

УДК 543.572.3

## ПРИМЕНЕНИЕ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ РАСТВОР-РАСПЛАВНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

*Ягунов С.В., Стругацкий М.Б., Постывей Н.С., Костулин С.С.*

*Таврический национальный университет им. В.И.Вернадского, Симферополь, Украина  
E-mail: [solidstat@crimea.edu](mailto:solidstat@crimea.edu)*

Метод дифференциально-термического анализа применен для определения зон кристаллизации монокристаллов боратов железа, синтезируемых из раствора в расплаве в системе  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{PbO} - \text{PbF}_2$ . С этой целью разработана и изготовлена прецизионная ДТА установка. Результаты ДТА подтверждены зондовым методом.

**Ключевые слова:** дифференциально-термический анализ, борат железа, синтез кристаллов.

### ВВЕДЕНИЕ

Метод синтеза кристаллов из раствора в расплаве сложен для аналитического описания. Поиск режимов синтеза в этом случае обычно осуществляется эмпирически, что требует значительных временных и материальных ресурсов. Поэтому актуальной задачей является разработка экспериментальных методов, позволяющих упростить определение оптимальных технологических режимов синтеза монокристаллов. Одним из таких методов является дифференциально-термический анализ (ДТА). Настоящая статья посвящена применению метода ДТА для определения условий синтеза высокосовершенных монокристаллов бората железа.

### ЭКСПЕРИМЕНТ

Кристаллы бората железа,  $\text{FeVO}_3$ , благодаря редкому сочетанию магнитных, магнитоупругих, оптических, магнитооптических и резонансных свойств являются объектом многочисленных исследований. Наиболее совершенные образцы таких кристаллов выращиваются раствор-расплавным методом в системе  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{PbO} - \text{PbF}_2$  [1, 2]. Точное определение температурных зон кристаллизации бората железа в этом случае представляет собой сложную задачу.

Дифференциально-термический анализ в принципе может быть применен для широкого круга веществ, однако следует отметить, что работ по изучению раствор-расплавных систем методом ДТА относительно мало. Это объясняется, главным образом, тем, что величина экзотермического пика на термограмме для разбавленных растворов мала, что сильно снижает чувствительность метода [3]. В этой связи мы разработали и изготовили высокочувствительную установку, позволяющую обнаружить слабый тепловой эффект при синтезе бората железа и точно определить температурные зоны кристаллизации (рис.1).

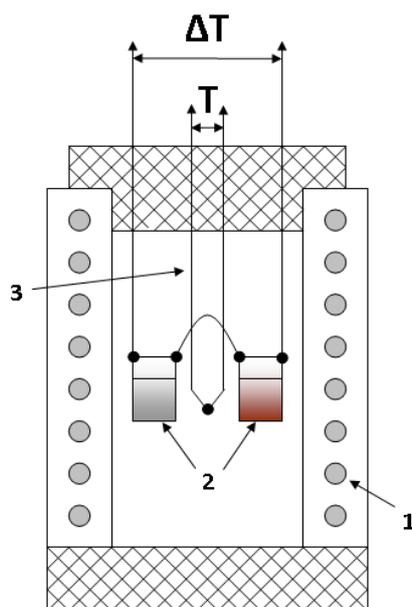


Рис. 1. Схема ДТА-установки: 1 - нагревательный блок; 2 - дифференциальная тигель-термопара; 3 - регистрирующая термопара.

Одним из наиболее важных элементов установки является дифференциальная термопара. В нашем случае используется два платиновых тигля-термопары. Тигли-термопары соединены навстречу друг другу, поэтому даже незначительная разница между температурами образца и эталона приводит к возникновению разности потенциалов. Дифференциальная запись позволяет получать на термограмме отчётливые отклонения при разности температур  $\Delta T$ , исчисляемой сотыми долями градуса.

Мы исследовали ряд составов для синтеза бората железа с различными концентрациями компонентов. На рис. 2 приведена кривая охлаждения ДТА для одного из составов в интервале температур  $900^{\circ}\text{C} - 400^{\circ}\text{C}$ . В области  $835^{\circ}\text{C} - 737^{\circ}\text{C}$  наблюдается особенность, представляющая собой пологий экзотермический пик. При подробном анализе этого участка выявлены два экзотермических эффекта (рис. 3). Первый экзотермический эффект ( $835^{\circ}\text{C} - 817^{\circ}\text{C}$ ) соответствует появлению фазы  $\text{Fe}_3\text{BO}_6$ , а более низкотемпературный ( $817^{\circ}\text{C} - 737^{\circ}\text{C}$ ) – фазы  $\text{FeBO}_3$ .

Появление этих кристаллических фаз в том же температурном диапазоне для выбранного состава было подтверждено зондовым методом. Эксперимент состоял в следующем: тигель с расплавом нагревали до  $910^{\circ}\text{C} - 916^{\circ}\text{C}$  со скоростью  $2,5 \cdot 10^3$  мкВ/ч, выдерживали при этой температуре 1 – 1,5 часа, затем снижали температуру по заданной программе. При достижении начальной температуры выбранного диапазона зонд (платиновая проволока) окунали в расплав и задавали снижение температуры со скоростью  $0,5 \cdot 10^3$  мкВ/ч, при достижении конечной температуры диапазона зонд извлекали для дальнейшего исследования.

Микрокристаллы, образовавшиеся на зонде, детально изучались с помощью оптического и растрового электронного микроскопов. Результаты исследований продуктов кристаллизации представлены на рис. 4 и 5.

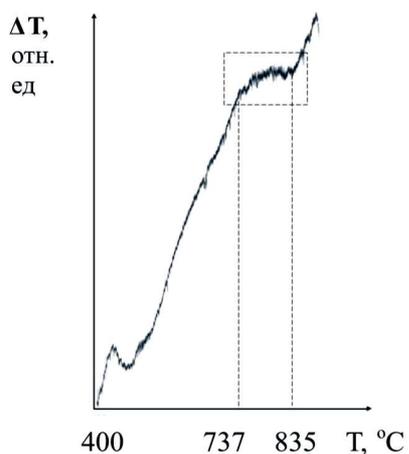


Рис. 2. Кривая охлаждения ДТА.

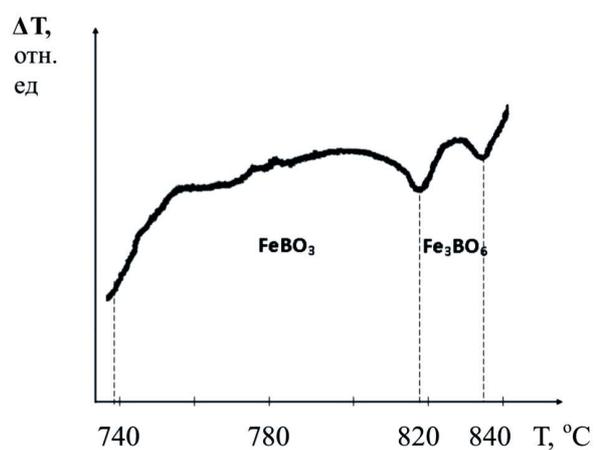


Рис. 3. Области кривой ДТА, соответствующие экзотермическим эффектам.

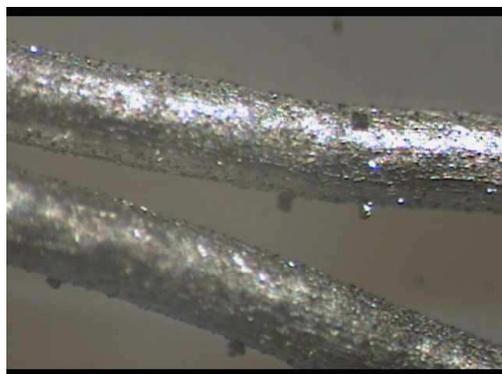


Рис. 4. Микрокристаллы Fe<sub>3</sub>BO<sub>6</sub> (оптическая микроскопия).

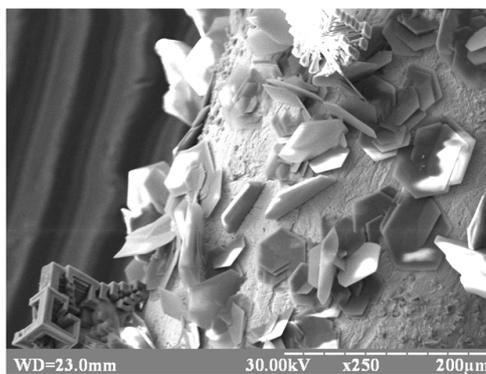


Рис. 5. Микрокристаллы FeBO<sub>3</sub> (растровая электронная микроскопия).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные термограммы продемонстрировали эффективность метода ДТА в изучении фазовых переходов в раствор-расплавных системах. Удалось определить температурные зоны кристаллизации бората железа для различных составов шихты. При этом форма термограммы существенно зависела от скорости снижения температуры. Последний эффект очень важен для исключения синтеза нежелательной кристаллической фазы. Зондовый метод подтвердил результаты ДТА.

Авторы выражают искреннюю благодарность Е.Т. Милуковой за помощь в проведении электронной микроскопии кристаллов.

## Список литературы

1. Мальнев В.В. Синтез монокристаллов  $\text{FeBO}_3$  высокой степени совершенства, обогащенных по изотопу  $^{57}\text{Fe}$ , для мессбауэровских исследований / В.В. Мальнев, В.Н. Селезнев, М.Б. Стругацкий и др. // Вопросы атомной науки и техники. Серия ядерно-физические исследования (Теория и эксперимент). – 1990. – Вып. 5. – С. 24-25.
2. Стругацкий М.Б. Раствор-расплавный синтез монокристаллов бората железа / М.Б. Стругацкий, С.В. Ягупов // Ученые записки Таврического Национального Университета. – 2006. – Т. 19(38), № 1. – С. 76-78.
3. Тимофеева В.А. Рост кристаллов из растворов-расплавов / В.А. Тимофеева. – М.: Наука, 1978. – 268 с.

**Ягупов С.В. Застосування диференційно-термічного аналізу для дослідження розчин-розплавної кристалізації / Ягупов С.В., Стругацький М.Б., Постивей Н.С., Костулін С.С. // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія: Фізико-математичні науки. – 2010. – Т. 23(62), № 1. Ч. I. – С. 121-124.**

Метод диференційно-термічного аналізу застосовано для визначення зон кристалізації монокристалів боратів заліза, синтезованих з розчину в розплаві в системі  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{PbO} - \text{PbF}_2$ . Із цією метою розроблена й виготовлена прецизійна ДТА установка. Результати ДТА підтверджені зондовим методом.

**Ключові слова:** диференційно-термічний аналіз, борат заліза, синтез кристалів.

**Yagupov S.V. Application of differential-thermal analysis for research of solution-in-melt crystallization / Yagupov S.V., Strugatsky M.B., Postivey N.S., Kostulin S.S. // Scientific Notes of Taurida National V.I. Vernadsky University. – Series: Physics and Mathematics Sciences. – 2010. – Vol. 23(62), No. 1. P. I. – P. 121-124.**

The method of differential thermal analysis is applied for determination of crystallization zones of Iron Borates monocrystals, synthesized from solution in melt in the system  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{PbO} - \text{PbF}_2$ . To that purpose, the sensitive DTA device is developed and made. The results of DTA are confirmed a probe method.

**Key words:** differential thermal analysis, Iron Borate, synthesis of the crystals.

*Поступила в редакцію 24.01.2010 г.*