

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ**

УДК 541.1

© 1992 г.

ГУСАРОВ В. В., СЕМИН Е. Г.

**ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СУБСОЛИДУСНОЙ ОБЛАСТИ
КВАЗИБИНАРНОЙ СИСТЕМЫ BeAl_2O_4 - $[\text{BeFe}_2\text{O}_4]$**

Методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов, мессбауэровской и ИК спектроскопии изучено состояние компонентов системы $\text{BeO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Проведено самосогласование разнородных экспериментальных данных на базе предложенной термодинамической модели. Построена диаграмма фазовых равновесий субсолидусной области системы BeAl_2O_4 - $[\text{BeFe}_2\text{O}_4]$. Сравнение экспериментальных и рассчитанных данных, исходя из термодинамической модели, показало высокую степень совпадения, что свидетельствует о надежности предложенной модели.

Сведения о равновесных состояниях в системе $\text{BeO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ представляют интерес с точки зрения синтеза керамических материалов и монокристаллов [1-6]. Квазибинарный разрез BeAl_2O_4 - $[\text{BeFe}_2\text{O}_4]$ указанной системы, в котором доминирует фаза $\text{BeAl}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$, имеет особенно большое значение, так как на основе фаз со структурой хризоберилла создан ряд наиболее перспективных материалов современной техники [3-5], а также аналогов природных драгоценных камней (александрита) [5-6]. Вместе с тем сведения о субсолидусной области рассматриваемой диаграммы состояния весьма отрывочны. Попытки расширения экспериментального набора данных и их систематического анализа сделаны в работах [7-8], но при этом исследуемая область ограничивалась температурами $T < 1600$ К. Настоящее исследование посвящено анализу системы BeAl_2O_4 - $[\text{BeFe}_2\text{O}_4]$ в области ее твердофазного состояния и химической стабильности исходных компонентов на воздухе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы синтезировали методом «отжиг – закалка». Температуру изотермической обработки выдерживали с точностью $T = \pm 0,5$ К (ВРТ-2) и определяли стандартными термопарами ПП-1 и ПР-30/6 с точностью не ниже $\pm 0,55$ и $0,75$ К соответственно. Поправки на систематическую погрешность, связанную с режимом термообработки, брали в соответствии с результатами работы [9]. Время изотермической выдержки определяли, исходя из предварительно проведенных кинетических исследований [8-11]. Во всех случаях оно превышало $\tau \approx 3 \cdot 10^5$ с. Кроме указанных, были выполнены и другие требования прецизионного исследования диаграмм фазовых равновесий [2].

Экспериментальное исследование синтезированных составов проводили методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов, а также мессбауэровской и ИК спектроскопии. Съёмку дифрактограмм осуществляли на приборе ДРОН-2 в режиме пошагового накопления интенсивности. Для получения монохроматизированного

рентгеновского излучения использовали трубку с железным зеркалом анода и пентаграфитовый монохроматор ($\lambda_{\text{FeK}\alpha_1} = 0,193597$ нм).

Мессбауэровские спектры снимали на установке ЯГРС-4. Накопление спектра осуществляли в многоканальном анализаторе АИ-4096. В качестве источника γ -излучения служили ядра изотопа ^{57}Co в Pd. Для определения отношения коэффициентов мессбауэра изучали температурную зависимость мессбауэровских спектров в диапазоне $T=80\text{--}670$ К.

ИК спектры образцов снимали в широком температурном диапазоне ($T=295\text{--}2300$ К) по методике, описанной в работе [12].

Экспериментальные точки на фазовой диаграмме $\text{BeAl}_2\text{O}_4\text{--}[\text{BeFe}_2\text{O}_4]$ определяли на основании рентгеновского (зависимость параметров элементарной ячейки от состава и температуры отжига) и мессбауэровского исследований. Данные по растворимости компонентов в фазах на основе оксидов бериллия, алюминия и железа, необходимые для обоснования термодинамической модели, были получены ранее [2, 13]. Другие экспериментальные сведения, требуемые для решения задач идентификации и оценки термодинамической модели, описывающей сосуществующие фазы переменного состава (пространственно разделенные и сопряженные – «регулярные» [14]), получены путем анализа заселенности структурно-неэквивалентных позиций в хризоберилле ионами Al^{3+} и Fe^{3+} . Для надежного решения задач идентификации и оценки модели использовали устойчивые алгоритмы, построенные на базе системно операционального подхода к анализу данных [15].

Заселенность позиций в $\text{BeAl}_{1-x}^{\text{I}}\text{Fe}_x^{\text{I}}\text{Al}_{1-y}^{\text{II}}\text{Fe}_y^{\text{II}}\text{O}_4$ (индексы I, II указывают на структурно-неэквивалентные положения катионов) определяли методом полнопрофильного анализа с использованием программы PRFNIL 2, разработанной в [16], и путем анализа мессбауэровских спектров образцов (программа MOSSBAUER [2]).

В качестве критерия самосогласованности экспериментальных данных и проверочного критерия адекватности термодинамической модели в данном случае используется степень совпадения экспериментально и теоретически построенных диаграмм фазовых равновесий на иерархическом уровне с компонентами BeAl_2O_4 и $[\text{BeFe}_2\text{O}_4]$. Указанный критерий имел неформализованный (визуальный) характер и не был применен для вторичной коррекции термодинамической модели в связи с возникшими при этом трудностями методического и математического характера.

Термодинамическое описание рассматриваемой системы строили, базирясь на представлениях иерархической равновесной термодинамики, выделяя при анализе в соответствии с операциональной различимостью три уровня иерархии – система из пространственно сопряженных фаз (подрешетки в $\text{BeAl}_{1-x}^{\text{I}}\text{Fe}_x^{\text{I}}\text{Al}_{1-y}^{\text{II}}\text{Fe}_y^{\text{II}}\text{O}_4$), пространственно разделенных фаз ($\text{BeAl}_{2-x_1}\text{Fe}_{x_1}\text{O}_4\text{--}\text{BeAl}_{2-x_2}\text{Fe}_{x_2}\text{O}_4$) и фаз, содержащих пространственно разделенные составляющие (например, $[\text{BeFe}_2\text{O}_4]=\text{BeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3$). Математический аппарат термодинамики последнего уровня базируется на понятии парциальной термодинамической функции гетерогенной системы, введенном Ворониным [17].

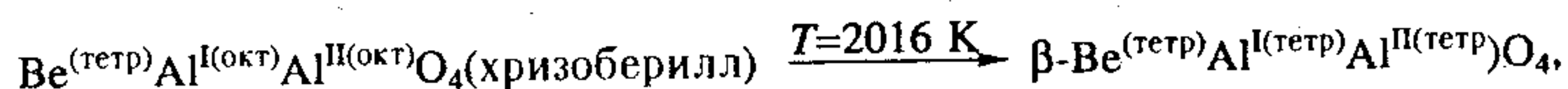
При построении термодинамических функций фазы на основе $[\text{BeFe}_2\text{O}_4]$ пренебрегали составляющими, обусловленными растворимостью корунда и гематита в оксиде бериллия и BeO в твердом растворе $\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_2\text{O}_3$ в связи с их относительно малыми значениями [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сравнение экспериментально построенной диаграммы фазовых равновесий (система дискретных знаков на координатной плоскости температура – состав) и данных, рассчитанных из термодинамической модели (непрерывная кривая на том же графике), показывает достаточно высокую степень согласованности результатов (рис. 1). Вместе с тем следует отметить систематический характер отклонений,

которые достигают наибольших значений в области равновесия фаз на основе хризоберилла и $[\text{BeAl}_2\text{O}_4]$. Сделать однозначное заключение об основном источнике неполного согласования результатов на данном этапе не представляется возможным. Несогласованность может быть связана как с несовершенством термодинамической модели системы, так и с погрешностями экспериментального характера. Последние вызваны в большей степени спецификой синтезированных образцов, являющихся поликристаллическими объектами, т.е. приближаясь к некоторому локально-равновесному состоянию, они могут быть далеки от глобального равновесия и при этом достаточно слабо эволюционировать. В зависимости от структуры и толщины локально-равновесных поверхностных фаз и степени развитости межфазной и межкристаллитной поверхности погрешность в определении состава может достигать 2–5 мол. % [8].

Термодинамический анализ возможности твердофазных превращений в компонентах BeAl_2O_4 и $[\text{BeFe}_2\text{O}_4]$, проведенный на основе имеющихся сведений о термодинамических свойствах бериллий-, алюминий- и железосодержащих оксидов и термодинамических характеристик катионов в различных координационных состояниях [18], показал гипотетическую осуществимость только одного твердофазного превращения:



так как рассчитанные критические температуры остальных гипотетических фазовых переходов существенно превышают температуру плавления (образования жидкой фазы) или лежат в области кинетической затрудненности твердофазных процессов.

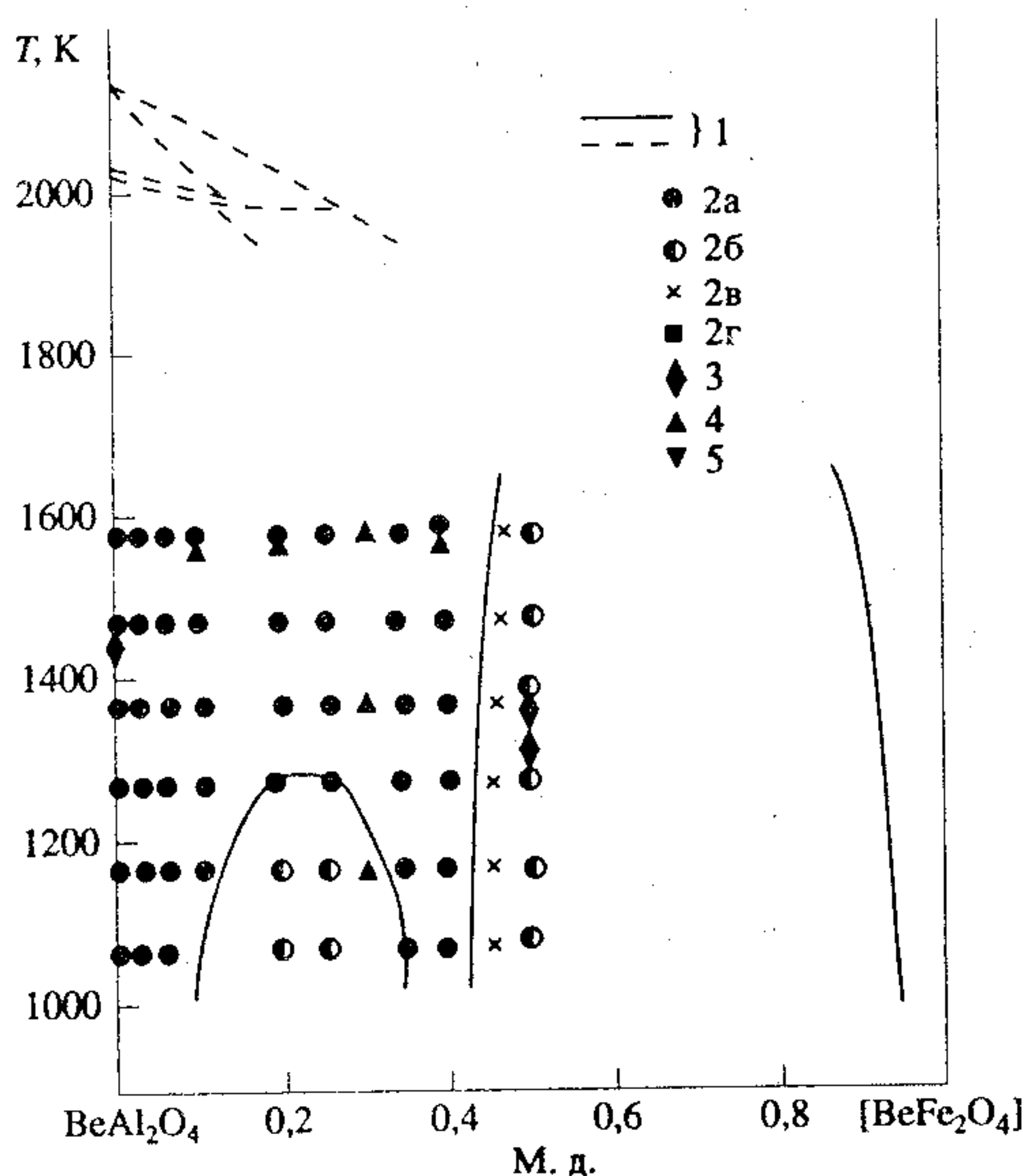


Рис. 1. Диаграмма состояния субсолидусной области системы BeAl_2O_4 - $[\text{BeFe}_2\text{O}_4]$. 1 – результаты термодинамического расчета; 2 – экспериментальные данные настоящего исследования; 2а – однофазная область, 2б – гетерофазная область, 2в – предел изоморфной смесимости, 2г – β - BeAl_2O_4 ; 3 – данные [22]; 4 – данные [23]; 5 – температура плавления BeAl_2O_4 по данным [19]

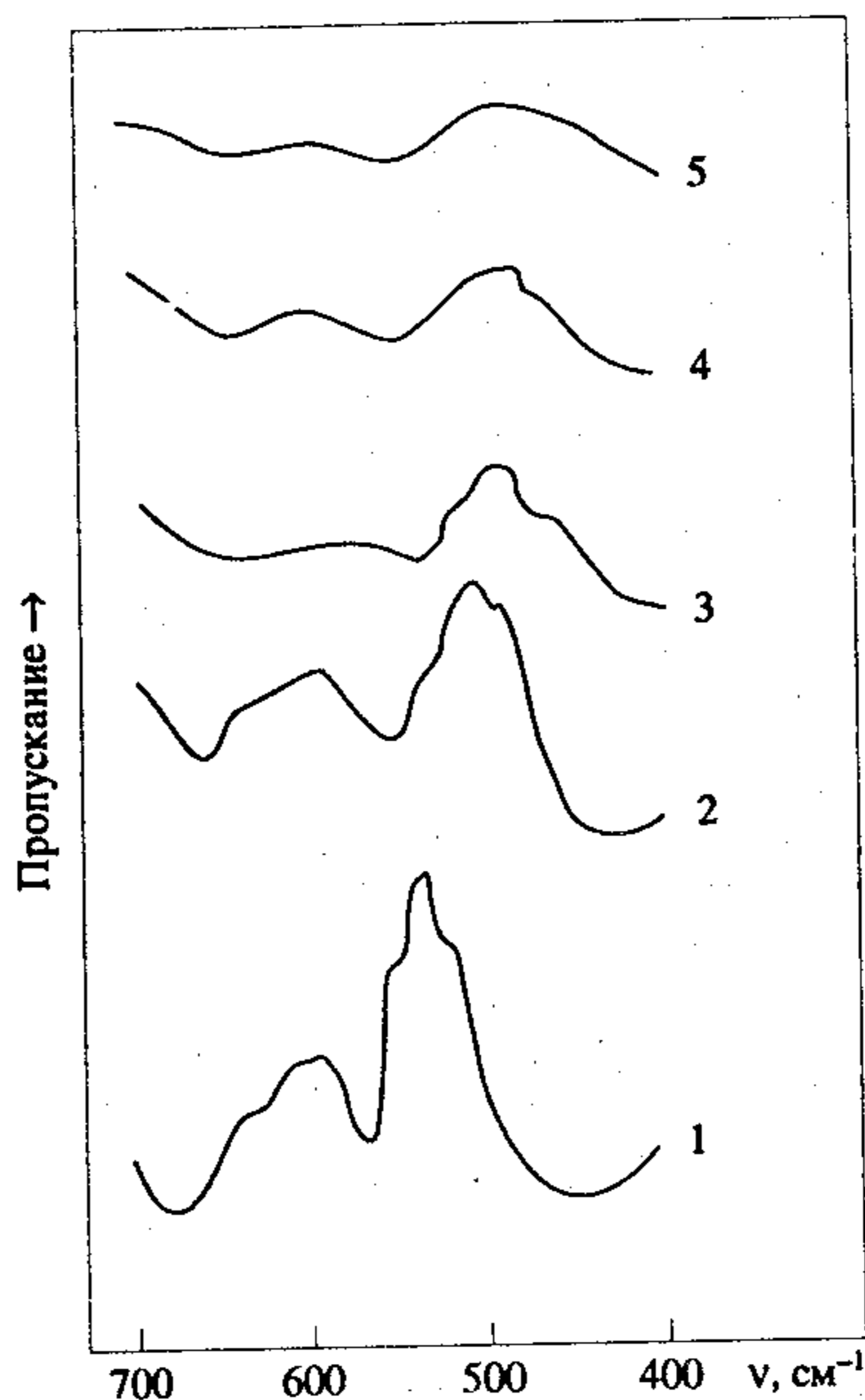


Рис. 2. ИК спектры BeAl_2O_4 при различных температурах. 293 (1), 873 (2), 1473 (3), 2073 (4), 2273 К (5)

Образование соединений $\beta\text{-BeAl}_2\text{O}_4$ при температурах, близких к температуре плавления, подтверждается данными работы [19], в которой указанная модификация ошибочно названа низкотемпературной. Следует отметить, что замеченное в [19] практически полное отсутствие растворимости ионов Cr^{3+} в полученном соединении объясняется только в том случае, когда ионы Al^{3+} обладают тетраэдрической координацией, т.е. гипотетическая структура, положенная в основу термодинамического расчета, находит дополнительное экспериментальное подтверждение. Прогнозируемая слабая упорядоченность чередования катионных подрешеток сближает рассматриваемую структуру со структурой расплава, т.е. образующаяся твердая фаза близка, по-видимому, по своему строению к стеклообразному состоянию. Вместе с тем в отличие от стеклообразного состояния модификацию $\beta\text{-BeAl}_2\text{O}_4$ нельзя считать метастабильным образованием, о чем свидетельствуют результаты термодинамического анализа и данные ИК спектроскопического исследования в температурном диапазоне 293–2300 К, причем ИК спектры хризоберилла снимали, начиная с $T=293$ К и пошагово увеличивая температуру (рис. 2). При этом в области $T=2070$ К обнаружены изменения в ИК спектре образца, которые не могут быть объяснены как суперпозиция наблюдающихся эффектов закономерных смещений полос в область низких частот и их уширения с повышением температуры. Так, характерная полоса для октаэдра $[\text{AlO}_6]$ $\nu=535$ cm^{-1} ($\lambda=18,7$ мкм) [20], сдвигающаяся в область низких частот (530 и 510 cm^{-1} при 873 и 1473 К соответственно), не наблюдается в спектрах при 2070 К и выше, включая образование расплава (рис. 2). Указанная эволюция ИК спектров находит объяснение в случае изменения ионами Al^{3+} своей координации.

Самосогласованность различного рода данных о составе, структуре и свойствах фаз, базирующихся на единой термодинамической модели трехуровневой (с точки зрения системно операциональных представлений) системы, свидетельствует о высокой степени надежности построенной диаграммы фазовых равновесий в системе $\text{BeAl}_2\text{O}_4\text{--}[\text{BeFe}_2\text{O}_4]$ и служит еще одним экспериментальным подтверждением адекватности иерархических термодинамических моделей [14, 21] реальным объектам.

Список литературы

1. Семин Е. Г., Зубенко Л. В., Зубенко В. П., Манаков В. М. // Журн. неорган. химии. 1976. Т. 21. № 1. С. 273.
2. Суворов С. А., Семин Е. Г., Гусаров В. В. // Фазовые диаграммы и термодинамика оксидных твердых растворов. Л.: Изд-во ЛГУ, 1986. 140 с.
3. Гусаров В. В., Федоров С. В., Семин Е. Г., Суворов С. А. // Всесоюз. конф. по физико-химическим основам технологии сегнетоэлектрических и родственных материалов: Тез. докл. М.: Наука, 1983. С. 15.
4. Гусаров В. В., Матросов В. Н., Семин Е. Г., Суворов С. А. // Каталитические процессы и катализаторы. Межвуз. сб. науч. тр. Л.: ЛТИ, 1982. С. 76.
5. Физика и спектроскопия лазерных кристаллов / Под. ред. Каминского А. А., Аминова Л. К., Ермолаева В. Л. и др. М.: Наука, 1986. С. 41.
6. Vukin G. V., Matrosov V. N., Syomin E. G., et al. // J. Cryst. Growth. 1981. V. 52. P. 537.
7. Гусаров В. В., Матросов В. Н., Семин Е. Г., Суворов С. А. // Тез. докл. V Всесоюз. симп. по проблеме изоморфизма. М.: Изд-во АН СССР, 1981. С. 54.
8. Гусаров В. В., Суворов С. А. Деп. в ОНИИТЭХИМ г. Черкассы 27.05.88, № 787-ХII-88 (Л.: ЛТИ, 1988. 104 с.)
9. Гусаров В. В., Полякова В. В., Суворов С. А. Деп. в ОНИИТЭХИМ г. Черкассы 5.04.87, № 351-ХII-87 (Л.: ЛТИ, 1987. 26 с.)
10. Семин Е. Г. // Журн. прикл. химии. 1977. Т. 50. № 6. С. 1378.
11. Гусаров В. В., Суворов С. А. // Журн. общ. химии. 1988. Т. 58. № 4. С. 932.
12. Шевяков А. М., Семин Е. Г., Сизоненко А. П. и др. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 223. № 2. С. 418.
13. Гусаров В. В., Семин Е. Г., Суворов С. А. // Журн. прикл. химии. 1983. Т. 56. № 9. С. 1956.
14. Гусаров В. В. Деп. в ОНИИТЭХИМ г. Черкассы 21.11.86, № 1423-ХII-86 (Л.: ЛТИ, 1986. 44 с.)
15. Чебраков Ю. В., Гусаров В. В. // Технология проектирования программных и аппаратных средств вычислительных систем. Материалы научно-технической конф. 15–16 февраля 1989 г. Л.: ЛДНТИ, 1989. С. 91.
16. Кирик С. Д., Борисов С. В., Федоров В. Е. // Журн. структур. химии. 1981. Т. 22. № 2. С. 205.
17. Воронин Г. Ф. // Современные проблемы физической химии. Т. 9. М.: Изд-во МГУ, 1976. С. 29.
18. Резницкий Л. А. // Калориметрия твердого тела (структурные, магнитные, электронные превращения). М.: Изд-во МГУ, 1981. 184 с.
19. Матросов В. Н., Алимбиев А. И., Матросова Т. А. // Докл. АН БССР. 1986. Т. 30. № 10. С. 933.
20. Плюснина И. И. // Геохимия. 1963. № 2. С. 158.
21. Гусаров В. В. // Изв. вузов. Физика. 1990. Т. 33. № 11. С. 125.
22. Lang S. M., Roth R. S., Fillmor C. L. // J. Research Nat. Bur. Stand. 1954. V. 53. № 4. P. 201.
23. Foresteir H., Galand M. // Compt. Rend. Acad. Sci. 1931. T. 193. № 17. S. 733.

Санкт-Петербургский
технологический институт

Поступила в редакцию
23.12.91