

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Кластерная самоорганизация интерметаллических систем: новые двухслойные нанокластеры-прекурсоры $K61 = \text{In}@16(\text{Ce}_4\text{In}_{12})@44(\text{Ce}_4\text{In}_{12}\text{Pd}_{28})$ и $K42 = 0@8(\text{In}_8)@34(\text{Ce}_6\text{Pd}_4\text{In}_{24})$ в кристаллической структуре $\text{Ce}_{80}\text{Pd}_{128}\text{In}_{284}\text{-CF492}$	485
<i>В. Я. Шевченко, В. А. Блатов, Г. Д. Илюшин</i>	
Кластерная самоорганизация интерметаллических систем: трехслойные кластеры $K159A = 1@16@44@98$ и $K159B = 1@14@40@104$ и двухслойные кластеры $K61 = 1@16@44$ и $K26 = 0@4@22$ в кристаллической структуре $\text{Ta}_{156}\text{Al}_{288}\text{-cF444}$	493
<i>В. Я. Шевченко, В. А. Блатов, Г. Д. Илюшин</i>	
Фазовые равновесия в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZrO}_2$: расчет и эксперимент	504
<i>В. А. Ворожцов, Д. А. Юрченко, В. И. Альмяшев, В. Л. Столярова</i>	
Мессбауэровские спектры ^{57}Fe , ^{129}I и локальное окружение атомов в халькогенидных пленках $\text{CuI-AgI-As}_2\text{Se}_3$ и $\text{CuI-PbI}_2\text{-SbI}_3\text{-As}_2\text{Se}_3$, нанесенных из растворов стекол в <i>n</i> -бутиламине	518
<i>Д. Л. Байдаков, А. П. Любавина, В. А. Рысева</i>	
Новые композиционные материалы на основе нанопористых стекол, содержащие оксиды марганца	525
<i>О. А. Пшенко, М. Ю. Арсентьев, Л. Н. Куриленко, Т. В. Антропова</i>	
Особенности атомного строения аморфного сплава $\text{Al}_{85}\text{Ni}_{10}\text{Nd}_5$	533
<i>К. Б. Алейникова, Е. Н. Зинченко, А. А. Змейкин</i>	
Исследование каталитических свойств синтетических алюмосиликатов различной морфологии в реакциях крекинга побочных продуктов синтеза изопрена	545
<i>Ю. А. Аликина, Е. А. Спецов, Н. Ю. Ульянова, О. Ю. Голубева</i>	
Цитратно-нитратный синтез и электрофизические свойства керамики в системе $\text{K}_2\text{O-TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$	561
<i>Н. А. Морозов, О. Ю. Синельщикова, Н. В. Беспозванных, В. Л. Уголков</i>	
Синтез прекурсоров сложных оксидных систем с применением электрогенерированных реагентов	572
<i>А. Ф. Дресвянников, Е. В. Петрова, А. Н. Ахметова, Л. И. Каифразыева, И. Д. Твердов</i>	
Исследование механических свойств материалов с топологией ТППМЭ методом компьютерного моделирования	582
<i>М. Ю. Арсентьев, Е. И. Сысоев, С. В. Балабанов</i>	

КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ

Применение термоэластопласта для 3D печати методом послойного наплавления материала	590
<i>М. В. Тимошенко, С. В. Балабанов, М. М. Сычев, Д. И. Никифоров</i>	
Влияние размера элементарной ячейки на физикомеханические свойства образцов с топологией “примитив Шварца”	595
<i>А. И. Макогон, С. В. Балабанов, М. М. Сычев</i>	

Влияние толщины слоев в методе MCVD на состав фторсиликатного стекла <i>А. Ю. Кулеш, М. А. Ероньян</i>	600
Академик Николай Тимофеевич Кузнецов	603

**КЛАСТЕРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ:
НОВЫЕ ДВУХСЛОЙНЫЕ НАНОКЛАСТЕРЫ-ПРЕКУРСОРЫ
K61 = $\text{In}@16(\text{Ce}_4\text{In}_{12})@44(\text{Ce}_4\text{In}_{12}\text{Pd}_{28})$ И K42 = $0@8(\text{In}_8)@34(\text{Ce}_6\text{Pd}_4\text{In}_{24})$
В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ $\text{Ce}_{80}\text{Pd}_{128}\text{In}_{284}\text{-cF492}$**

© 2021 г. В. Я. Шевченко^{1, *}, В. А. Блатов², Г. Д. Илюшин^{2, 3}

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

²Межвузовский научно-исследовательский центр по теоретическому материаловедению,
Самарский технический университет, ул. Молодогвардейская, 244, Самара, 443011 Россия

³Федеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника”,
Ленинский пр., 59, Москва, 119333 Россия

*e-mail: shevchenko@isc.nw.ru

Поступила в редакцию 29.12.2020 г.

После доработки 26.01.2021 г.

Принята к публикации 07.06.2021 г.

С помощью компьютерных методов (пакета программ TorosPro) осуществлен геометрический и топологический анализ кристаллической структуры интерметаллида $\text{Ce}_{80}\text{Pd}_{128}\text{In}_{284}\text{-cF492}$ ($a = 21.838 \text{ \AA}$, $V = 10414.79 \text{ \AA}^3$, пр. группа $F-43m$). Установлены два новых нанокластера-прекурсора с симметрией $-43m$: двухслойный нанокластер K61 состава $\text{In}@16(\text{Ce}_4\text{In}_{12})@44(\text{Ce}_4\text{In}_{12}\text{Pd}_{28})$ с внутренним центрированным полиэдром Фриауфа $\text{In}@16(\text{Ce}_4\text{In}_{12})$ и с 44 атомами во внешней оболочке и двухслойный нанокластер K42 состава $0@8(\text{In}_8)@34(\text{Ce}_6\text{Pd}_4\text{In}_{24})$ с внутренним полиэдром In_8 и с 34 атомами во внешней оболочке. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структур из нанокластеров-прекурсоров K61 и K42 в виде: первичная цепь \rightarrow микрослой \rightarrow микрокаркас. В качестве спейсеров, занимающих пустоты в 3D каркасе из нанокластеров K-61 и K-42, установлены In_4 -тетраэдры с симметрией $-43m$, а также атомы-спейсеры Ce и In.

Ключевые слова: интерметаллид $\text{Ce}_{80}\text{Pd}_{128}\text{In}_{284}\text{-cF492}$, самосборка кристаллической структуры, нанокластеры-прекурсоры K61 = $\text{In}@16(\text{Ce}_4\text{In}_{12})@44(\text{Ce}_4\text{In}_{12}\text{Pd}_{28})$ и K42 = $0@8(\text{In}_8)@34(\text{Ce}_6\text{Pd}_4\text{In}_{24})$

DOI: 10.31857/S0132665121050139

ВВЕДЕНИЕ

Данные по числу химических элементов M , образующих интерметаллиды в системах $A-M1-M2$, с атомами $A = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ и Ln (La-Lu), различаются как по числу соединений в этих трех группах, так по числу химических элементов M , образующих тройные интерметаллиды. Так, в 103 тройных системах Na-M1-M2 установлено образование и кристаллическая структура 176 интерметаллидов с участием 32 химических элементов; в 179 тройных системах Ca-M1-M2 найдены 588 интерметаллидов с участием 46 химических элементов; в 276 тройных системах Ce-M1-M2 синтезированы 1181 интерметаллида с участием 53 химических элементов [1, 2]. Многочисленные тройные интерметаллиды образуются с участием атомов $M = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Pd}, \text{Ce}$, а также $\text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$ и Ge, Sn . В 17 тройных системах Ce-In-M установле-

Таблица 1. Система Ce–Pd–In. Кристаллохимические данные интерметаллидов

Интерметаллид	(In + Pd)/Ce	Группа симметрии	Параметры элементарной ячейки, Å и градусы,	$V, \text{Å}^3$	Индекс Пирсона
Ce ₁₁ Pd ₄ In ₉ [3]	1.18	<i>Cmmm</i> (65)	15.431, 22.516, 3.763	1307.4	<i>oS48</i>
Ce ₂ InPd ₂ [4]	1.5	<i>P4/mbm</i> (127)	7.813, 7.813, 3.916	239.0	<i>tP10</i>
CePdIn [5]	2	<i>P-62m</i> (189)	7.704, 7.704, 4.019	206.6	<i>hP9</i>
Ce ₆ Pd ₁₂ In ₅ [6]	2.83	<i>P6₃/mcm</i> (193)	8.292, 8.292, 16.051	955.8	<i>hP46</i>
CeInPd ₂ [7]	3	<i>P6₃/mmc</i> (194)	4.627, 4.627, 9.198	170.5	<i>hP8</i>
CePdIn ₂ [8]	3	<i>Cmcm</i> (63)	4.621, 10.694, 7.455	368.4	<i>oS16</i>
Ce ₃ PdIn ₁₁ [9]	4	<i>P4/mmm</i> (123)	4.685, 4.685, 16.846	369.7	<i>tP15</i>
Ce ₅ Pd ₂ In ₁₉ [9]	4.2	<i>P4/mmm</i> (123)	4.701, 4.701, 29.136	643.9	<i>tP26</i>
Ce ₂ PdIn ₈ [9]	4.5	<i>P4/mmm</i> (123)	4.690, 4.690, 12.185	268.0	<i>tP11</i>
Ce ₂ Pd ₄ In ₅ [10]	4.5	<i>P2₁/m</i> (11)	9.552, 4.614, 10.582, 90.00, 102.56, 90.00	455.2	<i>mP22</i>
CePd ₃ In ₂ [11]	5	<i>Pnma</i> (62)	10.265, 4.623, 9.878	468.8	<i>oP24</i>
CePdIn ₄ [12]	5	<i>Cmcm</i> (63)	4.535, 16.856, 7.308	558.6	<i>oS24</i>
Ce ₈₀ Pd ₁₂₈ In ₂₈₄ [13]	5.15	<i>F-43m</i> (216)	21.838, 21.838, 21.838	10414.8	<i>cF492</i>
Ce ₄ Pd ₁₀ In ₂₁ [14]	5.25	<i>C2/m</i> (12)	23.082, 4.525, 19.448, 90.00, 133.40, 90.00	1475.9	<i>mS70</i>
CePd ₂ In ₄ [15]	6	<i>Pnma</i> (62)	18.449, 4.565, 7.415	624.4	<i>oP28</i>
CePd ₂ In ₄ [16]	6	<i>Pmc2₁</i> (26)	4.572, 9.920, 33.017	1497.5	<i>oP70</i>

но образование 118 интерметаллидов, из них 16 образуется с участием атомов Pd (табл. 1), 13 – с атомами Pt, и 11 – с атомами Ni и Cu. По одному интерметаллиду образуются атомами $M = \text{La, Mn, Zn}$, по два – с атомами $M = \text{Y, Sn, Co}$.

Кристаллохимической особенностью строения интерметаллидов в системах Ce–In– M , является образование кристаллических структур с одним и двумя небольшими значениями вектора трансляций 3.8–4.8 Å. В системах с участием атомов Ni такими небольшими векторами трансляций характеризуются все 11 кристаллических структур, в системах с участием атомов Pt – 11 из 13 кристаллических структур, а в системах с участием атомов Pd – 14 из 16 кристаллических структур (табл. 1).

Наиболее кристаллохимически сложным (и не имеющим аналогов) является интерметаллид Ce₈₀Pd₁₂₈In₂₈₄-*cF492* с параметрами кубической ячейки: $a = 21.838 \text{ Å}$, $V = 10414.79 \text{ Å}^3$, пр. пр. группа *F-43m* [13]. В настоящей работе проведен геометрический и топологический анализ кристаллической структуры Ce₈₀Pd₁₂₈In₂₈₄-*cF492*. Установлены новые двухслойные кластеры-прекурсоры K61 и K42, участвующие в самосборке кристаллической структуры интерметаллида. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структур из кластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь → слой → каркас. Работа продолжает исследования [18–25] в области моделирования процессов самоорганизации систем на супраполиэдрическом уровне и геометрического и топологического анализа кристаллических структур с применением современных компьютерных методов.

Таблица 2. $Ce_{80}Pd_{128}In_{284}$. Координационные последовательности атомов

Атом	Локальное окружение	Координационные последовательности				
		N_1	N_2	N_3	N_4	N_5
Pd1	1Pd + 5In + 4Ce	10	52	110	197	326
Pd2	8In	8	33	98	175	293
Pd3	6In + 4Ce	10	47	100	197	342
In1	2Pd + 4In + 4Ce	10	53	117	203	331
In2	9In + 3Ce	12	53	124	206	327
In3	4Pd + 3In + 4Ce	11	50	112	197	333
In4	2Pd + 8In + 2Ce	12	47	106	202	314
In5	3Pd + 6In + 3Ce	12	48	118	192	331
In6	4Pd + 6In + 3Ce	13	48	117	190	327
In7	9In + 3Ce	12	50	108	218	320
In8	1Pd + 9In + 3Ce	13	53	111	209	331
In9	4Pd + 6In + 3Ce	13	44	103	203	336
In10	12In + 4Ce	16	50	120	200	358
Ce1	6Pd + 9In	15	44	109	218	315
Ce2	4Pd + 14In	18	53	115	215	321
Ce3	6Pd + 12In	18	47	115	212	327
Ce4	7Pd + 10In	17	45	113	220	311

МЕТОДИКИ, ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ПРИ КОМПЬЮТЕРНОМ АНАЛИЗЕ

Геометрический и топологический анализ осуществляли с помощью комплекса программ TorosPro [16], позволяющего проводить многоцелевое исследование кристаллической структуры в автоматическом режиме, используя представление структур в виде “свернутых графов” (фактор-графов). Данные о функциональной роли атомов при образовании кристаллической структуры получены расчетом координационных последовательностей, т.е. наборов чисел $\{N_k\}$, где N_k – число атомов в k -ой координационной сфере данного атома. Полученные значения координационных последовательностей атомов в 3D-сетках, приведены в табл. 1, в которой также даны число и типы соседних атомов в ближайшем окружении, т.е. в первой координационной сфере атома. Алгоритм разложения в автоматическом режиме структуры интерметаллида, представленного в виде свернутого графа на кластерные единицы приведен в работах [18–20].

Самосборка кристаллической структуры $Ce_{80}Pd_{128}In_{284}$ -сF492

Использованный нами метод моделирования кристаллической структуры основан на определении иерархической последовательности ее самосборки в кристаллографическом пространстве [18–20]. На первом уровне самоорганизации системы определяется механизм формирования первичной цепи структуры из нанокластеров 0-уровня, сформированных на темплатной стадии химической эволюции системы, далее – ме-

Таблица 3. Нанокластер К61. Атомы, формирующие внутренний полиэдр Фриауфа $K17 = 1@16$ и 44-атомную оболочку

Нанокластер $1@16@44$	
Полиэдр Фриауфа	Оболочка
1 In10	4 Ce3
4 Ce4	12 In3
12 In1	24 Pd1
	4 Pd3
In@16(Ce ₄ In ₁₂)	@44(Ce ₄ In ₁₂ Pd ₂₈)
Всего 61 атом	

Таблица 4. Нанокластер К42. Атомы, формирующие внутренний полиэдр $K8 = 0@8$ и 34-атомную оболочку

Нанокластер $0@8@34$	
Полиэдр K8	Оболочка
4 In2	6 Ce2
4 In8	12 In4
	12 In5
	4 Pd2
0@8(In ₈)	@34(Ce ₆ Pd ₄ In ₂₄)
Всего 42 атома	

ханизм самосборки из цепи микрослоя (2-ой уровень) и затем из микрослоя – трехмерного микрокаркаса структуры (3-й уровень).

Кристаллографические данные $Ce_{80}Pd_{128}In_{284}-cF492$

Пространственная группа $F-43m$ (но. 216) характеризуется позициями с точечной симметрией: $-43m$ (4a, 4b, 4c, 4d), $3m$ (16e) и др. В табл. 2 приведено локальное окружение атомов Ce, Pd, In и значения их координационных последовательностей в 3D атомной сетке. Для атомов Ce значения координационных чисел КЧ = 15, 17, 18 (два атома), атома Pd – 8, 10 (два атома), и In – 10, 11, 12 (4 атома), 13 (3 атома), 16 (1 атом).

Метод полного разложения 3D фактор-графа структуры на кластерные подструктуры был использован для определения каркас-образующих нанокластеров кристаллической структуры. Число вариантов разложения на кластерные подструктуры с числом выделенных кластеров, равным 1, 2, 3, 4, 5, 6 и 7 составило 1, 1, 26, 77, 138, 134, 49 соответственно. В результате установлены образующие 3D упаковку каркас-образующие нанокластеры К61 и К42 (табл. 3 и 4). Двухслойный нанокластер К61 с внутренним полиэдром Фриауфа In@16(Ce₄In₁₂) и с 44 атомами Ce₄In₁₂Pd₂₈ во второй оболочке находится в позиции 4a (рис. 1а). Двухслойный нанокластер К42 с внутренним полиэдром In₈ и с 34 атомами (Ce₆Pd₄In₂₄) в оболочке находится в позиции 4b (рис. 1б). В пустотах каркаса в позициях 4c и 4d расположены In₄-тетраэдры. В качестве спейсеров фигурируют атомы Ce1 и In6.

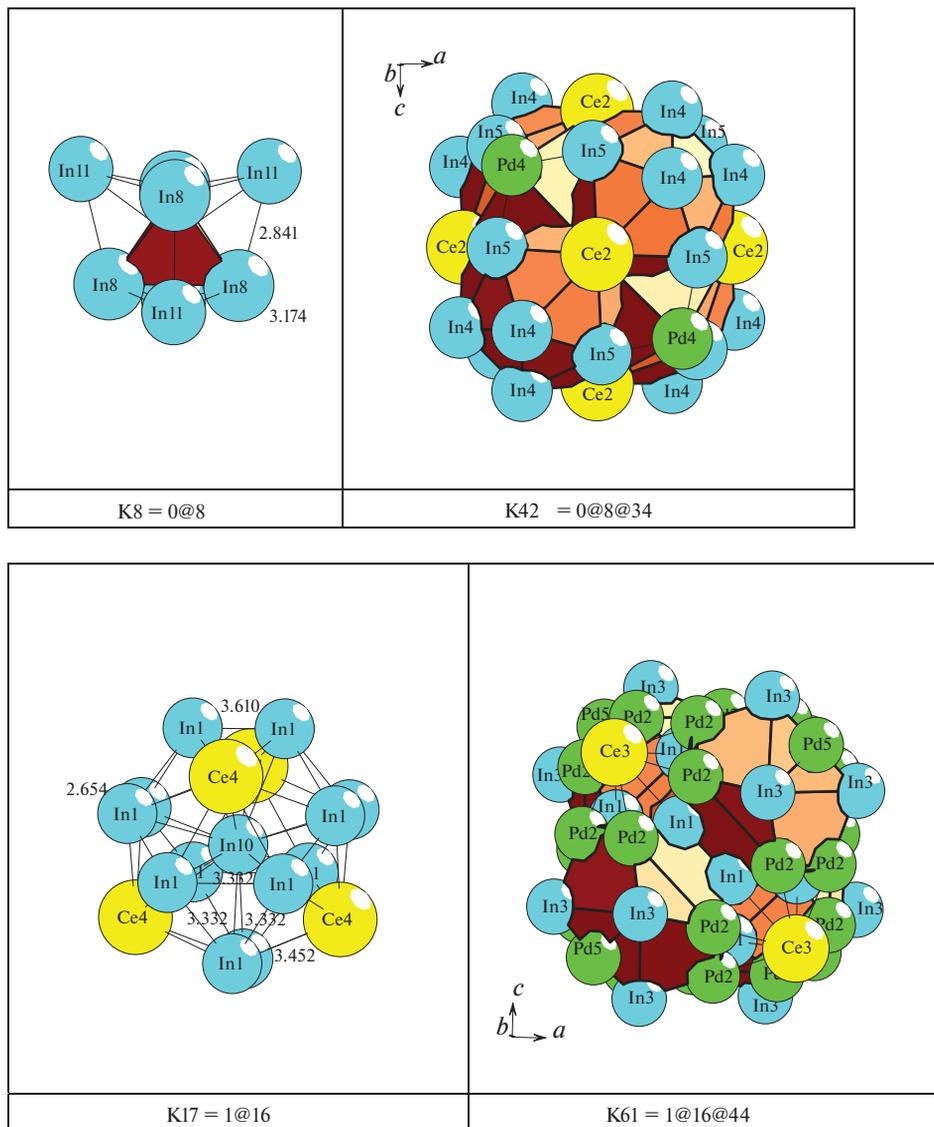


Рис. 1. $Ce_{80}Pd_{128}In_{284}$. Нанокластерные структуры.

Самосборка кристаллической структуры $Ce_{80}Pd_{128}In_{284}$ -сF492

Первичная цепь. Самосборка первичных цепей происходит при связывании нанокластеров K61 с K42 в направлении [100] (рис.2). Расстояние между центрами нанокластеров соответствует половине длины вектора трансляции $a/2 = 10.919 \text{ \AA}$.

Самосборка слоя. Образование микрослоя S_3^2 происходит при связывании параллельно расположенных первичных цепей в плоскости (001) (рис. 3). На этой стадии в пустотах микрослоя происходит локализация In_4 -тетраэдров, и атомов-спейсеров Ce1

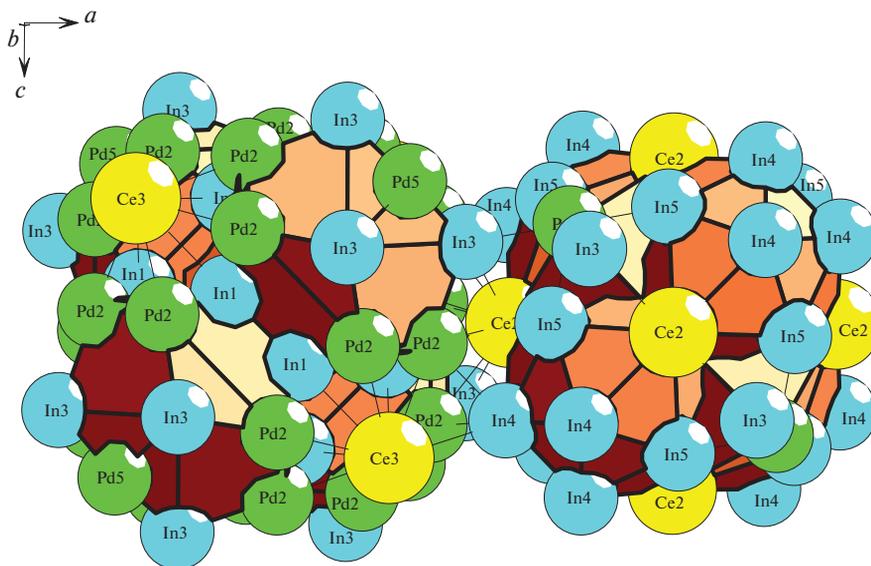


Рис. 2. $\text{Ce}_{80}\text{Pd}_{128}\text{In}_{284}$. Механизм комплементарного связывания нанокластеров К61 и К42 при образовании первичной цепи.

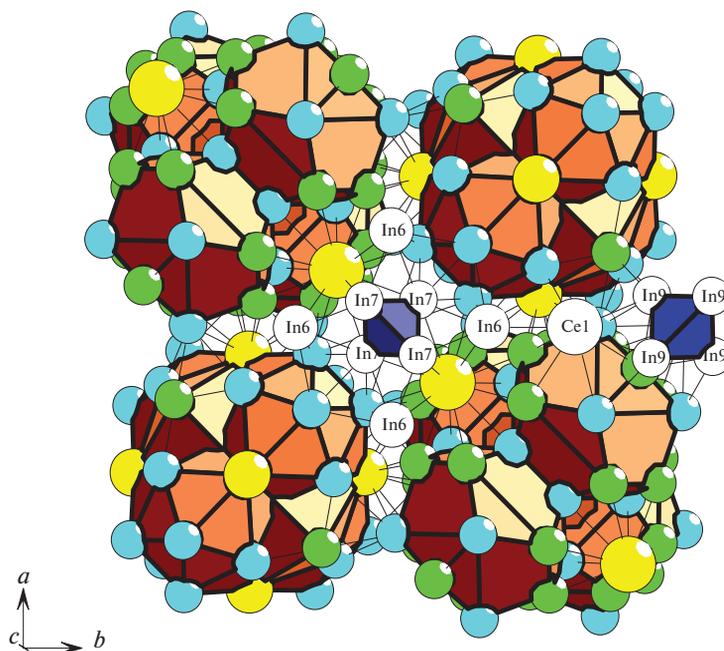


Рис. 3. $\text{Ce}_{80}\text{Pd}_{128}\text{In}_{284}$. Микрослой, образованный из нанокластеров К61 и К42.

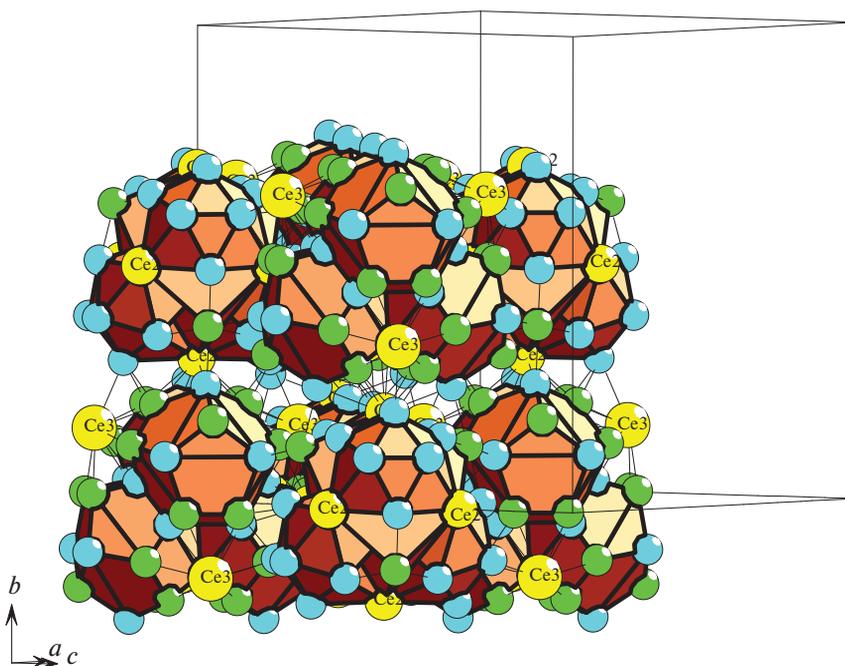


Рис. 4. $Ce_{80}Pd_{128}In_{284}$. Микрокаркас из двух микрослоев, состоящих из связанных нанокластеров K61 и K42.

и In6 (рис. 3). Расстояние между центрами кластеров из соседних цепей в направлениях [100] и [010] соответствует длинам векторов $a/2 = b/2 = 10.919 \text{ \AA}$.

Самосборка каркаса. Микрокаркас структуры S_3^3 формируется при связывании двух микрослоев в направлении [001]. Расстояние между микрослоями определяет длину вектора трансляции $c/2 = 10.919 \text{ \AA}$ (рис. 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Самосборка каркасной структуры интерметаллида $Ce_{80}Pd_{128}In_{284}$ -*cF492* осуществляется с участием новых двухслойных нанокластеров-прекурсоров $K61 = In@16(Ce_4In_{12})@44(Ce_4In_{12}Pd_{28})$ и $K42 = 0@8(In_8)@34(Ce_6Pd_4In_{24})$. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структуры из нанокластеров-прекурсоров K61 и K42 в виде: первичная цепь \rightarrow микрослой \rightarrow микрокаркас. В качестве спейсеров, занимающих пустоты в 3D каркасе из нанокластеров K61 и K42, установлены In_4 -тетраэдры с симметрией $-43m$, а также атомы Ce и In.

Нанокластерный анализ и моделирование самосборки кристаллических структур выполнено при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ № 19-02-00636) и Минобрнауки РФ в рамках выполнения работ по государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, топологический анализ выполнен при поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания № 0778-2020-0005.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Inorganic crystal structure database (ICSD). Fachinformationszentrum Karlsruhe (FIZ), Germany and US National Institute of Standard and Technology (NIST), USA.
2. *Villars P., Cenzual K.* Pearson's Crystal Data-Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (PCDIC) ASM International: Materials Park, OH.
3. *Sojka L., Demchyina M., Belan B., Manyako M., Kalychak Ya.* New compounds with $\text{Nd}_{11}\text{Pd}_4\text{In}_9$ structure type in the systems RE-Pd-In (RE = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy) // *Intermetallics*. 2014. V. 49. P. 14–17.
4. *Giovannini M., Michor H., Bauer E., Hilscher G., Rogl P., Ferro R.* Structural chemistry, magnetism and thermodynamic properties of $\text{R}_2\text{Pd}_2\text{In}$ // *J. Alloys Compd.* 1998. V. 280. P. 26–38.
5. *Tursina A.I., Nesterenko S.N., Seropegin Yu.D.* Intermetallic CePdIn // *Acta Crystallogr. Sect. E: Struct. Rep. Online* 2004. V. 60. P. i64–i65.
6. *Nesterenko S.N., Tursina A.I., Noel H., Seropegin Y.D.* Single crystal investigation of $\text{Ce}_6\text{Pd}_{12}\text{In}_5$ // *Journal of Alloys Compd.* 2006. V. 426. P. 190–192.
7. *Xue B., Hulliger F., Baerlocher C., Estermann M.* The GdPt_2Sn -type crystal structure of CePd_2In // *J. Alloys Compd.* 1993. V. 191 P. 9–10.
8. *Ijiri Y., DiSalvo F.J., Yamane H.* Structural, magnetic and electrical properties of the new ternary CePdIn_2 // *J. Solid State Chem.* 1996. V. 122. P. 143–147.
9. *Tursina A., Nesterenko S., Seropegin Y., Noel H., Kaczorowski D.* Ce_2PdIn_8 , $\text{Ce}_3\text{PdIn}_{11}$, and $\text{Ce}_5\text{Pd}_7\text{In}_{19}$. Members of homological series based on AuCu_3 - and PtHg_2 -type structural units // *Journal of Solid State Chemistry*. 2013. V. 200. P. 7–12.
10. *Nesterenko S.N., Tursina A.I., Shtepa D.V., Noel H., Seropegin Yu.D.* Single crystal investigation of the ternary indides $\text{Ce}_2\text{Pd}_4\text{In}_5$ and CePdIn_4 // *J. Alloys Compd.* 2007. V. 442. P. 93–95.
11. *Nesterenko S.N., Tursina A.I., Rogl P., Seropegin Yu.D.* Single crystal investigation of CePd_3In_2 // *J. Alloys Compd.* 2004. V. 373. P. 220–222.
12. *Nesterenko S.N., Tursina A.I., Shtepa D.V., Noel H., Seropegin Yu.D.* Single crystal investigation of the ternary indides $\text{Ce}_2\text{Pd}_4\text{In}_5$ and CePdIn_4 // *J. Alloys Compd.* 2007. V. 442. P. 93–95.
13. *Tursina A.I., Nesterenko S.N., Noel H., Seropegin Y.D.* A new ternary indide, $\text{Ce}_{20}\text{Pd}_{36}\text{In}_{67}$ // *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* 2005. V. 61. P. i99–i101.
14. *Zaremba V., Rodewald U., Kal'ichak Ya.M., Galadzhun Ya.V., Kaczorowski D., Hoffmann R.D., Potentgen R.* Ternary indides $\text{RE}_4\text{Pd}_{10}\text{In}_{21}$ (RE = La, Ce, Pr, Nd, Sm) – synthesis, structure, and physical properties // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2003. V. 629. P. 434–442.
15. *Nesterenko S.N., Tursina A.I., Gribanov A.V., Seropegin Y.D., Kurenbaeva J.M.* Single crystal investigation of CePd_2In_4 and CePt_2In_4 compounds // *J. Alloys Compd.* 2004. V. 383. P. 242–244.
16. *Tursina A., Nesterenko S., Murashova E., Kurenbaeva Z., Seropegin Yu., Noel H., Roisnel T., Kaczorowski D.* Synthesis, crystal structure and magnetic properties of the new ternary indides REPd_2In_4 (RE = La, Ce, Pr, Nd) // *Intermetallics*. 2011. V. 19. P. 1864–1872.
17. *Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M.* Applied Topological Analysis of Crystal Structures with the Program Package ToposPro // *Cryst. Growth Des.* 2014. V. 14. no. 7. P. 3576–3585.
18. *Ilyushin G.D.* Theory of cluster self-organization of crystal-forming systems. Geometrical-topological modeling of nanocluster precursors with a hierarchical structure // *Struct. Chem.* 2012. V. 20. № 6. P. 975–1043.
19. *Shevchenko V.Ya., Medrish I.V., Ilyushin G.D., Blatov V.A.* From clusters to crystals: scale chemistry of intermetallics // *Struct. Chem.* 2019. V. 30. № 6. P. 2015–2027.
20. *Pankova A.A., Blatov V.A., Ilyushin G.D., Proserpio D.M.* γ -Brass Polyhedral Core in Intermetallics: The Nanocluster Model // *Inorg. Chem.* 2013. V. 52. № 22. P. 13094–13107.
21. *Шевченко В.Я., Блатов В.А., Илюшин Г.Д.* Моделирование процессов самоорганизации в кристаллообразующих системах. Кластеры-прекурсоры для самосборки кристаллической структуры $\text{Na}_{99}\text{Hg}_{468}\text{-hP}56$ // *Физика и химия стекла*. 2019. Т. 45. № 6. С. 503–509.
22. *Шевченко В.Я., Блатов В.А., Илюшин Г.Д.* Моделирование процессов самоорганизации в кристаллообразующих системах. Новый двухслойный кластер-прекурсор $\text{K}44 = = 0@8(\text{Na}_2\text{In}_6)@36(\text{In}_6\text{Cd}_6\text{K}_6)_2$ для самосборки кристаллической структуры $\text{K}_{23}\text{Na}_8\text{Cd}_{12}\text{In}_{48}\text{-hP}91$ // *Физика и химия стекла*. 2019. Т. 45. № 6. С. 510–518.
23. *Ilyushin G.D.* Intermetallic Compounds K_rM_m ($M = \text{Ag, Au, As, Sb, Bi, Ge, Sn, Pb}$): Geometrical and Topological Analysis, Cluster Precursors, and Self-Assembly of Crystal Structures // *Crystallography Reports*. 2020. V. 65. № 7. P. 1095–1105.
24. *Ilyushin G.D.* Intermetallic Compounds Na_kM_n ($M = \text{K, Cs, Ba, Ag, Pt, Au, Zn, Bi, Sb}$): Geometrical and Topological Analysis, Cluster Precursors, and Self-Assembly of Crystal Structures // *Crystallography Reports*. 2020. V. 65. № 4. P. 539–545.
25. *Ilyushin G.D.* Intermetallic Compounds Li_kM_n ($M = \text{Ag, Au, Pt, Pd, Ir, Rh}$): Geometrical and Topological Analysis, Tetrahedral Cluster Precursors, and Self-Assembly of Crystal Structures // *Crystallography Reports*. 2020. V. 65. № 2. P. 202–210.

**КЛАСТЕРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ:
ТРЕХСЛОЙНЫЕ КЛАСТЕРЫ $K159A = 1@16@44@98$ И $K159B = 1@14@40@104$
И ДВУХСЛОЙНЫЕ КЛАСТЕРЫ $K61 = 1@16@44$ И $K26 = 0@4@22$
В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ $Ta_{156}Al_{288}-cF444$**

© 2021 г. В. Я. Шевченко^{1, *}, В. А. Блатов², Г. Д. Илюшин^{2, 3}

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

²Межвузовский научно-исследовательский центр по теоретическому материаловедению,
Самарский технический университет, ул. Молодогвардейская, 244, Самара, 443011 Россия

³Федеральный научно-исследовательский центр “Кристаллография и фотоника”,
Ленинский пр., 59, Москва, 119333 Россия

*e-mail: shevchenko@isc.nw.ru

Поступила в редакцию 03.02.2021 г.

После доработки 01.06.2021 г.

Принята к публикации 07.06.2021 г.

С помощью компьютерных методов (пакета программ ToposPro) осуществлен геометрический и топологический анализ кристаллической структуры интерметаллида $Ta_{156}Al_{288}-cF444$ ($a = 19.153 \text{ \AA}$, $V = 7026.04 \text{ \AA}^3$, пр. группа $F-43m$). Установлены 324 варианта кластерного представления 3D атомной сетки с числом структурных единиц от 2 до 6. Рассмотрены три варианта самосборки кристаллической структуры из трехслойных кластеров $K159A = 1@16@44@98$ и $K159B = 1@14@40@104$, и двухслойных кластеров $K61 = 1@16@44$ и $K26 = 0@4@22$. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структур из кластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь \rightarrow слой \rightarrow каркас.

Ключевые слова: интерметаллид $Ta_{156}Al_{288}-cF444$, самосборка кристаллической структуры, трехслойные кластеры $K159A = 1@16@44@98$ и $K159B = (1@14@40@104)$, двухслойные кластеры $K61 = 1@16@44$ и $K26 = 0@4@22$

DOI: 10.31857/S0132665121050140

ВВЕДЕНИЕ

В двойных системах $M-Al$ установлено образование 586 интерметаллидов M_xAl_y с участием 56 различных металлов M . Многочисленные двойные соединения M_xAl_y образуются с атомами $M = Ti, Zr, Mg, Mn, Fe, Cu, Pt, Ta, \text{ и } V$ [1, 2]. В элементарных ячейках этих интерметаллидов максимальное число атомов изменяется в пределах от 48 до 176, например: $TiAl_2-tI48$ (пр. группа $I4_1/amd$), $ZrAl_2-tI48$ (пр. группа $I4_1/amd$), Cu_4Al_3-oF88 (пр. группа $Fmm2$), $Fe_4Al_{13}-mS102$ (пр. группа $C2/m$), $Pt_8Al_{21}-tI120$ (пр. группа $I4_1/a$), $MnAl_3-oP156$ (пр. группа $Pnma$), $VAl_{10}-cF176$ (пр. группа $Fd-3m$) [1, 2]. В системах $Mg-Al$ и $Ta-Al$ образуются кристаллохимически наиболее сложные интерметаллиды $Mg_2Al_3-cF1240$ (пр. группа $Fd-3m$) [3, 4] и $Ta_{156}Al_{288}-cF444$ (пр. группа $F-43m$) [5].

В работе [4] был установлен механизм самосборки кристаллической структуры $Mg_2Al_3-cF1240$ участием двух типов наноразмерных кластеров: 63-атомного нанокла-

Таблица 1. Кристаллохимические данные интерметаллидов Nb_nAl_m и Ta_nAl_m

Соединение	M/Al	Пр. группа	Класс Пирсона	Параметры элементарной ячейки в Å, градусах	$V, \text{Å}^3$
$NbAl_3$ [6]	0.33	$I4/mmm$ (139)	$tI8$	3.837, 3.837, 8.584	126.4
$TaAl_3$ [6, 7]	0.33	$I4/mmm$ (139)	$tI8$	3.841, 3.841, 8.540	126.0
$Ta_{156}Al_{288}$ [5]	0.57	$F-43m$ (216)	$cF444$	19.153, 19.153, 19.153	7026.0
Ta_5Al_3 [8]	0.66	$P6_3/mcm$ (193)	$hP16$	7.734, 7.734, 5.245	271.7
$Ta_{1.108}Al$ [9]	1.11	$P2_1/c$ (14)	$mP86$	9.871, 9.877, 16.354, 90.00, 116.48, 90.00	1427.1
$Ta_{22.4}Al_{20.6}$ [10]	1.11	$P2_1/n$ (14)	$mP86$	9.879, 9.901, 14.894, 90.00, 99.96, 90.00	1434.9
$Ta_{17}Al_{12}$ [10]	1.41	$I-43m$ (217)	$cI58$	9.880, 9.880, 9.880	964.4
Ta_2Al [11]	2	$P4_2/mnm$ (136)	$tP30$	9.891, 9.891, 5.198	508.5
Nb_2Al [12]	2	$P4_2/mnm$ (136)	$tP30$	9.943, 9.943, 5.186	512.7
Nb_3Al [13]	3	$Pm-3n$ (223)	$cP8$	5.186, 5.186, 5.186	139.5

стера $K63 = 1@12@50$, образующегося на 13-атомном икосаэдре $1@12$, и 61-атомного нанокластера $K61$, $1@16@44$, образующегося на 17-атомном полиэдре Фриауфа $1@16$.

В системе Ta–Al кроме интерметаллида $Ta_{156}Al_{288}-cF444$ получены еще пять простых интерметаллидов Ta_nAl_m (табл. 1, [5–13]). Интересно, что в системе Nb–Al получены только два интерметаллида, имеющие кристаллохимические Ta-аналоги: $NbAl_3-tI8$ и $Nb_2Al-tP30$ (табл. 1). Третий интерметаллид $Nb_3Al-cP8$ с максимальным содержанием атомов Nb не имеет Ta-аналога. Типы простых кластеров и их геометрические характеристики в кристаллических структурах металлов Ta и Al, и простых интерметаллидов Ta_nAl_m приведены на рис.1.

Кристаллическая структура $Ta_{156}Al_{288}-cF444$ [5] характеризуется гигантскими параметрами кубической ячейки $a = 19.153 \text{ Å}$, $V = 7026.04 \text{ Å}^3$, пр. группой $F-43m$, содержит 17 кристаллографически независимых атомов с КЧ атомов Al, равным 8, 9, 10, 12 (6 атомов) и КЧ атомов Ta, равным 13 (два атома), 14 (два атома), 15, 16 (три атома). В работе [4] приведено кристаллохимическое описание кристаллической структуры $Ta_{156}Al_{288}-cF444$, в которой выделены четыре полиэдрических кластера, содержащих 4, 4, 4 и 5 кристаллографически независимых атомов.

В настоящей работе проведен геометрический и топологический анализ кристаллической структуры $Ta_{156}Al_{288}-cF444$. Установлены три варианта самосборки кристаллической структуры с участием трехслойных кластеров-прекурсоров $K159A = 1@16@44@98$, $K159B = 1@14@40@104$, и двухслойных кластеров $K61 = 1@16@44$ и $K26 = 0@4@22$. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структур из кластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь \rightarrow слой \rightarrow каркас.

Работа продолжает исследования [14–21] в области моделирования процессов самоорганизации систем на супраполиэдрическом уровне и геометрического и топологического анализа кристаллических структур с применением современных компьютерных методов.

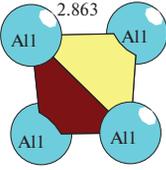
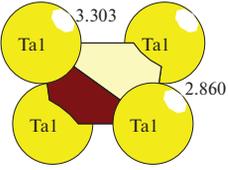
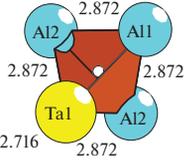
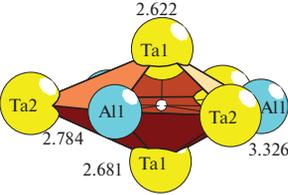
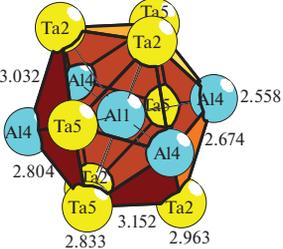
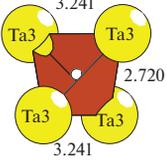
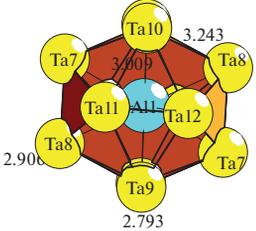
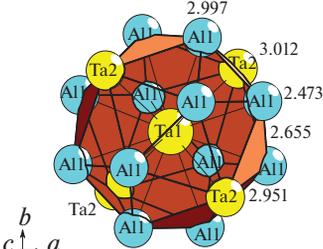
	
<p>Al_4-cF4</p>	<p>Ta_4-cF4</p>
	
<p>$TaAl_3-tI8$</p>	<p>$Ta_{10}Al_6-hP16$</p>
	
<p>$Ta_{20}Al_{10}-tP30$</p>	<p>$Ta_{20}Al_{10}-tP30$</p>
	
<p>$Ta_{48}Al_{38}-mP86$</p>	<p>$Ta_{17}Al_{12}-cI58$</p>

Рис. 1. Кластеры в кристаллических структурах металлов Ta и Al, и простых интерметаллидов Ta_nAl_m . Здесь и далее длины связей указаны в Å.

Таблица 2. Ta₁₅₆Al₂₈₈. Координационные последовательности {N_k} локальное окружение атомов Al и Ta

Атом	Окружение	Координационные последовательности				
		N1	N2	N3	N4	N5
Al1	6Al + 6Ta6	12	47	109	209	326
Al2	6Al + 2Ta2	8	38	96	182	310
Al3	6Al + 4Ta4	10	44	106	194	306
Al4	6Al + 6Ta6	12	48	112	194	311
Al5	4Al + 5Ta5	9	43	103	186	309
Al6	6Al + 6Ta6	12	46	108	199	311
Al7	5Al + 7Ta7	12	47	104	190	316
Al8	6Al + 6Ta6	12	45	107	186	301
Al9	7Al + 5Ta5	12	46	106	198	317
Ta1	12Al + 4Ta4	16	44	98	196	298
Ta2	12Al + 4Ta4	16	52	94	194	322
Ta3	14Al14	14	40	104	198	284
Ta4	10Al + 4Ta4	14	49	107	196	319
Ta5	12Al + 4Ta4	16	46	101	196	308
Ta6	12Al + 3 Ta3	15	44	103	202	308
Ta7	9Al + 4Ta4	13	48	109	194	315
Ta8	10Al + 3Ta3	13	48	110	199	310

МЕТОДИКИ, ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ПРИ КОМПЬЮТЕРНОМ АНАЛИЗЕ

Геометрический и топологический анализ осуществляли с помощью комплекса программ TorosPro [14], позволяющего проводить многоцелевое исследование кристаллической структуры в автоматическом режиме, используя представление структур в виде “свернутых графов” (фактор-графов). Данные о функциональной роли атомов при образовании кристаллической структуры получены расчетом координационных последовательностей, т.е. наборов чисел {N_k}, где N_k – число атомов в k-ой координационной сфере данного атома. Полученные значения координационных последовательностей атомов в 3D-сетках, приведены в табл. 2, в которой также даны число и типы соседних атомов в ближайшем окружении, т.е. в первой координационной сфере атома. Алгоритм разложения в автоматическом режиме структуры интерметаллида, представленного в виде свернутого графа на кластерные единицы, приведен в работах [14–16].

Самосборка кристаллической структуры Ta₁₅₆Al₂₈₈-сF444

Использованный нами метод моделирования кристаллической структуры основан на определении иерархической последовательности ее самосборки в кристаллографическом пространстве [15–21]. На первом уровне самоорганизации системы определяется механизм формирования первичной цепи структуры из нанокластеров 0-уровня, сформированных на темплатной стадии химической эволюции системы, далее – механизм самосборки из цепи микрослоя (2-ой уровень) и затем из микрослоя – трехмерного микрокаркаса структуры (3-й уровень).

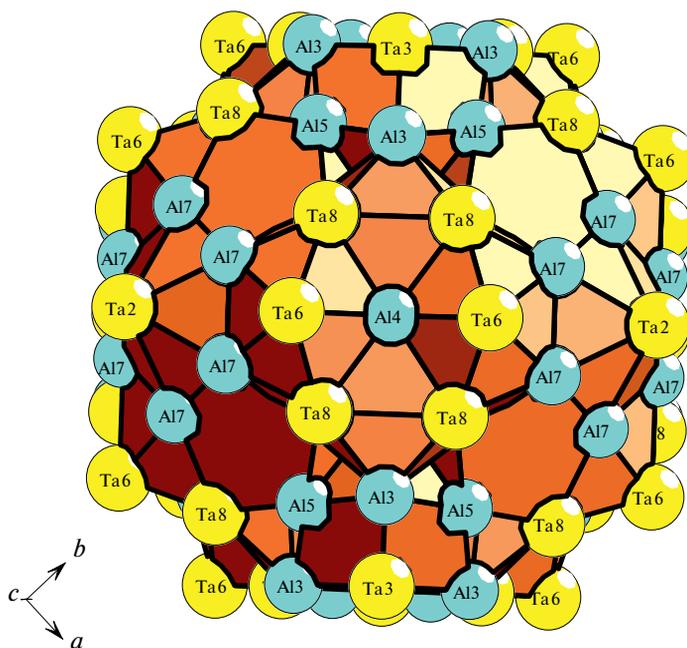


Рис. 2. $Ta_{156}Al_{288}$ - $cF444$. Трехслойный кластер $K159A = 1@16@44@98$.

Кристаллографические данные $Ta_{156}Al_{288}$ - $cF444$

Пространственная группа $F-43m$ (но. 216) характеризуется позициями с точечной симметрией: $-43m$ ($4a, 4b, 4c, 4d$), $3m$ ($16e$) и др.

Метод полного разложения 3D фактор-графа структуры на кластерные подструктуры был использован для определения каркас-образующих нанокластеров кристаллической структуры. Установлены 324 варианта кластерного представления 3D атомной сетки с числом структурных единиц от 2 до 6. Число вариантов разложения на кластерные подструктуры с числом выделенных кластеров, равным 2, 3, 4, 5 и 6 составило 4, 2, 87, 183 и 148 соответственно.

Установлены три различных варианта самосборки кристаллической структуры из трехслойных кластеров $K159A = 1@16@44@98$ (рис. 2) и $K159B = 1@14@40@104$ (рис. 3), и двухслойных кластеров $K61 = 1@16@44$ и $K26 = 0@4@22$ (Рис. 4).

Вариант 1. Трехслойный кластер $K159A = 1@16@44@98$ с центром в позиции $4a$, образуется на полиэдре Фриауфа $Ta@16(Ta_4Al_{12})$. Кластеры $K159A$ формируют слой, в пустотах которого расположены спейсеры в виде Al_4 -тетраэдров (рис. 5).

Вариант 2. Трехслойный кластер $K159B = 1@14@40@104$, образуется на 14-атомном полиэдре $Ta@Al_{14}$. В слое между связанными кластерами $K159B$, в пустотах расположены спейсеры в виде атомов Ta (рис. 6).

Вариант 3. Двухслойный нанокластер $K61 = Ta@16(Ta_4Al_{12})@44(Ta_{16}Al_{28})$ (с центром в позиции $4a$) образуется на полиэдре Фриауфа $Ta@16(Ta_4Al_{12})$ и содержит 44 атома ($Ta_{16}Al_{28}$) во второй оболочке (табл. 3, рис. 4а). Двухслойный нанокластер $K26 = 0@Al_4@22(Al_6Ta_{16})$ (с центром в позиции $4b$) образуется на Al_4 -тетраэдре и содержит

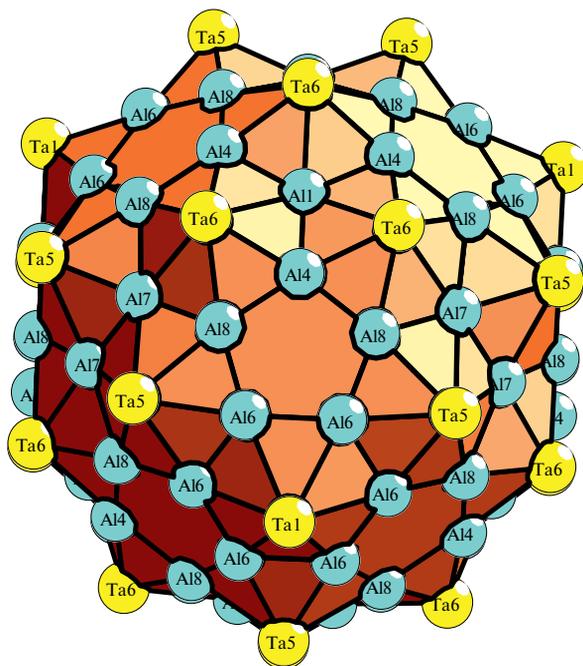


Рис. 3. $Ta_{156}Al_{288}$ -*cF444*. Трехслойный кластер $K_{159B} = 1@14@40@104$.

22 атома (Al_6Ta_{16}) во второй оболочке (табл. 4, рис. 4а). В пустотах каркаса в позициях 4с и 4d расположены кластеры $TaAl_{12}$ и $TaAl_{10}$.

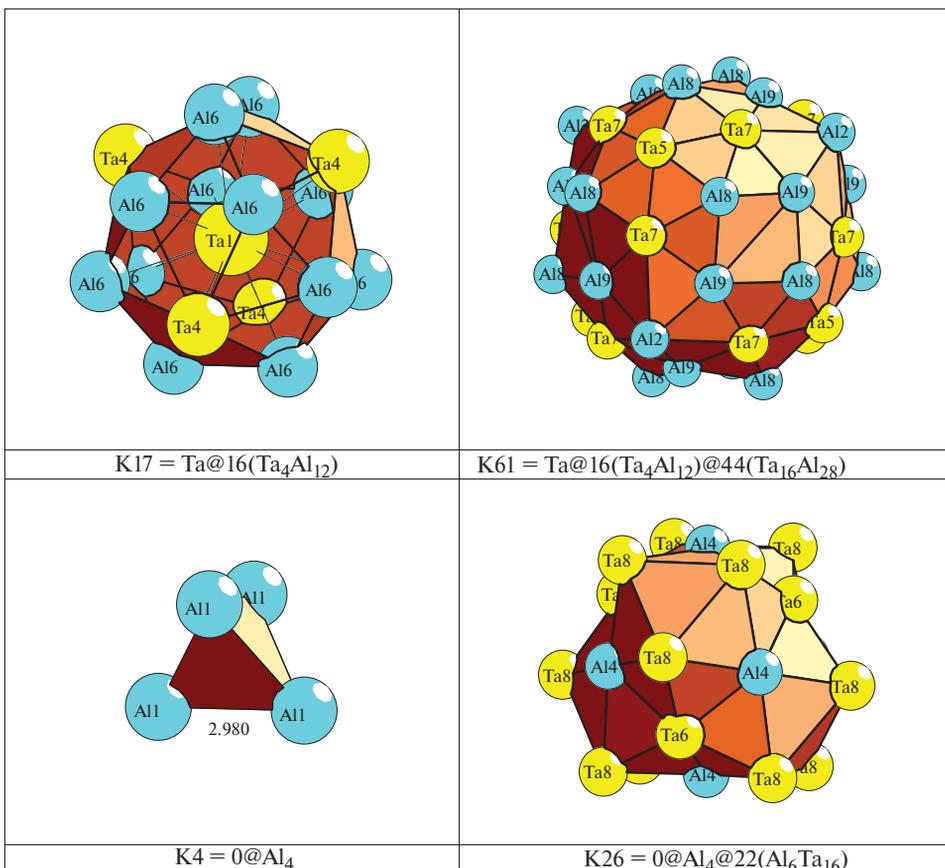
*Самосборка кристаллической структуры $Ta_{156}Al_{288}$ -*cF444*. Первичная цепь*

Самосборка первичных цепей происходит при связывании нанокластеров K61 и K26 в направлении [100] с образованием между ними 16 общих связей Ta–Ta, Ta–Al и

Таблица 3. Нанокластер K61. Атомы, формирующие внутренний полиэдр Фриауфа 1@16 и 44-атомную оболочку

Нанокластер 1@16@44	
Полиэдр Фриауфа	Оболочка
1 Ta1	4 Ta5
4 Ta4	12 Ta7
12 Al6	4 Al2
	12 Al8
	12 Al9
$Ta@16(Ta_4Al_{12})$	$@44(Ta_{16}Al_{28})$
Всего 61 атом	

a



б

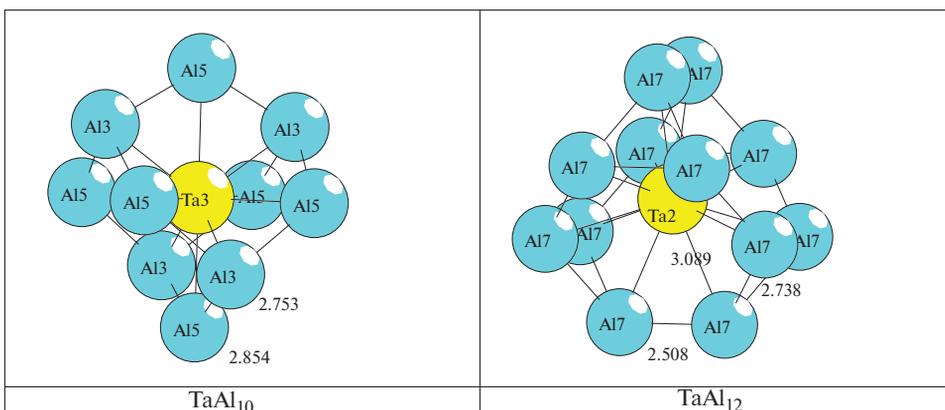


Рис. 4. $Ta_{156}Al_{288}$ -*cF444*. Двухслойные кластеры-прекурсоры (*a*); спейсеры (*б*).

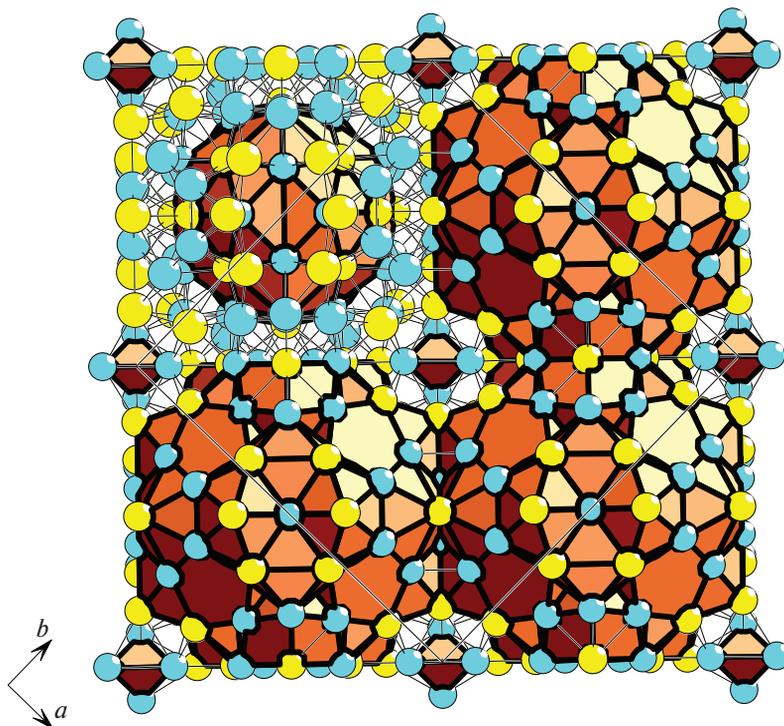


Рис. 5. $Ta_{156}Al_{288}$ - $cF444$. Слой из трехслойных кластеров $1@16@44@98$. В пустотах тетраэдры Al_4 .

Al–Al (рис.7). Расстояние между центрами нанокластеров соответствует половине длины вектора трансляции $a/2 = 19.153 \text{ \AA}/2 = 9.5765 \text{ \AA}$.

Самосборка слоя. Образование микрослоя S_3^2 происходит при связывании параллельно расположенных первичных цепей в плоскости (010) (рис. 8). На этой стадии в пустотах микрослоя происходит локализация полиэдрических кластеров $Ta(4c)Al_{12}$, и $Ta(4d)Al_{10}$. Расстояние между центрами кластеров из соседних цепей в направлениях [100] и [010] соответствует длинам векторов $a/2 = c/2 = 9.5765 \text{ \AA}$.

Таблица 4. Нанокластер K26. Атомы, формирующие внутренний тетраэдр $0@4$ и 22-атомную оболочку

Нанокластер $0@4@22$	
Тетраэдр K4	Оболочка
4 Al1	6 Al4
	4 Ta6
	12 Ta8
$0@4(Al_4)$	$@22(Al_6Ta_{16})$
Всего 26 атомов	

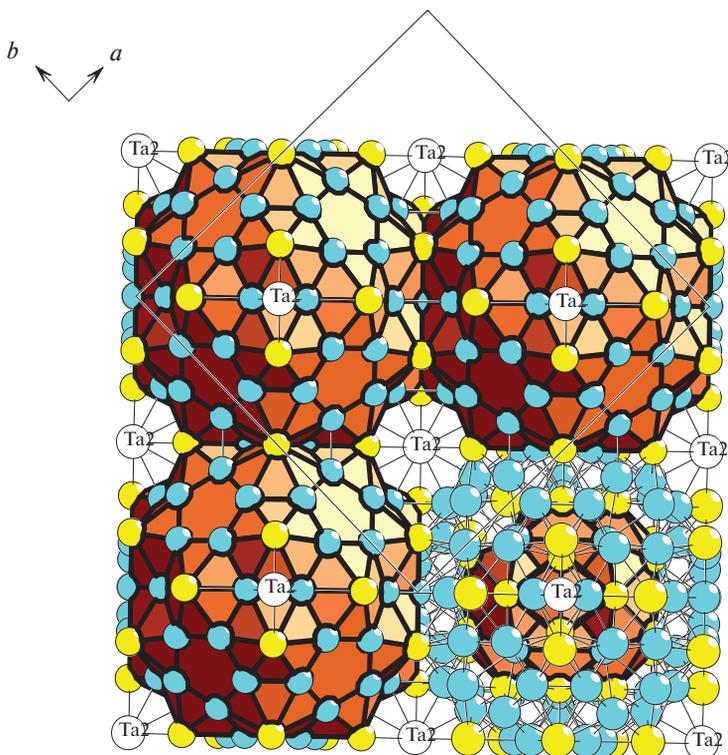


Рис. 6. $Ta_{156}Al_{288}$ - $cF444$. Слой из трехслойных кластеров $1@16@44@98$. В пустотах находятся атомы Ta2.

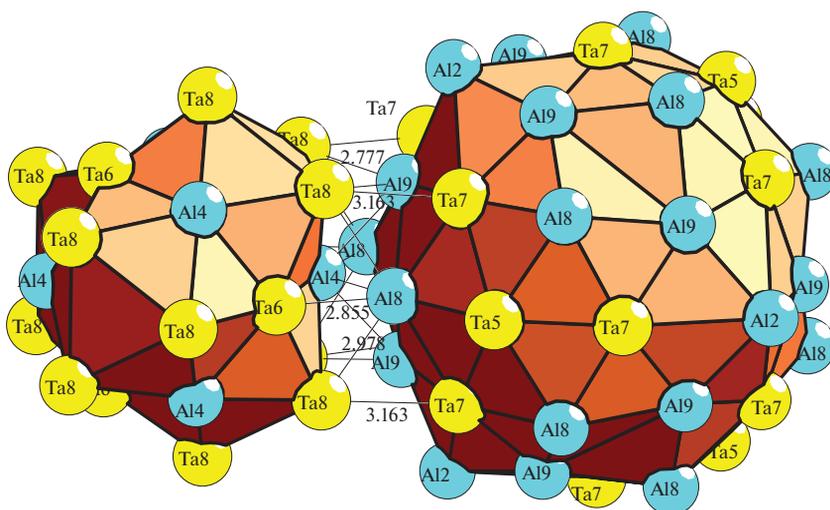


Рис. 7. $Ta_{156}Al_{288}$ - $cF444$. Механизм комплементарного связывания кластеров K61 с K26 при образовании первичной цепи.

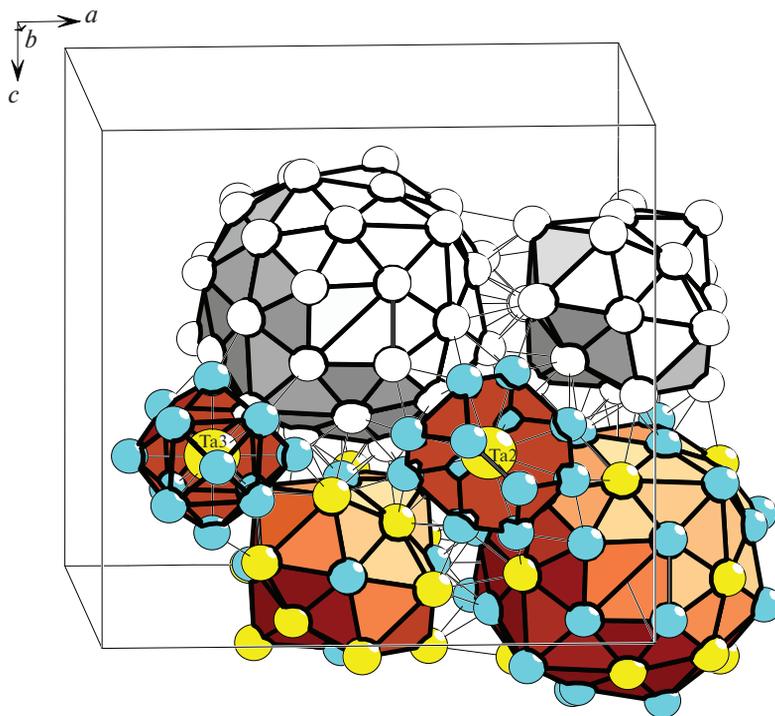


Рис. 8. $Ta_{156}Al_{288}$ - $cF444$. Слой из кластеров K61 и K26. Над слоем расположены спейсеры $TaAl_{10}$ и $TaAl_{12}$.

Самосборка каркаса. Микрокаркас структуры S_3^3 формируется при связывании двух микрослоев в направлении $[010]$. Расстояние между микрослоями определяет длину вектор

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки кристаллической структуры $Ta_{156}Al_{288}$ - $cF444$ из нанокластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь \rightarrow микрослой \rightarrow микрокаркас. Рассмотрены три варианта самосборки кристаллической структуры $Ta_{156}Al_{288}$ - $cF444$ из трехслойных кластеров $K159A = 1@16@44@98$ и $K159B = 1@14@40@104$, и двухслойных кластеров $1@16@44$ и $K26 = 0@4@22$. Между связанными кластерами $K159A$ в пустотах расположены спейсеры в виде Al_4 -тетраэдров, а между кластерами $K159B$ – спейсеры в виде атомов Ta. Двухслойные нанокластеры-прекурсоры $K61 = Ta@16(Ta_4Al_{12})@44(Ta_{16}Al_{28})$ и $K26 = 0@Al_4@22(Al_6Ta_{16})$ образуют 3D упаковку. В пустотах каркаса расположены кластеры-спейсеры $TaAl_{12}$ и $TaAl_{10}$.

Моделирование процесса самосборки кристаллической структуры выполнено при поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения работ по государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, нанокластерный анализ выполнено при поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения работ по государственному заданию АААА-А19-119022290092-5 (ИХС РАН), топологический анализ выполнен при поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания № 0778-2020-0005.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Inorganic crystal structure database (ICSD). Fachinformationszentrum Karlsruhe (FIZ), Germany and US National Institute of Standard and Technology (NIST), USA.
2. *Villars P., Cenzual K.* Pearson's Crystal Data-Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (PCDIC) ASM International: Materials Park, OH.
3. *Samson S.* The crystal structure of the phase beta-Mg₂Al₃ // *Acta Crystallographica*. 1965. V. 19. P. 401–413.
4. *Blatov V.A., Ilyushin G.D., Proserpio D. M.* Nanocluster model of intermetallic compounds with giant unit cells: β, β'-Mg₂Al₃ polymorphs // *Inorg. Chem.* 2010. V. 49. № 4. P. 1811–1818.
5. *Mahne S., Harbrecht B.* Al₆₉Ta₃₉ – a new variant of a face-centred cubic giant cell structure // *Journal of Alloys and Compounds*. 1994. V. 203. P. 271–279.
6. *Brauer G.* Ueber die Kristallstruktur von Ti Al₃, Nb Al₃, Ta Al₃ und Zr Al₃ // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1939. V. 242. P. 1–22.
7. *Condron C.L., Miller G.J., Strand J.D., Bud'ko S.L., Canfield P.C.* A new look at bonding in trialuminides: reinvestigation of Ta Al₃ // *Inorg. Chem.* 2003. V. 42 P. 8371–8376.
8. *Schuster Julius C., Nowotny Hans.* Investigations of the ternary systems (Zr, Hf, Nb, Ta)-Al-C and studies on complex carbides // *Zeitschrift fuer Metallkunde*. 1980 V. 71 P. 341–346.
9. *Boulineau A., Joubert J.M., Cerny R.* Structural characterization of the Ta-rich part of the Ta-Al system // *J. Solid State Chemistry*. 2006. V. 179. P. 3385–3393.
10. *Conrad M., Harbrecht B.* The crystal structure of Al_{20.6} Ta_{22.4} and its relation to Frank-Kasper phases // *Philosophical magazine letters*. 2007. V. 87. P. 493–503.
11. *Raman A.* Ueber das System Tantal-Aluminium // *Aluminium*. 1965. V. 41. P. 318–319.
12. *Brown P.J., Forsyth J.B.* The structure of the sigma-phase Nb₂ Al // *Acta Crystallographica*. 1961. V. 14. P. 362–364.
13. *Mueller P.* Supraleitung in quasibinaeren Legierungsreihen vom Typ A₃ B - Nb₃ Simit A₁₅-Struktur // *Zeitschrift fuer Metallkunde*. 1977. V. 68. P. 421–427.
14. *Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M.* Applied Topological Analysis of Crystal Structures with the Program Package ToposPro // *Cryst. Growth Des.* 2014. V. 14. № 7. P. 3576–3585.
15. *Shevchenko V.Ya., Blatov V.A., Ilyushin G.D.* Cluster Self-Organization of Intermetallic Systems: New Two-Layer Nanocluster Precursors K₆₄ = 0@8(Sn₄Ba₄)@56(Na₄Sn₅₂) and K₄₇ = Na@Sn₁₆@Na₃₀ in the Crystal Structure of Na₅₂Ba₄Sn₈₀-cF540 // *Glass Physics and Chemistry*. 2020. V. 46. P. 448–454.
16. *Ilyushin G.D.* Intermetallic Compounds K_nM_m (M = Ag, Au, As, Sb, Bi, Ge, Sn, Pb): Geometrical and Topological Analysis, Cluster Precursors, and Self-Assembly of Crystal Structures // *Crystallography Reports*. 2020. V. 65. № 7. P. 1095–1105.
17. *Ilyushin G.D.* Intermetallic Compounds Na_kM_n (M = K, Cs, Ba, Ag, Pt, Au, Zn, Bi, Sb): Geometrical and Topological Analysis, Cluster Precursors, and Self-Assembly of Crystal Structures // *Crystallography Reports*. 2020. V. 65. № 4. P. 539–545.
18. *Ilyushin G.D.* Intermetallic Compounds Li_kM_n (M = Ag, Au, Pt, Pd, Ir, Rh): Geometrical and Topological Analysis, Tetrahedral Cluster Precursors, and Self-Assembly of Crystal Structures // *Crystallography Reports*. 2020. V. 65. № 2. P. 202–210.
19. *Ilyushin G.D.* Cluster Self-Organization of Intermetallic Systems: 124-Atom Cluster 0@12@32@80 and 44-Atom Cluster 0@12@32 for the Self-Assembly of Li₄₈Na₈₀Ga₃₃₂-oF920 Crystal Structure // *Crystallography Reports*. 2019. V. 64. № 6. P. 857–861.
20. *Ilyushin G.D.* Symmetry and Topology Code of Cluster Crystal Structure Self-Assembly for Metal Oxides: Cs₁₁O₃-mP56, Rb(Cs₁₁O₃)-oP30, Cs(Cs₁₁O₃)-oP60, Rb₃(Rb₄) Cs₁₁O₃-oP84, (Cs₄)(Cs₆)(Cs₁₁O₃)-hP24, Rb₉O₂-mP22, (Rb₃)(Rb₉O₂)-hP28, and (Rb₂O)₃(Rb₁₃)-cF176 // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2018. V. 63. №12. P. 1590–1598.
21. *Shevchenko V.Ya., Blatov V.A., Ilyushin G.D.* Cluster Self-Organization of Intermetallic Systems: New Three-Layer Cluster Precursor K₁₃₆ = 0@Zn₁₂@32(Mg₂₀Zn₁₂)@92(Zr₁₂Zn₈₀) and a New Two-Layer Cluster Precursor K₃₀ = 0@Zn₆@Zn₂₄ in the Crystal Structure of Zr₆Mg₂₀Zn₁₂₈-cP154 // *Glass Physics and Chemistry*. 2020. V. 46. № 6. P. 455–460.

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$:
РАСЧЕТ И ЭКСПЕРИМЕНТ**

© 2021 г. В. А. Ворожцов^{1, 2, *}, Д. А. Юрченко¹, В. И. Альмяшев^{1, 3, 4}, В. Л. Столярова^{1, 2}

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

²Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

³ФГУП “НИТИ им. А.П. Александрова”,
Копорское шоссе, 72, Ленинградская область, Сосновый Бор, 188540 Россия

⁴Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”
им. В.И. Ульянова (Ленина), ул. Проф. Попова, 5, Санкт-Петербург, 197376 Россия

*e-mail: st011089@student.spbu.ru

Поступила в редакцию 19.03.2021 г.

После доработки 28.05.2021 г.

Принята к публикации 07.06.2021 г.

Рассмотрены фазовые равновесия в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ до температуры 2550.15 К, рассчитанные с использованием базы данных Nuclea, при сопоставлении с экспериментальными данными, имеющимися в литературе. Рассчитанные восемь изотермических сечений фазовой диаграммы рассматриваемой системы являются дополнением к ранее полученным немногочисленным экспериментальным данным. Проведено обсуждение фазовых равновесий в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ при сопоставлении с соответствующими бинарными системами.

Ключевые слова: фазовые равновесия, термодинамические свойства, база данных Nuclea

DOI: 10.31857/S0132665121050176

ВВЕДЕНИЕ

Материалы на основе многокомпонентной стеклокерамической системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ представляют значительный интерес при разработке оптимальных и актуальных решений в различных областях современной техники:

– для технологии огнеупоров и протекторных покрытий жаростойких металлических материалов [1, 2],

– для оптической промышленности, медицинского и стоматологического применения [3, 4],

– при производстве стеклокерамики с низкими коэффициентами теплового расширения [5] и стеклокерамики с высокой объемной прочностью [6, 7],

– при получении материалов с высокой каталитической активностью [8], керамических матричных композитов [9], подложек интегральных схем для высокоскоростных компьютеров [10, 11], материалов с высокой химической стойкостью [12–15].

Актуальность рассмотрения фазовых равновесий в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ продиктована широким спектром потенциальных практических приложений найденных экспериментальных данных и теоретических подходов при анализе, моделировании и прогнозировании различных высокотемпературных процессов в металлургии, аэро-

космической технике, при получении стекол, стеклокерамики и покрытий. Особенно следует отметить уникальные свойства стеклокерамических люминесцирующих материалов, которые могут быть получены на основе рассматриваемой системы, такие как высокая химическая устойчивость, термостойкость, низкий коэффициент линейного теплового расширения, высокие механические и диэлектрические свойства.

Однако недостаток и противоречивость данных о фазовых равновесиях и высокотемпературных физико-химических свойствах системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ не позволяют выбрать оптимальные условия синтеза и эксплуатации перспективных материалов нового поколения на ее основе.

Современные подходы к разработке перспективных высокотемпературных материалов и технологий требуют достоверной информации о:

- фазовых равновесиях в рассматриваемых системах,
- процессах испарения и термодинамических свойствах при высоких температурах,
- теоретических подходах для моделирования, в частности термодинамических свойств и фазовых равновесий в многокомпонентных системах при высоких температурах.

В настоящее время эта комплексная задача находит решение при создании баз термодинамических данных и моделей, необходимых для прогнозирования физико-химических свойств материалов и поиска оптимальных технологических решений при высоких температурах, среди них созданные в последнее десятилетие базы данных ThermoCalc [16], FactSage [17], SGTE [18] и Nuclea [19]. Дальнейшая работа в данном направлении позволяет получать взаимосогласованную и взаимодополняющую информацию, в частности о фазовых равновесиях в исследуемых системах, что в значительной степени облегчает поиск и разработку материалов и технологий нового поколения.

Таким образом, для расширения круга задач, которые могут быть решены с использованием материалов на основе системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$, необходимо, в частности, наличие достоверной информации о фазовых равновесиях. С этой целью в настоящей работе проведен обзор известной информации о диаграммах состояния бинарных систем $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ и $\text{SiO}_2\text{--ZrO}_2$ и экспериментальных данных о фазовых равновесиях в рассматриваемой трехкомпонентной системе, а также представлены результаты расчета сечений ее фазовой диаграммы с использованием базы данных Nuclea [19]. В настоящее время отсутствует единая точка зрения о фазовых равновесиях даже в составляющих эту систему бинарных системах, что обусловлено высокими температурами проведения экспериментальных исследований, а также сложностью достижения и стабилизации равновесного состояния исследуемых образцов рассматриваемой системы. В настоящей работе предпринята попытка провести дальнейшую экспертную оценку имеющихся экспериментальных данных о фазовых равновесиях в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ и дополнить ее результатами, полученными с использованием базы данных Nuclea [19].

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Рассмотрим имеющиеся данные о фазовых равновесиях в бинарных системах $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ и $\text{SiO}_2\text{--ZrO}_2$, дополняющие данные, приведенные в справочных изданиях [20, 21].

В системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ не обнаружены химические соединения. Диаграмма состояния указанной системы относится к эвтектическому типу с областью твердых растворов со стороны ZrO_2 . В одной из ранних работ [22] было установлено существование высокотемпературной фазы $\epsilon\text{-Al}_2\text{O}_3$, что позже не было подтверждено. Найденные величины пределов растворимости Al_2O_3 в полиморфных модификациях ZrO_2 , а также температуры фазовых переходов согласно работам [22–25] различны, однако данные о

топологии фазовых равновесий в этой системе не противоречат друг другу (рис. 1). Оптимизация фазовой диаграммы системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ проводилась неоднократно [26–30] в рамках подхода Calphad [31]. Отметим, что в работе [28] была выполнена оптимизация термодинамического описания рассматриваемой системы с использованием только экспериментальных данных о фазовых равновесиях без привлечения термодинамических свойств системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ вследствие их отсутствия. В [29] особое внимание было уделено выявлению пределов растворимости оксида алюминия в тетрагональной и кубической модификациях ZrO_2 при оптимизации фазовой диаграммы этой системы. Дальнейшая переоценка параметров смещения в тетрагональном и кубическом твердых растворах на основе ZrO_2 была проведена в работе [30] в связи с изменениями термодинамического описания полиморфных модификаций ZrO_2 .

Система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ изучена неоднократно [32–36] вследствие ее исключительной значимости в технологии огнеупоров, в особенности благодаря уникальным физико-химическим свойствам муллита и корунда. Имеющиеся в литературе данные о диаграмме состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ различаются топологической особенностью, связанной с характером плавления муллита и областью гомогенности этого соединения. В одной из первых работ, выполненных в данном направлении [32], фаза муллита была представлена на диаграмме состояния фазой постоянного состава, разлагающейся перитектически при температуре 2083 К. Дальнейшие детальные исследования фазовых равновесий в области образования муллита позволили показать конгруэнтный характер его плавления и обнаружили область гомогенности данной фазы в исследуемой системе (рис. 2а–в). В работах [37, 38] проведена термодинамическая оптимизация фазовой диаграммы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ по обобщенному массиву экспериментальных данных, в которой уточнены границы существования фазы на основе муллита вплоть до ее плавления (рис. 2д). Необходимо отметить работы [39, 40], в которых выполнено изучение область метастабильного расслаивания в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ (рис. 2е) [39].

Согласно [20, 21], в системе $\text{SiO}_2\text{--ZrO}_2$ найдено только одно соединение – силикат циркония ZrSiO_4 . Имеющиеся в литературе данные [41–45] не позволяют сделать однозначное заключение о высокотемпературном поведении ZrSiO_4 , так как в некоторых работах наблюдалось перитектическое разложение на тетрагональный ZrO_2 и жидкую фазу, а по результатам других работ выявлен распад ZrSiO_4 в твердой фазе на тетрагональный ZrO_2 и кристобалит. Отметим, что температура, при которой происходит твердофазное разложение циркона, очень близка к температуре эвтектики в данной системе, чем и обусловлена сложность достоверного установления природы разложения указанного соединения. Следует подчеркнуть отсутствие существенной растворимости компонентов системы $\text{SiO}_2\text{--ZrO}_2$ друг в друге, а также наличие высокотемпературной области жидкофазного расслаивания в рассматриваемой системе, границы которой в различных работах (особенно температура критической точки) заметно различаются (рис. 3). Критический анализ имеющихся данных о термодинамических свойствах и фазовых равновесиях в системе $\text{SiO}_2\text{--ZrO}_2$ выполнен в работе Sun Yong Kwon и In-Ho Jung [46], в которой впервые проведена оптимизация фазовой диаграммы этой системы в рамках подхода Calphad.

Фазовые равновесия в трехкомпонентной системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ были изучены экспериментально только в одной работе [47]. Исследования [47] были вызваны необходимостью получения непротиворечивой информации о фазовых равновесиях в рассматриваемой трехкомпонентной системе при отработке технологии композиционных материалов в концентрационном интервале муллит–оксид циркония. К основным итогам этой работы следует отнести:

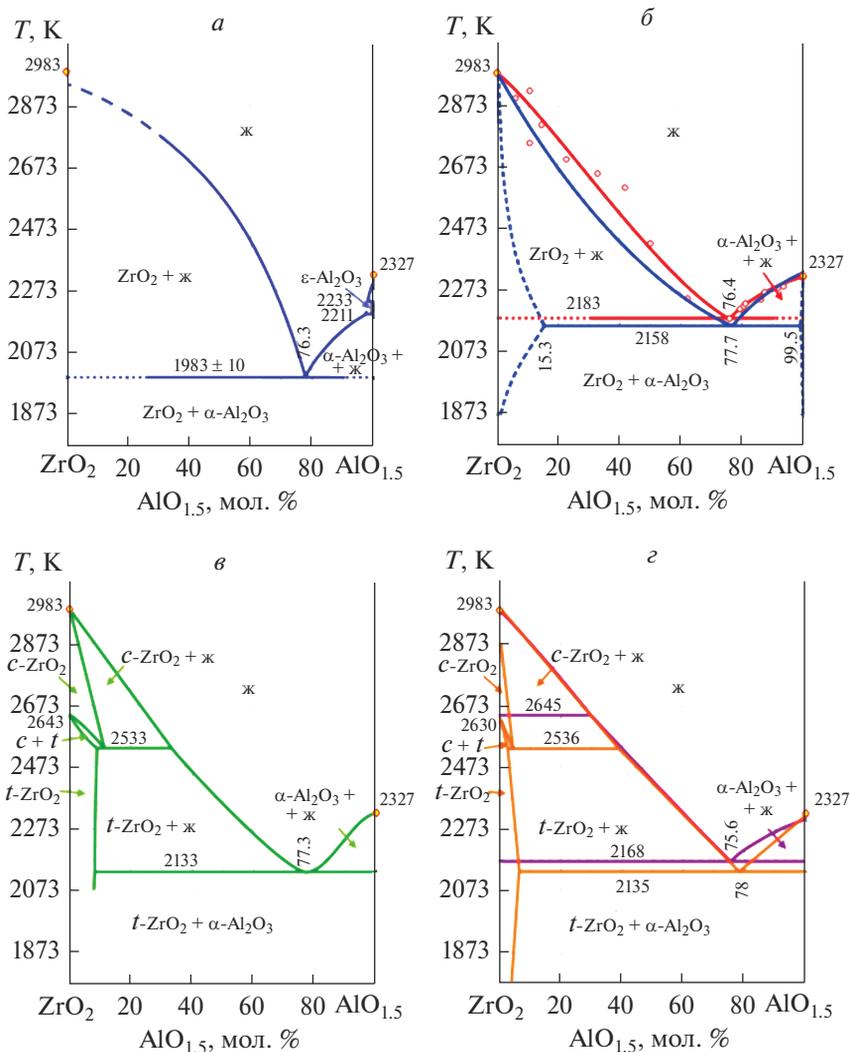


Рис. 1. Диаграмма состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$. Данные работ: (а) [22]; (б) — [23], — [24]; (в) [25]; (г) — [26], — [27].

– идентификацию трехкомпонентной инвариантной точки, отвечающей температуре 1978 ± 5 К (менее, чем предполагалось ранее) и составу, содержащему $0.72\text{AlO}_{1.5} : 0.16\text{SiO}_2 : 0.12\text{ZrO}_2$, мол. дол.,

– уточнение границ фазовых областей в окрестности указанной выше точки. Полученные проекции поверхности ликвидуса в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ приведены на рис. 4 [47].

В настоящей работе был проведен термодинамический расчет фазовых равновесий в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ с использованием базы данных Nuclea и минимизатора энергии Гиббса Gemini2 [19, 48]. Ранее используемая база данных была предложена для оптимизации и оценки термодинамических свойств систем, представляющих ин-

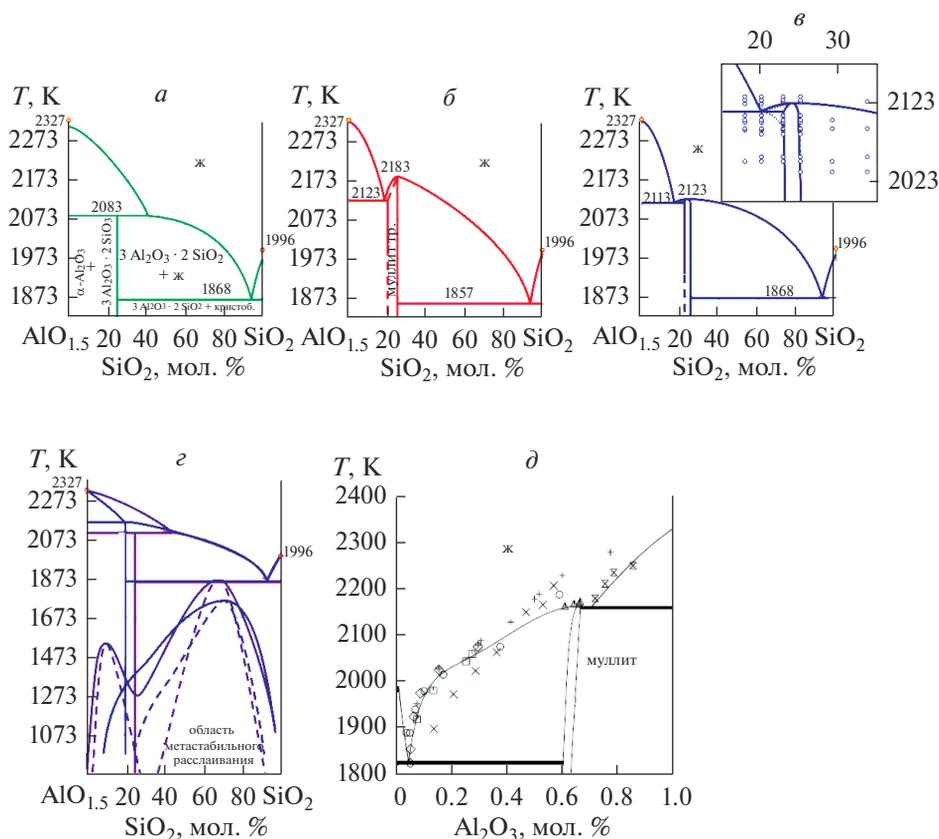


Рис. 2. Диаграмма состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$. Данные работ: (а) [32]; (б) [35]; (в) [36]; (г) [39]; (д) [37].

интерес для анализа протекания тяжелых аварий на атомных электростанциях на внутренней и внекорпусной стадии. В дальнейшем база данных Nuclea нашла применение для решения более широкого круга задач при рассмотрении фазовых равновесий в многокомпонентных системах. База данных Nuclea [19, 48] представляет собой систематический анализ результатов экспериментального изучения фазовых равновесий и термодинамических свойств в более чем трехстах бинарных и трехкомпонентных системах, представленных в виде самосогласованных диаграмм состояния. Эта информация хранится в базе данных в виде концентрационных и температурных зависимостей энергии Гиббса изученных в этих системах фаз. Используемый в данной работе минимизатор энергии Гиббса Gemini2 [19, 48] позволяет проводить экстраполяцию при термодинамическом описании систем, которые не были включены в базу данных при ее разработке.

Для описания термодинамических свойств системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ в базе данных Nuclea взяты данные работ Alper et al. [23] и Fischer et al. [24]. Однако при этом на фазовой диаграмме системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ не учтена область твердых растворов со стороны ZrO_2 , а учтены только температуры фазовых переходов между полиморфными модификациями ZrO_2 . При описании термодинамических свойств системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ в базе данных Nuclea принята фазовая диаграмма, приведенная в работе [33], со скор-

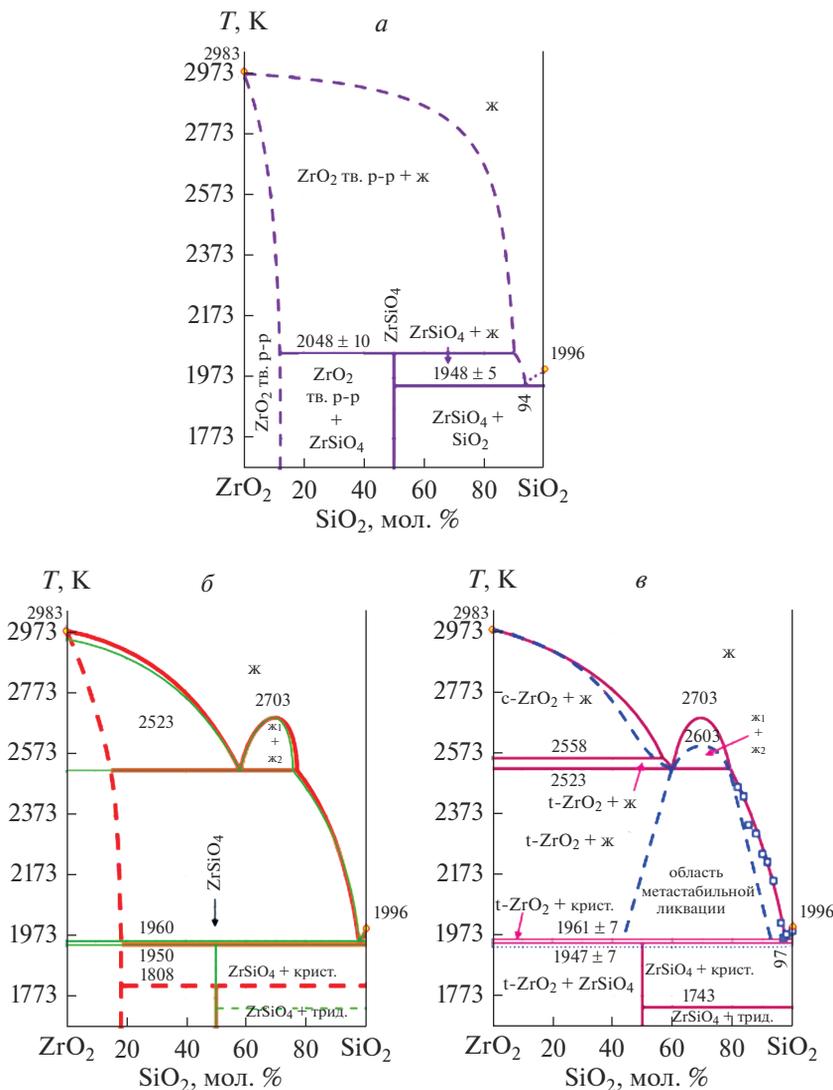


Рис. 3. Диаграмма состояния системы $\text{SiO}_2\text{--ZrO}_2$. Данные работ: (а) [41]; (б) — [42], — [43]; (в) — [44], — □ [45].

ректированным ходом ветки ликвидуса со стороны SiO_2 с учетом наличия метастабильной области расслаивания. К сожалению, в данной версии фазовой диаграммы системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ в базе данных Nuclea не учтена область гомогенности и пределы существования фазы на основе муллита. При моделировании фазовых равновесий в системе $\text{SiO}_2\text{--ZrO}_2$ в базе данных Nuclea были использованы данные, полученные Жирновой [49] в высокотемпературной части фазовой диаграммы, результаты Торопова и Галахова [42], а также Butterman и Foster [44]. Анализ результатов, приведенных в базе данных Nuclea для системы $\text{SiO}_2\text{--ZrO}_2$, иллюстрирует несоответствие расчет-

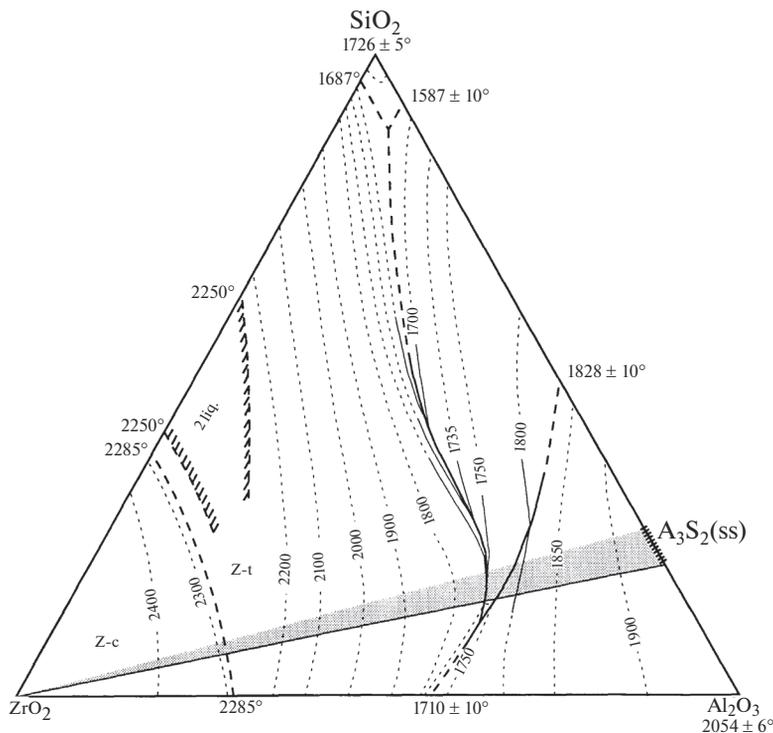


Рис. 4. Проекция поверхности ликвидуса в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$, предложенные в [47]. Температуры даны в градусах Цельсия согласно оригинальной работе.

ных и экспериментальных данных в области кривой ликвидуса, близкой к SiO_2 . Это обстоятельство в дальнейшем может привести к некорректным результатам прогнозирования фазовых равновесий в трехкомпонентной системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$. Именно по этой причине предлагаемые в данной работе результаты расчета фазовой диаграммы системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ с использованием базы данных Nuclea могут иметь ряд недостатков, в особенности в области существования муллита и концентрационных диапазонах вблизи ZrO_2 .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные результаты расчета фазовых равновесий в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ с использованием базы данных Nuclea [19, 48] представлены в виде изотермических сечений фазовой диаграммы рассматриваемой системы. Расчет проводился начиная с температуры 400.15 К. В интервале температур 400.15–1327.15 К на сечении фазовой диаграммы системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ наблюдались следующие три поля трехфазных равновесий: $\text{SiO}_2 + \text{ZrSiO}_4 + \text{муллит}$; $\text{ZrSiO}_4 + \text{муллит} + \text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{ZrSiO}_4 + \text{ZrO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$. При этом по мере повышения температуры наблюдалось изменение полиморфных модификаций SiO_2 : $\alpha\text{-кварц} \Leftrightarrow \beta\text{-кварц}$ при температуре 847.00 К и $\beta\text{-кварц} \Leftrightarrow \text{тридимит}$ при температуре 1143.00 К. При температуре 1327.54 К отмечено изменение состава трехфазных фазовых полей (рис. 5). Неизменным осталось равновесие $\text{SiO}_2 + \text{ZrSiO}_4 + \text{муллит}$, при одновременном появлении новых трехфазных полей $\text{ZrSiO}_4 + \text{муллит} +$

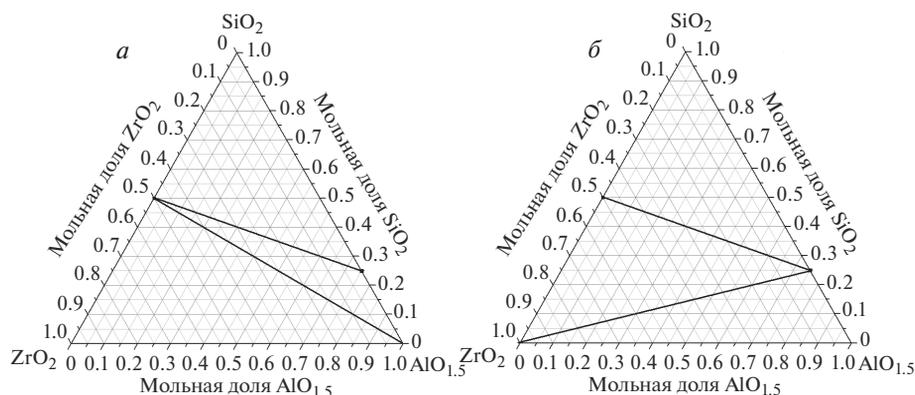


Рис. 5. Фазовые равновесия в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$, рассчитанные в настоящей работе с использованием базы данных Nuclea: температурный интервал 400.15–1327.54 К (а); температурный интервал 1327.54–1834.40 К (б). $\text{AlO}_{1.5}$ – тригональная модификация. ZrO_2 : моноклинная модификация при 400.15–1478.00 К, тетрагональная модификация 1478.00–1834.40 К. SiO_2 : α -кварц при 400.15–847.00 К, β -кварц при 847.00–1143.00 К, тридимит при 1143.00–1744.00 К, кристобалит при 1744.00–1834.40 К.

+ ZrO_2 и муллит + ZrO_2 + Al_2O_3 . Вследствие этого при температурах выше 1327.54 К в равновесном состоянии наблюдались моноклинный ZrO_2 и муллит, что не отмечалось ранее при более низкой температуре.

При дальнейшем повышении температуры до 1834.41 К в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ наблюдалась тройная эвтектика, что на 33.59 К ниже, чем температура эвтектики в бинарной системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, равная 1868.00 К. В равновесии в указанной тройной эвтектике находились фазы кристобалит SiO_2 , циркон ZrSiO_4 , муллит и расплав состава $0.041\text{AlO}_{1.5} : 0.015\text{ZrO}_2 : 0.944\text{SiO}_2$, мол. дол. На рис. 6 дано рассчитанное изотермическое сечение фазовой диаграммы системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ при температуре 1868.00 К. На данном изотермическом сечении фазовой диаграммы системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ (рис. 6), получено восемь фазовых полей. Два поля отражают трехфазные равновесия субсолидусной области (ZrSiO_4 + муллит + ZrO_2 и муллит + ZrO_2 + Al_2O_3) без учета однофазной области гомогенности муллита и связанных с ней двухфазных полей. Далее отмечены два поля трехфазных равновесий расплава с твердыми фазами ZrSiO_4 + муллит и SiO_2 + ZrSiO_4 ; три поля двухфазных равновесий жидкой фазы с фазами SiO_2 , ZrSiO_4 и муллитом, а также поле гомогенного расплава, примыкающего к системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$.

Согласно базе данных Nuclea [19, 48], повышение температуры до 1910.00 К приводит к разложению циркона ZrSiO_4 . На рис. 7 проиллюстрировано уменьшение концентрационных диапазонов фазовых полей с участием циркона при повышении температуры вплоть до полного разложения этого соединения при 1910.15 К. Следствием этого явилось возникновение двухфазного равновесия с участием оксида циркония и расплава, которое ранее не наблюдалось.

Дальнейшее увеличение температуры до максимальной температуры 2550.15 К, при которой выполнен настоящий расчет сечений фазовой диаграммы системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$, приводило к расширению концентрационной области гомогенного расплава на треугольнике Гиббса–Розебома. При температуре 1997.00 К наблюдалось плавление SiO_2 . Отметим, что вторая тройная эвтектика в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ была получена с использованием базы данных Nuclea при температуре 2059.95 К и отвечала четырехфазному

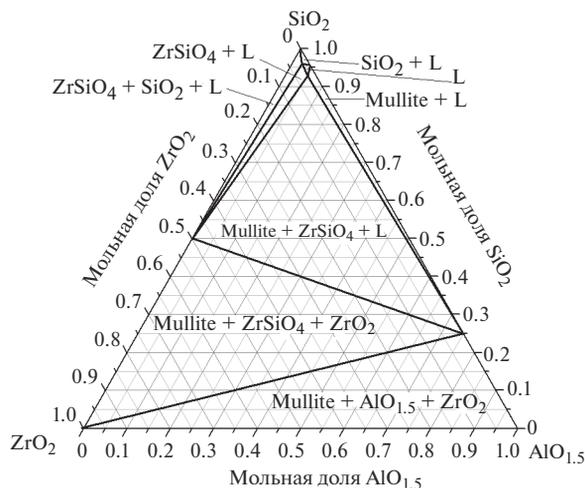


Рис. 6. Изотермическое сечение фазовой диаграммы системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ при температуре 1868.00 К, рассчитанное в настоящей работе с использованием базы данных Nuclea. Mullite – муллит, L – расплав, SiO_2 – кристобалит, ZrO_2 – тетрагональная модификация.

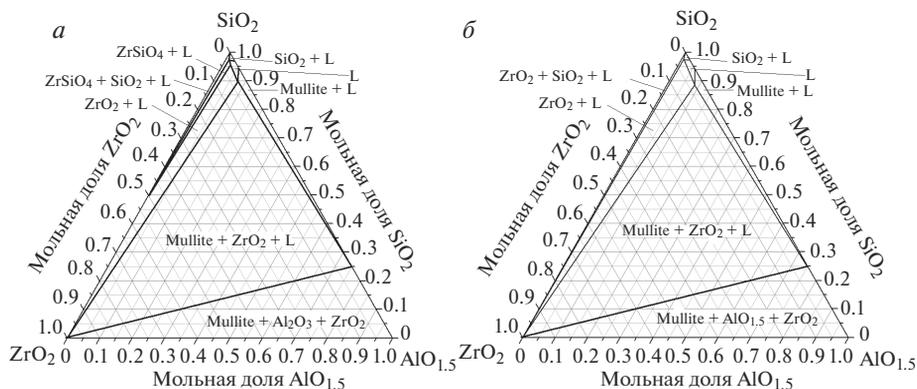


Рис. 7. Изотермические сечения фазовой диаграммы системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ при температурах: 1900.15 К (а) и 1910.15 К (б), рассчитанные в настоящей работе с использованием базы данных Nuclea. Mullite – муллит, L – расплав, SiO_2 – кристобалит, ZrO_2 – тетрагональная модификация.

равновесию твердых фаз муллита, тригонального оксида алюминия и тетрагонального оксида циркония, а также расплава состава $0.658\text{AlO}_{1.5} : 0.166\text{ZrO}_2 : 0.176\text{SiO}_2$, мол. дол. Найденная в результате расчета температура второй эвтектической точки на 81.95 К превышала экспериментальную величину, определенную ранее [47] и равную 1978 ± 5 К. Повышение температуры до 2100.15 К (рис. 8), приводило к исчезновению поля трехфазного равновесия расплава, муллита и ZrO_2 , приведенного выше на рис. 7.

Далее было рассчитано изотермическое сечение фазовой диаграммы системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ при более высокой температуре 2163 К. Выбор данной температуры был обусловлен необходимостью рассмотрения фазовых равновесий в исследуемой

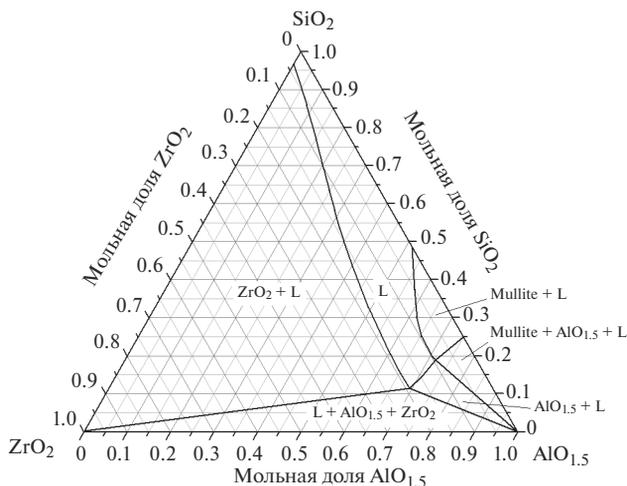


Рис. 8. Изотермическое сечение фазовой диаграммы системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ при температуре 2100.15 К, рассчитанное в настоящей работе с использованием базы данных Nuclea. Mullite – муллит, L – расплав, ZrO_2 – тетрагональная модификация.

системе выше второй эвтектической точки в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, однако до плавления муллита при температуре 2167.40 К. Отметим, что согласно фазовой диаграмме бинарной системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, приведенной в базе данных Nuclea, при температуре 2163 К должно наблюдаться двухфазное равновесие муллит–расплав. При этом в отличие от фазовых равновесий, приведенных на рис. 6–8, расплав рассматриваемой системы должен быть обогащен по сравнению с муллитом не SiO_2 , а Al_2O_3 . Однако проведенные расчеты при температуре 2163 К не свидетельствовали о наличии каких-либо равновесий с участием муллита в трехкомпонентной системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$, включая равновесие муллит–расплав. Таким образом, на изотермическом сечении фазовой диаграммы системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ при температуре 2163 К получены только четыре поля фазовых равновесий: гомогенный расплав, два поля двухфазных равновесий тетрагонального ZrO_2 с расплавом и корунда с расплавом, а также трехфазное равновесие расплава, ZrO_2 и корунда.

Одна из возможных причин наблюдаемого противоречия рассчитанных равновесий в трехкомпонентной системе с оптимизированной фазовой диаграммой бинарной системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ может быть связана с погрешностями термодинамических расчетов при рассмотрении фазовых переходов. Известно, что энергии Гиббса фаз, имеющихся в базе данных Nuclea, аппроксимированы уравнением Редлиха–Кистера с коэффициентами, зависящими от температуры. При этом вблизи температуры фазового перехода, когда энергии Гиббса наборов фаз, существующих до и после перехода, становятся равными, особенно значимыми становятся погрешности аппроксимации энергий Гиббса. В указанных случаях при приблизительном равенстве энергий Гиббса наборов фаз, существующих до и после перехода, небольшие отклонения в значениях энергий Гиббса вследствие погрешностей аппроксимации могут приводить к некорректному изменению числа и природы фаз в равновесии. По-видимому, именно это обстоятельство может являться одним из объяснений противоречия между фазовыми диаграммами бинарной системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ и трехкомпонентной системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$, отмеченного в настоящей работе.

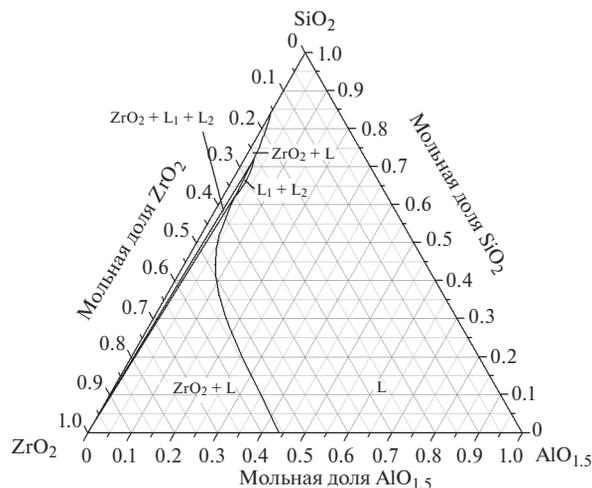


Рис. 9. Изотермическое сечение фазовой диаграммы системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ при температуре 2500.15 К, рассчитанное в настоящей работе с использованием базы данных Nuclea. L – расплав, ZrO_2 – тетрагональная модификация. Отмечена область жидкофазной несмешиваемости, примыкающая к полю трехфазного равновесия ZrO_2 и двух различных составов расплава L_1 и L_2 .

При повышении температуры до 2173.80 К, соответствующей температуре эвтектики в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ при содержании ZrO_2 , равном 0.243 мол. дол., на изотермическом сечении фазовой диаграммы системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ исчезло поле трехфазного равновесия расплава, ZrO_2 и корунда. Следует отметить, что при более высоких температурах на фазовой диаграмме системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ не найдено больше трехфазных равновесий с участием двух твердых фаз.

Дальнейшее увеличение температуры привело к уменьшению протяженности концентрационных областей полей двухфазных равновесий тетрагонального ZrO_2 с расплавом и корунда с расплавом. Установлено, что исчезновение двухфазного равновесия корунда с расплавом при температуре 2327.00 К соответствует температуре плавления оксида алюминия.

Как отмечалось ранее, в бинарной системе $\text{SiO}_2\text{--ZrO}_2$ наблюдается жидкофазное расслаивание, начиная с температуры 2534.90 К, причем эта температура соответствует трехфазному равновесию тетрагонального ZrO_2 и двух жидких фаз составов $0.237\text{ZrO}_2 : 0.763\text{SiO}_2$ и $0.411\text{ZrO}_2 : 0.589\text{SiO}_2$, мол. дол. Однако в результате проведенного расчета в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ уже при температуре 2500 К было показано существование несмешиваемости в расплаве, примыкающей к полю трехфазного равновесия ZrO_2 и двух различных составов расплава (рис. 9). Концентрационная область расслаивания, как следует из данных, представленных на рис. 9, невелика. Максимальная протяженность данной области по $\text{AlO}_{1.5}$ составила при лишь около 0.005 мол. дол. при 0.027–0.033 мол. дол. $\text{AlO}_{1.5}$, а по SiO_2 около 0.100 мол. дол. при 0.621–0.721 мол. дол. SiO_2 .

Рассчитанное в настоящей работе изотермическое сечение фазовой диаграммы системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ при температуре 2550.15 К (рис. 10), также характеризуется наличием области жидкофазного расслаивания. Максимальная протяженность этой области по SiO_2 соответствует концентрационному диапазону несмешиваемости в би-

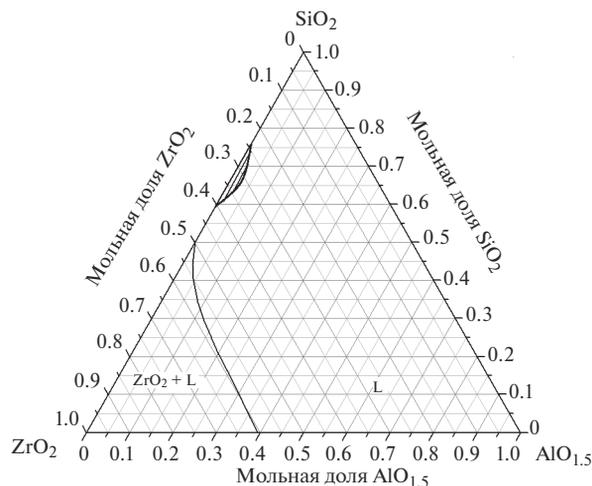


Рис. 10. Изотермическое сечение фазовой диаграммы системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ при температуре 2550.15 К, рассчитанное в настоящей работе с использованием базы данных Nuclea. L – расплав, ZrO_2 – тетрагональная модификация. Отмечена область жидкофазной несмешиваемости. Прямые линии внутри области несмешиваемости соответствуют ноде, связывающей составы равновесно сосуществующих расплавов.

нарной системе $\text{SiO}_2\text{--ZrO}_2$ при указанной температуре, равному 0.593–0.759 мол. дол. SiO_2 . Необходимо подчеркнуть, что введение оксида алюминия в систему $\text{SiO}_2\text{--ZrO}_2$ значительно уменьшало протяженность области несмешиваемости. В целом в указанной выше области расщепления изученной трехкомпонентной системы мольная доля $\text{AlO}_{1.5}$ не превышала 0.025.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, выполненное в настоящей работе сопоставление результатов моделирования фазовой диаграммы системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--ZrO}_2$ до температуры 2550.15 К с имеющимися экспериментальными данными в трехкомпонентной [47] и бинарных системах свидетельствует о необходимости дальнейшей модификации использованной в настоящей работе базы данных Nuclea [19, 48]. Однако ее проведение в настоящее время невозможно из-за ограничений на внесение дополнительных уточнений, которые позволяли бы проводить улучшение взаимной согласованности данных, восполнять пробелы при появлении результатов новых экспериментальных исследований и выполнять экспертную оценку согласно новым полученным результатам. Указанное обстоятельство еще раз подчеркивает необходимость создания национальной базы термодинамических данных и моделей для прогнозирования фазовых равновесий многокомпонентных оксидных систем при высоких температурах.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Государственной корпорации по атомной энергии “Росатом” в рамках научного проекта № 20-21-00056.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Claussen N., Jahn J.* Mechanical properties of sintered, in situ-reacted mullite-zirconia composites // *J. Am. Ceram. Soc.* 1980. V. 63. № 3–4. P. 228–229.
2. *Garvie R.C., Goss M.F., Marshall S., Urbani C.* Designing advanced refractories with monoclinic zirconia polycrystals // *Mater. Sci. Forum.* 1988. V. 34–36. P. 681–688.
3. *Frank M., Schweiger M., Rheinberger V., Höland W.* High-strength translucent sintered glass-ceramic for dental restorations. // *Glas. Ber. Glas. Sci. Technol.* 1998. V. 71. P. 345–348.
4. *Höland W., Schweiger M., Frank M., Rheinberger V.* A comparison of the microstructure and properties of the IPS Empress®2 and the IPS Empress® glass-ceramics // *J. Biomed. Mater. Res.* 2000. V. 53. № 4. P. 297–303.
5. *Barry T.I., Cox J.M., Morrell R.* Cordierite glass-ceramics-effect of TiO₂ and ZrO₂ content on phase sequence during heat treatment // *J. Mater. Sci.* 1978. V. 13. № 3. P. 594–610.
6. *Höland W., Wange P., Carl G., Vogel W., Heidenreich E., Erxleben H.* TiO₂-haltige hochfeste Glas-keramiken aus dem System SiO₂-Al₂O₃-MgO // *Silikattechnik.* 1984. V. 35. № 6. P. 181–184.
7. *Carl G., Höche T., Voigt B.* Crystallisation behaviour of a MgO-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂-ZrO₂ glass // *Phys. Chem. Glas.* 2002. V. 43. P. 256–258.
8. *Sabu K.R.P., Rao K.V.C., Nair C.G.R.* A comparative study on the acidic properties and catalytic activities of TiO₂, SiO₂, Al₂O₃, SiO₂-Al₂O₃, SiO₂-TiO₂, Al₂O₃-TiO₂, and TiO₂-SiO₂-Al₂O₃ // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1991. V. 64. № 6. P. 1920–1925.
9. *Chaim R., Talanker V.* Microstructure and mechanical properties of SiC platelet/cordierite glass-ceramic composites // *J. Am. Ceram. Soc.* 1995. V. 78. № 1. P. 166–172.
10. *Tummala R.R.* Ceramic and glass-ceramic packaging in the 1990s // *J. Am. Ceram. Soc.* 1991. V. 74. № 5. P. 895–908.
11. *Knickerbocker S.H., Kumar A.H., Herron L.W.* Cordierite glass-ceramics for multilayer ceramic packaging // *Am. Ceram. Soc. Bull.* 1993. V. 72. № 1. P. 90–95.
12. *Gregory A.G., Veasey T.J.* The crystallisation of cordierite glass // *J. Mater. Sci.* 1971. V. 6. № 10. P. 1312–1321.
13. *Sales M., Alarcon J.* Crystallization of sol-gel derived glass ceramic powders in the CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ system // *J. Mater. Sci.* 1995. V. 30. № 9. P. 2341–2347.
14. *McCoy M.A., Heuer A.H.* Microstructural characterization and fracture toughness of cordierite-ZrO₂ glass-ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* 1988. V. 71. № 8. P. 673–677.
15. *Awano M., Takagi H., Kuwahara Y.* Grinding effects on the synthesis and sintering of cordierite // *J. Am. Ceram. Soc.* 1992. V. 75. № 9. P. 2535–2540.
16. *Andersson J.O., Helander T., Höglund L., Shi P., Sundman B.* Thermo-Calc & DICTRA, computational tools for materials science // *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.* 2002. V. 26. № 2. P. 273–312.
17. *Bale C.W., Chartrand P., Degerov S.A., Eriksson G., Hack K., Ben Mahfoud R., Melançon J., Pelton A.D., Petersen S.* FactSage thermochemical software and databases // *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.* 2002. V. 26. № 2. P. 189–228.
18. *Ansara I.* Aims and Achievements of the Scientific Group Thermodata Europe. Thermodynamic Modeling and Materials Data Engineering / Ed. Caliste J.-P. // Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 1998. P. 33–38.
19. *Bakardjieva S., Barrachin M., Bechta S., Bottomley D., Brissoneau L., Cheynet B., Fischer E., Journeau C., Kiselova M., Mezentseva L.* Improvement of the European thermodynamic database NUCLEA // *Prog. Nucl. Energy.* 2010. V. 52. № 1. P. 84–96.
20. *Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Латин В.В., Курцева Н.Н.* Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск первый. Двойные системы. 2–е, доп. изд. / Под ред. Торопова Н.А. // Л.: Наука. 1969. 822 с.
21. *Levin E.M., Robbins C.R., McMurdie H.F.* Phase Diagrams for Ceramists // Ohio: American Ceramic Society. 1964. 600 p.
22. *Cevales G.* Das Zustandsdiagramm Al₂O₃-ZrO₂ und die Bestimmung einer neuen Hochtemperaturphase (ε-Al₂O₃) // *Ber. Dtsch. Keram. Ges.* 1968. V. 45. № 5. P. 216–219.
23. *Alper A.M., McNally R.N., Doman R.C.* Phase equilibria in the Al₂O₃-ZrO₂ system // *Amer. Ceram. Soc. Bull.* 1964. V. 43. № 9. P. 643–645.
24. *Fischer G.R., Manfredo L.J., McNally R.N., Doman R.C.* The eutectic and liquidus in the Al₂O₃-ZrO₂ system // *J. Mater. Sci.* 1981. V. 16. № 12. P. 3447–3451.
25. *Lakiza S.M., Lopato L.M.* Stable and metastable phase relations in the system alumina-zirconia-yttria // *J. Am. Ceram. Soc.* 1997. V. 80. № 4. P. 893–902.
26. *Ball R.G.J., Mignanelli M.A., Barry T.I., Gisby J.A.* The calculation of phase equilibria of oxide core-concrete systems // *J. Nucl. Mater.* 1993. V. 201. № C. P. 238–249.
27. *Wang T., Jin Z.* Thermodynamic assessment of the ZrO₂-AlO_{1.5} system // *J. Cent. South Univ. Technol.* 1997. V. 4. № 2. P. 108–112.
28. *Fabrichnaya O., Aldinger F.* Assessment of thermodynamic parameters in the system ZrO₂-Y₂O₃-Al₂O₃ // *Zeitschrift für Met.* 2004. V. 95. № 1. P. 27–39.

29. *Lakiza S., Fabrichnaya O., Zinkevich M., Aldinger F.* On the phase relations in the $\text{ZrO}_2\text{--YO}_{1.5}\text{--AlO}_{1.5}$ system // *J. Alloys Compd.* 2006. V. 420. № 1–2. P. 237–245.
30. *Fabrichnaya O., Lakiza S., Wang C., Zinkevich M., Aldinger F.* Assessment of thermodynamic functions in the $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ system // *J. Alloys Compd.* 2008. V. 453. № 1–2. P. 271–281.
31. *Saunders N., Miodownik A.P.* CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide / Ed. Cahn R.W. // Oxford: Pergamon Materials Series. 1998. V. 1. 478 p.
32. *Bowen N.L., Greig J.W.* The system: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ // *J. Am. Ceram. Soc.* 1924. V. 7. № 4. P. 238–254.
33. *Торопов Н.А., Галахов Ф.Я.* Новые данные о системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ // Докл. АН СССР. 1951. V. 78. № 2. P. 299–302.
34. *Торопов Н.А., Галахов Ф.Я.* К вопросу о муллите. Вопросы петрографии и минералогии АН СССР / Под ред. Афанасьева Г.Д. // М.: Изд-во АН СССР. 1953. V. 2. P. 245–255.
35. *Торопов Н.А., Галахов Ф.Я.* Твердые растворы в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1958. № 1. P. 8–11.
36. *Aramaki S., Roy R.* Revised phase diagram for the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ // *J. Am. Ceram. Soc.* 1962. V. 45. № 5. P. 229–242.
37. *Mao H., Selleby M., Sundman B.* Phase equilibria and thermodynamics in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ system—modeling of mullite and liquid // *J. Am. Ceram. Soc.* 2005. V. 88. № 9. P. 2544–2551.
38. *Li Y., Liu C., Zhang T., Jiang M., Peng C.* Thermodynamic assessment of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2\text{--Ce}_2\text{O}_3$ system // *Metall. Res. Technol.* 2017. V. 114. № 3. P. 304.
39. *Ban T., Hayashi S., Yasumori A., Okada K.* Calculation of metastable immiscibility region in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ system // *J. Mater. Res.* 1996. V. 11. № 6. P. 1421–1427.
40. *Takei T., Kameshima Y., Yasumori A., Okada K.* Calculation of metastable immiscibility region in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ system using molecular dynamics simulation // *J. Mater. Res.* 2000. V. 15. № 1. P. 186–193.
41. *Geller R.F., Lang S.M.* System $\text{SiO}_2\text{--ZrO}_2$ // *J. Am. Ceram. Soc.* 1949. V. 32. № Suppl. P. 157–159.
42. *Торопов Н.А., Галахов Ф.Я.* Ликвация в системе $\text{ZrO}_2\text{--SiO}_2$ // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1956. № 2. P. 157–161.
43. *Jones T.S., Kimura S., Muan A.* Phase relations in the system $\text{FeO--Fe}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--SiO}_2$ // *J. Am. Ceram. Soc.* 1967. V. 50. № 3. P. 137–142.
44. *Butterman W.C., Foster W.R.* Zircon stability and the $\text{ZrO}_2\text{--SiO}_2$ phase diagram // *Am. Mineral.* 1967. V. 52. № 5–6. P. 880–885.
45. *Kamaev D.N., Archugov S.A., Mikhailov G.G.* Study and thermodynamic analysis of the $\text{ZrO}_2\text{--SiO}_2$ system // *Russ. J. Appl. Chem.* 2005. V. 78. № 2. P. 200–203.
46. *Kwon S.Y., Jung I.H.* Critical evaluation and thermodynamic optimization of the CaO--ZrO_2 and $\text{SiO}_2\text{--ZrO}_2$ systems // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2017. V. 37. № 3. P. 1105–1116.
47. *Greca M.C., Emiliano J., Segadães A.M.* Revised phase equilibrium relationships in the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--SiO}_2$ // *J. Eur. Ceram. Soc.* 1992. V. 9. № 4. P. 271–283.
48. NUCLEA: Thermodynamic database for nuclear applications [Electronic resource]. URL: <http://thermodata.online.fr/nuclea.html> (дата обращения 30.03.2020).
49. *Žirnowa N.* Schmelzdiagramm des Systems $\text{ZrO}_2\text{--SiO}_2$ // *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie.* 1934. V. 218. № 2. P. 193–200.

МЕССБАУЭРОВСКИЕ СПЕКТРЫ ^{57}Fe , ^{129}I И ЛОКАЛЬНОЕ ОКРУЖЕНИЕ
АТОМОВ В ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ ПЛЕНКАХ $\text{CuI-AgI-As}_2\text{Se}_3$
И $\text{CuI-PbI}_2\text{-SbI}_3\text{-As}_2\text{Se}_3$, НАНЕСЕННЫХ ИЗ РАСТВОРОВ
СТЕКОЛ В Н-БУТИЛАМИНЕ

© 2021 г. Д. Л. Байдаков¹, *, А. П. Любавина¹, В. А. Рысева¹

¹Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет, кафедра химии,
Институтский пер., 5, Санкт-Петербург, 194021 Россия

*e-mail: chemwood@rambler.ru

Поступила в редакцию 08.12.2020 г.

После доработки 26.04.2021 г.

Принята к публикации 07.06.2021 г.

Представлены результаты мессбауэровского исследования аморфных пленок $\text{CuI-AgI-As}_2\text{Se}_3$ и $\text{CuI-PbI}_2\text{-SbI}_3\text{-As}_2\text{Se}_3$, нанесенных из растворов стекол в н-бутиламине. С помощью мессбауэровской спектроскопии с использованием зондов ^{57}Fe и ^{129}I установлена корреляция трансформации жесткости и консервативности стеклообразной матрицы от содержания иодидов меди и серебра в пленках $\text{CuI-AgI-As}_2\text{Se}_3$ и $\text{CuI-PbI}_2\text{-SbI}_3\text{-As}_2\text{Se}_3$.

Ключевые слова: халькогенидные пленки, химическое нанесение из н-бутиламина, мессбауэровская спектроскопия на изотопах ^{57}Fe и ^{129}I

DOI: 10.31857/S013266512105005X

ВВЕДЕНИЕ

Медь, свинец и серебросодержащие халькогенидные стекла и пленки являются широко исследуемыми объектами в силу их высокой практической значимости. Данные материалы используются, в частности, для изготовления мембран ионоселективных электродов, чувствительных в водных растворах к катионам Cu^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} [1, 2].

В [3, 4] проведено комплексное исследование структурных особенностей, транспортных процессов и электродного отклика к катионам Cu^{2+} в халькогенидных стеклах Cu-Ag-As-Se . Добавки меди в стекла системы Ag-As-Se существенно подавляют ионный перенос. С помощью мессбауэровской спектроскопии [5] установлено, что подавление ионной проводимости связано с появлением в сетке стекла жестких консервативных тетраэдрических фрагментов. С другой стороны, в [6] показано, что ионная проводимость появляется при введении в стекла иодидов элементов V группы и катионов большого радиуса (SbI_3 , AsI_3 , PbI_2), которые нарушают и деформируют исходную тетраэдрическую сетку медьсодержащего стекла.

В [7] методом осаждения из растворов стекол в н-бутиламине были получены халькогенидные пленки $\text{CuI-AgI-As}_2\text{Se}_3$, изучена их электропроводность. Исследование идентичности структуры исходных стекол и пленок, нанесенных из раствора, в [7] не проводилось, однако учитывая данные работ [8–11] можно предположить, что при растворении халькогенидных стекол $\text{CuI-AgI-As}_2\text{Se}_3$ в н-бутиламине и последующем нанесении и формировании пленок полимерная (макромолекулярная) структура рас-

твора сохраняется. Опираясь на результаты элементного анализа, ТСХ, а также ИК и ЭПР спектроскопии в работах [8, 9] установлено существование фрагментов полимерной сетки As_2S_3 , на поверхности которой находятся сульфидные группы, связанные с ионами алкиламмония. В [10, 11] показано также, что в свеженанесенных халькогенидных пленках сульфида мышьяка содержатся молекулы As_4S_4 , выявляемые при анализе спектров КР и ИК-поглощения. При облучении светом или отжиге при температуре, близкой к T_g , происходит полимеризация пленки и ее структура стремится к структуре исходного стекла.

Цель данной работы — исследование ближнего порядка в пленках $\text{CuI-AgI-As}_2\text{Se}_3$ и $\text{CuI-PbI}_2\text{-SbI}_3\text{-As}_2\text{Se}_3$, нанесенных из растворов стекол в *n*-бутиламине.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходными веществами для синтеза стекол служили иодид меди(I) CuI , иодид серебра AgI , иодид свинца PbI_2 , иодид сурьмы SbI_3 и селенид мышьяка As_2Se_3 квалификации “х. ч.” или “ос. ч.” с общей массой шихты 3–5 г. Синтез осуществляли методом вакуумной плавки в эвакуированных до 0.01–0.1 Па кварцевых ампулах. Режим синтеза стекол был аналогичен методике, описанной в [12].

Пленки $\text{CuI-AgI-As}_2\text{Se}_3$ и $\text{CuI-PbI}_2\text{-SbI}_3\text{-As}_2\text{Se}_3$ наносили из растворов стекол в *n*-бутиламине. Методика нанесения многокомпонентных пленок подробно приведена в [7].

Мессбауэровские спектры снимали на спектрометре электродинамического типа с многоканальным анализатором SA-40 В в режиме постоянных ускорений при температуре 300 К.

В исследуемые образцы вводили 0.3 ат. % ^{57}Fe . Синтез образцов проводили согласно методике, указанной для режима высокотемпературного синтеза халькогенидных стекол, т.е. введение железа в шихту осуществляли совместно с компонентами стекла.

Для приготовления поглотителя брали 80 мг мелкодисперсного стеклообразного порошка, смешивали с инертным наполнителем (тефлоном) и прессовали в таблетку с поверхностной плотностью 0.03–0.07 мг/см². Для мессбауэровских измерений использовали источники $^{57}\text{Co}(\text{Cr})$ и $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$. Спектры снимали от 2 до 5 сут.

Мессбауэровские эксперименты с использованием изотопа ^{129}I , входящего в состав исследуемых материалов, также проводили при температуре 300 К с использованием источника $5\text{MgO}\cdot^{129\text{m}}\text{TeO}_3$. Детектором гамма-излучения энергии 27 кэВ служил германиевый диод с высокой эффективностью счета. Спектры снимали от 2 до 10 сут.

Использованная в данной работе методика мессбауэровских исследований с использованием изотопа ^{129}I подробно описана в работах [13, 14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Мессбауэровская спектроскопия с использованием изотопов ^{57}Fe и ^{129}I [13, 15–17] является широко распространенным методом изучения структурных изменений в халькогенидных стеклообразных полупроводниках и позволяет получить информацию как относительно ближнего порядка вокруг мессбауэровского изотопа, так и химического и структурного порядка на достаточно больших расстояниях (10–20 Å), называемого средним порядком.

Мессбауэровская спектроскопия на изотопах ^{57}Fe

Типичный мессбауэровский спектр пленок $25\text{CuI-}25\text{AgI-}50\text{As}_2\text{Se}_3$, нанесенных из растворов халькогенидных стекол аналогичного состава, показан на рис. 1, мессбауэровские параметры пленок приведены в таблице 1.

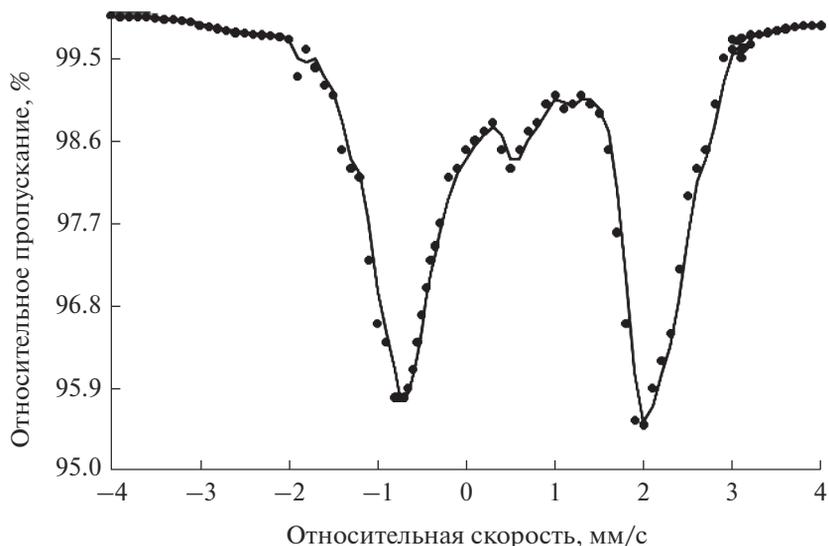


Рис. 1. Мессбауэровский ^{57}Fe -спектр пленок $25\text{CuI}-25\text{AgI}-50\text{As}_2\text{Se}_3$, нанесенных из раствора халькогенидных стекол аналогичного состава.

Спектры представляют собой суперпозицию нескольких квадрупольных дублетов. Основная компонента спектров (А) характеризуется значениями изомерного сдвига (δ) 0.63–0.69 мм/с, квадрупольного расщепления (Δ) 2.74–2.59 мм/с и шириной линий (Γ) 0.37–0.57 мм/с.

Таблица 1. Мессбауэровские параметры пленок $25\text{CuI}-25\text{AgI}-50\text{As}_2\text{Se}_3$ для $R = 1/2$, $R = [AgI]/[As_2Se_3]$, мол. %

Содержание CuI, мол. %	Содержание AgI, мол. %	Изомерный сдвиг δ , мм/с	Квадрупольное расщепление Δ , мм/с	Ширина линии Γ , мм/с
Дублет (А)				
10	30	0.63 ± 0.02	2.74 ± 0.02	0.37 ± 0.05
20	26.7	0.64 ± 0.02	2.73 ± 0.02	0.46 ± 0.05
30	23.3	0.67 ± 0.02	2.69 ± 0.02	0.50 ± 0.05
40	20	0.69 ± 0.02	2.59 ± 0.02	0.57 ± 0.05
Дублет (Б)				
10	30	0.80 ± 0.03	1.71 ± 0.04	0.63 ± 0.05
20	26.7	0.82 ± 0.02	1.62 ± 0.05	0.47 ± 0.06
30	23.3	0.84 ± 0.02	1.53 ± 0.04	0.35 ± 0.04
40	20	0.86 ± 0.03	1.46 ± 0.03	0.24 ± 0.04
Дублет (В)				
10	30	0.11 ± 0.02	0.91 ± 0.03	0.24 ± 0.04
20	26.7	0.23 ± 0.02	0.80 ± 0.02	0.41 ± 0.05
30	23.3	0.25 ± 0.02	0.78 ± 0.03	0.45 ± 0.05
40	20	0.34 ± 0.03	0.75 ± 0.02	0.46 ± 0.05

Приведенные значения изомерного сдвига характерны для тетраэдрических высокоспиновых комплексов железа(II) с селеном в первой координационной сфере [9, 10].

С ростом содержания иодида меди наблюдается увеличение изомерного сдвига на 0.06 мм/с (табл. 1). Можно предположить, что это связано с увеличением ковалентной составляющей связей в стеклообразной сетке при замене серебра на медь. Большая ковалентность связей в цепочке $-\text{Cu}-\text{Se}-$ или $-\text{Cu}-\text{Se}-\text{As}-\text{Se}-$ по сравнению с цепочками $-\text{Ag}-\text{Se}-$ или $-\text{Ag}-\text{Se}-\text{As}-\text{Se}-$ приводит к возрастанию электронной плотности между атомами селена и его соседями по сетке и к уменьшению суммарной электронной плотности на вакантных $4p$ -орбиталях селена. Встраивание железа в стеклообразную сетку в процессе синтеза аморфного материала сопровождается большой потерей электронной плотности на железе и уменьшением плотности $4s$ -электронов на ядре железа-57, что, в свою очередь, приводит к увеличению изомерного сдвига [12].

С ростом содержания иодида меди происходит увеличение локальной симметрии ^{57}Fe в образце, о чем свидетельствует сдвиг функции квадрупольного расщепления в область меньших значений Δ . Кроме того, возрастает степень разупорядоченности сетки, о чем свидетельствует большая ширина функции распределения с ростом содержания иодида меди.

В трехмерной тетраэдрической сетке локальная симметрия выше, чем в двухмерной планарной решетке с анизотропией связей и расстояний в плоскости сетки и между слоями. Возросшая консервативность и жесткость тетраэдрической сетки влечет большую степень беспорядка. Так, в аморфном кремнии, полученном термическим напылением, а не разложением силана, найдена большая плотность неспаренных электронов, связанных с разрывами связей [18].

Дублет (Б) характеризуется значениями $\delta = 0.80-0.86$ м/с, $\Delta = 1.71-1.46$ мм/с и $\Gamma = 0.63-0.24$ мм/с. Такие значения изомерных сдвигов свидетельствуют об октаэдрической координации селена высокоспиновых комплексов железа(II) [19, 20]. Данное координационное число, а также меньшие величины Δ и Γ по сравнению с центрами дублета (А) указывают, что узлы железа(II) находятся в сетке стекла в положении модификаторов, а не сеткообразователей, как комплексы дублета (А).

Значения δ 0.11–0.34 мм/с и Δ 0.91–0.75 мм/с дублета (В) близки к соответствующим параметрам кристаллического марказита FeS_2 ($\delta = 0.33$ мм/с, $\Delta = 0.60$ мм/с) [21]. Это означает, что дублет (В) соответствует октаэдрическим низкоспиновым комплексам железа(II).

Учитывая результаты работы [15] и положения топологической модели Филлипса [22–24], что комплексы (В) формируются на поверхности больших молекулярных кластеров, составляющих сетку стекла, или в межкластерном пространстве, увеличение интенсивности дублета (В) означает фрагментацию молекулярных кластеров при увеличении содержания иодида меди. Это не противоречит предполагаемой трансформации сетки при увеличении концентрации иодида меди в пленках, так как увеличение жесткости и консервативности сетки, сопровождаемые ростом степени беспорядка, приводит к уменьшению средних размеров кластеров.

Фрагментация кластеров может сопровождаться появлением дополнительных каналов миграции по межкластерным границам, которые характеризуются меньшей энергией активации миграции. Увеличение ионной проводимости такого рода хорошо известно для композитных твердых электролитов, в которых наблюдается значительный рост ионной проводимости при добавке инертных наполнителей (Al_2O_3 , SiO_2 и др.) микронного размера [25, 26].

Таким образом, мессбауэровское исследование пленок $\text{CuI}-\text{AgI}-\text{As}_2\text{Se}_3$ показало, что увеличение содержания иодида меди и уменьшение концентрации иодида серебра в пленках приводит к трансформации сетки в плане увеличения ее жесткости и кон-

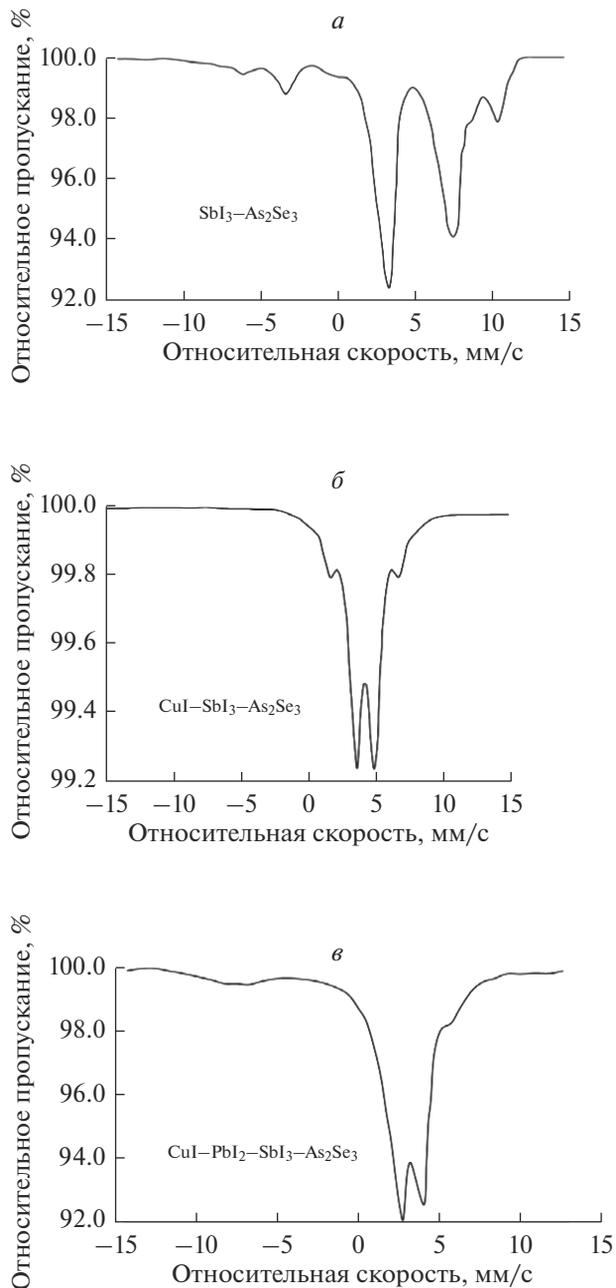


Рис. 2. Мессбауэровские ^{129}I -спектры пленок $50\text{Sb}^{129}\text{I}_3\text{-}50\text{As}_2\text{Se}_3$ (*a*), мессбауэровские ^{129}I -спектры пленок $10\text{CuI-}45\text{Sb}^{129}\text{I}_3\text{-}45\text{As}_2\text{Se}_3$ (*б*), мессбауэровские ^{129}I -спектры пленок $50\text{CuI-}20\text{PbI}_2\text{-}10\text{Sb}^{129}\text{I}_3\text{-}20\text{As}_2\text{Se}_3$ (*в*).

сервативности, что, в свою очередь, приводит к затруднению ионного переноса в пленках.

Мессбауэровская спектроскопия на изотопе ^{129}I

В работах [13, 14] показано, что параметры сверхтонких взаимодействий мессбауэровских спектров для материалов с ионной проводимостью часто имеют аномальные значения. Анализ спектров позволяет оценить энергетические эффекты локального перемещения иона в первой координационной сфере вокруг мессбауэровского изотопа. Установлено достаточно хорошее соответствие энергий активаций локальных прыжков и электропроводности:

$$v_T = v_0 \exp(-E/kT_{\max}), \quad (1)$$

$$(df/dT)_{T_{\max}} = \max, \quad (2)$$

где $v_T = 1/\tau_n$, τ_n (τ_n $^{129}\text{I} = 16.1$ нс) – время жизни мессбауэровского изотопа; v_0 – ($v_0 = 10^{13} \text{ с}^{-1}$) – частота фононных колебаний в твердом теле; E – энергия активации локальных прыжков; k – постоянная Больцмана; T_{\max} – температура ($T_{\max} = 300$ К), при которой изменение f -фактора максимальное. f – фактор (или фактор Лэмба–Мессбауэра) – это доля резонансных ядер, которые безотдачно поглощают или испускают γ -кванты.

По данным [6] для стекол $50\text{Cu}^{129}\text{I}-20\text{PbI}_2-10\text{SbI}_3-20\text{As}_2\text{Se}_3$ энергия локальных прыжков составляет 0.31 эВ, что хорошо согласуется с энергией активации электропроводности, равной 0.37 эВ. На основании полученных данных, автором [6] сделан вывод о преимущественно ионном характере электропроводности в стекле указанного состава.

На рис. 2а–в показаны мессбауэровские спектры пленок $50\text{Sb}^{129}\text{I}_3-50\text{As}_2\text{Se}_3$, $10\text{CuI}-45\text{Sb}^{129}\text{I}_3-45\text{As}_2\text{Se}_3$, $50\text{CuI}-20\text{PbI}_2-10\text{Sb}^{129}\text{I}_3-20\text{As}_2\text{Se}_3$ соответственно. Спектры представляют широкие ассиметрические линии, соответствующие неразрешенному квадрупольному мультиплету, состоящему из восьми линий изомерного перехода с энергией 27.8 кэВ между ядерными уровнями основного и возбужденного состояния со спинами 5/2 и 3/2 соответственно. Анализ спектров показывает, что при введении CuI в стеклообразную матрицу происходит значительная перестройка сетки связей. При добавлении 10 мол. % иодида меди(I) консервативность сетки исходного аморфного материала $50\text{SbI}_3-50\text{As}_2\text{Se}_3$ значительно увеличивается, несмотря на то, что атомная доля меди в пленках $10\text{CuI}-45\text{SbI}_3-45\text{As}_2\text{Se}_3$ мала по сравнению с атомной долей йода, который является деполимеризатором сетки связей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ результатов мессбауэровской спектроскопии на примесных изотопах ^{57}Fe показал, что для пленок $\text{CuI}-\text{AgI}-\text{As}_2\text{Se}_3$ увеличение содержания иодида меди и уменьшение концентрации иодида серебра приводит к увеличению ее жесткости и консервативности.

На основании Мессбауэровских спектров на изотопах ^{129}I стеклообразных пленок $\text{CuI}-\text{PbI}_2-\text{SbI}_3-\text{As}_2\text{Se}_3$ можно сделать вывод, что введение CuI в состав приводит к значительной перестройке сетки стекла. При увеличении содержания иодида меди(I) консервативность сетки исходного аморфного материала увеличивается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Owen A.E. Chalcogenide glasses as ion-selective materials for solid state electrochemical sensors // J. Non-Cryst. Solids. 1980. V. 35–36. P. 999–1004.
2. Власов Ю.Г., Бычков Е.А., Казакова Е.А., Борисова З.У. Халькогенидные стеклянные электроды для определения ионов серебра в сильнокислых средах // ЖАХ. 1984. Т. 33. № 3. С. 452–455.

3. *Медведев А.М., Бычков Е.А.* Ионная и электронная проводимость в стеклах системы медь–серебро–мышьяк–селен // Химия и физика твердого тела. Часть 3. Л., ЛГУ, 1983. С. 17–23.
4. *Власов Ю.Г., Бычков Е.А., Медведев А.М.* Халькогенидные стеклянные электроды для определения ионов меди // ЖАХ. 1985. Т. 40. В. 3. С. 438–444.
5. *Medvedev A.M., Bychkov E.A., Vlasov Yu.G.* Molecular clusters in Cu–Ag–As–Se glasses, probed by ⁵⁷Fe impurity Mossbauer spectroscopy // Proc. 2nd Symp. on the Solid State Chemistry. 1989. Pardubice. CSSR. P. 339–340.
6. *Болотов А.М.* Медьпроводящие халькогенидные стекла. Дисс. ... канд. химич. наук. СПб. 1993. 117 с.
7. *Baydakov D.L.* Electrical Conduction of Chalcogenide CuI–AgI–As₂Se₃ and PbI₂–AgI–As₂Se₃ Films Obtained by the Chemical Deposition Method // Glass Phys. Chem. 2013. V. 39. № 6. P. 634–638.
8. *Chern G.C., Lauks I.* Spin-coated amorphous chalcogenide films // J. Appl. Phys. 1982. V. 53. P. 6979–6982.
9. *Lauks I., Chern G.C., Ton K.Y.* Spin coated chalcogenide films: research and development // Electrochem. Soc. Proc. 1982. V. 83. № 1. P. 93–97.
10. *Зенкин С.А., Мамедов С.Б., Михайлов М.Д., Туркина Е.Ю., Юсупов И.Ю.* Механизм взаимодействия монолитных стекол и аморфных пленок системы As–S с растворами аминов // Физ. и хим. стекла. 1997. Т. 23. № 5. С. 560–568.
11. *Slang S., Palka K., Loghina L., Kovalskiy A., Jain H., Vlcek M.* Mechanism of the dissolution of As–S chalcogenide glass in n-butylamine and its influence on the structure of spin coated layers // J. Non-Cryst. Solids. 2015. V. 426. P. 125–131.
12. *Медведев А.М.* Транспортные характеристики, особенности структуры и электродные свойства селенидных стекол, содержащих медь, серебро и свинец. Дисс. ... канд. наук. Ленинград. 1989. 183 с.
13. *Bychkov E.A., Ganzha Yu.V., Grushko Yu.S., Kovalev M.F., Molkanov L.I., Vlasov Yu.G., Wortman G.* ¹²⁹I-Mossbauer spectroscopic study of iodide-containing chalcogenide glasses // Hyperfine interactions. 1990. V. 55. № 4. P. 921–926.
14. *Wortmann G., Tiedtke M., Bychkov E.A., Grushko Yu.S.* ¹²⁹I-Mossbauer study of diffusion effects in the superionic conductor Ag₃SI // Hyperfine interactions. 1990. V. 56. № 3. P. 1495–1502.
15. *Бычков Е.А., Власов Ю.Г., Селезнев Б.Л., Семенов В.Г.* Локальное окружение примесных атомов железа в диэлектрических и ионопроводящих стеклах системы серебро–мышьяк–селен // Физ. тверд. тела. 1989. Т. 31. № 4. С. 248–250.
16. *Marchenko A.V., Rabchanova T.Yu., Seregin P.P., Zharkoi A.B., Bobokhuzhaev K.U.* Origin of the Electrical Activity of Iron Atoms in Vitreous Arsenic Selenide // Glass Phys. Chem. 2016. V. 42. № 3. P. 246–250.
17. *Marchenko A.V., Luzhkov A.A., Rasnyuk A.N., Seregin N.P., Seregin P.P.* Electron Exchange between Dopant Iron Sites in Glass Films of Arsenic Selenide // Glass Phys. Chem. 2017. V. 43. № 2. P. 158–162.
18. *Мотт Н.Ф., Дэвис Э.А.* Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982. 662 с.
19. *Goodenough J.B., Fatsees G.A.* Mossbauer ⁵⁷Fe Isomer Shift as a Measure of Valence in Mixed-Valence Iron Sulfides // J. Sol. St. Chem. 1982. V. 41. № 1. P. 1–22.
20. *Fatsees G.A., Goodenough J.B.* Mossbauer ⁵⁷Fe Spectra Exhibiting “Ferrous Character” // J. Sol. St. Chem. 1980. V. 33. № 2. P. 219–232.
21. *Temperley A.P., Lefevre H.W.* The Mossbauer effect in marcasite structure iron compound // J. Phys. Chem. Sol. 1966. V. 27. № 1. P. 85–92.
22. *Phillips J.C.* Topology of covalent non-crystalline solids I. Short range order in chalcogenide alloys // J. Non-Cryst. Solids. 1979. V. 34. № 1. P. 153–181.
23. *Phillips J.C.* Topology of covalent non-crystalline solids II. Phillips J.C. Topology of covalent non-crystalline solids II. Medium range order in chalcogenide alloys and a-Si (Ge) // J. Non-Cryst. Solids. 1981. V. 43. № 1. P. 153–181.
24. *Phillips J.C.* Topology of covalent non-crystalline solids III. Kinetic model of the glass transition // J. Non-Cryst. Solids. 1981. V. 44. № 1. P. 17–30.
25. *Shahi K., Wagner J.B.* Enhanced ionic conduction in dispersed solid electrolyte systems (DSES) and/or multiphase systems: AgI–Al₂O₃, AgI–SiO₂ and AgI–AgBr // J. Sol. St. Chem. 1982. V. 42. № 2. P. 119–123.
26. *Nakamura O., Goodeough J.B.* Conductivity enhancement of lithium bromide monohydrate by Al₂O₃ particles // Solid State Ionics. 1982. V. 7. № 2. P. 718–724.
27. *Petry W., Vogl G.* Mossbauer Study of Location Diffusion in an Interstitial Ca. // Z. Phys. B. Condensed Matter. 1982. V. 45. P. 207–213.
28. *Heiming A., Steinmetz K.H., Vogl G., Yoshida Y.* Mossbauer studies on self-diffusion in pure iron // J. Phys. F. Matter. Phys. 1988. V. 18. P. 1491–1503.
29. *Vogl G.* Diffusion Studies // Hyperfine Interaction. 1990. V. 53. P. 197–212.

НОВЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НАНОПОРИСТЫХ СТЕКОЛ, СОДЕРЖАЩИЕ ОКСИДЫ МАРГАНЦА

© 2021 г. О. А. Пшенко^{1, *}, М. Ю. Арсентьев¹, Л. Н. Куриленко¹, Т. В. Антропова¹

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: Zubanova_OA@mail.ru

Поступила в редакцию 26.04.2021 г.

После доработки 27.05.2021 г.

Принята к публикации 07.06.2021 г.

Разработана методика и на основе высококремнеземных нанопористых стекол, синтезированы новые композиционные материалы, содержащие оксиды марганца Mn_xO_y ($x = 1, 2, 3; y = 2, 3, 4$). Синтез проведен путем последовательных пропиток пластин пористых стекол в водных растворах хлорида марганца ($MnCl_2$) и шавелевой кислоты ($H_2C_2O_4$) с последующей тепловой обработкой образцов в атмосфере аргона для разложения продукта взаимодействия (MnC_2O_4). Исследованы химический состав и фазовый состав полученных композитов.

Ключевые слова: пористое стекло, оксиды марганца, композиты, рентгенофазовый анализ

DOI: 10.31857/S0132665121050127

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы большой интерес вызывают нанодиспергированные и наноструктурированные системы, которые чрезвычайно перспективны в практическом отношении благодаря уникальным физическим свойствам, обусловленным влиянием размерного эффекта [1]. К ним относятся порошки и пленки оксидов переходных металлов, в частности оксидов марганца. Марганец образует с кислородом несколько оксидов с общей формулой Mn_xO_y , включая их полиморфные модификации, которые различаются по физическим и химическим свойствам, вследствие чего находят широкое применение как в объемном, так и в нанодисперсном состоянии. Среди них особое место занимают оксиды марганца в степени окисления 2^+ , 4^+ (MnO , MnO_2) и смешанный оксид Mn_3O_4 (марганец в степени окисления 2^+ , 3^+) в связи с возможностью их успешного использования при изготовлении суперконденсаторов [2, 3], электродных материалов для аккумуляторов [4, 5], при создании функциональных элементов в органической электронике [6], в качестве абсорбентов токсичных металлов [7], ионных и молекулярных сит [8] и др. Наноструктурированные магнетики MnO и MnO_2 применяют при создании элементов энергонезависимой резистивной памяти типа MRAM (Magnetoresistive Random-Access Memory), ReRAM (Resistive Random-Access Memory) [9–11]. Судя по литературным данным, указанные оксиды марганца являются наиболее предпочтительными благодаря своим характеристикам, таким, например, как каталитическая и фотокаталитическая активность, электрохромные свойства,

значительная величина удельной емкости и магнитосопротивления, нетоксичность при относительно невысокой стоимости [3, 9, 10, 12–16].

Одним из способов получения вещества в нанодисперсном состоянии является его внедрение в поровое пространство наноразмерных пористых матриц [17–20] либо формирование допанта внутри пор за счет химических превращений [21, 22]. Таким способом получают наноструктурированные композиционные материалы (НКМ), свойства которых зависят от свойств матрицы; от морфологии пор, размер и форма которых может определять количество и характер расположения частиц внедренного допанта; от уникальных свойств допанта вследствие проявления размерного эффекта [1].

Известно, что НКМ, содержащие оксид марганца, можно получить на основе силикатных матриц МСМ-41 и SBA, которые имеют гексагональную структуру типа пчелиных сот с толщиной стенок 0.6–0.8 нм и калиброванным размером пор в виде ориентированных каналов со средним размером ~2.0–3.7 и 4.7–8.7 нм соответственно [23, 24], или на основе матриц из пористого стекла Vycor (нерегулярная сеть пор размером ≥ 7 нм) [25, 26]. Показано, что в зависимости от морфологии пористой матрицы в НКМ формируются разные по размерам и форме наночастицы MnO [23–25] с разным количественным соотношением закристаллизованного и аморфного вещества [24, 25]. Их содержание, расположение внутри пор и форма зависят от свойств поверхности (смачиваемости, адсорбции) матрицы [23, 24]; а электрофизические и магнитные свойства допанта претерпевают существенные изменения по сравнению с объемным MnO вследствие проявления размерного эффекта [23, 25, 26].

В литературе, посвященной исследованию структуры и физических свойств НКМ с оксидами марганца, сообщается об использовании нанопористых матриц, в основном, в виде порошка и о синтезе оксидов марганца внутри пор методом химического осаждения из раствора (осаждение в химической ванне – chemical bath deposition (CBD)), который, главным образом, применяется для синтеза (последовательного выращивания) тонких пленок и предполагает погружение субстрата в раствор, содержащий прекурсоры, и последующую обработку в токе водорода. Детальное описание процедуры синтеза отсутствует практически во всех известных публикациях. Сведения, которые приводятся, крайне ограничены. В [26] упоминается синтез MnO в пористом стекле из раствора нитрата марганца методом CBD без описания условий синтеза. Однако известно, что, помимо качественного состава реагентов, на формирование определенной фазы допанта, и, следовательно, на свойства НКМ, оказывают влияние такие факторы, как длительность обработки в растворе, температура, концентрация и pH раствора, среда и температура последующей обработки композита. Сведения о формировании кристаллических фаз (наночастиц) MnO₂ и Mn₃O₄ в порах силикатных нанопористых стекол в известной литературе не обнаружены.

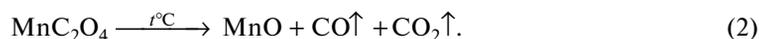
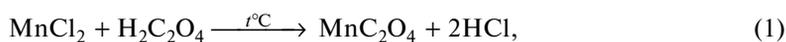
С учетом вышесказанного, интерес представляет разработка альтернативной (в случае MnO) либо ранее не использованной физико-химической методики получения наноструктурированных композиционных материалов (НКМ) путем формирования оксидов марганца в поровом пространстве высококремнеземных нанопористых стекол (НПС), чему и посвящена настоящая работа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика получения марганец-содержащих НКМ базируется на разработанных ранее подходах к получению композитов на основе пористых стекол путем внедрения допантов из водно-солевых растворов с последующей термообработкой по специальным температурно-временным режимам [21, 22].

Для изготовления НКМ в данной работе использованы НПС-матрицы (в виде пластин размером $20 \times 15 \times 2$ мм³) из пористого стекла 8В-НТ МИП/120 состава (по анализу, мас. %): $0.42\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.07\text{K}_2\text{O} \cdot 2.29\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 97.11\text{SiO}_2 \cdot 0.11\text{Al}_2\text{O}_3$, полученные в результате сквозного выщелачивания двухфазного стекла состава (по анализу, мас. %): $6.74\text{Na}_2\text{O} \cdot 20.52\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 0.15\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 72.59\text{SiO}_2$ [21] и последующей сушки при 120°C, обладающие пористостью 29%, удельной поверхностью пор 164 м²/г, средним диаметром пор 3 нм.

Для синтеза оксидов марганца были приготовлены концентрированные водные растворы реактивов марки “ч”: хлорида марганца четырехводного ($\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), насыщенный при комнатной температуре (раствор № 1), и щавелевой кислоты двухводной ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), насыщенный при 60°C (раствор № 2), которые использовали для проведения химической реакции (уравнение (1)) с последующим формированием оксидов марганца в макрообъеме (а) и в поровом пространстве НПС-матриц (б) в результате термического разложения оксалата марганца, например, до получения MnO (уравнение (2)):



Для получения объемного образца оксидов марганца, растворы были нагреты до 60°C на водяной бане LOIP LB-162 (Россия) и смешаны в пропорции 1 : 1. Смесь нагревали при 60°C, затем на водоструйном насосе отфильтровывали осадок при комнатной температуре $T_{\text{комн}}$. Осадок промывали в дистиллированной воде и сушили на воздухе при $T_{\text{комн}}$, затем при 50°C в сушильном шкафу с принудительной воздушной конвекцией SNOL 58/350 (Литва). После сушки проводили термообработку осадка в атмосфере аргона высокой чистоты марки 5.5 (ТУ 20.11.11-006-45905715-2017) при $T = 400^\circ\text{C}$ в трубчатой электропечи ПТК-1.3-20 (Россия) для разложения MnC_2O_4 . По такому же режиму проводили термообработку готового промышленного оксалата марганца(II) 2-водного марки “ч”.

Для получения НКМ, НПС-матрицы пропитывали последовательно в растворах № 1 и № 2 при 60°C на водяной бане с промежуточными сушками на воздухе при $T_{\text{комн}}$ и окончательно при $T = 50^\circ\text{C}$. Трехстадийную пропитку образцов НПС проводили в растворе № 1 для введения и накопления хлорида марганца в порах. После сушки образцы пропитывали в растворе № 2 для образования оксалата марганца в поровом пространстве ПС в соответствии с уравнением (1) с последующей сушкой при 50°C. Тепловую обработку допированных НПС проводили по тому же температурно-временному режиму в инертной атмосфере, что и при обработке объемных порошков MnC_2O_4 .

Содержание компонентов НКМ (в пересчете на оксиды) определяли с помощью стандартных химико-аналитических методов: Na_2O и MnO – пламенно-фотометрическим методом с использованием атомно-абсорбционного спектрометра iCE3300; B_2O_3 и SiO_2 – методом потенциометрического титрования борно-маннитного комплекса и гравиметрическим методом в виде хиолинкремнемолибденового комплекса соответственно.

Рентгенофазовые исследования образцов были выполнены на порошковом рентгеновском дифрактометре D8-Advance, Bruker (CuK_α -излучение, рабочее напряжение 40 кВ, ток 40 мА). Съемку образцов производили в интервале 2θ от 10° – 50° или до 80° с шагом 0.0225. Фазовый состав НПС-матриц и образцов НКМ определяли с использо-

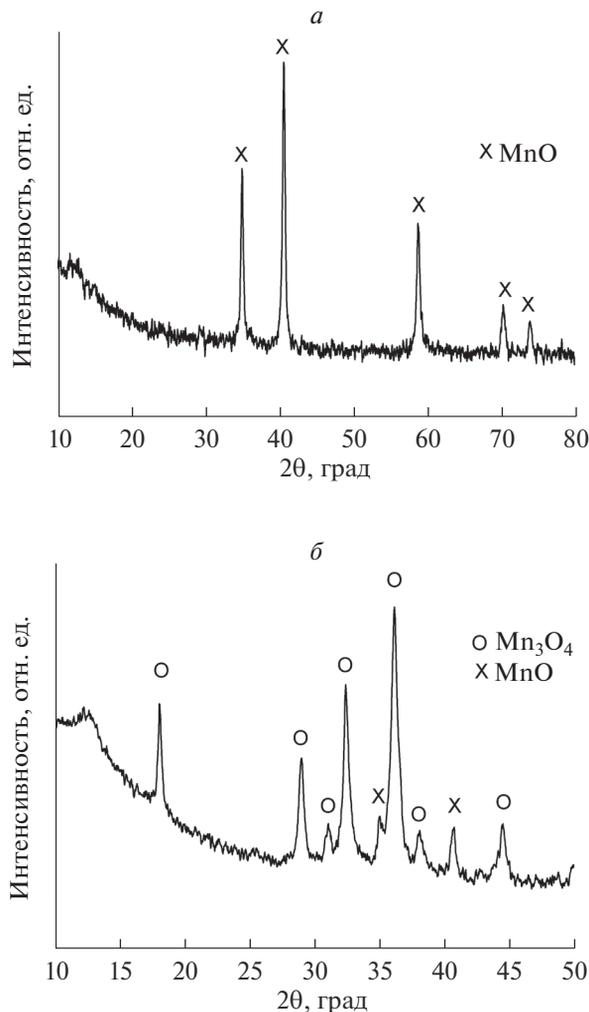


Рис. 1. Дифрактограммы продуктов разложения при 400°C в атмосфере аргона промышленного оксалата марганца(II) 2-водного марки “ч.” (а) и вещества, синтезированного в макрообъеме в результате смешения растворов $MnCl_2$ и $H_2C_2O_4$ (б).

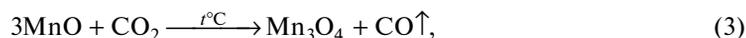
ванием международной базы данных ICDD-2006 [27]. Сглаживание профилей дифрактограмм осуществлено в программе Origin Pro 9.1 32-bit методом Adjacent-Averaging.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

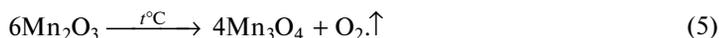
На рис. 1а представлена дифрактограмма продукта разложения промышленного оксалата марганца(II) 2-водного марки “ч.”. Кристаллическая фаза представлена кубической модификацией монооксида марганца с параметрами элементарной ячейки $a = b = c = 4.42400 \text{ \AA}$, что соответствует уравнению (2).

На дифрактограмме вещества, синтезированного в макрообъеме в результате смешения растворов $MnCl_2$ и $H_2C_2O_4$ и последующего разложения продукта взаимодей-

ствия (уравнение (1)) при 400°C в инертной среде (рис. 1б), присутствуют фазы MnO (кубическая модификация с параметрами элементарной ячейки $a = b = c = 4.43137 \text{ \AA}$) и тетрагональная модификация смешанного оксида $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}\text{O}_4$ ($a = b = 5.76075 \text{ \AA}$, $c = 9.42330 \text{ \AA}$) типа гаусманита. Образование Mn_3O_4 по-видимому связано с сильными восстановительными свойствами оксида марганца(II), который при повышенной температуре может вступать в реакцию с CO_2 (уравнение (3)):



либо окислением MnO с образованием Mn_2O_3 (уравнение (4)) с последующим его разложением при нагревании выше 300°C (уравнение (5)):



На рис. 2 представлены результаты РФА исходной НПС-матрицы (рис. 2а) и образца НКМ, синтезированного на ее основе (рис. 2б, в). По данным химического анализа в синтезированных НКМ содержится (мас. %): $\sim 0.2\text{Na}_2\text{O}$, $\sim 3.3\text{B}_2\text{O}_3$, $\sim 95\text{SiO}_2$, $\sim 0.3\text{MnO}$.

Данные рис. 2а свидетельствуют о том, что исходная НПС-матрица рентгеноаморфна.

Анализ результатов РФА синтезированных композитов показывает, что при исследовании образцов с поверхности (рис. 2б), пики, присущие закристаллизованным оксидам марганца, практически отсутствуют, за исключением одиночного слабо выраженного пика, который предположительно относится к Mn_2O_3 . На дифрактограмме растертого в порошок образца (то есть при исследовании объема образца) (рис. 2в), были обнаружены пики, характерные для кристаллических модификаций MnO_2 , Mn_2O_3 и Mn_3O_4 . Следует отметить, что качественно аналогичные результаты наблюдались нами при рентгенофазовом исследовании поверхностного слоя и объема образцов НКМ, имеющих в составе бинарную смесь $\text{KNO}_3\text{--AgNO}_3$, на основе НПС-матриц с разными параметрами пор в зависимости от содержания вторичного кремнезема [28].

Такие результаты косвенно могут свидетельствовать о малом количестве кристаллической фазы допанта, особенно в поверхностном слое образца, синтезированного на основе пористого стекла с малыми размерами пор. Это согласуется с результатами [25], согласно которым, при уменьшении размера пор матрицы доля закристаллизованного оксида марганца уменьшается, а доля его аморфной фазы увеличивается. Необходимо учитывать и то обстоятельство, что для оксидов марганца, в частности MnO [24], с течением времени характерен переход из кристаллического в аморфное состояние.

В работе получено экспериментальное подтверждение возможности создания НКМ, содержащих оксиды марганца, на основе матриц из нанопористого стекла с порами малого размера (3 нм). Это позволяет нам в дальнейшем использовать разработанную методику для создания легированных оксидами марганца наноструктурированных композиционных материалов со свойствами бимагнетиков [29] на основе матриц из железосодержащих ферромагнитных нанопористых стекол [30].

С учетом результатов [28] и данной работы можно заключить, что для оптимизации разработанной методики следует варьировать размер пор НПС-матриц (в том числе путем удаления вторичного кремнезема из пор), а также соотношение реагентов в пропитывающем растворе и длительность пропитки.

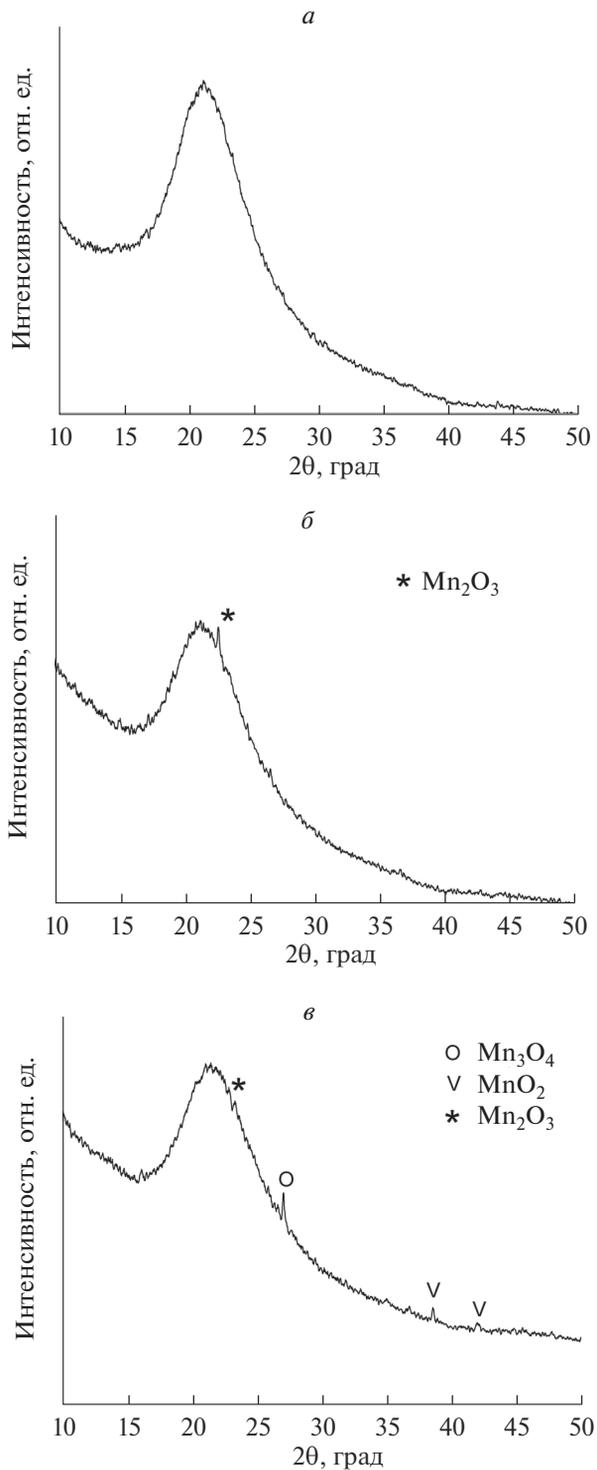


Рис. 2. Дифрактограммы исходного пористого стекла (*a*) и синтезированного нанокompозита (*б, в*). Съемка с поверхности образца (*б*), из объема образца (*в*).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены объемные порошки, содержащие кристаллические фазы оксидов марганца (MnO , Mn_3O_4) по методике, включающей химические превращения, происходящие при взаимодействии MnCl_2 и $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в водном растворе и при последующей тепловой обработке продукта взаимодействия.

Продемонстрирована применимость разработанной методики синтеза для получения лабораторных образцов наноструктурированных композиционных материалов (в виде пластин толщиной 2 мм) на основе стеклообразных матриц из высококремнеземного пористого стекла со сквозными порами нанометрового диапазона (3 нм), в которых сформированы оксиды марганца, в том числе микрокристаллические фазы MnO_2 , Mn_2O_3 (следы) и смешанного оксида $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}_2^{3+}\text{O}_4$ (Mn_3O_4), что подтверждено результатами рентгенофазового анализа.

Высказано предположение о возможных путях оптимизации разработанной методики формирования закристаллизованных оксидов марганца в пористом стекле.

Разработка методики и синтез новых композиционных материалов, содержащих оксиды марганца, выполнены в рамках проекта СП-2728.2021.1, поддержанного стипендией Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам, осуществляющим перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики (2021–2023 гг.). Часть работы, касающаяся синтеза двухфазных и пористых стекол, а также химического и фазового анализа синтезированных композитов, выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (тема № АААА-А19-119022290087-1).

Авторы благодарят И.Н. Анфимову за синтез пористого стекла, Т.Г. Костыреву и Л.Ф. Дикую за помощь при определении химического состава объектов исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Третьяков Ю.Д., Гудилин Е.А. Основные направления фундаментальных и ориентированных исследований в области наноматериалов // Успехи химии. 2009. Т. 78. № 9. С. 867–888.
2. Huang M., Li F., Dong F., Zhang Y.X., Zhang L.L. MnO_2 -based nanostructures for high performance supercapacitors // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. № 43. P. 21380–23423.
3. Sahoo R.K., Das A., Singh S., Lee D., Singh S.K., Mane R.S., Yun J.M., Kim K.H. Synthesis of the 3D porous carbon-manganese oxide (3D-C@MnO) nanocomposite and its supercapacitor behavior study // Progress in Nat. Sci.: Mat. Int. 2019. V. 29. № 4. P. 410–415.
4. Julien C.M., Mauger A. Nanostructured MnO_2 as Electrode Materials for Energy Storage // Nanomaterials. 2017. V. 7. № 11. P. 396–1–396–42.
5. Biswal A., Tripathy B.C., Sanjay K., Subbaiah T., Minakshi M. Electrolytic manganese dioxide (EMD): A perspective on worldwide production, reserves and its role in electrochemistry // RSC Adv. 2015. V. 5. P. 58255–58283.
6. Vigil J.A., Lambert T.N., Kelly M., Aidun R. Hybrid PEDOT/ MnO_x nanostructured electrocatalysts for oxygen reduction // Mater. Chem. Front. 2017. V. 1. P. 1668–1675.
7. Zhang Q.-X., Peng D., Huang X.-J. Effect of morphology of α - MnO_2 nanocrystals on electrochemical detection of toxic metal ions // Electrochemistry Communications. 2013. V. 34. P. 270–273.
8. Suib S.L. Porous manganese oxide octahedral molecular sieves and octahedral layered materials // Acc. Chem. Res. 2008. V. 41. № 4. P. 479–487.
9. Пергамент А.Л., Малиненко В.П., Алёшина Л.А., Колчигин В.В. Фазовый переход металл-изолятор и электрическое переключение в диоксиде марганца // Физика твердого тела. 2012. № 12. С. 2354–2358.
10. Shaik D.P.M.D., Rosaian P., Hussain O.M. Fabrication of the Mn_3O_4 thin film electrodes by electron beam evaporation for supercapacitor applications // J. Electroanalytical Chemistry. 2019. V. 851. P. 113409(1)–113409(10).
11. Akerman J. Applied physics: Toward a Universal Memory // Science. V. 308. № 5721. P. 508–510.

12. *Qu D., Feng X., Wei X., Guo L., Cai H., Tang H., Xie Z.* Synthesis of MnO nano-particle @Flourine doped carbon and its application in hybrid supercapacitor // *Applied Surface Science*. 2017. V. 413. P. 344–350.
13. *Громадский Д.Г.* Гидротермальный экспресс-синтез УНТ/MnO₂ – композита для ассиметричного суперконденсатора // *Электронная обработка материалов*. 2016. Т. 53. № 3. С. 58–68.
14. *Гайтко О.М., Баранчиков А.Е., Иванов В.К.* Гидротермально-микроволновой синтез нанокристаллического MnO₂ в присутствии гексаметиленetetрамина // *Тонкие химические технологии*. 2018. Т. 13. № 2. С. 56–63. [*Gaytko O.M., Baranchikov A.E., Ivanov V.K.* Microwave-hydrothermal hexamethylenetetramine-mediated synthesis of nanocrystalline MnO₂ // *Fine Chemical Technologies*. 2018. V. 13. № 2. P. 56–63].
15. *Mane V.J., Malavekar D.B., Ubale S.B., Lokhande V.C., Lokhande C.D.* Manganese dioxide thin films deposited by chemical bath and successive ionic layer adsorption and reaction deposition methods and their supercapacitive performance // *Inorganic Chemistry Communications*. 2020. V. 115. P. 107853(1)–107853(17).
16. *Regulski M., Przeniosło R., Sosnowska I., Hohlwain D., Schneider R.* Neutron diffraction study of the magnetic structure of α -Mn₂O₃ // *J. Alloys and Compounds*. 2004. V. 362. P. 236–240.
17. *Shuang Xi, Yinlong Zhu, Yufu Yang, Ying Liu.* Direct synthesis of MnO₂ nanorods on carbon cloth as flexible supercapacitor electrode // *J. Nanomaterials*. 2017. V. 2017. P. 7340961(1)–7340961(8).
18. *Барышников С.В., Чарная Е.В., Милюнский А.Ю., Шацкая Ю.А., Michel D.* Диэлектрические и калориметрические исследования KNO₃ в порах наноразмерных силикатных матриц MCM-41 // *Физика твердого тела*. 2012. Т. 54. № 3. С. 594–599.
19. *Mishina E.D., Sherstyuk N.E., Stadnichuk V.I., Vorotilov K.A., Vasil'ev V.A., Sigov A.S., Zhigalina O.M., Ohta N., Nakabayashi S.* Ferroelectrics templated in nanoporous silicon membranes // *Ferroelectrics*. 2003. V. 286. P. 205–211.
20. *Rysiakiewicz-Pasek E., Cizman A., Drozdova I., Polyakova I., Antropova T.* Synthesis, structure and properties of mixed KNO₃-NaNO₃ embedded into nanoporous silica glass // *J. Composites B*. 2016. V. 91. P. 291–295.
21. *Antropova T.V., Girsova M.A., Anfimova I.N., Drozdova I.A.* Spectral properties of the high-silica porous glasses doped by silver halides // *Journal of Luminescence*. 2018. V. 193. P. 29–33.
22. Патент RU 2605711. Способ изготовления люминесцентного висмут-содержащего кварцовидного материала на основе высоккремнеземного пористого стекла / *Антропова Т.В., Гирсова М.А., Анфимова И.Н., Головина Г.Ф., Куриленко Л.Н., Фирстов С.В.*; Заявитель и патентообладатель – Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова Российской академии наук; заявл. 12.05.15; опубл. 10.12.2016, Бюл. № 34.
23. *Golosovsky I.V., Mirebeau I., Fauth F., Kurdyukov D.A., Kumzerov Yu.A.* Low-temperature phase transition in nanostructured MnO embedded within the channels of MCM-41-type matrices // *Physical Rev. B*. 2006. V. 74. № 5. P. 054433(1)–054433(5).
24. *Golosovsky I.V., Mirebeau I., Elkaim E., Kurdyukov D.A., Kumzerov Y.A.* Structure of MnO nanoparticles embedded into channel-type matrices // *Eur. Phys. J. B*. 2005. V. 47. P. 55–62.
25. *Golosovsky I.V., Arcon D., Jaglicic Z., Cevc P., Sakhnenko V.P., Kurdyukov D.A., Kumzerov Y.A.* ESR studies of MnO embedded into silica nanoporous matrices with different topology // *Physical Rev. B*. 2005. V. 72. № 14. P. 144410(1)–144410(6).
26. *Golosovsky I.V., Mirebeau I., Andre G., Kurdyukov D. A., Kumzerov Yu.A., Vakhrushev S.B.* Magnetic Ordering and Phase Transition in MnO Embedded in a Porous Glass // *Physical Rev. Lett.* 2001. V. 86. № 25. P. 5783–5786.
27. <http://database.iem.ac.ru/mincryst/rus/search.php>.
28. *Rysiakiewicz-Pasek E., Antropova T., Cizman A., Pshenko O., Polyakova I.* New Insight into Phase Transitions of Porous Glass-Based Ferroelectric Nanocomposites // *Materials*. 2020. V. 13. № 17. P. 3698/1–3698/10.
29. *Vázquez M., ElKammouni R., Kurlyandskaya G.V., Rodionova V., Kraus L.* Bimagnetic microwires, magnetic properties, and high-frequency behavior // *Springer Series in Materials Science*. Springer Verlag. 2016. V. 231. P. 279–310.
30. Патент RU 2540754. Способ получения высоккремнеземного пористого стекла с магнитными свойствами / *Антропова Т.В., Анфимова И.Н., Дроздова И.Н., Костырева Т.Г., Полякова И.Г., Пшенко О.А., Столяр С.В.* Заявитель и патентообладатель – Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова Российской академии наук; заявл. 05.12.2013; опубл. 10.02.2015, Бюл. № 4.

ОСОБЕННОСТИ АТОМНОГО СТРОЕНИЯ АМОРФНОГО СПЛАВА $\text{Al}_{85}\text{Ni}_{10}\text{Nd}_5$ © 2021 г. К. Б. Алейникова^{1, *}, Е. Н. Зинченко^{1, **}, А. А. Змейкин^{1, ***}¹Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, Воронеж, 394006 Россия

*e-mail: xenale@mail.ru

**e-mail: zinchenko@vsu.ru

***e-mail: zmeykin@list.ru

Поступила в редакцию 16.11.2020 г.

После доработки 17.05.2021 г.

Принята к публикации 07.06.2021 г.

Функция радиального распределения атомов аморфного металлического сплава состава $\text{Al}_{85}\text{Ni}_{10}\text{Nd}_5$ проанализирована с помощью фрагментарной модели. Сравнительный анализ наиболее вероятных межатомных расстояний в сплаве и в возможных соединениях на его основе показал присутствие в нем кристаллических зародышей следующих фаз: Al_3Nd , Al_3Ni_2 , Al_3Ni и Al . Вероятнее всего количественное распределение обнаруженных фаз такое: $5\text{Al}_3\text{Nd} + 4\text{Al}_3\text{Ni}_2 + 2\text{Al}_3\text{Ni} + 52\text{Al}$. В кристаллизованном сплаве обнаружены Al , Al_3Ni . Часть линий дебаеграммы кристаллизованного сплава не идентифицирована.

Ключевые слова: атомная структура, аморфный металлический сплав, фазовый анализ, функция радиального распределения атомов, фрагментарная модель

DOI: 10.31857/S0132665121050024

ВВЕДЕНИЕ

С каждым годом общемировое производство аморфных металлических сплавов (АМС), в том числе на основе алюминия, растет. Свойства АМС выгодно отличаются от свойств аналогичных по составу кристаллических сплавов, и сфера их применения постоянно расширяется. Аморфные сплавы интересны не только с точки зрения практического применения, но и как научные объекты с особенной нанокристаллической атомной структурой. Дифракционные картины от АМС аналогичны дифракции на классических стеклах.

Отсутствие дальнего порядка в расположении атомов не позволяет изучать структуру аморфных материалов методами классического структурного анализа. Максимальная информация, которую можно получить из дифракционного эксперимента на аморфных материалах с применением Фурье-синтеза, это функция радиального распределения атомов (ФРРА). Она представляет собой линейное сечение сферически симметричной функции межатомных расстояний в исследуемом образце. Ее максимумы соответствуют наиболее вероятным межатомным расстояниям с учетом рассеивающей способности атомов.

Анализируют экспериментальную ФРРА с помощью различных моделей. Качество модели обычно проверяют построением расчетных функций по методикам, предложенным в [1–3]. Максимального совпадения расчетных и экспериментальных функций добиваются, уточняя первоначально выбранную модель обычно методом Монте-Карло. Этот метод уточнения применяют к ограниченному количеству атомов или

структурных единиц, что приводит к ошибкам из-за наличия границы атомного массива. Такой способ моделирования предполагает однородность аморфного вещества на атомном уровне, которая не всегда подтверждается электронной микроскопией высокого разрешения [4].

Фрагментарная модель предполагает, что АМС состоят из кристаллических зародышей, образование которых возможно при заданном элементном составе [5–7]. В основе этой модели лежит кристаллитная гипотеза, высказанная А.А. Лебедевым в 1921 г. [8]. Если в линейных размерах кристаллического зародыша укладывается 2–3 элементарные ячейки, то дифракция от такого нанодисперсного материала будет такой же, как от стекла, но при этом в пределах 1–1.5 нм в нем будут сохраняться все межатомные расстояния, свойственные той или иной кристаллической структуре, т.е. средний порядок в АМС подобен аналогичному порядку в кристаллических фазах. Эта система представлений позволяет анализировать структуру неоднородных аморфных материалов [9, 10].

Появляется задача – найти в экспериментальной ФРРА межатомные расстояния, свойственные той или иной кристаллической структуре. Для решения этой задачи строят модельные ФРРА по полным кристаллоструктурным данным предполагаемых кристаллов-аналогов независимо от экспериментальной ФРРА. Затем сравнивают по положению максимумов экспериментальную ФРРА с модельными. Если наиболее вероятные межатомные расстояния модели совпадают с экспериментом, то можно предположить, что в исследуемом сплаве находятся кристаллические зародыши той фазы, по структурным данным которой построена модель.

В данной работе с помощью фрагментарной модели проведен анализ атомного строения аморфного металлического сплава $\text{Al}_{85}\text{Ni}_{10}\text{Nd}_5$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аморфный металлический сплав был получен в Институте металлургии им. А.А. Байкова РАН по методике, описанной в [11]. Состав сплава по данным рентгенофлуоресцентного анализа соответствовал формуле $\text{Al}_{85}\text{Ni}_{10}\text{Nd}_5$. Образцы представляли собой ленты шириной ~3 мм и толщиной до 40 мкм.

Экспериментальные кривые интенсивности рассеяния рентгеновских лучей $I(2\theta)$ аморфным сплавом были получены в ЦКПНО ВГУ на дифрактометрах ARL X'TRA (CuK_α -излучение, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$; θ – θ -сканирование от 8° до 130° по 2θ) и ДРОН-3 (монокроматизированное MoK_α -излучение, $\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$, графитовый монокроматор на вторичном луче; θ – 2θ -сканирование от 7° до 135° по 2θ). Съемку проводили в пошаговом режиме (шаг сканирования 0.2° по 2θ , время накопления импульсов 30 сек) несколько раз на каждом излучении. Результаты повторных съемок использовали для получения усредненной кривой интенсивности. Для съемки фольги аморфного сплава размером 3×10 мм наклеивали в 5–6 слоев на монокристаллическую кремниевую подложку, вырезанную таким образом, чтобы она не давала ни одного отражения во всем интервале углов поворота счетчика дифрактометра.

Экспериментальные кривые интенсивности делили на поляризационный множитель, разный для съемок на разных излучениях: $P(2\theta) = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2}$ для медного излу-

чения и $P(2\theta) = \frac{1 + \cos^2 2\theta \cos^2 2\alpha}{2}$ для молибденового излучения, 2θ – угол дифракции, $\alpha = 6.08^\circ$ – угол отражения графитового кристалла-монокроматора.

После введения поправки, экспериментальные значения интенсивности масштабным коэффициентом m приводили к значениям, близким к сумме квадратов атомных

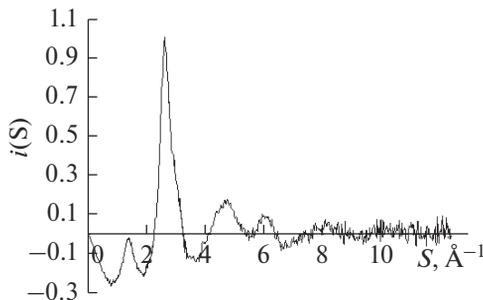


Рис. 1. Интерференционная функция аморфного сплава.

амплитуд $\sum_{i=1}^{\text{ф.с.}} f_i^2(S)$, где $S = 4\pi\sin\theta/\lambda$ – дифракционный вектор. Суммы квадратов атомных амплитуд вычисляли по данным [12]. За формульный состав (ф.с.) принимали 100 атомов формульной единицы сплава.

Интерференционные функции $i(S)$ находили по методике [13] в соответствии с выражением $i(S) = \frac{mI(S)}{\sum_{i=1}^{\text{ф.с.}} f_i^2} - \frac{\overline{mI(S)}}{\sum_{i=1}^{\text{ф.с.}} \overline{f_i^2}}$. Значения суммы квадратов атомных амплитуд в тех точках S , в которых были заданы значения экспериментальной кривой интенсивности, находили с помощью программы, реализующей метод интерполяции кубическими сплайнами [14]. Среднюю линию $\overline{mI(S)}/\sum_{i=1}^{\text{ф.с.}} \overline{f_i^2}$ проводили вручную, следя за тем, чтобы граничные значения нормирующего множителя j были максимально близки [13]. Нормированные интерференционные функции, полученные на разных излучениях, “сшивали” при $S \sim 3.4 \text{ \AA}^{-1}$. Вид результирующей $i(S)$ представлен на рис. 1. Она представляет собой когерентную часть рассеяния рентгеновских лучей, зависящую только от взаимного расположения атомов.

Экспериментальную ФРРА рассчитывали по формуле

$$4\pi r^2 \rho(r)_{\text{эксп}} = 4\pi r^2 \frac{D_x}{M1.65} \left(\sum_{i=1}^{\text{ф.с.}} K_i \right)^2 + \frac{2r}{\pi j} \sum_{i=1}^{\text{ф.с.}} K_i^2 \int_0^{S_{\text{max}}} Si(S) \sin(Sr) dS.$$

Здесь $D_x = 2.7 \text{ г/см}^3$ – рентгеновская плотность алюминия, M – относительная масса всего формульного состава сплава, K_i – относительные рассеивающие способности атомов. За единицу рассеяния был принят атом алюминия. Относительные рассеивающие способности других атомов вычисляли в соответствии с выражением [15]:

$$K_i^2 = \frac{\int_0^{S_{\text{max}}} S^2 f_i^2(S) dS}{\int_0^{S_{\text{max}}} S^2 f_{Al}^2(S) dS}.$$

Полученная экспериментальная функция радиального распределения атомов аморфного металлического сплава $\text{Al}_{85}\text{Ni}_{10}\text{Nd}_5$ в области упорядочения $\sim 10 \text{ \AA}$ содержит девять максимумов (рис. 2), положения которых: 2.62; 3.19; 4.68; 5.3; 5.72; 6.37; 7.41; 7.87; 8.39 \AA . Точность определения положений максимумов $\sim 0.05 \text{ \AA}$. Экспериментальная ФРРА, рассчитанная на формульный состав, была приведена к одному атому простым делением на 100.

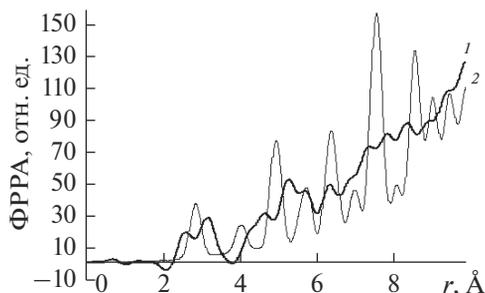


Рис. 2. Экспериментальная ФРРА сплава (1), приведенная к одному атому, и модельная ФРРА Al (2).

Расчет модельных функций радиального распределения атомов кристаллических аналогов.

Модельные ФРРА были рассчитаны для чистого алюминия и всех известных соединений систем Al—Ni и Al—Nd методом функций пар атомов. Межатомные расстояния для каждого из кристаллохимически независимых атомов в структуре той или иной фазы рассчитывали внутри сферы радиусом 15 Å, в центре которой находился этот атом. Для этого центральную элементарную ячейку окружали слоем кристалла, толщина которого по нормальям к граням ячейки была не меньше 15 Å. В зависимости от параметров элементарной ячейки, такой слой включал обычно 2—4 ячейки. Учет кристаллической симметрии позволяет достаточно просто определить число $2N_{ij}$ межатомных расстояний r_{ij} , приходящееся на единицу состава соединения A_xB_y , по формуле:

$$2N_{ij} = x \frac{n^i k^i}{\sum_{t=1}^{q_i} k_t^i} + y \frac{n^j k^j}{\sum_{t=1}^{q_j} k_t^j},$$

здесь n^i — число межатомных расстояний r_{ij} у i -го независимого атома сорта А к j -му независимому атому сорта В, k^i — кратность позиции i -го атома. Знаменатель первого слагаемого представляет собой сумму кратностей позиций всех независимых атомов q_i^i сорта А, т.е. число всех атомов сорта А в элементарной ячейке. Во втором члене суммы n^j — число тех же самых межатомных расстояний r_{ij} у j -го независимого атома (с кратностью позиций k^j) сорта В к i -му независимому атому сорта А. Знаменатель второй суммы — это число всех атомов сорта В в элементарной ячейке. В силу замкнутости связей первый член суммы обязательно равен второму. При расчете числа $2N_{ij}$ для расстояний между кристаллохимически зависимыми атомами одного сорта пользуются или первым, или вторым слагаемым. Формула универсальна и позволяет проводить расчет количества межатомных расстояний, приходящегося на единицу состава, для двойных, тройных и т.д. соединений. Отметим, что в бинарном соединении будет три типа межатомных расстояний (А—А, А—В, В—В), в тройном — шесть типов, а в соединении, включающем четыре сорта атомов, — десять.

После определения $2N_{ij}$ для всех рассчитанных межатомных расстояний, близкие по величине и одинаковые по типу межатомные расстояния объединяют гауссианой [9], следя за тем, чтобы ее дисперсия σ_{ij} не превышала тепловых колебаний атомов. $2N_{ij}$ объединяемых расстояний складывают. Суммируя парные функции, вычисленные для межатомных расстояний одного типа, получают парциальный вклад этого типа межатомных расстояний в результирующую модельную ФРРА. Модельную ФРРА рассчитывают по формуле:

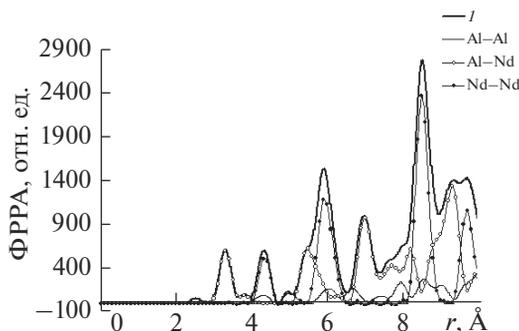


Рис. 3. Модельная ФРРА Al_4Nd (I) с парциальными вкладами всех типов межатомных расстояний.

$$4\pi r^2 \rho(r)_{\text{мод}} = \frac{2r}{\pi} \sum_{ij} \sum_{l=1}^n \frac{2N_{ij}^l}{r_{ij}^l} K_i K_j \int_0^{S_{\text{max}}} \sin(Sr_{ij}^l) \sin(Sr) \exp\left(-\left(\alpha^2 + \frac{\sigma_{ij}^{l2}}{2}\right) S^2\right) dS,$$

где ij — это суммирование по типам межатомных расстояний, l — суммирование по межатомным расстояниям данного типа, n — число объединенных расстояний данного типа; α — коэффициент, учитывающий тепловые колебания атомов.

Полученная модельная ФРРА характеризует идеальный аморфизированный монокристалл. Этот объект является идеальным, т.к. при расчете не учитываются кристаллические дефекты, монокристаллом, т.к. мы не учитываем границы раздела кристаллитов, существующие в реальном образце, аморфизированным, т.к. каждому межатомному вектору придана сферическая симметрия.

На рис. 3 приведена модельная ФРРА, рассчитанная по полным кристаллоструктурным данным соединения Al_4Nd [16], с парциальными вкладами межатомных расстояний Al–Al, Al–Nd, Nd–Nd. Очевидно, что даже в соединении с большим количеством алюминия (80 ат. %) вклад межатомных расстояний Al–Al в конечную ФРРА очень мал. Согласно рис. 2, на экспериментальной ФРРА межатомные расстояния чистого Al также не видны (максимумы модельной ФРРА не совпадают с максимумами экспериментальной кривой особенно в первых координационных сферах).

Максимумы экспериментальной ФРРА соответствуют наиболее вероятным межатомным расстояниям в исследуемом образце с учетом рассеивающей способности атомов, находящихся на концах межатомного вектора. Если сплав состоит из кристаллических зародышей одной фазы, то все максимумы экспериментальной ФРРА будут соответствовать максимумам модельной ФРРА этой фазы, но обе кривые никогда не будут совпадать полностью, так как при расчете модели нельзя учесть реальную структуру аморфного материала (дефекты, границы раздела кристаллитов). Наличие в сплаве кристаллических зародышей нескольких фаз приводит к тому, что максимумы экспериментальной ФРРА будут представлять собой суперпозицию наиболее вероятных межатомных расстояний кристаллических зародышей этих фаз. Удобнее всего сравнивать положения максимумов, накладывая кривые друг на друга. Следует отметить, что в своем первоначальном виде эти кривые — экспериментальная и все модельные — несовместимы друг с другом. Они рассчитаны для соединений разного формульного состава и плотности и поэтому колеблются вокруг разных парабол. Для сравнения их необходимо привести к одному атому и одной параболе. Из модельной ФРРА сначала вычитают собственную параболу $4\pi \frac{N}{V} \left(\sum_{i=1}^{\text{ф.с.}} K_i\right)^2 r^2$, которую расчи-

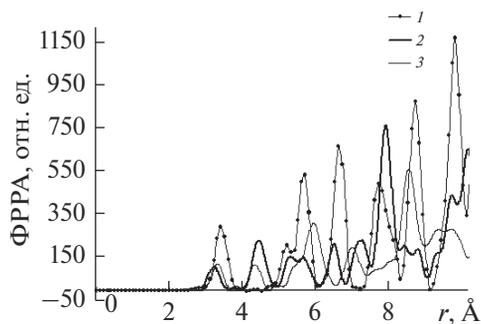


Рис. 4. Модельные ФРРА кристаллических аналогов Al_2Nd (1), Al_3Nd (2) и Al_4Nd (3), приведенные к одному атому.

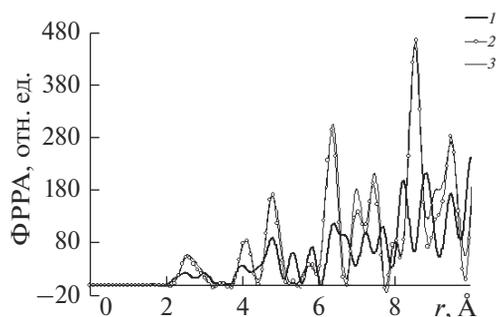


Рис. 5. Модельные ФРРА кристаллических аналогов Al_3Ni (1), Al_3Ni_2 (2) и Al_4Ni_3 (3), приведенные к одному атому.

тывают, зная объем элементарной ячейки V и количество формульных единиц N в ней. Полученную кривую делят на число атомов в формульном составе, приводя ее тем самым к одному атому, и прибавляют экспериментальную параболу, также приведенную к одному атому. Модельные ФРРА также однозначно характеризуют кристалл в аморфизированном нанодисперсном состоянии, как порошковая рентгенограмма — обычный поликристалл. На рис. 4, 5 приведены модельные ФРРА некоторых соединений систем Al-Nd и Al-Ni .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальную ФРРА аморфного сплава сравнивали по положению максимумов сначала со всеми модельными ФРРА, построенными для соединений системы Al-Nd , затем с модельными ФРРА соединений на основе Al-Ni . Для этого накладывали на приведенную к одному атому экспериментальную ФРРА модельные кривые, также приведенные к одному атому и экспериментальной параболы. Лучше всего максимумам экспериментальной ФРРА соответствовала модельная ФРРА, построенная по структурным данным соединения Al_3Nd [17] (рис. 6). Это единственное соединение в системе Al-Nd , имеющее минимальное межатомное расстояние Al-Nd (см. рис. 4). Первый максимум модельной ФРРА соединения Al_3Nd хорошо совпадает со вторым мак-

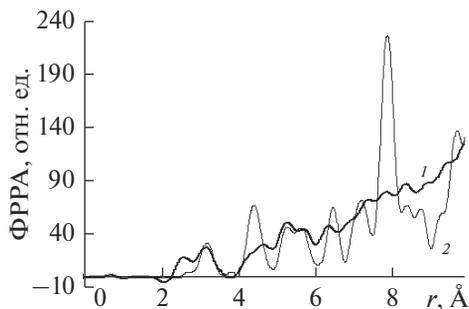


Рис. 6. Экспериментальная ФРРА сплава (1) и модельная ФРРА Al_3Nd (2), приведенные к одному атому и одной параболы.

симумом эксперимента. Остальные максимумы этой модельной ФРРА хорошо коррелируют по положениям с максимумами экспериментальной кривой. Из этого мы сделали заключение, что в исследуемом нами АМС присутствуют кристаллические зародыши соединения Al_3Nd .

Если второй максимум экспериментальной ФРРА можно объяснить наличием межатомных расстояний $\text{Al}-\text{Nd}$, то первый максимум свидетельствовал о присутствии в АМС кристаллических зародышей соединений системы $\text{Al}-\text{Ni}$. Практически все кристаллические структуры этой системы имеют кратчайшие межатомные расстояния, близкие к положению первого максимума экспериментальной ФРРА (рис. 5). Накладывая на экспериментальную кривую модельные ФРРА всех известных структур соединений системы $\text{Al}-\text{Ni}$, убедились, что большинство из них не имеет серьезных противоречий с экспериментальной ФРРА. Исключением были модельные ФРРА, построенные по структурным данным соединений AlNi (структурный тип CsCl) и Ni_3Al (структурный тип Cu_3Au). Ближе всего по положению к максимумам экспериментальной ФРРА были максимумы модельной кривой, построенной по структурным данным соединения Al_3Ni_2 [18], и похожей на нее модельной кривой не диаграммной фазы Al_4Ni_3 [19] (рис. 5).

На рис. 7 представлена экспериментальная ФРРА сплава с наложенными на нее модельными ФРРА Al_3Ni_2 и Al_3Nd . Видно, что обе модельные ФРРА объясняют положения всех максимумов эксперимента. Следовательно, в аморфном сплаве $\text{Al}_{85}\text{Ni}_{10}\text{Nd}_5$ присутствуют кристаллические зародыши трех фаз Al_3Ni_2 , Al_3Nd и алюминия.

Мы сложили модельные ФРРА этих трех фаз, взятых в пропорциях, соответствующих составу сплава, т.е. $5\text{Al}_3\text{Nd} + 5\text{Al}_3\text{Ni}_2 + 55\text{Al}$ и полученную сумму наложили на исходную экспериментальную ФРРА (см. рис. 8). Обе кривые (суммарная модельная и экспериментальная) показали очень хорошую корреляцию по положению максимумов, но при этом оказалось, что максимум экспериментальной ФРРА при $r = 5.3 \text{ \AA}$ выше аналогичного максимума суммарной модельной ФРРА. Этот и следующий максимумы суммарной модельной ФРРА образованы исключительно межатомными расстояниями $\text{Al}-\text{Nd}$ в структуре соединения Al_3Nd . Содержание неодима в сплаве невелико 5 ат. %. В суммарную ФРРА введен весь неодим, присутствующий в бездефектном кристалле соединения Al_3Nd . Поэтому дополнительные межатомные расстояния в этой области r следует искать в фазах системы $\text{Al}-\text{Ni}$. В модельной ФРРА соединения Al_3Ni_2 такие межатомные расстояния отсутствуют. Модельные ФРРА с максимумами в этой области r были у трех фаз этой системы. У богатого алюминием соедине-

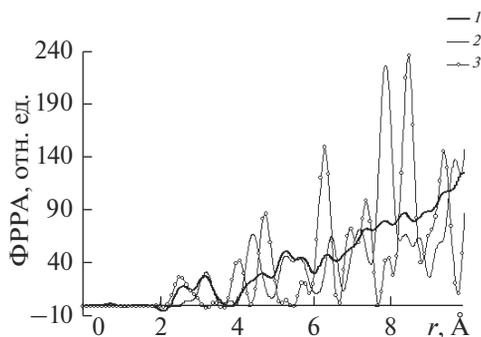


Рис. 7. Экспериментальная ФРРА сплава (1) и модельные ФРРА Al_3Nd (2) и Al_3Ni_2 (3), приведенные к одному атому и одной параболе.

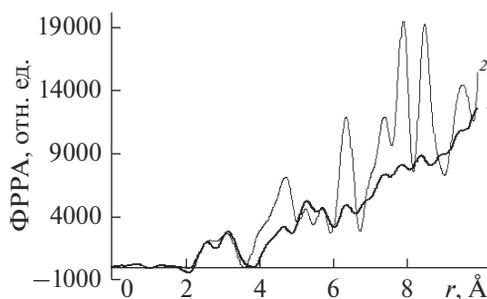


Рис. 8. Экспериментальная ФРРА сплава (1) и суммарная модельная ФРРА (2) состава $5\text{Al}_3\text{Nd} + 5\text{Al}_3\text{Ni}_2 + 55\text{Al}$.

ния Al_3Ni [18] в этой области имеются два максимума с положениями, близкими к эксперименту (5.3 и 5.79 Å), образованные межатомными расстояниями как Al–Al, так и Al–Ni. В модельных ФРРА обогащенных никелем соединений Al_3Ni_5 [20] и $\text{Al}_{0.5}\text{Ni}_{1.5}$ [21] размытые максимумы в интересующей нас области образованы межатомными расстояниями Al–Ni и Ni–Ni.

На рис. 9 приведены экспериментальная ФРРА и модельная ФРРА, представляющая собой сумму четырех модельных кривых, взятых в пропорциях, не нарушающих валовой состав сплава $5\text{Al}_3\text{Nd} + 4\text{Al}_3\text{Ni}_2 + 2\text{Al}_3\text{Ni} + 52\text{Al}$. Введение в суммарную ФРРА небольшого количества фазы Al_3Ni увеличило высоту максимума при $r = 5.27$ Å. Дальнейшее увеличение содержания Al_3Ni ведет к росту этого максимума, но одновременно заметно уменьшает высоту первого максимума суммарной модельной ФРРА. Положения всех максимумов этой расчетной ФРРА практически идеально совпадают с экспериментом.

Высота первого максимума, а, следовательно, количество межатомных расстояний Al–Ni, не будет уменьшаться, если в суммарной четырехкомпонентной ФРРА заменить модельную ФРРА Al_3Ni на модельную ФРРА богатого никелем соединения Al_3Ni_5 . В этом случае модельные ФРРА складывали в следующих пропорциях $5\text{Al}_3\text{Nd} + 2.5\text{Al}_3\text{Ni}_2 + \text{Al}_3\text{Ni}_5 + 59.5\text{Al}$ (см. рис. 10). Введение в суммарную ФРРА модельной кривой соединения Al_3Ni_5 сделало ее максимумы выше экспериментальных

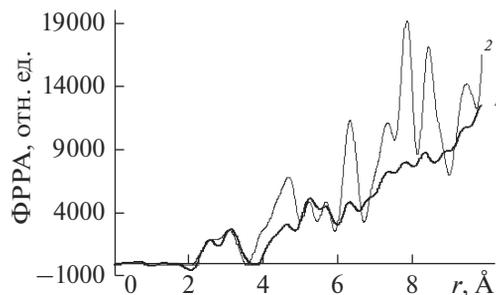


Рис. 9. Экспериментальная ФРРА сплава (1) и суммарная модельная ФРРА (2) состава $5\text{Al}_3\text{Nd} + 4\text{Al}_3\text{Ni}_2 + 2\text{Al}_3\text{Ni} + 52\text{Al}$.

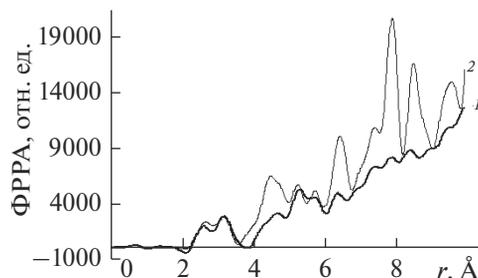


Рис. 10. Экспериментальная ФРРА сплава (1) и суммарная модельная ФРРА (2) состава $5\text{Al}_3\text{Nd} + 2.5\text{Al}_3\text{Ni}_2 + \text{Al}_3\text{Ni}_5 + 59.5\text{Al}$.

практически во всей области наблюдения. Все максимумы модели хорошо коррелировали по положениям с экспериментальной ФРРА за исключением третьего максимума, который в суммарной модельной ФРРА заметно сместился в сторону меньших r (4.49 \AA против 4.68 \AA в эксперименте). Практически такой же результат был получен при замене в суммарной ФРРА модельной кривой Al_3Ni_5 на модельную ФРРА $\text{Al}_{0.5}\text{Ni}_{1.5}$.

Таким образом, применение фрагментарной модели к анализу атомной структуры аморфного сплава состава $\text{Al}_{85}\text{Ni}_{10}\text{Nd}_5$ не позволяет сделать однозначный вывод о том, кристаллические зародыши каких соединений системы Al–Ni в нем присутствуют, полагая, что число фаз не превышает четырех. С большой долей уверенности можно говорить о присутствии в сплаве кристаллических зародышей Al_3Nd , Al_3Ni_2 и Al, а также соединения Al_3Ni . При добавлении в суммарную модельную ФРРА модельной ФРРА этого соединения получили практически идеальное совпадение по положениям максимумов модели с экспериментом (ошибка не превышала 0.05 \AA).

Импульсным фотонным облучением (ИФО) в вакууме образец был кристаллизован. На рис. 11 приведена полученная с него дебаеграмма (дифрактометр ARL X'TRA $\text{CuK}\alpha$ -излучение). Среди большого числа близко расположенных линий хорошо видны сильные линии, принадлежащие чистому алюминию. К сожалению, нам не удалось провести четкую и однозначную идентификацию фаз в кристаллизованном образце. Внимательное изучение табличных данных по межплоскостным расстояниям и

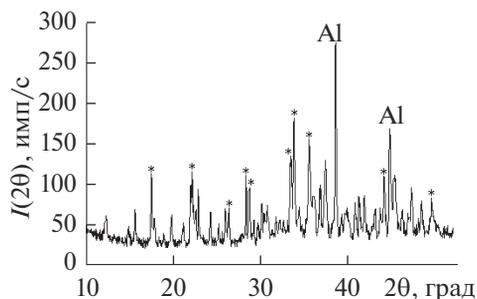


Рис. 11. Часть дифрактограммы кристаллизованного сплава.

интенсивностям разных фаз систем Al–Ni и Al–Nd с высоким содержанием алюминия позволило установить, что они плохо различимы. При импульсном отжиге кристаллиты вырастают несовершенными и дают недостаточно четкие дифракционные линии. Все это значительно усложняет идентификацию. С высокой долей вероятности можно предположить наличие в образце фазы Al_3Ni . Ее также наблюдали и в кристаллизованном образце состава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_{10}\text{Nd}_3$ [5]. Не исключено присутствие в незначительных количествах соединений Al_4Nd и $\text{Al}_{11}\text{Nd}_3$, а также других фаз системы Al–Ni.

Интересно отметить, что на фоне многочисленных слабых линий выделялись достаточно интенсивные линии, которые мы не смогли приписать ни одной из известных фаз (включая возможные тройные соединения и даже сложные окислы). На рис. 11 эти линии отмечены звездочками. Межплоскостные расстояния неидентифицированных линий: 5.044; 4.012; 3.370; 3.143; 3.107; 2.679; 2.649; 2.523; 2.052 и 1.839 Å. Значительная интенсивность этих линий говорит о том, что этой фазы (или фаз) должно быть много. Элементный состав образца контролировали методом количественного рентгеноспектрального анализа и в аморфном, и в кристаллизованном состоянии. Он соответствовал формульному составу. Можно только предположить, что в этих условиях в присутствии никеля и неодима образуется новая фаза (фазы) на основе алюминия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Атомная структура аморфного металлического сплава $\text{Al}_{85}\text{Ni}_{10}\text{Nd}_5$ была проанализирована с помощью фрагментарной модели. Фрагментарная модель позволяет отождествлять наиболее вероятные межатомные расстояния в аморфном сплаве с наиболее вероятными межатомными расстояниями кристаллических фаз, которые могли зародиться в этом сплаве. При этом предполагается, что весь аморфный металлический сплав состоит из зародышей будущих кристаллических фаз. Сравнение экспериментальной функции радиального распределения атомов (ФРРА) с модельными кривыми, приведенными к одному атому и одной параболы, показало, что все максимумы экспериментальной кривой можно объяснить наличием в образце кристаллических зародышей соединений Al_3Nd и Al_3Ni_2 . Сложнее было найти в АМС зародыши второй кристаллической фазы системы Al–Ni. Подходящую никелевую фазу подбирали, сравнивая экспериментальную ФРРА, рассчитанную на 100 атомов, с суммарными модельными ФРРА. К модельным ФРРА Al, Al_3Nd и Al_3Ni_2 прибавляли модельные ФРРА соединений системы Al–Ni, взятые в разных пропорциях, без нарушения соот-

ношения компонент в сплаве. Включая в сумму разные модельные ФРРА соединений никеля с алюминием и варьируя их количество, добивались максимально хорошей корреляции экспериментальной ФРРА и суммарной модельной ФРРА по положению максимумов при минимальном числе фаз. Оптимальный результат показал состав $5\text{Al}_3\text{Nd} + 4\text{Al}_3\text{Ni}_2 + 2\text{Al}_3\text{Ni} + 52\text{Al}$.

Дебаеграмма образца, кристаллизованного в вакууме методом импульсного фотонного облучения, содержала огромное количество линий. Хорошо идентифицировался только алюминий. С большой долей вероятности можно было предположить наличие Al_3Ni . Многие линии соответствовали как соединениям на основе $\text{Al}-\text{Nd}$, так и разным фазам системы $\text{Al}-\text{Ni}$. Значительную часть достаточно интенсивных дифракционных линий мы не смогли приписать ни одной известной фазе, хотя проверяли возможность образования тройных фаз и даже сложных оксидов.

Авторы благодарят ИМЕТ им. А.А. Байкова, лабораторию № 8 за предоставление образцов для исследования и Н.А. Палий за большую информационную поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Уоррен Б.Е. Рентгеновские исследования структуры стекол // Кристаллография. 1971. Т. 16. № 6. С. 1264–1270.
2. Райт А.К. Дифракционные исследования стекол: первые 70 лет // Физика и химия стекла. 1998. Т. 24. № 3. С. 218–265.
3. Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы. М.: Металлургия, 1987. 328 с.
4. Глезер А.М. Аморфные и нанокристаллические структуры. Сходства, различие и взаимные переходы // Российский химический журнал. 2002. Т. XLVI. № 5. С. 57–63.
5. Алейникова К.Б., Змейкин А.А., Зинченко Е.Н., Иевлев В.М. Анализ атомной структуры металлического стекла состава $\text{Al}_{87}\text{Ni}_{10}\text{Nd}_3$ с помощью фрагментарной модели // Физика и химия стекла. 2012. Т. 38. № 1. С. 98–106.
6. Алейникова К.Б., Зинченко Е.Н., Змейкин А.А. Атомное строение аморфного металлического сплава $\text{Al}_{83.5}\text{Ni}_{9.5}\text{Si}_{1.4}\text{La}_{5.6}$ // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. № 4. С. 361–372.
7. Aleinikova K.B., Zinchenko E.N., Zmeikin A.A. Analysis of the atomic structure of the amorphous metal alloy $\text{Al}_{84}\text{Ni}_6\text{La}_{10}$ // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2019. V. 525. P. 012002.
8. Лебедев А.А. О полиморфизме и отжиге стекла // Труды ГОИ. 1921. Т. 2. № 10. С. 1–20.
9. Алейникова К.Б., Зинченко Е.Н. Фрагментарная модель как метод фазового анализа дифракционно-аморфных материалов // Журн. структурной химии. 2009. Т. 50. Приложение. С. 100–106.
10. Алейникова К.Б., Зинченко Е.Н., Лихач Н.И. Дифракционные методы анализа нанодисперсных материалов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2005. Т. 71. № 4. С. 27–31.
11. Белоусов О.К., Ковнеристый Ю.К., Попова Е.В. Аморфные сплавы: формирование, временная стабильность и прочностные свойства // Деформация и разрушение материалов. 2005. № 8. С. 29–37.
12. Cromer D.T., Waber J.T. Scattering Factors Computed from Relativistic Dirac-Slater Wave Functions // Acta Cryst. 1965. V. 18. P. 104–109.
13. Набитович И.Д., Стецив Я.И., Волощук Я.В. Определение когерентной интенсивности и интенсивности фона по экспериментальной кривой рассеяния электронов // Кристаллография. 1967. Т. 12. № 4. С. 584–590.
14. Мак-Кракен Д., Дорн У. Численные методы и программирование на Фортране. М.: Мир. 1977. 584 с.
15. Вайнштейн Б.К. К теории метода радиального распределения // Кристаллография. 1957. Т. 2. № 1. С. 29–37.
16. Крипякевич П.И., Гладышевский Е.И. Кристаллические структуры соединений в системах $\text{Nd}-\text{Al}$, $\text{Y}-\text{Al}$ и $\text{Gd}-\text{Fe}$ // Кристаллография. 1961. Т. 6. № 1. С. 118.

17. Залуцкий И.И., Крипякевич П.И. Соединения RAI_3 в системах редкоземельный металл – алюминий и их кристаллические структуры // Кристаллография. 1967. Т. 12. № 3. С. 394–397.
18. Ellner M., Kattner U., Predel B. Konstitutionelle und structurelle Untersuchungen im Aluminiumreichen Teil der Systeme Ni–Al und Pt–Al // J. Less-Common Metals. 1982. V. 87. P. 305–325.
19. Ellner M., Kek S., Predel B. Ni_3Al_4 – A phase with ordered vacancies isotypic to Ni_3Ga_4 // J. Less-Common Metals. 1989. V. 154. P. 207–215.
20. Khadkikar P.S., Vedula K. An investigation of the Ni_5Al_3 phase // Journal of Materials Research. 1987. V. 2. P. 163–167.
21. Айнутдинов Ф.А., Хайридинов С.Х., Вахобов А.В. Фазовая диаграмма системы алюминий–барий–никель // Доклады академии наук Таджикской ССР. 1987. Т. 30. С. 169–172.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИИ В РЕАКЦИЯХ КРЕКИНГА ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА ИЗОПРЕНА

© 2021 г. Ю. А. Аликина^{1,*}, Е. А. Спецов², Н. Ю. Ульянова¹, О. Ю. Голубева¹

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

²Санкт-Петербургский государственный Технологический институт (Технический университет),
Московский проспект, 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

*e-mail: morozowa_u_a@mail.ru

Поступила в редакцию 12.02.2021 г.

После доработки 30.04.2021 г.

Принята к публикации 07.06.2021 г.

Исследована каталитическая активность синтетических образцов алюмосиликатов различной морфологии и химического состава в каскаде реакций, являющихся побочными в процессе разложения 4,4-диметил-1,3-диоксана. В качестве объектов исследования выбраны алюмосиликаты со структурами монтмориллонита ($\text{Na}_{0,2}\text{Al}_{1,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) и каолинита ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) со сферической и пластинчатой морфологиями частиц, исследованы их пористо-текстурные характеристики и свойства поверхности. Показано, что удельная поверхность исследуемых образцов в зависимости от состава менялась от 11 до 470 м²/г, содержание оксида алюминия в образцах находилось в диапазоне от 0 до 24 мас. %. Установлено, что слоистые силикаты со структурой монтмориллонита способствуют снижению газификации органического сырья и повышению выхода изопрена. Каолинит со сферической морфологией частиц способствует повышению выхода формальдегида, а с пластинчатой морфологией частиц повышает степень разложения гетероатомных и циклических соединений.

Ключевые слова: катализ, крекинг, монтмориллонит, каолинит, сапонит, бентонит

DOI: 10.31857/S0132665121050036

ВВЕДЕНИЕ

Процессы нефтехимии, связанные с производством изопрена для получения синтетических резин (СР), как правило, сопровождаются образованием широкого ряда побочных продуктов (ПП) (например, диоксановые спирты, гидропираны, сложные эфиры [1–3]). Последнее, в основном, используют как топливо в котлах-утилизаторах и только частично перерабатывают технологически с возвратом полезных продуктов в рецикл производства [4]. Переработку ПП проводят путем их парового крекинга на катализаторах в виде алюмосиликатов, действие которых направлено на разложение производных изобутилена и формальдегида и их олигомеров в атмосфере водяного пара. Селективность таких катализаторов при их модернизации направлена на повышение глубины разложения компонентов смеси с минимизацией степени их газификации и уплотнения (полимеризации, коксообразования) по побочным реакциям [5, 6].

Схема 1 [7] иллюстрирует маршруты образования основных и побочных компонентов в процессе синтеза изопрена. Следует отметить, что 3-метилбутандиол-1,3 не яв-

ляется иницирующим агентом, его превращения имеют самую длинную цепочку реакций. Другие компоненты органического сырья вступают в указанные и другие реакции, образуя широкий ряд веществ. Данная схема является неполной. Так, в цепочке превращений 4-метил-3,6-дигидропиран образуется как конечный продукт при осуществлении основного процесса производства мономеров синтетических резин, его содержание наибольшее в органической смеси и сопоставимо лишь с концентрацией диоксановых спиртов. Однако при термокаталитическом разложении они являются важными источниками получения основных товарных продуктов: формальдегида и 2-метил-1,3-бутадиена. Другой продукт, 3-метилбутен-3-ол, является основным сырьем для производства цитраля и витаминов А и Е [8]. Одновременно действие катализатора приводит и к образованию нежелательных тяжелых и легких продуктов – терпеновым олигомерам и газообразным СО, СО₂ и углеводородам. Если тяжелые продукты являются результатом реакций полимеризации между, предположительно, гетероатомными соединениями, то легкие образуются в результате разложения формальдегида и крекинга спиртов [9].

Существующая технология позволяет переработать в полезные продукты не более 2/3 ПП [10, 11]. Теоретически, нецелевые продукты производства синтетических резин можно каталитически трансформировать в целевые – изобутилен, изопрен и формальдегид. Однако на практике, т.е. при одновременной переработке смеси этих веществ, унификация условий их конверсии и, как следствие, рост числа вторичных побочных реакций отрицает возможность достижения максимальной селективности по диссоциации каждого из компонентов. Использование природных алюмосиликатов, содержащих в своем составе примеси различных оксидов, обуславливает катализ на поверхности с фазовым полиморфизмом [12, 13]. Другими словами, множество имеющихся структур поверхности катализатора обеспечивают его многомаршрутность, но не селективность.

За прошедшие годы разработок состав существующих катализаторов на основе природных глин целиком определялся составом получаемых продуктов разложения ПП (например, [14–20]). Были выведены общие закономерности, согласно которым более жесткому разложению ПП соответствовало большее содержание фаз, включающих алюминий и другие переходные металлы в катализаторе. Данные фазы повышали степень газификации и уплотнения сырья. Глины, богатые такими элементами, обладали схожими каталитическими свойствами, например, бентонитовая, кембрийская. Обратным эффектом обладали глины с примесями оксидов щелочных металлов, например, каолиновая [21]. Снижая долю образующихся летучих соединений и кокса, они одновременно ингибировали реакции образования полезных продуктов, т.е. снижали конверсию и избирательность всего процесса. Добавка в глины щелочноземельных металлов, как правило, не сильно влияла на их величину конверсии, но могла сместить селективность происходящих процессов в пользу побочных компонентов. В связи с этим, основными минеральными компонентами для производства катализаторов являются бентонитовая и каолиновая глины, полевошпат и кварц [12]. Однако о каталитической роли фаз, входящих в состав указанных компонентов, в рассматриваемом процессе информация отсутствует.

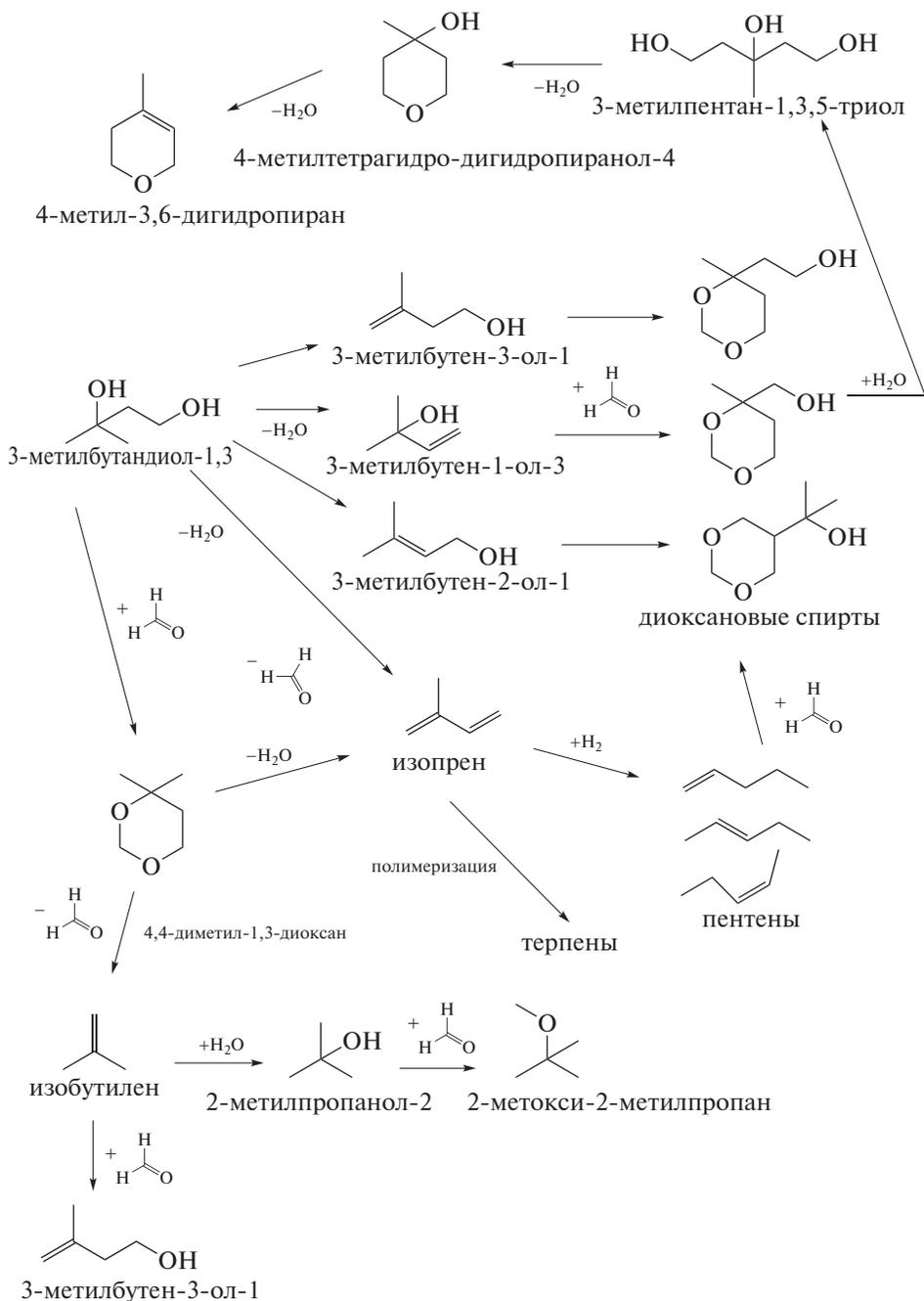


Схема 1. Образование целевых и побочных продуктов в реакциях синтеза изопрена [7].

В связи с вышесказанным, анализ некоторых индивидуальных алюмосиликатных структур представляет интерес с целью определения степени конверсии и избирательности их действия к отдельным компонентам рассматриваемой смеси ПП. Это позволило бы обозначить подход к замене природных алюмосиликатов на комбинирован-

ные полифункциональные катализаторы для переработки многокомпонентных тяжелых дистиллятов производства синтетической резины и других производств.

В работе представлены результаты исследования микроструктурных, текстурных характеристик и каталитических свойств алюмосиликатов группы каолинита $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ со сферической и пластинчатой морфологией частиц, сапонита $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и монтмориллонита $\text{Na}_{0,2}\text{Al}_{1,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в сравнении с полиморфными каолиновыми и бентонитовыми глинистыми катализаторами. Исследуемые образцы алюмосиликатов получали в условиях направленного гидротермального синтеза, что позволило исследовать образцы заданного фазового и химического состава, морфологии, и с определенным набором микроструктурных и пористо-текстурных характеристик, изучить влияние указанных характеристик на каталитическую активность образцов в реакциях крекинга побочных продуктов синтеза изопрена, что невозможно в случае исследования природных алюмосиликатов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез алюмосиликатных катализаторов. Синтез проводили путем гидротермальной обработки высушенных гелей соответствующих составов в стальных автоклавах с платиновыми тиглями. Состав гелей рассчитывали исходя из идеальной формулы конечных продуктов – каолинита, сапонита и монтмориллонита (табл. 1).

Исходные гели готовили с использованием тетраэтоксисилана ТЕОС ($(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$, “ос. ч.”), $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (“х. ч.”), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (“х. ч.”), HNO_3 (“х. ч.”, 65 мас. %), NH_4OH (“ос. ч.”) и этилового спирта, с использованием ранее описанных методик [22, 23].

Высушенные гели подвергали гидротермальной обработке при температурах 250 и 350°C и автогенном давлении 500–700 МПа в течение трех сут. Продукты кристаллизации промывали дистиллированной водой и сушили при 100°C в течение 12 ч.

Методы исследования. Синтезированные образцы алюмосиликатных катализаторов исследовали методом рентгеновского дифракционного анализа на порошковом дифрактометре D8-Advance (Bruker, CuK_α -излучение). Фазовый анализ образцов исследовали сравнением полученных дифрактограмм с приведенными в базе данных ICSD-2006.

Термическую стабильность образцов исследовали на приборе синхронного термического анализа с использованием метода дифференциальной сканирующей калориметрии (NETZSCH, STA 429), сопряженной с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403 C. Исследования проводили со скоростью нагрева 20°C/мин, на воздухе, в интервале температур от 20 до 100°C.

Пористую структуру образцов изучали методом низкотемпературной сорбции азота (Quantachrome NOVA 1200e, США). Дегазацию проводили при температуре 300°C в течение 12 ч. Удельную поверхность образцов рассчитывали по методу Браннауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) с помощью программного обеспечения NOVWin.

Химический анализ образцов на содержание Si, Mg и Al был проведен гравиметрическим методом с использованием хинолята кремнемолибденового комплекса и методом комплексонометрического титрования. Содержание натрия в образцах определяли методом пламенной фотометрии на атомно-абсорбционном спектрометре iCE3000. Содержание H_2O оценивали по потере массы при прокаливании образца при 1000–1100°C.

Микрофотографии образцов получали на сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss Merlin с полевым эмиссионным катодом, колонной электронной оптики GEMINI-II. Порошки высаживали непосредственно на проводящий углеродный скотч без дополнительной обработки.

Таблица 1. Условия синтеза, морфология и обозначения исследуемых образцов

Обозначение образца	Состав исходного геля	Температура гидротермальной обработки	Ожидаемая морфология частиц
Kaol-250	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	250°C	Сферическая
Kaol-350	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	350°C	Пластинчатая
Sap	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	350°C	Слоистая
Mt	$\text{Na}_{0,2}\text{Al}_{1,8}\text{Mg}_{0,2}\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	350°C	Слоистая

Функциональный состав поверхности образцов исследовали методом адсорбции кислотно-основных индикаторов с различными значениями рКа в интервале от -4.4 до 14.2 , которые селективно сорбируются на поверхности активных центров с соответствующими значениями рКа [24]. Содержание центров адсорбции определяли по изменению оптической плотности водных растворов индикаторов с использованием метода УФ-спектроскопии поглощения (спектрофотометр LEKISS2109UV).

Исследования каталитической активности. Каталитическую активность синтезированных алюмосиликатов изучали на установке, принципиальная схема которой приведена на схеме 2. В качестве модельного процесса для исследования был выбран каскад реакций, являющихся побочными в процессе разложения 4,4-диметил-1,3-диоксана. Паровой крекинг смеси кислородсодержащих соединений проводили в проточном реакторе при температуре 480°C , объемной скорости смеси 0.7 ч^{-1} и соотношении сырье : вода = 1 : 3; длительность процесса – 2 ч.

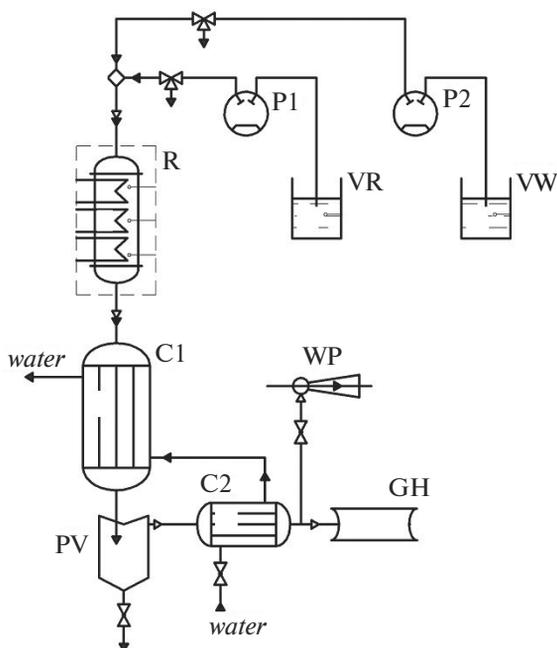


Схема 2. Принципиальная схема установки для исследования каталитической активности образцов: R – реактор, P1 – насос подачи сырья, P2 – водяной насос, VR – сырьевая емкость, VW – емкость с водой, C1 и C2 – холодильники для первичной и вторичной конденсации паров, PV – делительная воронка, GH – газгольдер, WP – вакуумный водяной насос.

Для всех образцов проводили оценку степени превращения (образования или разложения) по отдельным компонентам органической смеси и продукта путем обработки количественных данных по содержанию компонентов до и после реакции. Анализ исходной органической и конечной смесей проводили с помощью газовых хроматографов. Для жидких проб: “Хроматек 5000.2” (Россия) с пламенно-ионизационным детектором. Наполнитель колонки – CP Wax (длина – 25 м, диаметр – 0.32 мм), скорость нагревания термостата от 50 до 250°C – 8°C/мин, скорость газа-носителя (водород) – 1 дм³/мин, температуры: детектора – 250°C, испарителя – 220°C. Для газообразных проб: “Кристалл 2000М” (Россия) с детектором по теплопроводности. Наполнитель колонки – молекулярные сита (длина – 40 м); скорость газа-носителя (водород) – 30 см³/мин; температуры: детектора – 100°C, испарителя – 60°C.

Сырье и воду подавали насосами через смеситель в реактор. Продукты реакции паровой конверсии охлаждали в холодильниках и направляли в сборник продуктов. Газообразные продукты дополнительно охлаждали, а паровой конденсат также поступал в сборник продуктов. Несконденсированные газы, проходя пробоотборную емкость (или газгольдер), выводились в вытяжную вентиляцию. При проведении отжига коксовых продуктов на катализаторе через систему пропускали воздух с помощью водяного вакуумного насоса. Определение массы удаленного кокса определяли гравиметрически по изменению массы щелочного адсорбента CO₂.

Перед испытаниями синтезированные образцы формовали путем смешивания порошков алюмосиликатов с коллоидным диоксидом кремния и водой, затем экструзией получали гранулы цилиндрической формы (диаметр – 1 мм, длина – 2–3 мм) с достаточной для испытаний в проточном реакторе механической прочностью. Катализаторы сравнения из природных бентонитовой и каолиновой глин были приготовлены тем же способом. С учетом температуры эксплуатации катализатора, перед испытаниями все образцы прокаливали при скорости нагревания не более 5°C/мин до конечной температуры 500°C в атмосфере воздуха.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты рентгенофазового анализа показали, что синтезированные образцы представляют собой однофазные алюмосиликаты заданных структурных типов – каолинита, сапонита и монтмориллонита (рис. 1).

Сапонит ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$) можно рассматривать как частный случай монтмориллонита $Na_{2x}(Al_{2(1-x)}, Mg_{2x})Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ с $x = 1$. От монтмориллонита его отличает отсутствие изоморфных замещений в октаэдрических слоях, что приводит к практически полному отсутствию поверхностного заряда и обменных катионов, в частности – катионов натрия, что подтверждается результатами химического анализа (табл. 2).

Наличие рефлекса (060) на дифрактограмме образца Sap (рис. 1) свидетельствует о триоктаэдрической структуре образца и о присутствии вакансий в октаэдрических слоях. Для образца Mt характерно присутствие алюминия в октаэдрических слоях, что приводит к уменьшению числа вакансий и переходу триоктаэдрической структуры образцов ($2\theta = 60.8^\circ$, $d = 1.48 \text{ \AA}$, (060)) в диоктаэдрическую ($2\theta = 62.3^\circ$, $d = 1.52 \text{ \AA}$, (330))¹.

Изучаемые образцы содержат приблизительно одинаковое количество Al₂O₃ – около 23–24 мас. %, за исключением образца Sap, который не содержит алюминия (табл. 2). Два образца – Sap и Mt содержат натрий, при этом содержание оксида натрия в образ-

¹ Монтмориллониты (сметиты) могут быть диоктаэдрическими если две трети позиций в октаэдрических слоях заняты трехвалентными катионами, и триоктаэдрическими если все позиции заняты двухвалентными катионами.

Таблица 2. Химический состав исследуемых образцов по данным химического анализа

Образец	Химический состав, мас. %				
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	п.п.п.
Kaol-250	66.56	23.31	—	—	0.96
Kaol-350	66.56	23.31	—	—	0.96
Sap	54.11	—	32.52	0.11	13.26
Mt	56.96	24.81	2.10	2.99	15.24

це Sap можно рассматривать как незначительное (около 0.1 мас. %). Образцы Kaol-250 и Kaol-350 представляют собой чистые алюмосиликаты без дополнительных примесей.

Образцы со структурой каолинита, полученные при различных температурах, имеют одинаковый структурный тип и химический состав, но отличаются по морфологии (рис. 2). Для образца Kaol-250 (рис. 2а), полученного путем гидротермальной кристаллизации геля при 250°C, характерна сферическая морфология с диаметром частиц 100–170 нм, образец Kaol-350 представляет собой пластинчатые частицы толщиной 120–200 нм (рис. 2б). Образцы Sap и Mt имеют слоистую морфологию (рис. 2в, г).

Кривые ТГ и ДСК синхронного термического анализа показывают классический характер термического разложения глинистых минералов, в частности каолинита – рис. 3а, б и монтмориллонитов – рис. 3в, г. Все образцы исследуемых алюмосиликатов теряют межслоевую и физически сорбированную воду в интервале температур 100–200°C. При температуре 150–400°C происходит потеря массы в количестве 6.2% для Kaol-250 и 0.8% для Kaol-350, связанная с удалением физически связанной воды. Эндотермические пики при 493 и 535°C с потерями массы 6.57 и 11.45% обусловлены высвобождением структурно связанной воды. Интенсивная экзотермическая реакция при 1003°C без потери массы наблюдается в обоих образцах каолинита. Здесь, по разным литературным данным, может происходить образование γ -Al₂O₃ [25], муллита [26] или шпинели Al₄Si₃O₁₂ [27].

Образцы Sap и Mt также теряют конституционную воду, представленную гидроксильными группами слоев, и превращаются в безводную модификацию. Для природных монтмориллонитов и бентонитовых глин температура, соответствующая этому процессу, находится в диапазоне 500–700°C. Температура выхода конституционной воды для синтезированных составов смещена в область высоких температур. Для образца Sap она составила 850°C, с потерями массы 3.4%. Для образца Mt этот процесс является двухстадийным и сопровождается эндотермическими эффектами на 700 и 975°C. Для образцов Sap и Mt характерно наличие экзотермического пика, сразу следующего за высокотемпературным эндотермическим эффектом и связанным с разрушением структуры образцов [28]. В целом термическое поведение всех исследуемых образцов свидетельствует об их термической устойчивости.

Результаты исследования образцов *алюмосиликатных катализаторов* методом низкотемпературной адсорбции азота показали, что все полученные кривые (рис. 4) можно отнести к IV типу изотерм адсорбции по классификации IUPAC [29]. Для них характерно наличие гистерезиса, свидетельствующего о капиллярной конденсации в мезопорах. Указанный тип изотерм свидетельствует об одновременном присутствии как мезо- так и микропор [30, 31]. Изотермы адсорбции, представленные на рис. 4 отличаются формой петли гистерезиса, что свидетельствует о различных пористо-текстурных характеристиках образцов, в частности – о разной форме пор. Если для образцов Kaol-250 и Sap форму петель гистерезиса можно отнести к типу H2 [32], то для образцов Kaol-350 и Mt характерно некоторое сужение петли гистерезиса, при этом форма петли становится ближе к типу H3. Петли гистерезиса могут свидетельствовать

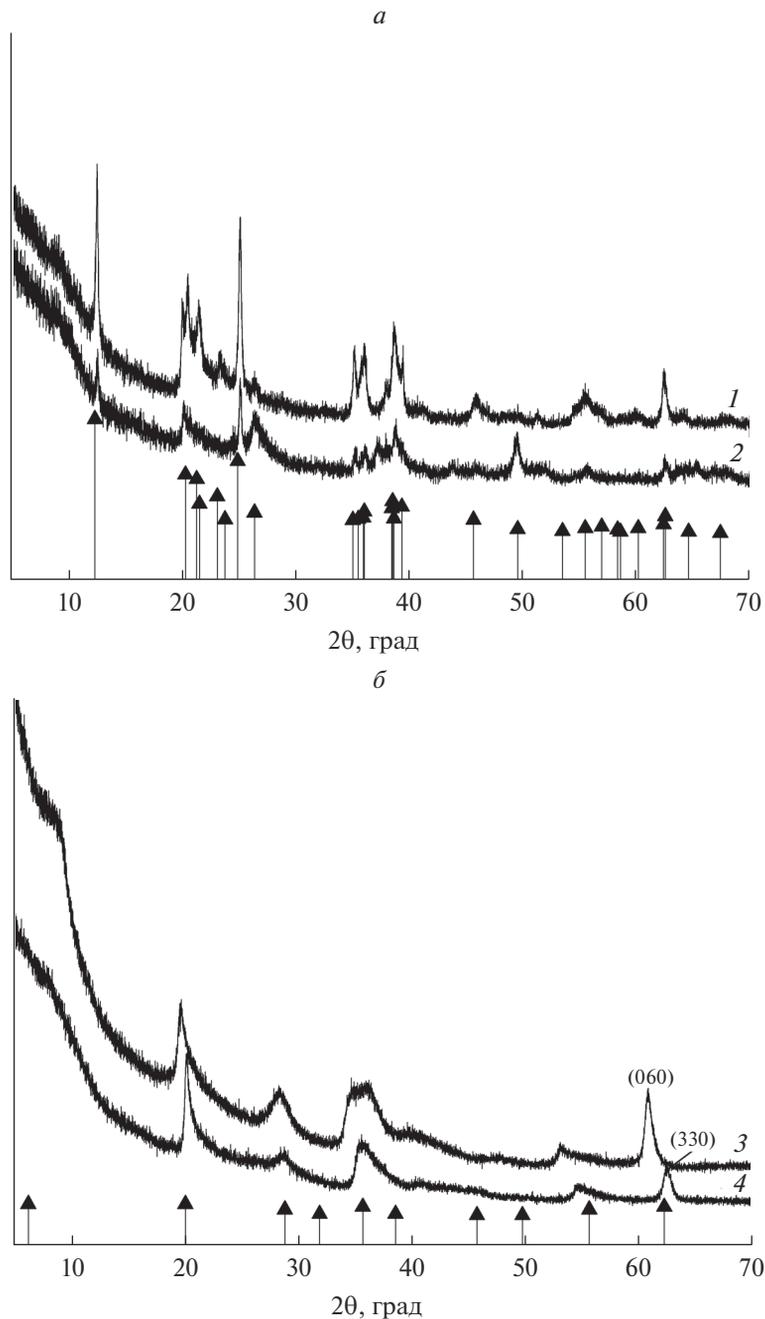


Рис. 1. Дифрактограммы синтезированных алюмосиликатов: Kaol-350 (1), Kaol-250 (2) (*a*); Sap (3), Mt (4) (*b*).
▲ – штрих-диаграммы стандартов.

о форме пор и их распределении в образце. Полагают, что тип *H2* свидетельствует о мезопористых структурах с распределением пор по форме, в то время как тип *H3* обычно приписывают агрегатам пластинчатых частиц, формирующих щелевидные поры [29].

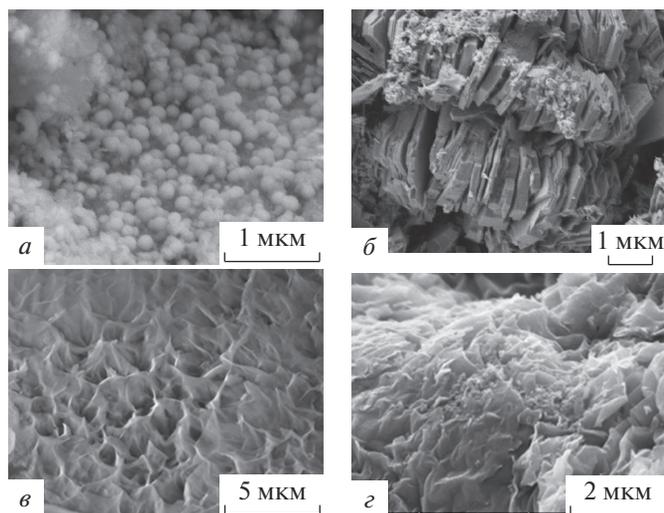


Рис 2. Результаты исследования синтезированных алюмосиликатов методом электронной микроскопии: Kaol-250 (а), Kaol-350 (б), Sap (в), Mt (г).

Величины площади удельной поверхности также отличаются для образцов разной морфологии. Так, величина $S_{уд}$ для образца Kaol-250 со сферической морфологией (рис. 4а) составляет $330 \text{ м}^2/\text{г}$, а образца Kaol-350 с пластинчатой морфологией – всего лишь $15 \text{ м}^2/\text{г}$. Объем пор составляет соответственно 0.521 и $0.089 \text{ см}^3/\text{г}$ для образцов Kaol-250 и Kaol-350, средний диаметр пор для обоих образцов составляет 3.8 нм . Значения удельной поверхности для образцов Sap и Mt составляют 219 и $105 \text{ м}^2/\text{г}$, диаметр пор – 8.8 нм и 3.9 нм , объемы пор – 0.6 и $0.46 \text{ см}^3/\text{г}$ соответственно. Для образцов природных глин величина удельной поверхности составила $16.1 \text{ м}^2/\text{г}$ (из бентонита) и $5.7 \text{ м}^2/\text{г}$ (из каолина), а суммарный объем пор – 0.22 и $0.25 \text{ см}^3/\text{г}$ соответственно. Результаты исследования методом низкотемпературной адсорбции азота показали, что полученные образцы *алюмосиликатных катализаторов* отличаются по пористости, форме и размерам пор.

Анализ поверхности исследуемых образцов методом адсорбции кислотно-основных индикаторов (рис. 5) позволяет сделать вывод о существовании протонных (бренстедовских) кислотных центров на поверхности образцов, а также об изменении силы и соотношения между кислотными центрами в зависимости от их химического состава и морфологии.

В образцах всех составов присутствуют слабокислые бренстедовские кислотные центры (БКЦ) с pK_a 5 и БКЦ с повышенной кислотностью с pK_a 2.5. Для всех образцов характерно присутствие небольшого количества льюисовских основных центров (ЛОЦ) с pK_a –4. Для образцов группы каолинита Kaol-250 и Kaol-350 характерно наличие БКЦ, расположенных в области pK_a 2.5 и 5 со значениями 40 и 45 мкмоль/г . Для образцов группы монтмориллонита Sap и Mt эти значения несколько ниже и составляют соответственно 20 и 35 мкмоль/г . Для Kaol-250 самая высокая концентрация ЛКЦ, 307 мкмоль/г , наблюдается в области pK_a 14.2. Количество ЛКЦ у образцов группы монтмориллонита намного меньше – 72.6 и 201 для Sap и Mt соответственно. Наибольшей кислотностью поверхности обладают образцы группы каолинита, концентрация ЛКЦ у них в два раза больше, чем у образцов группы монтмориллонита.

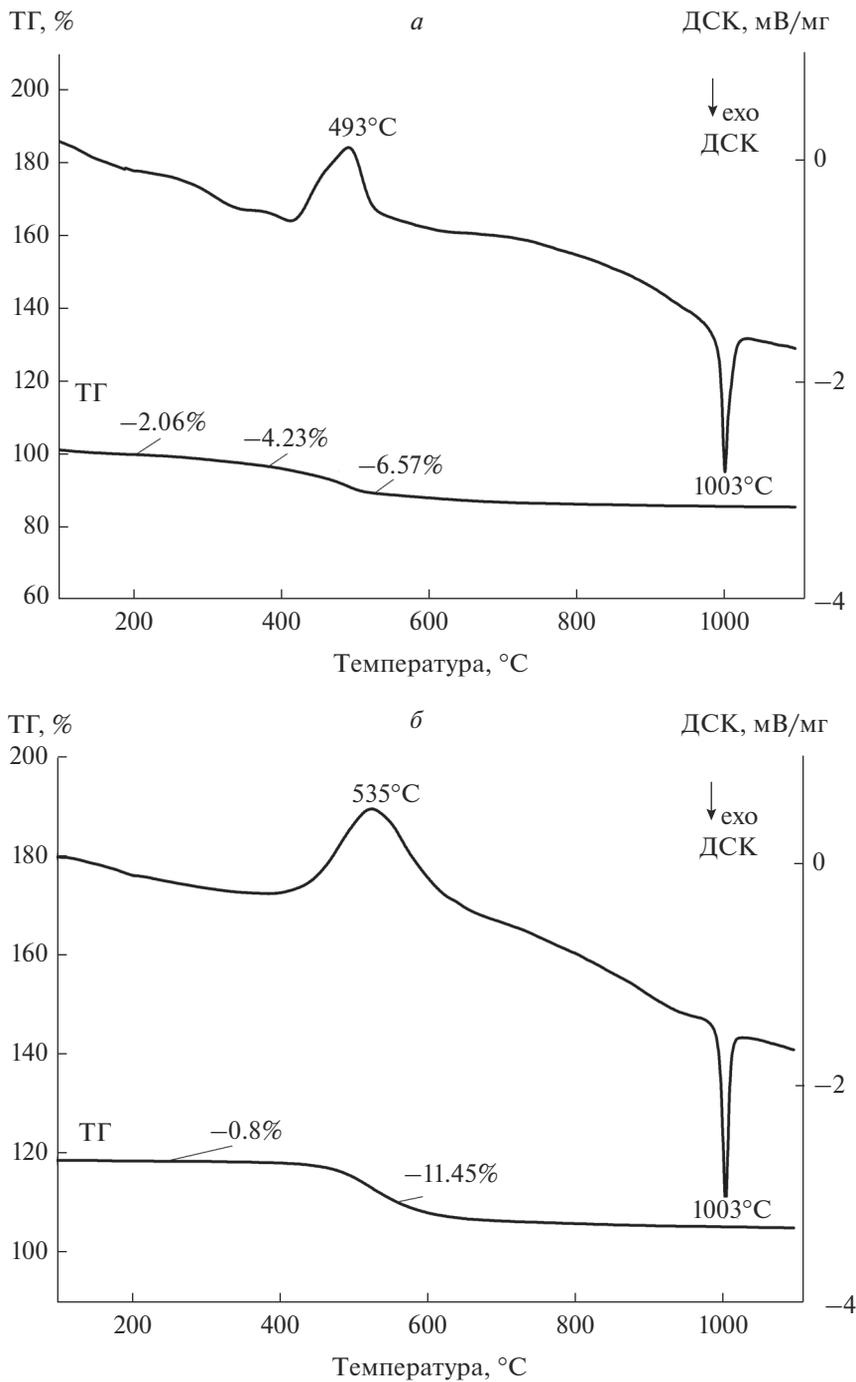


Рис. 3. Кривые дифференциально-термического анализа: Kaol-250 (а), Kaol-350 (б), Sap (в), Mt (г).

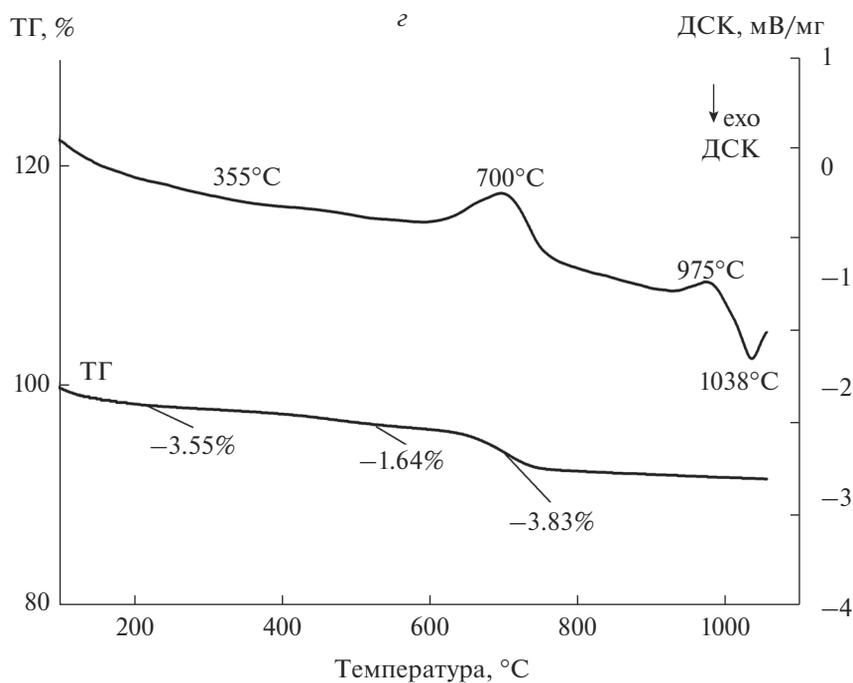
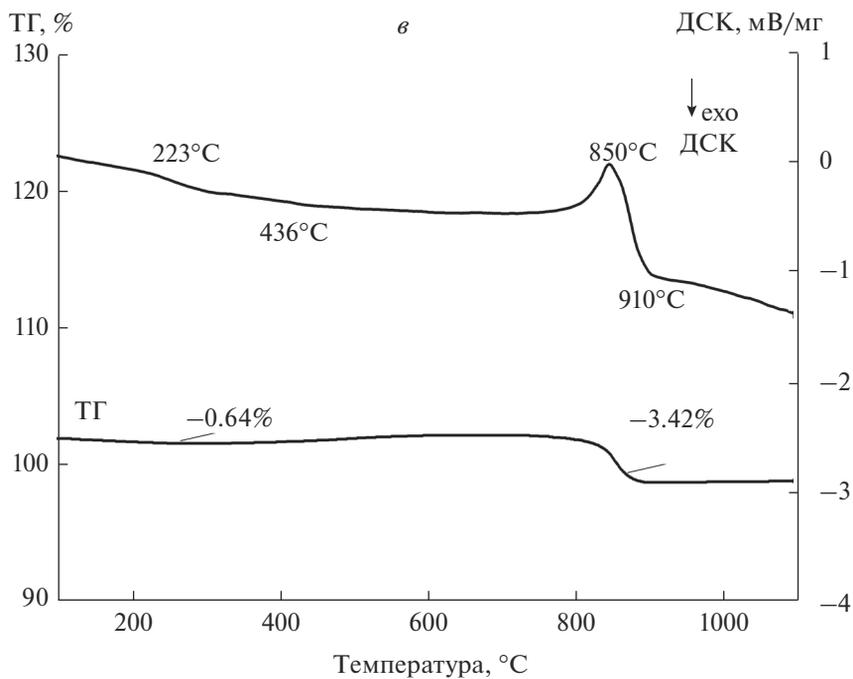


Рис. 3. Окончание

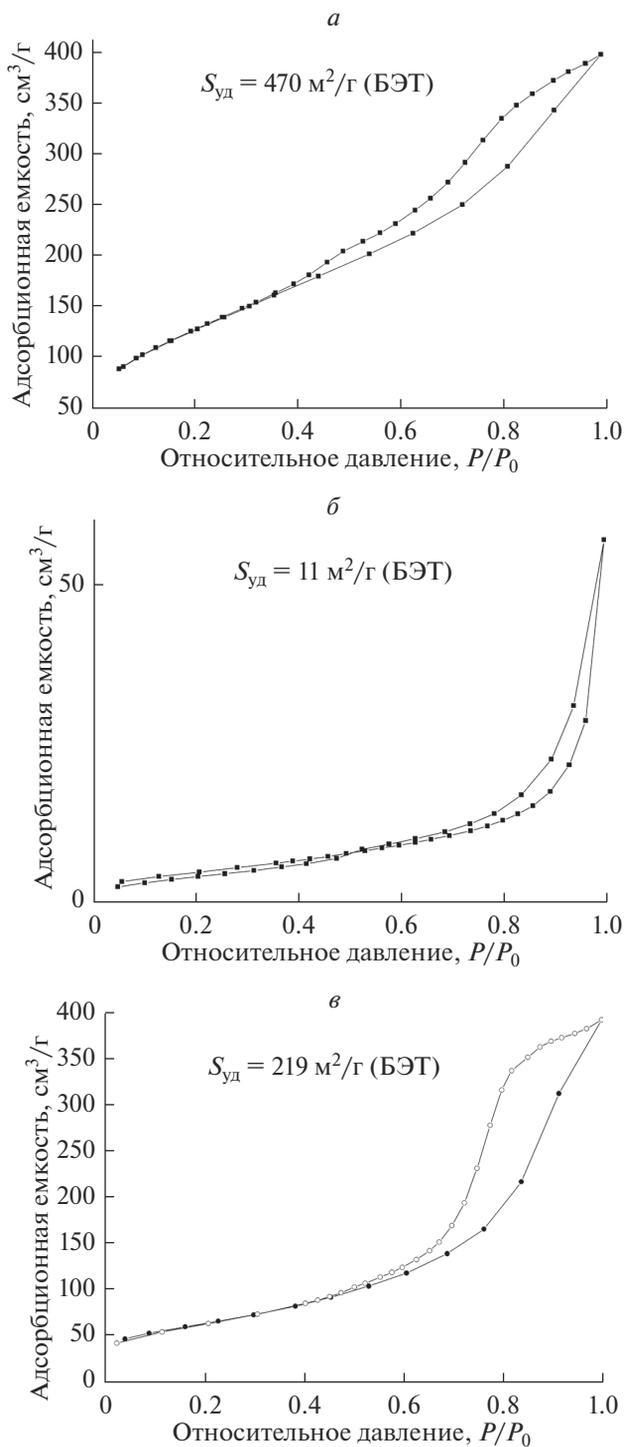


Рис. 4. Изотермы адсорбции азота синтезированных алюмосиликатов: Kaol-250 (а), Kaol-350 (б), Sap (в), Mt (г).

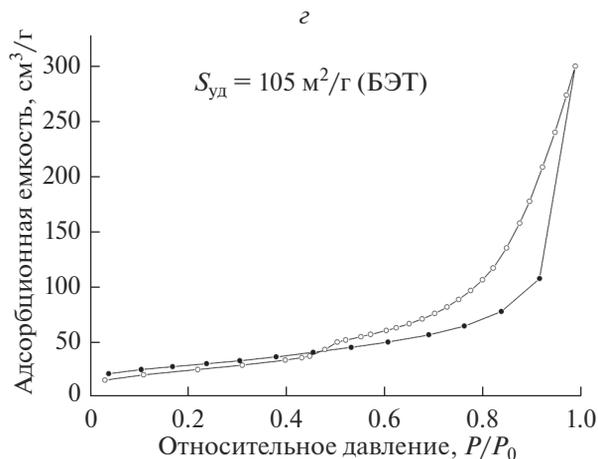


Рис. 4. Окончание

Морфология образцов (сферическая или пластинчатая) не влияет на распределение кислотных центров на поверхности.

Стоит отметить, что методом адсорбции кислотно-основных индикаторов не получить значений истинной кислотности и для полного понимания механизма катали-

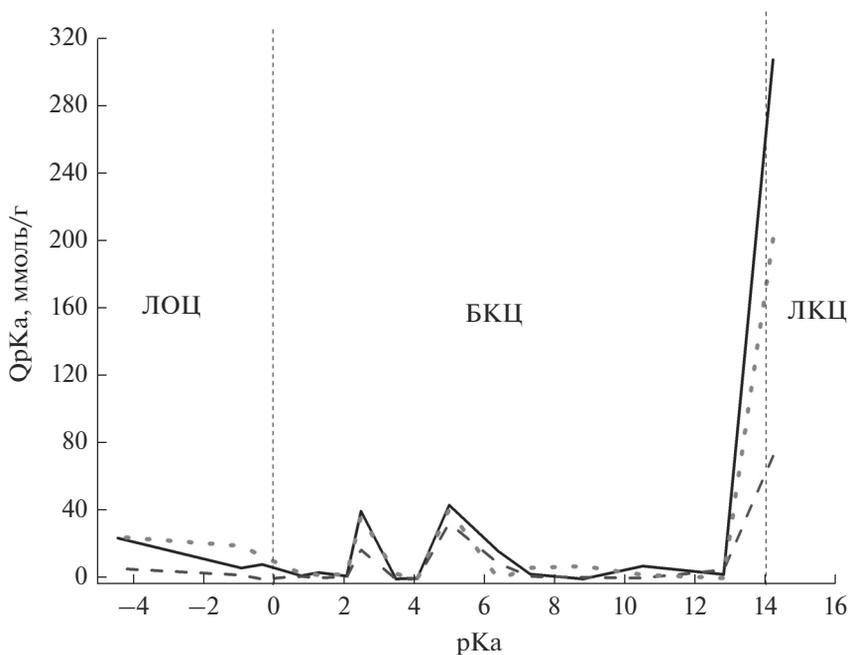


Рис. 5. Распределение активных центров на поверхности синтезированных алюмосиликатов: сплошная – Kaol-250 и Kaol-350, точечная – Sap, пунктирная – Mt.

Таблица 3. Состав продуктов парового каталитического крекинга ПП

Название компонента	Состав ПП, мас. % *	Состав продуктов крекинга, мас. % *					
		обозначение образца катализатора					
		Sap	Mt	Kaol-250	Kaol-350	**Bent	**Kaol
CO	—	0.22	0.48	1.24	0.86	2.46	0.83
CO ₂	—	0.36	0.24	2.83	6.15	6.41	0.74
C ₁ –C ₄	—	0.03	0.16	0.12	0.21	0.21	0.20
Изобутилен	—	3.32	5.55	4.22	6.05	15.87	11.72
Пентены (амилены)	—	1.44	1.29	0.95	0.92	0.86	1.03
Изопрен	—	16.87	22.50	15.83	16.27	22.37	19.31
Формальдегид	—	12.53	33.79	18.81	28.87	25.91	38.30
Трет-бутанол	1.32	1.46	0.18	0.87	0.64	0.70	0.61
i-C ₈	1.71	1.82	1.67	1.86	1.70	0.83	0.38
3-метилбутан-2-он	4.19	3.87	5.47	3.49	3.95	3.069	2.42
3-метилбутен-3-ол-1	3.47	3.01	1.46	3.41	1.88	0.50	0.26
4-метилтетра-гидропиран	0.79	1.29	0.70	1.23	0.97	0.93	0.69
4-метил-3,6-дигидропиран	29.39	13.88	2.64	10.14	3.63	0.49	0.37
4,4-диметил-1,3-диоксан	7.33	7.05	1.01	6.39	0.88	0.27	0.09
3-метилбутандиол-1,3	0.14	0.10	0.25	0.12	0.06	0.04	0.14
1-третбутоксн-2-метилпропанол-2	0.38	0.15	0.18	0.25	0.09	0.08	0.08
4-метилтетра-гидропиранол-4	0.01	0.09	0.30	0.07	0.07	0.24	0.64
(4,4-диметил-1,3-диоксаннл-5)метанол	22.88	3.22	0.63	0.66	0.55	0.08	0.29
Степень разложения ПП, %		14.54	26.12	28.53	34.08	11.82	28.25
Содержание кокса на пропущенные ПП, % масс.	—	0.89	0.42	0.54	0.86	0.39	1.31

* Остальное – неидентифицированные компоненты, ** Bent и Kaol – соответственно катализаторы на основе природных бентонитовой и каолиновой глин.

ческой активности, безусловно, необходимы исследования методом десорбции аммиака. Метод адсорбции кислотно-основных индикаторов является достаточно простым и позволяет прогнозировать свойства твердых тел, применяемых в катализе, на данном начальном этапе исследования возможного влияния морфологии алюмосиликатов, а также сравнения свойств природных образцов и их синтетических аналогов.

Из результатов исследования каталитической активности образцов (табл. 3) следует, что летучие при нормальных условиях соединения от CO до пентенов (кроме изобутилена) образуются на синтезированных в автоклаве катализаторах в суммарных концентрациях до 3–4 мас. %. Даже это обстоятельство требует вовлечения дополнительных мер по очистке газовых потоков, что можно минимизировать путем снижения доли газовых выбросов. Сопоставление активностей синтезированных катализаторов не указывает на существенные различия между ними. Катализаторы сравнения на основе бентонитовой и каолиновой глин, напротив, более активно участвуют в образовании газовой фазы, особенно изобутилена, который, впрочем, является здесь единственным полезным газообразным компонентом.

Сопоставление степеней разложения компонентов органической смеси ПП показывает, что каолиниты являются наиболее перспективными катализаторами. Однако, такая интегральная оценка не вполне объективна. Из более детального сравнения ка-

тализаторов по степеням превращения компонентов смеси следует, что Mt превосходит каолинит по степени образования изопрена (основного продукта производства мономеров СР) и разложения трет-бутанола (с образованием технологически значимого изобутилена). Sap стабильно проигрывает по активности остальным синтетическим катализаторам.

Разложение 3-метилбутанола-2 – более высокоэнергетический процесс, протекающий стабильно при температурах выше 550°C. Сравнение каталитического действия изученных фаз в отношении 3-метилбутанола-2 затруднено в наших условиях [15].

Природные бентонитовый и каолиновый глинистые катализаторы заметно уступают фазам Kaol-250 и Kaol-350 по величине выхода продуктов конверсии органической смеси ПП. Стоит обратить внимание, что селективность их действия больше направлена на образование наиболее полезных продуктов изобутилена, изопрена и формальдегида.

Количество отлагающегося кокса на исследуемых синтетических и природных каталитических структурах существенно различается. На это могут влиять следующие факторы: величина удельной поверхности, доступность мелких пор, устойчивость активных центров поверхности и каталитической поверхности в целом под воздействием реакционной среды и другие [33]. Структурно-морфологические и кислотно-основные особенности каждой синтезированной фазы, по-видимому, вносят дополнительный количественный вклад в побочные процессы коксообразования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследования каталитической активности синтетических образцов алюмосиликатов различной морфологии и химического состава выявили вклад отдельных фаз в протекание тех или иных маршрутов в каскаде реакций, являющихся побочными в процессе синтеза изопрена. Обнаружена существенная роль катализаторов со структурой монтмориллонита (Mt) и сапонита (Sap) в снижении газификации органического сырья и повышении выхода изопрена; группы каолинита со сферической исходной морфологией частиц (Kaol-250) – в повышении выхода формальдегида и у него же, наравне с образцом группы каолинита с пластинчатой морфологией (Kaol-350), – в степени разложения гетероатомных и циклических соединений. В отношении реакций образования изобутилена ни одна из синтезированных фаз не проявила выраженного преимущества.

Полученные сведения о вкладе отдельных фаз минеральных катализаторов конверсии побочных органических продуктов дают ценную информацию о возможных способах их применения в составе композитных катализаторов, свойства которых можно регулировать в зависимости от состава утилизируемого сырья.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (тема № АААА-А19-119022290092-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Asghar U., Masoom A., Javed A., Abbas A.* Economic Analysis of Isoprene Production from Good Year Scientific Process // *American J. Chemical Engineering*. 2020. V. 8. № 3. P. 63–69.
2. *Senyek M.L.* Isoprene polymers, in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. John Wiley & Sons, Inc.; 2008. P. 80.
3. *Kellner D., Weger M., Gini A., Mancheño O.G.* Pd (OAc)₂/Ph₃P-catalyzed dimerization of isoprene and synthesis of monoterpenic heterocycles // *Beilstein J. Org. Chem.* 2017. V. 13. P. 1807.
4. *Журавлева К.А., Назаров А.А., Поникаров С., Журавлева К.А.* Синтез изопрена из изобутилена и формальдегида // *Вестник Казанского технологического университета*. 2012. № 23. С. 36–38.
5. *Sushkevich V.L., Ordonsky V.V., Ivanova I.I.* Skeletal isomerization of 1-butene over micro/mesoporous materials based on FER zeolite // *Appl. Catal. A*. 2012. P. 441.

6. Weitz H.M., Loser E. "Isoprene" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry // Wiley-VCH, Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2002. P. 264–322.
7. Дыкман А.С. Получение изопренового каучука: монография. СПб: ГИОДР, 2020. 360 с.
8. Одяков В.Ф., Матвеев К.И. Каталитические способы получения цитраля из продуктов основного органического синтеза // Химия в интересах устойчивого развития. Т. 9. № 4. 2001. С. 503–517.
9. Гараева Г.Т., Анисимова В.И., Суворова И.А. Синтез изопрена из изобутилена и формальдегида // Вестник Казанского технологического университета. 2015. № 8. С. 117–118.
10. Баталин О.Е., Дыкман А.С., Герасимова М.А., Люляк Н.В., Покровская Л.В., Головачев А.М., Софронов В.П., Осовский Е.Л., Старшинов Б.Н., Краснов В.А., Гагин А.В., Прудников А.К., Рубинштейн Э.И. Катализатор для расщепления высококипящих побочных продуктов синтеза изопрена. Пат SU1819400A3. 1996.
11. Дыкман А.С., Леонтьев П.Ю., Де Векки А.В. Термический гидролиз побочных продуктов узла синтеза 4,4-диметил-1,3-диоксана // Нефтепереработка и нефтехимия. № 9. 2013. С. 35.
12. McCabe R.W., Adams J.M. Clay Minerals as Catalysts. Handbook of Clay Science. Elsevier, 2013. P. 491–538.
13. Theng Benny K.G. Clay Mineral Catalysis of Organic Reactions. CRC Press; 1st Edition, 2019. P. 440.
14. Кирпичников П.А., Береснев В.В., Попова Л.М. Альбом технологических схем основных производств промышленного синтетического каучука. Учеб. пособие для вузов. 2-е изд., перераб. Л.: Химия, 1986. 224 с.
15. Вершинин К.А. Реакции изопрена в условиях жидкофазного разложения 4,4-диметилдиоксана-1,3. Дис ... канд. хим. наук.: 05.17.04. СПб, ОАО "Всероссийский научно-исследовательский институт нефтехимических процессов" и ГОУ ВПО "Северо-западный государственный заочный технический университет. 2011. 175 с.
16. Пинсон В.В., Дыкман А.С., Леонтьев П.Ю., Де Векки А.В. Идентификация побочных продуктов производства 4,4-диметил-1,3-диоксана // Известия СПбГТИ(ТУ). № 28. 2015. С. 51.
17. Nagendrappa G. Organic synthesis using clay and clay-supported catalysts // Applied Clay Science. 2011. V. 53. I. 2. P. 106.
18. Belbachir M., Bensaoula A. Composition and Method for Catalysis Using Bentonites. US Patent №7094823. 2006.
19. Dumitriu E., On D.T., Kaliaguine S. Isoprene by Prins Condensation over Acidic Molecular Sieves // J. Catal. 1997. V. 170. P. 150.
20. Adams J.M., Clapp T.V. Reactions of the conjugated dienes butadiene and isoprene alone and with methanol over ion-exchanged montmorillonites // Clays and Clay Minerals. 1986. V. 34. P. 287.
21. Bergaya F., Lagaly G. Clay Minerals as Catalysts. Chapter 4.3. Developments in Clay Science. Elsevier, 2013. V. 5. P. 491–538.
22. Голубева О.Ю., Улянова Н.Ю., Костырева Т.Г., Дроздова И.А., Мокеев М.В. Синтетические наноглины со структурой монтмориллонита: получение, структура и физико-химические свойства // Физ. и хим. стекла. 2013. Т. 39. № 5. С. 753.
23. Golubeva O.Yu. Effect of synthesis conditions on hydrothermal crystallization, textural characteristics and morphology of aluminum-magnesium montmorillonite // Microporous and Mesoporous Materials. 2016. V. 224. P. 271.
24. Захарова Н.В., Сычев М.М., Корсаков В.Г., Мякин С.В. Эволюция донорно-акцепторных центров поверхности сегнетоэлектриков при диспергировании // Конденсированные среды и межфазные границы. 2011. Т. 13. № 1. С. 56.
25. Ralph E. Differential thermal analysis of clay minerals and other hydrous materials // The American mineralogist. 1942. V. 27. № 11. P. 746.
26. Peng Y. Nanosized Tubular Clay Minerals: Halloysite and Imogolite. Elsevier, 2016. P. 754.
27. Евтушенко Е.И. Комплексный анализ структурных изменений гидротермально-стабилизированных каолинов // Журн. Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. 2012. № 3. С. 150.
28. Вакалова Т.В., Хабас Т.А., Верещагин В.И., Мельник Е.Д. Глины. Особенности структуры и методы исследования. Томск: ТГС, 1998. 121 с.
29. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniewska T. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity // Pure & Appl. Chem. 1985. V. 57. № 4. P.603.
30. Michot L.J., Villieras F. Assessment of surface energetic heterogeneity of synthetic Na- saponites. The role of layer charge // Clay Miner. 2002. V. 37. P. 39.
31. Neaman A., Pelletier M., Villieras F. Effects of thermal treatment, exchangeable cation and compression on textural properties of MX-80 bentonite // Applied Clay Science. 2003. V. 22. P. 153.
32. Carrado K.R., Csencsits P., Thiyagarajan S., Seifert S.M., Macha J.S., Harwood. Crystallization and textural porosity of synthetic clay minerals // J. Materials Chemistry. 2002. V. 12. P. 3228.
33. Буянов Р.А. Закоксывание катализаторов. Новосибирск: Наука, 1983. 208 с.

ЦИТРАТНО-НИТРАТНЫЙ СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ В СИСТЕМЕ $K_2O-TiO_2-Fe_2O_3$

© 2021 г. Н. А. Морозов^{1, *}, О. Ю. Синельщикова^{1, **},
Н. В. Беспрованных¹, В. Л. Уголков¹

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*e-mail: morozov.na@iscras.ru

**e-mail: sinelshikova@mail.com

Поступила в редакцию 08.04.2021 г.

После доработки 07.06.2021 г.

Принята к публикации 07.06.2021 г.

В данной работе представлены результаты изучения электропроводящих свойств керамики на основе фаз, кристаллизующихся в системе $K_2O-Fe_2O_3-TiO_2$, при использовании для их синтеза метода пиролиза цитратно-нитратных композиций. Получены как однофазные титанаты, так и их смеси. В работе представлены исследования морфологии и структуры полученных соединений. Измерена величина их электропроводности в интервале температур 150–700°C. Установлено, что фаза со структурой лепидокрокита проявляет наибольшую проводимость среди рассматриваемых составов во всем интервале температур ($E_{ак} = 0.415$ эВ).

Ключевые слова: полтитанаты калия, пиролиз, цитратно-нитратный метод, импедансометрия, лепидокрокит, голландит

DOI: 10.31857/S0132665121050115

ВВЕДЕНИЕ

На нынешнем этапе развития техники и технологии остро стоит вопрос о получении все более емких источников электроэнергии. Так, одним из актуальных направлений поиска решения данной проблемы стали керамические материалы. Из них изготавливают суперконденсаторы, ионисторы и твердотельные топливные элементы. Одним из перспективных материалов для получения керамики, применяемой в указанных выше областях, являются полтитанаты щелочных металлов [1, 2].

Полтитанаты щелочных металлов – класс соединений, с общей формулой $Me_2O : nTiO_2$, где $Me = Li, Na, K, Rb$ и Cs , а в зависимости от n образуются слоистые ($n = 2-4$) или туннельные ($n \geq 5$) структуры. Во всех случаях они образованы из титанкислородных октаэдров TiO_6 и ионов щелочных металлов, располагающихся в межслоевом пространстве. В слоистых структурах октаэдры сочленяются ребрами, образуя зигзагообразные ленты [3], в случае туннелей происходит сочленение и по ребрам, и по вершинам [4, 5]. Благодаря наличию полостей между слоями или туннелей в структуре данных соединений, в них происходит свободное движение ионов щелочных металлов в катионных позициях. Также возможно их замещение другими атомами, в ходе ионного обмена. Благодаря указанным особенностям структуры, данные соединения находят широкое применение в качестве сорбентов, фотокатализаторов, электродов или электролитов топливных элементов, а также сенсоров различных га-

Таблица 1. Номер и расчетный состав синтезируемой оксидной композиции

Номер (значение <i>n</i>)	Состав шихты (в пересчете на соответствующие сложные оксиды)	Номер (значение <i>n</i>)	Состав шихты (в пересчете на соответствующие сложные оксиды)
1	$K_2Fe_{0.1}Ti_{0.9}O_{2.95}$	4	$K_2Fe_{0.4}Ti_{3.6}O_{8.8}$
2	$K_2Fe_{0.2}Ti_{1.8}O_{4.9}$	5	$K_2Fe_{0.5}Ti_{4.5}O_{10.75}$
3	$K_2Fe_{0.3}Ti_{2.7}O_{6.85}$	6	$K_2Fe_{0.6}Ti_{5.4}O_{12.7}$

зов, таких как водород, азот, углекислый газ, пары этанола, изопропанола, ацетона [6–10].

Исходя из того, что возможность движения ионов в катионных позициях связана с размером полостей или каналов и наличием в них свободных вакансий — интересной задачей для исследований является их изменение. Так, одним из подходов к модификации размеров туннелей или слоев является легирование полтитанатов металлами для изоморфного замещения части ионов титана на другие металлы [11] и, как следствие, изменение параметров элементарной ячейки. При допировании железом, которое имеет переменную валентность, его атомы занимают октаэдрические позиции титана, но при его избытке может наблюдаться замещение и катионных позиций калия [12].

В 1986 году Endo и др. [13] опубликовали одну из первых работ по изучению системы $K_2O-TiO_2-Fe_2O_3$. В ней описано фазообразование и исследование электрофизических характеристик получаемых калиевых титанатов при различных частотах и температурах. В дальнейшем большинство работ по изучению материалов в указанной системе посвящено исследованию полтитанатов калия со структурным типом голландита [14–19]. В некоторых статьях изучались и другие формы титанатов калия с добавлением железа [20, 21]. В них авторы исследуют как каталитические свойства данных соединений, так и электрофизические, но стоит отметить, что в этих работах не представлены исследования в области средних и высоких температур (от 300°C и выше), в которой можно ожидать наличие значительной ионной проводимости.

Поэтому целью данной работы является изучение керамики на основе полтитанатов калия с замещением части ионов титана ионами железа и изучение их электрофизических свойств в интервале температур от 150 до 700°C.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемые составы брались в стехиометрическом отношении $K_2O \cdot n(Ti_{0.9}Fe_{0.1})O_{1.95}$, где *n* от 1 до 6 с шагом в единицу (табл. 1).

Далее по тексту составы будут нумероваться как № 1, 2, 3, 4, 5 и 6, в соответствии с отношением количества оксида калия к сумме оксидов титана и железа.

Синтез образцов выполнялся с применением метода пиролиза цитратно-нитратных композиций. Исходными реактивами являлись: KNO_3 (“х. ч.”), $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (“ос. ч.”), $TiCl_4$ (“х. ч.”), NH_4OH , HNO_3 , H_2O_2 (“х. ч.”) и $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ (“ос. ч.”). Титаносодержащий раствор получали путем медленного приливания $TiCl_4$ в дистиллированную воду (т.к. реакция экзотермическая, процесс осуществлялся при охлаждении). Затем производили осаждение гидроксида титана аммиаком, а получаемый осадок отмывали от нерастворимых примесей. После получения отмытого оксида титана его растворяли в смеси азотной кислоты и перекиси водорода (30 и 70 об. % соответственно). Образовавшийся в результате раствор и применялся в качестве носителя титана.

Далее производили смешивание титаносодержащего раствора с нитратами железа и калия, к которым добавляли лимонную кислоту. В данном методе синтеза лимонная кислота выступала как в качестве восстановителя, так и в качестве топлива. Для формирования комплексных соединений рН раствора повышали водным раствором

аммиака до значения ≈ 7 . Получаемую смесь сушили при температуре 60°C и выдерживали до образования ксерогеля. Режим термообработки выбирали исходя из фазового состава.

На всех этапах синтеза выполняли рентгенофазовый анализ (РФА) на дифрактометре ДРОН-3М (CuK_α -излучение) при комнатной температуре в интервале $2\theta = 10^\circ - 70^\circ$ с шагом 0.02° .

Для проведения комплексного термического анализа из высушенных зольей отбирали образцы, массы которых составляли около 10 мг. Их помещали в алундовые тигли без крышек и устанавливали на держатель образцов, а затем нагревали со скоростью 20°C в минуту в динамической атмосфере воздуха (поток воздуха $50 \text{ см}^3/\text{мин}$) в интервале от 40 до 1000°C . Эксперименты выполняли на установке синхронного термического анализа STA 429 CD фирмы NETZSCH с использованием платино-платинородиевого держателя для образцов типа "TG + DSC". Дополнительно для анализа продуктов разложения был использован квадрупольный масс-спектрометр QMS 403C той же фирмы, позволяющий анализировать продукты термического разложения в интервале от 1 до 121 атомно-зарядных единиц.

Для получения керамики, порошки прессовали при давлении $\approx 1500 \text{ МПа}$ на ручном прессе в таблетки диаметром 5 мм и толщиной от 1 до 2 мм и обжигали при температурах 800°C для состава 1 и 2 и 1000°C для составов 3–6. При более высоких температурах (выше 800°C) первые два состава расплавились.

Для изучения электрофизических свойств, на таблетки наносили платиновые контакты, используя платиносодержащую пасту ПП-20 (ООО "ЭЛМА-ПАСТЫ"), которую вжигали при температуре 800°C . Измерение электропроводности выполняли двухконтактным методом. Значение сопротивления фиксировали автоматическим RLC-метром FLUKE PM6306 в интервале температур от 150 до 700°C . Нагревание образца производили ступенчато с шагом в 50°C с термостатированием на каждой температуре в течение 10 мин в трубчатой печи.

Для исключения влияния поляризации и последующего накопления ионов калия на границе образец–электрод, характерного для ионных проводников, измерение выполняли на переменном токе с частотой в 1 кГц и напряжением 0.125 В. Удельная величина проводимости рассчитывалась по формуле:

$$\sigma = \frac{1}{R} \frac{L}{S},$$

где R – сопротивление, Ом; L – толщина таблетки, см; S – площадь боковой грани, см^2 .

При температуре 700°C снимали годограф импеданса в диапазоне частот от 2 МГц до 2.5 Гц, используя Impedancemeter Elins Z-2000 и программное обеспечение прибора. Для моделирования эквивалентных схем применялась программа ZView (Scribner Associates Inc.).

Исследования микроструктуры шлифов получаемой керамики выполняли с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Tescan MIRA 3 (15 кВ).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для термического исследования были выбраны составы №№ 1, 3 и 6. Первый и шестой как крайние члены исследуемого разреза, а состав 3 как промежуточный состав.

Во всех представленных образцах в интервале температур $180 - 220^\circ\text{C}$ наблюдался сильный эндотермический эффект, сопровождаемый потерей массы порядка 75–83%, что объясняется процессом объемного горения полученных ксерогелей (рис. 1). При этом во всех случаях масс-спектрометром фиксировали значительный прирост угле-

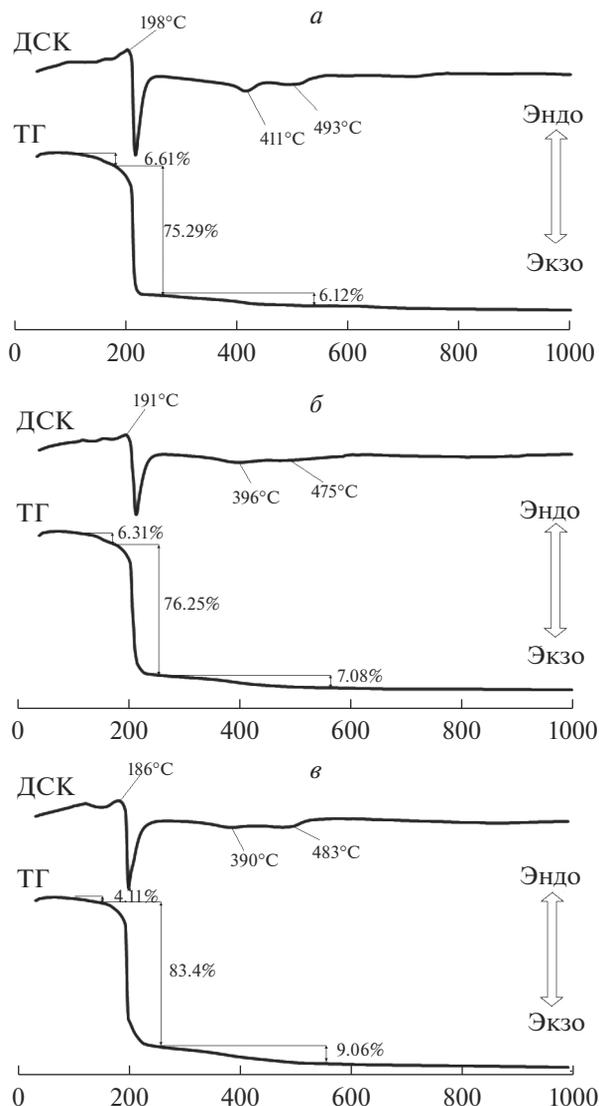


Рис. 1. Данные ДСК и ТГ для образцов 1 (а), 3 (б) и 6 (в).

кислого газа и воды, кроме того, в составах 3 и 6 отмечали горение и разложение нитрата, которое приводило к появлению в газовой фазе оксидов азота. При термическом разложении органических веществ в потоке воздуха такая ситуация наблюдается практически всегда: экзотермическому эффекту горения предшествует небольшой эндотермический пик. Это явление можно объяснить тем, что перед горением происходит плавление исследуемых ксерогелей, которое протекает с поглощением энергии.

При дальнейшем нагревании в интервале температур 311–561°C наблюдались два заметных экзотермических эффекта. В обоих случаях зафиксировано выделение углекислого газа, что объясняется сгоранием карбонизированного углерода, который образовывался в условиях недостатка кислорода на стадии горения органического веще-

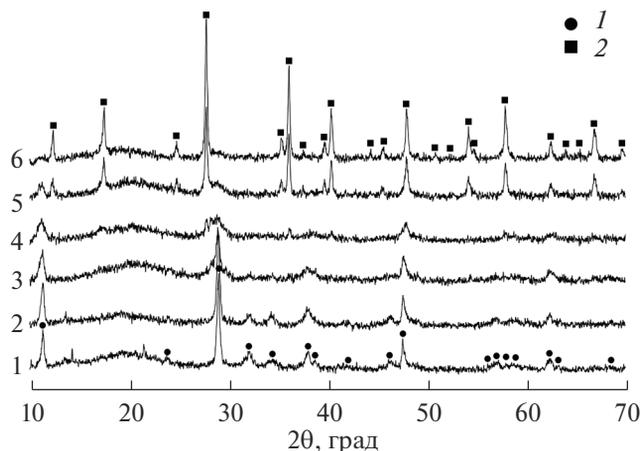


Рис. 2. Данные РФА составов, отожженных при 650°C. Обозначения: 1 – фаза со структурой лепидокрокита, 2 – фаза со структурой голландита.

ства. Это было подтверждено в ходе эксперимента, где ксерогели указанных составов также были сожжены при температуре 450°C. Полученные порошки имели черную окраску, что свидетельствует об образовании сажи на их поверхности.

Исходя из данных термического анализа образцов, была выбрана оптимальная температура для первичного сжигания ксерогелей и полного удаления всех органических примесей – 650°C. После этого был выполнен РФА полученных порошков (рис. 2). На дифрактограммах отчетливо видно различие фазового состава образцов: в 1 образовалась чистая фаза со структурой типа лепидокрокита $K_x(Fe_yTi_{4-y})O_8$ – слоистого полититаната [22, 23]. Образцы 2, 3 и 4 имели аналогичный фазовый состав, но с менее выраженной кристаллическостью, что проявляется в уширенных пиках интенсивности. В 6 происходило образование сложного оксида с туннельной структурой типа голландита $K_2(Fe_yTi_{8-y})O_{16}$ [24]. Состав 5 же можно охарактеризовать как голландит с примесью лепидокрокита.

После компактирования и повторной термообработки при температурах 800–1000°C, проведенной для получения плотноспеченных образцов, также выполняли РФА для уточнения фазового состава керамики (рис. 3). Уставлено, что при увеличении температуры обжига фазовый состав образцов 1 и 2 сохранялся – все рефлексы относились к структуре лепидокрокита, происходило только увеличение их интенсивности, свидетельствующее о повышении кристаллическости. В третьем образце формировалась смесь фаз: $K_x(Fe_yTi_{4-y})O_8$ и полититаната калия $K_2Ti_8O_{17}$ (ПТК) с туннельной структурой [25, 26]. В составах 4 и 5 наблюдалось образование ПТК и фазы со структурой голландита $K_2(Fe_yTi_{8-y})O_{16}$. Шестой образец представлял собой керамику на основе голландитовой фазы.

Исходя из полученных рентгенодифракционных данных, методом Ритвельда была уточнена структура получаемых фаз. Сравнительные данные представлены в табл. 2.

Для изучения морфологии полученных составов были выполнены исследования методом сканирующей электронной микроскопии некоторых образцов. Как видно из микрофотографий, приведенных на рис. 4, морфология полититаната калия и голландита сильно различается. Состав 3 представляет собой крупнозернистые вытянутые столбчатые структуры длиной ~5 мкм и шириной ~1–2 мкм, которые имеют значи-

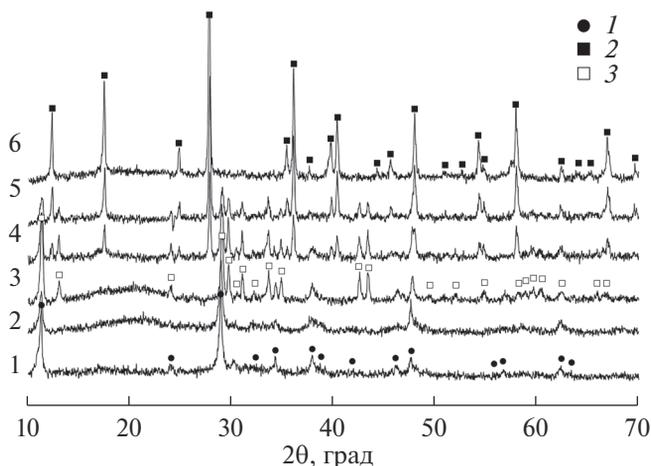


Рис. 3. Данные РФА после обжига при температурах: 800°С для 1 и 2, 1000°С для 3–6. 1 – фаза со структурой лепидокрокита, 2 – фаза ПТК ($K_2Ti_8O_{17}$), 3 – фаза со структурой голландита.

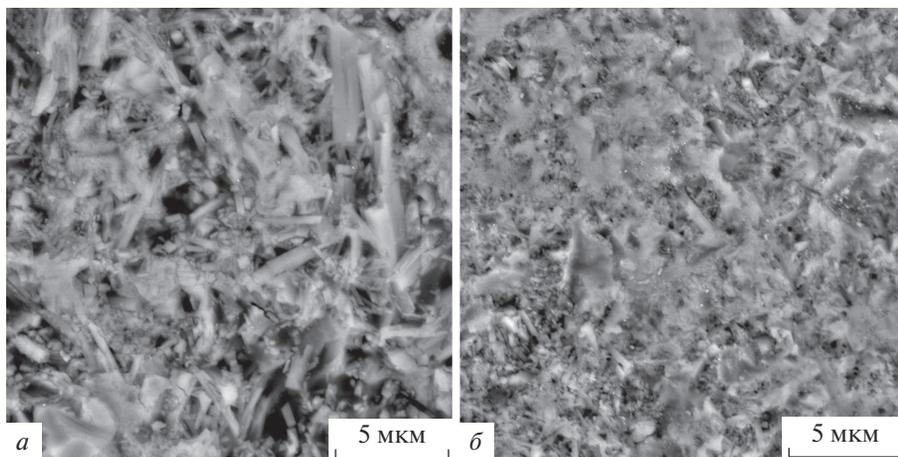


Рис. 4. Микрофотографии составов 3 (а) и 6 (б).

тельное расстояние между кристаллами. Образец 6 имеет более плотную микроструктуру из сросшихся волокнистых частиц.

Температурная зависимость удельной проводимости исследованных образцов представлена на рис. 5, в координатах Аррениуса она линейно увеличивается во всем интервале температур. Составы 1 и 2, имеющие структуру лепидокрокита, проявляют наиболее высокие значения электропроводности ($\sigma_{700^\circ C} = 2.42 \times 10^{-3}$ и 4.74×10^{-3} См/см соответственно). По-видимому, это связано с наличием вакантных позиций для ионов калия и кислорода в структуре, которое может приводить как к повышению К-ионной, так и к возникновению кислородной проводимости. Наличие данных вакансий установлено исходя из результатов расчета методом Ритвельда (табл. 2). В образцах, содержащих ПТК (№ 3–5), электропроводность существенно ниже, чем в однофаз-

Таблица 2. Фазообразование и параметры элементарных ячеек синтезированных составов

Номер состава	Состав шихты	Условия термообработки	Фазовый состав и соотношение, вес. %	ПЭЯ, Å	Рассчитанный состав
1	$K_2Fe_{0.1}Ti_{0.9}O_{2.95}$	650°C – 1 ч	Леп.		
		800°C – 5 ч	Леп.	$a = 3.811(1)$ $b = 15.651(8)$ $c = 2.978(1)$ $V = 177.62(1)$	$K_{1.2}Fe_{0.8}Ti_{3.2}O_{6.2}$ ($R_f^* = 0.055$)
2	$K_2Fe_{0.2}Ti_{1.8}O_{4.9}$	650°C – 1 ч	Леп.		
		800°C – 5 ч	Леп.	$a = 3.812(1)$ $b = 15.655(8)$ $c = 2.980(1)$ $V = 177.83(1)$	$K_{1.8}Fe_{1.4}Ti_{2.6}O_6$ ($R_f = 0.076$)
3	$K_2Fe_{0.3}Ti_{2.7}O_{6.85}$	650°C – 1 ч	Леп.		
		1000°C – 5 ч	Леп. (≈ 33)	$a = 3.806(1)$ $b = 15.635(6)$ $c = 2.974(1)$ $V = 176.973(8)$	$K_{2.8}Fe_{0.2}Ti_{3.8}O_8$ ($R_f = 0.068$)
			ПТК (≈ 67)	$a = 15.540(4)$ $b = 3.8005(5)$ $c = 11.992(2)$ $\beta = 95.16(1)^\circ$ $V = 705.43(1)$	$K_2Ti_8O_{17}$ ($R_f = 0.068$)
4	$K_2Fe_{0.4}Ti_{3.6}O_{8.8}$	650°C – 1 ч	Леп.		
		1000°C – 5 ч	Гол. (≈ 41)	$a = b = 10.110(1)$ $c = 2.9743(4)$ $V = 304.039(5)$	$K_2Fe_{0.2}Ti_{0.8}O_{16}$ ($R_f = 0.061$)
			ПТК (≈ 59)	$a = 15.563(4)$ $b = 3.8036(5)$ $c = 11.994(2)$ $\beta = 95.18(1)^\circ$ $V = 707.16(1)$	$K_2Ti_8O_{17}$ ($R_f = 0.061$)
5	$K_2Fe_{0.5}Ti_{4.5}O_{10.75}$	650°C – 1 ч	Леп. + Гол.		
		1000°C – 5 ч	Гол. (≈ 67)	$a = b = 10.1202(6)$ $c = 2.9761(2)$ $V = 304.819(8)$	$K_{2.08}Fe_{0.32}Ti_{6.78}O_{16}$ ($R_f = 0.062$)
			ПТК (≈ 33)	$a = 15.576(4)$ $b = 3.8035(6)$ $c = 12.003(2)$ $\beta = 95.21(1)^\circ$ $V = 708.19(2)$	$K_2Ti_8O_{17}$ ($R_f = 0.062$)
6	$K_2Fe_{0.6}Ti_{5.4}O_{12.7}$	650°C – 1 ч	Гол.		
		1000°C – 5 ч	Гол.	$a = b = 10.1290(6)$ $c = 2.9723(4)$ $V = 304.96(1)$	$K_{1.84}Fe_{0.16}Ti_{7.84}O_{16}$ ($R_f = 0.065$)

Леп. – лепидокрокит (Smc21), ПТК – полититанат калия (C2/m), Гол. – голландит (I4/m)

$$R_f^* = \frac{\sum |I_{obs} - I_{calc}|}{\sum I_{obs}}$$

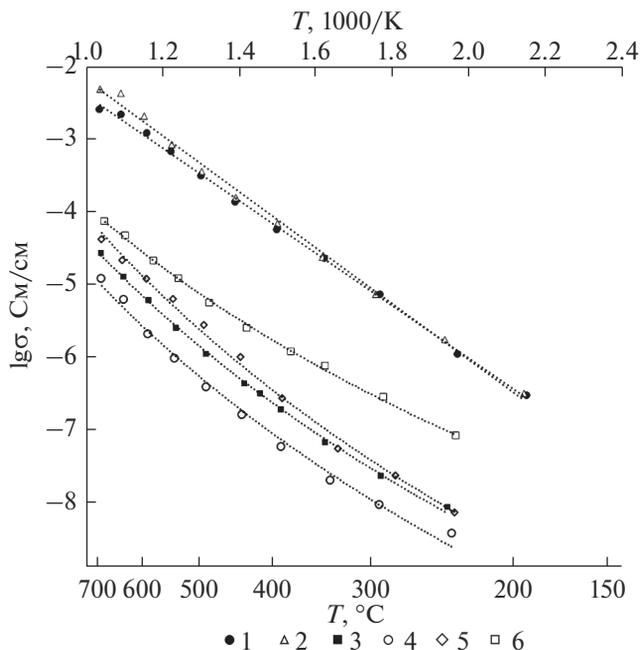


Рис. 5. Температурная зависимость проводимости синтезированных составов.

ных, вероятно из-за высокого сопротивления полититаната $K_2Ti_8O_{17}$. Составы 4 и 5, представляющие из себя смесь из ПТК и $K_2(Fe_yTi_{8-y})O_{16}$, постепенно увеличивают свою проводимость с увеличением доли голландитовой фазы. Проводимость образца 6 соотносится с имеющимися литературными данными [11].

Расчет энергии активации проводили исходя из уравнения Аррениуса:

$$\sigma = \sigma_0 e^{\left(\frac{E_{ak}}{kT}\right)},$$

$$E_{ak} = \frac{k(\ln \sigma_1 - \ln \sigma_2)}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)},$$

где k – постоянная Больцмана (8.617×10^{-5} эВ/К), T – абсолютная температура, К.

Данные о проводимости при различных температурах и рассчитанная энергия активации представлены в табл. 3.

Экспериментальные годографы импеданса при 700°C , эквивалентные схемы и кривые, смоделированные на основании этих схем, для некоторых образцов приведены на рис. 6. Параметры подгонки элементов электрической цепи указаны в табл. 4.

Структурные импедансные модели строятся из элементов, которые по своему физическому смыслу соответствуют моделируемым с их помощью процессам. Поскольку электрохимический импеданс представляет собой соотношение между током и напряжением, являющимися электрическими величинами, то для построения эквивалентных схем использованы электротехнические элементы. R – различные виды сопротивления электролита (сопротивление границ зерен, межзеренное сопротивление и др.), C – величина накапливаемого заряда в разных частях образца, СРЕ – элемент постоянной фазы (СРЕ), является обобщенным и универсальным средством для мо-

Таблица 3. Проводимость и энергия активации синтезированных образцов

		№ состава	1	2	3	4	5	6
Проводимость σ , См/см	150°C		2.87×10^{-7}	3.1×10^{-7}	2.73×10^{-9}	1.46×10^{-9}	3.08×10^{-9}	3.15×10^{-8}
	450°C		2.94×10^{-4}	3.47×10^{-4}	1.08×10^{-6}	3.73×10^{-7}	2.66×10^{-6}	5.33×10^{-6}
	700°C		2.43×10^{-3}	4.75×10^{-3}	2.65×10^{-5}	1.18×10^{-5}	4×10^{-5}	7×10^{-5}
Энергия активации $E_{ак}$, эВ			0.463	0.415	1.002	0.848	0.763	0.732

Таблица 4. Номиналы элементов эквивалентных схем для составов 1, 2, 3 и 6

Состав	R1, Ом	R2, Ом	C/CPE2, 10^{-12} Ф	n	R3, Ом	C/CPE3, 10^{-9} Ф	n	R4, кОм	CPE4, 10^{-6} Ф	n
1(A)	81	283	90	1	7.5	400	1	0.3	1500	0.31
2(Б)	10	152	60	1	—	—	—	0.37	2300	0.23
3(В)	—	25×10^3	6	1	3.1×10^3	0.9	0.98	30	2	0.38
6(Г)	—	900	30	0.9	1.4×10^3	10	0.8	28.5	0.9	0.54

делирования импеданса обширного класса электрохимических систем. Импеданс такого элемента можно выразить уравнением

$$Z_{CPE} = A^{-1}(j\omega)^{-n},$$

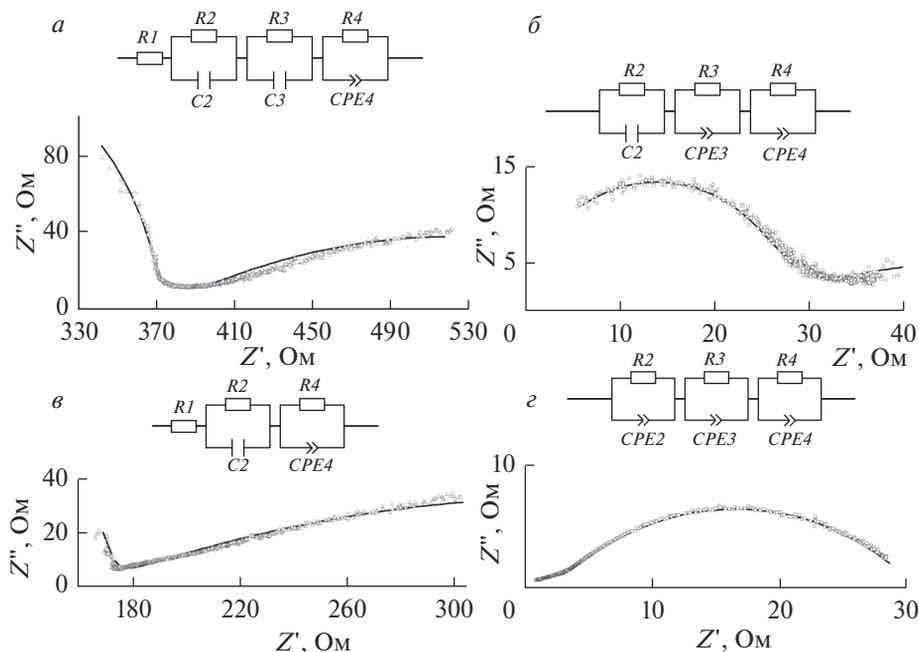


Рис. 6. Годографы импеданса (точки) и результат моделирования (сплошные линии) по указанным эквивалентным схемам для составов: 1 (а), 3 (б), 2 (в), 6 (г) при температуре 700°C.

где A – фактор пропорциональности, n – экспоненциальный показатель, обозначающий фазовое отклонение для элементов СРЕ.

Для целых значений $n = 1, 0$, элемент СРЕ вырождается до классических элементов с сосредоточенными параметрами C, R . Для $n = 0.5$, СРЕ дает импеданс Варбурга в чистом виде. Для промежуточных значений n , СРЕ описывает различный тип частотного распределения, аппроксимирующего поведение C, R , и W с распределенными параметрами [27].

Как видно из этих данных, общее сопротивление образцов 1 и 2 можно описать как последовательно соединенные $R1$ и две или три RC -цепочки. Где $R1$ – объемное сопротивление зерен образца, соответствующее сдвигу полуокружности по оси Z , и не вошедшее в измеряемый частотный диапазон. RC -цепочки: высокочастотная ($R2, C2$) и среднечастотная ($R3, C3$) по данным работы [28] отвечают объемному сопротивлению (только для состава 1) и сопротивлению границ зерен. Низкочастотная $R4, CPE4$ может быть отнесена к процессам диффузии на границе образец–электрод. Годографы импеданса составов 3 и 6 могут быть описаны тремя $R, C/СРЕ$ цепочками. При этом наибольший вклад в сопротивление образца 3 вносит объемное сопротивление зерен ($R2, C2$), тогда как полуокружности, отвечающие границам зерен ($R3, C/СРЕ3$) и электродному процессу ($R4, CPE4$), обчитываются элементами одного порядка. Значения параметра n низкочастотной полуокружности составов 1–3 указывает на диффузионный характер электродного процесса, что может косвенно свидетельствовать о наличии кислородной проводимости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием цитратно-нитратного метода синтеза получены керамические образцы с общей формулой $K_2O \cdot n(Ti_{0.9}Fe_{0.1})O_{1.95}$, где n от 1 до 6 с шагом в единицу. Установлен их фазовый состав, который в зависимости от n содержит полититанаты со структурой типа лепидокрокита, $K_3Ti_8O_{17}$, голландит, либо их смеси. Показано, что получаемые слоистые титанаты обладают хорошей ионной проводимостью (до 4.75×10^{-3} См/см при температуре 700°C), что допускает их применение в качестве ионных электролитов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90108 “Аспиранты” и частичной поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ИХС РАН (тема № АААА-А19-119022290092-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gorokhovskiy A.V., Tretyachenko E.V., Goffman V.G., Gorshkov N.V., Fedorov F.S., Sevryugin A.V. Preparation and dielectric properties of ceramics based on mixed potassium titanates with the hollandite structure // *Inorganic Materials*. 2016. V. 52(6). P. 587–592.
2. Goffman V.G., Gorokhovskiy A.V., Gorshkov N.V., Fedorov F.S., Tretyachenko E.V., Sevryugin A.V. Data on electrical properties of nickel modified potassium polytitanates compacted powders // *Data in Brief*. 2015. V. 4. P. 193–198
3. Mumme W.G., Reid A.F. Non-stoichiometric sodium iron titanate, $Na_xFe_xTi_{2-x}O_4$ $0.9 > x > 0.75$ // *Acta Crystallographica*. 1968. V. 24. P. 625–631.
4. Sanchez-Monjaras T., Gorokhovskiy A., Escalante-Garcia J.I. Molten salt synthesis and characterization of potassium polytitanate ceramic precursors with varied TiO_2/K_2O molar ratios // *J. American Ceramic Society*. 2008. V. 91. № 9. P. 3058–3065.
5. Dion M., Piffard Y., Tournoux M. The tetratitanates $M_2Ti_4O_9$ ($M = Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Ag$) // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1978. V. 40. № 5. P. 917–918.
6. Morozov N.A., Sinelshchikova O.Yu., Besprozvannykh N.V., Maslennikova T.P. Effect of the method of synthesis on the photocatalytic and sorption properties for potassium polytitanates doped with di- and trivalent metal ions // *Russian J. Inorganic Chemistry*. 2020. V. 65. № 8. P. 1127–1134.

7. Mori T., Suzuki J., Fujimoto K., Watanabe M., Hasegawa Y. Reductive decomposition of nitrate ion to nitrogen in water on a unique hollandite photocatalyst // *Applied Catalysis B: Environmental*. 1999. V. 23. P. 283–289.
8. Fedorov F.S., Varezchnikov A.S., Kiselev I., Kolesnichenko V.V., Burmistrov I.N., Sommer M., Fuchs D., Kubel C., Gorohovsky A.V., Sysoev V.V. Potassium polytitanate gas-sensing study by impedance spectroscopy // *Analytica Chimica Acta*. 2015. V. 897. P. 81–86.
9. Fort A., Addabbo T., Vignoli V., Bertocchia F., Magnaini M., Atrei A., Gregorkiewitz M. Gas-sensing properties and modeling of silver doped potassium hollandite // *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2014. V. 194. P. 427–439.
10. Cao C., Singh K., Hay Kan W., Avdeev M., Thangadurai V. Electrical Properties of Hollandite-Type $\text{Ba}_{1.33}\text{Ga}_{2.67}\text{Ti}_{5.33}\text{O}_{16}$, $\text{K}_{1.33}\text{Ga}_{1.33}\text{Ti}_{6.67}\text{O}_{16}$, and $\text{K}_{1.54}\text{Mg}_{0.77}\text{Ti}_{7.23}\text{O}_{16}$ // *Inorganic Chemistry*. 2019. V. 58. № 8. P. 4782–4791.
11. Reddy M.V., Sharma N., Adams S., Prasada Rao R., Peterson V.K., Chowdari B.V.R. Evaluation of undoped and M-doped TiO_2 , where M = Sn, Fe, Ni/Nb, Zr, V, and Mn, for lithium-ion battery applications prepared by the molten-salt method // *RSC Advances*. 2015. V. 37. № 5. P. 29535–29544.
12. Белоконева Е.Л., Смирницкая Ю.А. Кристаллическая структура Na, Ti-бронзы $(\text{Na}_{0.35}\text{Fe}_{0.10})(\text{Ti}_{1.54}\text{Fe}_{0.40})(\text{Ti}_{1.81}\text{Fe}_{0.19})\text{O}_8$ // *Кристаллография*. 1993. Т. 38. № 6. С. 83–87.
13. Endo T., Nagayama H., Sato T., Shimada M. Crystal growth of potassium titanates in the system $\text{K}_2\text{O}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ // *J. Crystal Growth*. 1986. V. 78. P. 423–430.
14. Marimuthu K.N., Smart L.E., Berry F.J., Varadaraju U.V. Solid state studies on $\text{K}_2\text{Ti}_{6-x}\text{Nb}_x\text{Fe}_2\text{O}_{16}$ ($x = 0$ and 1) and lithium insertion into $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{M}_2\text{O}_{16}$ (M = Cr, Fe and Ga) and $\text{K}_2\text{Ti}_5\text{NbFe}_2\text{O}_{16}$ hollandite type phases // *Materials Chemistry and Physics*. 2003. V. 82. P. 672–678.
15. Ramakrishna S., Mahender N., Reddy J.R., Kurra S., Nagabhushan E., Vithal M. Preparation and characterization of nitrogen doped $\text{K}_2\text{M}_2\text{Ti}_6\text{O}_{16}$ (M = Cr and Fe) with enhanced photocatalytic activity // *Indian Journal of Chemistry*. 2015. V. 54A. P. 1026–1031.
16. Hasan Q.U., Yang D., Zhou J.P., Lei Y.X., Wang J.Z., Awan S.U. Novel Single-Crystal Hollandite $\text{K}_{1.46}\text{Fe}_{0.8}\text{Ti}_{7.2}\text{O}_{16}$ Microrods: Synthesis, Double Absorption, and Magnetism // *Inorganic chemistry*. 2018. V. 57. № 24. P. 15187–15197.
17. Bevara S., Achary S.N., Garg N., Chitnis A., Sastry P.U., Shinde A.B., Krishna P.S.R., Tyagi A.K. Pressure and Temperature Dependent Structural Studies on Hollandite Type Ferrotitanate and Crystal Structure of a High Pressure Phase // *Inorganic Chemistry*. 2018. V. 57. № 4. P. 2157–2168.
18. Knyazev A.V., Chernorukov N.G., Letyanina I.A., Zakharova Y.A., Ladenkov I.V. Crystal structure and thermodynamic properties of dipotassium diiron(III) hexatitanium oxide // *J. Thermal Analysis and Calorimetry*. 2013. V. 112. P. 991–996.
19. Hayashi F., Furui K., Shiiba H., Yubuta K., Sudare T., Terashima C., Teshima K. Flux Growth of Single-Crystalline Hollandite-Type Potassium Ferrotitanate Microrods from KCl Flux // *Frontiers in Chemistry*. 2020. V. 20. P. 1–7.
20. Machida M., Ma X.W., Taniguchi H., Yabunaka J., Kijima T. Pillaring and photocatalytic property of partially substituted layered titanates, $\text{Na}_2\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_7$ and $\text{K}_2\text{Ti}_{4-x}\text{M}_x\text{O}_9$ (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu) // *J. Molecular Catalysis A: Chemical*. 2000. V. 155. P. 131–142.
21. Kang S.O., Jang H.S., Kim Y.I., Kim K.B., Jung M.J. Study on the growth of potassium titanate nanostructures prepared by sol-gel–calcination process // *Materials Letters*. 2007. V. 61. P. 473–477.
22. Groult D., Mercey C., Raveau B. Nouveaux oxydes a structure en fauillets: Les titanates de potassium non-stoechiometriques $\text{K}_x(\text{M}_y\text{Ti}_{2-y})\text{O}_4$ // *J. Solid State Chemistry*. V. 32. P. 289–296.
23. Reid A.F., Mumme W.G., Wadsley A.D. A new class of compound $\text{M}_x\text{A}_x^{3+}\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ ($0.60 < x < 0.80$) typified by $\text{Rb}_x\text{Mn}_x\text{Ti}_{2-x}\text{O}_4$ // *Acta Crystallographica Section B*. 1968. V. 24. P. 1228–1233.
24. Генкина Е.А., Максимов Б.А., Демьянец Л.Н., Лазаревская О.А. Синтез и структура нового соединения голландитового ряда // *Кристаллография*. 1993. Т. 38. № 6. С. 66–70.
25. Sasaki T., Watanabe M., Fujiki Y., Kitami Y., Yokoyama M. Crystal structure of octatitanate $\text{M}_2\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ (M = K, Rb) // *Journal of Solid State Chemistry*. 1991. V. 92. P. 537–542.
26. Watts J.A. $\text{K}_3\text{Ti}_8\text{O}_{17}$, a new alkali titanate bronze // *J. Solid State Chemistry*. 1970. V. 1. № 3–4. P. 319–325.
27. Вест. А. Химия твердого тела. Теория и приложения: В 2-х ч. Ч. 2. М.: Мир, под редакцией академика Ю. Д. Третьякова. 1988. С. 558.
28. Irvine J.T.S., Sinclair D.C., West A.R. Electroceramics: characterization by impedance spectroscopy // *Advanced Materials*. 1990. V. 3. P. 132–138.

СИНТЕЗ ПРЕКУРСОРОВ СЛОЖНЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭЛЕКТРОГЕНЕРИРОВАННЫХ РЕАГЕНТОВ

© 2021 г. А. Ф. Дресвянников^{1, *}, Е. В. Петрова¹, А. Н. Ахметова¹,
Л. И. Кашфразьева¹, И. Д. Твердов¹

¹Казанский национальный исследовательский технологический университет,
ул. К. Маркса, 68, Казань, 420015 Россия

*e-mail: a.dresvyannikov@mail.ru

Поступила в редакцию 12.03.2021 г.

После доработки 23.04.2021 г.

Принята к публикации 07.06.2021 г.

Разработаны научные основы синтеза прекурсоров наноструктурированных оксидных систем $Al_2O_3-ZrO_2-M_xO_y$ ($M = Mg, Y$). Изучены процессы, протекающие при формировании прекурсоров таких систем на основе оксидов алюминия и циркония в условиях быстрого смешения электрогенерированных реагентов, реализуемые в бездиафрагменном коаксиальном реакторе-электролизере. С использованием методов лазерной дифракции, рентгеновской дифрактометрии, потенциометрических измерений, рентгенофлуоресцентного и термического анализов исследованы анодные процессы, морфология частиц, фазовый, гранулометрический и элементный составы прекурсоров и оксидных систем. Предлагаемый подход позволяет получать сложные оксидные системы на основе бинарной системы $Al_2O_3-ZrO_2$, характеризующиеся наличием в них фазы тетрагонального диоксида циркония, стабильной в широком диапазоне значений температуры.

Ключевые слова: высокодисперсная оксидная система, электрогенерированные реагенты, анодное растворение, оксид алюминия, диоксид циркония

DOI: 10.31857/S0132665121050061

ВВЕДЕНИЕ

Основными компонентами технической керамики являются оксиды и бескислородные соединения металлов. При этом следует подчеркнуть, что оксиды алюминия и циркония являются важнейшими компонентами современной конструкционной керамики. Ключевым аспектом является кристаллическая модификация оксида, которая присутствует в составе керамики. В зависимости от термодинамических условий, ZrO_2 может присутствовать в виде одной из трех кристаллических модификаций: моноклинной ($m-ZrO_2$), тетрагональной ($t-ZrO_2$) и кубической ($c-ZrO_2$). Моноклинная фаза является устойчивой при комнатной температуре и может спонтанно превращаться в тетрагональную при механических напряжениях или при повышении температуры. Существует ряд способов управления фазовым составом керамик, которые включают диоксид циркония. Главные из них заключаются в легировании получаемой оксидной системы оксидами металлов с другой степенью окисления и термообработке [1–3].

Возможность получения высокопрочной керамики связана с открытием эффекта трансформационного упрочнения за счет контролируемого фазового перехода $t-ZrO_2 \rightarrow$

→ $m\text{-ZrO}_2$, сущность которого вытекает из явления полиморфизма диоксида циркония и возможности стабилизации высокотемпературных t -, c -фаз, а также мартенситного характера t – m -перехода. Эффект трансформационного упрочнения реализуется в случае, когда спеченный материал имеет в своем составе частицы $t\text{-ZrO}_2$, способные превращаться в $m\text{-ZrO}_2$. Возникающие при нагружении трещины распространяются в материале до тех пор, пока вблизи фронта распространения не оказывается зерно фазы $t\text{-ZrO}_2$ [2].

К настоящему времени установлены оптимальные условия стабилизации тетрагональной фазы диоксида циркония, которые при комнатной температуре соответствуют сочетанию вводимого катиона со степенью окисления III и достаточной близости его радиуса с радиусом Zr(VI), например, оксидом иттрия Y(III) и оксидами большого числа других редкоземельных элементов [4, 5].

При выборе оптимальных условий стабилизации тетрагональной фазы диоксида циркония в составе керамики важным фактором является применение относительно простых и малозатратных способов получения, обеспечивавших однородность фазового состава сложной оксидной системы и малый размер зерен, зависящих преимущественно от химического и фазового состава прекурсора.

В работах [6, 7] было показано, что однородности и нанодисперсности прекурсоров сложных оксидных систем на основе оксидов алюминия и циркония можно достичь путем применения коаксиального реактора-электролизера, обеспечивающего протекание реакций между электрогенерированными реагентами и ингредиентами электролита.

Цель исследования – это разработка способа получения сложных систем на основе бинарной оксидной системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$, содержащих иттрий(III) и магний(II), с применением электрогенерированных реагентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез прекурсоров оксидных систем проводили в коаксиальном бездиафрагменном электролизере, с существенно различающимися площадями электродов ($S_{\text{катода}} \ll S_{\text{анода}}$), где катодом служил стержень из стали X18H10T, а растворимым анодом – алюминиевый цилиндр (Al марки А7). В качестве базового электролита использовали раствор хлорида натрия с концентрацией 0,1, 0,5 М (NaCl марки “х. ч.”). Регулирование состава оксидных форм при получении прекурсоров многокомпонентных оксидных систем $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--MgO--Y}_2\text{O}_3$ осуществляли за счет введения в электролит соединений: 0,014 М $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$, 0,025 М $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 0,002 М $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Электрохимическое соосаждение проводили при плотностях анодного тока 70 и 150 А/м². Образующийся осадок выдерживали в маточном растворе в течение 48 ч, с целью обеспечения полноты кристаллизации осадка, затем отфильтровывали и высушивали при температуре 80°C.

Для получения устойчивых форм оксидов образцы подвергали высокотемпературной обработке при 550°C. Выбранные условия получения сложных оксидных систем приведены в табл. 1.

Электрохимические измерения проводили с использованием потенциостата Elins Р-2Х и электрохимической ячейки ЯСЭ-2 в потенциодинамическом режиме при скоростях развертки 1 и 10 мВ/с. Анодные поляризационные кривые снимали от установившегося стационарного потенциала электрода из алюминиевой фольги (А7) относительно хлоридсеребряного электрода сравнения. Вспомогательным электродом служил проволочный платиновый электрод. Измерения проводили в растворах с содержанием NaCl 0,1 и 0,5 моль/л с последующим введением в исследуемый раствор в зависимости от условий эксперимента $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

Таблица 1. Условия получения дисперсных сложных оксидных систем

Номер образца	$I, \text{A}/\text{M}^2$	Состав электролита С, моль/л			
		NaCl	Zr(NO ₃) ₄	Y(NO ₃) ₃	Mg(NO ₃) ₂
1	75	0.5	0.0450	0.0082	—
2		0.1	0.0300	0.0087	0.047
3	150	0.5	0.0300	0.0084	0.047

Размер частиц дисперсии и величину ξ -потенциала определяли методом динамического светорассеяния с помощью анализатора ZetasizerNano ZS, Malvern. Определение гранулометрического состава полученного порошка осуществляли с помощью лазерного анализатора Mastersizer 2000, Malvern.

Рентгенофлуоресцентный анализ для контроля элементного состава исследуемых образцов проводили с помощью портативного рентгенофлуоресцентного спектрометра S1 TITAN, Bruker. Определение фазового состава проводили на рентгеновском дифрактометре Rigaku SmartLab (угловой интервал 3°–65°, шаг сканирования 0.02, экспозиция 1 с в точке). Идентификацию кристаллических фаз осуществляли путем сопоставления полученных экспериментальных значений межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей с кристаллографической базой данных ICDD PDF-2. Количественное содержание фазового состава осадка рассчитывали по методу корундовых чисел. Расчет ОКР проводился после полнопрофильного описания экспериментальной дифрактограммы методом Паули.

Термический анализ проводили с использованием синхронного термоанализатора STA 6000, Perkin Elmer; нагревание образцов осуществляли в корундовом тигле в воздушной среде в интервале значений температуры 30–1000°C со скоростью 10°C/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор конфигурации электролизера объясняется симметричным распределением силовых линий электрического поля и существенной разницей – в 2–3 порядка – площадей катода и анода. Анализ теоретических зависимостей показывает, что на газовыделение существенно влияют электрохимические характеристики процесса и форма электролизера. Исследования [8, 9] подтверждают выводы о пропорциональности скорости газовой выделению плотности тока. Чем выше напряженность поля и величина заряда, тем больше пондеромоторные силы, отрывающие пузырек газа от электрода, и меньше размер пузырьков. Движущиеся по направлению снизу-вверх, пузырьки газа интенсифицируют перемешивание и обеспечивают движение потока жидкости в данном направлении.

В результате интенсивное выделение водорода на центральном электроде (катоде) приводит к гидродинамическим потокам, изначально направленным вдоль электрода, что обеспечивает перенос продуктов реакции по торообразной траектории по направлению от центра к периферийному электроду (аноду). Это позволяет в течение короткого времени доставлять продукты катодной реакции, например, OH⁻ – ионы, радикалы и т.п. в объеме электролита вплоть до поверхности анода и, в тоже время, препятствовать агрегированию формирующихся частиц [8, 9]. Следует отметить, что при подщелачивании раствора перенапряжение выделения водорода уменьшается. Оно снижается и с ростом температуры электролита, который обусловлен выделением в процессе электролиза джоулева тепла.

Для оценки влияния ионного состава раствора методом поляризационных измерений исследовали кинетику анодного растворения алюминия в зависимости от состава

Таблица 2. Физико-химические характеристики синтезированных дисперсных оксидных систем

Номер образца	Состав синтезированных образцов в пересчете на оксиды ω , мас. %				ξ , мВ	ВТ, %
	Al_2O_3	ZrO_2	MgO	Y_2O_3		
1	79.43	18.24	—	2.33	12.0	125.3
2	90.47	4.37	1.84	3.33	36.5	135.7
3	93.44	1.94	2.79	1.83	11.5	147.2

электролита. При отсутствии других компонентов в растворе хлорида натрия, на поверхности алюминиевого электрода могут динамически функционировать пассивные и активные участки, что косвенно отражается в виде флуктуаций электродного потенциала. Следует заметить, что хлорид-ионы являются сильнейшими активаторами процесса анодного растворения пассивирующихся металлов, способствуют трансформации поверхностного оксидного слоя и растворению алюминия. Можно констатировать, что совместное присутствие ионов циркония, магния, иттрия, нитрат- и хлорид-ионов в электролите способствует более интенсивному растворению металла, о чем свидетельствует характер анодных поляризационных кривых (рис. 1).

Анализ потенциодинамических поляризационных кривых (рис. 1) показывает, что введение в электролит ионов $Zr(IV)$ приводит к смещению значения стационарного потенциала, потенциала пробоя и потенциала пассивации в область более положительных значений. Наибольшее смещение потенциала алюминиевого анода в сторону более положительных величин наблюдается в случае получения прекурсоров оксидной системы $Al_2O_3-ZrO_2-MgO-Y_2O_3$. Константа Тафеля для анодного процесса на алюминиевом электроде в 0.5 М NaCl в случае его контакта с электролитом, содержащем катионы $Al(III)$, $Zr(IV)$, $Mg(II)$, и $Y(III)$ при получении прекурсоров сложной оксидной системы имеет наибольшую величину — 100 мВ, что, по всей видимости, связано с природой процессов, протекающих на электроде. Таким образом, подщелачивание объема раствора, рост концентрации ионов алюминия приводит к образованию аквагидроксикомплексов алюминия и других металлов, ионы которых присутствуют в электролите.

В результате совокупности процессов при анодном растворении алюминия, взаимодействия ионов гидроксила с ионами металлов (электрогенерированными и присутствующими в электролите) в объеме реактора имеет место формирование полиядерных аквагидроксикомплексов и, далее, на их основе — первичных частиц высокодисперсных прекурсоров оксидов данных металлов. Состав синтезированных дисперсных систем в пересчете на оксиды приведен в табл. 2.

Значение выхода по току алюминиевого анода в случае синтеза прекурсоров исследуемых оксидных систем существенно превышает 100%, что связано с явлением дифференц-эффекта и влиянием катионов металлов на анодное растворение алюминия [9].

Устойчивость суспензии к агрегированию характеризуется значениями ξ -потенциала, который зависит от размера частиц, химического и фазового состава, а также природы дисперсионной среды. При получении прекурсора сложной оксидной системы на основе $Al_2O_3-ZrO_2$ в реакторе-электролизере формируются положительно заряженные частицы, заряд и знак которых изменяются с течением времени в результате гидроксирования поверхности этих частиц вследствие непрерывного генерирования OH^- -ионов на катоде [9]. Ионы Zr^{4+} в комбинации с ионами $Mg(II)$, $Y(III)$ влияют на поведение дисперсной системы в целом, снижая величину ξ -потенциала со временем, что свидетельствует о метастабильности (лабильности) исследуемых формирований (рис. 2).

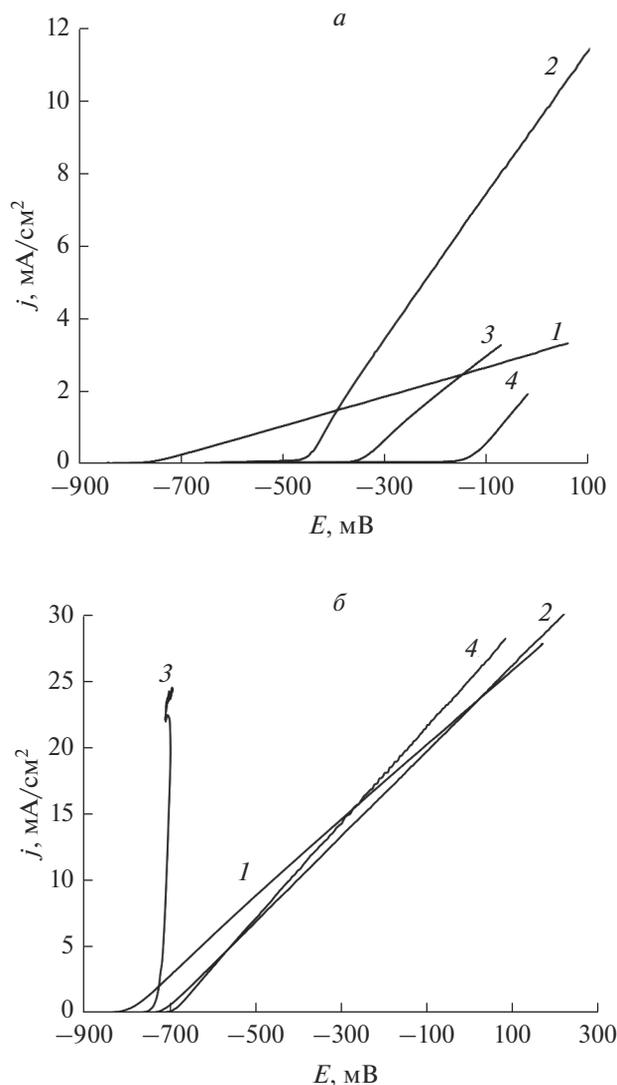


Рис. 1. Анодные потенциодинамические поляризационные кривые алюминия А5 (99.5%) в растворах NaCl 0.1 (а) и 0.5 (б) моль/л (скорость развертки потенциала 10 мВ/с) при получении прекурсоров оксидных систем: 1 – Al(III), 2 – Al(III)–Zr(IV), 3 – Al(III)–Zr(IV)–Y(III), 4 – Al(III)–Zr(IV)–Mg(II)–Y(III)).

Как уже было отмечено, избыток OH^- -ионов, поступающих от катода, постепенно приводит к гидроксированию поверхности частиц, сообщая им отрицательный заряд, а одновременное присутствие в составе электролита разновалентных ионов металлов, отличающихся коагулирующей способностью, может привести к адсорбции противоионов в сверхэквивалентных количествах. Совокупность этих факторов определяет склонность частиц к изменению ξ -потенциала. Для системы № 2, условия получения которой отличаются более низким содержанием Cl^- -ионов в электролите, предлагаемый ионный состав способствует формированию наиболее устойчивых ча-

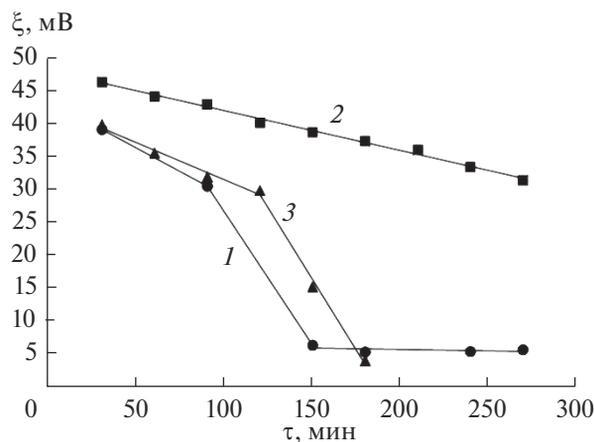


Рис. 2. Изменение ξ -потенциала прекурсоров исследуемых оксидных систем во времени, номер кривой соответствует номеру образца в табл. 1.

стиц. При росте концентрации хлорид-ионов до 0.5 М в электролите, после двух часов обработки суспензии электрическим полем, величина ξ -потенциала снижается в 3–3.5 раза, что связано, в том числе, и с фарадеевским увеличением содержания гидратированных полиионов Al^{3+} .

Распределение по размерам частиц прекурсоров сложных оксидных систем приведено на рис. 3. Полученные данные свидетельствуют о том, что введение ионов Mg^{2+} в электролит приводит к росту среднего размера частиц примерно в ~ 1.8 раза. Интенсификация процесса анодного растворения за счет повышения концентрации хлорида натрия с 0.1 до 0.5 моль/л и анодного тока с 75 до 150 A/m^2 приводит к незначительному уменьшению (примерно в 1.15 раза) среднего размера частиц (рис. 3а).

Термическое воздействие на образец (рис. 3б), как и следовало ожидать, способствует росту среднего размера частиц и, соответственно, смещению максимума кривой распределения в сторону больших значений.

Из данных ДСК (рис. 4, табл. 3) следует, что вследствие взаимодействия поверхности частиц прекурсоров сложных оксидных систем с непрерывно электрохимически генерируемыми OH^- -ионами, дегидратация протекает постепенно и непрерывно. Исходя из данных термического анализа можно заключить, что во всех рассматриваемых случаях первому эндоэффекту в области температур 25–200°C соответствуют процессы десорбции физически связанной воды (адсорбированной и кристаллизационной). Наличие второго эндоэффекта в интервале температур 180–330°C обусловлено удалением координационно-связанной воды из структуры байерита, и формированием двух фаз: бемита и низкотемпературного оксида алюминия ($\eta-Al_2O_3$).

В этом же температурном диапазоне происходит дегидратация гидроксида циркония с образованием кубической модификации диоксида циркония. В реакторе-электролизере идет постоянное генерирование OH^- -ионов на катоде, наиболее вероятным представляется протекание реакции образования гидроксида иттрия в растворе с сохранением остаточного количества исходного соединения (нитрата иттрия). При нагревании осадка до температуры, превышающей 200°C, наблюдаются тепловые эффекты, вклад в которые вносят дегидратация гидроксида и разложение нитрата иттрия.

Высокотемпературный эндоэффект в области 300–500°C характеризует удаление воды из структуры бемита и образование $\gamma-Al_2O_3$. В этом же диапазоне происходит фа-

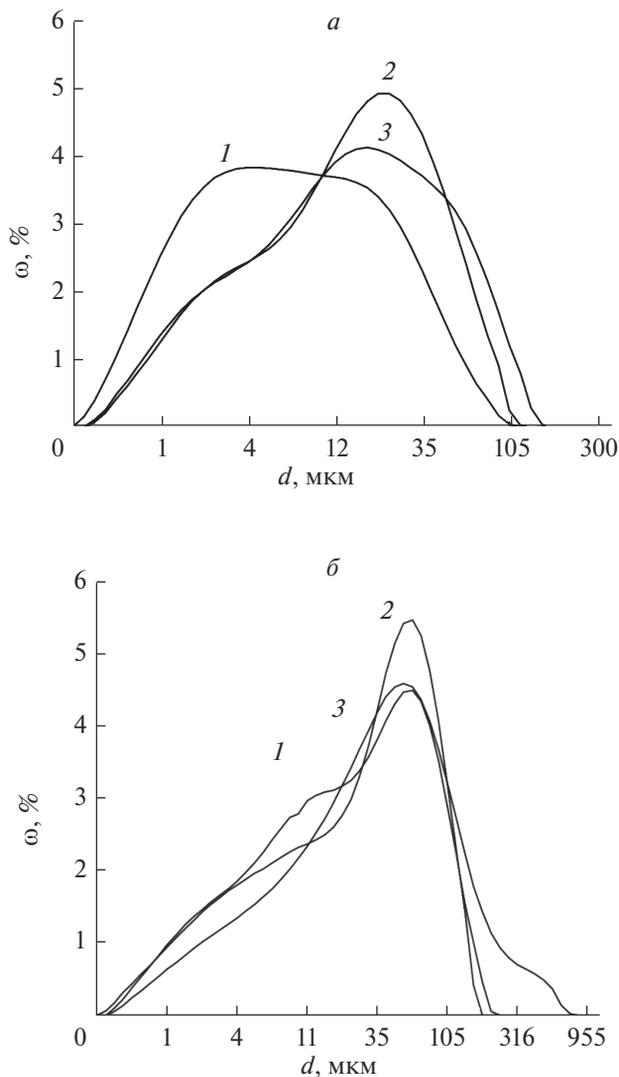


Рис. 3. Распределение по размерам частиц прекурсоров сложных оксидных систем, термообработанных при 80°C (*а*) и 550°C (*б*). Номер кривой соответствует номеру образца в табл. 1.

зовое превращение кубического диоксида циркония в тетрагональный. Третий низкоинтенсивный пик на кривых ДСК при температуре около 500–1000°C является аддитивным эффектом, обусловленным дегидратацией псевдобемита и фазовым переходом диоксида циркония.

Синтезированные образцы имеют более четко выраженные эндотермические эффекты чем образец, в котором отсутствует магний. Общая потеря массы имеет один порядок и связана, по всей видимости, с удалением хемосорбированной воды. В любом случае, предлагаемый подход позволяет получать оксидную систему, состоящую из стабилизированного $t\text{-ZrO}_2$, алюминийсодержащей фазы ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, либо алюмомагнезиальной шпинели MgAl_2O_4) с малым (2–3 мас. %) содержанием Y_2O_3 , что подтвер-

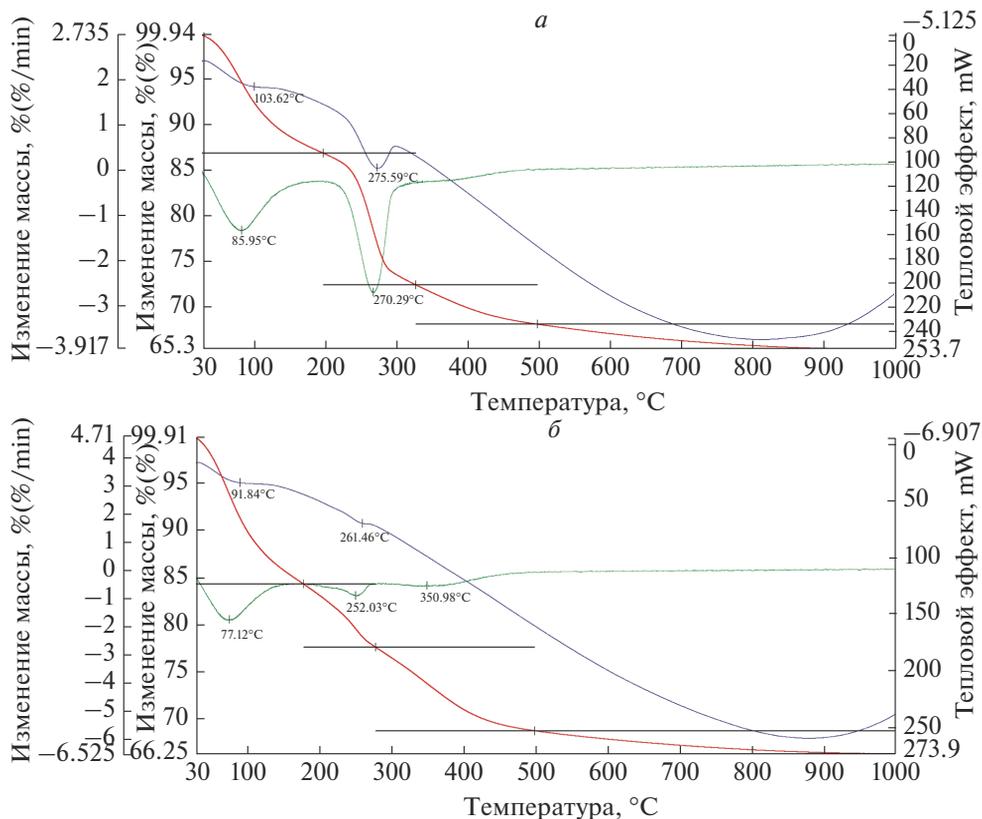


Рис. 4. Термоаналитические кривые ТГ, ДТГ, ДТА образцов № 1 (а) и № 3 (б).

ждается данными рентгенофазового анализа (рис. 5, табл. 4). Введение ионов Mg^{2+} в электролит, обуславливающее появление фазы алюмомагнезиальной шпинели, характеризующейся ОКР со средним размером 78 нм и повышение плотности анодного тока в два раза, практически не влияют на изменение размеров кристаллов $t-ZrO_2$.

На основании результатов исследований можно констатировать, что предлагаемый подход позволяет получать сложные оксидные системы на основе бинарной системы $Al_2O_3-ZrO_2$, характеризующиеся наличием в них фазы тетрагонального диоксида циркония, стабильной в широком диапазоне значений температуры. Это подход отли-

Таблица 3. Характерные термические эффекты прекурсоров сложных оксидных систем

Номер образца	Интервал температур (максимум эффекта), °C				Δm , мас. %
	Изменение массы, мас. %				
1	30–200 (86)	200–330 (270)	330–500 (–)	500–1000 (–)	34.46
	12.96	14.41	4.31	2.78	
3	30–180 (77)	180–280 (252)	280–500 (351)	500–1000 (–)	33.20
	15.61	6.68	8.49	2.42	

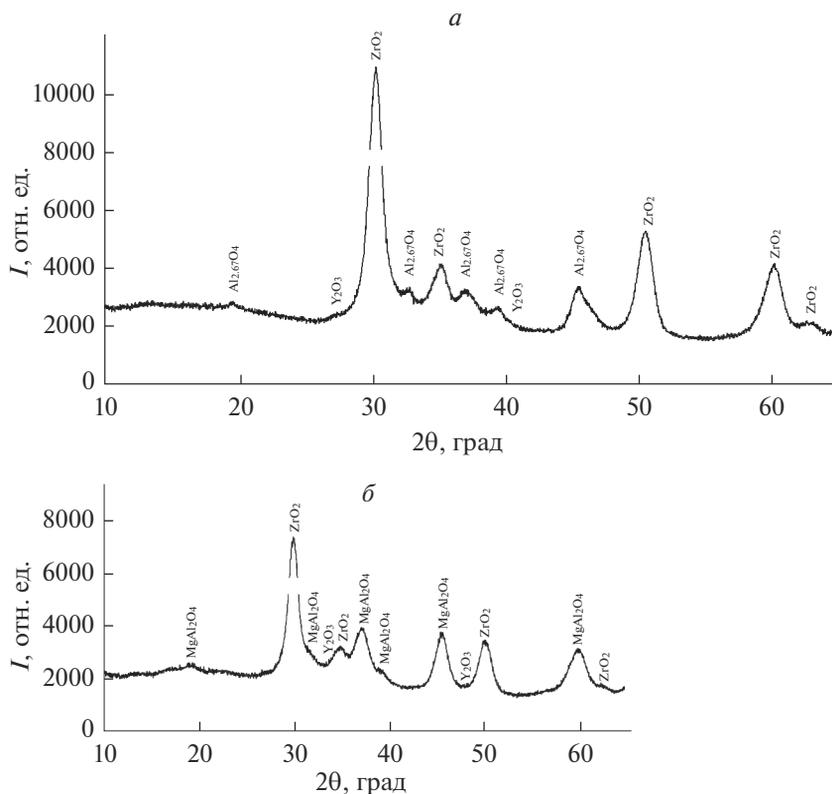


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы образцов № 1 (а) и № 3 (б) после термообработки при температуре 550°C.

чается внутренним генерированием реагентов для реакционной смеси, непрерывным перемешиванием раствора за счет интенсивного газовыделения, а также стабилизацией получаемых дисперсий в результате непрерывного гидроксирования поверхности формирующихся наночастиц прекурсоров оксидных систем, что в конечном итоге препятствует их агрегированию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен новый подход к получению прекурсоров сложных оксидных систем $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--M}_x\text{O}_y$ (где $\text{M} = \text{Mg}, \text{Y}$), основанный на электрогенерировании и взаимо-

Таблица 4. Фазовый состав и размер ОКР сложных оксидных систем

Номер образца	Фазовый состав	ω , мас. %	ОКР, нм
1	$\gamma\text{-Al}_{2,67}\text{O}_4$	73	16.0 ± 0.4
	$t\text{-ZrO}_2$	24	64.0 ± 1.2
	Y_2O_3	3	16.0 ± 0.3
3	MgAl_2O_4	87	78.0 ± 0.8
	$t\text{-ZrO}_2$	10	57.0 ± 1.4
	Y_2O_3	2	72.0 ± 0.9

действии реагентов с компонентами электролита в условиях специфического гидродинамического режима в коаксиальном реакторе-электролизере с существенно различающимися по площади электродами, который обеспечивает гомогенизацию суспензии за счет турбулентности, возникающей в результате интенсивного перемещения в замкнутом пространстве потоков пузырьков газа и жидкости по направлениям вверх и в противоположные стороны относительно центрального электрода.

Введение катионов металлов (Zr^{4+} , Mg^{2+} , Y^{3+}) и нитрат-аниона в исходный раствор электролита приводит к росту поляризующего тока (примерно в три раза) по сравнению с исходным раствором 0.5 М хлорида натрия и составляет около ~ 600 мА/см². Показано, что для синтезированных сложных оксидных систем величина выхода анодного процесса по току превышает 100%, что обусловлено дифференц-эффектом, а также влиянием ионного состава электролита на анодное растворение алюминия. Интенсификация процесса анодного растворения за счет повышения концентрации NaCl с 0.1 до 0.5 моль/л и анодного тока с 75 до 150 А/м² приводит к незначительному уменьшению (~ 1.15 раза) среднего размера частиц, при этом введение ионов Mg^{2+} в раствор электролита приводит к росту среднего размера частиц в ~ 1.8 –2 раза и формированию дисперсной системы с более однородным распределением частиц по размерам.

Введение в состав электролита указанных выше ионов влияет на поведение формирующихся дисперсных прекурсоров оксидных систем, что отражается в изменении величины ξ -потенциала во времени и свидетельствует о метастабильности (лабильности) исследуемых систем. Предлагаемый подход позволяет получать сложные оксидные системы, состоящие из стабилизированного *t*- ZrO_2 , алюминийсодержащей фазы γ - Al_2O_3 , либо алюмомагнезиальной шпинели $MgAl_2O_4$ с малым (2–3 мас. %) содержанием Y_2O_3 , что подтверждается данными рентгенофазового анализа.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП “Наноматериалы и нанотехнологии” Казанского национального исследовательского технологического университета в рамках государственного задания № 075-00315-20-01 “Катализ в нефтепереработке и нефтегазохимии” на 2020–2022 гг.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Oelgardt C., Anderson J., Heinrich J.G., Messing G.L.* Sintering, microstructure and mechanical properties of Al_2O_3 – Y_2O_3 – ZrO_2 (AYZ) eutectic composition ceramic microcomposites // *Journal of the European Ceramic Society*. 2010. V. 30. № 3. P. 649–656.
2. *Hannink R.H.J., Kelly P.M., Muddle B.C.* Transformation toughening in zirconia-containing ceramics // *J. American Ceramic Society*. 2000. V. 83. № 3. P. 461–487.
3. *Морозова Л.В., Панова Т.И., Дроздова И.А., Шилова О.А.* Особенности получения нанокерамики на основе стабилизированного диоксида циркония различного функционального назначения // *Перспективные материалы*. 2011. № 513. С. 561–568.
4. *Yinping Ye, Jiangong Li, Huidi Zhou, Jianmin Chen* Microstructure and mechanical properties of yttria-stabilized ZrO_2/Al_2O_3 nanocomposite ceramics // *Ceramics International*. 2008. V. 34. P. 1797–1803.
5. *Морозова Л.В., Дроздова И.А., Калинина М.В.* Синтез и исследование композиционных материалов в системе $ZrO_2(Y_2O_3)$ – $MgAl_2O_4$ // *Физика и химия стекла*. 2019. Т. 45. № 5. С. 485–496.
6. *Petrova E.V., Dresvyannikov A.F., Khairullina A.I.* Synthesis of Al_2O_3 – ZrO_2 – M_xO_y ($M = Mg, La$) complex oxide systems using electrogenerated reagents and their physicochemical properties // *Russian Chemical Bulletin*. 2020. Т. 69. № 5. С. 926–933.
7. *Петрова Е.В., Дресвянников А.Ф., Дарякенари М.А., Хайруллина А.И.* Физико-химические свойства прекурсоров оксидной керамики Al_2O_3 – ZrO_2 , полученных электрохимическим методом // *Журн. физической химии*. 2016. Т. 90. № 5. С. 762–767.
8. *Матов Б.М.* К определению электрического заряда газовых пузырьков, выделяющихся при электролизе // *Электрохимия*. 1973. Т. 9. № 10. С. 1495–1498.
9. *Петрова Е.В., Дресвянников А.Ф., Хайруллина А.И., Межевич Ж.В.* Физико-химические свойства оксида алюминия, синтезированного с использованием электрогенерированных реагентов // *Журн. физической химии*. 2019. Т. 93. № 7. С. 1103–1110.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ С ТОПОЛОГИЕЙ ТППМЭ МЕТОДОМ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

© 2021 г. М. Ю. Арсентьев^{1, *}, Е. И. Сысоев¹, С. В. Балабанов¹

¹*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия*

**e-mail: ars21031960@gmail.com*

Поступила в редакцию 12.04.2021 г.

После доработки 04.06.2021 г.

Принята к публикации 07.06.2021 г.

В данной работе проведено исследование физико-механических свойств изделий с геометрией ТППМЭ методом компьютерного моделирования. Расчеты производились методом FEM (гиперупругого вязкопластического разрушения с конечной деформацией), для типичных образцов материала полиамида-12, полученного селективным лазерным спеканием (SLS, Selective Laser Sintering). В результате исследования с использованием программы Comsol Multiphysics получены распределения механических напряжений и внешний вид деформированных изделий при различных значениях прикладываемого механического напряжения, а также деформационные кривые. Показана сходимость расчетов от размера сетки исследуемой модели. Результаты моделирования хорошо согласуются с экспериментальными данными. В результате исследования обнаружены высокие физико-механические характеристики образцов с предложенной геометрией.

Ключевые слова: трижды периодическая поверхность минимальной энергии, ячеистые структуры, метод конечных элементов, механическое напряжение, полиамид-12

DOI: 10.31857/S0132665121050048

ВВЕДЕНИЕ

Еще с давних времен, на протяжении многих веков открывались и исследовались вдохновленные природой математические поверхности, основанные на тригонометрических выражениях [1–14]. Долгое время областью математики и моделирования ограничивалось практическое использование данных форм из-за ограничений, связанных с экономической эффективностью и практической реализуемостью [15, 16]. В то же время, легкие и упорядоченные ячеистые структуры являются потенциальными кандидатами в качестве материалов с высочайшими удельными характеристиками, такими как превосходные энергопоглощающие характеристики, высокая жесткость и прочность, легкий вес и превосходные тепло- и звукоизоляционные свойства. Благодаря своим многочисленным свойствам, таким как способности изменять их удельную пористость, плотность, прочность и пластичность, на сегодняшний день ячеистые структуры находят широкое применение во многих областях, в частности как биомедицинские имплантаты [17], энергопоглощающие материалы [18].

Традиционные методы получения материалов с ячеистой структурой включают в себя метод инъекции газа [19], темплатный метод [20, 21], метод консолидации тканых проволочных сеток [22] и др. Однако данные методы ограничивают технологиче-

ское изготовление материалов, позволяя создавать только неоднородные стохастические пены или трехмерные проволочные каркасы. Недавние достижения в технологии аддитивного производства (additive manufacturing, AM) способны устранить вышеупомянутые ограничения и позволяют получать сотовые материалы со сложной топологией [23, 24]. Среди процессов аддитивного производства можно выделить два ключевых процесса, основанных на плавлении и сплавлении/спекания порошков вместе: селективное лазерное плавление (Selective laser melting, SLM) и селективное лазерное спекание (Selective laser sintering, SLS). Такой подход позволяет изготавливать металлические, керамические компоненты с исключительно высокой плотностью и сложной геометрией [25–29].

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе использовались метод конечных элементов (Comsol) совместно с программой (модулем) polyUmod, основанном на модели FEN. FEN – это универсальная конститутивная модель, которая, как было показано ранее, наилучшим образом позволяет описывать механические свойства термопластичного материала, используемого для 3D-печати [30–33]. Модель FEN считается наиболее сложной и совершенной и дает наиболее точное соответствие для материалов, используемых в 3D печати.

В модели FEN приложенный градиент деформации \mathbf{F} действует на несколько (до 4) макромолекулярных сетей и раскладывается на упругую \mathbf{F}_i^e вязкопластическую \mathbf{F}_i^{vp} оставляющие:

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}_i^e \mathbf{F}_i^{vp}. \quad (1)$$

Структура модели FEN может быть представлена в виде четырех параллельных сетей, как показана на рис. 1.

Модель состоит из трех параметров: напряжения, текучести и разрушения. Функция плотности энергии деформации для i -ой сети имеет следующий вид:

$$\Psi_i = f_{i\mu} \left[f_{i\epsilon P} f_{iM} \Psi_{yi} + \frac{k}{2} (J_i^e - 1)^2 \right], \quad i \in [1, 4], \quad (2)$$

$$J_i^e = \det[\mathbf{F}_i^e], \quad (3)$$

$$I_{li}^{e*} = \text{tr} \left[\left(J_i^e \right)^{\frac{2}{3}} \mathbf{F}_i^e \mathbf{F}_i^{eT} \right], \quad (4)$$

$$I_{2i}^{e*} = \frac{1}{2} \left(\text{tr} \left[\left(J_i^e \right)^{\frac{2}{3}} \mathbf{F}_i^e \mathbf{F}_i^{eT} \right]^2 - \text{tr} \left[\left(J_i^e \right)^{\frac{2}{3}} \mathbf{F}_i^e \mathbf{F}_i^{eT} \right]^2 \right), \quad (5)$$

где $f_{i\mu}$ – коэффициент модуля сдвига; $f_{i\epsilon P}$ – коэффициент эволюции вязкопластического течения; f_{iM} – коэффициент разрушения по Маллинзу. Если образец вначале деформируется, а затем освобождается от нагрузки, то для вторичной деформации требуется меньшее напряжение. Этот эффект (эффект Маллинза) количественно выражается гистерезисной энергией.

Далее, в формуле (5) k – модуль объемной упругости; Ψ_{yi} – плотность энергии деформации, заданный моделью Йо с одним членом Муни–Ривлина I_{2i}^{e*} , таким, что

$$\Psi_{yi} = C_{10} (I_{li}^{e*} - 3) + C_{20} (I_{li}^{e*} - 3) + C_{30} (I_{li}^{e*} - 3) + C_{01} (I_{2i}^{e*} - 3), \quad (6)$$

где C_{10} , C_{20} , C_{30} и C_{01} параметры материала, МПа.

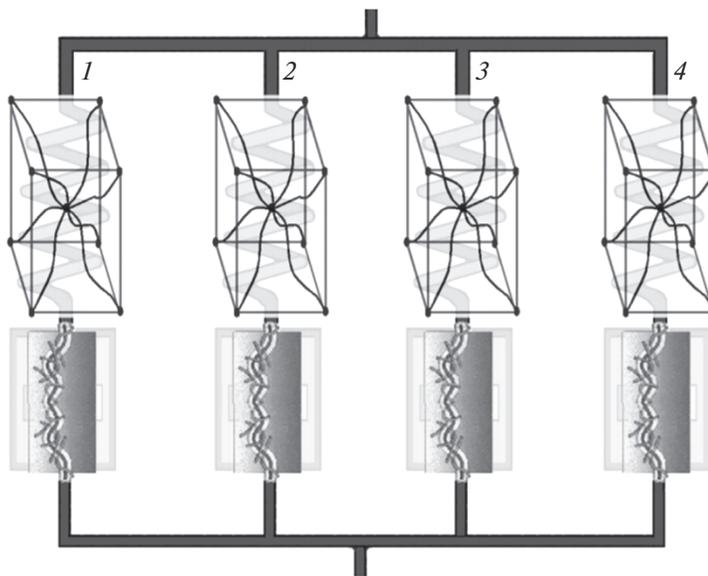


Рис. 1. Реологическое представление модели FEN.

Модель гиперупругого материала Йо – это феноменологическая модель деформации почти несжимаемых нелинейно-упругих материалов, таких как резина. Модель основана на наблюдении Рональда Ривлина о том, что упругие свойства резины можно описать с помощью функции плотности энергии деформации.

Общее напряжение вычисляется по формуле:

$$\sigma = \sum_{i=1}^4 \sigma_i = \sum_{i=1}^4 (J_i^e)^{-1} (\mathbf{F}_i^e)^{-1} \frac{\partial \Psi_i}{\partial \mathbf{F}_i^e} (\mathbf{F}_i^e)^{-T}. \quad (7)$$

Скорость вязкопластической части градиента деформации для i -ой сети определяется как:

$$\dot{\mathbf{F}}_i^{vp} = \dot{\gamma}_i^{vp} (\mathbf{F}_i^e)^{-1} \frac{S_i}{\tau_i} \mathbf{F}, \quad (8)$$

где $S_i = \sigma_i - \text{tr}(\sigma_i)/3$ девиаторное напряжение, МПа; $\tau_i = \sqrt{3S_i : S_i/2}$ напряжение по Мизесу, МПа; $\dot{\gamma}_i^{vp}$ скорость вязкопластической деформации, определяемая следующим законом:

$$\dot{\gamma}_i^{vp} = \dot{\gamma}_0 \left(\bar{\lambda}_i^{vp} - 1 \right) \left\langle \left\langle \frac{\tau_i}{g_p g_{ei1} g_{ei2} \tau_i} - \tau_0 \right\rangle \right\rangle^{m_i}, \quad (9)$$

где $\dot{\gamma}_0$ – эталонная скорость деформации; $\bar{\lambda}_i^{vp} = \sqrt{\text{tr}[\mathbf{b}_i^{vp}]/3}$ – вязкопластическое растяжение с $\mathbf{b}_i^{vp} = \mathbf{F}_i^{vp} \mathbf{F}_i^{vp T}$; τ_0 – начальный предел текучести; $g_p = \langle 1 + \text{tr}(\sigma)/3p_0 \rangle$ – фактор зависимости от давления, где p_0 параметр материала; $\langle \rangle$ – скобки Маколея;

Таблица 1. Число элементов в полигональной сетке, использовавшихся для моделирования ТППМЭ решетки (Примитив-Р).

Порядковый номер кривой	Число элементов	Расчетный предел прочности, МПа
1	6244	0.97
2	7996	3.16
3	10414	3.64

g_{ei1} и g_{ei2} – сопротивление вязкопластическому потоку, определяемое следующим уравнением:

$$\dot{g}_{ei1} = \frac{1}{D_{e1}}(g_{ss1} - g_{ei1})\dot{\gamma}_i^{vp}; \quad \dot{g}_{ei2} = \frac{1}{D_{e2}}(g_{ss2} - g_{ei2})\dot{\gamma}_i^{vp}, \quad (10)$$

где $g_{ei1} = g_{ei2} = 1$ при $t = 0$; g_{ss1} , g_{ss2} , D_{e1} и D_{e2} – параметры материала. Коэффициент эволюции вязкопластического течения в формуле (2) определяется как:

$$\dot{f}_{iEP} = \frac{1}{C_\epsilon}(f_{ss} - f_{iEP})\dot{\gamma}_i^{vp}, \quad (11)$$

где f_{ss} и C_ϵ параметры материала, при которых $f_{iEP} = 1$ при $t = 0$. Этот фактор полезен для некоторых полимеров, эффективная жесткость которых немного снижается из-за накопления вязкопластической деформации.

Повреждения, в виде снижения жесткости и прочности, учитываются в модели через фактор разрушения Маллинза f_{iM} в формуле (2), описываемый как:

$$f_{iM} = 1 - \frac{1}{r} \operatorname{erf} \left[\frac{U_{i,dev}^{\max} - U_{i,dev}}{\hat{U} + \beta U_{i,dev}^{\max}} \right], \quad (12)$$

где erf – функция ошибок; $U_{i,dev}$ – девiatorная часть плотности энергии деформации; $U_{i,dev}^{\max} = \max[U_{i,dev}, U_{i,dev}^{\max}]$ при нагрузке, и $U_{i,dev}^{\max}/U_{i,dev} = -\alpha$ при нагрузке, где $r \geq 1$; \hat{U} , α и β параметры материала.

В работе использовались образцы размером $2 \times 2 \times 2$ ячейки (рис. 2). Используемый в расчетной модели материал – полиамид-12 (SLS 3D Печать). Коэффициент заполнения объема составлял 20%, скорость деформации – 0.004 с^{-1} .

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

На рис. 2 представлен вид ТППМЭ решетки размером $2 \times 2 \times 2$, а на рис. 3 – соответствующий вид кривой деформация–напряжение, на котором виден максимум. В соответствии с ГОСТ 4651-2014 (ISO 604:2002, MOD), за прочность образцов принимали пик (максимум) на деформационной кривой, который соответствует переходу образца в область пластической деформации. Каждая кривая представляет собой график зависимости нагрузки от деформации. Кривые имеют ярко выраженные экстремумы (пики), каждый из которых соответствует разрушению одного из слоев ячеек, лежащих в плоскости, перпендикулярной оси нагружения. В таблице представлен расчетный предел прочности.

Результаты расчета кривых напряжение–деформация (рис. 3) для модели ТППМЭ решетки (Примитив-Р) с использованием полигональных сеток с различным числом элементов, в сравнении с экспериментальными данными, показывают, что модель, содержащая 10414 элементов, удовлетворительно описывает свойства изучаемого объекта.

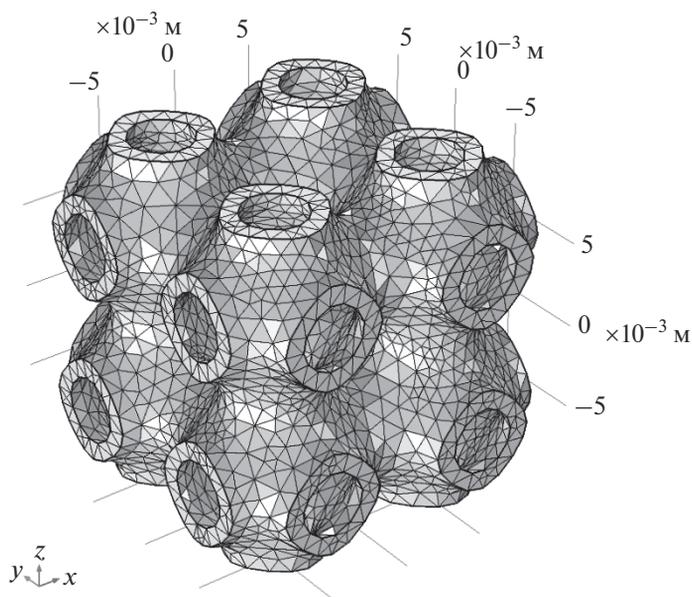


Рис. 2. Внешний вид ТППМЭ решетки (Примитив-Р) размером $2 \times 2 \times 2$.

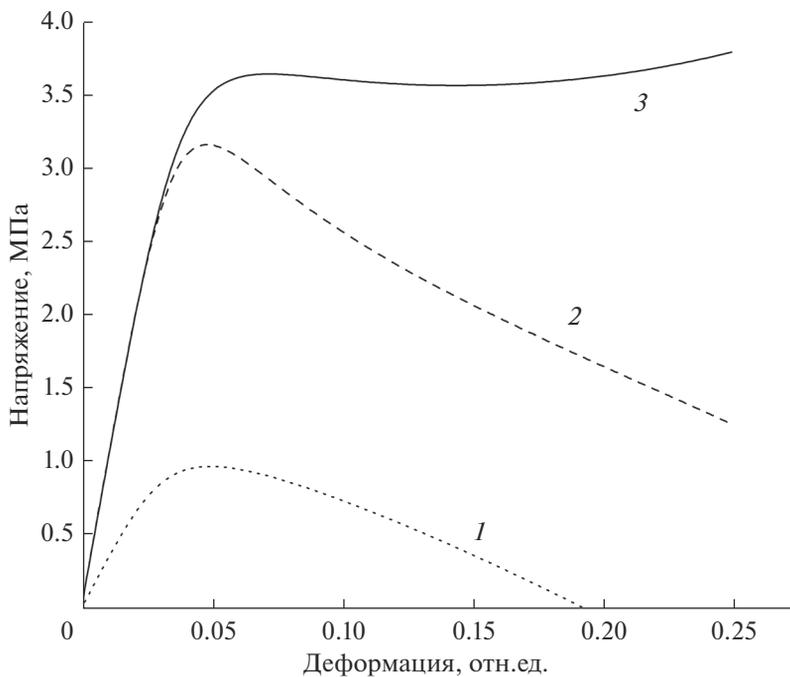


Рис. 3. Зависимость рассчитанной кривой напряжение–деформация от числа элементов в полигональной сетке для модели ТППМЭ решетки (Примитив-Р) размером $2 \times 2 \times 2$ (материал – полиамид 12). Порядковый номер кривой соответствует числу элементов из таблицы 1.

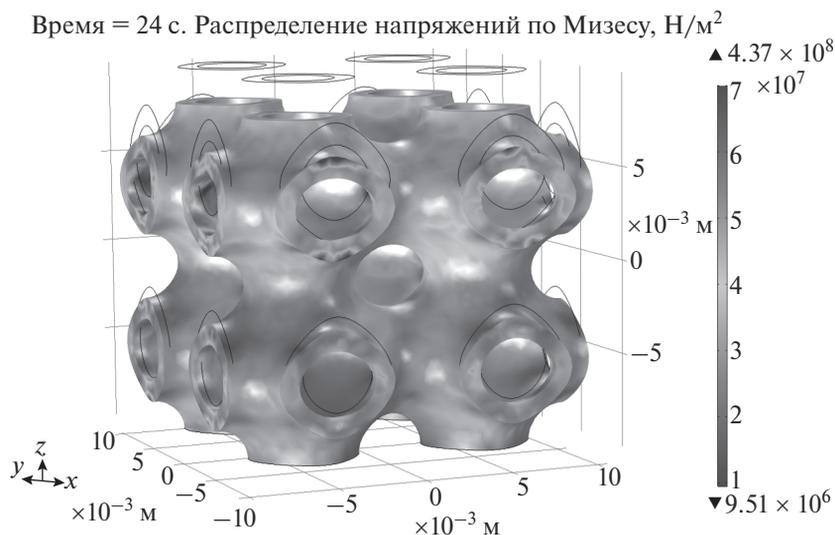


Рис. 4. Распределение напряжений для ТППМЭ решетки (Примитив-Р) размером $2 \times 2 \times 2$.

При относительно высоком выбранном нами для исследований коэффициенте заполнения объема (20%), как правило, не наблюдается сложный характер деформации (вращения, изгибы, вызванные деформацией соседних ячеек), как показано в данном исследовании (рис. 4) и в работах [33, 34]. Кроме того, наблюдаются достаточно высокая концентрация напряжений на определенных участках образца, а также высокая неравномерность распределения напряжений. Наши исследования (рис. 4) и исследования авторов [33, 34] подтверждают данный факт. Как обнаружили авторы расчетными и экспериментальными методами Montazerian и др. [36] и Abou-Ali и др. [33] вращения и изгибы наблюдаются при более низких коэффициентах заполнения объема. Из рис. 4 видно, что верхний слой ячеек подвергается большей деформации, чем нижний, что также согласуется с наличием пика для кривой 3 на рис. 2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Произведено компьютерное моделирование испытания на сжатие. В результате теоретического исследования были получены деформационные кривые для объектов с ТППМЭ геометрией, с различным числом элементов в полигональной сетке. Используемый в расчетной модели материал – полиамид-12 (SLS 3D Печать). Были проведены исследования распределения механических напряжений, особенности деформаций (проверка на наличие изгибов и вращений ячеек) на примере образца из полиамида-12. Выявлено, что при деформации образца напряжения распределяются неравномерно. В результате компьютерного моделирования обнаружены перспективные механические свойства для изделий с топологией ТППМЭ.

Исследование механических свойств конструкций и разработка топологий выполнены за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-10171). Разработка методики моделирования механических свойств выполнена в рамках Госзадания ИХС РАН (номер государственной регистрации темы АААА-А19-119022290092-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bieri-Gross B., Nesper R.* Topological modeling of reconstructive phase transitions through periodic surfaces: Tin dioxide I - A calcium chloride to palladium fluoride type transition // *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie.* 2015. V. 641. P. 1503–1509.
2. *Makogon A.I., Shevchenko V.Ya., Sychov M.M.* Modeling of reaction-diffusion processes of synthesis of materials with regular (periodic) microstructure // *Open Ceramics.* 2021. in press.
3. *Bieri-Gross B., Nesper R.* Topological modeling of reconstructive phase periodic hyperbolic surfaces: The β -quartz to keatite type transition // *Zeitschrift Fur Kristallographie.* 2011. V. 226. P. 670–677.
4. *Шевченко В.Я.* Топологические формы будущего структурной химии новых веществ и материалов // *Труды Кольского научного центра РАН.* 2018. Т. 9. № 2–1. С. 109–114.
5. *Zürn A., Shnering H.G.* Topological analysis of mesoporous solids and their ordered pore structures by periodic nodal surfaces, PNS // *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie.* 2008. V. 634. P. 2761–2764.
6. *Leoni S., Nesper R.* Elucidation of simple pathways for reconstructive phase transitions using periodic equi-surfaces (PES) descriptors. II. The strontium disilicide transition // *Solid State Sciences.* 2003. V. 5. P. 95–107.
7. *Nesper R., Leoni S.* On tilings and patterns on hyperbolic surfaces and their relation to structural chemistry // *Chemphyschem.* 2001. V. 2. P. 413–422.
8. *Шевченко В.Я., Ковальчук М.В., Орыщенко А.С., Перевислов С.Н.* Новые химические технологии на основе реакционно-диффузионных процессов тьюринга // *Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах.* 2021. Т. 496. № 1. С. 25–29.
9. *Shevchenko V.Ya.* What is a chemical substance and how it is formed? // *Structural Chemistry.* 2012. V. 23. № 4. P. 1089–1101.
10. *von Shnering H.G., Nesper R.* How nature adapts chemical structures to curved surfaces // *Angeordnete Chemie International Edition.* 1987. V. 26. № 11. P. 1059–1200.
11. *Andersson S., Hyde S.T., Larsson K., Lidin S.* Minimal surfaces and structures: from inorganic and metal crystals to cell membranes and biopolymers // *Chemical Reviews.* 1988. v. 88. № 1. P. 221–242.
12. *Andersson S., Hyde S.T., von Shnering H.G.* The intrinsic curvature of solids // *Zeitschrift für Kristallographie.* 1984. V. 168. № 1–4. P. 1–17.
13. *von Shnering H.G., Nesper R.* Nodal surfaces of Fourier series: Fundamental invariants of structured matter // *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter.* 1991. V. 83. P. 407–412.
14. *Mackay A.L.* Crystallographic surfaces // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical and Physical Sciences.* 1993. v. 442. № 1914. P. 47–59.
15. *Schwarz H.A.* *Gesammelte Mathematische Abhandlungen,* Springer, Berlin. 1933. P. 1843–1921.
16. *Han L., Che S.* An Overview of Materials with Triply Periodic Minimal Surfaces and Related Geometry: From Biological Structures to Self-Assembled Systems // *Adv. Mater.* 2018. V. 30. № 17. P. 0935–9648.
17. *Thomsen P., Malmström J., Emanuelsson L., René M., Snis A.* Electron beam-melted, free-form-fabricated titanium alloy implants: Material surface characterization and early bone response in rabbits // *J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater.* 2009. V. 90. № 1. P. 35–44.
18. *Tancogne-Dejean T., Spierings A.B., Mohr D.* Additively-manufactured metallic micro-lattice materials for high specific energy absorption under static and dynamic loading // *Acta Materialia.* 2016. V. 116. P. 14–28.
19. *Leitlmeier D., Degischer H.P., Flankl H.J.,* Development of a foaming process for particulate reinforced aluminum melts // *Advanced Engineering Materials.* 2002. V. 4. № 10. P. 735–740.
20. *Wang Z., Jiao X., Feng P., Wang X., Liu Z., Akhtar F.* Highly porous open cellular TiAl-based intermetallics fabricated by thermal explosion with space holder process // *Intermetallics.* 2016. V. 68. P. 95–100.
21. *Korner C., Singer R.F.* Processing of metal foams—Challenges and opportunities // *Advanced Engineering Materials.* 2000. V. 2. № 4. P. 159–165.
22. *Ducheyne, P., Martens M.* Orderly oriented wire meshes as porous coatings on orthopaedic implants I: Morphology // *Clinical Materials.* 1986. V. 1. № 1. P. 59–67.
23. *Tancogne-Dejean T., Spierings A.B., Mohr D.* Additively-manufactured metallic micro-lattice materials for high specific energy absorption under static and dynamic loading // *Acta Materialia.* 2016. V. 116. P. 14–28.
24. *Yang L., Harrysson O., West H., Cormier D.* Compressive properties of Ti–6Al–4V auxetic mesh structures made by electron beam melting // *Acta Materialia.* 2012. V. 60. № 8. P. 3370–3379.
25. *Van Bael S., Chai Y.C., Truscillo S., Moesen M., Kerckhofs G., Van Oosterwyck H., Kruth J.-P., Schrooten J.* The effect of pore geometry on the in vitro biological behavior of human periosteum-derived cells seeded on selective laser-melted Ti6Al4V bone scaffolds // *Acta Biomaterialia.* 2012. V. 8. № 7. P. 2824–2834.

26. Bartolo P., Kruth J.-P., Silva J., Levy G., Malshe A., Rajurkar K., Mitsuishi M., Ciurana J., Leu M. Biomedical production of implants by additive electro-chemical and physical processes // *Cirp Annals-Manufacturing Technology*. 2012. V. 61. № 2. P. 635–655.
27. McKown S., Shen Y., Brookes W.K., Sutcliffe C.J., Cantwell W.J., Langdon G.S., Nurick G.N., Theobald M.D. The quasi-static and blast loading response of lattice structures // *International Journal of Impact Engineering*. 2008. V. 35. № 8. P. 795–810.
28. Yan C., Hao L., Hussein A., Wei Q., Shi Y. Microstructural and surface modifications and hydroxyapatite coating of Ti–6Al–4V triply periodic minimal surface lattices fabricated by selective laser melting // *Materials Science and Engineering: C*. 2017. V. 75. P. 1515–1524.
29. Olakanmi E.O., Cochrane R.F., Dalgarno K.W. A review on selective laser sintering/melting (SLS/SLM) of aluminium alloy powders: Processing, microstructure, and properties // *Progress in Materials Science*. 2015. V. 74. P. 401–477.
30. Bergstrom J.S. *Mechanics of Solid Polymers: Theory and Computational Modeling*. William Andrew. Elsevier. 2015. P. 520.
31. Abueidda D.W., Bakir M., Abu Al-Rub R.K.B., Jörgen S., Sobh N.A., Jasiuk I. Mechanical properties of 3D printed polymeric cellular materials with triply periodic minimal surface architectures // *Materials & Design*. 2017. V. 122. P. 255–267.
32. Bergström J. *PolyUMod User's Manual*. Veryst Engineering. LLC. Needham. MA. 2009. P. 7.
33. Abou-Ali A.M., Al-Ketan O., Lee D.-W., Rowshan R., Abu Al-Rub R.K. Mechanical behavior of polymeric selective laser sintered ligament and sheet based lattices of triply periodic minimal surface architectures // *Materials & Design*. 2020. V. 196. P. 109100.
34. Montazerian H., Davoodi E., Asadi-Eydivand M., Kadkhodapour J., Solati-Hashjin M. Porous scaffold internal architecture design based on minimal surfaces: a compromise between permeability and elastic properties // *Materials & Design*. 2017. V. 126. P. 98–114.

КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТА ДЛЯ 3D ПЕЧАТИ МЕТОДОМ ПОСЛОЙНОГО НАПЛАВЛЕНИЯ МАТЕРИАЛА

© 2021 г. М. В. Тимошенко^{1, *}, С. В. Балабанов¹, М. М. Сычев^{1, 2}, Д. И. Никифоров²¹*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 190034 Россия*²*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Московский пр., 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия***e-mail: timoshe-mikhail@mail.ru*

Поступила в редакцию 11.03.2021 г.

После доработки 18.05.2021 г.

Принята к публикации 07.06.2021 г.

В данной работе разработан термоэластопласт на основе бутадиен-стирольного каучука для 3D печати по технологии послойного наплавления материала. Выполнено 3D моделирование простых и сложных геометрических структур из разработанного материала. Подобраны параметры 3D печати, оптимально подходящие для данного материала.

Ключевые слова: термоэластопласт, 3D печать, FDM технология, 3D принтер, бутадиен-стирольный каучук, g-code

DOI: 10.31857/S0132665121050152

ВВЕДЕНИЕ

Резиновые материалы, используемые в настоящее время в различных отраслях промышленности, имеют высокие показатели прочности и эластичности. Помимо этого, такие материалы имеют множество недостатков, главными из которых является сложность технологического оборудования, а также высокие трудозатраты, требуемые для процесса изготовления изделий. Данный процесс требует применения специализированного дорогостоящего оборудования и является низкопроизводительным. Применение материалов, имеющих подобные свойства, способные многократно перерабатываться, позволяют значительно увеличить производительность, снизить трудозатраты, автоматизировать процесс изготовления и сделать безотходной технологию получения эластичных деталей из термоэластопластов на традиционном оборудовании по переработке пластиков [1].

Термоэластопласты – компаунды, состоящие из термопластичной и эластомерной составляющей. Эти полимерные материалы привлекли интерес научного сообщества благодаря своей уникальной эластичности и термопластичной обрабатываемости [2–4].

Выбор материалов для 3D печати с низким модулем Юнга и в то же время с высокой прочностью, на рынке весьма ограничен, в основном материалы, такие как ABS, PLA, HIPS, PP, PETG, PC имеют высокий показатель модуля Юнга и, следовательно, низкую упругость [5].

Таблица 1. Состав термоэластопласта

Компонент	Содержание, %
Бутадиен-стирольный каучук (SEBS) УН503	43
Полипропилен РР Н250 GP	43
Концентрат красителя черного ПФ1901/09	2
Масло вазелиновое МХ-200	12

Таблица 2. Характеристики термоэластопласта

Наименование показателя	Методика испытаний	Единицы измерения	Фактическое значение
Твердость по Шору D	ГОСТ 263-75	Усл.ед.	48
Плотность	ГОСТ 267-73	г/см ³	0.90
Показатель текучести расплава	ГОСТ 11645-73	г/10 мин (190°С, 5 кг)	3.1

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Сочетание в термоэластопласте стирола (этилен-бутадиен)-стирола (SEBS) и полипропилена (PP) на основе метода смешивания сочетает в себе преимущества эластичности SEBS и печати PP. Полипропилен распространен в различных областях промышленности благодаря своей отличной обрабатываемости, высоким прочностным характеристикам, перерабатываемости, низкой стоимости и т.д. [6]. Помимо этого, SEBS является важным полимерным эластомером, обладающим высоким удлинением при разрыве, низкой температурой обработки, низкой вязкостью расплава и низкой деформацией при формовании [7, 8]. Ожидается, что смешивание PP с SEBS откроет новые эластичные полимеры для использования в аддитивных технологиях с более широким спектром свойств, таких как высокое напряжение при разрыве, улучшенное удлинение и технологичность. Изменение содержания SEBS в компаундах позволяет пользователю контролировать гибкость и эластичность получаемого материала и печатных частей, расширяя диапазон применений.

На первом этапе был подобран состав (табл. 1) термоэластопласта. Данный состав хорошо экструдирован и обладает оптимальными характеристиками (табл. 2).

В 3D печати по технологии FDM используют прутки круглого сечения (филамент), самый распространенный диаметр филамента 1.75 мм. Для изготовления филамента диаметром 1.75 мм использовали одношнековый экструдер АBB ACS510 производительностью 5 кг/ч с установленной фильерой диаметром 1.78 мм для получения прутка.

Филамент был получен путем продавливания расплава термоэластопласта через отверстие фильеры. Материал, проходя через водяную баню, охлаждался и наматывался на катушку. Благодаря тянущему устройству, филамент был доведен до диаметра 1.75 мм, с максимальным отклонением ± 0.03 мм.

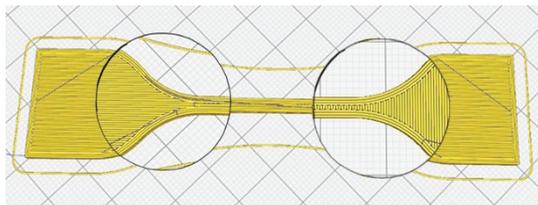


Рис. 1. Рендер лопатки с чередующимся расположением слоев.

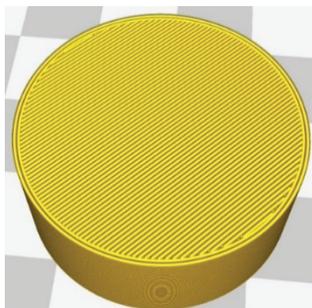


Рис. 2. Рендер цилиндра.

РЕЗУЛЬТАТЫ

За основу 3D печати были взяты стандартные лопатки второго типоразмера по ISO37-2013 [9], цилиндры диаметром 29 ± 0.5 мм высотой 12.5 ± 0.5 мм, а также примитив Шварца со стороной 30 мм.

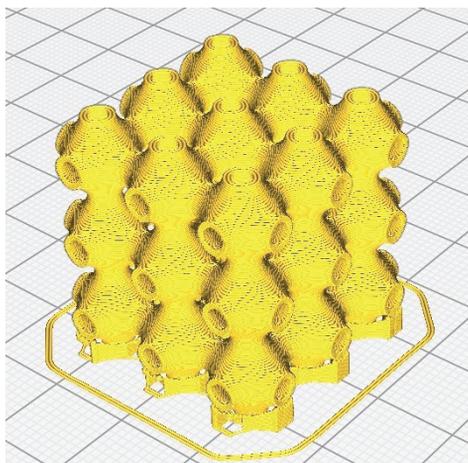


Рис. 3. Рендер примитива Шварца.



Рис. 4. Фотография лопатки, полученной методом FDM печати.



Рис. 5. Фотография цилиндра, полученного методом FDM печати.

Управляющие программы для печати (*g-code*) лопатки были сгенерированы в программе Cura с чередующимся нанесением слоев (рис. 1). Помимо лопаток был сгенерирован *g-code* для печати цилиндров диаметром 29 и высотой 12.5 мм (рис. 2), а также *g-code* примитива Шварца [10] со стороной 30 мм (рис. 3).

Для 3D-печати был использован принтер Wanhao duplicator i3, работающий по FDM-технологии, используемый диаметр сопла 0.4 мм. Наиболее оптимальные параметры печати из данного материала: температура сопла 230°C, температура столика 70°C, скорость печати 20 мм/с, откат прутка в экструдере отключен. На 3D-принтере были изготовлены лопатки (рис. 4), цилиндры (рис. 5) и примитивы Шварца (рис. 6) со 100% заполнением.

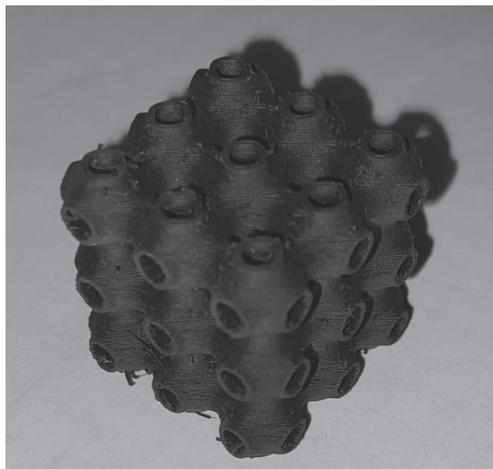


Рис. 6. Фотография примитива Шварца, полученного методом FDM печати.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Материалы с высокими упруго-прочностными характеристиками все чаще используют в аддитивных технологиях. Проведенное исследование показывает, что материал может значительно расширить спектр продуктов и свойств, используемых для аддитивных технологий.

Таким образом, разработанный термоэластопласт пригоден для 3D печати не только простых изделий, но и сложных геометрических структур с трижды периодической поверхностью, которые невозможно выполнить более простыми способами формования.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-10171).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ismail H., Suryadiansyah S.* Thermoplastic elastomers based on polypropylene/natural rubber and polypropylene/recycle rubber blends // *Polymer testing*. 2002. V. 21. P. 389–395.
2. *Banerjee S.S., Bhowmick A.K.* Novel nanostructured polyamide 6/fluoroelastomer thermoplastic elastomeric blends: Influence of interaction and morphology on physical properties // *Polymer*. 2013. V. 54. P. 6561–6571.
3. *Coran A.Y., Patel R.* Rubber-Thermoplastic Compositions. Part IV. Thermoplastic Vulcanizates from Various Rubber-Plastic Combinations // *Rubber Chem. Technol.* 1981. V. 54. P. 892–903.
4. *Banerjee S.S., Kumar K.D., Sikder A.K., Bhowmick A.K.* Nanomechanics and Origin of Rubber Elasticity of Novel Nanostructured Thermoplastic Elastomeric Blends Using Atomic Force Microscopy // *Macromol. Chem. Phys.* 2015. V. 216. P. 1666–1674.
5. *Shkuro, A. E., Krivinigov P. C.* 3D printing technologies and materials: tutorial // *Ural state forestry engineering University – Ekaterinburg Publ.* 2017, 320 p. (In Russian)
6. *Banerjee S.S., Bhowmick A.K.* Tailored Nanostructured Thermoplastic Elastomers from Polypropylene and Fluoroelastomer: Morphology and Functional Properties // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2015. V. 54. P. 8137–8146.
7. *Wilkinson A., Clemens M., Harding V.* The effects of SEBS-g-maleic anhydride reaction on the morphology and properties of polypropylene/PA6/SEBS ternary blends // *Polymer*. 2004. V. 45. P. 5239–5249.
8. *Setz S., Stricker F., Duschek T.* Morphology and mechanical properties of blends of isotactic or syndiotactic polypropylene with SEBS block copolymers // *J. Appl. Polym. Sci.* 1996. V. 59. P. 1117–1128.
9. ISO 37-2017 Rubber, vulcanized or thermoplastic – Determination of tensile stress-strain properties. Publication date: 2017-11-01 2017. 30 p.
10. *Sychov M. M., Lebedev L.A., Dyachenko S.V., Nefedova L.A.* Mechanical properties of energy-absorbing structures with triply periodic minimal surface topology // *Acta Astronautica*. 2018. V. 150. P. 81–84.

КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЭЛЕМЕНТАРНОЙ ЯЧЕЙКИ
НА ФИЗИКОМЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБРАЗЦОВ
С ТОПОЛОГИЕЙ “ПРИМИТИВ ШВАРЦА”© 2021 г. А. И. Макогон^{1, 2, *}, С. В. Балабанов¹, М. М. Сычев^{1, 2}¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Московский проспект, 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

*e-mail: makogon422833@gmail.com

Поступила в редакцию 11.03.2021 г.

После доработки 01.06.2021 г.

Принята к публикации 07.06.2021 г.

Целью работы было установление зависимости механической прочности изделий с геометрией Р-поверхности Шварца от числа и размера элементарных ячеек. Изделия изготавливались с помощью селективного лазерного спекания на 3D принтере EOS Formiga P110 из полиамида-12. Для моделирования образцов был разработан Grasshopper-скрипт. Grasshopper – визуальный язык программирования, интегрированный в САД-программу Rhinoceros 3D. Изготовленные образцы имели одинаковые габариты (вписаны в кубы размером 60 × 60 × 60 мм) и одинаковую степень заполнения пространства. Характер разрушения и области, в которых скапливаются максимальные напряжения в образцах были установлены с помощью метода конечных элементов в программе Comsol Multiphysics. Была выдвинута гипотеза, согласно которой, при увеличении числа элементарных ячеек растет удельная прочность образцов и предложена математическая модель, описывающая этот феномен. Механические испытания подтвердили эту гипотезу.

Ключевые слова: сотовые структуры, трижды периодические поверхности минимальной энергии, 3D печать, метод конечных элементов

DOI: 10.31857/S0132665121050103

ВВЕДЕНИЕ

Трижды периодические поверхности минимальной энергии (ТППМЭ) – поверхности, имеющие нулевую среднюю кривизну и инвариантные относительно трансляций в решетке третьего ранга [1]. Наиболее известной подобной поверхностью является Р-поверхность Шварца. Эту поверхность можно описать аппроксимационным уравнением (1)

$$\cos(x) + \cos(y) + \cos(z) = t. \quad (1)$$

Важным свойством ТППМЭ является нулевая средняя кривизна, что означает, такие поверхности способны рассеивать энергию, приложенную под любым углом наилучшим образом, так как у них отсутствуют концентраторы напряжений.

ТППМЭ являются неограниченными поверхностями, так как вокруг них невозможно описать сферу с конечным радиусом. Следствием этого является то, что изде-

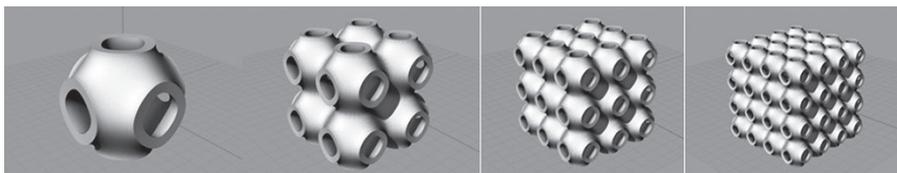


Рис. 1. Рендеры образцов.

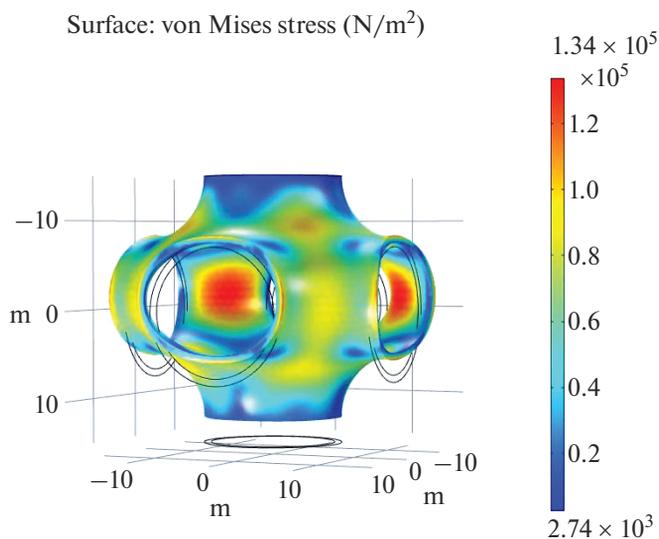


Рис. 2. Распределение напряжений в элементарной ячейке образца с топологией “примитив Шварца”.

для с геометрией ТППМЭ не могут в полной мере проявлять свойства ТППМЭ, а только приближаются к ним.

Трижды периодические поверхности минимальной энергии известны с XVII в., практическое применение их стало возможным только в последние десятилетия, так как их изготовление возможно только с применением аддитивных технологий [2].

В работе [3] показано, что ТППМЭ способны рассеивать различные виды энергии наиболее эффективным образом, в работе [4] показано, что по удельным характеристикам они превосходят традиционные сотовые структуры.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗЦОВ

Для моделирования образцов был разработан скрипт на визуальном языке программирования Grasshopper, который позволяет генерировать ТППМЭ, а также манипулировать их геометрией (рис. 1). Дальнейшие этапы моделирования осуществлялись в CAD-программе Rhinoceros 3D.

Для установления поведения изделий под нагрузкой и определения областей, в которых накапливаются наибольшие напряжения, использовался метод конечных элементов [5] с использованием программы Comsol Multiphysics. Было установлено, что наибольшие напряжения скапливаются в середине ячеек (рис. 2).

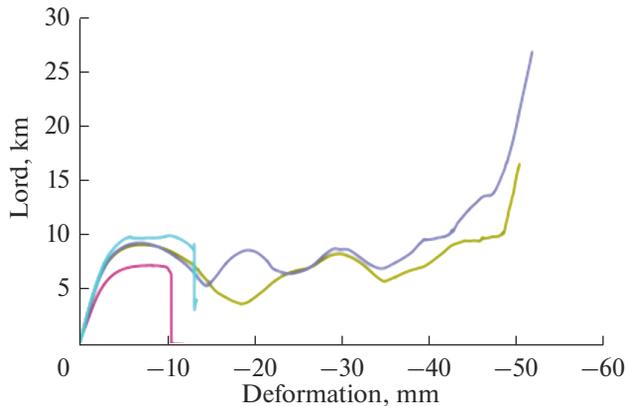


Рис. 3. Деформационные кривые образцов.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ

Образцы были изготовлены с помощью селективного лазерного спекания на 3Д принтере EOS Formiga P110 из полиамида-12 [6]. Образцы вписывались в куб размером $60 \times 60 \times 60$ мм. Степень заполнения пространства образцов составляет $\phi = 0.18$. Площадь сечений, в которых скапливаются наибольшие напряжения, составила 5.1 см^2 . Размер элементарных ячеек образцов варьировался от 60 до 15 мм, число ячеек в грани образцов изменялось от 1 до 4. Была выдвинута гипотеза, согласно которой, удельные механические свойства будут расти по мере уменьшения размера элементарных ячеек.

ПРОВЕДЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ ИСПЫТАНИЙ

Механические испытания образцов проводились в соответствии с ГОСТ 4651-2014 (ISO 604-2002) [7]. Поведение полимерных материалов под нагрузкой описывается деформационными кривыми. Форма деформационных кривых (рис. 3) обуславливается геометрией образцов. Каждый экстремум на кривых соответствует разрушению одного слоя элементарных ячеек перпендикулярно оси нагружения. Первый пик на деформационной кривой соответствует переходу образца в область пластической деформации, его значение принималось за предел прочности.

Механические испытания подтвердили гипотезу. На рис. 4 представлена зависимость прочности от числа элементарных ячеек.

Максимальные напряжения концентрируются на краях образцов в граничных ячейках, что объясняет обнаруженную закономерность. В этих областях начинается разрушение (рис. 5). Прочность растет вместе с числом элементарных ячеек. Причиной этого является изменение соотношения между незамкнутыми ячейками на границах образцов и замкнутыми в объеме. Это соотношение описывается выражением (2)

$$X(n) = \frac{(n-1)^2}{n^2} + 1, \quad (2)$$

где $X(n)$ – соотношение количества объемных ячеек к общему количеству ячеек, n – количество ячеек в грани образца.

Если умножить полученное соотношение на прочность одной элементарной ячейки, можно получить выражение (3), связывающее число элементарных ячеек и механическую прочность образцов:

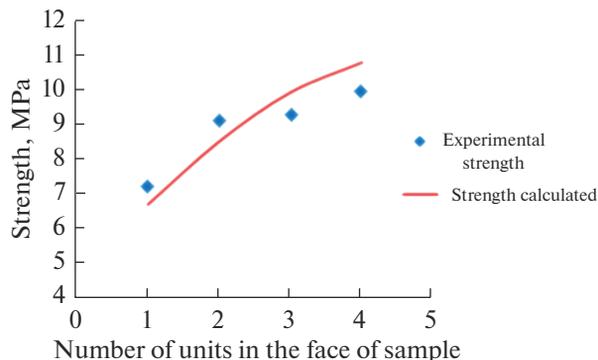


Рис. 4. Прочность образцов.

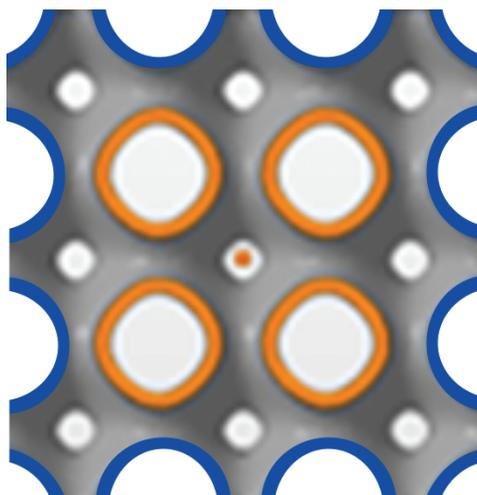


Рис. 5. Закрытые (оранжевые) и открытые (синие) ячейки в образце.

$$\sigma = \sigma_0 \left(\frac{(n-1)^2}{n^2} + 1 \right), \quad (3)$$

где σ_0 – прочность образца с одной элементарной ячейкой, σ – прочность образца.

Корреляция между расчетными значениями прочности и значениями, полученными в ходе физико-механических испытаний составила 0.96.

Установлено, что при росте числа элементарных ячеек растут удельные механические характеристики в соответствии с выражением (3), следовательно, при проектировании изделий, в основе которых лежат ТППМЭ, необходимо стремиться к уменьшению размера элементарных ячеек, однако уменьшение имеет технологические границы, обусловленные разрешением 3Д принтеров, при слишком маленьком размере элементарных ячеек существенную роль будут играть дефекты 3Д печати.

Механические свойства образцов с топологией “примитив Шварца” выше традиционных сотовых структур. Это делает объекты с такой топологией очень перспективными [8].

Исследование механических свойств конструкций и разработка топологий выполнены за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-73-10171). Разработка методики моделирования механических свойств выполнена в рамках Госзадания ИХС РАН (номер госрегистрации темы АААА-А19-119022290092-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Schwarz H.A.* Gesammelte Mathematische Abhandlungen. Springer, Berlin. 1933.
2. *Shahrubudin N., Lee T.C., Ramlan R.* An Overview on 3D Printing Technology: Technological, Materials, and Applications // *Procedia Manufacturing*. 2019. V. 35. P. 1286–1296.
3. *Abueidda D.W., Elhebeary M., Shiang C.S., Pang S., Abu Al-Rub R.K.* Mechanical properties of 3D printed polymeric Gyroid cellular structures: Experimental and finite element study // *Materials & Design*. 2019. V. 165. № 107597.
4. *Shevchenko V.Ya., Sychev M.M., Lapshin A.E., Lebedev L.A.* Ceramic Materials with the Triply Periodic Minimal Surface for Constructions Functioning under Conditions of Extreme Loads // *Glass Physics and Chemistry*. 2017. V. 43(6). P. 605–607.
5. *Zienkiewicz O.C.* The finite element method in engineering science, second ed. McGraw-Hill, New York. 1971.
6. *Wolfgang G., Djavid R.* Nylon 12-Preparation, Properties, and Applications // *Ind. Eng. Chem*. 1970. V. 62. P. 16–22.
7. ISO 604:2002. Plastics. The technique of compressive strength measurements. (ISO 604:2002, MOD).
8. *Sychev M.M., Lebedev L.A., Dyachenko S.V., Nefedova L.A.* Mechanical properties of energy-absorbing structures with triply periodic minimal surface topology // *Acta Astronautica*. 2018. V. 150. P. 81–84.

КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ

ВЛИЯНИЕ ТОЛЩИНЫ СЛОЕВ В МЕТОДЕ MCVD
НА СОСТАВ ФТОРСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА© 2021 г. А. Ю. Кулеш¹, *, М. А. Ероньян¹¹АО «Концерн «Центральный научно-исследовательский институт «Электроприбор»,
Малая Посадская, 30, Санкт-Петербург, 197046 Россия

*e-mail: parkur89@ya.ru

Поступила в редакцию 18.03.2021 г.

После доработки 31.05.2021 г.

Принята к публикации 07.06.2021 г.

Исследуется влияние толщины осаждаемых пористых слоев из наноразмерных частиц диоксида кремния в MCVD методе на эффективность их легирования фтором. Его содержание определяли в заготовках по изменению показателя преломления стекла. Результаты исследований показали, что содержание фтора определяется скоростью перемещения горелки, то есть длительностью процесса фторирования пористого слоя из частиц SiO₂, а не его толщиной.

Ключевые слова: парофазное осаждение, кварцевое стекло, фтор, легирование фтором, заготовки, показатель преломления

DOI: 10.31857/S0132665121050097

Физико-химические процессы в модифицированном методе химического парофазного осаждения (MCVD) при изготовлении световодов из кварцевого стекла, легированного фтором, исследуются более 40 лет. Механизм влияния толщины осаждаемого кварцевого стекла, легированного фтором на его состав окончательно не установлен. Результаты двух работ [1, 2] показали увеличение содержания фтора с толщиной осаждаемого монослоя стекла. Такой факт авторы, ссылаясь на работу [3], объясняют снижением улетучивания фтора при увеличении толщины осаждаемого пористого слоя.

В работе [1] при двухстадийном методе MCVD фтор удаляется на первой стадии, когда предыдущий фторсиликатный остеклованный слой нагревается при высокой температуре в атмосфере чистого кислорода, содержащего пары SiCl₄. Поэтому увеличение толщины остеклованного слоя снижает долю обедненного слоя фтором стекла.

В [2] при одностадийном методе MCVD толщина осаждаемого слоя увеличивается одновременно с уменьшением скорости перемещения горелки. В этом случае содержание в стекле фтора определяется, скорее, длительностью процесса его диффузии в наноразмерные частицы SiO₂ [4], а не толщиной пористого слоя. Тем не менее, факт существенного изменения показателя преломления (ПП) фторсиликатного стекла с изменением скорости перемещения горелки в одностадийном MCVD методе [2] не вызывает сомнений и диктует необходимость проведения более детальных исследований в этом направлении для повышения эффективности процесса легирования кварцевого стекла фтором.

В работе рассматривается влияние двух факторов на изменение ПП (Δn) при легировании кварцевого стекла фтором в одностадийном MCVD методе: толщины осаждаемого монослоя и длительности его фторирования.

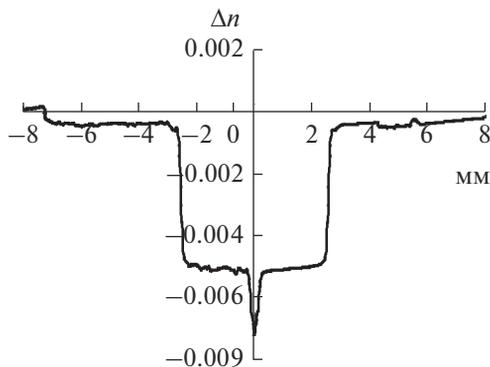


Рис. 1. Радиальный профиль показателя преломления в заготовке 1.

Работу проводили с использованием автоматизированного комплекса OFC-12-729 фирмы “Nextrom”, оснащенного механической системой вращения трубки и ее нагревания перемещающейся газовой горелкой, и системой формирования реакционной парогазовой смеси. С использованием кварцевых труб из кварцевого стекла марки F 300 с наружным диаметром 25 и толщиной стенки 3 мм изготовлены две заготовки со слоями из фторсиликатного стекла. В MCVD процессе их осаждения использовали парогазовую смесь SiCl_4 и SiF_4 с кислородом. Во всех режимах осаждения слоев расход парогазовой смеси и парциальное давление SiF_4 были постоянными, равными 1 л/мин и 0.05 атм. соответственно.

Первую заготовку изготавливали, изменяя толщину осаждаемого монослоя при неизменной скорости горелки, то есть при одинаковой длительности фторирования пористого слоя. Эксперименты проводили в 4 этапа при двукратном снижении расхода паров SiCl_4 (140, 70, 35 и 18 мл/мин) с соответствующим увеличением количества проходов (2, 4, 8, 16). Скорость перемещения горелки и температура нагревания трубки были постоянными, равными соответственно 140 мм/мин и 1900°C. Стабильность регулирования и контроля этих параметров была на уровне 0.5%. Высокотемпературное сжатие трубки с осажденными слоями производили при продувке ее внутреннего канала кислородом, содержащим 5 об. % SiF_4 , и температуре 2250°C за три прохода горелки с последующим коллапсированием при 2300°C.

При осаждении фторсиликатных слоев при изготовлении второй заготовки, уменьшая скорость горелки и расход паров SiCl_4 , увеличивали длительность процесса фторирования пористого слоя постоянной толщины. Эксперименты проводили в 5 этапов при скорости горелки: 180, 120, 80, 53 и 35 мм/мин. с соответствующим расходом паров SiCl_4 : 180, 120, 80, 53 и 35 мл/мин. Трубку в процессе осаждения нагревали до температуры, равной 1900°C. Высокотемпературное сжатие трубки производили по режимам первой заготовки.

Радиальный профиль показателя преломления заготовки 1, измеренный на рефрактометре P-101C точностью 0.0002, свидетельствует о том, что толщина осаждаемого монослоя при постоянной скорости перемещения горелки не влияет на содержание в стекле фтора (рис. 1). Заниженный ПП в центральной части профиля свидетельствует о повышении содержания фтора в кварцевом стекле в процессе высокотемпературного сжатия заготовки.

Измерения ПП слоев второй заготовки показали, что снижение скорости перемещения горелки, увеличивая длительность фторирования одинаковых по толщине по-

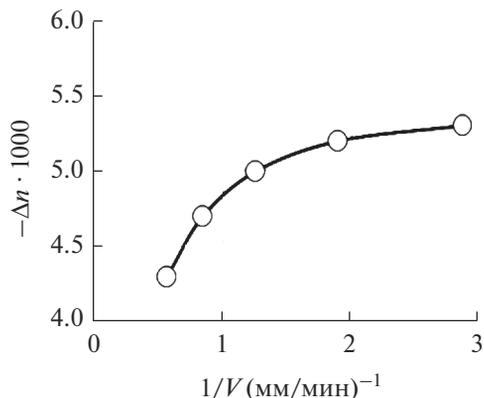


Рис. 2. Влияние скорости перемещения горелки (V) на изменение ПП при легировании слоев стекла фтором.

ристых слоев, привело к повышению содержания фтора в стекле (рис. 2). С уменьшением скорости горелки до 35 мм/мин состав стекла стабилизируется, что определяется конкуренцией двух процессов: диффузией фтора в частицы и спеканием пористого слоя [4].

Таким образом, экспериментальные исследования MCVD процесса легирования фтором кварцевого стекла показали, что толщина пористого слоя не влияет на его состав.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гурьянов А.Н., Салганский М.Ю., Хопин В.Ф., Косолапов А.Ф., Семенов С.Л. Высокоапертурные световоды на основе кварцевого стекла, легированного фтором // Неорган. матер. 2009. Т. 45. № 7. С. 887–891.
2. Долгов И.И., Иванов Г.А., Чаморовский Ю.К., Яковлев М.Я. Радиационно-стойкие одномодовые оптические волокна с кварцевой сердцевиной // Фотон-экспресс. 2005. Т. 46. № 6. С. 4–10.
3. Kirchhof J., Unger S., Knappe B., Kleinert P., Funre A. About the Fluorine Chemistry in MCVD: The Mechanism of Fluorine Incorporation into SiO_2 Layers // Cryst. Res. Technol. 1987. V. 22. № 4. P. 495–501.
4. Ероньян М.А. Исследование физико-химических процессов легирования кварцевого стекла фтором // Физ. и хим. стекла. 2013. Т. 39. № 3. С. 413–420.

АКАДЕМИК НИКОЛАЙ ТИМОФЕЕВИЧ КУЗНЕЦОВ

Поступила в редакцию 07.08.2021 г.

После доработки 07.08.2021 г.

Принята к публикации 07.08.2021 г.

DOI: 10.31857/S0132665121050188



Академик Н.Т. Кузнецов – выдающийся ученый, организатор и руководитель большой научной школы в области неорганической химии, координационной химии и химии гидридов, физикохимии и технологии неорганических материалов. Родился 25 сентября 1931 г.

Н.Т. Кузнецов в 1954 г. окончил химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова. После окончания МГУ он в течение трех лет работал на предприятии Средмаша. С 1957 г. научная и научно-организационная деятельность Н.Т. Кузнецова связана с Институтом общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова АН СССР и РАН, где он прошел весь путь от аспиранта до директора Института. С 1980 г. он возглавляет организованную им лабораторию в ИОНХ; в 1987 г. избран чл.-корр. АН СССР, в 1994 – академиком.

Широко известны его фундаментальные экспериментальные и теоретические исследования кластерных борводородных структур, в которых впервые в неорганической химии установлено и экспериментально доказано наличие пространственной (трехмерной) ароматичности; открыт и изучен принципиально новый класс кластеров

бора – сверхэлектрондефицитных бороводородных полиэдрических структур $B_nH_{n+1}^-$ ($n = 6-12$).

Н.Т. Кузнецову принадлежит большая роль в развитии координационной химии бороводородных кластерных структур $B_nH_n^{2-}$ ($n = 6-12$) – установлено, что электронодефицитные кластерные анионы $B_nH_n^{2-}$ могут выступать в роли лигандов в комплексах переходных и непереходных элементов.

Под его руководством выполнен большой цикл фундаментальных и прикладных исследований по созданию перспективных лазерных материалов на основе фосфатных стеклообразных сред, керамических ВТСП-материалов и материалов для химических газовых сенсоров.

Характерной особенностью научной деятельности академика Н.Т. Кузнецова является тесная связь фундаментальных исследований с решением важных практических задач.

Н.Т. Кузнецов автор 9 монографий, ряда учебников, учебных пособий, справочников, около 40 патентов и более 1100 научных публикаций в отечественных и зарубежных журналах.

В течение длительного времени (1987–2005 гг.) Н.Т. Кузнецов возглавлял Экспертный совет ВАК СССР и ВАК России по неорганической химии и много сделал для укрепления авторитета этой организации, в 1981–1986 гг. он возглавлял кафедру общей и физической химии Московского института химического машиностроения, в 1988–2001 гг. заведовал кафедрой неорганической химии Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова, являлся профессором факультета наук о материалах МГУ им. М.В. Ломоносова.

Н.Т. Кузнецов – заслуженный профессор Московского университета, почетный профессор Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева и Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова; он почетный доктор Ростовского университета; почетный доктор “Honoris Causa” Генуэзского университета (Италия); почетный работник высшего профессионального образования РФ.

Академик Н.Т. Кузнецов ведет активную научно-организационную работу. В 1975–1989 гг. он был ученым секретарем и заместителем академика-секретаря Отделения физикохимии и технологии неорганических материалов АН СССР, председателем Секции наук о материалах Отделения химии и наук о материалах РАН. Он является членом бюро ОХНТ РАН, председателем Научного совета РАН по неорганической химии, главным редактором “Журнала неорганической химии”, председателем Экспертной комиссии РАН по золотой медали им. Н.С. Курнакова, членом Экспертных комиссий РАН по золотой медали им. Н.Н. Семенова и премии им. Л.А. Чугаева.

Активная научная, научно-организационная и педагогическая деятельность академика Н.Т. Кузнецова отмечена высокими государственными и ведомственными наградами: Государственной премией РФ по науке и технике, премией Правительства Российской Федерации в области науки и техники, премией Президента Российской Федерации в области образования, Премией им. Л.А. Чугаева РАН, Золотой медалью им. Н.С. Курнакова РАН, орденами Почета и Дружбы, премией губернатора Самарской области и др.

Редколлегия и авторы журнала “Физика и химия стекла” сердечно поздравляют академика Н.Т. Кузнецова с 90-летием и желают ему творческих успехов и крепкого здоровья.

Лет до 100 расти Вам, дорогой Николай Тимофеевич!