

01.1

Моделирование условий охлаждения германата висмута Bi_2GeO_5

© Т.В. Бермешев¹, В.П. Жереб^{1,2}, И.Ю. Губанов¹, А.Б. Набиулин³, В.П. Ченцов⁴, В.В. Рябов⁴,
А.С. Ясинский^{1,5}, Н.В. Мердак¹, О.В. Юшкова¹, М.П. Бундин¹, В.М. Беспалов¹,
Е.В. Мазурова⁶, Д.С. Ворошилов¹, Е.Ю. Подшибякина¹

¹ Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

² Сибирский университет науки и технологий им. акад. М.Ф. Решетнева, Красноярск, Россия

³ ООО „Красноярский котельный завод“, Красноярск, Россия

⁴ Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

⁵ IME, Institute for Process Metallurgy and Metal Recycling, RWTH Aachen University, Aachen, Germany

⁶ Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия

E-mail: irbis_btv@mail.ru

Поступило в Редакцию 5 апреля 2021 г.

В окончательной редакции 30 апреля 2021 г.

Принято к публикации 30 апреля 2021 г.

Показана возможность моделирования процессов охлаждения метастабильного соединения Bi_2GeO_5 при помощи программного комплекса ProCAST. Несмотря на ряд допущений, использованных при моделировании, результаты расчетов показали хорошую сходимость с реальными скоростями охлаждения расплавов и могут быть полезны для развития моделирования в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—GeO}_2$ с целью получения метастабильных материалов с заданным комплексом свойств и характером микроструктуры.

Ключевые слова: германат висмута, метастабильное соединение, моделирование, время охлаждения, кристаллизация.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.15.51230.18803

Метастабильный германат висмута (Bi_2GeO_5) со слоистой кристаллической структурой типа Ауривиллиуса, образующийся при кристаллизации переохлажденного расплава, является сегнетоэлектриком с высокой температурой Кюри, обладает высокой ионной проводимостью по кислороду, а также уникальными каталитическими свойствами. Он вызывает большой интерес для водородной энергетики и экологии благодаря своим фотокаталитическим свойствам в оптическом диапазоне излучений, в том числе для дезактивации токсичных органических соединений и оксидов азота (NO), а также в качестве катализатора для окислительной димеризации метана. Данное соединение также используется для синтеза перспективных стеклокерамических материалов.

Система $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—GeO}_2$ представлена стабильной диаграммой состояния и двумя метастабильными. В [1–4] по результатам исследований область жидкого состояния на фазовой диаграмме системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—GeO}_2$ была разделена на три температурные зоны: А, В и С, охлаждение расплава от которых (от температур начала охлаждения $t_{st,cool.}$) по-разному влияет на состояние образующихся кристаллических фаз. Существование температурных зон и влияние условий охлаждения расплава на фазовый состав образующихся кристаллических фаз экспериментально подтверждены в [5,6].

Способы получения Bi_2GeO_5 (гидротермальный синтез, метод осаждения, закалка с отжигом, твердофазный синтез, золь-гель и др.) хотя и имеют вполне определенные достоинства и преимущества, но все же в большинстве своем представляют собой довольно трудо-

емкие и длительные по времени процессы, требующие значительных затрат, дополнительного оборудования и компонентов реакции. В работе [6] нам удалось надежно показать, что способ синтеза из расплава данных слоистых соединений не только возможен, но и максимально прост и удобен в исполнении при простой термической обработке расплава. При этом для его осуществления требуются лишь исходные компоненты (Bi_2O_3 , GeO_2), тигель и печь.

С учетом того факта, что синтез метастабильного германата висмута Bi_2GeO_5 из расплава является одним из самых быстрых и простых способов получения этого перспективного материала, встает вопрос о возможности моделирования процессов нагрева и охлаждения с целью получения данного соединения с заранее заданным комплексом свойств и характером микроструктуры.

Таким образом, цель настоящей работы состоит в систематизации известных теплофизических характеристик и попытке моделирования условий охлаждения метастабильного соединения Bi_2GeO_5 с помощью программного комплекса ProCAST, а также оценке полученных результатов с помощью сравнения их с результатами, полученными экспериментальным путем.

Плотность материала измерялась при комнатной температуре с помощью аналитических автоматических весов „Vibra НТ“ методом гидростатического взвешивания и далее принималась за константу вплоть до температуры солидуса. Значение плотности расплава при температуре 1297°C было взято из работы [7] и

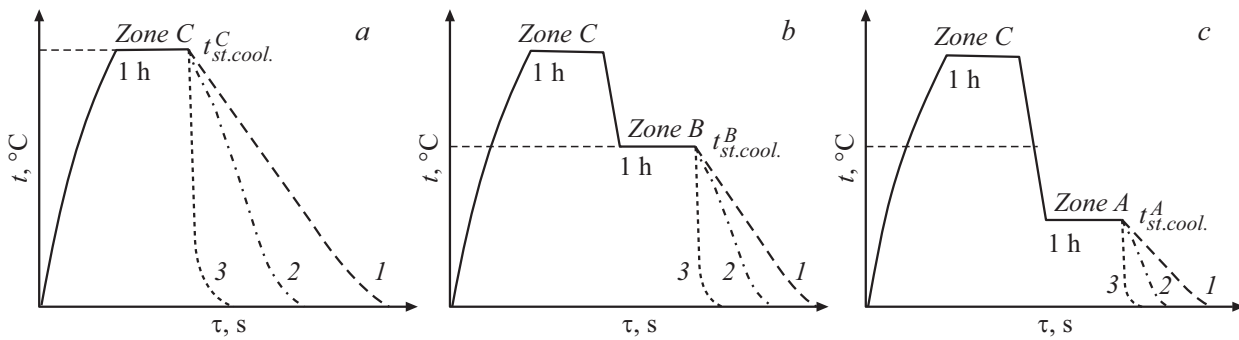


Рис. 1. Схема режимов термообработки расплава при охлаждении от температур начала охлаждения ($t_{st.cool.}$), относящихся к различным температурным зонам: C (a), B (b) и A (c). 1 — охлаждение с печью, 2 — охлаждение на воздухе, 3 — охлаждение тигля в воде.

Таблица 1. Значения теплофизических характеристик Bi_2GeO_5 в зависимости от температуры

$t, ^\circ\text{C}$	$C_p, \text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$	$t, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{g}/\text{cm}^3$
82	174 [8]	20	7.4817
127	179 [8]	1297	7.66 [7]
227.1	188 [8]	$t, ^\circ\text{C}$	$\lambda, \text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$
327	195 [8]	299	1.02
427.1	201 [8]	400	0.95
527	206 [8]	500	1.07
627.1	211 [8]	600	1.35
727	217 [8]	700	1.89
827	224	1067	0.20 [9]
927	230		
1027	237		
1127	243		
1227	249		

также принималось за константу вплоть до температуры ликвидуса.

Для расчетов температуры ликвидуса и солидуса брались согласно диаграммам метастабильного равновесия. В зависимости от температуры начала охлаждения они составили 837 и 820 $^\circ\text{C}$ для зоны C и 879 $^\circ\text{C}$ для зоны B.

С учетом сохранения метастабильного состояния расплава после его термической обработки [6] для расчетов охлаждения расплава из зоны A принимались значения ликвидуса и солидуса не стабильной диаграммы состояния, а метастабильной, полученной охлаждением из зоны B.

Аналогичные допущения были приняты и для коэффициента теплопроводности.

Значения теплоемкости при температуре в диапазоне 82–727 $^\circ\text{C}$ были взяты из работы [8] и методом математического прогнозирования (расчет по уравнению (1), описывающему линейную аппроксимацию, где x — температура нагрева) продолжены до температуры 1227 $^\circ\text{C}$:

$$y = 0.0629x + 172.1. \quad (1)$$

Измерение коэффициента температуропроводности проводилось на установке LFA 457 MicroFlash (компания Netzsch). Расчет коэффициента теплопроводности (λ) осуществлялся по формуле

$$\lambda = \alpha C_p \rho, \quad (2)$$

где α — коэффициент температуропроводности, C_p — теплоемкость материала, ρ — плотность материала.

Плотность рассчитывалась по формуле

$$\rho = m/v, \quad (3)$$

где m — масса образца, v — объем образца. Пористость материала в расчет не принималась.

Насколько нам известно, исследований теплопроводности расплава состава метастабильного соединения Bi_2GeO_5 (1:1 Bi_2O_3 – GeO_2) ранее не проводилось, и в литературе таких данных найти не удалось. Поэтому в качестве значения теплопроводности расплава для наших первичных расчетов было взято значение для ближайшего стабильного соединения $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (2:3 Bi_2O_3 – GeO_2), исследованного в работе [9]. В табл. 1 данное значение выделено курсивом.

Материал тигля — чистая платина. Геометрия изделия соответствует изделию № 100-10 по ГОСТ 6563–75. Масса навески для плавки равна 10 g. Толщина закристаллизовавшегося расплава составляет 1.97–2.4 mm. Теплофизические характеристики материала тигля (чистой платины) были взяты из работы [10].

Моделирование проводилось с использованием профессионального программного комплекса ProCAST. Расчеты повторяют девять режимов охлаждения, представленных в работе [6] (рис. 1). Отличием от указанной работы являлось только то, что охлаждение с печью велось с контролируемой скоростью (4 $^\circ\text{C}/\text{min}$) с целью сравнения расчетных и реальных скоростей кристаллизации в максимально равновесных условиях. Параметры моделирования тепловой задачи были следующими: температура окружающей среды 20 $^\circ\text{C}$, температура воды 15 $^\circ\text{C}$, температура ликвидуса платины 1768 $^\circ\text{C}$. Коэффициент теплопередачи в случае

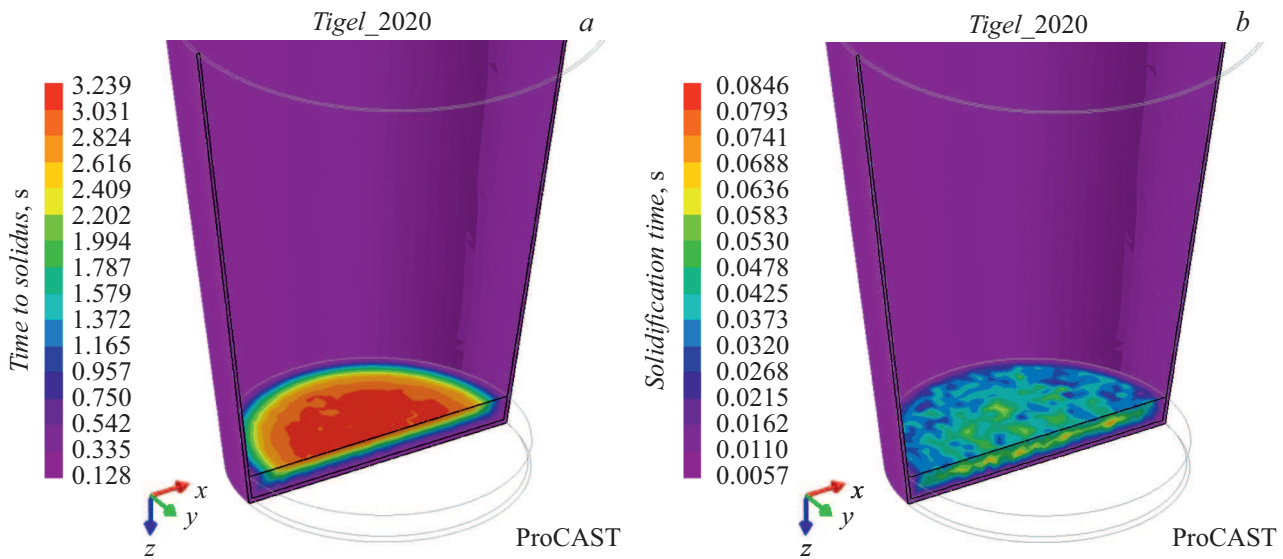


Рис. 2. Распределение времени охлаждения по сечению образца (расплава) в тигле при закалке из зоны C ($t_{st,cool.} = 1160^\circ\text{C}$). a — охлаждение до полной кристаллизации, b — охлаждение от температуры ликвидуса до температуры солидуса сплава.

расплав–тигель $10\,000\text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$, в случае тигель–вода $5000\text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$, в случае тигель–шамотный кирпич $300\text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$.

Значения теплофизических характеристик (теплоемкости C_p , плотности ρ и теплопроводности λ) Bi_2GeO_5 в зависимости от температуры сведены в табл. 1. Полужирным шрифтом выделены значения, полученные с помощью математического прогнозирования, курсивом — значение теплопроводности расплава, взятого от ближайшего стабильного соединения $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ ($2:3\text{ Bi}_2\text{O}_3\text{—GeO}_2$), исследованного в работе [9].

По результатам моделирования на рис. 2, a приведен пример распределения времени охлаждения по сечению материала в тигле при закалке расплава в тигле в воду из зоны C (режим 3 на рис. 1, a). Аналогичное распределение при охлаждении расплава от ликвидуса до солидуса показано на рис. 2, b .

Зависимости температуры от времени при охлаждении расплава до комнатной температуры в режимах, представленных на рис. 1, приведены в табл. 2 и в качестве примера закалки на рис. 3. Из данных расчетов видно, что при закалке в воду (рис. 3) скорость охлаждения расплава в центральной части тигля и на расстоянии $0.5R$ (R — радиус модели, имитирующей объем охлаждаемого расплава, от центра тигля до внутренней стенки тигля) практически одинакова и отличается только на периферии — у стенок тигля и дна, где происходит наиболее быстрый теплоотвод. На этот факт также будут оказывать влияние количество расплава и геометрия самого тигля. При охлаждении на воздухе от температуры начала охлаждения до полного охлаждения скорость охлаждения расплава по сечению в тигле будет различаться меньше, чем при закалке в воду. В случае же охлаждения с печью материал будет иметь минимальный градиент температур между

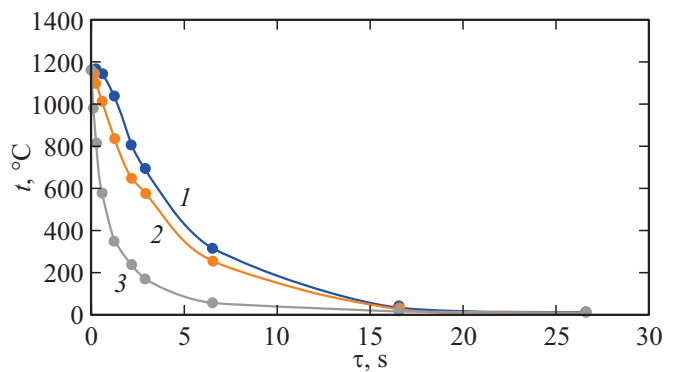


Рис. 3. Зависимость температуры от времени при закалке из зоны C ($t_{st,cool.} = 1160^\circ\text{C}$) в центральной части тигля (1), на расстоянии $0.5R$ (2) и $0.9R$ (3).

слоями. Из табл. 2 видно, что полученные расчетные значения как для времени кристаллизации, так и для полного охлаждения хорошо коррелируют между собой и не имеют грубых и явно заметных выпадов.

Сопоставление расчетного времени охлаждения с практическими результатами (табл. 2) еще раз подтверждает наши выводы и показывает хорошую сходимость теоретического моделирования с практическими результатами.

Таким образом, показана возможность моделирования процессов охлаждения метастабильного соединения Bi_2GeO_5 с кристаллической структурой типа Ауривиллиуса при помощи программного комплекса ProCAST. Результаты моделирования показывают хорошую сходимость расчетных значений с реальными скоростями охлаждения расплавов. Данный способ расчетов в программном комплексе ProCAST может быть пригоден для моделирования процессов нагрева и охлаждения мета-

Таблица 2. Время кристаллизации и полного охлаждения расплава состава 1:1 $\text{V}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$ при охлаждении его от различных температур начала охлаждения и в различных режимах, полученное с помощью математического моделирования в программном комплексе ProCAST (сравнение расчетного и реального времени кристаллизации расплава)

$t_{st.coool.},$ $^{\circ}\text{C}$	Способ охлаждения тигля с расплавом	Расчетное время кристаллизации, s (значения округлены до целых)	Реальное (практическое) время кристаллизации, s	Расчет полного охлаждения	
				Температура, $^{\circ}\text{C}$ (контроль по центру тигля, значения округлены до целых)	Время, s (значения округлены до целых)
1160	Закалка в воду	3	5–8	36	17
	Охлаждение на воздухе	17	24	36	392
	Охлаждение с печью	5115	5100	360	12011
1102	Закалка в воду	3		38	16
	Охлаждение на воздухе	13		38	356
	Охлаждение с печью	3368		360	11141
1037	Закалка в воду	2		56	14
	Охлаждение на воздухе	10		57	236
	Охлаждение с печью	2394		360	10171

стабильных соединений в системе $\text{V}_2\text{O}_3\text{--GeO}_2$ с целью получения их с заранее заданным комплексом свойств и характером микроструктуры, что имеет важное научное и практическое значение.

Благодарности

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

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ (код научной темы ФСР3-2020-0013).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] И.В. Тананаев, В.М. Скориков, Ю.Ф. Каргин, В.П. Жереб, Изв. АН СССР. Неорган. материалы, **14** (11), 2024 (1978).

- [2] В.П. Жереб, Ю.Ф. Каргин, В.М. Скориков, Изв. АН СССР. Неорган. материалы, **14** (11), 2029 (1978).
- [3] V.P. Zhreb, V.M. Skorikov, Inorg. Mater., **39** (2), S121 (2003).
<https://doi.org/10.1023/B:INMA.0000008890.41755.90>
- [4] В.П. Жереб, *Метастабильные состояния в оксидных висмутсодержащих системах* (МАКС Пресс, М., 2003).
- [5] G. Corsmit, M.A. Van Driel, R.J. Elsenaar, W. Van De Guchte, A.M. Hoogenboom, J.C. Sens, J. Cryst. Growth., **75** (3), 551 (1986).
- [6] В.П. Жереб, Т.В. Бермешев, Ю.Ф. Каргин, Е.В. Мазурова, В.М. Денисов, Неорган. материалы, **55** (7), 782 (2019). DOI: 10.1134/S0002337X19060162
[Пер. версия: 10.1134/S0020168519060165].
- [7] В.П. Жереб, *Физико-химические исследования метастабильных равновесий в системах $\text{V}_2\text{O}_3\text{--}\text{ЭO}_2$, где Э — Si, Ge, Ti*, автореф. канд. дис. (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, М., 1980).
- [8] Л.Т. Денисова, Н.В. Белоусова, Н.А. Галиахметова, В.М. Денисов, В.П. Жереб, ФТТ, **59** (8), 1659 (2017). DOI: 10.21883/FTT.2017.08.44773.41
[Пер. версия: 10.1134/S106378341708008X].
- [9] V.D. Golyshev, M.A. Gonik, V.B. Tsvetovsky, High Temp.—High Press., **35/36** (2), 139 (2003/2004). DOI: 10.1068/htjr106
- [10] В.Е. Зиновьев, *Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. Справочник* (Металлургия, М., 1989).