

Научная статья
УДК 541.12.012
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.021

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В БИНАРНЫХ СИСТЕМАХ И ПОЛУЧЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Павел Павлович Федоров

*Институт общей физики имени А. М. Прохорова Российской академии наук, Москва, Россия,
ppfedorov@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0002-2918-3926>*

Аннотация

Рассмотрены вопросы изучения низкотемпературного фазообразования в системах, являющихся основами получения функциональных материалов. Использование солевых флюсов (нитратов и сульфатов щелочных металлов) является эффективным методом ускорения достижения равновесия во фторидных и оксидных системах. Экстраполяция фазовых равновесий до абсолютного нуля температуры с учетом требований третьего закона термодинамики является мощным методом получения соответствующей информации. Представлены сводные фазовые диаграммы систем ZrO_2 - Sc_2O_3 и альбит — анортит.

Ключевые слова:

фазовые диаграммы, низкотемпературные равновесия, третий закон термодинамики, полевые шпаты, диоксид циркония

Благодарности:

исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00167, <https://rscf.ru/project/22-13-00167>.

Для цитирования:

Федоров П. П. Низкотемпературные фазовые равновесия в бинарных системах и получение функциональных материалов // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 4. С. 125–128. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.021

Original article

LOW-TEMPERATURE PHASE EQUILIBRIA IN BINARY SYSTEMS AND PREPARATION OF FUNCTIONAL MATERIALS

Pavel P. Fedorov

*Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia,
ppfedorov@yandex.ru, <http://orcid.org/0000-0002-2918-3926>*

Abstract

The problems of studying low-temperature phase formation in systems, which are the basis for obtaining functional materials, are selected. The use of salt fluxes (alkali metal nitrates and sulfates) is an effective method of accelerating the achievement of equilibrium in fluoride and oxide systems. Extrapolation of phase equilibria to absolute zero temperature, taking into account the requirements of the third law of thermodynamics, is a powerful method for obtaining relevant information. Summary phase diagrams of the ZrO_2 - Sc_2O_3 and albite — anorthite systems are proposed.

Keywords:

phase diagrams, low-temperature equilibria, the third law of thermodynamics, feldspar, zirconia

Acknowledgments:

the study was supported by Russian Science Foundation grant № 22-13-00167, <https://rscf.ru/project/22-13-00167>.

For citation:

Fedorov P. P. Low-temperature phase equilibria in binary systems and preparation functional materials // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 4. P. 125–128. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.4.021

Основным принципом многочисленных технологических процессов (в частности, металлургических) является приведение системы в состояние равновесия при какой-то температуре, получение нужного материала с функциональными свойствами, а затем вывод ее из состояния равновесия (охлаждение) с последующим использованием материала, находящегося в неравновесных условиях (бронза, сталь и т. п.). Аналогичная методология используется во многих случаях и при выращивании монокристаллов из расплава. Примером являются фианиты — твердые растворы на основе высокотемпературной кубической модификации диоксида циркония, стабилизированного оксидами редкоземельных элементов.

Относительная (технологическая) устойчивость материалов, находящихся в термодинамически неравновесном состоянии, может быть очень различной. Среди кристаллических материалов наиболее ярким примером является алмаз, который, несмотря на термодинамическую неустойчивость при нормальных условиях, с успехом используется в промышленности и в качестве ювелирного камня.

Для того чтобы успешно прогнозировать поведение материала в условиях эксплуатации, желательно знать соответствующую фазовую диаграмму. При экспериментальном исследовании низкотемпературных фазовых равновесий встречаются значительные технические трудности, переходящие в принципиальные, поскольку время достижения равновесия при понижении температуры возрастает экспоненциально и быстро превосходит лабораторные возможности [1–3].

Одной из возможностей ускорить достижение равновесия при низких температурах является использование флюсов в реакциях синтеза. Солевые флюсы показали свою эффективность при исследовании фазообразования во фторидных и оксидных системах [4].

В частности, с использованием нитрата лития в качестве растворителя и LiF в качестве фторирующего агента было показано, что кристалл LiGdF_4 , инконгруэнтно плавящийся при 750 ± 5 , имеет нижнюю границу температурной устойчивости при 425 ± 15 °С, что не мешает его использованию в качестве магнитно-оптического материала [5]. Сульфаты лития и натрия эффективны при исследовании фазообразования систем с участием оксида циркония.

Вторым мощным способом получения информации о низкотемпературных фазовых равновесиях является использование третьего закона термодинамики для экстраполяции достоверных экспериментальных данных до абсолютного нуля температуры. В квазиравновесных процессах все фазы переменного состава должны распасться на компоненты или соединения постоянного состава. Возможности метода проиллюстрированы в работах [6, 7].

На рисунках 1 и 2 представлены сводные фазовые диаграммы систем $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ (твёрдый электролит с высокой анионной проводимостью) и альбит — анортит. В системе плагиоклазов широко представлены фазовые переходы второго рода и трикритические точки. Прогнозируется существование полностью упорядоченного лабрадора состава 1 : 1 ($\text{NaCaAl}_3\text{Si}_5\text{O}_{16}$).

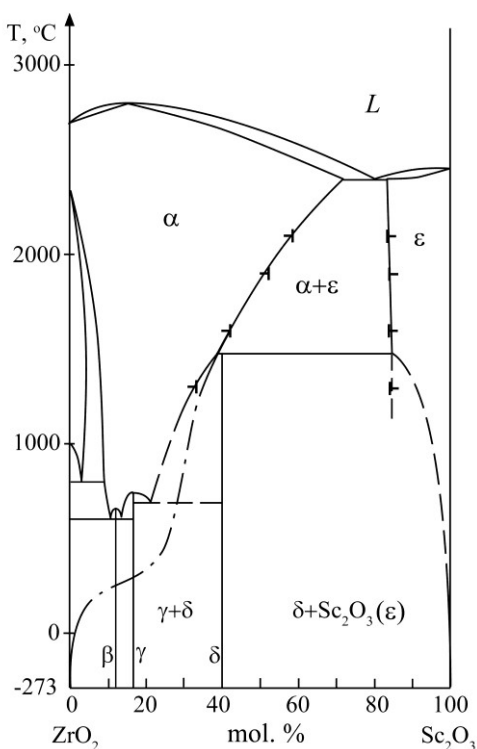


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ по данным [8–11]

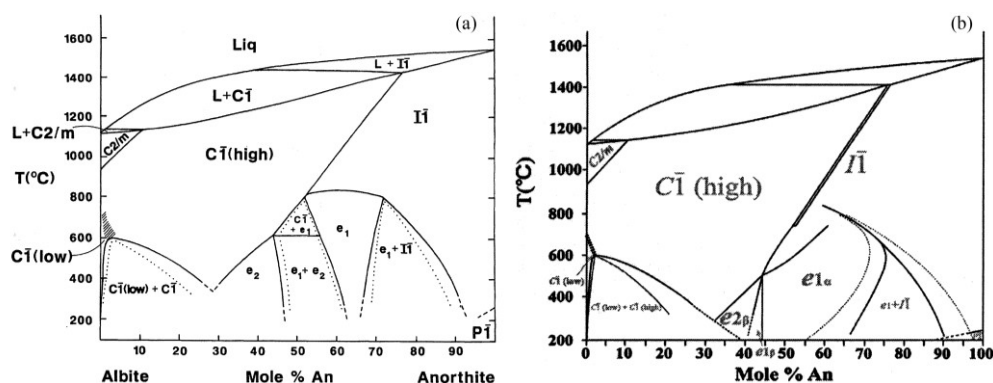


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы альбит — анортит $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$:
а — по [12]; б — по [13]

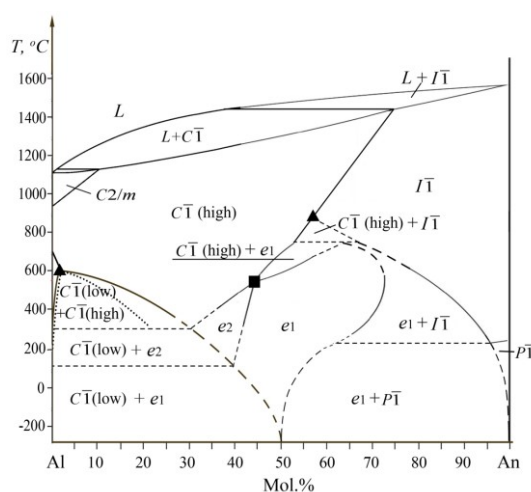


Рис. 3. Предлагаемый вариант фазовой диаграммы системы альбит — анортит

Список источников

1. Федоров П. П. Применение третьего закона термодинамики к фазовым диаграммам // Ж. неорган. химии. 2010. Т. 55, № 11. С. 1825–1844.
2. Fedorov P. P., Alexandrov A. A., Voronov V. V., Mayakova M. N., Baranchikov A. E., Ivanov V. K. // J. Amer. Ceram. Soc. 2021. V. 104 (6). P. 2836–2848. <https://doi.org/10.1111/jace.17666>
3. Федоров П. П., Чернова Е. В. Условия твердофазного синтеза твердых растворов в системах из диоксидов циркония и гафния с оксидами редкоземельных элементов // Конденсированные среды и межфазные границы. 2022. Т. 24, № 4. С. 537–544. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10558>
4. Fedorov P. P., Alexandrov A. A. Synthesis of inorganic fluorides in molten salt fluxes and ionic liquid mediums // J. Fluorine Chem. 2019. V. 227. 109374. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2019.109374>
5. Fedorov P. P., Alexandrov A. A., Korableva S. L., Chernova E. V. Thermal stability of LiRF_4 ($R = \text{Gd}, \text{Tb}$) compounds // Cryst. Res. Techn. 2023. В печати.
6. Федоров П. П., Волков С. Н. Фазовая диаграмма системы Au-Cu // ЖНХ. 2016. Т. 61, № 6. С. 809–812. <https://doi.org/10.7868/S0044457X16060064>
7. Федоров П. П., Попов А. А., Шубин Ю. В., Чернова Е. В. Фазовая диаграмма системы никель — платина // Ж. неорган. химии. 2022. Т. 67, № 12. С. 1805–1809. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22600748>
8. Spiridonov F. M., Popova L. N., Popil'skii R. Ya. On the phase relations and electrical conductivity in the system $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ // J. Solid State Chem. 1970. V. 2. P. 430–438.
9. Шевченко А. В., Майстер И. М., Лопато Л. М. Взаимодействие в системах $\text{HfO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ при высоких температурах // Неорг. матер. 1987. Т. 23. С. 1320–1324.
10. Зырин А. В., Редько В. П., Лопато Л. М., Шевченко А. В., Майстер И. М., Зайцева З. А. Упорядоченные фазы в системах $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ и $\text{HfO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ // Неорг. Матер. 1987. Т. 23. С. 1325–1329.

11. Fujimori H., Yashima M., Kakihana M., Yashimura M. β -cubic phase transition of scandia-doped zirconia solid solution: Calorimetry, x-ray diffraction, and Raman scattering // *J. Appl. Phys.* 2002. V. 91. 6493. <https://doi.org/10.1063/1.1471576>
12. Parson I. Feldspars defined and described: a pair of posters publishing by the Mineralogical Society. Sources and supporting information // *Mineral Mag.* 2010. V. 74. P. 529.
13. Jin H., Xu H., Wang X., Jacoba R., Morgan D. The incommensurately modulated structures of low-temperature labradorite feldspars: a single-crystal X-ray and neutron diffraction study // *Acta Cryst.* 2020. B. 76. P. 93–107.

References

1. Fedorov P. P. Third law of thermodynamics as applied to phase diagrams. *Rus. J. Inorg. Chem.*, 2010, vol. 55 (11), pp. 1722–1739. <https://doi.org/10.1134/S0036023610110100>
2. Fedorov P. P., Alexandrov A. A., Voronov V. V., Mayakova M. N., Baranchikov A. E., Ivanov V. K. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2021, vol. 104 (6), pp. 2836–2848. <https://doi.org/10.1111/jace.17666>
3. Fedorov P. P., Chernova E. V. Usloviya tverdogaznogo sinteza tverdykh rastvorov v sistemah iz dioksidov cirkoniya i gafniya s oksidami redkozemel'nykh elementov [The conditions for the solid state synthesis of solid solutions in Zirconia and hafnia systems with the oxides of rare earth elements]. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granicy* [Condensed Matter and Interphases], 2022, vol. 24 (4), pp. 537–544. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10558>
4. Fedorov P. P., Alexandrov A. A. Synthesis of inorganic fluorides in molten salt fluxes and ionic liquid mediums. *J. Fluorine Chem.*, 2019, vol. 227, 109374. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2019.109374>
5. Fedorov P. P., Alexandrov A. A., Korableva S. L., Chernova E. V. Thermal stability of LiRF_4 ($R = \text{Gd}, \text{Tb}$) compounds. *Cryst. Res. Techn.*, 2023. In press.
6. Fedorov P. P., Volkov S. N. Au-Cu Phase Diagram. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2016, vol. 61, no. 6, pp. 772–775. <https://doi.org/10.1134/S0036023616060061>
7. Fedorov P. P., Popov A. A., Shubin Yu. V., Chernova E. V. Phase diagram of the nickel-platinum system. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2022, vol. 67, no. 12, pp. 2018–2022. <https://doi.org/10.1134/S0036023622601453>
8. Spiridonov F. M., Popova L. N., Popil'skii R. Ya. On the phase relations and electrical conductivity in the system $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$. *J. Solid State Chem.*, 1970, vol. 2, pp. 430–438.
9. Shevchenko A. V., Majster I. M., Lopato L. M. Vzaimodejstvie v sistemah $\text{HfO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ i $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ pri vysokikh temperaturah [Interaction in systems $\text{HfO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ and $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ at high temperatures]. *Neorg. Mater.* [Inorg. Mater.], 1987, vol. 23, pp. 1320–1324. (In Russ.).
10. Zyrin A. V., Red'ko V. P., Lopato L. M., Shevchenko A. V., Majster I. M., Zajtseva Z. A. Uporyadochennyye fazy v sistemah $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ i $\text{HfO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ [Ordered phases in the systems $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ and $\text{HfO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$]. *Neorg. Mater.* [Inorg. Mater.], 1987, vol. 23, pp. 1325–1329. (In Russ.).
11. Fujimori H., Yashima M., Kakihana M., Yashimura M. β -cubic phase transition of scandia-doped zirconia solid solution: Calorimetry, x-ray diffraction, and Raman scattering. *J. Appl. Phys.*, 2002, vol. 91, no. 6493. <https://doi.org/10.1063/1.1471576>
12. Parson I. Feldspars defined and described: a pair of posters publishing by the Mineralogical Society. Sources and supporting information. *Mineral Mag.*, 2010, vol. 74, p. 529.
13. Jin H., Xu H., Wang X., Jacoba R., Morgan D. The incommensurately modulated structures of low-temperature labradorite feldspars: a single-crystal X-ray and neutron diffraction study. *Acta Cryst.*, 2020, B. 76, pp. 93–107.

Информация об авторе

П. П. Федоров — доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник.

Information about the author

P. P. Fedorov — Dr. Sc. (Chemistry), Prof., Chief Researcher.

Статья поступила в редакцию 27.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 27.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.