

лорическую эффективность композита можно уверенно считать высокой, так как давление для реализации изменения температуры на 1 К остается очень низким ~ 350 бар.

Сопоставление характеристик фазовых переходов T_0 и $(dT_0/dp)_{p=0}$ позволяет считать, что наиболее сильное влияние оказывает сегнетоэлектрическое состояние компонента PbTiO_3 на переход в ферромагнитную фазу в компоненте $\text{La}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{MnO}_3$ при T_0^{FM} . Это выражается также в увеличении экстенсивного МКЭ и в значительном подавлении аномалии коэффициента теплового расширения, которую не удалось зарегистрировать. Наличие в композите парамагнитной фазы способствует росту восприимчивости к давлению температуры T_0^{FE} . Таким образом, одним из наиболее важных результатов исследований связан с установлением возможности реализации в объемном композите $0,82(\text{PbTiO}_3) - 0,18(\text{La}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{MnO}_3)$ заметных калорических эффектов разной физической природы при довольно низких полях (электрическом, магнитном, механических напряжений).

Библиографические ссылки

1. Синяевский Ю. В. Электрокалорические рефрижераторы – перспективная альтернатива современным низкотемпературным установкам // Химическое и нефтяное машиностроение. 1995. № 6. С. 5–12.
2. Tishin A. M., Spichkin Y. I. The Magnetocaloric Effect and its Applications. Bristol and Philadelphia: Institute of Physics Publishing, 2003.
3. Radebaugh R., Lawless W. N., Siegwath J. D.,

Morrow A. J. Feasibility of electrocaloric refrigeration for the 4–15 K temperature range // Cryogenics. 1979. № 4. P. 187–208/

4. Park S. E., Shrout T. R. Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals // J. Appl. Phys. 1997. Vol. 82. P. 1804–1811.

5. Valant M, Dunne L. J., Axelsson A. K., Alford N. M., Manos G., Perantie J., Hagberg J., Jantunen H., Dabkowski A. Electrocaloric effect in a ferroelectric $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ single crystal. // Phys. Rev. B 2010. Vol. 81. P. 214110 (5pp).

6. Калорические характеристики PbTiO_3 в области сегнетоэлектрического фазового перехода / Е. А. Михалёва, И. Н. Флёров, М. В. Горев и др. // ФТТ. 2012. Т. 54. С. 1719– 726.

7. Volkov N., Petrakovskii G., Böni P., Clementyev E., Patrin K., Sablina K., Velikanov D., Vasiliev A. Intrinsic magnetic inhomogeneity of Eu substituted $\text{La}_{0,7}\text{Pb}_{0,3}\text{MnO}_3$ single crystals // JMMM. 2007. Vol. 309. P. 1–6.

8. Парсонидж Н., Л. Стейвли Л. Беспорядок в кристаллах. М. : Мир, 1982.

9. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М. : Наука, 1964.

10. Александров К. С., Флёров И. Н. Области применимости термодинамической теории для структурных фазовых переходов близких к трикритической точке. // ФТТ. 1979. Т. 21. С. 327–336.

© Михалёва Е. А., Михашенок Н. В., Молокеев М. С., Флёров И. Н., Горев М. В., 2013

УДК 549:548.4

АНТАГОНИЗМ ФАЗ В МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СМЕСИ

В. В. Онуфриенко

Сибирский федеральный университет
Россия, 660074, Красноярск, ул. Киренского, 28. E-mail: VOnufriynok@yandex.ru

Анализируется фазовый состав многокомпонентных систем. При их исследовании обнаружен эффект фазового антагонизма, проявляющийся в виде корреляции между процентным содержанием отдельных фаз в многокомпонентной смеси, при этом процентное содержание других фаз оставалось практически неизменным. Примером таких фаз в многокомпонентной фазовой смеси являются, на основе экспериментальных исследований, пары моноклинный пирротин – сомолюнокит, гетит – троилит, гексагональный пирротин различного состава – моноклинный пирротин.

Ключевые слова: фазовый состав, рентгеновская дифрактограмма, фазовая диаграмма, антагонизм фаз, пирротин, сомолюнокит.

ANTAGONISM OF PHASES IN MULTI-COMPONENT MIXTURES

V. V. Onufriyenko

Siberian Federal University
28 Kirenskiy street, Krasnoyarsk, 660074, Russia. E-mail: VOnufriynok@yandex.ru

The phase composition of multi-component systems is analyzed. In the process of the study the effect of phase antagonism was observed, the effect revealed itself in the form of correlation between the percentage composition of

individual phases in a multi-component mixture, with the percentage composition of the other phases remaining almost unchanged. On the basis of experimental studies, the examples of such phases in multi-phase mixtures are pairs of monoclinic pyrrhotite and somolnokit, goethite and troilite, hexagonal pyrrhotite of different composition and monoclinic pyrrhotite.

Keywords: phase composition, X-ray diffraction, phase diagram, phase antagonism, pyrrhotite, somolnokit.

Многокомпонентные смеси и их физические свойства имеют важное как практическое, так и теоретическое значение в области решения различных задач материаловедения. Например, в работе Биронта [1] отмечаются особенности физических свойств многокомпонентных сплавов, используемых для высокотемпературной защиты материалов. Состав цемента представляет собой многокомпонентную систему измельченных минералов, от химического и фазового состава которых во многом зависит его качество [2]. В практической минералогии исследуются часто многофазные образцы породы, свойства которой важны как для понимания условий ее образования, так и для прогнозирования и поиска полезных ископаемых, значение которых для экономики и развития промышленности трудно переоценить [3]. Хотя фазовый состав многокомпонентных систем, как правило, детально исследуется, однако взаимодействие фаз в таких системах практически не изучено.

При исследовании процессов изотермического окисления в атмосфере многофазных образцов сульфидов железа наблюдалась зависимость процентного содержания одних фаз от других. Например, процентное содержание сомольнокита, состав которого определяется формулой $\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})$, находилось в зависимости от процентного содержания моноклинного пирротина (Fe_7S_8), в то время как процентное содержание в образце других фаз практически не изменялось. На рис. 1 представлены рентгеновские дифрактограммы, доказывающие это явление. Действительно, характерные для пирротина рентгеновские рефлексы уменьшаются в зависимости от возрастания рефлексов, характерных для структуры сомольнокита. Во всех этих образцах присутствовал также пирит, обладающий кубической структурой, процентное содержание которого не зависело от содержания сомольнокита или пирротина в образцах. Аналогичное явление наблюдается для систем, содержащих троилит (FeS) и гетит ($\text{FeO}(\text{HO})$). В таких многофазных системах наличие троилита находилось в непосредственной зависимости от содержания в образцах гетита. Во всех образцах данной системы присутствовал моноклинный пирротин, содержание которого не коррелировало с фазой гетита или троилита [4].

Эффект фазового антагонизма наблюдался также у сульфидов железа, переведенных после синтеза в стабильное фазовое состояние. Пирротин обладает кристаллической структурой типа NiAs (B-8). Базисная элементарная ячейка такой структуры содержит два катиона и два аниона (структура с базисной элементарной ячейкой 1С). Отличие от стереометрического состава объясняется тем, что часть катионных позиций вакантна. Катионные вакансии могут иметь различного рода упорядочения в кристаллической струк-

туре, в результате этого могут возникать различные сверхструктуры.

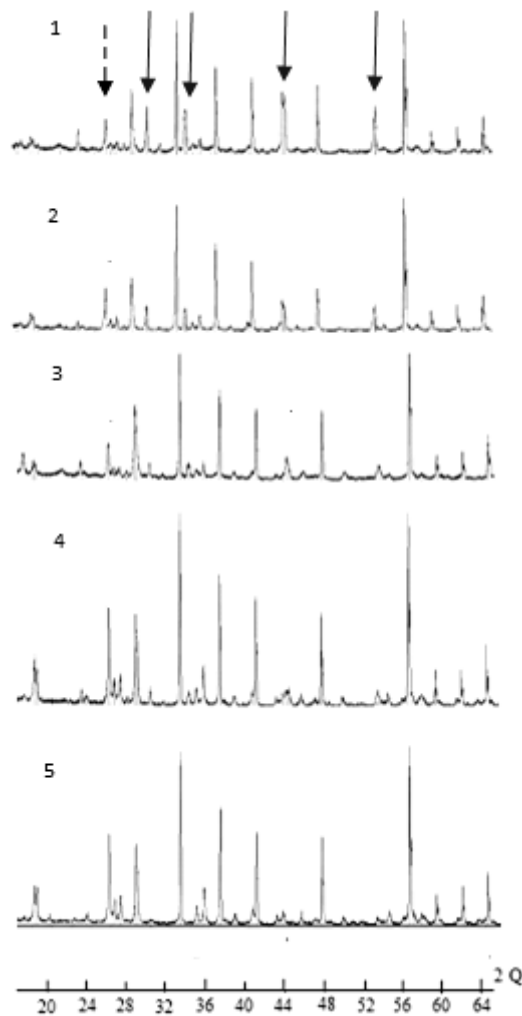


Рис. 1. Характерные дифрактограммы образцов, содержащие сомольнокит и моноклинный пирротин. Сплошной стрелкой показаны рефлексы пирротина, пунктирной – сомольнокита

У исходных (непосредственно после сухого синтеза в вакууме ~ 1 Па при температуре 1000°C) сульфидов железа в узкой области $\text{S/Fe} \approx 1.00$ (50 % атомов железа) фиксировалась методом РФА одна антиферромагнитная фаза β_1 (FeS – троилит). Кристаллическая структура образцов контролировалась в лаборатории рентгеноструктурного анализа СФУ на дифрактометре XRD-7000S фирмы Shimadzu с использованием рентгеновского излучения $\text{Cu}(\text{K}\alpha)$. Фазовый состав образцов определялся по методике, изложенной в работе Дубинина [5]. В интервале $1,00 < \text{S/Fe} < 1,03$

(соответствует от 50 до 49,3 % атомов железа в исходных образцах) определялись две антиферромагнитные фазы – β_1 и β_2 ($\text{Fe}_{0,972}\text{S}$), отличающиеся параметрами элементарной ячейки. Фазы β_1 и β_2 по оси c отличаются в два раза – $2C$ и $1C$ соответственно. Установлено, что постепенно изменяется относительное процентное соотношение этих фаз в зависимости от содержания серы в исходных образцах. При $S/\text{Fe} = 1,03$ фаза β_1 исчезает и остается только β_2 ($\text{Fe}_{0,972}\text{S}$).

По мере увеличения содержания серы (от 49,3 до 47,6 % атомов железа в исходных образцах) остается только одна фаза типа β_2 , однако параметры элементарной ячейки такой фазы плавно изменяются в зависимости от процентного содержания атомов железа в ней. Это соответствует интервалу $1,03 < x < 1,10$ и составам $\text{Fe}_{0,972}\text{S} - \text{Fe}_{0,909}\text{S}$.

По мере дальнейшего увеличения содержания серы (от 47,3 до 45,9 % атомов железа в исходных образцах) наряду с фазой β_4 возникает фаза β_5 , обладающая моноклинной кристаллической структурой, в которой катионные вакансии полностью упорядочены в четных базисных плоскостях.

Пирротины, содержащие максимальное процентное содержание серы, обладали составом $\text{Fe}_{0,847}\text{S}$. По

мере дальнейшего увеличения содержания серы (от 45,9 % атомов железа в образцах) возникает фаза γ , обладающая кубической гранцентрированной кристаллической структурой. Она имеет состав FeS_2 (пирит). Постепенно изменяется относительное процентное соотношение этих фаз в зависимости от содержания серы в исходных образцах. Таким образом, у сульфидов железа, находящихся в метастабильном фазовом состоянии явление фазового антагонизма не наблюдалось.

В результате рентгеновских исследований структуры и фазового состава пирротинов в стабильном фазовом состоянии, полученных после 29-летней выдержки, фиксировался эффект фазового антагонизма, описание которого приводится ниже.

Определено, что стабильными составами могут быть FeS , $\text{Fe}_{0,975}\text{S}$, $\text{Fe}_{0,950}\text{S}$, $\text{Fe}_{0,909}\text{S}$, $\text{Fe}_{0,875}\text{S}$. На рис. 2 представлена фазовая диаграмма пирротинов в стабильном фазовом состоянии. Из анализа диаграммы следует, что стабильные пирротины образуют очень узкие области гомогенности. Стабильные фазовые состояния пирротина соответствуют составам $\sim\text{FeS}$, $\text{Fe}_{0,975}\text{S}$, $\text{Fe}_{0,950}\text{S}$, $\text{Fe}_{0,909}\text{S}$, $\text{Fe}_{0,875}\text{S}$ – между ними смесь $\text{FeS} + \text{Fe}_{0,875}\text{S}$.

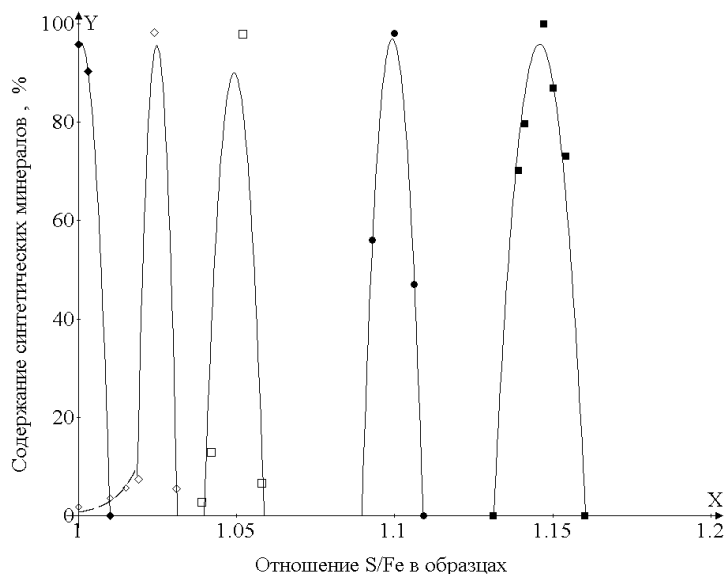


Рис. 2. Фазовая диаграмма пирротинов в стабильном фазовом состоянии

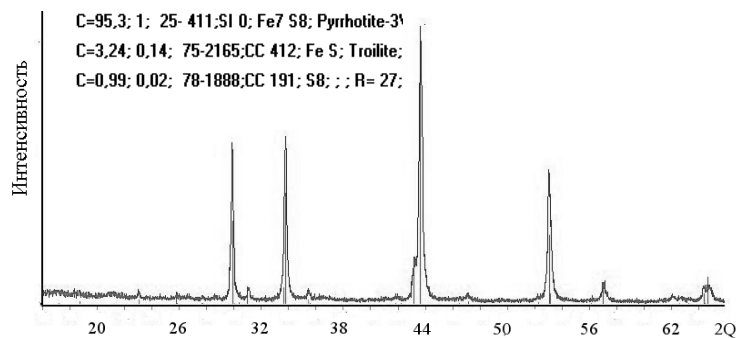


Рис. 3. Дифрактограмма образца с соотношением $S/\text{Fe} = 1,130$

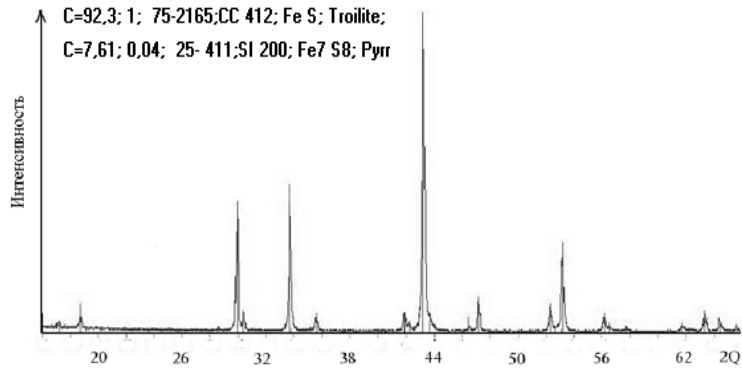


Рис. 4. Дифрактограмма образца с соотношением S/Fe = 1,01

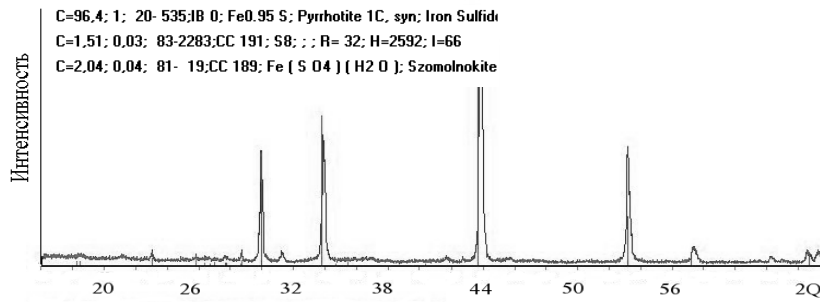


Рис. 5. Дифрактограмма пирротина состава $Fe_{0,950}S$ (S/Fe = 1,052)

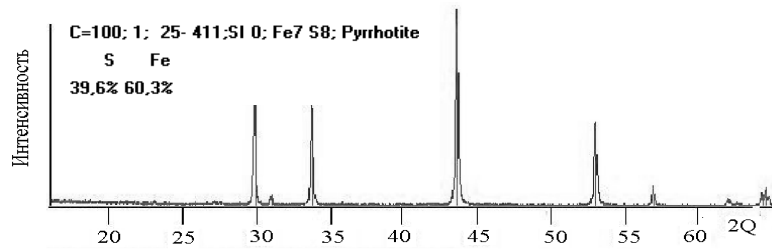


Рис. 6. Рентгеновская дифрактограмма моноклинного пирротина состава $Fe_{0,875}S$ (S/Fe = 1,145)

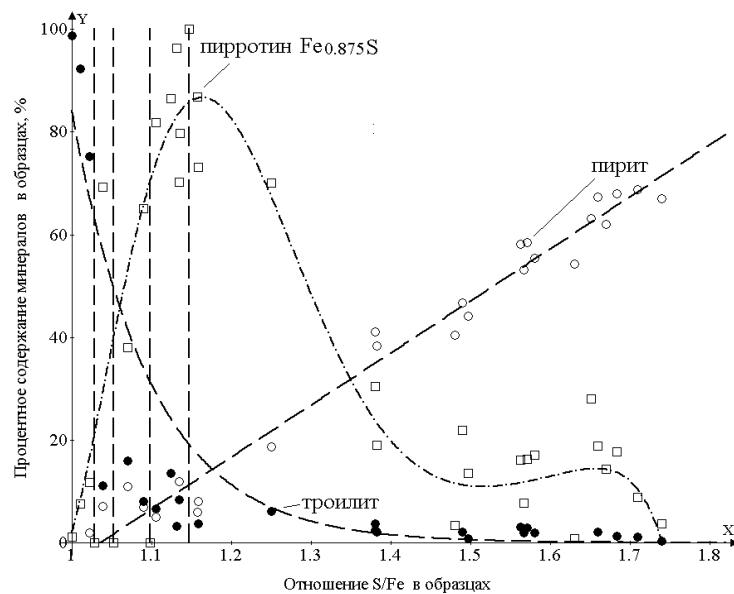


Рис. 7. Диаграмма стабильных фазовых соотношений пирротина. Пунктиром выделены гомогенные составы

Между стабильными фазовыми областями образцы состояли преимущественно из смеси троилита и моноклинного пирротина с образованием, по мере увеличения содержания серы, пирита.

При небольшом смещении по составу в левую сторону от моноклинного пирротина формировался троилит (рис. 3), а при небольшом смещении вправо от троилита формировался моноклинный пирротин (рис. 4). Это представляет интерес, поскольку при отсутствии фазового антагонизма логично было бы ожидать при смещении вправо от троилита смесь троилита (FeS) и гексагонального пирротина состава $Fe_{0,975}S$, а при смещении влево от моноклинного пирротина состава $Fe_{0,875}S$ – смесь моноклинного пирротина и гексагонального пирротина состава $Fe_{0,909}S$.

Таким образом, промежуточные фазы формировались только в достаточно узком интервале составов при достаточно точном попадании в соотношения S/Fe, при этом все остальные фазы исчезали. На рис. 5 представлена, для примера, дифрактограмма гексагонального пирротина состава $Fe_{0,950}S$ (S/Fe = 1,052). Причем слева и справа от этого соотношения реализуется смесь $Fe_{0,875}S + FeS$ с различным соотношением этих компонент в зависимости от S/Fe. Ясно, что при смещении вправо ожидается (если отсутствует антагонизм фаз) смесь $Fe_{0,950}S + Fe_{0,909}S$, а при смещении влево – $Fe_{0,950}S + Fe_{0,975}S$. Однако эксперимент доказывает, что на практике этого не происходит. Между тем, для моноклинного пирротина и для троилита при достаточно точном попадании в соотношения серы и железа наблюдался гомогенный состав (рис. 6).

Следовательно, у сульфидов железа в стабильном фазовом состоянии наблюдался антагонизм фаз. Отметим, что подобное явление никогда ранее не описывалось в литературе.

Интерес представляет проследить фазовый состав образцов смеси троилита, пирита и моноклинного пирротина при изменении соотношения серы и железа. На рис. 7 представлена диаграмма этих фазовых соотношений в образцах. Соотношение серы и железа на диаграмме представлено по результатам рентгеновских исследований.

Фаза пирита увеличивается в образцах практически по линейному закону, но синтезировать гомогенный пирит не удалось – в образцах, обогащенных серой, всегда вместе с пиритом присутствовал пирротин с моноклинной кристаллической структурой и чистая сера. Если содержание троилита в образцах достаточно хорошо можно аппроксимировать экспоненциаль-

ной функцией, то фаза с моноклинной структурой имеет довольно сложную зависимость от соотношения серы и железа в образцах.

Экспериментально установлено, что троилит, пирит и моноклинный пирротин не обладают антагонизмом и образуют смесь в широком диапазоне составов. Следует также отметить, что фаза β_2 ($Fe_{0,975}S$) имеет меньшую степень антагонизма к фазе β_1 (троилит), по сравнению с другими фазами гексагонального пирротина. На диаграмме (рис. 2) это проявляется в виде частичного перекрытия областей совместного существования этих фаз.

Кратко подведем итоги данной работы: спектр равновесных фазовых состояний уменьшается по мере выдержки синтетического пирротина. Предложена фазовая диаграмма пирротина в стабильном фазовом состоянии, обладающая узкими областями гомогенности составов. Установлено наличие антагонизма между некоторыми равновесными фазовыми состояниями в многокомпонентной смеси (моноклинный пирротин – сомолюнокит, гетит – троилит, гексагональный пирротин различного состава – моноклинный пирротин).

Библиографические ссылки

1. Особенности окисления трехкомпонентных сплавов на основе системы железо-никель – кобальт / В. С. Биронт, Т. Н. Дроздова, И. В. Блохин и др. // Журнал Сибирского федерального университета. Техника и Технологии. 2009. Т. 2. № 2. С. 139–150.
2. Broekmans A. T. M. Maarten, Pollmann H. Applied Mineralogy of Cement & Concrete. 2012.
3. Вариации фугитивности серы в рудообразующем растворе: фактор магнитной зональности золото-сульфидных месторождений / Ю. В. Колмаков, А. М. Сазонов, В. В. Врублевский и др. // Известия Томского политехнического университета. 2010. Т. 317. № 1. С. 87–91.
4. Онуфриенко В. В. Кристаллохимические превращения в минералах, индуцируемые катионными вакансиями (на примере пирротина) : монография / Сиб. федерал. ун-т. – М. : ИТКОР, 2012.
5. Dubinin P. S., Yakimov I. S., Piksina O. E., Yakimov Y. I., Zaloga A. N. RETRIEVE – a system for XRPD phase and structure analysis / Z. Kristallogr. Suppl. 2009. Vol. 30. P. 209–211.

© Онуфриенко В. В., 2013