

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В СИСТЕМАХ $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{-MF}$ ($\text{M} = \text{Li, Na, K}$)

Е. А. Симонова

Институт геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск, e.a.nigmatulina@gmail.com

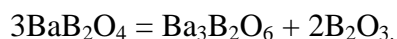
Среди оптических нелинейных кристаллов низкотемпературная модификация бората бария $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ (ВВО) является важнейшим материалом для генерации в видимой и УФ областях спектра [Федоров и др., 2002]. Температура $\alpha\text{-}\beta$ фазового перехода составляет 925°C , поэтому выращивание монокристаллов $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ осуществляют из раствора в расплаве. Наиболее распространенным растворителем для выращивания $\beta\text{-BaV}_2\text{O}_4$ является Na_2O .

Перспективными флюсами считаются также фториды щелочных металлов, способствующие значительному снижению вязкости расплава, что дает возможность повышать скорость кристаллизации. Об использовании NaF в качестве растворителя отмечается в [Быков и др., 1994]. Согласно литературным данным [Roth et al., 1996], разрез $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{-NaF}$ является квазибинарным с составом эвтектики 61 мол. % NaF и температурой плавления 754°C . Однако, как показали наши исследования, система $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{-NaF}$ не является квазибинарной вследствие образования нового соединения $\text{Ba}_2\text{Na}_3[\text{V}_3\text{O}_6]_2\text{F}$, образующегося в результате химических реакций. В работе [Кох и др., 2009] представлен принципиально новый вид фазовой диаграммы системы $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{-NaF}$. Система $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{-LiF}$ также представляет интерес для исследований, т.к. по кристаллохимическим характеристикам ионы лития не должны изоморфно входить в решетку бората бария. При изучении фазообразования в тройной системе $\text{BaO-B}_2\text{O}_3\text{-LiF}$ [Быков и др., 1994] показано, что на внутреннем разрезе $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{-LiF}$ формируется двойной борат $\text{Ba}_4\text{Li}_2\text{V}_{10}\text{O}_{20}$. Система $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{-KF}$ не исследована из-за предположения об изоморфном замещении ионов Ba на K , но фазообразование и химические реакции в расплаве имеют несомненный интерес.

В настоящей работе представлены результаты экспериментов по изучению химических процессов и фазовых равновесий в системах $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{-MF}$ ($\text{M} = \text{Li, Na, K}$). Исследования проводили модифицированным методом визуально-политермического анализа (ВПА), методами спонтанной кристаллизации расплава на платиновую петлю, твердофазного синтеза, дифференциально-термического анализа (ДТА) и рентгенофазового анализа. В качестве исходных веществ использовали NaF , LiF и KF марок «ос.ч.» и синтезированный BaV_2O_4 .

Система $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{-NaF}$. Для ДТА использовали образцы смеси $\text{BaV}_2\text{O}_4\text{-NaF}$ в соотношении 1:1. На термограмме в интервалах температур $470\text{--}710^\circ\text{C}$ наблюдается 3 экзотермических эффекта, связанные с химическими реакциями и эндотермический эффект эвтектического плавления при 760°C (рис. 1). Твердофазная реакция протекает в три стадии, что подтвердили методом твердофазного синтеза. Образцы отжигали в платиновых тиглях при максимальных температурах экзоэффектов в течении двух-трех суток с последующим рентгенофазовым анализом (табл. 1).

На рентгенограмме отожженного образца при температуре 470°C обнаружены пики промежуточного продукта реакции $\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_6$ (см. табл. 1(I)). Максимум первого эффекта отражает процесс разложения бората бария:



С увеличением длительности отжига образца содержание $\text{Ba}_3\text{V}_2\text{O}_6$ заметно возрастает, согласно более интенсивным пикам на рентгенограмме.

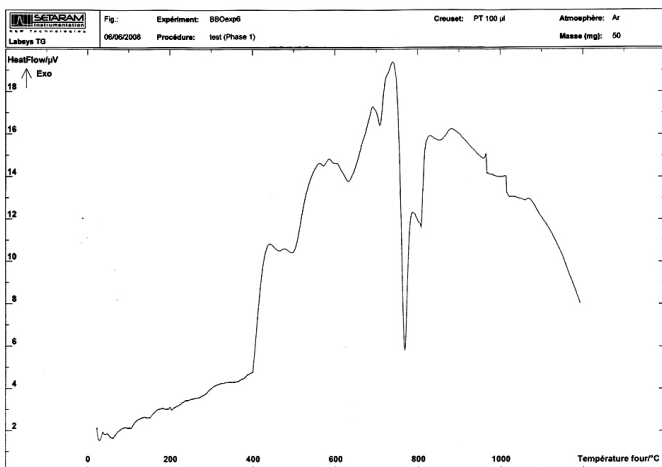


Рис. 1. Термограмма смеси 0.5 BaB₂O₄ – 0.5 KF.

Рентгенограмма образца, при дальнейшем нагревании смеси до максимальной температуры второго экзоэффекта 630 °С содержала множество рефлексов, налагающихся друг на друга, вследствие этого расшифровка рентгенограмм становится практически невозможной. Очевидно, что химические процессы в системе состоят из ряда параллельных и последовательных реакций с образованием большого количества промежуточных фаз. Для достоверности эксперимента мы провели твердофазную реакцию, используя синтезированный Ва₃В₂О₆. Взаимодействие между Ва₃В₂О₆ и NaF проходит с образованием NaBaVO₃ и ВаF₂ (см. табл. 1 (II)).

Таблица 1

Результаты твердофазного синтеза в системе ВаВ₂О₄–NaF

№	Соотношение исходных компонентов	t?, C	РФА
I	BaB ₂ O ₄ + NaF	470	BaB ₂ O ₄ , NaF, Ва ₃ В ₂ О ₆
II	Ва ₃ В ₂ О ₆ + 2NaF	630	NaBaVO ₃ , ВаF ₂
III	2NaBaVO ₃ + 2В ₂ О ₃ + NaF	690	Ва ₂ Na ₃ [В ₃ О ₆] ₂ F

Третий экзоэффект (690 °С) отвечает образованию Ва₂Na₃[В₃О₆]₂F (см. табл. 1 (III)). По РФА образец твердофазного синтеза из промежуточных продуктов реакции соответствует данному соединению в чистом виде. Общий вид реакции можно представить следующим образом:



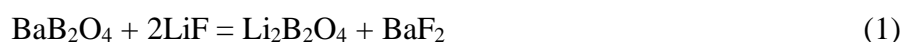
Система ВаВ₂О₄–LiF. Отжиг образцов в системе ВаВ₂О₄–LiF провели в интервале концентраций от 5 до 80 мол. % ВаВ₂О₄ (табл. 2).

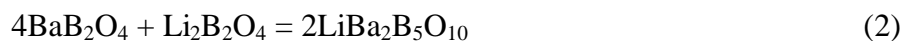
Таблица 2

Твердофазный синтез образцов в системе ВаВ₂О₄–LiF

Состав (мольные доли)	t?,C	τ, сут	РФА	Рассчитанные соотношения фаз				
				BaB ₂ O ₄	LiBa ₂ B ₅ O ₁₀	BaF ₂	LiBaF ₃	LiF
0.80 ВаВ ₂ О ₄ – 0.20 LiF	620	3	BaB ₂ O ₄ , LiBa ₂ B ₅ O ₁₀ , BaF ₂	3	2	1	–	–
0.715 ВаВ ₂ О ₄ – 0.285 LiF	620	3	LiBa ₂ B ₅ O ₁₀ , BaF ₂	–	2	1	–	–
0.50 ВаВ ₂ О ₄ – 0.50 LiF	620	3	LiBa ₂ B ₅ O ₁₀ , LiBaF ₃	–	2	–	1	–
0.05 ВаВ ₂ О ₄ – 0.95 LiF	620	3	LiBa ₂ B ₅ O ₁₀ , LiBaF ₃ , LiF	–	2	–	1	15

По результатам РФА в образцах синтеза обнаружены три промежуточных соединения ВаF₂, LiBa₂B₅O₁₀ и LiBaF₃. Согласно проведенным исследованиям, эти дополнительные фазы образуются в результате следующих реакций (1–3):





Суммарная реакция имеет вид:



В системе $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{--LiF}$ в концентрационном интервале от 10 до 70 мол. % BaB_2O_4 определили температуры ликвидуса (рис. 2.) В таблице 3 приведены результаты спонтанной кристаллизации в системе $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{--LiF}$. Концентрационный интервал 67.5–60 мол. % BaB_2O_4 и 60–40 мол. % BaB_2O_4 отвечает области первичной кристаллизации $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ и $\text{Ba}_4\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{O}_{20}$, соответственно.

Таблица 3

Спонтанная кристаллизация на платиновую петлю в системе $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{--LiF}$

Состав расплава, мол. %	Температура начала кристаллизации, °С	Интервал снижения температуры, °С	Состав закристаллизованной фазы, РФА
65 BaB_2O_4 -35 LiF	910	21	$\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$
60 BaB_2O_4 -40 LiF	885	9	$\text{Ba}_4\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{O}_{20}$
55 BaB_2O_4 -45 LiF	875	16	$\text{Ba}_4\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{O}_{20}$
40 BaB_2O_4 -60 LiF	800	14	$\text{Ba}_4\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{O}_{20}$

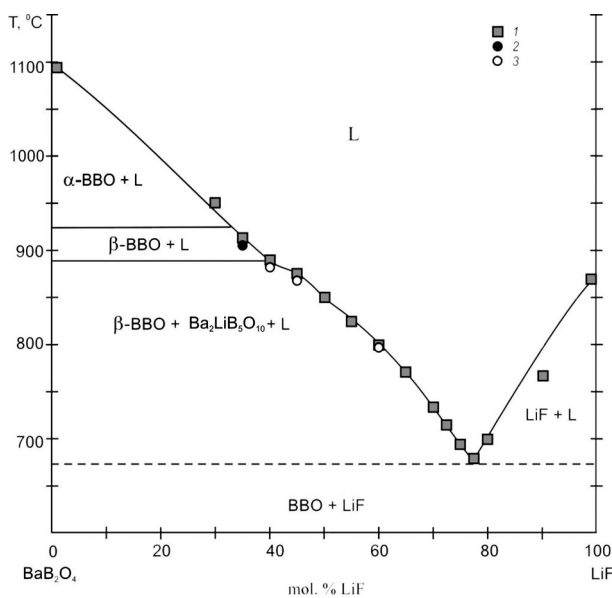


Рис. 2. Температуры кристаллизации в системе $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{--LiF}$.

1 – данные, полученные методом ВПА; фазы, выращенные на платиновую петлю: 2 – BaB_2O_4 , 3 – $\text{Ba}_4\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{O}_{20}$.

Из раствор-расплава массой 20 г. (см. табл. 3) на платиновую петлю была выращена буля BaB_2O_4 весом 5 г. Расчетный коэффициент выхода составил примерно 10 г/кг·°С. Несмотря на узкий интервал кристаллизации фторидный растворитель LiF является перспективным для выращивания объемных кристаллов ВВО благодаря высокому коэффициенту выхода и стабильности расплава.

Система $\text{BaB}_2\text{O}_4\text{--KF}$. Эта система не является бинарной. В образце синтеза при температуре 600 °С из смеси 0.5 BaB_2O_4 – 0.5 KF по РФА обнаружены два дополнительных соединения BaF_2 и $\text{K}_6\text{Ba}_4\text{V}_8\text{O}_{19}$, что свидетельствует о химических реакциях между исходными компонентами.

Литература

- Быков А. Б., Дозмаров В. В., Мельников О. К. // Кристаллография. 1994. Т. 39. № 4. С. 720.
 Кох А. Е., Кононова Н. Г., Беккер Т. Б., Федоров П. П., Нигматулина Е. А., Иванова А. Г. // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 1. С. 125.
 Федоров П. П., Соболь А. А., Ткаченко Е. А., Кононова Н. Г., Кох А. Е., Каргин Ю. Ф., Боярков В. С., Закалюкин Р. М. // Неорганическая химия. 2002. Т. 47. № 7. С. 150.
 Roth M., Perlov D. // J. Crystal Growth. 1996. V. 169. P. 734.