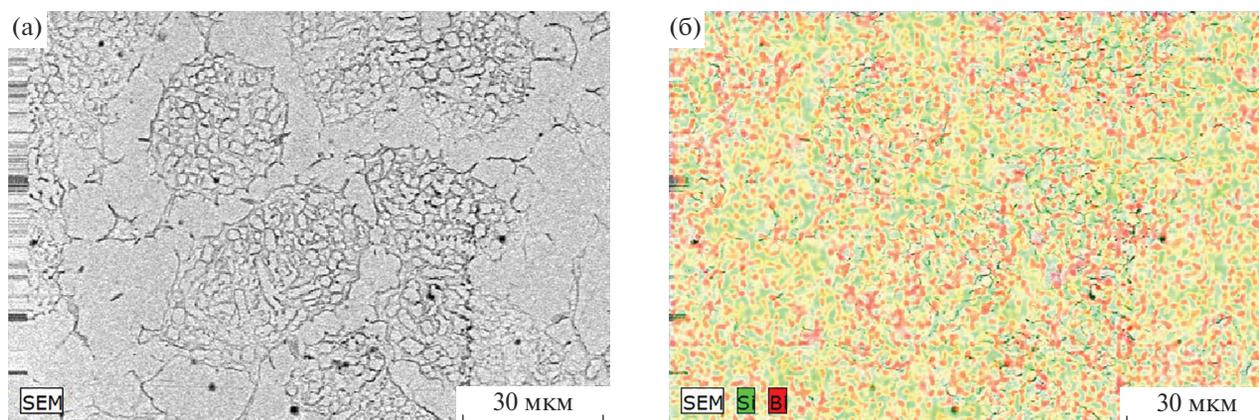


Рис. 9. РЭМ-изображение образца, полученного при охлаждении расплава с печи от температуры зоны C (а); карты распределения Bi и Si (б).

вождается кристаллизацией метастабильных фаз в соответствии с правилом ступеней Оствальда.

Существенным фактором, способствующим метастабильному фазообразованию в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, является взаимодействие расплава с поверхностью платинового контейнера. В работе [29] показано, что определяющую роль в процессе взаимодействия Pt с оксидным висмутсодержащим расплавом играет окисление платины, которое может осуществляться как растворенным в расплаве кислородом, так и собственными кислородсодержащими ионами расплава. Изучение фазового состава пленок, образующихся на платине в процессе ее взаимодействия с расплавом, показало, что с увеличением температуры изменяется фазовый состав оксидной пленки на платине. При температуре выше 1200°C основную долю в пленке составляет PtO, что связано с термической нестабильностью высших оксидов платины. Кроме того, в составе такой пленки обнаружен продукт ее взаимодействия с расплавом — соединение Bi_2PtO_4 . Это соединение изоструктурно Bi_2CuO_4 [30, 31] и содержит перовскитоподобные элементы структуры, способные обеспечить зарождение и стабилизацию фаз со структурой Ауривиллиуса. Таким образом, кристаллическая структура и состояние поверхности продуктов взаимодействия платинового контейнера и расплава могут существенно влиять на процесс зародышеобразования при кристаллизации переохлажденного метастабильного расплава, формируя “затравочные кристаллы” для метастабильной фазы. Такое влияние — очевидный аналог принципа ориентационно-размерного соответствия Данкова–Конобеевского для твердофазных превращений [32, 33].

В нашей предыдущей работе [28] для соотношения 1 : 1 в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ также было показано, что даже при высоких скоростях охлаждения (закалка в воду), когда весь расплав затверде-

вает с образованием стекла, в тех местах, где он контактировал с дном и стенками платинового тигля, все равно будет образовываться тончайший слой метастабильных поликристаллов.

Кристаллизация стабильной фазы $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ со структурой силленита, которая происходит при выливании расплава на платиновую пластину [34] и сопровождается большим экзотермическим эффектом, т.н. “самораскаливанием”, является следствием иной последовательности превращений. В этом случае высокая скорость охлаждения расплава и, следовательно, высокое переохлаждение не связаны с влиянием фактора ориентационно-размерного соответствия (выливание расплава происходит на чистую платиновую пластину), а массовое зародышеобразование даже в условиях большого переохлаждения сопровождается большим экзотермическим эффектом. В условиях низкой теплопроводности оксидных фаз это вызывает множество локальных перегревов в кристаллизующемся образце, температура которых превышает температуру распада метастабильных состояний, что приведет к их распаду и еще большему перегреву, т.к. процесс распада также будет сопровождаться экзотермическим эффектом. “Самораскаливание” образца вызывает лавинообразное повышение температуры, сопровождающееся переходом в стабильное состояние с формированием $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что главными факторами в реализации метастабильного фазообразования в образце состава $\text{Bi}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 85.7 : 14.3$ (мол. %) являются термическая обработка расплава, обеспечивающая метастабильное равновесие (термодинамический фактор) и его взаимодействие с оксидами платины на стенках и дне тигля (кинетический фактор). Продукты взаимодействия расплава с

оксидами платины являются “затравками” при кристаллизации метастабильных фаз из метастабильного расплава. Переохлаждению расплава и формированию его метастабильного состояния способствует изменение его структуры при полимеризации $[\text{SiO}_4^-]$ -тетраэдров. Взаимодействие такого расплава с высокотемпературной фазой Bi_2PtO_4 может также способствовать кристаллизации $\delta(\delta^*)\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Показано, что при охлаждении расплава с высокими скоростями (закалка в воду или охлаждение на воздухе) после термической обработки (изотермическая выдержка при температурах, относящихся к зоне C), образуется δ^* -твердый раствор со структурой высокотемпературного $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Установлено, что медленное охлаждение расплава с печью сопровождается образованием вторичной фазы $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ с дальнейшим частичным или полным эвтектоидным распадом дендритных кристаллов $\delta^*\text{-Bi}_2\text{O}_3$ на сложную смесь метастабильных фаз (возможно образование $\beta^*\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\eta\text{-Bi}_2\text{SiO}_5$). Отсутствие фазы $\eta\text{-Bi}_2\text{SiO}_5$ в продуктах кристаллизации может говорить о том, что она будет образовываться в эвтектоиде. Ускоренное охлаждение расплава будет подавлять как образование вторичных фаз, так и эвтектоидный распад.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания по науке Сибирского федерального университета, проект № ФСРЗ-2020–0013.

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

Использовано оборудование Центра коллективно-пользования “Наукоёмкие методы исследования и анализа новых материалов, наноматериалов и минерального сырья” ФГАОУ ВО “Сибирский федеральный университет”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vohl P., Nisenson P., Oliver D.S.* Real-Time Incoherent-to-Coherent Optical Converter // *IEEE Trans. Electron Devices.* 1973. V. 20. № 11. P. 1032–1037. doi: 10.1109/T-ED.1973.17786
2. *White J.O., Yariv A.* Real-Time Image Processing Via Four-Wave Mixing in a Photorefractive Medium // *Appl. Phys. Lett.* 1980. V. 37. № 1. P. 5–7.
3. *Burattini E., Capuccio G., Ferrari M.C., Grandolfo M., Vecchia P., Efendiev Sh.M.* Medium Infrared Transmittance and Reflectance Spectra of $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$, $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, and $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ Single Crystals // *J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys.* 1988. V. 5. № 3. P. 714–720. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.5.000714>
4. *Шлегель В.Н., Панцуркин Д.С.* Выращивание кристаллов низкоградиентным методом Чохральского $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ // *Кристаллография.* 2011. Т. 56. № 2. С. 367–372.
5. *Mori M., Yagai Y., Yatagai T., Watanabe M.* Optical Learning Neural Network with a Pockels Readout Optical Modulator // *Appl. Opt.* 1998. V. 37. № 14. P. 2852–2857. <https://doi.org/10.1364/AO.37.002852>
6. *Jeong B.-J., Joung M.-R., Kweon S.-H., Kim J.-S., Nahma S., Choi J.-W., Hwang S.-J.* Microstructure and Microwave Dielectric Properties of $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ Ceramics // *Mater. Res. Bull.* 2012. № 47. P. 4510–4513.
7. *Демин А.Н., Смыслов В.И., Клементьев А.Т.* Метрологический анализ волоконно-оптических датчиков электрического тока на основе кристаллов с кубической симметрией $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ и $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ // *Измерение. Мониторинг. Управление. Контроль.* 2016. № 2 (16). С. 28–34.
8. *Павленко А.В., Черкашина Н.И., Ястребинский Р.Н., Носков А.В.* Расчет коэффициентов пропускания быстрых электронов при прохождении через полимерный полиимидный композиционный материал, наполненный силикатом висмута // *ВАНТ.* 2017. № 5 (111). С. 21–26.
9. *Xiong Y., Dang B., Wang C., Wang H., Zhang S., Sun Q., Xu X.* Cellulose Fibers Constructed Convenient Recyclable 3D Graphene-Formicary-like $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Aerogels for the Selective Capture of Iodide // *ACS Appl. Mater.* 2017. V. 9. № 24. P. 20554–20560. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b03516>
10. *Liu L., Chen N., Lei Y., Xue X., Li L., Wang J., Komarneni S., Zhu H., Yang D.* Micro-Nanostructured $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ with Surface Oxygen Vacancies as Superior Adsorbents for SeO_x^{2-} Ions // *J. Hazard. Mater.* 2018. V. 360. P. 279–287. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.08.025>
11. *Жереб В.П., Скорикови В.М.* Влияние метастабильных фаз на совершенство монокристаллов стабильных соединений с оксидом висмута // *Неорган. материалы.* 2003. Т. 39. № 11. С. 1365–1372.
12. *Новоселов И.И., Макаров И.В., Федотов В.А., Иванникова Н.В., Шубин Ю.В.* Синтез оксидной висмутгерманиевой шихты для выращивания монокристаллов $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ // *Неорган. материалы.* 2013. Т. 49. № 4. С. 429–433. <https://doi.org/10.7868/S0002337X13030135>
13. *Панцуркин Д.С.* Изучение закономерностей формообразования и качества кристаллов германатов и силикатов висмута, выращенных низкоградиентным методом Чохральского: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск: Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 2011.
14. *Zhang H., Feng Y., Jia S., Jiang D., Zhan Q.* Enhancing the Photocatalytic Performance of $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ by in situ Grown $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ and Bi Through Two-Step Light Irradiation Method // *Appl. Surf. Sci.* 2020. № 520. 146355. doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146355
15. *Zhang J., Han Q., Wang X., Zhu J., Duan G.* Synthesis of $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ Microflowers and Nanosheets Using $\text{CH}_3\text{COO}(\text{BiO})$ Self-Sacrifice Precursor // *Mater. Lett.* 2016. № 162. P. 218–221. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.10.024>

16. *Водянкин А.А., Ушаков И.П., Белик Ю.А., Водянкина О.В.* Синтез и фотокаталитические свойства материалов на основе силикатов висмута // Кинетика и катализ. 2017. Т. 58. № 5. С. 606–613. <https://doi.org/10.7868/S0453881117050264>
17. *Yin Y., Li F., Zhan Q., Jiang D., Chen R.* Synthesis of δ - $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ Composites with Enhanced Photocatalytic Activity by Hydrothermal Method // Mater. Res. Bull. 2018. V. 103. P. 47–54. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.03.021>
18. *Jeong B.-J., Joung M.-R., Kweon S.-H., Kim J.-S., Nahm S., Choi J.-W., Hwang S.-J.* Microstructures and Microwave Dielectric Properties of Bi_2O_3 -Deficient $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ Ceramics // J. Am. Ceram. Soc. 2013. V. 96. № 7. P. 2225–2229. <https://doi.org/10.1111/jace.12323>
19. *Vasconcelos I.F., Pimenta M.A., Sombra A.S.B.* Optical Properties of $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (BSO) and $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (BTO) Obtained by Mechanical Alloying // J. Mater. Sci. 2001. № 36. P. 587–592.
20. *Lu J., Wang X., Jiang H.* Synthesis of Pure $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ Powder by Molten Salt Method // Appl. Mech. Mater. 2012. V. 182–183. P. 52–56.
21. *Xu J., Liu J.* Facet-Selective Epitaxial Growth of δ - Bi_2O_3 on ZnO Nanowires // Chem. Mater. 2016. № 28. P. 8141–8148. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b01739>
22. *Zhu S., Lu L., Zhao Z., Wang T., Liu X., Zhang H., Dong F., Zhang Y.* Mesoporous Ni-Doped δ - Bi_2O_3 Microspheres for Enhanced Solar-Driven Photocatalysis: A Combined Experimental and Theoretical Investigation // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. № 17. P. 9394–9401. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b01608>
23. *Wang X., Jayathilake R., Taylor D.D., Rodriguez E.E., Zachariah M.R.* Study of C/Doped δ - Bi_2O_3 Redox Reactions by In-Operando Synchrotron X-ray Diffraction: Bond Energy/Oxygen Vacancy and Reaction Kinetics Relationships // J. Phys. Chem. C. 2018. V. 122. № 16. P. 8796–8803. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b01402>
24. *Fan H.T., Pan S.S., Teng X.M., Ye C., Li G.H., Zhang L.D.* δ - Bi_2O_3 Thin Films Prepared by Reactive Sputtering: Fabrication and Characterization // Thin Solid Films. 2006. № 513. P. 142–147. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.01.074>
25. *Каргин Ю.Ф., Жереб В.П., Скориков В.М.* Стабильное и метастабильное фазовые равновесия в системе Bi_2O_3 - SiO_2 // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36. № 10. С. 2611–2616.
26. *Жереб В.П.* Метастабильные состояния в оксидных висмутсодержащих системах. М.: МАКС Пресс, 2003. С. 162.
27. *Жереб В.П.* Физико-химические исследования метастабильных равновесий в системах Bi_2O_3 - ЭO_2 , где Э—Si, Ge, Ti: Автореф. дис... канд. хим. наук. М.: ИОНХ АН СССР, 1980. 22 с.
28. *Бермешев Т.В., Жереб В.П., Тас-Оол Р.Н., Мазурова Е.В., Метелица С.И.* Расслаивание в системе Bi_2O_3 - SiO_2 . Влияние условий охлаждения расплава на фазовый состав и микроструктуру продуктов затвердевания // Изв. Академии наук. Сер. хим. 2021. № 8. С. 1462–1470.
29. *Воскресенская Е.Н.* Взаимодействие платины с расплавленными висмутсодержащими оксидами: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: ИОНХ АН СССР, 1983. 24 с.
30. *Schwartz K.B., Prewitt C.T.* Structural and Electronic Properties of Binary and Ternary Platinum Oxides // J. Phys. Chem. Solids. 1984. V. 45. № 1. P. 1–21.
31. *Tsang C.-F., Meen J.K., Elthon D.* Phase Equilibria of the Bismuth Oxide -CoPer Oxide System in Oxygen at 1 atm // J. Am. Ceram. Soc. 1994. V. 77. № 12. P. 3119–3124.
32. *Данков П.Д.* Механизм фазовых превращений с точки зрения принципа ориентационного и размерного соответствия // Изв. сектора физ.-хим. анализа АН СССР. 1943. Т. 16. № 1. С. 82–96.
33. *Коновеевский С.Т.* О природе связей в металлах // Докл. на совещании по теории металлических сплавов. М.: Изд-во МГУ, 1952. С. 4.
34. *Bermeshev T.V., Zhereb V.P., Yasinskiy A.S., Mazurova E.V., Bundin M.P., Samoilo A.S., Bepalov V.M., Merdak N.V., Yushkova O.V., Yuryev P.O., Bezrukikh A.I.* Casting Synthesis of $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ // Mendeleev Commun. 2021. V. 31. № 5. P. 721–722. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.09.043>