

3. Дзязько Ю.С. // Укр. хим. журн. -2008. -74, № 8. -С. 82—85.
4. Dzyazko Yu.S., Mahmoud A., Lapicque F., Belyakov V.N. // J. Appl. Electrochem. -2007. -37, № 2. -Р. 209—217.
5. Дзязько Ю.С., Беляков В.Н., Стефаняк Н.В., Василюк С.Л. // Укр. хим. журн. -2006. -72, № 6. -С. 26—31.
6. Bottino A., Capannelli G., D'Asti V., Piaggio P. // Sep. Purif. Technol. -2001. -22-23. -Р. 269—275.
7. Yu Shui Li, Lu Yan, Chai Bao Xiang, Liu Jiang Hong // Desalination. -2006. -196, № 1-3. -Р. 76—83.
8. Cuiming Wu, Tongwen Xu, Weihua Yang // J. Membr. Sci. -2003. -224, № 1-2. -Р. 117—125.
9. Resina M., Macanas J., de Gyves J., Mucos M. // J. Membr. Sci. -2006. -268, № 1. -Р. 57—64.
10. Wu Cuiming, Xu Tongwen, Yang Weihua // J. Membr. Sci. -2003. -216, № 1-2. -Р. 269—278.
11. Розанов И.А., Медведева Л.Я., Береснев Э.Н. и др. // Журн. неорганической химии. -1986. -3, № 26. -С. 668—676.
12. Розанов И.А., Медведева Л.Я., Береснев Э.Н. // Координационная химия. -1976. -2, № 11. -С. 1471—1476.
13. Hale D.K., McGauley D.J. // Trans. Faraday Soc. -1961. -57. -Р. 135—149.
14. Березина Н.П., Демина О.А., Гнусин Н.П., Тимофеев С.В. // Электрохимия. -1989. -35, № 11. -С. 1467—1472.
15. Бортун А.И., Кващенко А.П., Беляков В.Н. // Укр. хим. журн. -1985. -51, № 6. -С. 29—34.
16. Helfferich F. Ion Exchange. -New York.: Dover, 1995.
17. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. -М.: Наука, 1989.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 26.12.2008

УДК 541.1:541.451-143

В.В. Моренко, Е.С. Лыгина, В.И. Марченко, А.В. Белый

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ $Y_2O_3-Fe_2O_3-(B_2O_3-BaO-BaF_2)$

Построена ограниченная диаграмма плавкости многокомпонентной системы $Fe_2O_3-Y_2O_3-(B_2O_3-BaO-BaF_2)$. В исследованном диапазоне концентраций гранатообразующих оксидов определены теплоты плавления растворителя и граната в растворе-расплаве. При концентрациях граната выше эвтектической идентифицированы продукты кристаллизации в системе.

Раствор-расплавная кристаллизация является одним из способов получения различных монокристаллических ферритов, которые широко применяются в современной микроэлектронике [1]. Ранее нами было изучено фазообразование в системе $Y_2O_3-Fe_2O_3-(PbO-B_2O_3-BaO-BaF_2)$ [2, 3] и выполнены расчеты на основе ее диаграмм состояния. Оксид свинца является коррозионно-активным соединением по отношению к платиновому оборудованию при высоких температурах [4], кроме того, вследствие высокой летучести PbO со временем происходит заметное изменение состава системы, поэтому с целью устранения этих недостатков в данной работе была поставлена задача изучить фазообразование в растворах железо-иттриевого граната ($1.5Y_2O_3 \cdot 2.5Fe_2O_3$) в расплаве бессвинцовистого растворителя $0.40B_2O_3-0.45BaO-0.15BaF_2$.

Эксперименты проводили в печи шахтного

типа с использованием платинового оборудования. Система регулирования температуры состояла из прецизионного программного терморегулятора РИФ-101, платино-платинородиевой термопары и цифрового вольтметра Ф-283М1. Оптические наблюдения проводили на оптических микроскопах МБИ-11 и МБС-2. Рентгенофазовый анализ продуктов кристаллизации был выполнен на установке ДРОН-3. Для определения температур фазовых переходов использовали две методики — метод микроструктуры и термический анализ [5]. В ходе экспериментов скорость охлаждения растворов-расплавов составляла $\sim 2.5 \cdot 10^{-3}$ град/с.

Расплавы с большим содержанием оксида бора представляют собой стеклообразующие системы, склонные к переохлаждению [4]. Поскольку содержание оксида бора в составе исследуемого растворителя велико — до 40 % мол., определенные температуры солидуса из-за стеклования име-

ли значительный разброс по величине до ± 20 градусов, поэтому основной упор делался на измерение температур ликвидуса.

По температурам ликвидуса была построена диаграмма плавкости системы $1.5Y_2O_3 \cdot 2.5Fe_2O_3 - (BaO - BaF_2)$ (рис. 1). В исследованном температурном и концентрационном интервале диаграмма состояния представляет собой простую эвтектическую систему с координатой эвтектики около 4.0 % мол. граната при температуре 1078 К.

Поскольку в высокотемпературных многокомпонентных расплавах определение активностей довольно затруднено, для установления теплот плавления было использовано уравнение Шредера для идеальных растворов [4, 6]. Теплота плавления растворителя в растворе–расплаве составила 2.2 ± 0.2 кДж/моль, теплота плавления граната — 34.9 ± 1.3 кДж/моль. Вычисленные значения теплот плавления соответствуют величинам растворимости в оксидных растворах–расплавах и являются приемлемыми для использования этой расплавной системы на практике [4, 6].

Методом спонтанной кристаллизации растворов-расплавов при концентрациях граната от эвтектической концентрации до 8 % мол. были

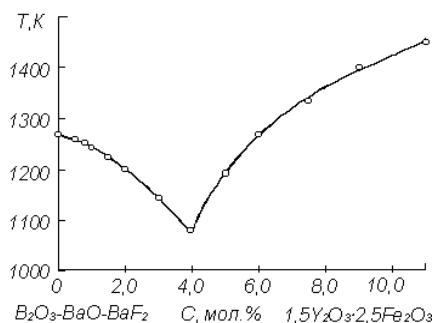


Рис. 1. Псевдобинарная диаграмма плавкости системы $1.5Y_2O_3 - 2.5Fe_2O_3 - (BaO - BaF_2)$.

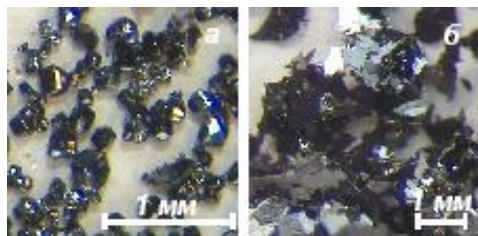


Рис. 2. Микрофотографии объемных кристаллов железно-иттриевого граната, $\times 16$ (а) и чешуйчатых кристаллов гексаферрита бария, $\times 6$ (б).

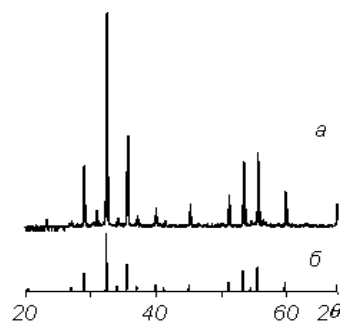


Рис. 3. Рентгенограмма объемных кристаллов (а) и штрих-рентгенограмма железно-иттриевого граната согласно базе данных JCPDS № 33-693 (б).

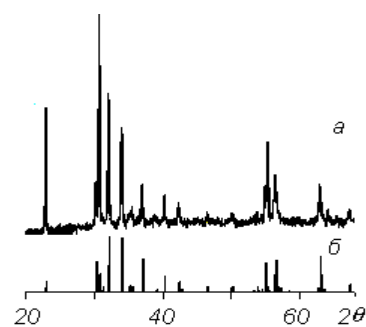


Рис. 4. Рентгенограмма чешуйчатых кристаллов (а) и штрих-рентгенограмма гексаферрита бария согласно базе данных JCPDS № 33-1433 (б).

получены объемные (рис. 2, а) и чешуйчатые кристаллы черного цвета (рис. 2, б). При концентрациях граната выше 8 % мол. единственным продуктом кристаллизации были только чешуйчатые кристаллы несимметричной формы. Толщина этих пластинок составляла от 1 до 10 мкм, а максимальный размер в плоскости достигал 3 мм (рис. 2).

С помощью рентгенофазового анализа объемные кристаллы были идентифицированы как кристаллы железно-иттриевого граната — $Y_3Fe_5O_{12}$ (рис. 3) [7], а чешуйчатые — как кристаллы гексаферрита бария — $BaFe_{12}O_{19}$ (рис. 4) [8]. Рентгенограммы всех монокристаллов железно-иттриевого граната и гексаферрита бария, которые были выращены в исследованном диапазоне концентраций, идентичны справочным штрих-рентгенограммам из базы данных JCPDS (рис. 3, 4, б).

Таким образом, железно-иттриевый гранат кристаллизуется совместно с гексаферритом в области концентраций граната до 8.0 % мол., а при более высоких концентрациях основным продуктом кристаллизации является гексаферрит бария — $BaFe_{12}O_{19}$.

РЕЗЮМЕ. Побудовано обмежену діаграму плавкості багатоконпонентної системи $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—(B}_2\text{O}_3\text{—BaO—BaF}_2\text{)}$. У дослідженому діапазоні концентрацій гранатоутворюючих оксидів визначені теплоти плавлення розчинника і граната в розчині–розплаві. При концентраціях граната вище евтектичної ідентифіковані продукти кристалізації в системі.

SUMMARY. The limited melting diagram of the multicomponent system of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—(B}_2\text{O}_3\text{—BaO—BaF}_2\text{)}$ was built. In the explored range of concentrations of garnet-forming oxides the melting heats of the solvent and garnet in solution-melt were calculated. At the garnet concentrations higher than eutectic concentration the products of crystallization in the system was identified.

1. Zhang L.L. Magnetic ceramics for UHF applications, literature rev. of CISM, USA (3 August 2005).
2. Моренко В.В., Белый А.В., Игнатов А.В. // Укр. хим. журн. -2004. -70, №12. -С. 80—83.

3. Моренко В.В. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. -Донецк, 2008.
4. Тимофеева В.А. Рост кристаллов из растворов–расплавов. -М.: Наука, 1978.
5. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа / Отв. ред. проф. Н.К. Воскресенская. -М.: Наука, 1976.
6. Виттинг Л.М. Высокотемпературные растворы–расплавы. -М.: Изд-во МГУ, 1991.
7. Joint committee on powder diffraction standards: № 33-693.
8. Joint committee on powder diffraction standards: № 33-1433.
9. Витинг Л.М., Хасанов В.В., Бурцева О.Г. и др. // Вестн. МГУ. Сер.2. -2000. -41, № 1. -С. 37—38.
10. Halbedel B., Krieger U., Georgi Ch. et al. // The 15th Riga and 6th PAMIR Conf. on Fundamental and Appl. MHD Electromagnetic processing of materials. -2006. -P. 261—264.
11. Toyoda T., Kitagawa K., Yamawaki K. et al. // J. Ceram. Soc. Japan. -2004. RacRim5 Special Issue. -112, № 5. -P. 1455—1458.

Донецкий национальный университет

Поступила 16.02.2009

УДК 546.41.185

В.Ф. Зинченко, С.А. Тарасенко, А.В. Нечипоренко, И.Р. Магунов, Е.О. Витюкова

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КАЛЬЦИЕВЫХ АПАТИТОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В СОЛЕВЫХ РАСПЛАВАХ

Методами количественного рентгеновского фазового анализа и ИК-спектроскопии изучено влияние условий синтеза в солевом расплаве (состав солевого расплава, температура, состав шихты) на структурные особенности синтезируемых кальциевых гидроксо- и фтороапатита. Установлено, что уменьшение температуры до 500—700 °С способствует синтезу стехиометрических материалов. Дальнейшее снижение температуры приводит к возрастанию дефектности структуры.

Состав кальциевых апатитов записывается общей формулой вида $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2$, где X — F, OH, Cl и т.д. Их синтезируют двумя основными методами — термогидролизом при высоких температурах и взаимодействием в водных растворах [1, 2]. Каждый из этих методов имеет свои преимущества и недостатки.

Ранее [3—6] разработаны способы синтеза кальциевых гидроксоапатита (СаГАП) и фтороапатита (СаФАП) в солевых (хлоридном и карбонатном) расплавах, показана их высокая воспроизводимость и надежность. Однако данных качественного рентгеновского фазового анализа (РФА) не-

достаточно для установления особенностей структуры получаемых материалов, тем более, что разрабатываются и другие варианты синтеза в расплавах. С целью дальнейшего снижения температуры синтеза предпринята попытка перейти от хлоридного и карбонатного расплавов как сред синтеза к нитратному (эвтектика $\text{NaNO}_3\text{—KNO}_3$) расплаву с рабочей температурой 350 °С. Неясным остается вопрос о стехиометрии, дефектах структуры, замещении (частичном) структурных элементов СаГАП и СаФАП на компоненты расплава либо шихты, а также о наличии побочных продуктов взаимодействия.

© В.Ф. Зинченко, С.А. Тарасенко, А.В. Нечипоренко, И.Р. Магунов, Е.О. Витюкова, 2009