Том 58, номер 6, 2022

Кристаллическая структура и магнитные свойства твердых растворов замещения $Ni_{1-x}M_xMnSb$ (M = Gd, Tm)	
Г. С. Римский, К. И. Янушкевич, А. В. Руткаускас	583
Влияние гамма-радиации на магнитотермоэлектрические свойства экструдированных образцов Ві _{0.85} Sb _{0.15} , модифицированных ZrO ₂	
М. М. Тагиев, И. А. Абдуллаева, Г. Д. Абдинова	589
Синтез и кристаллические структуры новых галлидов RRu_xGa_{1-x} (R = Er, Tm, Lu) и индидов $R_2Ru_{1-x}In_{1+x}$ (R = Dy, Ho, Er, Tm, Lu)	
Д. В. Седельников, Ю. А. Гришина, А. И. Турсина, Ж. М. Куренбаева, Е. В. Мурашова	596
Особенности нейтронно-физического и теплофизического расчетов ядерного топлива (Zr,U)N, полученного с применением подхода окислительного конструирования	
Д. П. Шорников, И. А. Ковалев, А. В. Тенишев, Б. А. Тарасов, А. В. Шокодько, А. И. Огарков, С. С. Стрельникова, А. С. Чернявский, К. А. Солнцев	606
Вакуумное карбосиликотермическое восстановление оксидов циркония, гафния, ванадия, ниобия, тантала и хрома	
Е. И. Истомина, П. В. Истомин, А. В. Надуткин, В. Э. Грасс, Д. А. Ермакова	615
Влияние термообработки расплава ${\rm Bi}_2{ m O}_3$, содержащего 22 мол. % SiO $_2$, на состояние образующейся при кристаллизации метастабильной δ^* -фазы	
Т. В. Бермешев, В. П. Жереб, М. П. Бундин, А. С. Ясинский, О. В. Юшкова, Д. С. Ворошилов, А. С. Самойло, Е. В. Мазурова, А. Н. Залога, О. В. Якивьюк, В. М. Беспалов	625
Влияние концентрации SiO ₂ на электропроводность композитов $M_2(WO_4)_3/SiO_2$ (M = La, Sm)	
А. Ф. Гусева, Н. Н. Пестерева, Е. В. Пырлик, Д. В. Корона	633
Фотокаталитические свойства фосфатов MgHPO $_4\cdot 3H_2O$ и MgKPO $_4\cdot 6H_2O$	
Д. А. Михайлов, М. И. Лелет, Д. Г. Фукина, Ю. Н. Лелет	641
Некоторые закономерности перехода натриевогерманатных стекол из жидкого в стеклообразное состояние	
Д. С. Сандитов, А. А. Машанов	651
Поверхностное внутреннее трение в высокодобротных резонаторах из кварцевого стекла	
Б. С. Лунин, В. М. Лопатин	658
Влияние состава композиционной керамики MgO/Y2O3 на ее структуру и свойства	
Д. А. Пермин, А. В. Беляев, С. С. Балабанов, В. А. Кошкин, М. С. Болдин, А. В. Новикова, О. В. Тимофеев, Ж. К. Гашпар, И. В. Ладенков	666
Отжиг минералоподобных матриц для иммобилизации высокоактивных отходов	
И. В. Кузнецов, О. Н. Будин, А. С. Щепин, М. Ю. Каленова, И. М. Мельникова, Р. В. Сапрыкин, Н. И. Альжев	674
Размерные объемные и поверхностные характеристики кристаллов типа KDP, рассчитанные в модели решеточного газа с многочастичным потенциалом взаимодействия	
Е. С. Зайцева, Т. Ю. Михайлова, С. П. Долин, Ю. К. Товбин	684

УДК 544.22+537.63

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ $Ni_{1 - x}M_xMnSb$ (M = Gd, Tm)

© 2022 г. Г. С. Римский^{1,} *, К. И. Янушкевич¹, А. В. Руткаускас²

¹Научно-практический центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, ул. П. Бровки, 19, Минск, 220072 Беларусь

²Объединенный институт ядерных исследований "ДУБНА", Лаборатория нейтронной физики им. И.М. Франка, ул. Жолио-Кюри, 6, Дубна, Московская обл., 141980 Россия

*e-mail: rimskiy@physics.by Поступила в редакцию 01.09.2021 г. После доработки 14.01.2022 г. Принята к публикации 18.02.2022 г.

Методом твердофазных реакций при T = 1020 К синтезированы образцы Ni_{1 – x}M_xMnSb (M = Gd, Tm). Установлено, что однофазные составы Ni_{1-x}M_xMnSb обладают кубической сингонией со структурой типа MgAgAs ($C1_b$), пр. гр. $F\overline{4}3m$. В твердых растворах параметр *a* элементарной ячейки до x = 0.05 увеличивается с ростом концентрации замещающего катиона. В интервале температур 80–900 К пондеромоторным методом измерены удельная намагниченность и удельная магнитная восприимчивость. При температурах ~5 и 77 К в магнитных полях с индукцией до 8 Тл изучены зависимости удельной намагниченности $\sigma = f(B)$. Выявлено уменьшение среднего магнитного момента и температуры Кюри при увеличении концентрации катионов замещения.

Ключевые слова: интерметаллиды, лантаноиды, кристаллическая структура, магнитные свойства, ферромагнетизм

DOI: 10.31857/S0002337X22060100

ВВЕДЕНИЕ

Синтез материалов с сильной взаимосвязью магнитных и электрических характеристик является актуальной задачей материаловедения. Для разработчиков устройств микроэлектроники представляют интерес ферромагнитные полуметаллические соединения, которые можно использовать в качестве инжекторов спин-поляризованных электронов. По причине наличия достаточно высокой температуры Кюри и ожидаемой 100%-ной спиновой поляризации тройные полугейслеровые сплавы типа XMnZ (X = Ni, Pt, Pd, Cu; Z = Sb, Sn, In, Ga) позиционируются в качестве перспективных материалов для инжекции спина [1, 2].

Соединение NiMnSb является одним из примеров полуметаллического ферромагнетика. В нем зона неосновных электронов имеет щель на уровне Ферми. Состояния являются металлическими для электронов с одним направлением спина и полупроводниковыми для электронов с противоположным спином. Электроны проводимости практически полностью поляризованы по спину. Относительно высокая температура Кюри ($T_c = 730-750$ K) и структурное сходство с полупроводниками типа цинковой обманки делают NiMnSb интересным для технологов электронной промышленности [3].

Анализ зонной структуры показывает, что магнитные свойства NiMnSb обусловлены магнитными моментами, локализованными на атомах Mn, взаимодействующих через электроны в зоне проводимости. Механизм обменных взаимодействий осуществляется по типу Рудермана-Киттеля-Касуя-Йосида [4-6]. Известно, что лантаноилы при лопировании и замешении могут увеличить магнитную анизотропию и способствовать сохранению значительной спиновой поляризации [7]. Поскольку 4f-электроны непосредственно не участвуют в химической связи и обладают спин-орбитальным взаимодействием, они энергетически отделены от уровня Ферми. В связи с этим интерес представляет изучение фундаментальных магнитных характеристик твердых растворов на основе NiMnSb в широком интервале температур при замещении никеля гадолинием и тулием. Выбор катионов замещения обусловлен наличием ферромагнитного упорядочения у ионов гадолиния и различием ионных радиусов. Оба этих фактора должны оказывать значительное влияние на магнитные и кристаллические характеристики при образовании твердых растворов.

Цель работы – синтез твердых растворов $Ni_{1-x}M_xMnSb$ (M = Gd, Tm), изучение особенно-



Рис. 1. Рентгенограммы образцов $Ni_{1-x}M_xMnSb$ (M = Gd, Tm).

стей взаимосвязи параметров кристаллической структуры и магнитных характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы $Ni_{1-x}M_xMnSb$ (M = Gd, Tm) для эксперимента синтезировали методом твердофазных реакций. Шихту с необходимым соотношением порошков элементов тщательно перемешивали, помещали в кварцевые ампулы и вакуумировали. Синтез осуществляли при температуре 1020 К. После выдержки в течение 24 ч образцы подвергали закалке. Синтезированы образцы $Ni_{1-x}M_xMnSb$ (M = = Gd, Tm) с шагом по концентрации 2.5 мол. %. Кристаллическую структуру и фазовый состав

x	а, нм	<i>V</i> , 10 ⁻² нм ³	$ ho_{peht}$, г/см ³	а, нм	<i>V</i> , 10 ⁻² нм ³	$ ho_{peht}$, г/см ³	
		$Ni_{1-x}Gd_xMnSb$		$Ni_{1-x}Tm_xMnSb$			
0	0.592(5)	20.80	7.52	0.592(9)	20.80	7.52	
0.025	0.592(6)	20.81	7.59	0.592(2)	20.77	7.61	
0.05	0.593(1)	20.87	7.65	0.592(6)	20.81	7.67	
0.075	0.593(6)	20.91	7.71	0.593(1)	20.90	7.74	
0.10	0.594(4)	21.00	7.76	0.593(9)	20.94	7.81	

Таблица 1. Параметры, объемы элементарных ячеек и рентгеновская плотность порошков Ni_{1-x}M_xMnSb (M = Gd, Tm)

изучали методом дифракции рентгеновских лучей (Си*K*_a-излучение) при комнатной температуре.

Температурные зависимости удельной намагниченности $\sigma = f(T)$ и обратной величины магнитной восприимчивости $1/\chi = f(T)$ синтезированных образцов изучены в магнитном поле с индукцией B = 0.86 Тл пондеромоторным методом в диапазоне температур ~80–900 К. Точность измерения удельной намагниченности и удельной магнитной восприимчивости: $\sigma = \pm 0.005$ А м²/кг; $\chi = \pm 10^{-1}$ м³/кг. Полевые зависимости удельной намагниченности $\sigma = f(B)$ изучены вибрационным методом в магнитных полях с индукцией до 8 Тл при ~5 и 77 К.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены рентгенограммы твердых растворов $Ni_{1-x}M_xMnSb$ (M = Gd, Tm).

Установлено, что при комнатной температуре твердые растворы $Ni_{1-x}M_xMnSb$ (M = Gd, Tm) об-



Рис. 2. Концентрационные зависимости параметра a = f(x) и теоретической плотности $\rho_{\text{рент}} = f(x)$ образцов Ni_{1 – x}M_xMnSb (M = Gd, Tm).

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 6 2022

ладают кубической сингонией типа MgAgAs ($C1_b$),

пр. гр. $F\overline{43m}$. Рентгеновские исследования показали существование однофазных твердых растворов в интервале концентраций $0 < x \le 0.05$. При увеличении концентрации катионов замещения более 5% на рентгенограммах проявляются рефлексы гексагональной сингонии (пр. гр. $P6_3/mmc$), характерные для антимонида марганца MnSb [8]. Концентрационные зависимости параметров элементарных ячеек Ni_{1-x}M_xMnSb (M = Gd, Tm) представлены на рис. 2. Рентгенографические характеристики приведены в табл. 1.

При анализе зависимостей a = f(x) установлено, что катионное замещение никеля гадолинием и тулием приводит к увеличению параметра *а* элементарной ячейки. При замещении гадолинием увеличение параметра *a* более значительно. Это является следствием различия величин ионных радиусов катионов никеля (0.69 Å), гадолиния (0.97 Å) и тулия (0.87 Å) [8].

Температурные зависимости удельной намагниченности и обратной величины магнитной восприимчивости представлены на рис. 3.

Проекция к оси *T* парамагнитной составляющей зависимостей $10^{-2}/\chi = f(T)$ находится в положительной области температур, что указывает на ферромагнитное упорядочение магнитных моментов обменного взаимодействия в твердых растворах. В табл. 2 приведены значения магнитных моментов твердых растворов, рассчитанные из величин удельных намагниченностей при 80 К. Температуры Кюри твердых растворов определяли экстраполяцией линейной части зависимости квадрата удельной намагниченности от температуры к оси температур $\sigma^2 = f(T)$.

Наибольшей намагниченностью при температуре жидкого азота обладает исходное соединение NiMnSb. Увеличение степени замещения атомов никеля атомами гадолиния и тулия приводит к уменьшению магнитных моментов, измеренных при 80 К, а также температур фазового превращения магнитный порядок—магнитный беспорядок.

r	σ _{80 К} , А м ² /кг	$\mu_{80K},\mu_{\bar{B}}$	<i>Т_С</i> , К	$\sigma_{80 \text{ K}}$, А м ² /кг	$\mu_{80K}, \mu_{\bar{b}}$	<i>Т_С</i> , К
Ni _{1-x} Gd _x MnSb			Ni _{1-x} Tm _x MnSb			
0	90.04	3.79	725	90.04	3.79	725
0.025	89.60	3.82	735	88.82	3.79	739
0.05	85.06	3.66	728	84.85	3.66	730
0.075	82.64	3.59	686	82.94	3.60	689
0.10	80.98	3.56	621	80.91	3.57	646

Таблица 2. Удельная намагниченность при 80 K, температура Кюри и средние магнитные моменты твердых растворов Ni_{1 – x}M_xMnSb (M = Gd, Tm)



Рис. 3 Температурные зависимости удельной намагниченности и обратной величины магнитной восприимчивости образцов $Ni_{1-x}M_xMnSb$ (M = Gd, Tm).



Рис. 4. Полевые зависимости удельной намагниченности образцов $Ni_{1-x}M_xMnSb$ (M = Gd, Tm) при температурах 5 и 77 К.

На рис. 4 приведены полевые зависимости $\sigma = f(B)$ удельной намагниченности твердых растворов замещения Ni_{1 – x}M_xMnSb (M = Gd, Tm) при температурах 5 и 77 К. При 5 К исследуемые составы выходят на насыщение в магнитных полях с индукцией *B* от 1.0 до 1.5 Тл. В области концентраций 0.075 $\leq x \leq 0.10$ магнитное насы-

щение образцов не наблюдается, вероятнее всего, по причине присутствия несвязанного MnSb ($\mu_{0K} =$ = 3.53 $\mu_{\rm b}$ [9]). Имеет место проявление спонтанного магнитного момента, существование которого подтверждается наличием гистерезиса на зависимостях $\sigma = f(B)$ как при 5 К, так и при 77 К. Величина магнитного гистерезиса проявляется при срав-

	σ_s , Ам ² /кг	μ, μ_{B}	σ_s , Ам ² /кг	$\mu, \mu_{\overline{b}}$	σ_s , Ам ² /кг	μ, μ_{B}	σ_s , Ам ² /кг	$\mu, \mu_{\overline{b}}$
x	x Ni _{1-x} Gd _x MnSb					Ni _{1 – x} Tn	n _x MnSb	
	T = 5 K $T = 77 K$		K	T = 5 K		T = 77 K		
0.00	92.29	3.89	90.46	3.81	92.29	3.89	90.46	3.81
0.025	90.82	3.87	89.89	3.83	89.62	3.82	88.96	3.79
0.05	88.73	3.82	85.97	3.70	88.05	3.80	86.35	3.72
0.075	84.95	3.69	84.25	3.66	85.97	3.75	84.08	3.67
0.10	82.34	3.62	81.13	3.56	84.07	3.71	81.36	3.59

Таблица 3. Удельная намагниченность насыщения (σ_s) и значения средних магнитных моментов (μ) образцов Ni_{1-x}M_xMnSb (M = Gd, Tm) при 5 и 77 K

нительно небольших магнитных полях $\sim \pm 1.5$ мTл, а остаточная удельная намагниченность имеет величину порядка ~ 1.0 А м²/кг.

По результатам изучения петель магнитного гистерезиса твердых растворов $Ni_{1-x}M_xMnSb$ (M = Gd, Tm) определены величины удельной намагниченности насыщения (σ_s) и магнитных моментов, рассчитанные с использованием соотношения

$$\mu = \frac{\sigma M}{N_A} \mu_{\rm B},\tag{1}$$

где σ — удельная намагниченность, M — молярная масса, $\mu_{\rm b}$ — магнетон Бора, N_A — постоянная Авогадро (табл. 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что методом твердофазных реакций с последующей закалкой можно синтезировать однофазные твердые растворы Ni_{1 - x}M_xMnSb $(M = Gd, Tm, x \le 0.05)$ с кристаллографической структурой типа MgAgAs ($C1_b$), пр. гр. $F\overline{4}3m$. Выявлено, что параметры кубической элементарной ячейки исследуемых образцов увеличиваются линейно с ростом концентрации замещающего катиона от 0.5925 нм для NiMnSb до 0.5944 нм для $Ni_{0.90}Gd_{0.10}MnSb$ и 0.5939 нм для $Ni_{0.90}Tm_{0.10}MnSb$. Установлено, что синтезированные образцы являются ферромагнетиками. Величина среднего магнитного момента при ~80 К уменьшается от $3.79 \,\mu_{\rm B}$ в NiMnSb до $3.56 \,\mu_{\rm B}$ в Ni_{0.90}Gd_{0.10}MnSb и до 3.57 $\mu_{\rm B}$ в Ni_{0.90}Tm_{0.10}MnSb. Температура Кюри уменьшается от $T_c = 725$ К до 621 и 646 К соответственно. При $x \ge 0.075$ образцы не обладают магнитным насыщением.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Schmidt G., Molenkamp L.W. Spin Injection into Semiconductors, Physics and Experiments // Semicond. Sci. Technol. 2002. V. 17. № 4. P. 310–321.
- de Groot R.A., Mueller F.M., Engen P.G., Buschow K.H.J. New Class of Materials: Half-Metallic Ferromagnets // Phys. Rev. Lett. 1983. V. 50. P. 2024–2027.
- 3. de Groot R.A., Mueller F.M., van Engen P.G., Buschow K.H.J. Half-Metallic Ferromagnets and Their Magneto-Optical Properties (invited) // J. Appl. Phys. 1984. V. 55. № 6. P. 2151–2154.
- 4. Otto M.J., van Woerden R.A.M., van der Valk P.J., Wijngaard J., van Bruggen C.F., Haas C. Half-Metallic Ferromagnets. II. Transport Properties of NiMnSb and Related Inter-Metallic Compounds // J. Phys.: Condens. Matter. 1989. V. 1. № 13. P. 2351–2360.
- Otto M.J., Feil H., van Woerden R.A.M., Wijngaard J., van der Valk P.J. Electronic Structure and Magnetic, Electrical and Optical Properties of Ferromagnetic Heusler Alloys // J. Magn. Magn. Mater. 1987. V. 70. P. 33–38.
- Tobal J., Pierre J. Electronic Phase Diagram of the XTZ (X = Fe, Co, Ni; T = Ti, V, Zr, Nb, qMn; Z = Sn, Sb) Semi-Heusler Compounds // J. Alloys Compd. 2000. V. 296. P. 243–252.
- 7. Attema J.J., Fang C.M., Chioncel L., deWijs G.A., Lichtenstein A.I., de Groot R.A. Defects in Half-Metals and Finite Temperature // J.Phys.: Condens. Matter. 2004. V. 16. № 40. P. S.5517–S5524.
- 8. *Пенкаля Т.* Очерки кристаллохимии. Л.: Химия, 1974. 496 с.
- Takei W.J., Cox D.E., Shirane G. Magnetic Structures in the MnSb-CrSb System // Phys. Rev. 1963. V. 129. № 5. P. 2008–2018.

УДК 621315592

ВЛИЯНИЕ ГАММА-РАДИАЦИИ НА МАГНИТОТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭКСТРУДИРОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ Ві_{0.85}Sb_{0.15}, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ZrO₂

© 2022 г. М. М. Тагиев^{1, 2, *}, И. А. Абдуллаева^{2, 3}, Г. Д. Абдинова²

¹Азербайджанский государственный экономический университет, ул. Истиглалият, 6, Баку, AZ1001 Азербайджан ²Институт физики Национальной академии наук Азербайджана, пр. Г. Джавида, 131, Баку, AZ1143 Азербайджан ³Институт радиационных проблем Национальной академии наук Азербайджана, пр. Б. Вагабзаде, 9,

Баку, AZ1143 Азербайджан *e-mail: mail_tagiyev@mail.ru Поступила в редакцию 07.12.2021 г. После доработки 09.02.2022 г. Принята к публикации 10.02.2022 г.

Исследованы электрические и тепловые свойства экструдированных образцов $Bi_{0.85}Sb_{0.15}$, немодифицированных и модифицированных ZrO_2 , в зависимости от дозы гамма-излучения в интервале температур ~77—300 К и напряженности магнитного поля (*H*) до ~74 × 10⁴ А/м. Выяснено, что при малых дозах облучения (1 Мрад) в нелегированных и немодифицированных образцах твердого раствора $Bi_{0.85}Sb_{0.15}$ возникают радиационные донорные дефекты, рассеивающие носители тока, что приводит к росту электропроводности σ , уменьшению коэффициента термо-ЭДС α и подвижности μ . По мере роста количества дефектов происходит захват носителей тока, что приводит к уменьшению концентрации и росту μ . Рассчитаны электронная и решеточная части теплопроводности и определена их зависимость от дозы облучения.

Ключевые слова: экструзия, модифицирование, подвижность, гамма-облучение, отжиг **DOI:** 10.31857/S0002337X22060148

введение

Твердые растворы системы Bi-Sb, особенно высокопрочные экструдированные материалы на их основе, наиболее эффективны для создания различных низкотемпературных преобразователей энергии [1-7]. Высокие эксплуатационные характеристики обуславливают широкое использование приборов на основе твердых растворов систем Bi-Sb в различных областях техники в условиях воздействия ионизирующих излучений. Обеспечение работоспособности различных преобразователей энергии в условиях воздействия ионизирующих излучений естественного и искусственного происхождения становится все более актуальной проблемой вследствие расширения области применения этих приборов в промышленных, специальных и космических объектах [8-16]. Термоэлектрическая эффективность определяется параметром $Z = \alpha^2 \sigma / \chi$, где σ – удельная электропроводность, α – коэффициент термо-ЭДС, χ – коэффициент теплопроводности. В последние годы оптимизация добротности термоэлектриков сводится к варьированию концентрации и подвижности носителей тока, а также решеточной части теплопроводности в используемом материале. [17, 18]. В частности, были высказаны предположения о возможности повышения термоэлектрической эффективности в материалах с двумерными и трехмерными дефектами кристаллической структуры, расстояния между которыми соизмеримы с длиной свободного пробега носителей заряда или длиной волны акустических фононов, ответственных за перенос тепла. Эти предположения основываются на возможности создания условий, при которых в материале происходит более сильное рассеяние тепловых колебаний по сравнению с электронами и дырками. Эффекта можно добиться, например, введя в матрицу вещества мелкодисперсную вторую фазу (аналогично введению второй фазы в материал при его дисперсном упрочнении) [19].

Наиболее перспективна разработка технологии повышения эффективности термоэлектрического материала за счет модифицирования. Метод заключается во введении в полупроводниковую матрицу рассеивающей фазы (модификатора) с коэффициентом термического расширения (**KTP**), отличным от КТР матрицы. В результате такого различия после охлаждения от температуры прессования, в матрице образуются упругонапряженные зоны. Создание таких напряженных зон в решетке термоэлектрической матрицы приводит к тому, что ее теплопроводность уменьшается больше, чем увеличивается электросопротивление [20]. Поэтому для получения термоэлектрического материала с необходимыми параметрами следует не только установить его оптимальный состав, но и определить оптимальную концентрацию носителей заряда и условия рассеяния носителей заряда и фононов, приводящие к достаточно высокому отношению подвижности к решеточной части теплопроводности μ/χ_p , а также разработать технологию получения и термообработки [21].

Приборы на основе твердых растворов системы Bi-Sb часто применяются и в условиях радиации. Образование радиационных дефектов (РД), влияя на физические свойства полупроводника, изменяет и параметры прибора на его основе. Поэтому важно изучение влияния РД, на физические свойства твердых растворов системы Bi–Sb.

Исследование влияния гамма-радиации на электрические свойства экструдированных образцов твердого раствора $Bi_{0.85}Sb_{0.15}$ (Те) показало, что возникающие РД, рассеивая носители тока, значительно влияют на электрические свойства образцов [22].

С целью выяснения особенностей влияния модифицирования и РД на свойства твердых растворов системы Bi—Sb получены экструдированные образцы Bi_{0.85}Sb_{0.15}, модифицированные ZrO₂, и исследованы их магнитотермоэлектрические свойства в зависимости от дозы гамма-излучения в интервале температур ~77—300 К и напряженности магнитного поля до ~74 × 10⁴ A /м. Были исследованы необлученные образцы и те же образцы, облученные дозой гамма-квантов 1, 10 и 50 Мрад.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экструдированные образцы $Bi_{0.85}Sb_{0.15}\langle ZrO_2\rangle$ получены в следующей технологической последовательности: синтез из исходных компонентов; механическое измельчение сплава в фарфоровой ступке и отбор фракции с размерами частиц ≤ 0.5 мм; механическое смешивание порошков сплава и модификатора ZrO_2 (1 мас. % ZrO_2 , получен плазмохимическим методом, средний диаметр частиц ~ 50 нм, температура плавления ~ 2950 K), изготовление методом холодного прессования при комнатной температуре и давлении ~ 350 МПа брикетов диаметром ~ 30 мм для следующего этапа процесса экструзии; экструзия мелкодисперсных заготовок (брикетов).

В работе [23] исследованы гальваномагнитные свойства чистых и легированных теллуром и свинцом твердых растворов $Bi_{0.85}Sb_{0.15}$ с добавлением модификатора ZrO_2 до ~3 мас. %. Показано, что

введение ZrO₂ свыше 1 мас. % ухудшает термоэлектрические параметры Bi_{0.85}Sb_{0.15}. Поэтому в данной статье мы использовали 1 мас. % ZrO₂. Частицы модификатора вводили в матрицу в процессе отжига заготовки при температурах, лежащих между температурами ликвидуса и солидуса матрицы (подплавление). Модификатор равномерно распределяется в жидкой части объема. долю которой можно варьировать температурой отжига в соответствии с диаграммой состояния. Экспериментально установлено, что лучшим с этой точки зрения является отжиг при температурах, обеспечивающих 70-80% объема жидкой фазы. Установлено, что сам процесс подплавления оказывает положительное влияние на свойства термоэлектрического материала.

В качестве исходных компонентов были использованы висмут марки ВИ-0000 и сурьма марки СУ-0000. Синтез проводили прямым совместным сплавлением компонентов в вакууммированных до ~ 10^{-2} Па кварцевых ампулах при ~ 673 К в течение 2 ч. Исходные вещества в стехиометрическом соотношении помещались в кварцевую ампулу, предварительно протравленную в растворе хромпика (K₂Cr₂O₇ + H₂SO₄) и промытую дистиллированной водой. В процессе синтеза ампулу с веществом постоянно подвергали качанию, затем закаливали в воду.

Технологические параметры экструзии (температуру, скорость вытяжки и др.) выбирали такими, чтобы формирование брусков проходило в условиях сверхпластичности без макро- и микронарушений. Прочность на изгиб полученных экструдированных образцов в ~3 раза превышает прочность монокристаллических образцов аналогичного состава. Экструзия проводилась на гидравлическом прессе MC-1000 с диаметра ~30 мм на диаметр ~6 мм с применением специальной оснастки. Технологические параметры экструзии составляли: $T_{
m экс} = 475 \pm 3$ К, $P_{
m экс} = 480$ МПа, скорость перемещение пресса $v_{
m пр} = 0.02$ см /мин, степень вытяжки 25.

На рентгеновской установке XR D8 ADVANCE (Bruker, Germany) была исследована текстура экструдированных образцов методом, описанным в [24]. Рентгеновские дифрактограммы регистрировали при ~300 К с помощью дифрактометра D2 Phaser (Brucker) с использованием излучения СиКа. Полученные дифрактограммы, расшифрованные с использованием программы TOPAS-4.2, подтвердили, что образцы представляют собой порошки твердого раствора Bi_{0.85}Sb_{0.15}, который кристаллизуется в гексагональной сингонии. Межплоскостные расстояния висмута, сурьмы и их твердых растворов по основным линиям близки друг к другу, поэтому определение фазового состава проводилось с использованием эталона – висмута марки Ви-0000.

На дебаеграммах и лауэграммах исследуемых образцов Bi_{0.85}Sb_{0.15} наблюдаются сильно уширенные симметричные пики для всех кристаллографических направлений, что свидетельствует о большой величине микронапряжений.

Данные, полученные с помощью рентгенофазового анализа, подтверждены электронно-микроскопическими исследованиями, проведенными с помощью растрового электронного микроскопа на шлифах, приготовленных по обычной методике с помощью алмазных паст.

При электроискровой резке за счет плавления полупроводникового материала и закалки жидкой фазы, образования импульсного поля термических напряжений и т.д. на поверхности образцов образуется нарушенный поликристаллический слой, сильно загрязненный продуктами электрода и диэлектрической среды. Поэтому после резки поверхность образцов подвергали электрохимическому травлению в растворе КОН + $C_4H_6O_6 + H_2O$ при ~300 К. Время электрохимического травления 20–25 с, плотность тока, проходящего через образец, 0.5 А/см² [25]. Изготовленные образцы подвергались отжигу при температуре ~503 К в откачанных до ~10⁻² Па кварцевых ампулах.

Образцы были облучены гамма-квантами (гамма-радиация) в изотопном источнике ⁶⁰Со с различными дозами (1, 10 и 50 Мрад).

Образцы для измерения вырезались из экструдированных прутков методом электроискровой резки и имели форму параллелепипеда с размерами $0.2 \times 0.4 \times 1.5$ см. Нанесение контактов на образцы проводилось сплавом Вуда (25Bi + 50Pb + + 12.5Sn + 12.5Cd мас. %) с температурой плавления ~343 K с использованием флюса (CH₅ON₃ + + HCl + C₃H₈O₃). Контакты были точечными и имели размеры 0.5 мм.

Исследованы электропроводность (σ), коэффициенты термо-ЭДС (α), Холла (R_X) и теплопроводность (χ) образцов, прошедших отжиг после экструзии при ~503 К в течение 2 ч, как необлученных гамма-квантами, так и после облучения различными дозами в интервалах ~77—300 К и напряженности магнитного поля (H) до ~74 × 10⁴ А/м.

Магнитотермоэлектрические параметры образцов измеряли методом, описанным в [26], вдоль образца (прутка), т.е. в направлении экструзии, с погрешностью $\approx 3\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений представлены на рис. 1, 2 и в табл. 1. Видно, что в образцах, не содержащих модификатора, облучение дозой 1 Мрад приводит к росту концентрации носителей тока при ~77 К в ~20 раз. Подвижность носителей тока при этом уменьшается в ~12 раз. С ростом дозы облучения до 10 Мрад концентрация носителей тока сильно падает (от 4.96×10^{18} до $\sim 1.0 \times 10^{17}$ см⁻³), затем медленно уменьшается при дозе 50 Мрад и достигает значения 0.7×10^{16} см⁻³. С ростом дозы облучения от 1 до 50 Мрад подвижность носителей тока растет и достигает значения $\sim 3.5 \times 10^5$ см²/(В с). В модифицированных образцах Bi_{0.85}Sb_{0.15} зависимости µ и *п* от дозы облучения носят несколько иной характер. Добавление модификатора (частиц ZrO₂ с размерами ~50 нм) в два раза уменьшает µ, в ~1.8 раза увеличивает *п*. Облучение дозой 1 Мрад приводит к падению n (в ~2.1 раза) и росту µ (в ~2.3 раза). Дальнейший рост дозы облучения мало влияет как на концентрацию, так и на подвижность носителей тока. Изменения и и n соответствующим образом влияют на электропроводность, коэффициенты термо-ЭДС и теплопроводность исследованных образцов.

Из табл. 1 следует, что с ростом дозы облучения растет общая теплопроводность образцов, модифицированных ZrO₂. При ~77 К тепловая энергия в твердом растворе Bi_{0.85}Sb_{0.15} в основном переносится колебаниями решетки и электронами проводимости [27–29]. Исходя из этого по выражениям $\chi_p = \chi - \chi_3$ и $\chi_3 = L\sigma T$ рассчитаны соответственно электронная (χ_3) и решеточная (χ_p) составляющие теплопроводность. Здесь χ – измеренная теплопроводность, σ – электропроводность при данной температуре *T*, $L = A(k/e)^2$ – число Лоренца, *k* – постоянная Больцмана, *e* – заряд электрона. Значение *A* оценено из зависимости *A* от коэффициента термо-ЭДС [30].

Расчеты показали, что значения χ_{2} при ~77 К для модифицированных необлученных и облученных дозами 1, 10 и 50 Мрад образцов равны 0.67, 0.77, 0.65 и 0.64 Вт/(м К) соответственно. В этом случае значения решеточной составляющей χ_р для вышеперечисленных образцов равны 2.26, 1.48. 3.74 и 3.69 Bt/(м K) соответственно. То есть при ~77 К в исследованных образцах тепло переносится в основном (~77% для модифицированных и необлученных образцов; ~65, ~86 и ~85% для образцов, модифицированных и облученных 1, 10 и 50 Мрад соответственно) колебаниями решетки. Поэтому с ростом дозы облучения у растет. Таким образом, при низких температурах с увеличением дозы облучения рост χ в образцах обусловлен ростом χ_{p} .

Модифицирование образцов $Bi_{0.85}Sb_{0.15}$ увеличивает плотность дислокаций и одновременно повышает однородность их распределения по образцу, т.е. происходит упорядочение структуры, способствующее росту подвижности носителей тока и решеточной части теплопроводности.

Изменение общей теплопроводности образцов с ростом *Н* обусловлено изменением электронной составляющей. При малых дозах (1 Мрад) в образ-



Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности σ (а), коэффициентов термо-ЭДС α (б), Холла (R_X) (в) и теплопроводности χ (г) экструдированных образцов Bi_{0.85}Sb_{0.15}, немодифицированных (I) и модифицированных ZrO₂ (2—5), необлученных (I, 2) и облученных дозами 1 (3), 10 (4), 50 Мрад (5).

цах возникают РД, приводящие к росту концентрацию и уменьшению подвижности носителей тока. С ростом дозы облучения растет и концентрация РД, происходит как объединение этих дефектов, так и захват существующих свободных носителей на их уровень. В результате этого концентрация носителей и, следовательно, σ образца падают, χ_p несколько растет, уровень Ферми смещается в глубину запрещенной зоны, подвижность и коэффициент термо-ЭДС растут.

При модифицировании за счет различия КТР модификатора и твердого раствора $Bi_{0.85}Sb_{0.15}$ в экструдированных образцах образуются упругонапряженные заряженные зоны. Эти зоны, рассеивая носители тока, а также компенсируя часть этих носителей, приводят к некоторому уменьшению как концентрации, так и подвижности свободных носителей заряда. Дефекты, созданные облучением модифицированных кристаллов, захватывая свободные носители, уменьшают их концентрацию и повышают подвижность. При этом изменения σ и α модифицированных образцов хорошо коррелируют с изменениями μ и *n*. Доза облучения модифицированных образцов практически не влияет на температурные зависимости σ, α и χ.

Из рис. 2 видно, что при ~77 К зависимости $\sigma(H)$ и $\alpha(H)$ для модифицированных образцов не зависят от облучения. Однако магнитосопротивление в необлученных немодифицированных и модифицированных образцах при слабых магнитных полях (до ~ 16×10^4 A/м), намного больше, чем в облученных образцах. В необлученных и облученных образцах рассеяние электронов превалирует над рассеянием на дефектах. При воздействии на образец магнитного поля, перпендикулярного к направлению движения электронов и дырок, носители заряда отклоняются под действием сила Лоренца. При этом носители, которые рассеиваются слабее и поэтому имеют большее время свободного пробега в магнитном поле, больше отклоняются, чем сильнорассеивающиеся носители. В магнитном поле в исследуемых образцах происходит перераспределения вкладов различных носителей заряда в общий ток: вклад сильнорассеивающихся носителей увеличивается, слаборассеивающихся уменьшается.



Рис. 2. Зависимости электропроводности σ (а), коэффициентов термо-эдс α (б), Холла (R_X) (в) и теплопроводности χ (г) от напряженности магнитного поля (H) экструдированных образцов Bi_{0.85}Sb_{0.15} при 77 K (кривые 1-5 те же, что на рис. 1).

Доза ради- ации, Мрад	Состав	σ, Cm/cm	α , MKB/K	$\chi,B_T/(M\;K)$	$R_{\rm X} imes 10^{-8},$ $cm^3/K_{ m JI}$	μ, cm ² /(B c)	<i>n</i> , cM ⁻³	σ, См/см	α , MKB/K	χ , BT/(M K)	$R_{\rm X} \times 10^{-8},$ $cm^3/K_{ m JI}$	μ , cm ² /(B c)	<i>n</i> , cm ⁻³
_					77 K						300 K		
	$Bi_{0.85}Sb_{0.15}$	5250	-182	3.02	-26.5	139 125	0.24×10^{18}	7520	-95	5.96	-1.43	10754	4.4×10^{18}
0	$Bi_{0.85}Sb_{0.15} + 1\%ZrO_2$	4899	-134	2.93	-14.33	70203	0.44×10^{18}	5667	-93	5.29	-1.34	7594	4.7×10^{18}
	$Bi_{0.85}Sb_{0.15}$	8481	-121	3.07	-1.26	10686	4.96×10^{18}	6524	-89	5.08	-1.26	8220	5×10^{18}
1	$\frac{\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}}{\text{+}1\%\text{ZrO}_2}$	5604	-169	2.25	29.2	163637	0.21×10^{18}	6610	-60	7.56	-21	13173	0.3×10^{18}
	$Bi_{0.85}Sb_{0.15}$	4240	-161	3.06	-60	254400	0.1×10^{18}	6890	-101	6.32	-17.4	119886	0.36×10^{18}
10	$Bi_{0.85}Sb_{0.15} + 1\% ZrO_2$	4563	-159	4.37	-37	168831	0.16×10^{18}	5503	-102	5.99	-31.5	173345	0.2×10^{18}
	$Bi_{0.85}Sb_{0.15}$	4552	-188	4	-85	386920	0.07×10^{18}	6448	-90	4.76	-34.3	221166	0.18×10^{18}
50	$\frac{\text{Bi}_{0.85}\text{Sb}_{0.15}}{+1\%\text{ZrO}_2}$	4703	-161	4.34	-30	141 090	0.2×10^{18}	5789	-47	5.41	-21	141876	0.3×10^{18}

Таблица 1. Электрические и тепловые параметры экструдированных образцов твердого раствора Bi_{0.85}Sb_{0.15}, немодифицированных и модифицированных ZrO₂, до и после обучения

Незначительное изменение α во всех облученных образцах $Bi_{0.85}Sb_{0.15}$ показывает, что при облучении главным образом меняется подвижность носителей заряда. При помещении образца в магнитное поле вклад в общий ток быстрых носителей увеличивается, т.е. растут средняя энергия носителей тока и α . Концентрация структурных дефектов в необлученных образцах мала, поэтому при ~77 К преобладает рассеяние на акустических фононах и в магнитном поле коэффициент термо-ЭДС сильно возрастает.

Облучение приводит к уменьшению концентрации структурных дефектов в экструдированных образцах Bi_{0.85}Sb_{0.15}, возникающих в результате пластической деформации кристаллической решетки в отдельно взятых зернах, увеличению подвижности электронов и усилению рассеяния носителей тока на колебаниях решетки.

Поперечное магнитосопротивление в слабых полях пропорционально квадрату магнитной индукции *В* и квадрату подвижности носителей заряда µ [31]:

$$\Delta \rho / \rho_0 = A \mu^2 B^2, \qquad (1)$$

где коэффициент *A* зависит от механизма рассеяния носителей тока. Экспериментальные результаты по зависимости $\Delta \rho / \rho_0$ от B^2 хорошо согласуются со значением A = 1.18 для рассеяния электронов на фононах в модифицированных образцах Bi_{0.85}Sb_{0.15}. Об этом свидетельствуют и зависимости коэффициента Холла от напряженности магнитного поля.

Аналогичные зависимости наблюдаются и при высоких (до ~300 K) температурах. Однако вследствие уменьшения подвижности носителей тока с ростом температуры эти зависимости несколько ослабляются.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе полученных данных предполагается, что при малых дозах облучения (1 Мрад) в нелегированных и немодифицированных образцах Bi_{0.85}Sb_{0.15} возникают РД, играющие роль донорных центров, в результате чего концентрация свободных электронов и, следовательно, электропроводность растут, а коэффициент термо-ЭДС падает. Эти дефекты, рассеивая носители тока, уменьшают их подвижность. С ростом дозы облучения растет и концентрация дефектов, происходит захват свободных носителей на уровень РД.

Изменение дефектов в экструдированных модифицированных образцах Bi_{0.85}Sb_{0.15} под воздействием гамма-излучения вызывает изменение спектра локализованных состояний и процесса рассеяния электронов, что приводит к соответствующим изменениям электрических и тепловых параметров. Показано, что рост общей теплопроводности с увеличением дозы облучения обусловлен ростом решеточной части теплопроводности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Земсков В.С., Белая А.Д., Рослов С.А. и др. Термоэлектрические свойства твердых растворов Bi–Sb // Изв. АН СССР. Металлы. 1978. № 1. С. 73–76.
- 2. *Белозерова Л.А.* Исследования сплавов Bi-Sb для термоэлектрических охлаждающих устройств // Холодильная техника и технология. 1976. № 23. С. 52–54.
- Грабько Д.З., Боярская Ю.С., Дынту М.П. Механические свойства полуметаллов типа висмута. Кишинев: Штиинца, 1982. 136 с.
- Банага М.П., Соколов О.Б., Бендерская Т.Э., Дудкин Л.Д., Иванова А.Б., Фридман И.И. Особенности структуры и термоэлектрических свойств экструдированных образцов Bi_{0.88}Sb_{0.12} // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1986. Т. 22. № 4. С. 619-622.
- 5. *Тагиев М.М., Агаев З.Ф., Абдинов Д.Ш.* Термоэлектрические свойства экструдированных образцов Bi_{0.85}Sb_{0.15} // Неорган. материалы. 1994. Т. 30. № 3. С. 375–378.
- 6. *Тагиев М.М.* Влияние размеров зерен и примеси свинца на термоэлектрические свойства экструдированных образцов твердого раствора Bi_{0.85}Sb_{0.15}// Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 2. С. 119–124. https://doi.org/10.31857/S0002337X21020135
- 7. Тагиев М.М., Джафарова С.З., Ахмедова А.М., Абдинова Г.Д. Термоэлектрические свойства твердого раствора Bi₂Te_{2.7}Se_{0.3} с различными размерами зерен // Изв. вузов. Физика. 2019. Т. 62. № 3. С. 104– 109.
- Paulescu M., Vizman D., Lascu M., Negrila R., Stef M. Experimental Study of Proton Irradiation Effect on Silicon Solar Cells // Physics Conf TIM 15–16. Timisoara, 2017. V. 1796 (1). https://doi.org/10.1063/1.4972388
- Park S., Bourgoin J.C., Sim H., Baur C., Khorenko V., Cavani O., Bouerois J., Picard S., Boizot B. Space Degradation of 3J Solar Cells: I—Proton Irradiation // Prog. Photovolta ics. 2018. V. 26. № 10. P. 778–788. https://doi.org/10.1002/pip.3016
- Козюхин С.А. Химическое модифицирование материалов фазовой памяти на основе сложных халькогенидов // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 2. С. 291–297.
- Титов Д.Д., Щербакова Г.И., Гуменникова Е.А., Похоренко А.С., Лысенков А.С., Фролова М.Г., Каргин Ю.Ф. Влияние добавки Sm₂O₃ на процесс спекания MgAl₂O₄ из предкерамического Al, Mg-олигомера // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 8. С. 1032–1039.
- Грищенко Д.Н., Голуб А.В., Курявый В.Г., Шлык Д.Х., Медков М.А. Биоактивная керамика на основе ZrO₂, легированная TA₂O₅: получение и свойства // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 10. С. 1497–1504.
- 13. Oraby O.A., El-Kordy M.F., El-Madany H.T., Fahmy F.H. UA Sat Solar Array Design and Performance Charac-

teristics // Int. J. Sci., Eng. Technol. Res. 2014. V. 3. N 2. P. 167–172.

- Volkov A.G., Dyugaeva N.A., Kuvyrkin G.N. et al. Studying the Change in Characteristics of Optical Surfaces of a Spacecraft // Cosmic Res. 2017. V. 55. P. 124–127. https://doi.org/10.1134/S0010952517020071
- Lehman J.H., Lee B., Grossman E.N. Far Infrared Thermal Detectors for Laser Radiometry Using a Carbon Nanotube Array // Appl. Opt. 2011. V. 50. № 21. P. 4099–4104. https://doi.org/10.1364/AO.50.004099
- Гайдар Г.П. Кинетика электронных процессов в γ-облученных (⁶⁰Со) монокристаллах n-Ge // ФТП. 2014. Т. 48. Вып. 9. С. 1171–1175.
- 17. Сидоренко Н.А., Дашевский З.М. Эффективные кристаллы Bi-Sb для термоэлектрического охлаждения при температурах $T \le 180$ К // ФТП. 2019. Т. 53. Вып. 5. С. 693–697.
- Иванова Л.Д. Термоэлектрические материалы для различных температурных уровней // ФТП. 2017. Т. 51. Вып. 7. С. 948–951.
- 19. Портной К.И., Бабич Б.Н. Дисперсноупрочненные материалы. М.: Металлургия, 1974. 199 с.
- Задворный Л.И., Горячев Ю.М. Порошковая металлургия термоэлектрических материалов // Тез. докл. всесоюз. семинара "Полупроводниковые материалы для термоэлектрических преобразователей". Л.: ЛФТИ, 1985. С. 108–109.
- Иоффе А.Ф. Полупроводниковые термоэлементы. М.-Л.: Наука, 1960. 186 с.
- 22. Абдуллаева И.А., Абдинова Г.Д., Тагиев М.М., Бархалов Б.Ш. Влияние гамма-излучения на электрические свойства экструдированных образцов

Bi₈₅Sb₁₅⟨Te⟩ // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 9. С. 933–939.

- 23. *Тагиев М.М.* Гальваномагнитные свойства легированных твердых растворов Bi_{0.85}Sb_{0.15}, модифицированных ZrO₂ // Неорган. материалы. 1999. Т. 35. № 9. С. 1042–1044.
- 24. Хейкер Д.М., Зевин Л.С. Рентгеновская дифрактометрия. М.: Физматгиз, 1963. 380 с.
- 25. Алиева Т.Д., Абдинов Д.Ш., Салаев Э.Ю. Влияние обработки поверхностей термоэлектрических материалов на свойства термоэлементов, изготовленных из твердых растворов систем Bi₂Te₃-Bi₂Se₃ и Bi₂Te₃-Sb₂Te₃// Изв. АН. СССР. Неорган. материалы. 1981. Т. 17. № 10. С. 1773–1776.
- Охотин А.С., Пушкарский А.С., Боровикова Р.П., Смирнов В.А. Методы измерения характеристик термоэлектрических материалов и преобразователей. М.: Наука, 1974. 168 с.
- 27. Земсков В.С., Бородин П.Г., Белая А.Д., Рослов С.А. Явления переноса в висмуте и твердых растворах висмут-сурьма. М.: Институт металлургии им А.А. Байкова АН СССР, 1978. 52 с.
- Тагиев М.М., Агаев З.Ф., Абдинов Д.Ш. Теплопроводность Ві_{0.85}Sb_{0.15}, легированного теллуром // Неорган. материалы. 1994. Т. 30. № 6. С. 776–778.
- 29. Агаев З.Ф., Тагиев М.М., Абдинова Г.Д., Багиева Г.З., Абдинов Д.Ш. Теплопроводность экструдированных образцов Bi₈₅Sb₁₅ с примесями Gd и Pb // Неорган. материалы. 2008. Т. 44. № 2. С. 137–139.
- 30. Оскотский В.С., Смирнов И.А. Дефекты в кристаллах и теплопроводность. Л.: Наука, 1972. 160 с.
- 31. *Канилов В.Н., Метов-Деглин Л.П.* Критерии оценки химической чистоты и качества кристаллов висмута // ФММ. 1974. Т. 37. № 5. С. 1108–1111.

УДК 546.65.68.95:548.314

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ НОВЫХ ГАЛЛИДОВ RRu_xGa_{1-x} (R = Er, Tm, Lu) И ИНДИДОВ R₂Ru_{1-x}In_{1+x} (R = Dy, Ho, Er, Tm, Lu)

© 2022 г. Д. В. Седельников^{1, *}, Ю. А. Гришина¹, А. И. Турсина¹, Ж. М. Куренбаева¹, Е. В. Мурашова¹

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: sedelnikov.denis.96@mail.ru Поступила в редакцию 25.01.2022 г. После доработки 29.03.2022 г. Принята к публикации 30.03.2022 г.

В ходе систематического исследования систем R–Ru–Ga и R–Ru–In в области с высоким содержанием редкоземельных элементов (P3Э) был обнаружен ряд новых интерметаллических соединений переменного состава RRu_xGa_{1-x}(R = Er, Tm, Lu), R₂Ru_{1-x}In_{1+x} (R = Dy, Ho, Er, Tm, Lu), структуры которых принадлежат к известным структурным типам. Интерметаллиды RRu_xGa_{1-x} со структурой CsCl (*Pm*3*m*) демонстрируют статистическое расположение атомов Ga и Ru в позициях Cs. Соединения R₂Ru_{1-x}In_{1+x} относятся к структурному типу Pt₂ZnCd (*P4/mmm*), производному от CsCl в результате удвоения параметра *c*, в котором атомы Ru и In упорядоченно расположены в позициях Cs. Все полученные соединения существуют в областях гомогенности, границы которых сильно варьируются в зависимости от природы редкоземельного P3Э. В системе R–Ru–Ga для R = Er, Tm обнаружено новое соединение RRu_yGa_{1-y} со структурой MoB (*I*4₁/*amd*), которая в свою очередь является производной от структурного типа CrB (*Cmcm*). Интерметаллид RRu_yGa_{1-y} со структурой MoB имеет область гомогенности 0.05 < *y* < 0.20.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, рутений, галлий, индий, рентгеновская дифракция, микроструктура

DOI: 10.31857/S0002337X22060124

введение

Интерес к интерметаллическим соединениям. содержащим редкоземельные элементы (РЗЭ), значительно вырос в последнее время из-за наличия у них широкого диапазона необходимых для современной техники магнитных и электрофизических свойств, вызванных поведением сильно коррелированных электронов [1-3]. Наиболее изученными из них являются соединения с церием, который может проявлять флуктуации валентности. В тройных интерметаллидах, содержащих церий и рутений одновременно, наблюдается значительное уменьшение расстояний Се-Ru до значений, меньших чем сумма ковалентных радиусов (2.89 Å). Большинство тройных соединений с такими структурными особенностями образуются в области систем с большим содержанием церия. В частности, соединения Ce_2RuX (X = Al, Ge) [4–6] и близкие к ним по составу $Ce_0Ru_4Ga_5$ и $La_0Ru_4In_5$ [7, 8] были получены и исследованы различными методами. Показано, что соединения имеют новые структурные типы, расстояния Ce-Ru в них укорочены (2.23–2.37 Å) (в соединении с лантаном соответствующие расстояния имеют обычную длину 2.75 Å), а из магнитных и электрофизических свойств следует отметить флуктуацию валентности, Кондо-взаимодействие и другие, связанные с сильно коррелированными электронами.

Соединения с другими РЗЭ середины и конца ряда состава R_2 RuX и близкого к нему практически не изучены. Имеется сообщение о строении и электропроводящих свойствах HoRu_{0.6}Ga_{0.4} со структурой CsCl [9]. В [10] сообщается об интерметаллидах магния R_2 RuMg (R = Sc, Y, Er, Tm, Lu) со структурой, производной от CsCl. В [11] не удалось получить соединения переходных металлов (Zn, Cu, Cd) с Tm и Er. Твердые растворы на основе GdCd с Ru, кристаллизующиеся в структурном типе CsCl, обладают выдающимися магнетокалорическими и магнитными свойствами, варьируемыми в зависимости от состава в широком диапазоне температур [12, 13].

Цель настоящей работы — исследование интерметаллических соединений, образующихся в тройных системах с рутением R - Ru - X (R = Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu; X = Ga, In) с содержанием РЗЭ 50 ат. %, определение границ областей гомогенности, температур плавления, кристаллических структур.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Новые соединения получали из чистых РЗЭ (99.85 мас. %), рутения (99.96 мас. %), галлия (99.9999 мас. %) или индия (99.9999 мас. %), взятых в стехиометрических соотношениях, метолом высокотемпературного жилкофазного синтеза в электрической дуге в атмосфере аргона. Для хорошего проплавления компонентов образцы переворачивали и повторно плавили несколько раз. Затем сплавленные образцы помещали в кварцевую ампулу, вакуумировали и отжигали в электрических печах при температуре 600°С в течение 30 сут до установления равновесия. После этого ампулы с образцами закаливали в ледяной воде. Отожженные образцы исследовали методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), локального рентгеноспектрального анализа (ЛРСА), рентгеновской дифракции на порошке и монокристалле, дифференциального термического анализа.

Микроструктуру полученных образцов изучали с применением СЭМ на электронном микроскопе Carl Zeiss LEO EVO 50XVP с EDX-спектрометром, оборудованном анализатором INCA Energy 450 (Oxford Instruments) для ЛРСА. Ускоряющее напряжение составляло 20 кВ. В качестве внешних стандартов использовали двойные галлиды и индиды РЗЭ. Погрешность измерения для каждого элемента не превышала 0.9 ат. %.

Образцы для рентгенофазового анализа (РФА) и предварительного определения параметров элементарных ячеек снимали на автоматическом дифрактометре STOE STADI Р в геометрии "на пропускание" (Cu $K_{\alpha 1}$ -излучение, Ge(111)-монохроматор), оборудованном линейным детектором PSD. Съемку проводили в интервале углов $5^{\circ} \le 2\theta \le 90^{\circ}$, с шагом 0.01° и экспозицией 10 с на точку. Индицирование рентгенограмм и расчет параметров элементарных ячеек выполняли с использованием пакета программ STOE WinXpow [14]. Для уточнения кристаллической структуры новых соединений методом Ритвельда по программе FULLPROF [15, 16] в качестве структурной модели использовали координаты атомов известных прототипов (CsCl, Pt₂ZnCd) [17, 18].

Кристаллические структуры R_2 RuIn (R = Tm, Lu) и ErRu_{0.06}Ga_{0.94} определены методом рентгеноструктурного анализа монокристалла с использованием автодифрактометра Bruker APEX2, APEX3 (Мо K_{α} -излучение, графитовый монохроматор). Определение кристаллических структур проводили с использованием прямых методов (SHELXS) и уточняли методом наименьших квадратов в анизотропном приближении (SHELXL) [19]. Поглощение учитывали с помощью программы SADABS [20]. Проекции кристаллических структур, рисунки полиэдров и другие структурные детали были выполнены с применением программы DIAMOND [21].

Структурная информация депонирована в объединенную структурную базу CCDC/FIZ (Karlsruhe): CSD-2142390 (ErRu_{0.06}Ga_{0.94}), CSD-2142391 (Tm₂RuIn), CSD-2142392 (Lu₂RuIn).

Дифференциальный термический анализ проводили на сканирующем калориметре производства фирмы NEITZCH Leading Thermal Analysis STA 449 F1 Jupiter Platinum RT в атмосфере гелия высокой степени чистоты. Образцы массой до 30 мг нагревали в интервале температур от 25 до 1200°С со скоростью 20°/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез образцов стехиометрического состава $R_{50}Ru_{25}Ga_{25}$ проведен с РЗЭ середины и конца ряда: R = Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu. Анализ присутствующих фаз в образцах методами ЛРСА и РФА демонстрирует отсутствие интерметаллидов состава R_2RuGa с R = Sm, Gd, Tb, Dy, Ho. Соединения этого состава присутствуют в образцах с R = Er, Tm, Lu. Все они кристаллизуются в структурном типе CsCl (корректная формула соединения RRu_xGa_{1-x}), пр. гр. *Pm* $\overline{3}m$, где позиции хлора (000) занимают атомы R, а позиции цезия (1/2 1/2 1/2) – статистически атомы Ru и Ga. Кристаллические структуры всех исследованных соединений уточнены по порошку методом Ритвельда (рис. 1).

Все исследованные интерметаллиды состава RRu_xGa_{1-x} , или близкого к нему, существуют в области гомогенности. Для определения границ этих областей были приготовлены образцы $R_{50}Ru_{10}Ga_{40}$, $R_{50}Ru_{15}Ga_{35}$, $R_{50}Ru_{20}Ga_{30}$ c R = Er, Tm. Согласно РФА, все они содержат RRu_xGa_{1-x} в качестве основной фазы (табл. S1). Параметр элементарной ячейки а в области гомогенности симбатно изменяется в пределах 3.4708(5)-3.4551(4) Å для ErRu_xGa_{1-x} и 3.4587(5)-3.4433(4) Å для TmRu_xGa_{1-x} (табл. S1). Протяженность области гомогенности у соединений с тулием и эрбием практически одинакова, и составляет 5 ат. %, согласно ЛРСА полученных образцов, и лежит в пределах 0.6 < x < 0.7 (рис. 2). Следует отметить, что соединений с точным составом RRu_{0.5}Ga_{0.5} для R = Er, Tm не обнаружено. Для LuRu_xGa_{1-x} область гомогенности распространяется в направлении большего содержания рутения. Возможно, протяженность этой области достигает состава LuRu [22], который также кристаллизуется в структурном типе CsCl. Параметр а в области гомогенности LuRu_xGa_{1-x} изменяется в пределах 3.4170(4)-3.3832(4) Å. В табл. S1 представлен фа-



Рис. 1. Экспериментальные (красные), теоретические (черные) рентгенограммы и их разностные кривые (синие) для образцов состава RRu_xGa_{1-x} (полосками зеленого цвета обозначены позиции Брэгга).

зовый состав образцов и параметры их элементарных ячеек в зависимости от состава.

В образцах RRu_xGa_{1-x} с R = Er, Tm, где x = 0.8и 0.7, кроме фазы RRu_xGa_{1-x} со структурой CsCl, наблюдается образование новой тетрагональной фазы RRu_yGa_{1-y} со структурой MoB [11] (рис. 3а), причем в образцах с x = 0.8 содержание этой фазы примерно такое же, как и фазы со структурой CsCl. Почти во всех исследованных образцах в качестве примеси присутствует фаза переменного состава R₂₆(Ru_xGa_{1-x})₁₇ [9] со структурным типом Sm₂₆(Co_xGa_{1-x})₁₇ [23].

Кристаллическая структура тетрагональной фазы $ErRu_yGa_{1-y}$ определена рентгеноструктурным анализом по монокристаллу. Точный состав этого соединения — $ErRu_{0.06(1)}Ga_{0.94(1)}$ — хорошо согласуется с составом, установленным в ЛРСА (50 ат. % Er, 3 ат. % Ru, 47 ат. % Ga).

Результаты уточнения и основные кристаллографические параметры представлены в табл. 1, координаты атомов и межатомные расстояния в структурах — в табл. 2 и 3, общий вид структур — на рис. 3.

Кристаллическая структура ErRu_{0.06(1)}Ga_{0.94(1)} (рис.3а) относится к структурному типу МоВ (*I4*₁/*amd*), который в свою очередь является производным от структурного типа CrB (*Стст*). В структурном типе CrB кристаллизуются все двойные галлиды с РЗЭ RGa (рис. 3б), а тройной интерметаллид состава Ce₂RuGe имеет производную от него структуру (рис. 3в) [5]. Основными строительными элементами структуры REGa (CrB) являются бесконечные параллельные цепи из атомов галлия, направленные вдоль [001], между которыми расположены атомы РЗЭ. Блоки из Ga-цепей чередуются с блоками из РЗЭ в направлении [010]. В структуре ErRu_{0.06(1)}Ga_{0.94(1)} (МоВ) аналогичные строительные элементы в виде цепей Ru_{0.05}Ga_{0.95} упакованы в элементарной ячейке другим образом. В направлении [001] чередуются блоки из Ru/Ga-цепей с блоками из РЗЭ, причем в соседних блоках Ru/Ga-цепи располагаются перпендикулярно друг другу (рис. 3а). Межатомные

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ НОВЫХ ГАЛЛИДОВ



Рис. 2. Микроструктура образцов RRu_xGa_{1-x} (состав соединений приведен в ат. %).



Рис. 3. Кристаллические структуры $ErRu_{0.06(1)}Ga_{0.94(1)}$ (MoB-структурный тип) (а), ErGa (CrB-структурный тип) (б), Ce_2RuGe (упорядоченный вариант CrB-типа) (в).

расстояния Ga-Ga в цепи в структуре ErGa составляют 2.789 Å, а в $ErRu_{0.06(1)}Ga_{0.94(1)}$ они короче и составляют 2.622(1) Å, что показывает значительное химическое связывание из-за внедрения атомов переходного металла.

Ближайшее окружение атомов Ga образуют 7 атомов РЗЭ на расстоянии не более 3.12 Å в форме тригональной призмы с одним дополнительным атомом. Соседние призмы вокруг атомов галлия одной цепи конденсируются посредством общей прямоугольной грани. Призмы соседней перпендикулярной цепи контактируют через общие вершины.

Согласно результатам ЛРСА, RRu_yGa_{1-y} имеет область гомогенности 0.05 < y < 0.20. Образование подобных тетрагональных фаз наблюдалось в системах с цинком, медью в качестве переходного элемента: YGa_{0.8}Zn_{0.2}, YGa_{0.85}Cu_{0.15} [11]. С рутением такие соединения обнаружены впервые и только для галлидов эрбия и тулия. В структуре Ce₂RuGe со структурным типом, производным от CrB, наблюдается упорядоченное замещение по-

СЕДЕЛЬНИКОВ и др.

<u></u>			
Формула соединения	ErRu _{0.06(1)} Ga _{0.94(1)}	Tm ₂ RuIn	Lu ₂ RuIn
Молекулярная масса	238.94	553.75	565.83
Состав по ЛРСА, ат. %	Er _{49.8} Ru _{3.3} Ga _{46.9}	Tm _{49.4} Ru _{25.7} In _{24.9}	Lu _{49.4} Ru _{24.2} In _{26.4}
Сингония	Тетрагональная	Тетрагональная	Тетрагональная
<i>a</i> , Å	4.1311(13)	3.4343(11)	3.4253(4)
<i>c</i> , Å	21.465(7)	7.439(3)	7.4059(8)
<i>V</i> , Å ³	366.3(3)	87.74(7)	86.89(2)
Пр. гр.	I4 ₁ /amd	P4/mmm	P4/mmm
Z	8	1	1
$D_{\rm pacy}$, г/см ³	8.665	10.480	10.813
μ, мм ⁻¹	59.216	60.486	66.831
F(000)	798	231	235
Размер кристалла, мм	$0.06 \times 0.04 \times 0.02$	$0.14 \times 0.11 \times 0.1$	0.1 imes 0.04 imes 0.04
θ _{min} —θ _{max} , град	3.797-33.236	2.738-30.229	2.750-31.938
	$-6 \le h \le 5$	$-4 \le h \le 4$	$-4 \le h \le 5$
Диапазон <i>hkl</i>	$-6 \le k \le 6$	$-4 \le k \le 4$	$-5 \le k \le 5$
Γ	$-32 \le l \le 15$	$-10 \le l \le 10$	$-11 \le l \le 10$
Коррекция поглощения	Пол	туэмпирическая из эквивален	ІТОВ
Max, min пропускание	0.055, 0.017	0.0344, 0.0061	0.1098, 0.0527
Метод уточнения]	Полноматричный МНК по F	2
Собрано отражений	1333	1080	1054
Независимых отражений	221	111	124
$c I > 2\sigma(I), R_{int}$	166, 0.029	111, 0.0748	124, 0.0329
Количество уточняемых параметров	10	8	9
GoF	1.115	1.225	1.113
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 [$I > 2\sigma(I)$]	0.020, 0.045	0.040, 0.105	0.017, 0.041
<i>R</i> 1, <i>wR</i> 2 (все отражения)	0.032, 0.048	0.042, 0.105	0.017, 0.041
$\Delta \rho_{max}, \Delta \rho_{min}, e/Å^3$	2.058, -1.206	4.683, -3.547	1.481, -1.933

Таблица 1. Кристаллографические данные и основные параметры уточнения кристаллических структур $ErRu_{0.06(1)}Ga_{0.94(1)}$, Tm_2RuIn и Lu_2RuIn (монокристальные данные)

ловины атомов германия атомами переходного элемента (рутения), однако ни один из других РЗЭ не образует соединений с аналогичным распределением атомов.

В системах R–Ru–In образуются интерметаллиды состава R₂RuIn для R = Dy, Ho, Er, Tm, Lu (табл. S2). По данным ЛРСА и РФА, для РЗЭ середины ряда (R = Sm, Gd, Tb) соединения состава RE₂RuIn не были получены, при этом образуются соединения с известными структурными типами (табл. S2). Полученные соединения R₂RuIn кристаллизуются в тетрагональной ячейке структурного типа Pt₂ZnCd (*P*4/*mmm*) [16], производного от CsCl [15] в результате удвоения параметра *c*. Структура представляет собой стопку из двух тетраэдрически искаженных кубов типа CsCl с атомами РЗЭ в вершинах, в центре одного их них расположен атом рутения, а в центре другого –

Таблица 2. Координаты атомов и эквивалентные изотропные параметры атомного смещения U_{eq} в структурах ErRu_{0.06(1)}Ga_{0.94(1)}, Tm₂RuIn и Lu₂RuIn (монокристальные данные)

Атом	x	у	z	$U_{eq}, \mathrm{\AA}^2$					
ErRu _{0.06(1)} Ga _{0.94(1)}									
Er	0	1/4	0.1793(1)	0.018(1)					
Ru/Ga	0	1/4	0.0377 (1)	0.017(1)					
	T	m ₂ Ru	ĺn						
Tm	1/2	1/2	0.2158(2)	0.021(1)					
In	0	0	1/2	0.024(1)					
Ru	0	0	0	0.021(1)					
	L	u ₂ Rul	n						
Lu	1/2	1/2	0.2171(1)	0.012(1)					
In	0	0	1/2	0.013(1)					
Ru	0	0	0	0.010(1)					

600

Атом 1	Атом 2	$d, \mathrm{\AA}$	Атом 1	Атом 2	<i>d</i> , Å	Атом 1	Атом 2	d, Å
ErRu _{0.06(1)} Ga _{0.94(1)}			Tm ₂ RuIn			Lu ₂ RuIn		
Er	4Ga	3.0060(10)	Tm	4Ru	2.9109(11)	Lu	4Ru	2.9070(4)
	Ga	3.0420(18)		Tm	3.210(3)		4In	3.2026(4)
	2Ga	3.1094(13)		4In	3.2199(12)		Lu	3.2152(11)
	2Er	3.6698(13)		3Tm	3.4343(11)		3Lu	3.4253(4)
	4Er	3.7384(11)	Ru	8Tm	2.9109(11)	Ru	8Lu	2.9070(4)
Ga	2Ga	2.6221(18)	In	8Tm	3.2199(12)	In	8Lu	3.2026(4)
	4Er	3.0060(10)						
	Er	3.0420(18)						
	2Er	3.1094(13)						

Таблица 3. Основные межатомные расстояния в структурах $ErRu_{0.06(1)}Ga_{0.94(1)}$, Tm_2RuIn и Lu_2RuIn (монокристальные данные)

атом индия (рис. 4а). Удвоение параметра *с* вызвано упорядоченным расположением атомов Ru и In в позициях Cs. Позиции Cl занимают атомы R. Из-за большого различия в размерах атомов Ru (r = 1.34 Å) и In (r = 1.60 Å) они располагаются не статистически, а каждый в своей позиции. Параметры и объемы элементарных ячеек уменьшаются в ряду от Dy к Lu вследствие лантаноидного сжатия (табл. 4).

Кристаллические структуры определены по монокристальным данным для двух соединений: Tm₂RuIn и Lu₂RuIn (табл. 1). Рентгенограммы порошков полученных соединений хорошо согласуются со структурной моделью, определенной по монокристаллам. На рис. 4б представлены результаты уточнения кристаллической структуры Lu₂RuIn методом Ритвельда. При сравнении межатомных расстояний Lu–Ru в тройном интерметаллиде Lu₂RuIn (2.9070(4) Å) и в LuRu (2.883 Å) (CsCl) [22] видно, что они немного отличаются друг от друга и превышают сумму ковалентных радиусов Lu и Ru. В свою очередь расстояния R–In и R–Ru в фрагментах типа CsCl различаются почти на 0.3 Å.

Состав соединений R_2 RuIn (R = Dy, Ho, Er, Tm, Lu) по результатам ЛРСА представлен на рис. 5. Все пять соединений, полученных в системе R—Ru—In, состава $R_2Ru_{1-x}In_{1+x}$ существуют в области гомогенности. Для определения границ этих областей были приготовлены образцы $R_{50}Ru_{22}In_{28}$, $R_{50}Ru_{20}In_{30}$, $R_{50}Ru_{15}In_{35}$, $R_{50}Ru_{10}In_{40}$ для R = Dy, Ho, Er, Tm, Lu. На рис. 6 представлены



Рис. 4. Кристаллическая структура $Lu_2Ru_{1-x}In_{1+x}(x=0)$ (а) и его экспериментальная (красная), теоретическая (черная) рентгенограммы и их разностная кривая (синяя) (полосками зеленого цвета обозначены позиции Брэгга) (б).

СЕДЕЛЬНИКОВ и др.

Формула соединения	<i>a</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i> , Å ³	<i>V</i> , Å ³ Температура плавления, °С	
$Dy_2Ru_{1-x}In_{1+x}$	3.4616(8)	7.596(3)	91.02(2)	1028(1)	0-0.20
$Ho_2Ru_{1-x}In_{1+x}$	3.4550(16)	7.561(8)	90.25(6)	1084(1)	0-0.48
$Er_2Ru_{1-x}In_{1+x}$	3.4474(19)	7.504(4)	89.18(6)	1173(1)	0-0.36
$Tm_2Ru_{1-x}In_{1+x}$	3.4261(11)	7.402(5)	86.88(6)	1117(1)	0-0.40
$Lu_2Ru_{1-x}In_{1+x}$	3.4219(3)	7.411(1)	86.77(1)	1167(1)	0-0.28

Таблица 4. Параметры и объемы элементарных ячеек, температуры плавления и области гомогенности соединений $R_2Ru_{1-x}In_{1+x}$ (R = Dy, Ho, Er, Tm, Lu)

фрагменты рентгенограмм для образцов с диспрозием, в трех из которых присутствует соединение $Dy_2Ru_{1-x}In_{1+x}$, а при уменьшении концентрации рутения образуется твердый раствор на

основе DyIn со структурой типа CsCl. По мере увеличения содержания рутения и уменьшения содержания индия в образце происходит сдвиг самых интенсивных отражений, что свидетельствует об



Рис. 5. Микроструктура образцов $R_2Ru_{1-x}In_{1+x}$



Puc. 6. Фрагменты рентгенограмм $DyRu_xIn_{1-x}$ (x = 0.2), $DyRu_xIn_{1-x}$ (x = 0.24), $Dy_2Ru_{1-x}In_{1+x}$ (x = 0.2), Dy_2R



Рис. 7. ДСК-кривая образца состава $Lu_2Ru_{1-x}In_{1+x}$ (x = 0).

изменении параметров элементарной ячейки соединения с областью гомогенности $Dy_2Ru_{1-x}In_{1+x}$ и твердого раствора $DyRu_xIn_{1-x}$. Кроме того, видно, что при переходе от твердого раствора $DyRu_xIn_{1-x}$ к соединению $Dy_2Ru_{1-x}In_{1+x}$ происходит расщеп-

ление пика 110 на два — 110 и 102, что подтверждает изменение симметрии элементарной ячейки, а именно, ее тетрагональное искажение. Параметры и объемы элементарных ячеек соединений, размеры области гомогенности твердых растворов $R_2 Ru_{1-x} In_{1+x}$ представлены в табл. 4.

Параметр элементарной ячейки *а* увеличивается при уменьшении содержания рутения в соединении $Dy_2Ru_{1-x}In_{1+x}$, а параметр *c* при этом уменьшается. Аналогичные тенденции проявляются и для остальных соединений $R_2Ru_{1-x}In_{1+x}$ (R = Ho, Er, Tm, Lu). По совокупности данных РФА и ЛРСА были оценены области гомогенности при низком содержании рутения у соединений $R_2Ru_{1-x}In_{1+x}$ (R = Dy, Ho, Er, Tm, Lu) (табл. 4). Исследования в области с содержанием рутения выше 25 ат. % не проводились.

Температуры плавления пяти новых соединений R_2 RuIn (R = Dy, Ho, Er, Tm, Lu) определены по результатам дифференциального термического анализа. На рис. 7 представлена ДСК-кривая для образца с лютецием. Согласно ДТА, соединения не претерпевают фазовых переходов до плавления. Температуры плавления R_2 RuIn (R = Dy, Ho, Er, Tm, Lu) увеличиваются от диспрозия к лютецию. РФА образцов, охлажденных после плавления, демонстрирует тот же фазовый состав, что и до плавления (рис. S3, S4), что свидетельствует о конгруэнтном характере плавления интерметаллидов R_2 RuIn (R = Dy, Ho, Er, Tm, Lu).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные соединения состава $R_2 Ru_{1-x} X_{1+x}$ расширяют семейство тройных галлидов и индидов рутения с содержанием РЗЭ 50 ат. %. Тройные соединения в этой области системы образуются для тяжелых РЗЭ, начиная с эрбия для галлидов и с диспрозия для индидов. Кристаллические структуры полученных соединений состоят из фрагментов RRu, RIn, RGa типа CsCl. Характерной особенностью кристаллических структур полученных соелинений является наличие основного каркаса структуры из крупных атомов РЗЭ, в пустотах которого располагаются меньшие по размеру атомы рутения или индия. При этом межатомные расстояния Ru–In и Ru–Ga значительно превышают сумму их ковалентных радиусов, что исключает образование связи между этими атомами. Кроме этих соединений, в системе с галием на изоконцентрате 50 ат. % R (R = Er, Tm) с невысоким содержанием рутения образуются соединения со структурой типа МоВ.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-03-00135а).

Экспериментальные данные для рентгеноструктурного анализа получены на оборудовании ЦКП ИОНХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Pöttgen R., Janka O., Chevalier B.* Cerium Intermetallics CeTX Review III // Z. Naturforsch., B: Chem. Sci. 2016. V. 71. № 3. P. 165–191. https://doi.org/10.1515/znb-2016-0013
- Benlagra A., Fritz L., Vojta M. Kondo Lattices with Inequivalent Local Moments: Compdetitive Versus Cooperative Kondo Screening // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 2011. V. 84. № 7. P. 075126. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.075126
- Slebarski A., Deniszczyk J., Kaczorowski D. Mixed Valence of Ce and Its Consequences on the Magnetic State of Ce₉Ru₄Ga₅: Electronic Structure Studies // Materials. 2020. V. 13. № 10. P. 2377. https://doi.org/10.3390/ma13102377
- Murashova E., Kurenbaeva Zh., Tursina A., Marushina E., Yaroslavtsev A., Leshchev D., Seropegin Y., Kaczorowski D. Novel Ternary Compdound Ce₂RuAl: Synthesis, Crystal Structure, Magnetic and Electrical Properties // J. Alloys Compd. 2013. V. 580. P. 55–60. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.05.065
- Kaczorowski D., Murashova E., Kurenbaeva Zh., Gribanov A. Novel germanide Ce₂RuGe: Synthesis, Crystal Structure and Low-Temperature Physical Properties // J. Alloys Compd. 2019. V. 802. P. 437–444. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.214
- Ślebarski A., Deniszczyk J., Murashova E., Kaczorowski D. Magnetic Ground State in Novel Valence Fluctuating Compaund Ce₂RuGe: Electronic Structure Investigations // J. Magn. Magn. Mater. 2020. V. 514. P. 167142. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167142
- Shablinskaya K., Murashova E., Tursina A., Kurenbaeva Zh., Yaroslavtsev A., Seropegin Y. Intermetallics La₉Ru₄In₅ and Ce₉Ru₄Ga₅ with New Types of Structures. Synthesis, Crystal Structures, Physical Properties // Intermetallics. 2012. V. 23. P. 106–110. https://doi.org/10.1016/j.intermet.2011.12.024
- Kaczorowski D., Murashova E., Kurenbaeva Zh. Antiferromagnetic Ordering in an Intermediate Valence Compaund Ce₉Ru₄Ga₅ // J. Alloys Compd. 2013. V. 557. P. 23–26. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.11.205
- Мякуш О.Р., Федорчук А.А., Зелинский А.В. Кристаллическая структура R₂₆(Ru_xGa_{1 - x})₁₇ (R – Ge, Gd, Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu) и HoRu_{0.6}Ga_{0.4}// Неорган. материалы. 1998. Т. 34. № 6. С. 688–691.
- Kersting M., Rodewald U. Ch., Pöttgen R. The Magnesium Intermetallics RE₂RuMg (RE = Sc, Y, Er, Tm, Lu) i2 Superstructures of the CuAu Type // Z. Kristallogr. 2015. V. 230. № 3. P. 151–155. https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1831
- Zhao J.-T., Seo D.-K., Corbett J.D. Synthesis, Structures and Properties of CaGa, YGa and Y(Ga,Z) Phases: a Model for the Transformation of a CrB to a MoB-Type Structure in Doped YGa Phases // J. Alloys Compd. 2002. V. 334. P. 110–117. https://doi.org/10.1016/S0925-8388(01)01784-4
- Tappe F, Schappacher F.M., Hermes W, Eul M., Pöttgen R. Drastic Decrease of the Curie Temperature in the Solid Solution GdRu_xCd_{1-x} // Z. Naturforsch., B: Chem. Sci. 2009. P. 356–360. https://doi.org/10.1515/znb-2009-0320

- Li L., Niehaus O., Johnscher M., Pöttgen R. Magnetic Properties and Tuneable Magnetocaloric Effect with Large Temperature Span in GdCd_{1-x}Ru_x solid solutions // Intermetallics. 2015. V. 60. P. 9–12. https://doi.org/10.1016/j.intermet.2015.01.005
- 14. STOE WINXPOW, Version 2.24. Stoe & Cie GmbH. Germany, Darmstadt, 2007.
- 15. *Rodriguez-Carvajal J.* FULLPROF: a Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr. Toulouse, 1990. P. 127.
- Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J. Materials Science Forum // Proc. of the Eur. Powder Diffraction Conference (EPDIC7). 2000. P. 118.
- 17. *Davey W.P., Wick F.G.* Crystal Structure of CsCl and TlCl // Z. Phys. Chem. 1929. V. 3. P. 209–214.
- Khan Y., Schubert K. Über einige Strukturen im System Pt-Zn-Cd // J. Less-Common. Met. 1970. V. 20. № 3.

P. 266-268.

https://doi.org/10.1016/0022-5088(70)90071-8

- Sheldrick G.M. Crystal Structure Refinement with SHELXL // Acta Crystallogr., Sect. C. 2015. V. 71. № 1. P. 3–8. https://doi.org/10.1107/S2053229614024218
- Sheldrick G.M. SADABS Bruker Nonius Area Detector Scaling and Absorption Correction. Univesity of Göttingen, 2004.
- 21. *Brandenburg K.* DIAMOND. Release 3.2k. Bonn: Crystal Impact Gmbh, Germany. 2014.
- Iandelli A., Palenzona A. Das Verhalten des Ytterbiums mit den Metallen der achten Gruppe des periodischen Systems // Rev. Chim. Miner. 1976. V. 13. P. 55–61.
- Ярмолюк Я.П., Гринь Ю.Н., Олеш О.М. Кристаллическая структура R₂₆Ga_xCo_(17-x) (R = La, Ce, Pr, Nd или Sm,) и R₂₆Ga_xNi_(17-x) (R = Ce, Pr, Nd или Sm) // Кристаллография. 1980. Т. 25. С. 248–253.

УДК 546.831.4

ОСОБЕННОСТИ НЕЙТРОННО-ФИЗИЧЕСКОГО И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКОГО РАСЧЕТОВ ЯДЕРНОГО ТОПЛИВА (Zr,U)N, ПОЛУЧЕННОГО С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОДХОДА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КОНСТРУИРОВАНИЯ

© 2022 г. Д. П. Шорников^{1, 2}, И. А. Ковалев^{1,} *, А. В. Тенишев², Б. А. Тарасов^{1, 2}, А. В. Шокодько¹, А. И. Огарков¹, С. С. Стрельникова¹, А. С. Чернявский¹, К. А. Солнцев¹

 ¹Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Ленинский пр., 49, Москва, 119334 Россия
 ²Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ", Каширское ш., 31, Москва, 115409 Россия *e-mail: vankovalskij@mail.ru Поступила в редакцию 14.12.2021 г. После доработки 03.02.2022 г. Принята к публикации 04.02.2022 г.

Нитридизацией твердых растворов урана в цирконии синтезированы нитриды $Zr_{1-x}U_xN$. В ходе высокотемпературного насыщения твердых растворов азотом образуется керамика $Zr_{1-x}U_xN$ с повышенной концентрацией урана в центральной области образца. На основе $Zr_{1-x}U_xN$ представлена концепция нового вида топлива для высокотемпературных газоохлаждаемых реакторов. Проведен нейтронно-физический расчет активной зоны, показана возможность достижения критической массы при содержании урана 10 и 20 мас. %. Определены габариты активной зоны концептуального реактора. Проведен теплофизический расчет активной зоны реактора, показана возможность получения высокопотенциального тепла.

Ключевые слова: Zr_{1 – x}U_xN, ядерное топливо, реактор, ТВЭЛ, нитридизация **DOI:** 10.31857/S0002337X22050098

введение

В настоящее время, согласно концепции Generation IV, основой ядерной энергетики будущего станут шесть реакторов. Особый интерес представляют быстрый газовый реактор (Gas-Cooled fast reactor) и высокотемпературный газовый реактор (Very-High Temperature reactor). В том или ином виде они представляют собой дальнейшее развитие газографитовых реакторов типа высокотемпературного газоохлаждаемого реактора (ВТГР) (США) и AVR (ФРГ). Эти реакторы представляют повышенный интерес как источник высокопотенциального тепла (до 1000°С) для металлургических и теплофизических производств. В отличие от водо-водяного энергетического реактора (ВВЭР) и реактора на быстрых нейронах (БН) такие реакторы имеют несколько упрошенную тепловую схему и обладают повышенным КПД. Основой газографитовых реакторов является микротвэльное топливо, которое представляет собой гранулы диоксида (реже карбида) урана с нанесенными на них покрытиями из пироуглерода и карбида кремния. Покрытия призваны исключить выход продуктов деления в газовый тепло-

606

носитель. Топливные гранулы размещены в графитовой матрице, из которой затем изготавливают стержни (концепция ВТГР) или шары (концепция AVR). Несмотря на уникальные характеристики, такой вид топлива обладает и рядом серьезных недостатков, в частности, за счет наличия неделящейся матрицы приходится повышать обогащение топлива, технология изготовления гранул и покрытий на них достаточно сложна и полностью не исключает выход продуктов деления. При повышенных выгораниях наблюдается "амебный" эффект, когда топливные гранулы мигрируют к поверхности топливного элемента. Попытка ухода от микроТВЭЛов и использование ТВЭЛов с развитой поверхностью теплосъема не позволяют достичь необходимых высоких температур [1-5].

Для решения некоторых из обозначенных проблем высокотемпературных реакторов предложена концепция ухода от дисперсного топлива и применения в качестве ТВЭЛов тонких пластин. Очевидно, что применение металлов и сплавов невозможно из-за высокой температуры, поэтому принято решение использовать тонкие керамические пластины. Чтобы достигнуть высокой



Рис. 1. Схематичный разрез активной зоны газового реактора: 1 – тепловыделяющая сборка (TBC); 2 – TBC с каналом для регулирующего стержня; 3 – биологическая защита; 4 – верхний свод, выход нагретого газа; 5 – опорная плита из жаропрочного сплава; 6 – стержни регулирования и аварийной защиты; 7 – вход теплоносителя из газодувки.

температуры теплоносителя, увеличив поверхность теплопередачи, было предложено создать из керамического топлива структуру, через которую свободно проходит газовый теплоноситель. Схема активной зоны приведена на рис. 1 и 2.

В качестве топливного материала предложено использование керамики на основе нитрида урана [6, 7]. Топливные элементы представляют собой тонкостенные сотовые керамические блоки, создать которые традиционными технологиями спекания порошков очень сложно, поэтому авторы использовали подход окислительного конструирования [8-13]. Нитридную керамику создавали нитридизацией твердых растворов урана в цирконии $Zr\langle U \rangle$, где доля урана варьировалась в пределах 5-30 мас. %. Сплав прокатывали, гофрировали, изготавливали металлические заготовки, которые после диффузионного сваривания нитридизовали в атмосфере азота при высокой температуре. Керамика $Zr_{1-x}U_xN$ повторяла форму исходной металлической заготовки.

В основу концепции положен ВТГР с призматическими ТВЭЛами. ТВЭЛы представляют из себя полые шестигранные трубы с размером под "ключ" 200 мм, в которых размещены тепловыделяющие пластины. В качестве теплоносителя используется гелий, температура на входе 800—



Рис. 2. Вид сверху на активную зону реактора: *1* – отражатель, *2* – ТВС с отверстием под стержень системы управления и защиты (**СУЗ**), *3* – штатная ТВС.

1000°С, на выходе – 1200–1500°С. Тепловая схема одноконтурная. Регулирование осуществляется стержнями из карбида бора или гафната диспрозия.

На рис. 3 приведен пример ТВС с пластинчатыми ТВЭЛами из твердого раствора $Zr_{1-x}U_xN$ с покрытием из ZrN.

В шестигранной ТВС расположены пластинчатые ТВЭЛы в количестве от 17 штук, толщина до 1.5 мм. Пластина ТВЭЛ представляет из себя сердечник из композиции $Zr_{1-x}U_xN$ и оболочку ZrN. Сердечник и оболочка изготовлены из сплавов Zr–U и Zr соответственно, между ними достигается плотный диффузионный контакт, после чего осуществляется азотирование. Возможна любая геометрия расположения пластин, теплосъем осуществляется гелием или водородом.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Нейтронно-физический расчет концептуального реактора. Проведены предварительные исследования нейтронно-физических характеристик для ТВЭЛов из топливной композиции $Zr_{1-x}U_xN$ с помощью программы расчета методом Монте-Карло MCU-PTR. При расчетах было решено уйти от простой пластинчатой геометрии и провести оценку более сложной структуры, которая представляет из себя композицию из плоской и гофрированной лент. Профиль гофрированной ленты имеет вид равносторонних треугольников. Геометрия ТВЭЛов изображена на рис. 4а. Оболочка ТВЭЛов не учитывалась.

В табл. 1 приведены характеристики топливных композиций.

Рассчитаны коэффициенты размножения нейтронов для бесконечной среды из вышеописанных



Рис. 3. Конструкция ТВС высокотемпературного реактора: *1* – кожух ТВС (молибден, ванадиевый сплав, нитрид титана или циркония), *2* – пластинчатый ТВЭЛ; *А* – поперечное сечение пластинчатого ТВЭЛа.



Рис. 4. Геометрия ТВЭЛов с топливной композицией $Zr_{1-x}U_xN$ (горизонтальное сечение) (а); элементарная ячейка газового реактора (б).

ТВЭЛов (табл. 2). Расчет проведен для температуры 300 К.

Оценена чувствительность коэффициента размножения нейтронов в бесконечной среде k_{inf} к концентрациям Zr и N ($\Delta k/k$ – относительное изменение коэффициента размножения). Коэффициент чувствительности k_{inf} к концентрации Zr составляет –8.19 × 10¹ ($(\Delta k/k)/(ar./(барн см))$). Коэффициент чувствительности k_{inf} к концентрации N составляет –2.16 × 10² ($(\Delta k/k)/(ar./(барн$ см))). То есть при изменении концентрации Zr и N на 10% коэффициент k_{inf} изменится на 0.4 $(\Delta k/k)$ и 1.0 $(\Delta k/k)$ соответственно. Для варианта Zr-10 мас. % U оценен коэффициент размножения для бесконечной в горизонтальной плоскости решетки ТВЭЛов при различной высоте активной зоны (без торцевых отражателей):

Высота 100 см
$$-k_{e\!f\!f} \sim 0.95$$
,
150 см $-k_{e\!f\!f} \sim 1.15$,
200 см $-k_{e\!f\!f} \sim 1.25$.

Следует отметить, что рассматриваемая система является практически гомогенной. Значение k_{inf} с объемными долями $Zr_{1-x}U_xN$ 0.429, водорода 0.571 отличается от гетерогенного варианта ме-

Содержание U в сплаве UZr, мас. %	10	20
Плотность UZr, г/см ³	8.3	7.8
Плотность U в UZr, г/см ³	1.66	0.78
Обогащение по ²³⁵ U, %	90	90
Теплоноситель	H ₂	H ₂
Ядерная концентрация*, ат./(барн см)		
²³⁵ U	3.828×10^{-3}	1.7986×10^{-3}
²³⁸ U	4.199×10^{-4}	1.973×10^{-4}
Zr	4.3942×10^{-2}	4.6456×10^{-2}
Ν	4.3942×10^{-2}	4.6456×10^{-2}
Н	5.412×10^{-5}	5.4121×10^{-5}

Таблица 1. Характеристики топливных композиций

* Число атомов (ядер) элемента в 1 см³ композиции.

нее чем на $0.1\%\Delta k/k$; k_{eff} — эффективный коэффициент размножения нейтронов.

На основании результатов расчета установлено, что предложенная конструкция реактора позволяет достичь реактивности при указанных геометрических размерах активной зоны реактора. При использовании боковых и торцевых отражателей удается снизить размер активной зоны примерно в два раза.

Теплофизический расчет канала газового реактора. Теплофизический расчет канала предложенного в данной работе реактора осуществлялся для определения максимальной температуры топливной композиции в элементарной ячейке, максимальной температуры оболочки и расхода охлаждающего газа. Элементарная ячейка реактора представляет из себя периодическую треугольную структуру (рис. 46), охлаждаемую газообразным гелием или водородом. Топливо $Zr_{1-x}U_xN$ заключено в оболочку из ZrN. Размеры активной зоны взяты с учетом использования отражателя и составляют 0.5×0.5 м.

Исходные данные для проведения расчета представлены в табл. 3.

Число каналов в активной зоне определяли через отношение площади активной зоны к площади одной ячейки

Таблица 2. Результаты расчета по программе MCU-PTR

Состав композиции	Zr-20 мас. % U	Zr-10 мас. % U
k _{inf}	1.5776	1.3690
$\Delta k/k, \%$	27.0	36.6

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 6 2022

$$N_{\rm KaH} = \frac{\pi D^2}{2\sqrt{3}a^2},\tag{1}$$

где a = 3 мм — шаг решетки.

Объемное энерговыделение в активной зоне определяли по формуле

$$q_V = \frac{Q_{\text{тепл}}}{V_{\text{тепл}}} = 3.58 \times 10^6 \text{ BT/M}^3.$$
 (2)

Данное значение характерно для газоохлаждаемых реакторов.

Расход теплоносителя через активную зону рассчитывали по формуле

$$G_{\rm a.3} = \frac{Q_{\rm TeIII}}{c_{\rm ra3}(t_{\rm BbIX} - t_{\rm BX})},$$
(3)

где c_{ra3} — средняя удельная теплоемкость газа-теплоносителя в интервале температуры от t_{BX} до t_{BbIX} . Согласно (3), расход водорода через активную зону составил 13 г/с, гелия — 38 г/с.

Эффективная высота активной зоны представляет собой гипотетическую высоту, у которой на нижней и верхней границах тепловыделение в топливе обращается в ноль. Величину распределения энерговыделения по высоте определяли из уравнения

$$K_{z} = \frac{H_{\mathrm{a},3}}{\int_{-H_{\mathrm{a},3/2}}^{H_{\mathrm{a},3/2}} \cos\left(\frac{\pi z}{H_{\mathrm{a},\Phi}}\right) dz}.$$
 (4)

Эффективная высота активной зоны $H_{3\phi} = 0.458$ м. Распределение энерговыделения описывается тригонометрической зависимостью. Для наиболее энергонапряженного (центрального) канала справедлива запись

Таблица 3. Исходные данные для расчета газового реактора

Температура газа на входе в активную зону, °С	t _{BX}	1000
Температура газа на выходе из активной зоны, °С	t _{вых}	1500
Давление в активной зоне, МПа	<i>P</i> _{a.3}	10
Тепловая мощность, кВт	Q _{тепл}	100
Высота активной зоны, м	H _{a.3}	1.4
Диаметр активной зоны, м	<i>D</i> _{a.3}	1.5
Шаг решетки, мм	a	3
Толщина ТВЭЛа, мм	δ	0.5
Толщина оболочки ТВЭЛа, мм	δ _{οδ}	0.15
Коэффициент неравномерности энерговыделения по высоте	Kz	1.4
Коэффициент неравномерности энерговыделения по радиусу	K _r	1.4

$$q_{l \text{ центр}}(z) = \frac{Q_{\text{тепл}} K_r K_z}{H_{a.3} N_{\text{кан}}} \cos\left(\frac{\pi z}{H_{3\varphi}}\right).$$
(5)

Распределение температуры теплоносителя (газа) по высоте наиболее энергонапряженного канала описывается уравнением

$$t_{\rm ra3}(z) = t_{\rm BX} + \frac{N_{\rm grq} \int_{-H_{\rm a,3/2}}^{H_{\rm a,3/2}} \frac{Q_{\rm Ten,1} K_r K_z}{H_{\rm a,3} N_{\rm KaH}} \cos\left(\frac{\pi z}{H_{\rm b}}\right) dz}{G_{\rm a,3} c_{\rm ra3}}.$$
 (6)

Наибольшая температура теплоносителя достигается на выходе из центрального канала и составляет ~1700°С для водорода и для гелия. Совпадение значений объясняется близостью теплофизических свойств данных газов при расчетных температурах и давлениях.

При расчете температурного режима ТВЭЛа принято допущение, что в поперечном сечении канала температура газа остается постоянной. Коэффициент теплоотдачи определяли с помощью выражения

$$\alpha = \frac{(0.22Re^{0.8}Pr^{0.6})\lambda_{\rm ras}}{d_{\rm runp}},$$
(7)

где λ_{ra3} — средняя теплопроводность газа, $Re = u_0 d_{ra3} / v_{ra3}$ — число Рейнольдса, u_0 — скорость протекания газа в канале, v_{ra3} — средняя кинематическая вязкость газа, $d_{rидp} = 4S_{npox}/P_{cMov}$ — гидравлический диаметр газа, вычисляемый через отношение проходного сечения канала к его смоченному газом периметру.

По результатам вычислений коэффициент теплоотдачи составил 18.7 Вт/(м² К) для водорода и 19.5 Вт/(м² К) для гелия.

Максимальная температура топлива достигается на равном удалении от обеих поверхностей оболочки внутри ТВЭЛа. Оценим термические сопротивления стенки ТВЭЛа (8) и половины толщины топливной части (9):

$$r_{\rm o6} = \frac{\delta_{\rm ctehku}}{\lambda_{\rm ZrN}} = \frac{0.15 \times 10^{-3}}{27.2} = 5.5 \times 10^{-6} \,\,{\rm m}^2\,\,{\rm K/Bt},$$
 (8)

$$r_{\rm T} = \frac{\delta_{\rm T}}{\lambda_{\rm (UZr)N}} = \frac{0.1 \times 10^{-3}}{25} = 4 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ K/BT}.$$
 (9)

Наибольшие перепады температуры в оболочке и топливе могут быть достигнуты в местах наибольшего теплового потока. Перепады температур в оболочке и топливе в центральном сечении канала:

$$\Delta t_{\rm of} = \frac{q_{l\,\,\rm uehtp}(0)}{a} r_{\rm of} = 0.036^{\circ} \text{C},\tag{10}$$

$$\Delta t_{\rm T} = \frac{q_{\rm / \, uehtp}(0)}{a} r_{\rm T} = 0.026^{\circ} {\rm C}$$
(11)

пренебрежимо малы, и температура в центре топлива сопоставима с температурой теплоносителя. Таким образом, максимальная температура и топлива, и оболочки равна 1700°С. Результаты теплофизического расчета сведены в табл. 4.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проверки заявленной концепции ухода от дисперсного топлива и применения в качестве ТВЭЛов тонкостенных керамических блоков из тугоплавкой керамики с развитой поверхностью теплосъема были изготовлены модельные фрагменты керамических блоков. Керамику получали нитридизацией твердых растворов урана в цирконии с разным содержанием урана (5 и 10 мас. %). Методику нитридизации изучали на имитаторах – цирконии и титане, а затем использовали при

Теплоноситель	Водород	Гелий				
Объемное энерговыделение, Вт/м ³	3.58×10^{6}					
Число каналов, шт.	25180					
Максимальная температура теплоносителя, °С	~1700					
Максимальная температура оболочки, °С	~1700					
Максимальная температура топлива, °С	~1700					
Расход теплоносителя через активную зону, кг/с (л/с)	$13 \times 10^{-3} (7.06)$	$38 \times 10^{-3} (10.33)$				
Скорость протекания теплоносителя, м/с	0.04	0.05				
Коэффициент теплоотдачи к теплоносителю, Вт/(м ² К)	19.5	18.7				

Таблица 4. Результаты теплофизического расчета

синтезе нитридов твердых растворов циркония с 5 и 10 мас. % урана.

Шихту из 5 мас. % гранул обедненного металлического урана и 95 мас. % йодидного циркония плавили в дуговой печи МИФИ 9.3 в слиток длиной 49 и диаметром 8 мм. Для приготовления сплава брали 18.479 г циркония и 0.977 г урана, масса слитка после плавки составляла 19.439 г. потеря массы — менее 0.09%. Образец травили в растворе 50 об. % азотной и 50 об. % плавиковой кислот для удаления оксидного слоя и отжигали в вакуумной печи сопротивления при температуре 1000°С в течение 1 ч. Плотность сплава Zr-5 мас. % U, измеренная пикнометрическим методом, составила 6.214 г/см³. Анализ микроструктуры проводили на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JEOL 6610 LV. Морфология поверхности литого и отожженного слитков представлена на рис. 5.

Слиток помещали в алюминиевую фольгу для исключения окисления, нагревали в индукторе до температуры 800—900°С и проковывали в пластину толщиной около 3 мм. После ковки образец прокатывали до толщины 1.76 мм, отжигали в процессе нагрева до 900°С (выше температуры фазового перехода циркония) без изотермической выдержки. После этого образец снова прокатывали до толщины 1.02 мм.

Из РЭМ-изображений видно, что в ходе плавки удается сохранить заданный состав, содержание циркония варьируется от 95.5 до 95.6, а содержание урана – от 4.35 до 4.45 мас. %.

Микрорентгеноспектральным анализом установлено равномерное распределение циркония и урана. Это связано с особенностями кристаллизации данного твердого раствора, который представляет собой перитектику, состоящую из матрицы чистого циркония и δ-фазы. Особенностью перитектики является равномерное распределение элементов в объеме материала.

верхности прокатанного твердого раствора. Элементным анализом установлено, что в ходе плавки содержание урана снижается от 4.35 до 3.58 мас. %. Нитридизацию твердого раствора Zr–U прово-

На рис. 56 представлено РЭМ-изображение по-

611

дили в атмосфере азота при температуре 1800°С. Морфология поверхности керамики представлена на рис. 5в. По результатам анализа установлено, что концентрация урана на поверхности образца несколько снижается и составляет около 1.6— 3.0 мас. %. Снижение концентрации урана в приповерхностных областях можно объяснить его частичным испарением с поверхности за счет высокой упругости насыщенного пара при температуре нитридизации и одновременной миграцией урана в центр образца при образовании нитрида циркония.

Для исследования нитридизации твердых растворов на основе Zr изготавливали фольгу, содержащую 10 и 20 мас. % U. После плавки шихты в дуговой печи слиток проковывали и прокатывали в пластины толщиной 0.3-1.0 мм. Затем пластины сплава с двух сторон покрывали циркониевой фольгой толщиной 0.1 мм и прокатывали пакет, обеспечивая плотное диффузионное сцепление между цирконием и сплавом Zr(U). Далее пластины гофрировали, собирали в форму ТВЭЛа, проводили диффузионное сваривание в вакуумной печи при температуре 0.85t_{пл} и азотировали при 1700°С в атмосфере азота до образования твердого раствора Zr_{1-r}U_rN. Цирконий из покрытия образует нитрид ZrN, одновременно являющийся оболочкой. После азотирования пакет сохраняет первоначальную геометрию с развитой поверхностью. Фрагменты керамики представлены на рис. 6.

Для оценки состояния керамических блоков изучено качество сварных швов в местах контакта гофры с лентой. С учетом малого количества $Zr_{1-x}U_xN$ исследование проводили на нитриде титана TiN. Точки контакта элементов керамического блока изображены на рис. 7. Видно, что критической зоной блока является участок диффу-



Рис. 5. Морфология поверхности образца Zr–5 мас. % U: а – исходный литой сплав, б – прокатанный сплав, *в* – после нитридизации (отмечены участки спектрального анализа).

зионной сварки. Так, в месте соединения пластин наблюдается только точечный контакт.

На поверхности поперечного среза различаются три слоя. Морфологические особенности поверхности связаны с образованием металлокерамического композита: наружный слой — стехиометрический нитрид титана, средний слой нестехиометрический нитрид и в центре — твердый раствор азота в титане. Образование металлокерамического композита указывает на незавершенность процесса нитридизации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для подтверждения концепции замены дисперсного топлива в ТВЭЛах на тонкостенное керамическое топливо были изготовлены модельные керамические пластины и фрагменты блоков. Керамику получали нитридизацией твердых растворов урана в цирконии с разным содержанием урана



Рис. 6. Внешний вид фрагментов керамических бло-ков: $Zr_{1-x}U_xN$ (a), TiN (6).



Рис. 7. Морфология поверхности поперечного среза керамического блока ТіN в месте контакта гофры и ленты.

(5 и 10 мас. %) до образования $Zr_{1-x}U_xN$. Установлено, что во время плавки слитка и нитридизации проката твердого раствора происходит незначительное испарение урана. В ходе высокотемпературного азотирования твердых растворов образуется керамика состава $Zr_{1-x}U_xN$, в которой уран сосредоточен в центральной области образца. Концентрация урана в центральной области происходит во время формирования нитрида циркония.

Исследование морфологии поперечных срезов керамических имитаторов на основе нитридов ZrN и TiN показало, что основные дефекты материала сосредоточены в местах сварки и сгибов гофры. Низкая прочность сварного шва между структурными элементами керамического блока связана с не до конца отработанными режимами диффузионной сварки металла и незавершенностью процесса нитридизации. Для устранения дефектов необходим вакуумный отжиг заготовок для снятия напряжений с зоны сварных швов и сгибов.

Нейтронно-физическими расчетами показана возможность достижения критической массы в активной зоне, состоящей из пластин $Zr_{1-x}U_xN$. При этом расчет проводили при содержании урана в композиции 10 и 20 мас. %. Консервативный расчет, не учитывающий наличие отражателя, показывает возможность достижения $K_{eff} = 1.15 - 1.25$. Возрастание коэффициента связано с увеличением размеров активной зоны вплоть до 2 м. Оценка массы урана в активной зоне дает величину в пределах 400 кг, а масса самой активной зоны, без учета отражателя и стержней СУЗ, может достигать 4000 кг. Оценки показывают, что использование отражателя позволяет снизить размер активной зоны до значений менее 1 м, что соответствует размерам активных зон реакторов БН. Можно отметить некоторую неопределенность в

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 6 2022

функциональном назначении реактора, поскольку размеры активной зоны не позволяют использовать его в качестве транспортного реактора. Наличие азота в топливе в целом смещает спектр нейтронов в быструю область. Для более адекватной оценки необходимы дальнейшие расчеты.

Теплофизический расчет показал возможность получения температуры теплоносителя на выходе из активной зоны в пределах 1500°С. Расчеты были проведены для активной зоны размером 50×50 см, объемное энерговыделение которой составляет 3.58×10^6 Вт/м³. Увеличение размеров активной зоны до 1 м снижает объемное энерговыделение и температуру теплоносителя на выходе, однако она остается в пределах 1200°С.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нитридизацией твердых растворов урана в цирконии синтезированы нитриды твердых растворов $Zr_{1-x}U_xN$. Керамика характеризуется повышенным содержанием урана в центре образца.

Представлена концепция газоохлаждаемого реактора с новым видом топлива на основе $Zr_{1-x}U_xN$, синтезированного высокотемпературным насыщением в атмосфере азота металлических заготовок из твердых растворов урана в цирконии. Подтверждена возможность создания керамических изделий на основе нитридов твердых растворов урана в цирконии сложной формы с развитой поверхностью.

На основании нейтронно-физического расчета активной зоны показана возможность достижения критической массы при содержании урана 10 и 20 мас. %. Определены примерные габариты активной зоны концептуального реактора, которые находятся в пределах 1–2 м. Проведен теплофизический расчет активной зоны реактора, показана возможность достижения на выходе температуры порядка 1200–1500°С при сохранении допустимого значения объемного энерговыделения.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-13-00392) (Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Чиркин В.С. Теплофизические свойства материалов ядерной техники. Справочник. М.: Атомиздат, 1967. 484 с.
- Бабичев А.П., Бабушкина Н.А., Братковский А.М. и др. Физические величины. Справочник / Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
- 3. Алексеев С.В., Зайцев В.А. Нитридное топливо для ядерной энергетики М.: Техносфера, 2013. 240 с.
- 4. *Кириллов П.Л.* Справочник по теплогидравлическим расчетам в ядерной энергетике. Т. 1. Теплогидравлические процессы в ЯЭУ. М.: ИздАт, 2010. 776 с.
- Кириллов П.Л. Справочник по теплогидравлическим расчетам в ядерной энергетике. Т. 2. Ядерные реакторы, теплообменники, парогенераторы. М.: ИздАт, 2013. 688 с.
- Streit M., Ingold F, Pouchon M., Gauckler L.J., Ottaviani J.P. Zirconium Nitride as Inert Matrix for Fast Systems // J. Nucl. Mater. 2003. V. 319. P. 51–58. https://doi.org/10.1016/S0022-3115(03)00133-8

- Hollmer T. Manufacturing Methods for (U–Zr)N-Fuels: Student Thesis. Stockholm: AlbaNova University Centre, 2011. P. 80.
- Кузнецов К.Б., Ковалев И.А., Нечаев А.Н., Огарков А.И., Шевцов С.В., Чернявский А.С., Солнцев К.А. Устойчивость структуры компактной керамики нитрида циркония к облучению высокоэнергетическими ионами ксенона // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 12. С. 1311–1315.
- 9. Огарков А.И., Шевцов С.В., Кузнецов К.Б., Ковалев И.А., Чернявский А.С., Солнцев К.А. Эффект облучения нитридов титана, циркония и гафния высокоэнергетическими ионами // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 6. С. 612–616.
- Кузнецов К.Б., Ковалев И.А., Зуфман В.Ю., Огарков А.И., Шевцов С.В., Ашмарин А.А., Чернявский А.С., Солнцев К.А. Кинетика насыщения циркония азотом в процессе высокотемпературной нитридизации // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 6. С. 609-611.
- Shevtsov S.V., Ogarkov A.I., Kovalev I.A., Kuznetsov K.B., Prosvirnin D.V., Ashmarin A.A., Chernyavskii A.S., Solntsev K.A. Structural and Phase Transformations and Hardness of Ceramics Produced by High-Temperature Zirconium Nitriding // Russ. J. Inorg. Chem. 2016. V. 61. № 12. P. 1573–1577. https://doi.org/10.1134/S0036023616120160
- Шевцов С.В., Огарков А.И., Ковалев И.А., Кузнецов К.Б., Ашмарин А.А., Чернявский А.С., Иевлев В.М., Солнцев К.А. Природа структурной неоднородности керамики, образующейся в процессе нитридизации циркония // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 6. С. 651–655.
- Шевцов С.В., Кузнецов К.Б., Ковалев И.А., Огарков А.И., Чернявский А.С., Солнцев К.А. Структура и микротвердость керамики, полученной в процессе высокотемпературной нитридизации циркониевой фольги // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 8. С. 893–900.

УДК 541.1-16

ВАКУУМНОЕ КАРБОСИЛИКОТЕРМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДОВ ЦИРКОНИЯ, ГАФНИЯ, ВАНАДИЯ, НИОБИЯ, ТАНТАЛА И ХРОМА

© 2022 г. Е. И. Истомина^{1, *}, П. В. Истомин¹, А. В. Надуткин¹, В. Э. Грасс¹, Д. А. Ермакова¹

¹Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО Российской академии наук, ул. Первомайская, 48, Сыктывкар, 167000 Россия *e-mail: istomina-ei@vandex.ru

Поступила в редакцию 22.12.2021 г. После доработки 16.02.2022 г. Принята к публикации 17.02.2022 г.

Проведено вакуумное карбосиликотермическое восстановление оксидов циркония(IV), гафния(IV), ванадия(V), ниобия(V), тантала(V) и хрома(III) при температуре 1600°С. В качестве восстановителя использовали карбид кремния. Показано, что при восстановлении оксида гафния образуется только карбид гафния; при восстановлении оксидов хрома и ванадия образуются только силицид хрома и силициды ванадия соответственно; при восстановлении оксидов циркония, ниобия и тантала образуются карбиды и силициды соответствующих металлов. Тройные соединения по типу MAX-фаз не образуются.

Ключевые слова: силициды, карбиды, МАХ-фазы, карбид кремния, карбосиликотермическое восстановление

DOI: 10.31857/S0002337X22050049

ВВЕДЕНИЕ

Актуальным направлением исследований в современном керамическом материаловедении является создание конструкционных материалов для жестких условий эксплуатации. Такие материалы должны длительно противостоять комбинированному действию высоких и экстремально высоких температур, агрессивных сред, динамических и статических нагрузок. Круг веществ-кандидатов, способных обеспечить требуемый уровень эксплуатационных характеристик, весьма ограничен: в основном в него входят некоторые классы бескислородных тугоплавких соединений, в том числе карбиды и силициды переходных металлов IV-VI групп. В настоящее время широкое распространение для синтеза карбидных и силицидных соединений переходных металлов получили методы карботермического и силикотермического восстановления оксидов с использованием в качестве восстановителя соответственно углеродных и кремниевых материалов [1-19]. Вместе с тем сохраняет актуальность поиск новых альтернативных подходов к высокотемпературному восстановительному синтезу, направленному на то, чтобы получать из оксидов тугоплавкие материалы смешанного карбидно-силицидного состава, перспективные для создания на их основе конструкционной керамики для жестких условий эксплуатации.

Одним из таких альтернативных подходов является разрабатываемый нами метод вакуумного карбосиликотермического восстановления оксидов [20-23]. Основная идея метода состоит в том, чтобы использовать в качестве восстановителя карбид кремния (SiC). Поскольку SiC содержит и углерод, и кремний, его использование позволяет одновременно провести процессы карботермического и силикотермического восстановления. В результате открываются принципиально новые возможности для формирования наноструктурированных карбидно-силицидных материалов, в том числе таких, получение которых затруднено либо невозможно при использовании традиционных для высокотемпературной химии методов твердофазного синтеза. В частности, путем вакуумного карбосиликотермического восстановления оксида титана TiO₂ были синтезированы с высоким выходом МАХ-фазы Ti₃SiC₂ и Ti₄SiC₃ [20, 24, 25]. Следует особо отметить, что МАХ-фаза Ti₄SiC₃ в виде объемных кристаллов была получена нами впервые. Ранее это соединение удавалось получать только в виде тонких пленок [26, 27], несмотря на то что возможность его существования в виде объемной фазы предсказана теоретически на основании квантово-химических расчетов [28].

Дальнейшее расширение возможностей метода вакуумного карбосиликотермического восстановления для получения тугоплавких карбидов,

Образец	Состав шихты	Потери массы б <i>т</i> , %	Φ азовый состав продуктов по данным Р $\Phi A,$ об. $\%$										
			ZrC	HfC	NbC	TaC	ZrSi	V ₅ Si ₃	NbSi ₂	TaSi ₂	CrSi	Cr ₅ Si ₃	SiC
1	$ZrO_2 + 2SiC$	47.0	30	-	-	-	25	-	_	—	—	-	45
2	$HfO_2 + 2SiC$	26.8	—	50	—	—	—	—	—	—	—	—	50
3	$V_2O_5 + 4SiC$	53.4	—	—	—	—	—	55	—	—	—	-	44
4	$Nb_2O_5 + 4SiC$	50.6	—	—	27	—	—	—	60	—	—	-	13
5	$Ta_2O_5 + 4SiC$	31.8	—	—	—	64	—	—	—	18	—	-	18
6	$Cr_2O_3 + 3SiC$	51.2	-		-	-	—	—	_	—	20	30	50

Таблица 1. Составы исходных смесей для синтеза, потери массы и фазовый состав продуктов восстановления по данным РФА

силицидов, а также гипотетических соединений смешанного карбидно-силицидного состава, образованных по типу МАХ-фаз, может быть достигнуто за счет использования оксидов переходных металлов IV–VI групп. В настоящей работе в качестве исходных оксидов были выбраны ZrO_2 , HfO_2 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , Cr_2O_3 .

Цель исследования состояла в проведении серии экспериментов по вакуумному карбосиликотермическому восстановлению выбранных оксидов с использованием SiC в качестве восстановителя, а также в изучении фазового состава и микроструктуры полученных продуктов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов в работе использовали порошки оксидов: ZrO₂ (чистота 99.5%, ГОСТ 21907-76, Plasmotherm, Россия), HfO_2 (99.8%, TV 48-4-201-72, PP IGIC NASU, Ukraine), V₂O₅ (99.9%, TV 6-09-02-295-88 Reachim LLC, Россия), Nb₂O₅ (99.9%, ТУ 6-09-4047-75 Reachim LLC, Россия), Та2О5 (99.9%, ТУ 1764-348-00545484-95, Plasmotherm, Россия), Cr₂O₃ (99.9%, ТУ 6-09-4272-76, Reachim LLC, Россия). В качестве восстановителя использовали технический карбид кремния (политип 6*H*-SiC, чистота 99.1%, дисперсность 5 мкм, GOST 26327-84 (64C M5 F1200), Sapphire LLC, Россия). Составы исходных смесей для синтеза приведены в табл. 1. Порошки исходных реагентов смешивали в требуемом соотношении с добавлением воды в качестве временной технологической связки, компактировали и затем гранулировали путем перетирания через сито с размером ячеек 2.5 мм. Полученные гранулы высушивали до полного удаления влаги. Для проведения экспериментов использовали гранулы размером 1.6-2.5 мм.

Синтез проводили в лабораторном трехсекционном реакторе, который размещали в рабочей камере вакуумной печи. Детальное описание конструкции и загрузки реактора приведено в работе [24]. Реактор представлял собой систему из трех вложенных друг в друга стеклоуглеродных тиглей марки СУ-2000, внутренние объемы которых были соединены между собой газопроводящими каналами диаметром 5 мм. Гранулированный образец в количестве 10 г загружали в нижнюю секцию реактора. В две верхние секции загружали поглотитель SiO, в качестве которого использовали активированный уголь марки БАУ-А. Такая конструкция реактора обеспечивала защиту печного оборудования от паров SiO. Режим термообработки включал нагрев со скоростью 1500°С/ч; изотермическую выдержку при 1600°С в течение 60 мин; охлаждение со скоростью 4000°С/ч.

Фазовый состав продуктов определяли методом порошковой рентгеновской дифрактометрии на дифрактометре SHIMADZU XRD 6000 (Cu K_{α} излучение, Ni-фильтр). Количественное содержание кристаллических фаз в образцах оценивали по рентгеновским данным методом Ритвельда с помощью программы PowderCell 2.4 [29].

Микроструктуру поверхности продуктов синтеза изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе TESCAN VEGA 3SBU в режиме отраженных электронов. Локальный элементный состав образцов определяли методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) с помощью энергодисперсионного микроанализатора X-ACT, совмещенного с электронным микроскопом. Во всех экспериментах определяли уменьшение массы образцов после термической обработки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные результаты указывают на протекание процессов карбосиликотермического восстановления соответствующих оксидов металлов. По данным РФА, в продуктах восстановления тройные соединения, образованные по типу МАХ-фазы, не обнаружены. Обнаружены только двойные бескислородные кристаллические фазы, силициды и карбиды соответствующих металлов, каче-


Рис. 1. Рентгенограммы продуктов восстановления: a - образец 1, 6 - 2, 8 - 3, r - 4, д - 5, e - 6.

ственное и количественное соотношение которых зависит от природы исходного оксида (рис. 1, табл. 1). Следует отметить, что во всех продуктах реакции, по данным РФА, присутствует карбид кремния SiC. Его присутствие вполне закономерно, так как в исходные составы для обеспечения более полного восстановления был заложен избыток восстановителя SiC (табл. 1).

Восстановление ZrO₂. Согласно данным РФА, при восстановлении оксида циркония образуются карбид циркония ZrC (кубическая кристаллическая решетка, a = 0.470 нм, пр. гр. *Fm3m*) в количестве 30 об. % и силицид циркония ZrSi (ромбическая кристаллическая решетка, a = 0.701 нм, b = 0.379 нм, c = 0.531 нм, пр. гр. *Pnma*) в количестве 25 об. %. (табл. 1, образец 1; рис. 1а).

Обнаруженные методом РФА кристаллические фазы отчетливо различимы при исследовании образцов с помощью СЭМ и идентифицируются методом РСМА. Микроструктура, характерная для образца 1, представлена на рис. 2а. В образце хорошо различимы частицы трех типов: 1) небольшие светлые кристаллы размером 3– 5 мкм, по данным РСМА в них присутствуют Zr и C (спектр 1, табл. 2), соответственно, это фаза ZrC; 2) более крупные светлые агломераты неправильной формы, в которых, по данным РСМА, присутствуют Si и Zr (спектр 2, табл. 2), соответственно, это фаза ZrSi; 3) крупные темные кристаллы размером 5–10 мкм, по данным РСМА, определяются Si и C (спектр 3, табл. 2), соответственно, это фаза SiC.

Восстановление HfO₂. При восстановлении оксида гафния, по данным РФА, образуется только карбид гафния HfC (кубическая решетка, a == 0.464 нм, пространственная группа *Fm3m*) в количестве 50 об. %. (табл. 1, образец 2; рис. 1б). На рис. 26 представлена микроструктура, характерная для образца 2. В образце различимы частицы двух типов: 1) мелкие светлые частицы размером 1 мкм, в которых, по данным PCMA, присутствуют Hf и C (спектр 4 и 5, табл. 2), соответственно, это фаза HfC; 2) более крупные темные кристаллы, по данным PCMA, в них присутствуют Si и C (спектр 6, табл. 2), соответственно, это фаза SiC.

Восстановление V_2O_5 . При восстановлении оксида ванадия, по данным РФА, образуется только силицид ванадия V_5Si_3 (гексагональная кристаллическая решетка, a = 0.717 нм, c = 0.487 нм, пр. гр. $P6_3/mcm$) в количестве 55 об. %. (табл. 1, образец 3; рис. 1в). Микроструктура, характерная для образца 3, представлена на рисунке 2 в. В образце различимы частицы двух типов: 1) более светлые, по данным РСМА, в них присутствуют Si и V в соотношении 3 : 5 (спектры 7 и 8, табл. 2), что соответствует фазе V_5Si_3 ; 2) темные кристаллы, в которых, по данным РСМА, присутствуют Si и C (спектр 9, табл. 2), что соответствует SiC.



Рис. 2. СЭМ-изображения и энергетические спектры характеристического рентгеновского излучения представительных участков образцов: 1 (а), 2 (б), 3 (в), 4 (г), 5 (д), 6 (е).

Восстановление Nb₂O₅. Согласно данным РФА, при восстановлении оксида ниобия образуются карбид ниобия NbC (кубическая кристаллическая решетка, a = 0.446 нм, пр. гр. *Fm*3*m*) в количестве 27 об. % и силицид ниобия NbSi₂ (гексагональная решетка, a = 0.479 нм, c = 0.658 нм, пр. гр. $P6_222$) в количестве 60 об. %. (табл. 1, образец 4, рис. 1г). Характерная для образца 4 микроструктура представлена на рис. 2г. В образце хорошо различимы частицы трех типов: 1) не-



Рис. 2. Продолжение

большие светлые кристаллы правильной формы размером 1—3 мкм, по данным PCMA, в них присутствуют Nb и C (спектр 10, табл. 2), что соответствует фазе NbC; 2) более крупные и менее светлые агломераты неправильной формы, в которых, по данным PCMA, присутствуют Si и Nb (спектр 11, табл. 2), что соответствует фазе NbSi₂; 3) крупные темные кристаллы размером 5-10 мкм, в которых, по данным РСМА, обнаруживаются Si и C (спектр *12*, табл. 2), соответственно, это фаза SiC.

Восстановление Ta_2O_5 . При восстановлении оксида тантала, по данным РФА, образуются карбид тантала TaC (кубическая решетка, a = 0.445 нм, пр. гр. *Fm*3*m*) в количестве 64 об. % и силицид



Рис. 2. Окончание

тантала TaSi₂ (гексагональная решетка, a = 0.478 нм, c = 0.657 нм, пр. гр. $P6_222$) в количестве 18 об. % (табл. 1, образец 5; рис. 1д). Микроструктура, характерная для образца 5, представлена на рис. 2 д. В образце различимы частицы трех типов: 1) небольшие светлые кристаллы правильной формы разме-

ром 1–2 мкм, по данным РСМА, в них присутствуют Та и С (спектр 13, табл. 2), что соответствует фазе ТаС; 2) небольшие бесформенные более темные частицы, в которых, по данным РСМА, обнаруживаются Si и Ta (спектр 14, табл. 2), что соответствует фазе TaSi₂; 3) темные кристал-

Рисунок	Спектр		Идентифициро-								
		С	Si	Zr	Hf	V	Nb	Та	Cr	ванная фаза	
Образец 1											
	1	70.0	—	30.0	—	—	—	—	-	ZrC	
2a	2	22.2	35.8	42.0	—	_	_	—	—	ZrSi	
	3	60.0	40.0	—	—	_	_	—	-	SiC	
Образец 2											
	4	53.2	—	—	43.8			—	-	HfC	
26	5	62.0	—	—	38.0	_	_	—	-	HfC	
	6	61.8	36.2	—	2.0			—	—	SiC	
Образец 3											
2в	7	16.1	31.8	—	—	52.1	_	—	-	V ₅ Si ₃	
	8	15.7	32.7	—	—	51.6	_	—	—	V ₅ Si ₃	
	9	63.9	34.6	—	—	1.5	-	—	-	SiC	
					Образец	4					
	10	53.7	1.6	—	—	—	44.7	—	_	NbC	
2Γ	11	18.9	50.9	-	_	_	30.2	—	_	NbSi ₂	
	12	66.0	32.5	—	—	_	1.5	—	—	SiC	
					Образец	5					
	13	64.1	_	_	_	_	_	35.9	_	TaC	
2д	14	25.1	50.8	—	—	_	_	24.1	-	TaSi ₂	
	15	59.8	40.2		—	_		—	—	SiC	
Образец 6											
2e	16	9.9	45.9	_	—	_	_		44.2	CrSi	
	17	11.6	35.4	_	—	_	_	_	53.0	Cr ₅ Si ₃	
	18	64.0	36.0	-	-	—	—	-	-	SiC	

Таблица 2. Элементный состав представительных участков полученных образцов по данным РСМА

лы, в которых, по данным PCMA, присутствуют Si и C (спектр 15, табл. 2), что соответствует SiC.

Восстановление Cr_2O_3 . По данным РФА, при восстановлении оксида хрома образуются силициды CrSi (кубическая решетка, a = 0.464 нм, пр. гр. $P2_13$) в количестве 20 об. % и Cr₅Si₃ (гексагональная решетка, a = 0.697 нм, c = 0.472 нм, пр. гр. $P6_3/mcm$) в количестве 30 об. %. (табл. 1, образец 6; рис. 1е). На рис. 2е представлена микроструктура, характерная для образца 6. В образце хорошо различимы частицы двух типов: 1) светлые неправильной формы, в которых, по данным РСМА, присутствуют Cr и Si в отдельных участках в соотношении 1: 1, что соответствует фазе CrSi (спектр *16*, табл. 2), и в соотношении 5: 3, что соответствует фазе Cr₅Si₃ (спектр *17*, табл. 2); 2) темные кри-

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 6 2022

сталлы, в которых, по данным РСМА, находятся Si и C (спектр 18, табл. 2), что соответствует SiC.

В ходе всех экспериментов по карбосиликотермическому восстановлению наблюдалось активное газообразование. Это приводило к непродолжительному возрастанию давления в вакуумной камере. Типичная кривая изменения давления в вакуумной камере представлена на рис. 3. Газообразование, сопровождающееся ростом давления, начиналось на стадии нагревания и продолжалось до достижения температуры изотермической выдержки 1600°С. После этого давление в вакуумной камере уменьшалось и в течение 10-15 мин изотермической выдержки восстанавливалось до первоначального уровня, что свидетельствовало о завершении газообразования. Согласно данным о потере массы образцов (табл. 1), общее количество газов, выделившихся



Рис. 3. Барограмма и температурный режим процесса для образца 4.

2

в ходе термической обработки, составляло около 50% от исходной массы образца. Химический состав газов, образующихся в ходе термической обработки образцов, нами не определялся. Однако можно с уверенностью предположить, что основными компонентами газовой фазы должны быть СО и SiO, которые, как известно, являются основными газообразными продуктами карбосиликотермического восстановления [24, 25]. Подтверждением образования SiO являлось присутствие SiC в углеродном поглотителе, располагавшемся в верхних секциях реактора. Образование SiC происходит в результате взаимодействия SiO с углеродом по реакции

$$2C + SiO_{ra3} = SiC + CO_{ra3}.$$
 (1)

Таким образом, на основании полученных данных процессы вакуумного карбосиликотермического восстановления оксидов циркония, гафния, ванадия, ниобия, тантала и хрома в условиях избытка карбидкремниевого восстановителя можно описать следующими химическими реакциями:

$$2ZrO_2 + 3SiC = 2ZrC + CO_{ra3} + 3SiO_{ra3}, \qquad (2)$$

$$2ZrO_2 + 3SiC = 2ZrSi + 3CO_{ra3} + SiO_{ra3}, \quad (3)$$

$$2HfO_2 + 3SiC = 2HfC + CO_{ra3} + 3SiO_{ra3}, \qquad (4)$$

$$10V_2O_5 + 31SiC = 4V_5Si_3 + 31CO_{ra3} + 19SiO_{ra3}, \quad (5)$$

$$2Nb_2O_5 + 7SiC = 4NbC + 3CO_{ra3} + 7SiO_{ra3}$$
, (6)

$$2Nb_2O_5 + 9SiC = 4NbSi_2 + 9CO_{ra3} + SiO_{ra3}$$
, (7)

$$2Ta_2O_5 + 7SiC = 4TaC + 3CO_{ra3} + 7SiO_{ra3},$$
 (8)

$$2\mathrm{Ta}_{2}\mathrm{O}_{5} + 9\mathrm{SiC} = 4\mathrm{Ta}\mathrm{Si}_{2} + 9\mathrm{CO}_{\mathrm{ras}} + \mathrm{SiO}_{\mathrm{ras}}, \quad (9)$$

$$10Cr_2O_3 + 21SiC = 4Cr_5Si_3 + 21CO_{ra3} + 9SiO_{ra3}$$
, (10)

$$4Cr_2O_3 + 10SiC = 8CrSi + 10CO_{ra3} + 2SiO_{ra3}$$
. (11)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании представленных экспериментальных данных установлено, что при карбосиликотермическом восстановлении оксида гафния образуется только карбид HfC; при карбосиликотермическом восстановлении оксидов ванадия и хрома образуются только силицид ванадия V_5Si_3 и силициды хрома CrSi, Cr_5Si_3 соответственно; при восстановлении оксида циркония, оксида ниобия и оксида тантала образуются карбиды ZrC, NbC, TaC и силициды ZrSi, NbSi₂, TaSi₂ соответствующих металлов. Тройные соединения по типу MAX-фаз при карбосиликотермическом восстановлении представленных в статье оксидов металлов не образуются.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-08-00131) с использованием оборудования Центра коллективного пользования "Химия" Института химии Коми научного центра УрО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Sacks M.D., Wang Ch.-A., Yang Z., Jain A. Carbothermal Reduction Synthesis of Nanocrystalline Zirconium Carbide and Hafnium Carbide Powders Using Solution-Derived Precursors // J. Mater. Sci. 2004. V. 39. № 19. P. 6057–6066. https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000041702.76858.a7

https://doi.org/10.1025/B.JWISC.0000041/02./0858.a/

- Zhanga G., Zhenga Y., Zhanga J., Kea Zh., Zhoua W., Xiong W. Growth of Ceramic Grains during Liquid-Phase Sintering in Ti(C,N)-Based Cermets Prepared by in situ Carbothermal Reduction of TiO₂ // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2019. V. 85. 105060. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2019.105060
- 3. *Liu J.-X., Kan Y.-M., Zhang G.-J.* Synthesis of Ultra-Fine Hafnium Carbide Powder and Its Pressureless Sintering // J. Am. Ceram. Soc. 2010. V. 93. № 4. P. 980–986.

https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03531.x

- Setoudeha N., Saidia A., Welhamb N.J. Carbothermic Reduction of Anatase and Rutile // J. Alloys Compd. 2005. V. 390. № 2. P.138–143. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.06.099
- Coulibaly M., Arrachart G., Mesbah A., Deschanels X. From Colloidal Precursors to Metal Carbides Nanocomposites MC (M1/4Ti, Zr, Hf and Si): Synthesis, Characterization and Optical Spectral Selectivity Studies // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2015. V. 143. P. 473–479.

https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.07.039

- Luo Si-Ch., Guo W.-M., Plucknett K., Lin H.-T. Finegrained Dual-Phase High-Entropy Ceramics Derived from Boro/Carbothermal Reduction // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. V. 41. № 6. P. 3189–3195. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.12.044
- Sun G.-D., Wang K.-F., Song Ch.-M., Zhang G.-H. A Low-Cost, Efficient, and Industrially Feasible Pathway for Large Scale Preparation of Tungsten Nanopowders // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2019. V. 78. P. 100– 106.

https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2018.08.013

 Sun X., Deng Ch., Ma J., Zhao X., Hao Sh., Li Z., Liu B. The Study of Carbothermic Reduction-Sintering of ZrO₂-ZrC-C Composite Microspheres Prepared by Internal Gelation // J. Mater. Sci. 2018. V. 53. № 20. P. 14149-14159. https://doi.org/10.1007/s10852.018.2646.0

https://doi.org/10.1007/s10853-018-2646-0

- Rambo C.R., Bernardes J.C., Sieber H., Muller D. Synthesis of Biomorphic ZrC/C Ceramics from Rattan through Zirconium Oxychloride Infiltration and Carbothermal Reduction // J. Porous Mater. 2021. V. 28. N
 N
 1. P. 157–163. https://doi.org/10.1007/s10934-020-00979-w
- Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Нагорнов И.А., Мокрушин А.С. и др. Зависимость реакционной способности высокодисперсной системы Ta₂O₅-HfO₂-С от температуры карбонизации ксерогеля // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 5. С. 648–657. https://doi.org/10.31857/S0044457X21050202

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 6 2022

 Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Нагорнов И.А., Шичалин О.О. и др. Влияние на реакционное искровое плазменное спекание системы Та₂O₅−С недостатка углерода и допирования оксидом гафния // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 12. С. 1762–1769.

https://doi.org/10.31857/S0044457X21120175

- Bhaskar P., Kishor J., Chatterjee A., Majumdar S., Kain V., Dey G.K. A Study on Feasibility of Preparation of W– Cr–Si Alloys by Silicothermic co-Reduction and Characterization of as Cast co-Reduced Alloy // J. Alloys Compd. 2017. V. 701. P. 864–869. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.163
- Peng B., Wu L., Zhu J.-H., Hou Y., Zhang G.-H. A Novel Method for Preparing Ti₅Si₃ from Ti-Bearing Blast Furnace Slag // Metall. Res. Technol. 2020 V.117. № 6. P. 614.

https://doi.org/10.1051/metal/2020073

- Istomina E.I., Istomin P.V., Nadutkin A.V., Grass V.E. Desiliconization of Leucoxene Concentrate with Vacuum Silicothermal Reduction // Refract. Ind. Ceram. 2020 V. 61. № 2. P. 129–133. https://doi.org/10.1007/s11148-020-00443-x
- Cuskelly D.T., Kisi E.H. Single-Step Carbothermal Synthesis of High-Purity MAX Phase Powders // J. Am. Ceram. Soc. 2016. V. 99. № 4. P. 1137–1140. https://doi.org/10.1111/jace.14170
- Cetinkaya S., Eroglu S. Synthesis and Reaction Mechanism of Ti₃SiC₂ Ternary Compound by Carbothermal Reduction of TiO₂ and SiO₂ Powder Mixtures // Ceram. Int. 2012. V. 38. P. 6445–6453. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.05.020
- Cetinkaya S., Eroglu S. Effect of Temperature and Ar Flow Rate on Ti₃SiC₂ Formation from TiSiO₄ Powders Coated with Pyrolytic Carbon // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2014. V. 43. P. 69–76. https://doi.org/10.1016/j.jjrmhm.2013.11.002
- Istomin P., Nadutkin A., Grass V. Fabrication of Ti₃SiC₂-based Composites from Titania-Silica Raw Material // Mater. Chem. Phys. 2015. V. 162. P. 216– 221.

https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.05.060

- Голдин Б.А., Истомин П.В., Рябков Ю.И. Восстановительный твердофазный синтез карбосилицида титана Ti₃SiC₂ // Неорган. материалы. 1997. Т. 33. № 6. С. 691–693.
- Istomin P., Istomina E., Nadutkin A., Grass V., Presniakov M. Synthesis of a bulk Ti₄SiC₃ MAX Phase by Reduction of TiO₂ with SiC // Inorg. Chem. 2016. V. 55. P. 11050–11056.
 https://doi.org/10.1021/cos.inorgchem.6h01601

https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b01601

 Istomin P, Istomina E., Nadutkin A., Grass V., Leonov A., Kaplan M., Presniakov M. Fabrication of Ti₃SiC₂ and Ti₄SiC₃ MAX Phase Ceramics through Reduction of TiO₂ with SiC // Ceram. Int. 2017. V. 43. № 18. P. 16128–16135.

https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.08.180

 Istomin P., Istomina E., Nadutkin A., Grass V., Kaplan M. Fabrication of Ti₃SiC₂-Ti₄SiC₃-SiC Ceramic Composites through Carbosilicothermic Reduction of TiO₂ // Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2019. V. 16. P. 746–752. https://doi.org/10.1111/ijac.13101

- 23. Истомин П.В., Беляев И.М., Истомина Е.И., Надуткин А.В., Грасс В.Э. Карбосиликотермический синтез керамических композитов Ti₃SiC₂-TiB₂-SiC из лейкоксенового концентрата // Неорган. материалы. 2021. Т. 57. № 3. С. 327-334. https://doi.org/10.1134/s0020168521030067
- Истомина Е.И., Истомин П.В., Надуткин А.В. Получение Ti₃SiC₂ восстановлением диоксида титана карбидом кремния // Неорган. материалы. 2016. Т. 52. № 2. С. 166–172. https://doi.org/10.1134/S0020168516020059
- 25. Истомина Е.И., Истомин П.В., Надуткин А.В., Грасс В.Э., Богданова А.С. Оптимизация карбосиликотермического синтеза МАХ-фазы Ti₄SiC₃ // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 6. С. 554–563. https://doi.org/10.1134/S0020168518060055
- Palmquist J.-P., Li S., Persson P.O. A. et al. Mn + 1AXn Phases in the Ti–Si–C System Studied by Thin-Film

Synthesis and ab Initio Calculations // Phys. Rev. B. 2004. V. 70. № 16. P. 165401/1-165401/13. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.165401

- Scabarozi T.H., Hettinger J.D., Lofland S.E. et al. Epitaxial Growth and Electrical-Transport Properties of Ti₇Si₂C₅ thin Films Synthesized by Reactive Sputter-Deposition // Scr. Mater. 2011. V. 65. № 9. P. 811–814. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2011.07.038
- Enyashin A.N., Ivanovski A.L. Quantum-Chemical Modelling of Nanotubes of Titanium Silicocarbides Ti₂SiC, Ti₃SiC₂, and Ti₄SiC₃ // Theor. Exp. Chem. 2009. V. 45. N. 2. P. 98–102. https://doi.org/10.1007/s11237-009-9077-6
- Kraus W., Nolze G. Powder Cell a Program for the Representation and Manipulation of Crystal Structures and Calculation of the X-ray Powder Patterns // J. Appl. Crystallogs. 1996. V. 29. P. 301–303. https://doi.org/10.1107/S0021889895014920

УДК 54.057+66-97

ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ РАСПЛАВА Ві₂O₃, СОДЕРЖАЩЕГО 22 мол. % SiO₂, НА СОСТОЯНИЕ ОБРАЗУЮЩЕЙСЯ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МЕТАСТАБИЛЬНОЙ δ*-ФАЗЫ

© 2022 г. Т. В. Бермешев^{1,} *, В. П. Жереб¹, М. П. Бундин¹, А. С. Ясинский^{1, 3}, О. В. Юшкова¹, Д. С. Ворошилов¹, А. С. Самойло¹, Е. В. Мазурова², А. Н. Залога¹, О. В. Якивьюк¹, В. М. Беспалов¹

¹Сибирский федеральный университет, пр. Красноярский рабочий, 95, Красноярск, 660041 Россия ²Институт химии и химической технологии СО Российской академии наук, Анадемиородов, 50, стр. 24, Красноврем, 660026 Россия

Академгородок, 50, стр. 24, Красноярск, 660036 Россия

³IME, Institute for Process Metallurgy and Metal Recycling, RWTH Aachen University, Intzestraße, 3, Aachen, 52056 Germany

*e-mail: irbis btv@mail.ru

Поступила в редакцию 15.12.2021 г. После доработки 15.03.2022 г. Принята к публикации 17.03.2022 г.

Исследовано влияние изотермической выдержки расплава, содержащего 78 мол. % Bi_2O_3 и 22 мол. % SiO_2 , и различных режимов его охлаждения на морфологию, микроструктуру и фазовый состав кристаллов метастабильного твердого раствора на основе высокотемпературной δ -формы Bi_2O_3 (δ^* -фазы). Показано, что высокотемпературная выдержка расплава способствует его переохлаждению и кристаллизации δ^* -фазы в широком интервале скоростей охлаждения. Исследован перитектоидный распад δ^* -фазы в субсолидусной области, продуктами которого являются обедненная диоксидом кремния δ_4 -фаза и кристаллические формы метастабильного SiO₂.

Ключевые слова: δ-фаза силиката висмута, метастабильное равновесие, кристаллизация метастабильного расплава, термическая обработка расплава

DOI: 10.31857/S0002337X22060021

введение

Высокотемпературная δ-модификация Bi₂O₃ с гранецентрированной кубической решеткой и структурой типа флюорита [1—9] является уникальным суперионным проводником, обладающим рекордно высокой кислородно-ионной проводимостью, превышающей проводимость всех известных твердых электролитов [10, 11].

Оксиды со структурой δ -Bi₂O₃ являются также фотокатализаторами, перспективными для очистки воздуха и сточных вод от токсичных органических соединений. На их основе предложены эффективные и недорогие адсорбенты для нейтрализации изотопов радиоактивного йода [12] и удаления токсичных соединений селена из водных растворов [13], для каталитического преобразования нитробензолов в анилины [14], а также окислители в реакции химического циклического сжигания (CLC) [15]. В последнее время, как показали исследования [16–18], суперионные твердые электролиты перспективны как механокалорические материалы — вещества, которые можно использовать в устройствах твердотельного охлаждения.

Однако δ -модификация Bi_2O_3 устойчива только в диапазоне температур 730—825°С и до настоящего времени ее не удалось сохранить до комнатной температуры закалкой. Поэтому для сохранения суперионных свойств было предпринято множество попыток стабилизации этой модификации при комнатной температуре с помощью легирования и другими способами. Современное состояние проблемы получения твердых электролитов на основе стабилизированной δ - Bi_2O_3 кратко представлено в работе [19].

Несмотря на успехи, достигнутые в разработке способов синтеза фаз со структурой δ -Bi₂O₃ разнообразного состава и морфологии, устойчивых при комнатной температуре [12–15, 20–26], получение твердых растворов со структурой δ -Bi₂O₃ (δ^* -фаз) кристаллизацией метастабильного расплава остается перспективным и наиболее технологичным способом. Основой для него являются фазовые диаграммы стабильного и метастабильного равновесий, а δ^* -фаза, стабилизированная



Рис. 1. Фазовые диаграммы стабильного (а, линии 2) и метастабильного (б) равновесий системы Bi₂O₃–SiO₂; границы (линии 1) температурных зон (A, B, C) в области жидкого состояния (а) построены по результатам вискозиметрии расплава при нагревании [30].

диоксидом кремния, является перспективным, но недостаточно исследованным метастабильным силикатом висмута.

Фазовая диаграмма стабильного равновесия системы Bi_2O_3 -SiO₂, представленная на рис. 1а, построена по результатам РФА и ДТА нагревания предварительно синтезированных образцов. На формирование метастабильного состояния в этой системе решающее влияние оказывает состояние расплава [30]. В [27-31] показано, что на фазовой диаграмме стабильного равновесия системы Bi₂O₃-SiO₂ в области жидкого состояния можно выделить три интервала температур, соответствующих трем температурным зонам расплава: A, B и C (рис. 1a), в которых состояние расплава отличается не только характером температурных зависимостей свойств, но и фазовым составом кристаллов, образующихся при медленном (5-10°С/мин) охлаждении этих расплавов от температур, относящихся к разным температурным зонам. Фазовая диаграмма метастабильного равновесия построена по результатам ДТА при медленном охлаждении расплава от разных температур, лежащих в зоне В (рис. 1б).

При построении фазовых диаграмм метастабильных равновесий в системах, содержащих Bi_2O_3 , используются в основном результаты ДТА относительно медленно (5–10°С/мин) охлаждаемых расплавов. Закаливание расплавов, как было отмечено в [32, 33], сопровождается экзотермическим эффектом "самораскаливания" и образованием смеси стабильных фаз $Bi_{12}GeO_{20}$ и $Bi_4Ge_3O_{12}$ со структурами силленита и эвлитина соответственно.

Наличие минимума на ликвидусе и солидусе фазовой диаграммы метастабильного равновесия указывает на нулевой температурный интервал кристаллизации метастабильного расплава, что создает условия для получения метастабильных фаз непосредственно из расплава стехиометрического состава. Это преимущество было успешно реализовано при получении монокристалла δ^* -фазы в германатной системе аналогичного состава, содержащего 22 мол. % GeO₂ [29, 31], что позволило провести нейтронографическое исследование ее структуры [34].

Преимущества, которые имеет синтез метастабильных фаз, делают актуальным еще одно направление исследований, основным содержанием которого является совершенствование процесса формирования метастабильного расплава с помощью его термообработки [35]. До настоящего времени наиболее распространенным процессом получения метастабильных фаз кристаллизацией расплава в оксидных висмут- и свинецсодержащих системах [29, 36–38] является относительно медленное (5-10°С/мин) охлаждение расплавов, нагретых до некоторых критических температур. Конкретное значение этих температур зависит от состава расплава, выявляется экспериментально и определяет температуру начала охлаждения расплава (*t*_{нач.охл}), обеспечивающую кристаллизацию метастабильных фаз при медленном его охлаждении [27-31, 35]. Закаливание расплавов, как было отмечено выше, без соответствующей термообработки не сохраняет метастабильного состояния.

По этой причине при построении фазовых диаграмм метастабильных равновесий в системах, содержащих Bi₂O₃, используются в основном результаты ДТА [27-31, 36-39], что, к сожалению, не позволяет получить надежные представления о характере субсолидусных отношений с участием метастабильных фаз. Это ограничение привело, в частности, к появлению диаграмм метастабильного состояния системы Bi₂O₃-GeO₂ [40-42], на которых кристаллизация расплава, содержащего 22 мол. % GeO₂, сопровождается формированием не δ^* -твердого раствора, а эвтектической смеси. Как показано в [35, 43], изучение с помощью оптической и растровой электронной микроскопии микроструктуры полученных продуктов кристаллизации существенно дополняет результаты их РФА и позволяет надежно определить отсутствие структурных составляющих эвтектики в метастабильных образцах.

Однако следует учитывать отличие δ^* -фазы, содержащей 22 мол. % SiO₂, от аналогичной фазы в германатной системе, содержащей 22 мол. % GeO₂. По данным [30, 31], δ^* -фаза в силикатной системе претерпевает эвтектоидный распад при охлаждении в субсолидусной области температур. Присутствие экзотермических эффектов превращения δ^* -фазы состава 6Bi₂O₃ · 1SiO₂ при охлаждении обнаружено с помощью термического анализа в [44, 45], хотя в [46] эти процессы не отмечены.

Цель настоящей работы состояла в исследовании влияния различных режимов термообработки расплава, содержащего 78 мол. % Bi_2O_3 и 22 мол. % SiO_2 : изотермической выдержки в температурной зоне *C*, изменения температур начала охлаждения и варьирования скорости охлаждения расплава в разных условиях на фазовый состав, макро- и микроструктуру образующегося δ^* -твердого раствора и их изменения в субсолидусной области температур.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные образцы массой 10 г, полученные смешением 78 мол. % оксида висмута(III) в α -модификации квалификации "ос. ч." и 22 мол. % аморфного оксида кремния(IV) квалификации "ос. ч.", помещали в платиновый тигель объемом 32 см³, нагревали со скоростью ~20°С/мин в электрической печи сопротивления LMV 02/12 на воздухе до температуры 1100°С, относящейся к зоне *C*, и выдерживали в изотермических условиях 1 ч.

Схемы трех режимов последующей термообработки расплава представлены на рис. 2. В условиях, показанных на рис. 2а, расплав охлаждали различными способами: быстрое извлечение тигля с расплавом из печи и погружение в воду без контакта воды с расплавом — закалка в воду; охлаждение извлеченного из печи тигля с расплавом на воздухе; медленное охлаждение с печью. Для других режимов после изотермической (температура зоны С) выдержки расплав сначала охлаждали до более низкой температуры – зоны В и А, выдерживали определенное время, а затем также охлажлали тремя вышеописанными способами (рис. 26, 2в). Подобные условия термообработки расплава были использованы в [35].

Макроструктуру поверхности образцов наблюдали с помощью стереоскопа Stemi 2000 (Carl Zeiss). Исследование микроструктуры выполняли с использованием оптического микроскопа Carl Zeiss Axio Observer A1m на микрошлифах, полученных после шлифовки, полировки и травления. Растровую электронную микроскопию и локальный рентгеноспектральный анализ (**ЛРСА**) проводили на настольном микроскопе HITACHI ТМ 3000. Рентгенофазовый анализа (**РФА**) порошка проводили на дифрактометре Shimadzu XRD 6000 (Cu K_{α} -излучение).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

РФА показал (рис. 3), что после термической обработки расплава по всем девяти вариантам охлаждения продуктом его кристаллизации является δ_4 -Bi₂O₃ [47] с небольшими примесями (не более 2 мас. %) диоксида кремния в трех модификациях (тетрагональный α -кристобалит, ромбический волокнистый кремнезем и гексагональный β -кварц) [48–50].

Наибольшее влияние на характер макроструктуры кристаллических образцов оказывает скорость охлаждения. На рис. 4 представлены макроструктуры образцов, полученных кристаллизацией расплавов, охлаждаемых от температуры зоны *A*. На поверхности образца, полученного при закалке тигля с расплавом (рис. 4а), из-за высоких скоростей охлаждения образуется очень мелкая основная структура, а неоднородности кристалли-



Рис. 2. Схема режимов термообработки расплава при различных температурах начала охлаждения ($t_{\text{нач.охл}}$), относящихся к различным температурным зонам (рис. 1): верхняя часть зоны *C* (а), зона *B* (б) и зона *A* (в); *I* – охлаждение с печью, *2* – охлаждение на воздухе, *3* – охлаждение тигля в воде (закалка в воду).



Рис. 3. Дифрактограмма образцов, полученных при кристаллизации расплавов, после термической обработки по всем девяти вариантам из разных температурных зон.

зации расплава от дна и стенок тигля к центру формируют волнообразный характер текстуры в виде концентрических колец. При охлаждении на поверхности расплава в этих условиях успевают образоваться крупные кристаллы. Эти кристаллы состоят из ромбовидных, расположенных "каскадом", продольных пластинок. Охлаждение на воздухе дает более однородную макроструктуру, но образованную более крупными кристаллами в центральной части тигля и с дендритной ликвацией у его стенок (рис. 4б). Крупные дендриты с хорошо различимыми осями второго порядка образуются и в центральной части. Концентрические кольца в наблюдаемой



Рис. 4. Макроструктура образцов, охлажденных после термической обработки расплава из зоны *A*: закалкой в воду (а), охлаждением на воздухе (б), охлаждением с печью (в).



Рис. 5. Микроструктура образцов, полученных охлаждением расплава из зоны *C*: закалкой тигля с расплавом в воду (а, г), охлаждением на воздухе (б, д), охлаждением с печью (в, е).

макроструктуре отсутствуют. При охлаждении расплава с печью в образце формируется макроструктура, состоящая из крупных кристаллов в виде многогранников (рис. 4в). В зависимости от угла освещения и их расположения на фотографии они имеют вид либо черных участков с коричневыми прожилками, либо прозрачных кристаллов. Концентрические кольца также отсутствуют.

Микроструктура образцов, полученных закалкой тигля с расплавом в воду и охлаждением на воздухе, имеет типичный дендритный характер. При закалке в воду (рис. 5а, 5г) из-за высоких скоростей охлаждения дендриты имеют наименьший размер. При охлаждении тигля на воздухе в связи с понижением скорости охлаждения в центре тигля образуются крупные дендриты с хорошо развитыми в стороны осями второго порядка (рис. 5б, 5д). Вблизи стенок тигля дендриты вытянуты в направлении теплоотвода.

При медленном охлаждении с печью (рис. 5в, 5е) микроструктура формируется кристаллитами, стремящимися к равноосной форме, на границах которых наблюдаются широкие участки, образованные продуктами распада. В этих областях распада можно выделить более мелкие, дискретные сферические образования вторичных фаз различных модификаций диоксида кремния, как следует из результатов РФА. Данные образования не видны на микрофотографии при высоких скоростях охлаждения, по-видимому, из-за большей



Рис. 6. Результаты растровой электронной микроскопии образца, охлажденного с печью из температурной зоны *C* (а–в) и результаты картирования – распределения висмута и кремния по площади зерен и на их границах (г–е) (показаны три разных участка образца).

протяженности границ зерен (более мелкая структура), где и будут распределяться вторичные фазы.

При охлаждении расплава от температур других зон наблюдаются аналогичные фазовый состав и характер макро- и микроструктур. Однако в образце, полученном охлаждением с печью из зоны *A*, заметны сохранившийся дендритный характер микроструктуры и меньшее присутствие вторичных фаз на границах зерен.

Оптическая микроскопия и растровая электронная микроскопия показывают, что границы зерен содержат большое количество трещин и пор (рис. 6а–6в). Результаты ЛРСА (рис. 6г–6е) указывают на то, что мелкие сферические выделения в области границ зерна имеют повышенное содержание кремния при полном отсутствии висмута. Эти элементы микроструктуры и являются модификациями оксида кремния, обнаруженными с помощью РФА и образующимися при распаде δ^* -твердого раствора в процессе охлаждения.

При этом, по результатам ЛРСА, существенного различия по химическому составу между самим зерном и его "широкой" границей не выявлено (табл. 1). Определение элементного состава внутри границы зерна проводилось по площади, как это показано на рис. 6а—6в.

Если δ^* -фазе, конгруэнтно кристаллизующейся из расплава, содержащего 22 мол. % SiO₂, подобрать стехиометрическое соотношение компонентов, то оно будет отвечать составу 7Bi₂O₃ · 2SiO₂, что соответствует формуле Bi₁₄Si₂O₂₅. Эта формула имеет элементный состав: Bi – 34 ат. %, Si – 5 ат. %, O – 61 ат. %. Из табл. 1 следует, что элементный состав δ_4 -фазы, полученный по результатам ЛРСА, лучше соответствует формуле Bi₈SiO₁₄, т.е. элементному составу: Bi – 34.7 ат. %, Si – 4.3 ат. %, O –

Таблица 1. Элементный состав зерен и их границ в образце, охлажденном с печью от температуры зоны *C*, по результатам ЛРСА

	Концентрация, ат. %										
Область	С	реднее значени	e	диапазон значений							
	Bi	Si	0	Bi	Si	0					
Зерно	43.2 ± 2.8	5.4 ± 0.8	51.4 ± 2.9	37.4-47.0	4.3–7.1	47.9–57.4					
Граница зерна	41.4 ± 3.1 4.1 ± 1.6		54.4 ± 3.5	36.7-45.9	0.6-6.4	50.1-60.5					

61 ат. %, что приблизительно соответствует формуле $4Bi_2O_3 \cdot 1SiO_2$. Результаты ЛРСА также указывают на перитектоидный характер превращения.

Однако при перитектоидном распаде δ^* -фазы SiO₂ быть не должно. В соответствии с диаграммой метастабильного равновесия (рис. 1б) при перитектоидном распаде δ^* -фазы, содержащей 22 мол. % SiO₂, в интервале температур ~580– 550°С должно происходить моновариантное превращение

$$\delta^* \to \delta^* + \delta_4 \to \delta_4.$$

По-видимому, такой же процесс будет происходить и при высоких скоростях охлаждения с образовавшейся из расплава δ^* -фазой при закалке тигля с расплавом в воду и при охлаждении его на воздухе (рис 5a, 5б, 5г, 5д).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально установлено, что высокотемпературная изотермическая выдержка расплава, содержащего 78 мол. % Bi_2O_3 и 22 мол. % SiO_2 , обеспечивает его перевод при последующем охлаждении в метастабильное состояние вне зависимости от скорости и температуры начала охлаждения, что позволяет надежно обеспечить кристаллизацию метастабильного δ^* -твердого раствора со структурой δ -Bi₂O₃.

Исследован перитектоидный распад δ^* -фазы при охлаждении, продуктами которого являются обедненная диоксидом кремния δ_4 -фаза и кристаллические формы метастабильного SiO₂.

БЛАГОДАРНОСТЬ

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

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gattow G., Schroder H. Die Kristallstruktur der Hichtemperatur Modification von Wismuth(III)-oxid (δ-Bi₂O₃) // Z. Anorg. Allg. Chem. B. 1962. B. 318. № 3–4. S. 172–189.
- Harwig H.A. On the Structure of Bismuthsesquioxide: the α, β, γ, and δ Phase // Z. Anorg. Allg. Chem. 1978. B. 444. S. 151–166.
- 3. *Battle P.D., Catlow C.R.A., Drennan J., Murray A.D.* The Structural Properties of the Oxygen Conducting δ Phase of Bi₂O₃ // J. Phys. C: Solid State Phys. 1983. V. 16. № 17. P. L561–L566.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 6 2022

- Jacobs P. Computational Simulations of δ-Bi₂O₃. I. Disorder // Solid State Ionics. 1987. V. 23. № 4. P. 279–293.
- 5. *Jacobs P.* Computational Simulation of δ-Bi₂O₃. II. Charge Migration // Solid State Ionics. 1987. V. 23. № 4. P. 295–305.
- Jacobs P. Computational Simulation of δ-Bi₂O₃. III. A Comparative Study of Static Lattice Models // Solid State Ionics. 1987. V. 23. № 4. P. 307–318.
- Infante C., Gronemeyer C., Li F. Neutron Diffraction Study of the Oxide Conducting δ*-phase of (Bi₂O₃)_{1-x}(Y₂O₃)_x (x = 0.25) // Solid State Ionics. 1987. V. 25. № 1. P. 63–70.
- 8. *Hull S., Norberg S.T., Tucker M.G., Eriksson S.G., Mohn C.E., Stølen S.* Neutron Total Scattering Study of the δ and β Phases of Bi₂O₃ // Dalton Trans. 2009. V. 40. P. 8737.
- 9. *Wind J., Mole R.A., Yu D., Ling C.D.* Liquid-Like Ionic Diffusion in Solid Bismuth Oxide Revealed by Coherent Quasielastic Neutron Scattering // Chem. Mater. 2017. V. 29. № 17. P. 7408–7415.
- Takahashi T., Iwahara H., Nagai Y. High Oxide Ion Conduction in Sintered Bi₂O₃ Containing SrO, CaO or La₂O₃ // J. Appl. Electrochem. 1972. V. 2. № 2. P. 97– 104.
- Takahashi T., Iwahara H. Oxide Ion Conductors Based on Bismuthsesquioxide // Mater. Res. Bull. 1978. V. 13. № 12. P. 1447–1453.
- Xiong Y., Dang B., Wang C., Wang H., Zhang S., Sun Q., Xu X. Cellulose Fibers Constructed Convenient Recyclable 3D Graphene-Formicary-like δ-Bi₂O₃ Aerogels for the Selective Capture of Iodide // ACS Appl. Mater. 2017. V. 9. № 24. P. 20554–20560.
- Liu L., Chen N., Lei Y., Xue X., Li L., Wang J., Komarneni S., Zhu H., Yang D. Micro-Nanostructured δ-Bi₂O₃ with Surface Oxygen Vacancies as Superior Adsorbents for SeOx²⁻ Ions // J. Hazard. Mater. 2018. V. 360. P. 279–287.
- Huang C., Hu J., Fan W., Wu X., Qiu X. Porous Cubic Bbismuth Oxide Nanospheres: A Facile Synthesis and Their Conversion to Bismuth During the Reduction of Nitrobenzenes // Chem. Eng. Sci. 2015. V. 131. P. 155– 161.
- Wang X., Jayathilake R., Taylor D.D., Efrain R.E., Zachariah M.R. Study of C/Doped δ-Bi₂O₃ Redox Reactions by In-Operando Synchrotron X-ray Diffraction: Bond Energy/Oxygen Vacancy and Reaction Kinetics Relationships // J. Phys. Chem. C. 2018. V. 122. № 16. P. 8796–8803.
- Cazorla C., Errandonea D. Giant Mechanocaloric Effects in Fluorite-Structured Superionic Materials // Nano Lett. 2016. V. 16. № 5. P. 3124–3129.
- Cazorla C. Novel Mechanocaloric Materials for Solidstate Cooling Applications // Appl. Phys. Rev. 2019. V. 6. P. 041316 (1–16).
- Klarbring J. A First-Principles Study of Highly Anharmonic and Dynamically Disordered Solids: Dissertation No. 2072. Linkoping: Linkoping Univ., 2020.
- 19. Tsuji K., Herisson de Beauvoir T., Ndayishimiye A., Wang K., Randall C.A. Cold Sintering of Yttria-Stabilized Cubic Bismuth Oxide: Conductivity and Microstructural Evolution of Metastable Grain Boundaries

with Annealing // J. Appl. Phys. 2020. V. 128. № 21. P. 215104.

- Zhang J., Han Q., Wang X., Zhu J., Duan G. Synthesis of δ-Bi₂O₃ Microflowers and Nanosheets Using CH₃COO(BiO) Self-Sacrifice Precursor // Mater. Lett. 2016. V. 162. P. 218–221.
- Sudrajat H., Sujaridworakun P. Low-Temperature Synthesis of δ-Bi₂O₃ Hierarchical Nanostructures Composed of Ultrathin Nanosheets for Efficient Photocatalysis // Mater. Design. 2017. V. 130. P. 501–511.
- Xu J., Liu J. Facet-Selective Epitaxial Growth of δ-Bi₂O₃ on ZnO Nanowires // Chem. Mater. 2016. V. 28. № 22. P. 8141–8148.
- Zhu S., Lu L., Zhao Z., Wang. T., Liu X., Zhang H., Don F., Zhang Y. Mesoporous Ni-Doped δ-Bi₂O₃ Microspheres for Enhanced Solar-Driven Photocatalysis: A Combined Experimental and Theoretical Trivestigation // J. Phys. Chem. C. 2017. V. 121. № 17. P. 9394–9401.
- Yin Y., Li F, Zhan Q., Jiang D., Chen R. Synthesis of δ-Bi₂O₃/Bi₂MoO₆ Composites with Enhanced Photocatalytic Activity by Hydrothermal Method // Mater. Res. Bull. 2018. V. 103. P. 47–54.
- Medina J.C., Bizarro M., Silva-Bermudez P., Giorcelli M., Tagliaferro A., Rodil S.E. Photocatalytic Discoloration of Methyl Orange Dye by δ-Bi₂O₃ thin Films // Thin Solid Films. 2016. V. 612. № 1. P. 72–81.
- 26. Fan H.T., Pan S.S., Teng X.M., Ye C., Li G.H., Zhang L.D. δ-Bi₂O₃ thin Films Prepared by Reactive Sputtering: Fabrication and Characterization // Thin Solid Films. 2006. V. 513. № 1–2. P. 142–147.
- 27. Тананаев И.В., Скориков В.М., Каргин Ю.Ф., Жереб В.П. Исследование образования метастабильных фаз в системах Bi₂O₃-SiO₂ (GeO₂) // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1978. Т. 14. № 11. С. 2024-2028.
- Жереб В.П., Каргин Ю.Ф., Скориков В.М. Модель строения расплавов в системах Bi₂O₃-ЭO₂ (где Э – Si, Ge) // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1978. Т. 14. № 11. С. 2028–2032.
- Zhereb V.P., Skorikov V.M. Metastable States in Bismuth-Containing Oxide Systems // Inorg. Mater. 2003. V. 39. № 1. 2. P. S121–S145.
- Каргин Ю.Ф., Жереб В.П., Скориков В.М. Стабильное и метастабильное фазовые равновесия в системе Bi₂O₃-SiO₂ // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36. № 10. С. 2611-2616.
- Жереб В.П. Физико-химические исследования метастабильных равновесий в системах Bi₂O₃-ЭO₂, где Э – Si, Ge, Ti: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: ИОНХ АН СССР, 1980. 22 с.
- 32. Сперанская Е.И., Аршакуни А.А. Система окись висмута-двуокись германия // Журн. неорган. химии. 1964. Т. 9. № 2. С. 414-421.
- 33. Фомченков Л.П., Майер А.А., Ломонов В.А. Исследование возможности существования силленит-фазы в системах Bi₂O₃-Me₂O₃, Bi₂O₃-P₂O₅, Bi₂O₃-MePO₄ // Тр. МХТИ им. Д.И. Менделеева. М. 1973. Т. 72. С. 98-101.
- 34. Сарин В.А., Жереб В.П., Буш А.А., Каргин Ю.Ф. Нейтроноструктурное исследование строения монокристалла системы Bi₂O₃-22 мол. % GeO₂ //

Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. 2018. Т. 18. № 2. С. 464–466.

- 35. Жереб В.П., Бермешев Т.В., Каргин Ю.Ф., Мазурова Е.В., Денисов В.М. Фазовый состав и микроструктура продуктов кристаллизации расплава Bi₂O₃·GeO₂ при различных условиях охлаждения // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 7. С. 782–797.
- Жереб В.П. Метастабильные состояния в оксидных висмутсодержащих системах. М.: МАКС Пресс, 2003. 162 с.
- Denisov V.M., Zhereb V.P., Denisova L.T., El'berg M.S., Storozhenko V.A. Stable and Metastable Phase Equilibria in the Liquid-State and Solid-State PbO–GeO₂ System // Inorg. Mater. 2011. V. 47. P. 1428–1449.
- 38. Денисова Л.Т., Жереб В.П., Эльберг М.С., Таскин В.Ю. Метастабильные состояния в оксидных свинецсодержащих системах. Красноярск: Научно-инновационный центр, 2019. 118 с.
- 39. Corsmit G., Van Driel M.A., Elsenaar R.J., Van De Guchte W., Hoogenboom A.M., Sens J.C. Thermal Analysis of Bismuth Germanate Compounds // J. Cryst. Growth. 1986. V. 75. № 3. P. 551–560.
- Tissot P., Lartigue H. Study of the System GeO₂-Bi₂O₃ // Thermochim. Acta. 1988. V. 127. P. 377–383.
- 41. *Kaplun A.B., Meshalkin A.B.* Stable and Metastable Phase Equilibrium in System Bi₂O₃–GeO₂ // J. Cryst. Growth. 1996. V. 167. № 1–2. P. 171–175.
- 42. *Kaplun A.B., Kidyarov B.I., Meshalkin A.B.* Extent of Oxide Compounds Dissociation and Nucleation Kinetics in Melts of the Bi₂O₃–GeO₂ Systems: Experimental Study and Theoretical Analysis // J. Cryst. Growth. 2005. V. 275. № 1–2. P. e169–e175.
- 43. Бермешев Т.В., Бабицкий Н.А. Исследование метастабильных фазовых равновесий в субсолидусной области температур системы Bi₂O₃-GeO₂ // Сб. XIV Междунар. науч.-техн. Уральской школы-семинара металловедов – молодых ученых. Екатеринбург: УрФУ им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, 2013. С. 50–52.
- 44. *Fu S., Ozoe H*. Solidification Characteristics of Metastable δ-Bi₁₂SiO₂₀ and Stable γ-Bi₁₂SiO₂₀ // J. Phys. D: Appl. Phys. 1996. V. 29. № 7. P. 2032–2043.
- 45. Fu S., Ozoe H. Metastable δ-Bi₁₂SiO₂₀ and its Effect on the Quality of Grown Single Crystals of γ-Bi₁₂SiO₂₀ // J. Mater. Res. 1996. V. 11. № 10. P. 2575–2582.
- Fei Y.T., Fan S.J., Sun R.Y., Xu J.Y., Ishii M. Crystallizing Behavior of Bi₂O₃–SiO₂ System // J. Mater. Sci. Lett. 2000. V. 19. P. 893–895.
- 47. PDF Card Bi₂O₃ 00-027-0052
- 48. PDF Card SiO₂ 01-080-3752
- 49. PDF Card SiO₂ 01-089-8948
- 50. PDF Card Si₆₄O₁₂₈ 01-088-1461

УДК 544.72.05:546.06

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ SiO₂ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КОМПОЗИТОВ $M_2(WO_4)_3/SiO_2$ (M = La, Sm)

© 2022 г. А. Ф. Гусева¹, Н. Н. Пестерева^{1, *}, Е. В. Пырлик¹, Д. В. Корона¹

¹Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия *e-mail: Natalie. Pestereva@urfu.ru Поступила в редакцию 04.10.2021 г. После доработки 22.02.2022 г. Принята к публикации 24.02.2022 г.

В работе твердофазным методом получены композиты состава $(1-x)La_2(WO_4)_3$ —xSiO₂ и $(1-x)Sm_2(WO_4)_3$ -xSiO₂. Фазовый состав композитов и их термодинамическая стабильность подтверждены соответственно методами РФА и ТГ-ДСК. Методом СЭМ-ЭДА исследована морфология композитов. Изучены температурные и барические зависимости электропроводности композитов, установлен ее ионный характер. Обнаружен противоположный эффект гетерогенного допирования вольфраматов лантана и самария: добавление 1–5 мол. % нано-SiO₂ к La₂(WO₄)₃ приводит к понижению электропроводности.

Ключевые слова: гетерогенное допирование, вольфрамат лантана, вольфрамат самария, нанооксид кремния, композитный эффект проводимости, композитные твердые электролиты **DOI:** 10.31857/S0002337X22060033

ВВЕДЕНИЕ

Обнаружение Лиангом [1, 2] в 1973 г. резкого роста ионной проводимости в результате гетерогенного допирования йодида лития оксидом алюминия инициировало интенсивные исследования гетерогенных твердых электролитов, которые уже нашли широкое применение в самых разных областях. В многочисленных исследованиях, проведенных с тех пор, показано, что проводимость ионпроводящих веществ (солей, простых и сложных оксидов) возрастает при гетерогенном допировании практически любыми оксидами достаточной степени дисперсности, причем чем меньше размер зерен гетерогенной добавки, тем больше композитный эффект проводимости. Чаще всего для синтеза композитов в качестве инертных добавок используют высокодисперсные оксиды алюминия и кремния - относительно дешевые и доступные реактивы, обычно используемые в качестве гетерогенных носителей катализаторов или сорбентов. К настоящему моменту хорошо изучены свойства катионных композитных твердых электролитов, в то время как свойства анионных – в гораздо меньшей степени.

Получение и исследование свойств гетерогенных твердых О^{2–}-электролитов является актуальной задачей материаловедения. Композиты с высокой ионной проводимостью могут представлять интерес как потенциальные детекторы элементарных частиц, твердооксидные топливные элементы, перспективные электролитные системы, сенсорные, лазерные, каталитические и оптические материалы.

Вольфраматы трехвалентных металлов M₂(WO₄)₃ со структурой дефектного шеелита, как было показано ранее [3], являются кислородно-ионными проводниками, но их проводимость недостаточно высока, чтобы эти вещества нашли применение как твердые электролиты.

С целью улучшения ионной проводимости $M_2(WO_4)_3$ в настоящей работе предпринята попытка гетерогенного допирования вольфраматов лантана и самария нанооксидом кремния SiO₂.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Вольфраматы лантана и самария синтезировали по керамической технологии. Оксиды лантана и самария предварительно отжигали при температуре 1100°С, а оксид вольфрама — при 500°С в течение 4 часов для удаления структурной воды. Оксиды РЗЭ (La_2O_3 , Sm_2O_3) и WO_3 , квалификации "ос. ч.", взятые в соответствующих пропорциях, перетирали в агатовой ступке с добавлением этилового спирта и отжигали, последовательно увеличивая температуру с 700 до 1000°С с промежуточными перетираниями; время отжига на каждой стадии составляло от 10 до 30 ч. Синтезы проводили на воздухе согласно уравнениям

$$La_2O_3 + 3WO_3 \rightarrow La_2(WO_4)_3, \tag{1}$$

$$Sm_2O_3 + 3WO_3 \rightarrow La_2(WO_4)_3.$$
 (2)

Композиты состава $(1 - x)La_2(WO_4)_3 - xSiO_2$ и $(1 - x)Sm_2(WO_4)_3 - xSiO_2$, где x - мольная доля SiO₂, были получены механическим смешением порошков $M_2(WO_4)_3$ (M = La, Sm) и нано-SiO₂ (коммерческое название Aerosil-300, компания Degussa) с содержанием SiO₂ 99.9%. По данным производителя [4], удельная площадь поверхности нанопорошка составляет 300 м²/г, а средний размер частиц 7 нм. Предварительно перетертые смеси вольфраматов и SiO₂ прессовали в брикеты диаметром 10 и толщиной 2 мм под давлением 60 МПа, затем спекали в течение 12 ч при 1000°С. Относительная плотность, определенная по геометрическим параметрам и массе, варьировалась в пределах 70-85% для $(1 - x)Sm_2(WO_4)_3 - xSiO_2$ и 84-91% для (1 - x)La₂(WO₄)₃-xSiO₂ в зависимости от содержания SiO₂. Пористые Pt-электроды наносили на торцевую поверхность брикетов, используя суспензию платиновой черни в органическом растворителе, и отжигали при 1000°С в течение 1 ч.

Однофазность синтезированных вольфраматов Sm₂(WO₄)₃, La₂(WO₄)₃ и двухфазность композитов Sm₂(WO₄)₃/SiO₂, La₂(WO₄)₃/SiO₂ подтверждены методом РФА на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE в Cu K_{α} -излучении при напряжении на трубке 40 кВ и токе 40 мА с шагом 0.05°, со скоростью одна точка в секунду в интервале углов 10° $\leq 2\theta \leq 65^{\circ}$. Полученные рентгенограммы были обработаны с помощью FullProfSuite с точностью определения 5%.

Электропроводность композитов (1 – x)Sm₂(WO₄)₃–xSiO₂, (1 – x)La₂(WO₄)₃–xSiO₂, где x = 0-0.6, была измерена методом импедансной спектроскопии с помощью прибора Immittance Parameters Meter IPI1 (Институт проблем управления им. Трапезникова, Москва) в частотном диапазоне 100 Гц–1 МГц (амплитуда тестового сигнала автоматически изменяется в диапазоне 3–300 мВ) в интервале температур 600–950°С. Зависимость проводимости от парциального давления кислорода в газовой фазе измеряли в изотермических условиях в интервале $p_{O_2} = 10^{-5} - 0.21$ атм. Давление кислорода устанавливали и контролировали кислородным насосом и датчиком из твердого электролита на основе ZrO₂(Y₂O₃).

ТГ-и ДСК-исследования проводили на приборе синхронного термического анализа NETZSCH STA 409 PC LUXX с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403 AËOLOS в алундовых тиглях в режиме нагрева от 40 до 1180°С в атмосфере аргона. Скорость изменения температуры составляла 10°С/мин.

Исследования морфологии и элементного состава сколов брикетов композитов были выполнены методом сканирующей электронной микроскопии в совокупности с энергодисперсионным анализом (СЭМ-ЭДА) на электронных микроскопах AURIGA Cross Beam и Tescan VEGA 3. Изображения поверхности исследуемых материалов были получены с использованием детекторов обратнорассеянных электронов (режим BES) и вторичных электронов (режим SEI).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методом рентгенофазового анализа показано, что вольфраматы лантана и самария получены однофазными. На рис. 1 представлены рентгенограммы исходного нано-SiO₂ (а) и композитов состава $0.3La_2(WO_4)_3-0.7SiO_2$ (б), $0.5Sm_2(WO_4)_3-0.5SiO_2$ (в).

Рентгенограмма SiO₂ представлена размытым максимумом при $2\theta = 22.0^{\circ}$, который характерен для аморфного SiO₂ (JCPDS № 29-0085), а также рефлексами кварца: $2\theta = 28.7^{\circ}$, 33.3° (JCPDS № 83-540). На рентгенограмме композитов 0.3La₂(WO₄)₃-0.7SiO₂, 0.5Sm₂(WO₄)₃-0.5SiO₂ имеются все рефлексы вольфраматов лантана и самария; основные из них для La₂(WO₄)₃: 20 = 27.2°, 28.6°, 33.2° (PDF-2 № 01-083-6027), для $Sm_2(WO_4)_3$: $2\theta = 27.8^\circ$, 29.1° , 33.3° (PDF-2 No 00-023-0525). Основные рефлексы оксида кремния $(2\theta = 22.0^{\circ}, 28.7^{\circ}, 33.3^{\circ})$ совпадают с основными рефлексами вольфраматов (на рис. 1 показаны стрелками). Рефлексы посторонних фаз на рентгенограммах композитов не обнаружены, что указывает на отсутствие взаимодействия между компонентами.

ТГ-анализ показал неизменность массы композитов во всем температурном интервале (рис. 2).

Методом ДСК не зафиксировано тепловых эффектов во всей области исследуемых температур. Это подтверждает отсутствие химического взаимодействия между компонентами композитов в исследуемом температурном интервале и свидетельствует об их термодинамической стабильности.

Политермы проводимости композитов $(1 - x)La_2(WO_4)_3 - xSiO_2$ и $(1 - x)Sm_2(WO_4)_3 - xSiO_2$ представлены на рис. 3.





(a)

down when

(б)

20

1

1

20. грал

22.01 SiO₂ 28.7 SiO₂

10

33.3 SiO

Фаза

Рис. 1. Рентгенограммы SiO_2 (а) и композитов состава $0.3La_2(WO_4)_3 - 0.7SiO_2$ (б), $0.5Sm_2(WO_4)_3 - 0.5SiO_2$ (в).

В обеих исследованных системах E_a проводимости композитов близка к энергии активации матрицы – Sm₂(WO₄)₃ или La₂(WO₄)₃ и приблизительно равна 1 эВ (значение, характерное для кислородно-ионных твердых электролитов [5]).



Рис. 2. Данные ТГ-ДСК для композитов состава 0.5La₂(WO₄)₃-0.5SiO₂ (а) и 0.5Sm₂(WO₄)₃-0.5SiO₂ (б).

Для подтверждения ионного характера проводимости композитов исследована зависимость их электропроводности от парциального давления кислорода в газовой фазе (рис. 4).

Видно, что проводимость композитов $(1 - x)La_2(WO_4)_3-xSiO_2$ и $(1 - x)Sm_2(WO_4)_3-xSiO_2$ с разным содержанием SiO₂ не зависит от давления кислорода, что указывает на ее ионный характер. Можно предположить, что это кислородно-ионная проводимость, т.к. вольфраматы лантана и самария (выполняющие роль матрицы композита) характеризуются кислородно-ионной проводимостью [6], а оксид кремния является диэлектриком [7].

Зависимости проводимости композитов (1 - x)Sm₂(WO₄)₃-xSiO₂ и (1 - x)La₂(WO₄)₃-xSiO₂ от мольного содержания дисперсной добавки SiO₂ представлены на рис. 5. Видно, что концентрационные зависимости проводимости для двух исследованных систем имеют различия на начальном участке. Для композита La₂(WO₄)₃/SiO₂ (рис. 5а) концентрационная зависимость имеет вид кривой с максимумом, соответствующим 1–5 мол. % SiO₂.

2022



Рис. 3. Политермы электропроводности композитов $(1 - x)M_2(WO_4)_3 - xSiO_2$: M = La (a), Sm (6).

При добавлении всего 1 мол. % SiO₂ электропроводность возрастает приблизительно в 6-7 раз. При бо́льших концентрациях оксида кремния проводимость композита плавно уменьшается, достигая значения, характерного для SiO₂. Такой вид концентрационной зависимости (кривая с максимумом) характерен для систем ионный проводникдиэлектрик и многократно описан в литературе [8-12]. Одна из теорий, объясняющих рост ионной проводимости при добавлении к ионному проводнику инертной гетерогенной добавки – теория пространственного заряда [13], суть которой состоит в том, что на межфазных границах твердый электролит/дисперсная добавка резко увеличивается концентрация дефектов, вследствие чего повышается проводимость. Отметим, что энергия активации проводимости композита (1 - x)La₂(WO₄)₃-xSiO₂ близка по величине к E_a для матрицы La₂(WO₄)₃ (рис. 3а), что считается одним из фактов, подтверждающих применимость модели пространственного заряда к объяснению механизма проводимости композитов [8, 9].



Рис. 4. Зависимости проводимости от парциального давления кислорода в газовой фазе (воздухе) для композитов $(1 - x)M_2(WO_4)_3-xSiO_2$ при температуре 880°С: M = La (a), Sm (6).

Однако концентрационная зависимость проводимости композитов $(1 - x)La_2(WO_4)_3-xSiO_2$ имеет некоторые особенности, отличающие ее от ранее полученных зависимостей для систем ионная соль-диэлектрик, описанных в работах [8–12]. Во-первых, максимум проводимости достигается при очень низком содержании дисперсной добавки (1–5%). Во-вторых, максимум имеет форму пика. В работе [14] для системы CaWO₄-SiO₂ получена концентрационная зависимость проводимости, подобная таковой для композитов (1 – x)La₂(WO₄)₃-xSiO₂ (рис. 6).

Резкий рост проводимости композита (1 - x)CaWO₄-xSiO₂ при добавлении всего 3% SiO₂ ав-



Рис. 5. Концентрационные зависимости электропроводности композитов $(1 - x)M_2(WO_4)_3 - xSiO_2$: M = = La (a), Sm (б).

торы [14] объяснили твердофазным растеканием вольфрамата кальция по поверхности зерен SiO₂. По-видимому, подобное явление характерно и для композита La₂(WO₄)₃/SiO₂. Кремнезем – тугоплавкое вещество с высокой поверхностной энергией ($\gamma = 68 \ \text{Дж/M}^2$ [15]), поэтому твердофазное растекание по его поверхности других твердых веществ весьма вероятно. Поскольку размер зерен мелкодисперсного кремнезема (7 нм) сравним с толщиной межзеренного пограничного слоя, которая широко варьируется для разных материалов (0.1–10 нм [16, 17]), возможно, что такие мелкие частицы могут проникать через поверхность зерен вольфраматов металлов, "обволакиваться" ими, образуя специфический поверхностный слой, состоящий из мелких зерен диоксида кремния, покрытых вольфраматом лантана (рис. 7).



Рис. 6. Сравнение концентрационных зависимостей проводимости композитов $(1-x)CaWO_4-xSiO_2$ (*1*) и $(1-x)La_2(WO_4)_3-xSiO_2$ (*2*) ($t = 900^{\circ}C$).

При небольшом содержании оксида кремния $x < x_{\max}(x_{\max} - \text{мольная доля SiO}_2$ в композите, при которой электропроводность максимальна) происходит поглощение вольфраматом лантана зерен SiO₂ и в приповерхностной области La₂(WO₄)₃ появляются отдельные изолированные зерна SiO₂. При полном заполнении внутренней поверхности зерен вольфрамата лантана мелкими зернами SiO₂ (при $x = x_{max}$) образуется связнодисперсная система с высокой ионной проводимостью (матрично-распределенная система [18]), в которой межфазная граница La₂(WO₄)₃/SiO₂ играет роль связной матрицы. Композит такого строения обладает максимальной проводимостью. При дальнейшем увеличении содержания оксида кремния в композите (при $x > x_{max}$) SiO₂ создает промежуточную прослойку между слоями микрофазы, образуя индивидуальную фазу, т.е. отдельные мелкие зерна SiO₂. При этом происхолят разрыв связности высокопроволяшей микрофазы зернами диэлектрика и, как следствие, уменьшение проводимости.

Исходя из среднего размера зерен La₂(WO₄)₃ (15 мкм) и SiO₂ (7 нм) был проведен расчет содержания оксида кремния в композите x_{max} , при котором полностью заполняется внутренняя поверхность зерен вольфрамата лантана зернами SiO₂: $x_{max} \approx 2\%$. Несмотря на оценочный характер расчета (порошки исходных компонентов не являются монодисперными, зерна не имеют идеальной сферической формы), это значение близко к полученному экспериментально (1–5%), что сви-



Рис. 7. Схема процессов, происходящих при последовательном увеличении содержания дисперсной добавки в композите $(1 - x)La_2(WO_4)_3 - xSiO_2$.

детельствует о правильности выбранной для описания композита модели.

В пользу данной модели свидетельствуют также прямые наблюдения методом СЭМ поглощения мелких зерен дисперсной добавки крупными зернами вольфрамата: по данным [19], мелкие зерна оксида алюминия "втягиваются" в крупные зерна вольфрамата алюминия.

Таким образом, в данной системе имеет место композитный эффект ионной проводимости — резкое ее возрастание при добавлении небольшо-го количества инертной гетерогенной добавки.

Система $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ —SiO₂ ведет себя как обычная двухфазная система: проводимость композита $(1 - x)\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ —xSiO₂ представляет аддитивную величину, являющуюся средней суммой проводимостей компонентов системы в определенных соотношениях. С увеличением содержания диоксида кремния электропроводность монотонно уменьшается, достигая значения, равного проводимости SiO₂. Композитный эффект в данной системе отсутствует.

Для выяснения причины разного поведения сходных исследуемых систем исследована морфология композитов (1 - x)Sm₂(WO₄)₃-xSiO₂ и (1 - x)La₂(WO₄)₃-xSiO₂ методом СЭМ-ЭДА (рис. 8).

На СЭМ-изображениях композитов $(1 - x)La_2(WO_4)_3 - xSiO_2 и (1 - x)Sm_2(WO_4)_3 - xSiO_2 вид$ ны крупные зерна вольфраматов РЗЭ (среднийразмер зерен Sm₂(WO₄)₃ - 5 мкм, средний размерзерен La₂(WO₄)₃ - 15 мкм) и мелкие зерна SiO₂(средний размер - 40 нм). Размер зерен SiO₂ вкомпозитах больше, чем в исходном нанопорошке (7 нм) вследствие рекристаллизации при спекании композитов, однако наноразмерность сохраняется. ЭДА-спектр показывает наличие всех элементов (РЗЭ, W, Si) в композитах. В разных точках (спектры 103–106) несколько отличается содержание Si. В месте скопления мелких зерен SiO₂ (спектры 105, 106) содержание Si выше. Атомное соотношение W/PЗЭ \approx 1.5, что соответствует стехиометрическому.

С увеличением содержания оксида кремния картина качественно не меняется, закономерно увеличивается лишь количество мелких зерен SiO₂. Основное различие в морфологии композитов La₂(WO₄)₃/SiO₂ и Sm₂(WO₄)₃/SiO₂ – в плотности керамики. По сравнению с La₂(WO₄)₃/SiO₂ керамика Sm₂(WO₄)₃/SiO₂ более рыхлая, пористая, зерна матрицы Sm₂(WO₄)₃ неплотно прилегают друг к другу. Эти наблюдения согласуются с результатами определения эффективной плотности. При одинаковых условиях получения брикеты композитов La₂(WO₄)₃/SiO₂ оказались более плотными (средняя эффективная плотность 88%), чем Sm₂(WO₄)₃/SiO₂ (средняя эффективная плотность 74%).

Возможно, низкая эффективная плотность брикетов композитов $Sm_2(WO_4)_3/SiO_2$ и является основной причиной отсутствия композитного эффекта в данной системе. Для того чтобы он реализовался, необходимо наличие сплошной высокопроводящей границы раздела фаз матрица/дисперсная добавка. Для этого требуется плотная керамика и равномерное распределение гетерогенной добавки по всему объему композита. По-видимому, недостаточная плотность ке-



Рис. 8. СЭМ-изображения сколов брикетов композитов $0.97 \text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - 0.03 \text{SiO}_2$ (a), $0.50 \text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - 0.50 \text{SiO}_2$ (б), $0.97 \text{La}_2(\text{WO}_4)_3 - 0.03 \text{SiO}_2$ (в) и результаты ЭДА композита $0.80 \text{La}_2(\text{WO}_4)_3 - 0.20 \text{SiO}_2$ (г).

рамики Sm₂(WO₄)₃/SiO₂ сделала невозможным образование сплошной проводящей матрицы межфазных границ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследовано влияние концентрации дисперсной добавки SiO₂ на электропроводность композитов состава $(1 - x)La_2(WO_4)_3 - xSiO_2$ и $(1 - x)Sm_2(WO_4)_3 - xSiO_2$. Несмотря на схожесть строения и физико-химических свойств матрицы композитов – вольфраматов РЗЭ, обнаружен противоположный эффект гетерогенного допирования вольфраматов лантана и самария: добавление 1-5 мол. % нано-SiO₂ к La₂(WO₄)₃ приводит к росту проводимости в 7 раз, тогда как аналогичное гетерогенное допирование Sm₂(WO₄)₃ приводит к понижению электропроводности. Композитный эффект увеличения проводимости в композите La₂(WO₄)₃/SiO₂ объясняется образованием связно-дисперсной системы с высокой ионной проводимостью, в которой межфазная граница La₂(WO₄)₃/SiO₂ играет роль связной матрицы. Отсутствие аналогичного эффекта в композите Sm₂(WO₄)₃/SiO₂, вероятно, связано с недостаточно высокой плотностью керамики, что препятствует образованию сплошной проводящей матрицы межфазных границ. Таким образом, помимо прочих факторов (высокая дисперсность гетерогенной добавки. достаточно высокая ионная проводимость матрицы), плотность керамики композита также имеет значение для реализации композитного эффекта проводимости.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Результаты исследований получены в рамках выполнения государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ, регистрационный номер проекта AAAA-A20-120061990010-7.

Работа выполнена с использованием оборудования УЦКП "Современные нанотехнологии" УрФУ(рег. № 2968), при финансовой поддержке министерства науки и высшего образования РФ (Проект 075-15-2021-677).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Liang C.C.* Conduction Characteristics of the Lithium Iodide-Aluminum Oxide Solid Electrolytes // J. Electrochem. Soc. 1973. V. 120. № 10. P. 1289–1292.
- Liang C.C., Joshi A.V., Hamilton N.E. Solid-State Storage Batteries // J. Appl. Electrochem. 1978. V. 8. P. 445–454.
- Нейман А.Я., Пестерева Н.Н., Zhou Ю.Ү., Нечаев Д.О. и др. Природа и механизм ионного переноса в вольфраматах Me²⁺{WO₄} (Ca, Sr, Ba) и Me{WO₄}³⁺

(Al, Sc, In) по данным метода Тубандта // Электрохимия. 2013. Т. 49. № 7. С. 999–1012. https://doi.org/10.7868/S0424857012120092

- Technical Bulletin Fine Particles N 11, Basic Characteristics of Aerosil Fumed Silica, 4th ed. Essen: Evonik, 2003.
- 5. Чеботин В.Н., Перфильев М.В. Электрохимия твердых электролитов. М.: Химия, 1978. 312 с.
- 6. Пестерева Н.Н., Вяткин И.А., Лопатин Д.А., Гусева А.Ф. Природа ионной проводимости в вольфраматах лантанидов со структурой "дефектного шеелита" // Электрохимия. 2016. Т. 52. № 11. С. 1213–1220.

https://doi.org/10.7868/S0424857016110098

- 7. Самсонов В.Г. Физико-химические свойства окислов. М.: Металлургия, 1969. С. 456.
- Maier J. Ionic Conduction in Space Charge Regions // Prog. Solid State Chem. 1995. V. 23. P. 171–263. https://doi.org/10.1016/0079-6786(95)00004-e
- Gregori G., Merkle R., Maier J. Ion Conduction and Redistribution at grain Boundaries in Oxide Systems // Prog. Mater. Sci. 2017. V. 89. P. 252. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.04.009
- Agrawal R.C., Gupta R.K. Superionic Solid: Composite Electrolyte Phase – an Overview // J. Mater. Sci. 1999. V. 34. P. 1131. https://doi.org/10.1023/A:1004598902146
- Uvarov N.F. Composite Solid Electrolytes: Recent Advances and Design Strategies // J. Solid State Electrochem. 2011. V. 15. P. 367.
- Yaroslavtsev A.B. Composite Materials with Ionic Conductivity: from Inorganic Composites to Hybrid Membranes // Russ. Chem. Rev. 2009. V. 78. № 11. P. 1013.
- 13. *Уваров Н.Ф.* Композиционные твердые электролиты. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. 258 с.
- Guseva A., Pestereva N., Otcheskikh D., Kuznetsov D. Electrical properties of CaWO₄–SiO₂ Composites // Solid State Ionics. 2021. V. 364. Art. 115626. https://doi.org/10.1016/j.ssi.2021.115626
- Wong P.L., Li X.M., Guo F. Evidence of Lubricant Slip on Steel Surface in EHL Contact // Tribol. Int. 2013. V. 61. P. 116–119. https://doi.org/10.1016/j.triboint.2012.12.009
- Uvarov N.F. Composite Solid Electrolytes: Recent Advances and Design Strategies // J. Solid State Electrochem. 2011. V. 15 P. 367. https://doi.org/10.1007/s10008-008-0739-4
- Wen S., Liu Q. High Resolution Electron Microscopy Investigations of Interface and Other Structure Defects in Some Ceramics // Microsc. Res. Tech. 1998. V. 40. P. 177–186. https://doi.org/10.1002/(sici)1097-0029(19980201)40: 3<177::aid-jemt2>3.0.co;2-s
- Укше Е.А., Букун Н.Г. Твердые электролиты. М.: Наука, 1977. 176 с.
- Гусева А.Ф., Пестерева Н.Н., Отческих Д.Д., Востротина Е.Л. Электропроводность композитов Al₂(WO₄)₃-WO₃ и Al₂(WO₄)₃-Al₂O₃ // Электрохимия. 2019. Т. 55. № 6. С. 718-726. https://doi.org/10.1134/S0424857019060094

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 6 2022

УДК 546.03:[541.145+544.526.5]

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФОСФАТОВ $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ И $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$

© 2022 г. Д. А. Михайлов^{1,} *, М. И. Лелет¹, Д. Г. Фукина¹, Ю. Н. Лелет¹

¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603950 Россия *e-mail: dmitry.mikhailov@mail.ru Поступила в редакцию 07.10.2021 г. После доработки 09.02.2022 г. Принята к публикации 10.02.2022 г.

Двойные фосфаты магния, MgHPO₄ \cdot 3H₂O и MgKPO₄ \cdot 6H₂O, со структурой минералов ньюберита и струвита-К синтезированы в виде порошка методом соосаждения. Керамика с относительной плотностью ~76% получена методом холодного прессования с последующим отжигом. Максимальная температура спекания составила $t_{max} = 130^{\circ}$ С. Методом оптической спектроскопии диффузного отражения поликристаллических образцов были определены ширина запрещенной зоны и энергия поглощения. Для MgHPO₄ · 3H₂O энергия поглощения составила 3.10 эB, для MgKPO₄ · 6H₂O – 3.13 эB, что соответствует поглощению в областях 400 и 396 нм соответственно. Методом статической вакуумной волюметрии определена удельная поверхность изучаемых порошковых образцов. Полученные значения составили 7.35 и 17.082 м²/г для $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ и $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ соответственно. С целью определения фотокаталитической активности исследуемых фосфатов в реакции окисления ароматических углеводородов на примере толуода в парогазовой фазе использовали специально сконструированные испытательные камеры. В ходе испытаний применяли УФ-излучение и излучение в видимом диапазоне спектра. Полученные результаты по фотокаталитическому разложению толуола свидетельствуют о высокой каталитической активности полученных поликристаллических фосфатов. В ходе двухчасового эксперимента с применением облучения видимым светом и УФ-излучения концентрация ароматического углеводорода снизилась на 12.2 и 1.9% для MgHPO₄ · 3H₂O и на 9.8 и 9.1% для MgKPO₄ · 6H₂O. Были проведены гидролитические испытания полученных спрессованных образцов в дистиллированной воде при комнатной температуре с целью определения химической устойчивости фосфатов.

Ключевые слова: фотокатализ, ширина запрещенной зоны, отверждение бетона, фосфаты, микроструктура

DOI: 10.31857/S0002337X22060069

введение

Фотокаталитические бетоны являются перспективным направлением в строительстве благодаря возможности эффективного решения проблемы загрязнения атмосферного воздуха в городах и самоочистки фасадов зданий [1, 2]. При этом технология изготовления таких бетонов не отличается от обычных бетонов и не требует дополнительного оборудования [1].

Одним из требований ГОСТа на свойства, предъявляемые к фотокаталитическим бетонам [2], является проведение испытаний на их способность к разложению (минерализации) летучих органических веществ на примере, в том числе, толуола. Толуол в данном случае можно рассматривать в качестве модельного вещества при оценке способности фотокаталитических добавок минерализовать полиароматические углеводороды (ПАУ), являющиеся одними из основных компонентов загрязнений атмосферы крупных городов [3, 4]. Они представляют собой органические соединения с двумя и более конденсированными бензольными кольцами в структуре. ПАУ обладают ярко выраженными канцерогенными и мутагенными свойствами [5]. Большое количество ПАУ концентрируется на поверхности мелкодисперсных взвешенных частиц РМ25, представляющих собой широко распространенный загрязнитель атмосферного воздуха, включающий смесь твердых и жидких частиц размером менее 2.5 мкм, находящихся в воздухе во взвешенном состоянии [6]. При разложении ПАУ в атмосфере могут образовываться органические загрязнители, которые способствуют образованию вторичных аэрозолей, что усугубляет их канцерогенность. По сравнению с распространенными газами-загрязнителями (CO_2 , NO_x) склонность к адсорбции подобных частиц на поверхностях зданий и сооружений намного выше, особенно в больших городах, где их концентрация велика. Именно этот фактор может быть использован при поиске возможных путей уменьшения антропогенного загрязнения, обусловленного повышенными концентрациями ПАУ.

Таким образом, разработка фотокаталитических добавок к бетонам, способных минерализовать различные летучие органические вещества, в том числе ПАУ, на сегодняшний день представляет собой одну из наиболее интересных и востребованных задач для исследователей с точки зрения современного этапа развития экологии и строительных технологий.

В данном ключе перспективными объектами для исследований являются цементы на основе фосфатных связующих и их компоненты, а также добавки к ним. При современном разнообразии строительных материалов они занимают особое место, т.к. служат базой для получения различных видов высокоэффективных жаростойких материалов, отличающихся термостойкостью, прочностью, малой плотностью, стойкостью в агрессивных средах. Одним из преимуществ таких материалов по сравнению с керамическими и огнеупорными является возможность их получения без высокотемпературного обжига [7].

Цементы на основе фосфата магния (**МФЦ**) получают на основе реакции

$$MgO + KH_2PO_4 + 5H_2O \rightarrow MgKPO_4 + 6H_2O. (1)$$

По сравнению с наиболее распространенным сегодня на рынке портландцементом МФЦ имеют более короткое время схватывания, более высокую прочность на сжатие и адгезию на раннем этапе, а также лучшую долговечность, особенно при низких температурах, что может использоваться при ремонте дорог, взлетно-посадочных полос аэропортов, мостов, туннелей, а также при строительстве в условиях Арктического региона [8].

Цель настоящей работы — исследование порошков и керамики на основе соединений со структурой минералов ньюберита $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ и струвита-К $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$, полученных методом соосаждения и холодного прессования, изучение их фотокаталитических характеристик, в том числе способности минерализовать различные летучие органические вещества на примере толуола, а также гидролитической устойчивости.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез. Фосфат магния $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ получали методом соосаждения из 12%-ного раствора хлорида магния $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ и 13%-ного раствора гидроортофосфата калия K_2HPO_4 . Раствор хлорида

магния объемом 50 мл медленно, по каплям (со скоростью 5 мл/мин через бюретку) добавляли в раствор фосфата калия объемом 50 мл при постоянном перемешивании без нагревания. В результате образовывался белый осадок трехводного гидрофосфата магния MgHPO₄ · $3H_2O$, который оставляли отстаиваться в течение суток, а затем отфильтровывали, промывали бидистиллированной водой, просушивали при $32^{\circ}C$ в течение 24 ч.

 $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ получали методом соосаждения из 12%-ного раствора $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ и 13%-ного раствора KH_2PO_4 . Раствор хлорида магния объемом 50 мл медленно, по каплям (со скоростью 5 мл/мин через бюретку) добавляли к раствору фосфата калия объемом 50 мл при постоянном перемешивании без нагревания. Затем в образовавшуюся мутную смесь по каплям добавляли слабоконцентрированный (0.1 М) гидроксид калия до установления pH 7.5. В результате выпадал белый осадок гексагидрата фосфата калия-магния $KMgPO_4 \cdot 6H_2O$, который отделяли фильтрованием, промывали бидистиллированной водой и затем сушили при комнатной температуре.

Для синтеза применялись исходные реактивы с квалификацией "х. ч.".

Получение керамических образцов. Керамические образцы диаметром 10 и высотой 3–5 мм получали методом холодного прессования с последующим спеканием при температуре 130°С. Выдержка при температуре спекания составила 24 ч. Плотность керамических образцов измеряли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде при помощи весов Sartorius CPA.

Рентгенофазовый анализ. Фазовый состав образцов изучали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре LabX XRD-6100 (Shimadzu, Япония) и с применением программного обеспечения Match! и PhasanX v.2.0. Для расчета параметров кристаллической решетки и рентгенографической плотности использовали программное обеспечение KRIST. Уточнение структуры проводили по методу Ритвельда с использованием программного обеспечения Topas 3.

Микроструктурный анализ. Микроструктуру и элементный состав образцов исследовали на растровом электронном микроскопе JSM-IT300LV (JEOL, Япония) с энерго- и волнодисперсионным элементным анализаторами.

Определение удельной поверхности. Удельную поверхность порошковых образцов определяли методом статической вакуумной волюметрии с помощью автоматического анализатора площади поверхности Autosorb iQ C (Quantachrome Instruments, США). Перед измерением образцы подвергались дегазации в условиях динамического вакуума (базовое давление 1.33 × 10⁻⁴ Па) при температуре 60°C в течение 24 ч с целью предот-

вращения дегидратации исследуемых кристаллогидратов. Удельную площадь поверхности порошка оценивали по методу БЭТ, используя данные, взятые в диапазоне $0.05 < p/p_0 < 0.35$.

Измерение спектров диффузного отражения поликристаллических образцов проводили на оптической схеме, включающей в себя галогеновую лампу – источник излучения (2.0–4.5 эВ), монохроматор, систему формирования профиля монохроматизированного светового пучка, интегрирующую сферу и ФЭУ с блоком АЦП. Образец помещался внутрь интегрирующей сферы перпендикулярно падающему пучку. Детектор располагался под углом 90° к линии, соединяющей входное отверстие сферы и образец. Для определения оптической ширины запрещенной зоны кристаллических полупроводников использовалась функция Кубелка-Мунка $F(R_{\infty})$, которая пропорциональна коэффициенту поглощения α :

$$F\left(R_{\infty}\right) = \frac{\left(1 - R_{\infty}\right)^{2}}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s},$$
(2)

где $R_{\infty} = \frac{I_{\text{sample}}}{I_{\text{standard}}}$ — относительное диффузное отражение;

k – величина, пропорциональная натуральному коэффициенту экстинкции образца, определяемому законом Ламберта-Бэра;

s — коэффициент рассеяния, который предполагается не зависящим от длины волны.

Коэффициент поглощения $\left(\alpha \sim \frac{k}{s}\right)$ для прямозонного полупроводника связан с шириной запрещенной зоны соотношением

$$(\alpha h \mathbf{v})^2 = C'(h \mathbf{v} - E_g), \qquad (3)$$

где λ — длина волны, *h* — постоянная Планка, *C*' — коэффициент пропорциональности (константа), v — частота падающего света.

На графике $F(R_{\infty})^2 = f(hv)$ выделяется линейный участок, который экстраполируется до пересечения с осью абсцисс. Точка пересечения соответствует величине E_{q} .

Определение фотокаталитической активности исследуемых соединений в реакции окисления ароматических углеводородов (в данной работе – толуола) проводили с применением УФ-излучения и излучения в видимом диапазоне спектра. Для этого авторами были сконструированы и апробированы две испытательные камеры, представляющие собой несколько устройств, объединенных в одну установку, состоящую из следующих основных блоков:

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 6 2022

 рабочей камеры объемом 14.48 дм³ с установленным на крышке светодиодным источником белого света;

 рабочей камерой объемом 14.84 дм³ с вмонтированным в боковую стенку окном из кварцевого стекла для пропускания жесткого УФ-излучения;

3) понижающего трансформатора (входное напряжение 220 В; выходное — регулируемый диапазон 0—15 В) для управления скоростью вращения конвекционных вентиляторов для эффективного испарения ароматического углеводорода и гомогенизации парогазовой фазы в рабочем объеме;

4) УФ-лампы ДРШ-250-3 в защитном корпусе с блоком розжига (блоком питания) ЛОМО.

На рис. 1 представлен внешний вид установки в сборе с испытательной камерой объемом 14.48 дм³ с установленным на крышке светодиодным источником белого света. Камера состоит из крышки и корпуса, герметизируемых с помощью силиконовых уплотнителей. Материал камеры – силикатное стекло, затемненное металлизированной клейкой лентой с алюминиевым покрытием, не пропускающее видимое и УФ-излучение в камеру и из нее. Излучение в видимой части оптического спектра поступает в рабочую камеру от светодиодной панели, установленной при помощи алюминиевого профиля на крышке камеры, через материал крышки (поликарбонатное стекло). Излучающими элементами одной панели служат 28 светодиодов HPL-H44TU1BA-V2 с суммарной излучаемой мощностью порядка 30 Вт и максимумом излучения 415 нм. На камере смонтированы две панели. Светодиоды смонтированы в герметичном корпусе с радиатором пассивного воздушного конвективного охлаждения, поддерживающего рабочую температуру блока излучения на уровне 28-32°С при нормальных условиях в помещении. Все стыковые и врезные соединения обработаны инертным термостойким силиконовым герметиком. Исследуемое вещество (фотокатализатор) и ароматический углеводород помещаются на дно камеры в чашке Петри из силикатного стекла.

На рис. 2 представлен внешний вид установки в сборе с испытательной камерой объемом 14.84 дм³ с вмонтированным в боковую стенку окном из кварцевого стекла для пропускания УФ-излучения. Камера состоит из крышки и корпуса, герметизируемых с помощью силиконовых уплотнителей. Материал камеры — силикатное стекло, затемненное металлизированной клейкой лентой с алюминиевым покрытием, не пропускающее видимое и УФ-излучение в камеру и из нее. УФ-излучение от лампы ДРШ-250-3 поступает в рабочую камеру через отверстие в лицевой части корпуса лампы, затем через отражающий раструб и впускное окно из кварцевого стекла. Подача пи-



Рис. 1. Рабочая камера для исследования фотокаталитической активности поликристаллических образцов в видимом диапазоне спектра в парогазовой фазе: а – общий вид установки (рабочая камера, LED-источник света, БП системы циркуляции), б – рабочее пространство камеры (чашка Петри для пробы, чашка Петри для ароматических углеводородов).



Рис. 2. Установка (камера) для исследования фотокаталитической активности поликристаллических образцов в УФспектре в парогазовой фазе: а – общий вид установки (рабочая камера, УФ-лампа в корпусе, блок розжига, система охлаждения лампы, БП системы циркуляции), б – рабочее пространство камеры (УФ-прозрачное окно из кварцевого стекла, держатель пробы, чашка Петри для ароматических углеводородов).

тания и розжиг лампы осуществляются с использованием блока питания "ЛОМО Блок питания лампы ДРШ-250-3". Держатель для исследуемого вещества смонтирован на стенке, противоположенной впускному окну.

Испарение толуола и гомогенизация парогазовой фазы по его концентрации осуществляются с помощью изменения оборотов вращения интегрированного в крышку камеры вентилятора. Пробоотборный узел с заглушкой, смонтированный на крышке камер, представляет собой герметичный пластиковый канал с установленными сменными хроматографической септой и клапаном (поливинилхлоридная пленка). Пробоотбор осуществляется с применением газоупорных хроматографических шприцов путем прокалывания клапана/септы и забора пробы гомогенизированной парогазовой фазы из испытательной камеры.



Рис. 3. Результаты РФА порошка $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ после синтеза в сравнении с расчетной рентгенограммой аналога.

Анализ парогазовой фазы, включающий количественное определение содержания толуола, выполняли при помощи газового хроматографа Хромос ГХ-1000 (ЗАО "Химаналитсервис", Россия) с детектором электронного захвата, позволяюшим селективно определять летучие органические компоненты в индивидуальном виде и смесях. Прибор оборудован капиллярным испарителем для ввода жидких и газообразных проб (максимальная температура до 450°С) и обеспечивает термостатирование хроматографических колонок с точностью поддержания температуры ±0.01°С в области рабочих температур от 5 до 450°С. Предел детектирования по Линдану составляет 1.0×10^{-14} г/с. Параметры используемой хратоматографической колонки: RESTEK RtxWax, наполнитель – полиэтиленгликоль, длина 30 м, 0.25 мм ID, 0.25 мкм df.

Гидролитические исследования образцов керамики проводили в деминерализованной воде (степень чистоты 2 в соответствии с ГОСТ Р 52501-2005) при комнатной температуре в течение 14 дней. Анализ воды на содержание ионов K⁺, Mg²⁺, P⁵⁺ выполняли на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой Prodigy High Dispersion ICP (Teledyne Leeman Labs., США).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ. Согласно данным РФА (рис. 3), полученный поликристаллический образец представлял собой однофазный фосфат

магния MgHPO₄ · 3H₂O со структурой минерала ньюберита (ICDD PDF 2004 #35-0780, пр. гр. *Pbca*, $a = 10.202498 \pm 0.000023$ Å, $b = 10.678481 \pm 0.000012$ Å, $c = 10.014912 \pm 0.000024$ Å) с рентгенографической плотностью 2.1218 ± 0.0131 г/см³.

645

Согласно данным РФА (рис. 4), полученный поликристаллический образец представлял собой однофазный MgKPO₄ · 6H₂O со структурой минерала струвита-К (ICDD PDF 2004 #35-0812, пр. гр. *Pmn*2₁, $a = 6.888722 \pm 0.000012$ Å, $b = 6.165956 \pm 0.000043$ Å, $c = 11.139896 \pm 0.000011$ Å) с рентгенографической плотностью 1.8021 ± 0.0098 г/см³.

Подробное описания уточнения кристаллической структуры и параметров ячейки полученных соединений по методу Ритвельда представлено в работе [9].

Микроструктурный анализ. РЭМ-снимки синтезированных поликристаллических соединений представлены на рис. 5 и 6. Видно, что частицы порошка крупные (75–100 мкм) для MgHPO₄ · 3H₂O и субмикронного характера (<10 мкм) для MgKPO₄ · · 6H₂O.

Данные картирования по элементам (рис. 7) свидетельствуют о равномерном распределении и отсутствии примесей в составе полученных фосфатов, что хорошо согласуется с результатами РФА.

Удельная поверхность. Значения удельной поверхности, определенные методом статической вакуумной волюметрии, составили 7.35 и 17.082 м²/г для фосфатов MgHPO₄ · $3H_2O$ и MgKPO₄ · $6H_2O$



Рис. 4. Результаты РФА порошка $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ после синтеза в сравнении с расчетной рентгенограммой аналога.



Рис. 5. Микрофотографии порошка $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$.

соответственно, что хорошо согласуется с данными РЭМ. Необходимо отметить, что высокая удельная поверхность является важным требованием для эффективной работы твердотельных фотокатализаторов в парогазовой фазе.

Спектры диффузного отражения. Для определения энергии (ширины) запрещенной зоны E_g полупроводниковых соединений, являющихся фотокатализаторами, были записаны спектры диффузного отражения (рис. 8а, 8б). Путем графического анализа полученных зависимостей коэффициента поглощения для прямозонного полупроводникового материала от длины волны (рис. 8в, 8г) были получены следующие величины энергии запрещенной зоны исследуемых фосфатов: 3.10 и 3.13 эВ для MgHPO₄ · 3H₂O и KMgPO₄ · 6H₂O соответственно.

Видно, что соединения $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ и $KMgPO_4 \cdot 6H_2O$ имеют край фундаментального поглощения в ближней УФ-области ~ 390–400 нм.

В работах [10-12] показано, что существует линейная корреляция между электроотрицательно-



Рис. 6. Микрофотографии порошка MgKPO₄ · 6H₂O для субмикронных (а) и отдельных (б) кристаллитов.



Рис. 7. Данные элементного микроанализатора РЭМ (картирование) для фосфатов $MgHPO_4 \cdot 3H_2O(a)$ и $MgKPO_4 \cdot 6H_2O(b)$.



Рис. 8. Спектры диффузного отражения (функция Кубелки-Мунка) (а, б) и графики $F(R_{\infty})^2 = f(hv)$ (в, г) KMgPO₄ · 6H₂O (а, в) MgHPO₄ · 3H₂O (б, г).

стью атомов в определении по Пирсону (электрохимический потенциал атомов χ), составляющих оксидные соединения, и сродством к электрону соединения (ЕА). Если принять, что положение уровня Ферми соединения будет располагаться посередине между уровнем проводимости и краем валентной зоны, то величина сродства к электрону составит [13, 14]:

$$\mathbf{EA} = -E_c = \chi - 1/2E_g. \tag{4}$$

Электроотрицательность соединения в данном случае рассчитывается по формуле

$$\chi = \left(\prod_{k=1}^{p} \chi_k\right)^{\frac{1}{p}},\tag{5}$$

где p – число атомов, $k = 1, 2, 3..., \chi_k$ – электроотрицательность атома [1].

Таким образом, уровень проводимости и край валентной зоны полупроводников в водном растворе будут равны соответственно

$$E_c = -\chi + 1/2 E_g - E_0, \tag{6}$$

$$E_{v} = -\chi - 1/2 E_{g} - E_{0}, \qquad (7)$$

где E_0 — константа, связывающая электрод сравнения и уровень вакуума ($E_0 = -4.5$ В для NHE — стандартного водородного электрода).

Схематичная энергетическая зонная диаграмма полученных соединений представлена на рис. 9.

Таким образом, полученные фосфаты будут обладать способностью к фотокаталитическому окислению органических соединений в водной и парогазовой средах, так как стандартные окислительно-восстановительные потенциалы O_2/H_2O (1.23 В, -5.67 эВ относительно уровня вакуума), H_2O_2/H_2O (1.77 В, -6.27 эВ относительно уровня вакуума) и O_3/H_2O (2.07 В, -6.57 эВ относительно уровня вакуума) располагаются между уровнем валентной зоны и дном зоны проводимости этих соединений. Однако только фосфат MgKPO₄ · $6H_2O$ будет способен к разложению воды до водорода, так как его запрещенная зона перекрывает стандартный окислительно-восстановительный по-

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 6 2022



Рис. 9. Схематичная электронная диаграмма для фосфатов MgHPO₄· $3H_2O$ и MgKPO₄· $6H_2O$.

тенциал реакции $2H^+/H_2$ (0.00 В, -4.44 эВ относительно уровня вакуума).

Фотокаталитическая активность. Для определения эффективности исследуемых поликристаллических соединений в качестве фотокатализаторов был проведен следующий эксперимент. В испытательную камеру в чашку Петри помещали летучий ароматический углеводород (толуол) и исследуемое поликристаллическое соединение. Масса навески составляла в каждом эксперименте 2.0 г. Весь образец был однородно-тонким слоем распределен по поверхности прободержателя (чашки Петри). После размещения всех компонентов внутри рабочего объема камеры ее герметизировали.

Для осуществления испарения и гомогенизации парогазовой фазы по концентрации толуола использовали вентилятор. Опытным путем устанавливали скорость вращения, регулируя подаваемое напряжение с помощью понижающего трансформатора. По истечении 60 мин после полного испарения толуола (факт полного испарения толуола из прободержателя в течение 60 мин был установлен экспериментально в ходе предварительных испытаний) проводили отбор нулевой пробы и определяли концентрацию толуола в парогазовой фазе. Спустя 2 ч проводили отбор повторной пробы. Эксперимент по определению фотокаталитической активности начинали путем подачи питания на источник УФ-излучения или

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 6 2022

видимого света. Эксперимент продолжали 2 ч, затем источник излучения отключали, проводили отбор пробы и определяли концентрацию толуола в парогазовой фазе.

После окончания эксперимента испытательные камеры разгерметизировали, осуществляли продувку от паров толуола в вытяжном шкафу. Навески образцов исследуемых соединений взвешивали и устанавливали факт наличия или отсутствия изменения массы.

Результаты испытаний исследуемых образцов на примере толуола свидетельствуют об их относительно высокой фотокаталической активности. В ходе двухчасового эксперимента с применением облучения видимым светом и УФ-излучения концентрация ароматического углеводорода снизилась на 12.2 и 1.9% для MgHPO₄ · $3H_2O$ и на 9.8 и 9.1% в случае MgKPO₄ · $6H_2O$.

Гидролитические испытания керамических образцов. Полученные путем отжига при 130° С в течение 24 ч спрессованные керамические образцы отличались низкой относительной плотностью и высокой пористостью. Столь низкая температура термической обработки была обоснована тем фактом, что согласно данным синхронного термического анализа [9], полученные соединения MgHPO₄ · 3H₂O и MgKPO₄ · 6H₂O обладают термической и фазовой устойчивостью до 127 и 145°С соответственно. Дальнейшее нагрева-

ние приводит к полной дегидратации кристаллогидратов с образованием смеси фосфатов.

Высокая пористость негативно повлияла на ход гидролитических испытаний, результаты которых показали, что исследуемые керамические образцы нестабильны в дистиллированной воде в статических условиях при комнатной температуре. Происходило разрушение образцов и частичное растворение образовавшегося порошка уже после 48 ч эксперимента.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Двойные фосфаты магния со структурой минералов ньюберита и струвита-К (MgHPO₄ · 3H₂O и MgKPO₄ · 6H₂O) были синтезированы в виде однофазного порошка методом соосаждения. Параметры ячейки уточнены методом Ритвельда. Установлены фазовая чистота и элементная однородность порошков.

Керамику с относительной плотностью ~76% получили методом холодного прессования с последующим обжигом при $t_{max} = 130$ °C. Образцы проявили низкую гидролитическую устойчивость из-за низкой относительной плотности (~76%) и высокой пористости.

Методом статической вакуумной волюметрии определили удельную поверхность порошков. Полученные значения составили 7.35 и 17.082 м²/г для $MgHO_4 \cdot 3H_2O$ и $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ соответственно.

Методом оптической спектроскопии диффузного отражения поликристаллических образцов была определена ширина запрещенной зоны: для MgHPO₄ · $3H_2O - 3.10 \ 3B$, для MgKPO₄ · $6H_2O - 3.13 \ 3B$, что соответствует поглощению в областях 400 и 396 нм соответственно.

Полученные результаты по фотокаталитическому разложению толуола свидетельствуют о высокой каталитической активности полученных поликристаллических фосфатов. В ходе двухчасового эксперимента с применением облучения видимым светом и УФ-излучения концентрация ароматического углеводорода снизилась соответственно на 12.2 и 1.9% для MgHPO₄ · 3H₂O и на 9.8 и 9.1% для MgKPO₄ · 6H₂O.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (базовая часть Госзадания, проект 0729-2020-0053) с использованием оборудования ЦКП "Новые материалы и ресурсосберегающие технологии" (ННГУ им. Н.И. Лобачевского).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Слесарев М.Ю., Попов К.В. Исследование эффективности применения фотокаталитических бетонов в городском строительстве // Современное строительство и архитектура. 2017. Т. 3. № 7. С. 18–20. https://doi.org/10.18454/mca.2017.07.4

- ГОСТ Р 57255-2016 Бетоны фотокаталитически активные самоочищающиеся. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2016. 20 с.
- 3. Cabrerizo A., Dachs J., Barceló D., Jones K.C. Influence of Organic Matter Content and Human Activities on the Occurrence of Organic Pollutants in Antarctic Soils, Lichens, Grass, and Mosses // Environ. Sci. Technol. 2012. V. 46. № 3. P. 1396–1405. https://doi.org/10.1021/es203425b
- 4. Thongsanit P., Jinsart W., Hooper B., Hooper M., Limpaseni W. Atmospheric Particulate Matter and Polycyclic Aromatic Hydrocarbons for PM10 and Size-Segregated Samples in Bangkok // J. Air Waste Manage. Assoc. 2003. V. 53. № 12. P. 1490–1498. https://doi.org/10.1080/10473289.2003.10466325
- Hayakawa K. Environmental Behaviors and Toxicities of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and Nitropolycyclic Aromatic Hydrocarbons // Chem. Pharm. Bull. (Tokyo). 2016. V. 64. № 2. P. 83–94. https://doi.org/10.1248/cpb.c15-00801
- Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide. Global update 2005. Summary of risk assessment. WHO/SDE/PHE/ OEH/06.02. World Heath Organization, 2005. 20 p.
- Копейкин В.А., Петрова А.П., Рашкован И.Л. Материалы на основе металлофосфатов. М.: Химия, 1976. 200 с.
- 8. Sun D., Wu K., Kang W., Shi H., Li S. Characterisation of Water Stability of Magnesium Phosphate Cement Blended with Steel Slag and Fly Ash // Adv. Cement Res. 2020. V. 32. № 6. P. 251–261. https://doi.org/10.1680/jadcr.18.00067
- Lelet M.I., Yakun'kova M.L., Mikhailov D.A., Lelet J.N. An Experimental Calorimetric Study of Thermodynamic Properties of Two Magnesium Phosphates, MgHPO₄ · 3H₂O and MgKPO₄ · 6H₂O // J. Chem. Eng. Data. 2021. V. 66. №. 7. P. 2723–2732. https://doi.org/10.1021/acs.jced.1c00067
- 10. Butler M.A., Ginley D.S. Correlation of Photosensitive Electrode Properties with Electronegativity // Chem. Phys. Lett. 1977. V. 47. № 2. P. 319–321. https://doi.org/10.1016/0009-2614(77)80027-4
- Butler M.A. Photoelectrolysis and Physical Properties of the Semiconducting Electrode WO₃ // J. Appl. Phys. 1977. V. 48. № 5. P. 1914–1920. https://doi.org/10.1063/1.323948
- 12. *Butler M.A., Ginley D.S.* Prediction of Flatband Potentials at Semiconductor Electrolyte Interfaces from Atomic Electronegativities // J. Electrochem. Soc. 1978. V. 125. № 2. P. 228–232.
- Zahedi E., Hojamberdiev M. A first-Principles Study on Polar Hexagonal Cs₂TeM₃O₁₂ (M = W, Mo): New Visible-Light Responsive Photocatalyst // J. Solid State Chem. 2017. V. 252. P. 129–137. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.05.014
- Xu Y., Schoonen M.A. The Absolute Energy Positions of Conduction and Valence Bands of Selected Semiconducting Minerals // Am. Mineral. 2000. V. 85. P. 543– 556.

https://doi.org/10.2138/am-2000-0416

УДК 539.199:541.64

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПЕРЕХОДА НАТРИЕВОГЕРМАНАТНЫХ СТЕКОЛ ИЗ ЖИДКОГО В СТЕКЛООБРАЗНОЕ СОСТОЯНИЕ

© 2022 г. Д. С. Сандитов^{1, 2}, А. А. Машанов^{1, *}

¹Бурятский государственный университет им. Доржи Банзарова, ул. Смолина, 24а, Улан-Удэ, 670000 Россия ²Институт физического материаловедения СО Российской академии наук, ул. Сахьяновой, 6, Улан-Удэ, 670047 Россия

*e-mail: Mashanov@bsu.ru Поступила в редакцию 14.01.2022 г. После доработки 11.03.2022 г. Принята к публикации 15.03.2022 г.

Настоящая работа посвящена исследованию температурной зависимости вязкости натриево-германатных стекол с разным содержанием оксида натрия и обсуждению на их основе некоторых аспектов перехода жидкость-стекло, в частности, кинетического критерия стеклования. По данным о параметрах уравнения Вильямса-Ландела-Ферри (ВЛФ) проведен расчет полосы температур, характеризующей область стеклования, а также время релаксации структуры при температуре стеклования исследуемых стекол. Предлагается обобщение и обоснование кинетического критерия стеклования Шмельцера.

Ключевые слова: вязкость, критерии стеклования, натриевогерманатные стекла, переход жидкостьстекло

DOI: 10.31857/S0002337X22060112

введение

У разных классов аморфных веществ в области стеклования замораживается подвижность различных кинетических единиц, связанных с различным характером взаимодействия между частицами. Однако примечательно то обстоятельство, что основные закономерности перехода жидкость—стекло в качественном отношении оказываются одинаковыми для различных стеклующихся систем независимо от их природы, что подтверждается наличием для области стеклования универсальных правил и уравнений [1, 2].

При охлаждении стеклообразующих расплавов в области стеклования резко возрастает их вязкость. В первом приближении они стеклуются при достижении одной и той же предельной вязкости $\eta_g = \eta(T_g)$

$$\eta_{e} \approx \text{const} \approx 10^{12} \,\, \Pi \text{a c.}$$
 (1)

Это соотношение представляет собой широко распространенное приближенное правило постоянства вязкости при температуре стеклования T_g . Из обзора и детального анализа Мазурина [3] следует, что у большинства исследованных до сих пор стекол T_g соответствует температурам, при которых значения вязкости η_g находятся в преде-

лах от 10^{11} до 10^{12} Па с, т.е. колеблются в области приближенного значения 10^{12} Па с (1) с заметным разбросом. Постоянство η_g лучше выполняется для стеклообразных систем одного класса.

Температурная зависимость вязкости простых маловязких жидкостей описывается известным уравнением Френкеля [1, 4]

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{U}{RT}\right),\tag{2}$$

с постоянной энергией активации $U = \text{const} (\eta_0 - \text{высокотемпературный предел вязкости}). В отличие от них у стеклообразующих расплавов энергия активации вязкого течения в области стеклования довольно сильно (практически экспоненциально) зависит от температуры: <math>U = U(T)$. В связи с этим предложены эмпирические уравнения вязкости, которые учитывают эту зависимость (часто в неявном виде). Среди них широкое распространение получило соотношение Вильямса-Ландела-Ферри (уравнение **ВЛФ**) [5]

$$\ln a_T = -C_1 \frac{T - T_g}{T - T_g + C_2},$$

$$a_T = \frac{\eta(T)}{\eta(T_g)} \cong \frac{\tau(T)}{\tau(T_g)},$$
(3)

N⁰	Na ₂ O, мол. %	C_1	<i>C</i> ₂ , K	T_g , K	δT_g , K	f_g	$C_g \times 10^3$	τ_g, c
1	15	36	430	782	12	0.028	7.8	240
2	20	36	390	759	11	0.028	7.8	220
3	25	35	355	739	10	0.028	7.8	200
4	30	35	322	721	9	0.028	7.8	180
5	33	35	304	712	9	0.028	7.8	180
6	35	35	291	705	8	0.028	7.8	160

Таблица 1. Параметры уравнения ВЛФ (3) C_1 и C_2 для натриевосиликатных стекол Na₂O–SiO₂ и характеристики процесса стеклования [6, 7]

Примечание. $\delta T_g = C_2/C_1, f_g = 1/C_1, C_g = f_g/\ln(1/f_g), \tau_g = C_2/C_1q.$

Таблица 2. Температурная зависимость вязкости $\eta(T)$ натриевогерманатных стекол [8]

N⁰	Na ₂ O,	lgη [Π3]												
	мол. %	1 K	2 K	3 K	4 K	5 K	6 K	7 K	8 K	9 K	10 K	11 K	12 K	13 K
1	15	1513	1351	1235	1147	1078	1023	977	938	905	876	850	827	807
2	20	1464	1294	1178	1092	1026	974	931	895	865	839	816	796	778
3	25	1405	1239	1126	1044	982	933	893	860	832	808	788	769	753
4	30	1323	1175	1073	998	942	897	860	830	804	782	763	746	731

где τ — время структурной релаксации. Оправданность этого уравнения для различных стеклующихся жидкостей показана во многих работах (см. ссылки в книгах [1, 5]). В качестве примера в табл. 1 приводятся значения параметров данного уравнения C_1 и C_2 и рассчитанные на их основе характеристики процесса образования натриевосиликатных стекол [6, 7].

Настоящая работа посвящена исследованию стеклования натриевогерманатных стекол и обсуждению на их основе некоторых аспектов пере-



Рис. 1. Температурная зависимость вязкости натриевогерманатных стекол в координатах, соответствующих уравнению ВЛФ (использованы данные [8], содержание Na_2O 15 мол. %).

хода жидкость-стекло, в частности кинетического критерия стеклования.

ПРИМЕНИМОСТЬ УРАВНЕНИЯ ВЛФ К НАТРИЕВОГЕРМАНАТНЫМ СТЕКЛАМ

Представим соотношение ВЛФ (3) в виде уравнения прямой

$$\ln a_T = -C_1 \frac{T - T_g}{T - T_g + C_2},$$

и проверим линейность зависимости $y = -(T - T_g)/\ln a_T$ от $x = (T - T_g)$. Мы использовали экспериментальные данные о температурной зависимости вязкости стекол Na₂O-GeO₂, приведенные в электронном справочнике SciGlass [8] (табл. 2).

Из рис. 1 видно, что для одного из составов этих стекол указанная зависимость y(x) в области стеклования является линейной, что подтверждает применимость уравнения ВЛФ. Аналогичные прямые получены для других составов исследуемых натриевогерманатных стекол. Из прямых y-x определены значения параметров уравнения ВЛФ C_1 и C_2 (табл. 3).

О ПРИРОДЕ ПАРАМЕТРА УРАВНЕНИЯ ВЛФ *С*₁

При рассмотрении данных табл. 1 и 3 обращает на себя внимание слабая зависимость параметра уравнения ВЛФ C_1 от природы стекол, как и у других стеклообразных систем [6, 9]. У натриево-
N⁰	Na ₂ O, мол. %	C_1	<i>C</i> ₂ , K	T_g , K	δT_g , K	f_g	$C_g \times 10^3$	τ_g, c
1	15	41	342	807	8.3	0.024	6.5	167
2	20	39	290	778	7.4	0.026	7.2	149
3	25	39	252	753	6.5	0.026	7.2	129
4	30	39	240	731	6.1	0.026	7.2	123

Таблица 3. Параметры уравнения ВЛФ (3) C_1 и C_2 для натриевогерманатных стекол Na₂O–GeO₂ и рассчитанные на их основе характеристики процесса стеклования

силикатных и натриевогерманатных стекол с разным содержанием компонентов величина C_1 в первом приближении оказывается практически постоянной

$$C_1 \approx \text{const} \approx 36-40.$$
 (4)

Хотя известно, что уравнение Френкеля (2) с постоянной энергией активации "не работает" в области стеклования, тем не менее, рассмотрим вывод соотношений (3) с его привлечением:

$$\ln a_T = -\left(\frac{U}{RT_g}\right)\frac{T - T_g}{T},$$

$$\left(-T_g + C_2\right) = 0,$$

$$C_1 = \frac{U}{RT_g},$$
(5)

$$C_2 = T_g. (6)$$

Равенство (6) не соответствует действительности, т.к. реальное значение C_2 заметно ниже температуры стеклования: $C_2 < T_g$ (табл. 1 и 3). В отличие от равенства (6) выражение (5) для параметра C_1 , оказывается, имеет вполне определенный физический смысл. Убедимся в этом.

Из уравнения Френкеля (2) при $T = T_g$ следует соотношение

$$\frac{U}{RT_g} = \ln\left(\frac{\eta_g}{\eta_0}\right),$$

сравнение которого с выражением (5) приводит к заключению о том, что величина C_1 определяется логарифмом отношения предельных вязкостей η_g и η_0

$$C_1 = \ln\left(\frac{\eta_g}{\eta_0}\right). \tag{7}$$

Подставив в равенство (7) приближенные значения $\eta_g \approx 10^{12} \Pi a c \mu \eta_0 \approx 10^{-3} - 10^{-5} \Pi a c [1-3]$, получаем оценку

$$C_1 = \ln\left(\frac{\eta_g}{\eta_0}\right) \approx 35 - 39$$

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 6 2022

которая находится в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными (4), полученными непосредственно из уравнения ВЛФ.

Таким образом, из приведенных выкладок вытекает, что слабая зависимость C_1 от природы стекол объясняется приближенным постоянством вязкости при температуре стеклования $\eta_g \approx \text{const}$ и постоянством ее высокотемпературного предела $\eta_0 \approx \text{const}$.

Из интерпретации уравнения ВЛФ в рамках модели делокализованных атомов [6, 9, 10] следует, что параметр C_1 является обратной величиной доли флуктуационного объема f_g , замороженной при температуре стеклования,

$$C_1 = \frac{1}{f_g}.$$
 (8)

Флуктуационный объем аморфного вещества ΔV_e обусловлен тепловыми смещениями атомов (кинетических единиц) [9, 10]

$$\Delta V_e = N_e \Delta v_e,$$

где N_e — число делокализованных атомов, Δv_e — элементарный флуктуационный объем, необходимый для делокализации атома — его предельного смещения из локального равновесного положения. Объемная доля флуктуационного объема f_g , полученная по данным о параметре C_1 , естественно, слабо зависит от природы аморфных веществ [6, 9] (табл. 1, 3)

$$f_g = \left(\frac{\Delta V_e}{V}\right)_{T=T_g} \approx \text{const} \approx 0.020 - 0.030.$$

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ АСПЕКТЫ ПЕРЕХОДА ЖИДКОСТЬ–СТЕКЛО

В области стеклования молекулярные перегруппировки становятся настолько медленными, что изменения структуры расплава при охлаждении не успевают следовать за изменением температуры. При этом, как и вязкость, резко возрастает время релаксации структуры $\tau(T)$, которое тесно связано со скоростью охлаждения жидкости q = (dT/dt). В 1951 году Бартенев [11], исходя из общих соображений, предложил следующую связь



Рис. 2. Линейная корреляция между полосой температур δT_g , характеризующей интервал стеклования, и температурой стеклования T_g натриевогерманатных стекол Na₂O–GeO₂; содержание Na₂O, мол. %: 15 (1), 20 (2), 25 (3), 30 (4).

между этими величинами (кинетический критерий стеклования)

$$q\tau_g = C, \tag{9}$$

где τ_g — время структурной релаксации при температуре стеклования T_g , C — эмпирический параметр с размерностью температуры. Здесь и далее под q следует понимать абсолютную величину скорости изменения температуры |q| при охлаждении расплава или при нагревании стекла.

Волькенштейн и Птицын [12] разработали релаксационную теорию, в соответствии с которой частицы стеклующейся системы могут находиться в двух состояниях (в основном и возбужденном), разделенных энергетическим барьером. Решение составленного кинетического уравнения приводит к заключению о том, что при некоторой температуре T_g происходит замораживание доли частиц в возбужденном состоянии, что означает стеклование системы (прекращаются переходы частиц между указанными двумя состояниями). Температура T_g отвечает условию

$$\left(\frac{\mathrm{d}\tau}{\mathrm{d}T}\right)_{T=T_g} = -\frac{1}{q}.$$
 (10)

В данной теории кинетическим критерием перехода жидкость—стекло служит уравнение стеклования [10]

$$q\tau_g = \delta T_g. \tag{11}$$

Обозначение правой части этого равенства через δT_g предложено Немиловым [13]. Величина δT_g характеризует температурный интервал перехода от жидкости к стеклу при охлаждении. Параметр уравнения Бартенева *С* в теории Волькенштейна-Птицына приобретает смысл полосы температур δT_g .

Остановимся на оценке параметра уравнения стеклования δT_g для исследуемых натриевогерманатных стекол.

Подстановка зависимости $\tau(T)$ из уравнения ВЛФ (3) в соотношение (10) приводит к равенству

$$q\tau_g = \frac{C_2}{C_1},\tag{12}$$

сравнение которого с уравнением стеклования (11) позволяет получить формулу для расчета полосы температур δT_g по данным о параметрах уравнения ВЛФ

$$\delta T_g = \frac{C_2}{C_1}.$$
 (13)

Для натриевогерманатных стекол (табл. 3) величина δT_g составляет $\delta T_g = 6-8$ К, что по порядку величины совпадает с данными для натриевосиликатных стекол (табл. 1).

Второй параметр уравнения ВЛФ C_2 равен отношению f_g к коэффициенту теплового расширения флуктуационного объема при температуре стеклования β_f [9]

$$C_2 = \frac{f_g}{\beta_f},\tag{14}$$

причем произведение $\beta_f T_g$ является однозначной функцией f_g

$$\beta_f T_g = f_g \ln\left(1/f_g\right). \tag{15}$$

Из равенств (8), (13) и (14) с учетом (15) следует, что параметр уравнения стеклования (11) δT_g определяется температурой стеклования и долей флуктуационного объема f_g

$$\delta T_g = \frac{f_g}{\ln\left(1/f_g\right)} T_g. \tag{16}$$

Поскольку у стекол одного класса $f_g \approx \text{const}$, можно ожидать линейной корреляции между величинами δT_g и T_g . В самом деле, как видно из рис. 2, у натриевогерманатных стекол полоса температур δT_g , в пределах которой происходит переход от жидкости к стеклу, линейно зависит от температуры стеклования T_g , как и у натриевосиликатных стекол (рис. 3).

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 6 2022

ОБОСНОВАНИЕ И ОБОБЩЕНИЕ КРИТЕРИЯ СТЕКЛОВАНИЯ ШМЕЛЬЦЕРА

Шмельцер [14, 15] вводит характерное время изменения температуры: $\tau_T = T/q$. При $\tau \ll \tau_T$ жидкость находится в состоянии термодинамического равновесия, а при $\tau \gg \tau_T$ — в замороженном стеклообразном состоянии. Предполагается, что переход жидкость-стекло соответствует условию $\tau \approx \tau_T$. Исходя из этих соображений Шмельцер сформулировал следующий кинетический критерий стеклования [14, 15]:

$$\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)\tau\right]_{T=T_g} = C_3, \quad C_3 \approx 1.$$
(17)

Уравнение стеклования (11) с учетом выражения (16) для полосы температур δT_g получает следующую интерпретацию:

$$q\tau_g = \frac{f_g}{\ln\left(1/f_g\right)} T_g.$$
 (18)

Разделив обе части этого равенства на температуру стеклования T_g , при усредненном значение $f_g \approx 0.025$ приходим к обобщенному варианту кинетического критерия стеклования

$$\frac{q\tau_g}{T_g} = C_g = \frac{f_g}{\ln\left(1/f_g\right)} \approx 7 \times 10^{-3},$$
(19)

который с учетом q = (dT/dt) можно записать в виде выражения для определения температуры перехода T_g

$$\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}\right)\tau\right]_{T=T_g} = C_g, \quad C_g \approx 7 \times 10^{-3}.$$
 (20)

Данное соотношение можно рассматривать как обоснование и обобщение критерия стеклования Шмельцера (17). При этом постоянная C_3 приобретает определенный физический смысл и другое численное значение

$$C_3 = C_g = \frac{f_g}{\ln\left(1/f_g\right)} \approx \text{const} \approx 7 \times 10^{-3}.$$
 (21)

Этим самым устраняется недостаток критерия Шмельцера (17), сводящийся к приравниванию постоянной C_3 и единице: $C_3 \approx 1$, причем фактически в виде постулата, без особого обоснования.

Легко видеть, что критерий Шмельцера (17) приводит к ошибочному равенству

$$q\tau_g \approx T_g,$$

которое противоречит уравнению стеклования (11), следующему из классической теории Волькенштейна-Птицына [12]. Например, у силикатных и германатных стекол при $T_g \approx 800$ K, согласно критерию Шмельцера, произведение $q\tau_g$ равно ≈ 800 K

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 6 2022



Рис. 3. Линейная корреляция между δT_g и T_g для натриевосиликатных стекол; содержание Na₂O, мол. %: 15 (1), 20 (2), 25 (3), 30 (4), 33 (5), 35 (6).

[13], тогда как типичные значения произведения $q\tau_g$ у этих стекол составляют лишь около 5–10 К [6].

Обобщенный кинетический критерий стеклования (20) для $q\tau_g$ применительно к указанным стеклам ($T_g \approx 700-800$ K) приводит к значениям

$$q\tau_g \approx C_g T_g \approx 5-6$$
 K,

которые находятся в согласии с типичными данными для произведения $q\tau_g$.

Значение $C_g \approx 7 \times 10^{-3}$ в равенствах (19) и (21) получено при усредненной величине $f_g \approx 0.025$. Хотя величина f_g меняется в небольших пределах у различных аморфных веществ, тем не менее она не является универсальной постоянной [6, 9, 10]. Это же замечание относится и к параметру C_g в обобщенном кинетическом критерии стеклования (20). Постоянство C_g наблюдается у стекла одного класса. Из соотношений (7) и (8) следует, что величина f_g (как и C_g) определяется вязкостью $\eta_g \approx \text{const}$ при T_g и высокотемпературным пределом вязкости $\eta_0 \approx \text{const}$

$$\frac{1}{f_g} = \ln\left(\frac{\eta_g}{\eta_0}\right). \tag{22}$$

В отличие от подходов Бартенева (1), Волькенштейна-Птицына (11) и Шмельцера (17) в обобщенном кинетическом критерии (19) появляются температура стеклования и практически универсальная безразмерная постоянная, которая определяется долей флуктуационного объема, замороженной при температуре стеклования.

Предлагаемый обобщенный критерий (19) можно сформулировать следующим образом:

жидкость переходит в замороженное стеклообразное состояние, когда скорость охлаждения q достигает определенной постоянной доли C_g от характерной скорости охлаждения $q = (T_g/\tau_g)$, тесно связанной со временем релаксации структуры τ_g при температуре стеклования T_g ,

$$\frac{q}{q_g} = \frac{q}{(T_g/\tau_g)} = C_g \approx \text{const} \approx 7 \times 10^{-3}.$$
 (23)

Возможна аналогичная, но несколько другая формулировка: жидкость стеклуется при достижении времени структурной релаксации τ_g значения, соответствующего постоянной доли C_g от характерного времени изменения температуры $\tau_T = (T_g/q)$, тесно связанного с температурой стеклования T_g и скоростью охлаждения расплава q,

$$\frac{\tau_g}{\tau_T} = \frac{\tau_g}{(T_g/q)} = C_g \approx \text{const} \approx 7 \times 10^{-3}.$$
 (24)

РАСЧЕТ ВРЕМЕНИ РЕЛАКСАЦИИ СТРУКТУРЫ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ СТЕКЛОВАНИЯ

Температура стеклования хотя и слабо, но зависит от скорости охлаждения расплава *q*. Температура, при которой достигается вязкость $\eta_g \approx 10^{12}$ Па с, названа стандартной температурой стеклования T_g , а соответствующая скорость охлаждения

$$q = 3 \text{ K/Muh} = 0.05 \text{ K/c},$$
 (25)

принимается за стандартную скорость охлаждения [1, 3, 16, 17]. В дилатометрии стекол и полимеров практически во всех странах мира используют как правило примерно такую же скорость охлаждения (25). Ввиду слабой (логарифмической) зависимости T_g от q небольшие колебания qоколо стандартного значения (25) не оказывают влияния на величину T_g . Поэтому обычно полагают, что подавляющее большинство имеющихся данных о T_g относится фактически к стандартной скорости охлаждения. Для других скоростей q мало данных.

По формуле (12) при стандартной скорости охлаждения q = 0.05 К/с по данным о параметрах уравнения ВЛФ C_1 и C_2 рассчитали время структурной релаксации τ_g натриевогерманатных стекол при температуре стеклования (табл. 3)

$$\tau_g = \frac{C_2}{qC_1} \approx 123 - 149 \text{ c.}$$
(26)

По порядку величины полученные значения совпадают с данными для натриевосиликатных стекол (табл. 1).

Примерно к таким же результатам приводит известная формула Максвелла: $\tau = \eta/G$, где G –

модуль сдвига. У большинства оксидных неорганических стекол, в том числе силикатных и германатных, мгновенный модуль сдвига G_{∞} составляет около (20–25) × 10^9 Па и мало изменяется с температурой. При $T = T_o$ он всего лишь на 3-5%меньше, чем при комнатной температуре. У большой совокупности оксидных неорганических стекол при стандартной скорости охлаждения q == 0.05 K/c логарифм вязкости lg η_g [Па c] при температуре стеклования составляет 12.76 \pm 0.26. По-видимому, при стандартной скорости охлаждения приблизительно постоянное значение вязкости при температуре стеклования составляет $\eta_g \approx 10^{12}$ —10¹³ Па с. Из данных о величинах G_{∞} и η_g на уровне качественных оценок имеем [3, 13, 16.181

$$\tau_g = \frac{\eta_g}{G_{\infty}} \approx 10^2 \text{ c},$$

что по порядку величины совпадает с результатами расчета по формуле (26) по данным о параметрах уравнения ВЛФ C_1 и C_2 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На примере оксидных натриевогерманатных стекол рассмотрены закономерности перехода жидкости в стеклообразное состояние. В результате модифицированы условия стеклования Шмельцера и предложен обобщенный кинетический критерий перехода жидкость—стекло, согласно которому жидкость стеклуется при достижении времени структурной релаксации τ_g до постоянной доли C_g от характерного времени изменения температуры $\tau_T = T_g/q$, тесно связанного с температурой стеклования и со скоростью охлаждения расплава q.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке ФГБОУ ВО "Бурятский государственный университет имени Доржи Банзарова" (грант № 22-06-0502).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Сандитов Д.С., Бартенев Г.М. Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск: Наука, 1982. 259 с.
- 2. Ростиашвили В.Г., Иржак В.И., Розенберг Б.А. Стеклование полимеров. Л.: Химия, 1987. 192 с.
- Мазурин О.В. Проблемы обеспечения совместимости значений температур стеклования, публикуемых в мировой литературе // Физика и химия стекла. 2007. Т. 33. № 1. С. 34–55.
- 4. *Френкель Я.И.* Введение в теорию металлов. Л.-М.: Гостехиздат, 1948. 291 с.

- 5. *Ферри Дж.* Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 535 с.
- Сандитов Д.С. О природе уравнения перехода жидкость-стекло // ЖЭТФ. 2016. Т. 150. Вып. 3(9). С. 501–515.
- 7. Сандитов Д.С., Бадмаев С.С. Стеклование жидкости и замороженная деформация стекол // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 10. С. 1108–1115.
- 8. MDL ® SciGlass 7.8 Institute of Theoretical Chemistry, Shrewsbury, MA, 2012.
- Сандитов Д.С. Модель делокализованных атомов в физике стеклообразного состояния // ЖЭТФ. 2012. Т. 142. Вып. 1(7). С. 123–137.
- 10. Сандитов Д.С., Бадмаев С.С. Модель делокализованных атомов и свойства сульфатно-фосфатных стекол // Неорган. материалы. 2019. Т. 55. № 1. С. 99–100.
- 11. Бартенев Г.М. О зависимости между температурой стеклования силикатного стекла и скоростью охлаждения или нагревания // ДАН. 1951. Т. 76. № 2. С. 227–230.

- Волькенштейн М.В., Птицын О.Б. Релаксационная теория стеклования // ЖТФ. 1956. Т. 26. № 10. С. 2204–2222.
- Немилов С.В. Уравнение Максвелла и классические теории стеклования как основа прямого расчета вязкости при температуре стеклования // Физика и химия стекла. 2013. Т. 39. № 6. С. 857–878.
- Schmelzer J.W.P. Kinetic Criteria of Glass Formation and the Pressure Dependence of the Glass Transition Temperature // J. Chem. Phys. 2012. V. 36. P. 074512. https://doi.org/10.1063/1.3685510
- Тропин Т.В., Шмельцер Ю.В.П., Аксенов В.Л. Современные аспекты кинетической теории стеклования // Успехи физ. наук. 2016. Т. 186. № 1. С. 47–73.
- 16. Бартенев Г.М. Строение и механические свойства неорганических стекол. М.: Стройиздат, 1966. 216 с.
- 17. Бартенев Г.М., Лукьянов И.А. Зависимость температуры стеклования аморфных веществ от скорости нагревания и связь температуры стеклования с энергией активации // Журн. физ. химии. 1955. Т. 29. № 8. С. 1486–1498.
- Ojovan M.I. Viscosity and Glass Transition in Amorphous Oxides // Adv. Cond. Matter. Phys. 2008. Article ID 817829. 23 p.

УДК 534.133

ПОВЕРХНОСТНОЕ ВНУТРЕННЕЕ ТРЕНИЕ В ВЫСОКОДОБРОТНЫХ РЕЗОНАТОРАХ ИЗ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА

© 2022 г. Б. С. Лунин^{1, *}, В. М. Лопатин²

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, Москва, 119991 Россия ²Филиал Южно-Уральского государственного университета, пр. Октября, 16, Миасс,

Челябинская обл., 456318 Россия *e-mail: luninboris@yandex.ru Поступила в редакцию 13.11.2021 г. После доработки 13.02.2022 г. Принята к публикации 14.02.2022 г.

Рассмотрены причины появления внутреннего трения в поверхностном слое кварцевого стекла, ухудшающего характеристики высокодобротных механических резонаторов. Предложена комплексная технология обработки поверхности таких резонаторов, включающая асимптотическую механическую обработку, химическое удаление поверхностной зоны стекла и вторичный отжиг для устранения напряжений в материале. Приведены результаты экспериментов, подтверждающие корректность этого подхода. Предложенная технология позволяет изготавливать механические резонаторы из кварцевого стекла с добротностью 10⁷ и выше.

Ключевые слова: нарушенный слой, кварцевое стекло, внутреннее трение **DOI:** 10.31857/S0002337X22050074

ВВЕДЕНИЕ

Кварцевое стекло является конструкционным материалом для производства высокодобротных механических резонаторов, используемых в современном приборостроении. Из него изготавливают высокодобротные пробные массы-зеркала лазерных детекторов гравитационных волн [1], а также чувствительные элементы волновых твердотельных гироскопов, применяемых в современных навигационных системах различного назначения [2]. Для изготовления таких резонаторов используют особо чистые кварцевые стекла с низким уровнем внутреннего трения. Между тем наряду с качеством стекла большое значение имеет состояние поверхности резонатора, поскольку поверхностные потери вносят значительный вклад в общий диссипативный процесс. Состояние поверхности в свою очередь определяется способами и режимами обработки кварцевого стекла, которое относится к категории хрупких материалов, имеющих высокий показатель твердости.

Механическая обработка и формообразование изделий из таких материалов выполняются преимущественно шлифованием с помощью абразивных или алмазных материалов высокой твердости. Способы шлифовальной обработки стекол хорошо известны (см., например, [3]) и широко используются в оптическом производстве, но их прямое копирование не позволяет получать высокие значения добротности механических резонаторов. Уменьшение добротности кварцевых резонаторов связано с появлением поверхностного нарушенного слоя в процессе механической обработки стекла. При мехобработке абразивными и алмазными зернами стекло испытывает локальное ударное воздействие, приводящее к хрупкому разрушению материала и возникновению микротрещин, развивающихся затем за счет расклинивающего воздействия смачивающе-охлаждающих жидкостей (СОЖ). Кроме того, механическая обработка приводит к возникновению пластических деформаций и сдвиговых напряжений в удаленных от поверхности слоях материала. Возникающий при этом поверхностный нарушенный слой имеет сложную структуру, в которой выделяют три основных зоны: рельефную, трещиноватую и область деформаций.

Рельефная зона представляет собой развитую поверхность, состоящую из микротрещин и выступов. Толщина зоны не превышает размер абразивного зерна, поскольку в процессе обработки зерно лишь частично погружается в стекло. Под рельефной зоной находится трещиноватая зона, толщина которой может быть в несколько раз больше [3]. Ниже трещиноватой зоны лежит область деформаций, характеризующаяся наличием сдвиговых деформаций и сильных механических напряжений. Общая толщина нарушенного слоя зависит от размера зерен абразива, режимов обработки, СОЖ и может достигать сотен мкм [4–9].

Внутреннее трение в поверхностном слое велико и обусловлено разными механизмами. В рельефной зоне внутреннее трение связывают с изменением температуры слабосвязанных микрочастиц кварца, что приводит к возникновению локальных тепловых потоков [10]. В трещиноватой зоне диссипация вызвана диффузионным движением кончиков микротрещин [11]. Механические напряжения в кварцевом стекле (третья зона) деформируют его кремнекислородную сетку и увеличивают внутреннее трение [12].

В оптической промышленности для уменьшения толщины нарушенного слоя шлифованную поверхность полируют, уменьшая размер зерна при переходе от шлифования к полированию на порядок и более. Однако использование полировки при изготовлении механических кварцевых резонаторов имеет два негативных следствия. Во-первых, полировка приводит к некоторому геометрическому искажению формы, которое в отдельных случаях не допускается. Во-вторых, при полировке механическое разрушение поверхностного слоя сочетается с химическим действием суспензии полирующего абразива на стекло и инструмент. Зерна полирующего абразива срезают микроскопические частицы с выступов на шероховатой поверхности стекла и постепенно уменьшают глубину рельефной и трешиноватой зон. В присутствии полирующей суспензии происходит гидролиз срезанных частиц стекла, продукты гидролиза втираются и заполняют микротрещины поверхности. Остаточные углубления трещиноватой зоны, заполненные микроскопическими частицами стекла и продуктами его взаимодействия с жидкой субстанцией, образуют зону упрочненного материала. Дефекты упрочненной зоны не нарушают прозрачности поверхности, но создают сильное внутреннее трение. Кроме того, в процессе полировки возникают дополнительные механические напряжения, отрицательно влияющие на добротность резонатора. В результате даже тщательно отполированный резонатор часто имеет невысокие диссипативные характеристики.

Более полное удаление нарушенного слоя обеспечивает химическое травление поверхности. Технология этого процесса отработана в [13, 14], но в силу неравномерности скорости удаления материала с различных участков поверхности химическое удаление нарушенного слоя может привести к значительным искажениям геометрии резонатора.

Вторичный отжиг позволяет снять механические напряжения в кварцевом стекле и значительно снизить уровень внутреннего трения как в поверхностной зоне, так и в объеме кварцевого стекла. Вместе с тем вторичный отжиг может сти-

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 6 2022

мулировать и процессы образования поверхностных трещин [15]. Перечисленные методы обработки поверхности могут вносить дополнительные потери и, использованные по отдельности, не обеспечивают полное удаление нарушенного слоя и устранение связанных с ним диссипативных потерь. Возможное решение проблемы состоит в комплексном применении этих трех методов.

Основные подходы к созданию комплексной технологии следующие.

Механическая обработка поверхности резонатора из кварцевого стекла может ограничиваться тонкой шлифовкой, если резонатор не является частью оптической системы, при этом исключаются геометрические погрешности, вносимые полировальным процессом. Толщина рельефной и трещиноватой зон поверхности не должна при этом превышать 4–5 мкм.

Химическая обработка поверхности, применяемая для удаления нарушенного слоя, должна обеспечивать равномерное удаление материала, чтобы вносимые геометрические погрешности резонатора не превышали нескольких десятых долей мкм.

Вторичный отжиг резонатора должен обеспечить снятие внутренних напряжений без создания поверхностных дефектов, что обеспечивается корректным выбором режима отжига.

Цель настоящей работы заключается в анализе структуры нарушенного поверхностного слоя кварцевого стекла и диссипативных процессов в нем, а также в выборе основных принципов технологического процесса изготовления механических резонаторов, обеспечивающих достижение их высокой добротности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Влияние различных видов обработки поверхности механических резонаторов из кварцевого стекла на внутреннее трение исследовалось экспериментально. В опытах использованы цилиндрические (длина 80–150, диаметр 15–25 мм) и полусферические (диаметр 30, толщина стенки 1 мм) резонаторы, изготовленные из кварцевого стекла КУ-1, которое характеризуется малым уровнем примесей (~1 ррм) за исключением гидроксильных групп (~1300 ррм).

Добротность резонаторов измерялась по времени затухания свободных колебаний, функциональная схема установки приведена на рис. 1. Резонаторы размещались в вакуумной термокамере (давление ~ 10^{-5} мм рт. ст., температура – $100...+300^{\circ}$ С), возбуждение колебаний и измерение их амплитуды осуществлялось с помощью емкостных датчиков. Собственная частота колебаний цилиндрических резонаторов составляла 20–30 кГц, полу-



Рис. 1. Функциональная схема установки для измерения внутреннего трения: *1* – высоковольтный усилитель, *2* – источник высокого напряжения, *3* – ВЧ-генератор, *4* – селективный микровольтметр, *5* – осциллограф, *6* – частотомер, *7* – аналого-цифровой преобразователь и компьютер.

сферических – около 5 кГц. Для возбуждения колебаний с амплитудой 0.02-0.1 мкм к емкостным электродам прикладывалось постоянное (500-1000 В) и переменное (амплитуда 300-500 В на резонансной частоте) напряжения от источников 1 и 2 (рис. 1). Для детектирования колебаний резонатора использовался высокочастотный преобразователь с независимым возбуждением от внешнего высокочастотного генератора 3 на частоте 20-25 МГц. Частота ВЧ-генератора соответствовала квазилинейному участку резонансной кривой колебательного контура, образованного емкостью датчиков и индуктивностью L. Настройка ВЧ-генератора на эту частоту осуществлялась с помощью вольтметра V по напряжению на колебательном контуре. Колебания резонатора приводят к изменению емкости датчиков и к амплитудной модуляции напряжения на этом ВЧ-контуре, низкочастотная огибающая при этом выделяется диодом Д, усиливается и измеряется селективным микровольтметром 4. Замыкание ключа S приводит к возникновению положительной обратной связи и появлению автоколебаний в резонаторе, после достижения заданной амплитуды колебаний цепь размыкают и измеряют время затухания свободных колебаний τ. Добротность резонатора определяют по формуле $Q = \pi f \tau$, где f частота собственных колебаний, а внутреннее трение – $\xi = Q^{-1}$. Погрешность измерения доб-

трение — $\zeta = Q$. Погрешность измерения дооротности резонаторов этим способом не превышает 2—3%. Подробная методика измерения приведена в [15].

МИНИМИЗАЦИЯ ГЛУБИНЫ НАРУШЕННОГО ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ПРИ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

Как правило, при обработке стекла используется т. н. "асимптотическая обработка", основанная на последовательных инструментальных переходах с постепенным уменьшением размеров зерна в обрабатывающем инструменте. На каждом переходе удаляется нарушенный слой от предыдущего инструмента и образуется новый с глубиной меньше предыдущего. Последовательное уменьшение размеров зерна в инструменте позволяет свести нарушенный слой к минимально возможному значению, хотя и не устраняет его полностью. Существует корреляция между размером зерен шлифовального инструмента и глубиной нарушенного поверхностного слоя. В табл. 1 приведены рассчитанные по данным [8] максимально возможные значения глубины нарушенного слоя в зависимости от размера зерен основной фракции абразивного материала. В последнем столбце таблицы в качестве примера приведен вариант поэтапной обработки, основанный на данных о глубине нарушенного слоя и включающий последовательное использование инструментов с зернистостью М63, М40, М20, М10, М5. Глубина удаляемого слоя для каждого инструмента в этом ряду выбрана таким образом, чтобы полностью удалить нарушенный слой от предыдущего инструмента.

Табличные данные выбранного варианта дополняются схемой обработки поверхности (рис. 2), на которой для каждого инструмента выделен слой удаляемого материала, нарушенный слой и монолитная зона. Из схемы видно, что на каждом

Образец	Обозначение	Размер зерен основной фракции, мкм		Глубина нарушенного	Глубина удаляемого
	зерниетости	min	max	слоя, мкм	слоя, мкм
	M63	50	63	67.7	
	M50	40	50	55.6	
Микроинифпородики	M40	28	40	46.0	68
Микрошлифпорошки	M28	20	28	34.0	
	M20	14	20	25.5	47
	M14	10	14	18.8	
	M10	7	10	14.2	26
Тоница микрошлифиороници	M7	5	7	10.5	
тонкие микрошлифпорошки	M5	3	5	7.9	15
	M3	2	3	5.1	

Таблица 1. Глубина нарушенного слоя при шлифовании поверхности кварцевого стекла и рекомендуемая глубина обработки

этапе обработки происходит образование нарушенного слоя, глубина которого меньше, чем на предыдущем этапе. В частности, после обработки инструментом с зернистостью М40 полностью удаляется нарушенный слой, созданный предшествующим инструментом с зернистостью М63, а образованный при этом нарушенный слой меньше предыдущего. Остаточная глубина нарушенного слоя после нескольких этапов механической обработки может доходить до 5–8 мкм, а ее финишное



Рис. 2. Схема механической обработки поверхности кварцевого резонатора; для каждого инструмента выделены толщины удаляемого слоя (1), нарушенного слоя (2) и монолита стекла (3).

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 6 2022

значение может быть еше меньше за счет использования специальных технологических приемов обработки. Следует отметить, что, согласно данным [7], глубина поверхностных трещин увеличивается с ростом давления (Р), создаваемого инструментом. пропорционально. Поэтому асимптотическая обработка поверхности будет эффективно уменьшать толщину нарушенного слоя, если давление инструмента на поверхность регулируется и не увеличивается при смене инструмента. Кроме того, давление, создаваемое инструментом, и глубина нарушенного слоя уменьшаются при переходе от свободных зерен к связанным. В работе [6], в частности, отмечено, что при М63/50 переход от свободного абразива к связанному позволяет уменьшить толщину нарушенного слоя почти вдвое.

Определенное значение имеет и выбор связки шлифовального инструмента. Шлифовальные круги на твердых связках с высокой стойкостью к ударным и температурным воздействиям используют преимущественно на предварительных этапах обработки. Круги на мягких связках позволяют уменьшить давление алмазного зерна на обрабатываемую поверхность и повысить качество обработки поверхности. В шлифовальных кругах с эластичными связками зерна закреплены слабее и с повышением нагрузки могут выкрашиваться из инструмента, такие круги быстрее изнашиваются, но сохраняют режущую способность за счет подключения к шлифованию более глубоких зерен с острыми кромками. Такие инструменты предпочтительно использовать на финишных этапах обработки.



Рис. 3. Зависимости добротности резонатора и скорости растворения кварцевого стекла от толщины удаленного слоя.

ХИМИЧЕСКОЕ УДАЛЕНИЕ НАРУШЕННОГО ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ

Химическое растворение поверхностного слоя кварцевого стекла можно осуществить растворами плавиковой кислоты по реакции

$$SiO_2 + 6HF = H_2SiF_6 + 2H_2O.$$
 (1)

Следует учитывать, что продукты травления (поликремниевые кислоты различной степени полимеризации) адсорбируются на шлифованной поверхности по-разному, препятствуя доступу травильного раствора к поверхности. Диффузия раствора сквозь этот гелеобразный адсорбированный слой лимитирует скорость реакции (1), и в результате травление в водных растворах чистой плавиковой кислоты идет неравномерно с увеличением шероховатости поверхности. Для удаления нерастворимых в воде фторидов и фторсиликатов в раствор добавляют сильную минеральную кислоту, обычно серную. Химическое травление можно осуществлять и солями плавиковой кислоты, наиболее эффективен при этом фторид-бифторид аммония $NH_4F\cdot NH_4HF_2$, при взаимодействии которого с серной кислотой в растворе образуется плавиковая кислота:

$$NH_4F + H_2SO_4 = NH_4HSO_4 + HF,$$

$$NH_4HF_2 + H_2SO_4 = NH_4HSO_4 + 2HF.$$
(2)

Для увеличения степени очистки поверхности применяют циклическую химическую обработку, которая наряду с травлением включает в себя промывку изделия в серной кислоте и воде. Число таких циклов может достигать нескольких десятков. С этой же целью в травильные растворы добавляют поверхностно-активные вещества (**IIAB**). Использование ПАВ при травлении и промывке резонатора позволяет лучше очистить поверхность от продуктов гидролиза поликремниевых кислот, для этой цели подходит, например, перфторпеларгоновая кислота или ее соли. Толщину (h) удаленного слоя определяют по убыли массы (Δm):

$$h = \frac{\Delta m}{\rho S},\tag{3}$$

где р — плотность кварцевого стекла, *S* — площадь поверхности резонатора.

На рис. 3 приведены результаты эксперимента, демонстрирующие эффективность циклической химической обработки для достижения высокой добротности резонатора из кварцевого стекла. Травильный раствор содержал фторидионы (3.6%) и перфторпеларгоновую кислоту (0.002%); промывка проводилась в серной кислоте (40%) и воде. График показывает зависимости добротности цилиндрического резонатора и скорости растворения материала от глубины удаляемого слоя. Видно, что скорость растворения дефектного слоя v уменьшается по мере его удаления, одновременно возрастает и добротность резонатора. Постоянство скорости растворения на конечной стадии эксперимента говорит о полном удалении дефектного слоя и растворении монолита стекла.

На рис. 4 приведена температурная зависимость внутреннего трения в поверхностном слое резонаторов из кварцевого стекла КУ-1, прошедших шлифовку абразивными инструментами различной зернистости и последующую химическую



Рис. 4. Температурные зависимости внутреннего трения в нарушенном слое кварцевого стекла для резонаторов, обработанных алмазными порошками M14 (1), M5 (2) и полировальным инструментом (3).

обработку. Резонатор *I* имел поверхность с финишной обработкой алмазным порошком M14, резонатор *II* – с финишной обработкой алмазным порошком M5, а резонатор *III* был отполирован. Температурная зависимость потерь в поверхностном слое $\Delta\xi(t)$ определялась как разность температурных зависимостей потерь в резонаторе, измеренных до (Q_{in}^{-1}) и после (Q_{f}^{-1}) химической обработки:

$$\Delta \xi(t) = Q_{in}^{-1}(t) - Q_f^{-1}(t).$$
(4)

Видно, что поглощение энергии в поверхностном слое в целом увеличивается по мере роста размера зерен абразива. Локальные пики внутреннего трения, наблюдаемые при определенных температурах, связаны с протеканием различных диссипативных процессов в соответствии с зинеровской теорией неупругости [16]. Полученные результаты указывают на то, что и в тщательно отполированном резонаторе есть значительные поверхностные потери. В отдельных температурных областях появляются пики внутреннего трения, связанные с взаимодействием наночастиц поверхностного слоя как с монолитом стекла, так и между собой. Наличие таких локальных пиков потерь, повидимому, осталось незамеченным другими авторами, сделавшими вывод о возможности полного удаления нарушенного слоя кварцевого стекла механической полировкой [17]. В действительности полного устранения поверхностной диссипации можно достичь только химическим способом.

УСТРАНЕНИЕ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ ПРИ ОТЖИГЕ

Как известно, стекло представляет собой переохлажденную жидкость с очень высокой вязкостью; при повышении температуры вязкость уменьшается и за счет течения стекла напряжения исчезают. Поэтому выбор условий отжига следует делать на основе данных о скорости течения кварцевого стекла. В [15] была определена температурная зависимость постоянной времени релаксации структуры кварцевого стекла КУ-1 в диапазоне температур 825–980°С в виде: $\tau_r =$ $= 2 \times 10^{-15} \exp(85800/RT)$ ($R = 2 \kappa a \pi / (моль град)$, а время отжига, необходимое для достижения квазиравновесного состояния структуры, предложено брать равным ~ $3\tau_r$. Вместе с тем полученные в [15] данные характеризуют процесс структурной перестройки кремнекислородной сетки стекла, и можно ожидать, что при релаксации только механических напряжений постоянная времени процесса будет меньше. При выборе режима отжига надо учитывать величину термонапряжений при охлаждении стекла и вероятность возникновения напряжений в дегидроксилированном поверхностном слое. В выполненных экспериментах температура отжига составляла 920°С. При этом,

согласно [15], полное равновесие структуры стекла КУ-1 наступает через ~20–25 ч и дегидроксилирование поверхностного слоя не приводит к появлению напряжений и трещин. Охлаждение до температуры 750°С проводили со скоростью



Рис. 5. Добротность резонаторов I, II, III из кварцевого стекла с различным начальным уровнем внутренних напряжений σ_0 до (*1*) и после отжига (*2*) (время отжига каждого резонатора показано вблизи стрелки).

 35° С/ч для обеспечения уровня термонапряжений менее 0.1 кг/см². Ниже 750°С охлаждение шло естественным путем. Кроме добротности, определялось и начальное механическое напряжение в материале резонаторов. Устранение напряжений при отжиге сопровождается изменением скорости звука в кварцевом стекле [18] и собственной частоты резонатора. Этот эффект был использован для определения начального (до отжига) уровня механических напряжений σ_0 , который рассчитывался по формуле [18]

$$\sigma_0 = 14700 \left(1 - \frac{f_{in}}{f_f} \right) (\mathbf{M} \Pi \mathbf{a}), \tag{5}$$

где f_{in} и f_f — резонансная частота колебаний резонатора до и после отжига.

На рис. 5 показаны экспериментальные результаты по изменению добротности трех полусферических резонаторов, прошедших шлифовку алмазным порошком М50, химическое травление и отжиг, которые до отжига имели различный уровень механических напряжений. Из рис. 5 видно, что начальная добротность монотонно зависит от уровня внутренних напряжений, которые после механической шлифовки оказались достаточно большими. При этом резонаторы I и II после отжига показали одинаковую добротность, хотя время отжига отличалось более чем в 5 раз. Это указывает на то, что релаксация механических напряжений в кварцевом стекле действительно идет быстрее, чем формирование квазиравновесной кремнекислородной структуры. На практике для полного устранения напряжений при данной температуре достаточен отжиг в течение ~5 ч. Добротность резонатора III также существенно увеличилась, однако оказалась ниже в ~1.5 раза по сравнению с другими. Наиболее вероятная причина этого различия состоит не только в более высоком начальном уровне механических напряжений в резонаторе III, но и в значительно большей глубине нарушенного слоя, что в итоге и ограничило его добротность.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нарушенный поверхностный слой в механических резонаторах из кварцевого стекла имеет сложную структуру, и внутреннее трение в нем гораздо выше, чем в объеме стекла. В результате проведенного исследования установлено, что для устранения поверхностного внутреннего трения обработка должна включать в себя следующие операции.

1. Асимптотическую механическую обработку с последовательным уменьшением размеров зерна в обрабатывающем инструменте, причем давление инструмента на поверхность стекла не должно увеличиваться при смене размера абразивного зерна. Механическая обработка поверхности может ограничиваться тонкой шлифовкой, если резонатор не является частью оптической системы, при этом остаточная толщина рельефной и трещиноватой зон поверхности не должна превышать 4—5 мкм.

2. Химическое травление поверхности растворами, содержащими фторид-ионы и добавки ПАВ. Обработка должна вестись циклами, включающими собственно травление, промывку в серной кислоте и воде. Число таких циклов может достигать нескольких десятков.

3. Вторичный отжиг, обеспечивающий снятие внутренних напряжений. Отжиг резонаторов из кварцевого стекла КУ-1 можно проводить при температуре 920°С в течение ~5 ч. Скорость последующего охлаждения до температуры ~750°С рассчитывают исходя из размеров отжигаемого изделия и допустимой величины термонапряжений — 0.1 кг/см². Ниже 750°С охлаждение происходит естественным путем.

Предлагаемая комплексная технология позволяет изготавливать механические резонаторы из кварцевого стекла с добротностью выше 10⁷.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

 Брагинский В.Г., Биленко И.А., Вятчанин М.Л., Городецкий М.Л., Митрофанов В.П., Прохоров Л.Г., Стрыгин С.Е., Халили Ф.Я. Дорога к открытию гравитационных волн // Успехи физ. наук. 2016. Т. 186. № 9. С. 968–974. https://doi.org/10.3367/UFNr.2016.03.037811

664

- Климов Д.М., Журавлев В.Ф., Жбанов Ю.К. Кварцевый полусферический резонатор (волновой твердотельный гироскоп). М.: Ким Л.А, 2017. 193 с.
- Гетц И. Шлифовка и полировка стекла: пер. с чеш. / под ред. Смысловой М.А. Л.: Стройиздат, 1967. 280 с.
- Обейд А. Динамика формирования поверхностной шероховатости при обработке свободным абразивом: дис. ... канд. техн. наук: 05.11.07. С-П.: Университет ИТМО, 2005. 131 с.
- Пискарев П.В. Повышение качества алмазно-абразивной обработки стекла путем применения эффективных синтетических смазочно-охлаждающих технологических сред: дис. ... канд. техн. наук: 05.03.01. Иваново: ИвГУ, 2004. 149 с.
- Липатова А.Б. Повышение производительности и качества обработки кристаллографически ориентированных пластин алмазными кругами: дис. ... канд. техн. наук: 05.03.01. М.: МГТУ "Станкин", 2008. 193 с.
- Miller P.E., Suratwala T.I., Wong L.L., Feit M.D., Menapace J.A., Davis P.J., Steele R.A. The Distribution of Subsurface Damage in Fused Silica // Laser-Induced Damage in Optical Materials. 2005. V. 5991. P. 599101-1.
 - https://doi.org/10.1117/12.638821
- Lambropoulos J.C. From Abrasive Size to Subsurface Damage in Grinding // OSA Technical Digest. 2000. P. 17–18. https://doi.org/10.1364/OFT.2000.OMA6
- 9. Панасюк Г.П., Козерожец И.В., Ворошилов И.Л.,
- Ивакин Ю.Д., Привалов В.И., Данчевская М.Н. Формы воды на поверхности и в объеме диоксида кремния // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 66. № 5. С. 623–630.

https://doi.org/10.31857/S0044457X21050123

- Смагин А.Г. Явление поглощения звука в поверхностном слое кристалла // Вопросы радиоэлектроники. Детали и компоненты аппаратуры. 1964. № 11. С. 65–69.
- Даринский Б.М., Измайлов Н.В., Логинов В.А., Митрохин В.И., Ярославцев Н.П. Неупругая релаксация в твердых телах, связанная с нарушениями их поверхности // ФТТ. 1987. Т. 29. № 12. С. 3529–3533.
- Лунин Б.С., Торбин С.Н. Влияние напряжений в кварцевом стекле на внутреннее трение // Вестн. МГУ. Сер.2. Химия. 2003. Т. 44. № 2. С. 108–114.
- Spierings G.A. Review: Wet Etching of Silicate Glasses in Hydrofluoric Acid Based Solutions // J. Mater. Sci. 1993. V. 28. P. 6261–6273. https://doi.org/10.1007/BF01352182
- Cook L.M. Chemical Processes in Glass Polishing // J. Non-Cryst. Solids. 1990. V. 120. № 1–3. P. 152–171. https://doi.org/10.1016/0022-3093(90)90200-6
- 15. Lunin B.S., Tokmakov K.V. Reduction in Internal Friction in Silica Glass with High OH Content // J. Am. Ceram. Soc. 2019. V. 102. № 6. P. 3329–3340. https://doi.org/10.1111/jace.16187
- Zener C. Internal Friction in Solids. I. Theory of Internal Friction in Reeds //Phys. Rev. 1937. V. 52. № 3. P. 230–235.
- 17. Startin W.J., Beilby M.A., Saulson P.R. Mechanical Quality Factors of Fused Silica Resonators // Rev. Sci. Instrum. 1998. V. 69. № 10. P. 3681–3689. https://doi.org/10.1063/1.1149159
- Strakna R.E., Clark A.E., Bradley D.L., Slie W.M. Effect of Fast-Neutron Irradiation on the Pressure and Temperature Dependence of the Elastic Moduli of SiO₂ Glass // J. Appl.Phys. 1963. V. 34. № 5. P. 1439– 1443.

УДК 536.212

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА КОМПОЗИЦИОННОЙ КЕРАМИКИ MgO/Y₂O₃ НА ЕЕ СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА

© 2022 г. Д. А. Пермин^{1, 2, *}, А. В. Беляев^{1, 2}, С. С. Балабанов^{1, 2}, В. А. Кошкин^{1, 2}, М. С. Болдин², А. В. Новикова¹, О. В. Тимофеев^{1, 2}, Ж. К. Гашпар², И. В. Ладенков³

¹Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Девятых Российской академии наук, ул. Тропинина, 49, Нижний Новгород, 603137 Россия
 ²Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603022 Россия
 ³АО НПП "Салют", ул. Ларина, 7, Нижний Новгород, 603107 Россия
 *e-mail: permin@ihps-nnov.ru
 Поступила в редакцию 20.01.2022 г.
 Поринята к публикации 06.03.2022 г.

Определены характеристики микроструктуры, оптические и механические свойства композиционной керамики на основе оксидов магния и иттрия в зависимости от соотношения макрокомпонентов во всем диапазоне составов. Керамика изготовлена в идентичных условиях методом горячего прессования нанопорошков, полученных самораспространяющимся высокотемпературным синтезом. Изменение соотношения компонентов оказывает заметное влияние на оптическую прозрачность образцов, средний размер зерна и плотность; микротвердость образцов практически не зависит от состава. Оптимальной для большинства практических применений является композиционная керамика с объемным соотношением оксидов магния и иттрия 50 : 50.

Ключевые слова: композиционные материалы MgO/Y₂O₃, горячее прессование **DOI:** 10.31857/S0002337X22060082

введение

Использование оптических материалов в экстремальных условиях повышает требования к механической прочности и устойчивости к резким перепадам температур при сохранении низкой собственной излучательной способности. В последнее время была показана перспектива использования в качестве инфракрасного материала композиционной керамики MgO/Y₂O₃ [1-3]. Благодаря сочетанию высоких оптических, теплофизических и механических характеристик нанокомпозит MgO/Y₂O₃ может конкурировать с лучшими однофазными ИК-материалами для ряда применений [4]. Двухфазная структура такой керамики способствует существенному замедлению роста зерен, подавляя при спекании миграцию границ за счет действия сил Зинера [5]. Это делает возможным спекание материала до плотности, близкой к теоретической, при сохранении среднего размера зерен менее 200 нм, что обусловливает прозрачность керамики в области 1.5-8 мкм.

С другой стороны, формирование такой микроструктуры приводит к тому, что микротвер-

дость керамики MgO/Y₂O₃ значительно выше по сравнению с индивидуальными оксидами иттрия или магния с микронным размером зерен.

В литературе как правило в качестве объекта исследований рассматривается композиционная керамика, содержащая фазы оксидов иттрия и магния только в объемном соотношении 50 : 50. Количество данных о влиянии соотношения компонентов на свойства композита MgO/Y₂O₃ крайне ограничено.

В работе [6] показано небольшое увеличение микротвердости образцов с ростом содержания объемной доли оксида магния при сохранении относительно высокого уровня прозрачности в среднем ИК-диапазоне. Для получения материалов авторы [6] использовали метод электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС). Авторы [7] использовали спекание на воздухе и дополнительное горячее изостатическое прессование (ГИП), у образцов также наблюдалось увеличение микротвердости, хотя в диапазоне составов 30–70 об. % оксида магния полученные значения не различались в пределах доверительного интервала.

Ранее была показана возможность горячего прессования порошков MgO/Y2O3, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), для достижения композиционной керамикой высокой прозрачности в ИК-области спектра [8–19]. СВС является экспрессным методом синтеза, позволяющим получать композиционные нанопорошки с однородным объемным распределением компонентов. Однако как в наших работах, так и в доступной литературе для керамики, полученной методом горячего прессования, рассмотрены лишь случаи равного содержания фаз Y₂O₃ и MgO (50 : 50 об. %) [11-16]. Сильная зависимость характеристик керамики от методов синтеза исходных порошков и последующей консолидации делает актуальной задачу исследования влияния состава композитов MgO/Y₂O₃ на их свойства применительно к методам СВС и горячего прессования.

В данной работе в идентичных условиях проведено горячее прессование CBC-порошков как индивидуальных оксидов иттрия и магния, так и композиционных материалов на их основе и исследовано влияние соотношения фаз MgO и Y_2O_3 на микроструктуру и оптико-механические характеристики полученных образцов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными материалами для синтеза прекурсоров CBC служили оксид магния MgO (99.99%, Унихим, Россия), оксид иттрия Y_2O_3 (99.99%, Полирит, Россия), азотная кислота HNO₃ (99.9999%, Химреактив, Россия) и глицин NH₂CH₂COOH (99.9%, Химреактив, Россия).

Содержание MgO в составе композита MgO/ Y_2O_3 составляло 70, 50 и 30 об. %, также были синтезированы чистые MgO и Y_2O_3 . Приготовление прекурсора CBC включало получение водных растворов нитратов металлов растворением ~10 г оксидов иттрия и магния в азотной кислоте при нагревании и постоянном перемешивании. Концентрации растворов определяли гравиметрическим методом после прокаливания на воздухе при 1200°С. Далее растворы нитратов магния и иттрия смешивали исходя из требуемого соотношения оксидов. После этого добавляли глицин с избытком 20% по отношению к стехиометрическиям

$$6Y (NO_3)_3 + 10NH_2CH_2COOH \rightarrow$$

$$\rightarrow 3Y_2O_3 + 20CO_2 + 25H_2O + 14N_2,$$

$$9Mg (NO_3)_2 + 10NH_2CH_2COOH \rightarrow$$

$$\rightarrow 9MgO + 20CO_2 + 25H_2O + 14N_2.$$

Полученный раствор прекурсора выпаривали в сушильном шкафу при температуре 110°С. Далее прекурсор разделяли на порции примерно по 2 г и в кварцевой колбе помещали в печь, предварительно нагретую до 500°С. В результате термического инициирования происходила реакция CBC с образованием высокодисперсных порошков, которые затем дополнительно отжигали при температуре 800°С в муфельной печи на воздухе в течение 5 ч.

Рентгенофазовый анализ порошков проводили с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000 (Си K_{α} -излучение, $\lambda = 1.54178$ Å) в диапазоне углов 20 от 20° до 90°. Шаг сканирования 20 составил 0.04°, время экспозиции – 3 с. Дифракционные углы рассеяния были взяты из базы данных PDF-2. Средний размер кристаллитов порошка D_{XRD} оценивали из уширений пиков дифрактограммы по уравнению Шеррера

$$D_{\rm XRD} = 0.9\lambda/(B\cos\theta),$$
 (1)

где B — ширина дифракционного пика на его полувысоте, θ — угол Брэгга, λ — длина волны рентгеновского излучения.

Теоретическую плотность композитов рассчитывали аддитивным методом, используя плотности индивидуальных оксидов магния и иттрия, равные 3.58 и 5.03 г/см³ соответственно [20, 21], в предположении, что эти оксиды не образуют соединений или твердых растворов.

Удельную площадь поверхности порошков $(S_{\text{БЭТ}})$ измеряли методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота на приборе Сорби-М (Мета, Россия). Эквивалентный диаметр частиц $D_{\text{БЭТ}}$, рассчитывали с допущением, что порошки имеют сферическую морфологию,

$$D_{\rm E\Theta T} = \frac{6}{\rho_{\rm reop} S_{\rm E\Theta T}}.$$
 (2)

Порошки консолидировали методом горячего прессования в вакууме в графитовой пресс-форме (диаметр 15 мм) при температуре 1400°С и одноосном давлении 45 МПа в установке собственного производства. Порошки предварительно прессовали в стальных пресс-формах при давлении 45 МПа. Компакты изолировали с помощью графитовой бумаги для облегчения процесса извлечения из пресс-форм. Нагрев осуществляли с помощью графитового нагревателя; остаточное давление в камере составляло не более 10 Па. После горячего прессования образцы дополнительно прокаливали на воздухе при 1100°С в течение 5 ч, затем шлифовали до толщины 1.0 мм и полировали до шероховатости $R_z \sim 0.1$ мкм.

Плотность керамик ($\rho_{_{Эксп}}$) измеряли методом гидростатического взвешивания на весах Sartorius CPA balance (Sartorius, Германия) с погрешностью 0.01 г/см³.



Рис. 1. Дифрактограммы CBC-порошков на основе MgO и Y_2O_3 разного состава; снизу приведены теоретические штрих-диаграммы из карточек индивидуальных оксидов.

Твердость по Виккерсу (*HV*) определяли с помощью твердомера HVS-1000 microhardness tester (SADT, Китай); индентирование выполняли под нагрузкой 20 Н в течение 30 с.

Инфракрасные спектры порошков и спеченных керамик регистрировали с помощью ИК-Фурье-спектрометра Bruker Tensor 27 (Bruker, Германия). Порошки MgO– Y_2O_3 смешивали в ступке с бромидом калия в соотношении 1 : 100 по массе и запрессовывали в вакуумируемой пресс-форме при одноосном давлении 500 МПа.

Морфологию порошков и микроструктуру керамики исследовали при помощи растрового электронного микроскопа (**РЭМ**) Auriga Cross-Beam (Carl Zeiss, Германия) при ускоряющем напряжении 3 кВ с детектором вторичных электронов. Средний размер зерен ($\langle G \rangle$) оценивали по микроснимкам излома поверхности (при подсчете размеров не менее 200 зерен).



Рис. 2. Удельная площадь поверхности $S_{\rm БЭТ}$, эквивалентный средний размер частиц $D_{\rm БЭТ}$ и размер области когерентного рассеяния $D_{\rm XRD}$ порошков на основе MgO и Y₂O₃ разного состава.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Методом СВС получена серия порошков MgO/Y_2O_3 с содержанием оксида магния 100, 70, 50, 30 и 0 об. %. Для полного окисления полупродуктов реакций горения они дополнительно прокаливались при температуре 800°С в течение 5 ч. Дифрактограммы полученных порошков приведены на рис. 1. Независимо от соотношения компонентов порошка все рефлексы, проиндексированные на дифрактограммах, относятся к кубическим Y₂O₃ (пр. гр. *Ia* $\overline{3}$, карточка PDF #00-041-1105) и MgO (пр. гр. *Fm*3*m*, карточка PDF #00-004-0829). Это свидетельствует об отсутствии фазовых превращений и реакций между Y₂O₃ и MgO во время синтеза. Вследствие нанокристаллической структуры дифракционные рефлексы всех порошков сильно уширены.

Величина удельной площади поверхности $S_{\rm БЭТ}$ полученных порошков практически не зависит от состава и находится в диапазоне 60–75 м²/г (см. рис. 2), что объясняется общим для всех составов механизмом протекания CBC-реакции. Эквивалентный размер $D_{\rm БЭТ}$ частиц порошка, определенный из значения удельной поверхности, в 2–3 раза превышает размер области когерентного рассеяния $D_{\rm XRD}$. Это связано как с поликристаллической структурой первичных частиц, так и с их неравноосной формой.

Все полученные порошки качественно сходны по морфологии и состоят из первичных частиц неправильной формы размером 10-30 нм, объединенных в рыхлые агломераты с пористой структурой. На рис. 3 показаны примеры РЭМ-микроснимков порошков MgO/Y₂O₃ с содержанием MgO 30 и 70 об. %.



Рис. 3. РЭМ-снимки порошков MgO/Y₂O₃ с содержанием MgO 30 (а), 70 об. % (б).

На рис. 4 приведены ИК-Фурье-спектры порошков MgO/Y_2O_3 разного состава. Высокая удельная поверхность порошков приводит к значительной адсорбции воды из атмосферы, что проявляет себя широким пиком валентных колебаний гидроксильных групп с максимумом



Рис. 4. ИК-спектры пропускания порошков MgO/Y₂O₃ разного состава.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 6 2022

при ~3400 см⁻¹ и деформационным колебанием H–O–H при ~1655 см⁻¹. Значительная основность оксида иттрия и особенно оксида магния приводит к образованию на поверхности карбонатов, которые обнаруживаются по интенсивным валентным колебаниям CO_3^{2-} -групп с максимумами в областях ~1020 см⁻¹ (v₁), ~1400 см⁻¹ (v₃) и ~1500 см⁻¹ (v₃) и деформационному колебанию ~980 см⁻¹ (v₂). Интенсивность данных полос возрастает с увеличением доли оксида магния.

Микроструктура и свойства керамики MgO/Y₂O₃. Синтезированные порошки были консолидированы в идентичных условиях методом горячего прессования. Средний размер зерна ($\langle G \rangle$) и плотность (рэкс) образцов приведены в табл. 1. Значения плотности композитов MgO/Y2O3 близки к рассчитанным аддитивным методом; их различие составляет менее 1% и, вероятнее всего, обусловлено остаточной пористостью и погрешностью экспериментальных данных. Меньшая плотность оксида магния по сравнению с оксидом иттрия позволяет изменением состава регулировать массу изделий из композита MgO/Y₂O₃. Например, при одинаковых размерах защитное окно из композита с 70 об. % MgO будет легче аналогичного изделия из композита с 30 об. % МдО на 15%, что немаловажно для ряда применений.

На рис. 5 приведены электронные микроснимки поверхности разлома индивидуальных оксидов магния и иттрия и композитов MgO/Y₂O₃. Структура керамики независимо от состава плотная, с незначительным количеством наноразмерных пор. Различная окраска зерен связана с распределением электронной плотности в образце: фаза с меньшим эффективным атомным номером (оксид магния) формирует темные области, а более "тяжелый" оксид иттрия выглядит ярче. Композит MgO/Y₂O₃ с соотношением макрокомпонентов 50 : 50 об. % имеет наименьший средний размер зерна (табл. 1). Это обусловлено наиболее сильными взаимными диффузионными ограничениями, которые создают фазы оксидов магния и иттрия, для миграции границ зерен. Максимальный средний размер зерна наблюдается в индивидуальных оксидах, так как при достижении высокой плотности в образцах начинается интенсивное протекание собирательной и вторичной рекристаллизации. Это особенно заметно на примере керамики оксида магния, где средний размер зерна более чем на порядок больше, чем в композитах.

Полученные образцы непрозрачны в видимом диапазоне. В спектрах пропускания керамик MgO/Y_2O_3 после горячего прессования (см. рис. 6) на длине волны 4.94 мкм наблюдается интенсивная полоса поглощения, типичная для многих материалов, полученных горячим прессо-

Таблица 1. Плотность и средний размер зерна керамических композитов MgO/Y₂O₃ разного состава

Содержание МдО, об. %	ρ _{теор} , г/см ³	ρ _{эксп} , г/см ³	$\langle G \rangle$, нм
100	3.58	3.54	4050
70	4.01	3.98	198
50	4.29	4.29	173
30	4.58	4.57	185
0	5.03	4.99	498

ванием (или ЭИПС) в графитовых формах без спекающих добавок [22]. Иногда ее объясняют наличием примесных карбонильных групп [17].



Рис. 5. Фрактограммы керамических образцов MgO/Y₂O₃, содержащих 100 (а), 70 (б), 50 (в), 30 (г), 0 об. % MgO (д).



Рис. 6. ИК-спектры пропускания керамики MgO/Y_2O_3 (50 об. % MgO): *1* – после горячего прессования, *2* – после дополнительного отжига на воздухе при 1100°С в течение 5 ч.

Однако тот факт, что карбонильные соединения термически неустойчивы и что полоса поглощения наблюдается, в том числе, в материалах, элементы которых не образуют карбонильных соединений (например, *s*-элементы — магний и пр.), говорит о том, что поглощение обусловлено валентными колебаниями оксида углерода(II), находящегося в порах.

После прокаливания образцов на воздухе при 1100°С в течение 5 ч пропускание в ИК-области спектра увеличивается на 5–10% за счет окисления остаточного углерода и заполнения кислородных вакансий, обусловливающих "серые" потери. Полоса поглощения при 4.94 мкм практически исчезает; образовавшийся оксид углерода(IV) реагирует с оксидами, что проявляются широкими полосами поглощения в диапазоне 6.5–7.5 мкм (валентные колебания CO_3^{2-} -групп ~1400–1500 см⁻¹). Данные полосы находятся вне "стандартного" рабочего диапазона таких материалов 2–5 мкм, поэтому не влияют на функциональные характеристики композитной керамики.

На рис. 7 представлены спектры пропускания керамических образцов MgO/Y_2O_3 различного состава, прокаленных на воздухе при 1100°C в течение 5 ч. Длинноволновый край поглощения лимитируется спектром пропускания оксида иттрия и сдвигается с ~8 до ~10 мкм с увеличением доли оксида магния. В коротковолновой области пропускание композитов MgO/Y_2O_3 лимитируется оптическими потерями на рассеяние на границах зерен, имеющих разные показатели преломления: 1.8869 для Y_2O_3 и 1.7085 для MgO [23, 24].

По сравнению с композиционными материалами полученные в работе однофазные образцы



Рис. 7. ИК-спектры пропускания керамических образцов MgO/Y_2O_3 различного состава, прокаленных на воздухе при 1100°C в течение 5 ч, содержащих 100 (1), 70 (2), 50 (3), 30 (4), 0 об. % MgO (5).

MgO и Y_2O_3 имеют меньшее пропускание. Это обусловлено большей подвижностью границ зерен при горячем прессовании, поэтому наряду с процессами уплотнения материалов происходит рост зерен с отрывом пор от границ. Такие поры, захваченные объемом зерна, удаляются очень медленно или, наоборот, могут являться центрами стока вакансий и увеличиваться в размере. В связи с этим для получения высокопрозрачной однофазной керамики требуется другой режим спекания и/или использование спекающих добавок.

Полученные значения пропускания композитов MgO/Y_2O_3 с содержанием MgO 50 и 30 об. % близки к теоретически достижимым и позволяют использовать данные материалы в создании оптических окон многих современных ИК-приборов для работы в диапазоне длин волн 2–5 мкм.

Механические характеристики материалов определяют параметры для расчета толщины оптических элементов, в т.ч. для оценки их применимости в приложениях, связанных с повышенными нагрузками в процессе эксплуатации. В табл. 2 представлены измеренные значения микротвердости полученных образцов на основе MgO и Y₂O₃.

Значение микротвердости чистого Y_2O_3 , указанное в табл. 2, соответствует данным [25–27]. Для чистого оксида магния известные значения микротвердости варьируются в довольно широком диапазоне 6.4–13 ГПа [28, 29]. Такой разброс можно объяснить наличием дефектного слоя гидроксокарбоната магния на поверхности керамики MgO, а также различием размера зерен. Нами не принимались меры по защите поверхности оксида магния от воздействия воды и кислых газов атмосферы, поэтому полученное значение отражает

Содержание MgO, об. %	<i>HV</i> , ГПа
100	6.4 ± 0.2
70	10.7 ± 0.2
50	10.6 ± 0.1
30	10.5 ± 0.2
0	8.3 ± 0.1

Таблица 2. Микротвердость керамических композитов на основе MgO/Y₂O₃ разного состава

реальную микротвердость поверхности, которая будет у оптического элемента в обычных условиях эксплуатации. Низкая химическая устойчивость MgO обусловливает его крайне редкое использование в оптических приборах, несмотря на очень хорошую теплопроводность и широкий диапазон пропускания.

Микротвердость в серии композитов MgO/Y₂O₃ в рамках доверительного интервала не различается. Похожие данные получены авторами [6, 7] для композиционных керамик MgO/Y₂O₃, изготовленных методами ЭИПС и ГИП. Микротвердость композитов близка к соответствующим значениям для кремния и значительно превосходит значения для других широко используемых ИК-материалов диапазона 2-5 мкм (например, MgF₂).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Керамика на основе MgO и Y2O3 с разным объемным соотношением индивидуальных оксидов изготовлена в идентичных условиях горячим прессованием порошков, полученных методом СВС. Средний размер зерна керамических образцов имеет экстремальную зависимость от состава минимальное значение (173 нм) наблюдается при отношении MgO : $Y_2O_3 = 50 : 50$ об. %, увеличение доли оксида магния приводит к более существенному росту зерен, чем увеличение доли оксида иттрия. Наибольшее пропускание в области 2-5 мкм, близкое к теоретическому пределу, достигнуто в образцах с содержанием оксида магния от 30 до 50 об. %. Микротвердость композитов в диапазоне составов от 30 до 70 об. % МдО совпадает в пределах погрешности HV = 10.5 - 10.7 ГПа и существенно превышает значения для индивидуальных оксидов иттрия и магния (8.3 и 6.4 ГПа соответственно).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-73-10127).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Jiang D.T., Mukherjee A.K.* Spark Plasma Sintering of an Infrared-Transparent Y₂O₃−MgO Nanocomposite // J. Am. Ceram. Soc. 2010. V. 93. № 3. P. 769–773. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03444.x
- Harris D., Cambrea L., Johnson L. et al. Properties of an Infrared-Transparent MgO:Y₂O₃ Nanocomposite // J. Am. Ceram. Soc. 2013. V. 96. № 12. P. 3828–3835. https://doi.org/10.1111/jace.12589
- 3. Xu S., Li J., Kou H., Shi Y., Pan Y., Guo J. Spark Plasma Sintering of Y₂O₃-MgO Composite Nanopowder Synthesized by the Esterification Sol-Gel Route // Ceram. Int. 2015. V. 41. № 2. P. 3312-3317. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.10.120
- Kim D.-S., Lee J.-H., Sung R.J., Kim S.W., Kim H.S., Park J.S., Improvement of Translucency in Al₂O₃ Ceramics by Two-Step Sintering Technique // J. Eur. Ceram. Soc. 2007. V. 27. P. 3629–3632. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.02.002
- Doherty R.D., Hughes D.A., Humphreys F.J., Jonas J.J., Jensen D.J., Kassner M.E., King W.E., McNelley T.R., McQueen H.J., Rollett A.D. Current Issues in Recrystallization: a Review // Mater. Sci. Eng., A. 1997. V. 238. P. 219–274. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(97)00424-3
- Liu L., Morita K., Suzuki T. S., Kim B.-N. Effect of Volume Ratio on Optical and Mechanical Properties of Y₂O₃/MgO Composites Fabricated by Spark-Plasma-Sintering Process // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. V. 41. P. 2096–2105. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.10.074
- Stefanik T., Gentilman R., Hogan P. Nanocomposite Optical Ceramics for Infrared Windows and Domes // Proc. SPIE. 2007. V. 6545. P. 65450A. https://doi.org/10.1117/12.719312
- Permin D.A., Boldin M.S., Belyaev A.V., Balabanov S.S., Novikova A.V., Koshkin V.A., Murashov A.A., Ladenkov I.V., Popov A.A., Lantsev E.A., Khamaletdinova N.M. IR-Transparent MgO/Y₂O₃ ceramics by Self-Propagating High-Temperature Synthesis and Spark Plasma Sintering // Ceram. Int. 2020. V. 46. № 10. Part B. P. 15786–15792.
 - https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.124
- Permin D.A., Belyaev A.V., Koshkin V.A., Ladenkov I.V., Fedotova I.G. Effect of Hot Pressing Conditions on the Microstructure and Optical Properties of MgO/Y₂O₃ Composite Ceramics // Inorg. Mater. 2021. V. 57. P. 858–866.

https://doi.org/10.1134/S0020168521080082

- Пермин Д.А., Беляев А.В., Кошкин В.А., Балабанов С.С., Попов П.А., Болдин М.С., Мурашов А.А., Сметанина К.Е., Ладенков И.В. Сравнение свойств композиционных керамик MgO/Y₂O₃ И MgO/Gd₂O₃, полученных методом горячего прессования // Инж.-физ. журн. 2022. Т. 95. № 5 (в печати).
- Xu S., Li J., Li C., Pan Y., Guo J. Hot Pressing of Infrared Transparent Y₂O₃-MgO Nanocomposites Using Sol-Gel Combustion Synthesized Powders // J. Am. Ceram. Soc. 2015. V. 98. P. 1019–1026. https://doi.org/10.1111/jace.13375
- 12. Xu S., Li J., Li C., Pan Y., Guo J. Infrared Transparent Y₂O₃/MgO Nanocomposites Fabricated by the Glu-

cose Sol–Gel Combustion and Hot Pressing Technique // J. Am. Ceram. Soc. 2015. V. 98. P. 2796–2802. https://doi.org/10.1111/jace.13681

 Ma H.J., Jung W.K., Baek C., Kim D.K. Influence of Microstructure Control on Optical and Mechanical Properties of Infrared Transparent Y₂O₃/MgO Nanocomposite // J. Eur. Ceram. Soc. 2017. V. 37. P. 4902– 4911.

https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.05.049

- Ma H.J., Jung W.K., Park Y., Kim D.K. A Novel Approach of an Infrared Transparent Er:Y₂O₃/MgO Nanocomposite for Eye-Safe Laser Ceramics // J. Mater. Chem. C. 2018. V. 6. P. 11096–11103. https://doi.org/10.1039/C7TC05991D
- Ma H.J., Jung W.K., Yong S.-M., Choi D.H., Kim D.K. Microstructural Freezing of Highly NIR Transparent Y₂O₃/MgO Nanocomposite Via Pressure-Assisted Two-Step Sintering // J. Eur. Ceram. Soc. 2019. V. 39. P. 4957–4964.

https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.07.029

- Ma H.J., Kong J.H., Kim D.K. Insight into the Scavenger Effect of LiF on Extinction of a Carboxylate Group for Mid-Infrared Transparent Y₂O₃-MgO Nanocomposite // Scr. Mater. 2020. V. 187. P. 37–42. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2020.05.001
- Yong S.-M., Choi D.H., Lee K., Ko S.-Y, Cheong D.-I., Park Y.-J., Go S.-I. Study on Carbon Contamination and Carboxylate Group Formation in Y₂O₃-MgO Nanocomposites Fabricated By Spark Plasma Sintering // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. V. 40. P. 847–851. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.10.035
- Kryzhanovska O.S., Safronova N.A., Balabanov A.E., Yavetskiy R.P., Dobrotvorskaya M.V., Li J., Petrushenko S., Tolmachev A.V., Matveevskaya N.A., Shulichenko E.N., Mayorov V.Yu., Sofronov D. Y₂O₃/MgO Highly-Sinterable Nanopowders for Transparent Composite Ceramics // Funct. Mater. 2019. V. 26. № 3. P. 829– 837.

https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02583.x

- Safronova N.A., Kryzhanovska O.S., Dobrotvorska M.V., Balabanov A.E., Tolmachev A.V., Yavetskiy R.P., Parkhomenko S.V., Brodskii R.Ye., Baumer V.N., Kosyanov D.Yu., Shichalin O.O., Papynov E.K., Li J. Influence of Sintering Temperature on Structural and Optical Properties of Y₂O₃-MgO Composite SPS ceramics // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 6537–6543.
- 20. Jiang N., Xie R.-J., Liu Q., Li J. Fabrication of Sub-Micrometer MgO Transparent Ceramics by Spark Plasma

Sintering // J. Eur. Ceram. Soc. 2017. V. 37. P. 4947–4953.

https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.06.021

- Saito N., Matsuda S.-ichi, Ikegami T. Fabrication of Transparent Yttria Ceramics at Low Temperature using Carbonate-Derived Powder // J. Am. Ceram. Soc. 1998. V. 81. P. 2023–2028. https://doi.org/10.15407/fm26.04.829
- Balabanov S., Filofeev S., Kaygorodov A., Khrustov V., Kuznetsov D., Novikova A., Permin D., Popov P., Ivanov M. Hot Pressing of Ho₂O₃ and Dy₂O₃ Based Magneto-Optical Ceramics // Opt. Mater.: X 2022. V. 13. P. 100125. https://doi.org/10.1016/j.omx.2021.100125
- Nigara Y. Measurement of the Optical Constants of Yttrium Oxide // Jpn. J. Appl. Phys.1968. V. 7. P. 404– 408. https://doi.org/10.1143/JJAP.7.404
- Stephens R.E., Malitson I.H. Index of Refraction of Magnesium Oxide // J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 1952. V. 49. P. 249–252. https://doi.org/10.6028/jres.049.025
- Ahmadi B., Reza S.R., Ahsanzadeh-Vadeqani M., Barekat M. Mechanical and Optical Properties of Spark Plasma Sintered Transparent Y₂O₃ Ceramics // Ceram. Int. 2016. V. 42. P. 17081–17088. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.07.218
- Tani T., Miyamoto Y., Koizumi M., Shimada M. Grain size dependences of Vickers Microhardness and Fracture Toughness in Al₂O₃ and Y₂O₃ Ceramics // Ceram. Int. 1986. V. 12. P. 33–37. https://doi.org/10.1016/S0272-8842(86)80007-4
- An L.Q., Ito A., Goto T. Transparent Yttria Produced by Spark Plasma Sintering at Moderate Temperature and Pressure Profiles // J. Eur. Ceram. Soc. 2012. V. 32. P. 1035–1040. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.11.023
- Nishida T., Shiono T., Fujioka H., Nishikawa T. MgO and MgO–SiC Whisker Composite Ceramics Prepared by Hot-Forge Processing // Jpn. J. Mater. Sci. 1989. V. 38. P. 1241–1246. https://doi.org/10.2472/JSMS.38.1241
- Ehre D., Chaim R. Abnormal Hall–Petch Behavior in Nanocrystalline MgO Ceramic // J. Mater. Sci. 2008. V. 43. P. 6139–6143. https://doi.org/10.1007/s10853-008-2936-z

УДК 621.039.736

ОТЖИГ МИНЕРАЛОПОДОБНЫХ МАТРИЦ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ВЫСОКОАКТИВНЫХ ОТХОДОВ

© 2022 г. И. В. Кузнецов^{1, *}, О. Н. Будин¹, А. С. Щепин¹, М. Ю. Каленова¹, И. М. Мельникова¹, Р. В. Сапрыкин¹, Н. И. Альжев¹

¹Акционерное общество "Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии", Каширское ш., 33, Москва, 115409 Россия

> *e-mail: ivan 7501966@mail.ru Поступила в редакцию 29.06.2021 г. После доработки 16.03.2022 г. Принята к публикации 18.03.2022 г.

Исследовано влияние отжига на химические и физические свойства минералоподобных матриц для иммобилизации редкоземельно-актиноидной фракции от переработки отработавшего ядерного топлива реакторов на тепловых нейтронах. Показано, что термическая постобработка матриц со структурами пирохлора Nd_2TiZrO_7 и орторомбической титанатной фазы $Nd_4Ti_9O_{24} + TiO_2$, полученных методом индукционной плавки в холодном тигле, снижает концентрацию дефектов кристаллической решетки. Отжиг в инертной атмосфере с изотермической выдержкой при температуре 850° С в течение 1-3 ч обеспечивает повышение гидролитической устойчивости. Термообработка матриц приводит к изменениям пределов прочности при изгибе и сжатии. Заметного влияния отжига на коэффициенты термического расширения и модули упругости не выявлено.

Ключевые слова: минералоподобная матрица, отжиг, высокоактивные отходы, прочность, гидролитическая устойчивость, теплопроводность

DOI: 10.31857/S0002337X22060057

введение

На сегодняшний день одной из важнейших проблем атомной энергетики является обращение с высокоактивными отходами (ВАО). Наиболее опасные отходы образуются на этапе переработки отработавшего ядерного топлива. Побочным продуктом консервативной технологии, основанной на растворении облученного топлива и экстракционном извлечении делящихся материалов (ДМ), является азотнокислотный раствор, содержащий продукты деления (ПД) и следовые количества актиноидов (до 1% от общей массы металлов в растворе) [1, 2]. Единственной освоенной технологией обращения с ним является включение в боросиликатные (Англия, Франция) или алюмофосфатные (Россия, ПО "Маяк") стекломатрицы [3-5]. В долгосрочной перспективе более предпочтительно использование процесса фракционирования, предполагаюшего переработку отходов с максимальным извлечением ДМ и других ценных компонентов [6-13]. Невостребованные ПД при этом объединяются по принципу сходства физико-химических свойств и выделяются в отдельные потоки (фракции), что позволяет выбрать для каждого из них специализированную оптимальную конечную форму.

В большинстве случаев выделяют две фракции: цезий-стронциевую, содержащую активные и стабильные изотопы Sr и Cs, а также значительные количества Ba; редкоземельно-актиноидную, содержащую изотопы лантаноидов от La до Gd включительно и следовые количества трансплутониевых элементов – Am и Cm [6–13].

В качестве наиболее перспективных консервирующих матриц для редкоземельно-актиноидной фракции рассматриваются титанатные, цирконатные и титанатно-цирконатные керамики со структурами минералов, характеризующихся высокой радиационной и химической устойчивостью [14–22].

Синтезировать минералоподобные матрицы (**MIIM**) можно различными высокотемпературными методами, включая электроимпульсное плазменное спекание, горячее изостатические прессование, самораспространяющийся высокотемпературный синтез и др. [21–25]. Оптимальным и наиболее пригодным способом для радиохимического производства является индукционная плавка в холодном тигле (**ИПХТ**), обеспечивающая получение максимально гомогенного и компактного продукта с высокой производительностью [26, 27]. Одна из особенностей технологии заключает-

ОТЖИГ МИНЕРАЛОПОДОБНЫХ МАТРИЦ

МПМ	Содержание, мас. %			
1/1111/1	Nd ₂ O ₃	TiO ₂	ZrO ₂	
Nd ₂ ZrTiO ₇ со структурой пирохлора	62.0	23.0	15.0	
Композит $Nd_4Ti_9O_{24} + TiO_2$ (орторомбический титанат и рутил)	30.0	66.7	3.3	

Таблица 1. Химический состав исследуемых МПМ

ся в образовании дефектов кристаллической решетки при охлаждении кристаллизующихся продуктов плавки в ИПХТ. приводящих к внутренним напряжениям и растрескиванию материала, образованию развитой поверхности, способствующей ускоренному выносу радионуклидов при контакте МПМ с растворами. Также переохлаждение расплава может провоцировать образование стеклоподобной фазы, уступающей по гидролитической устойчивости кристаллическому продукту с тем же химическим составом [19, 20]. В качестве решения предлагается отжиг, заключающаийся в термообработке матрицы при температурах ниже точки плавления с плавным нагревом, изотермической выдержкой и контролируемым охлаждением.

Целью настоящей работы является исследование влияния отжига на химические и физические свойства титанатно-цирконатных МПМ для иммобилизации редкоземельно-актиноидной фракции. Для ее достижения решались следующие задачи:

 обоснование способа и температурно-временных режимов отжига;

 проведение экспериментов по отжигу образцов МПМ;

 исследование и сравнение физических и химических свойств отожженных и неотожженных образцов МПМ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для экспериментов по отжигу использовались два вида титанатно-цирконатной керамики: со структурой пирохлора состава Nd_2ZrTiO_7 и композит, содержащий свободный рутил и не имеющую природных аналогов орторомбическую титанатную фазу $Nd_4Ti_9O_{24}$. Расчетные химические составы МПМ представлены в табл. 1.

Образцы МПМ синтезировались путем переплавки в ИПХТ гранулированного прекурсора, полученного при агломерации минералообразующих добавок (ZrO_2 и TiO_2) с азотнокислотным раствором Nd(NO₃)₃, имитирующим редкоземельно-актиноидную фракцию BAO.

В работе рассматривались два технологически приемлемых подхода. Первый предполагает использование камерной электропечи, оснащенной волокнистой либо керамической теплоизоляцией. Преимущество заключается в низких капитальных и эксплуатационных затратах. Однако при достаточной гибкости регулирования скорости нагрева снижение температуры лимитируется свободным охлаждением с полностью отключенными нагревателями.

Во втором варианте применяются герметичные электропечи с инертной атмосферой, оснащенные экранной теплоизоляцией и открытыми нагревателями. Данные аппараты работают при постоянном жидкостном охлаждении, позволяющем активно управлять снижением температуры и суточной производительностью.

При выборе условий отжига учитывался опыт термообработки керамических изделий [28-31], параметры отдельных этапов термообработки выбирались из различных источников и комбинировались в температурно-временные режимы. Скорости нагрева, охлаждения и время изотермической выдержки заимствованы из экспериментов по синтезу и термообработке функциональной керамики [28-30]. Затем подбирались температуры изотермической выдержки. Результаты тематически близкого исследования [31] показали, что полностью аморфизированная титанатная керамика со структурой пирохлора Gd₂Ti₂O₇, предназначенная для иммобилизации отходов оружейного плутония, полностью восстанавливала структуру после отжига при 1100°С на протяжении 12 ч. Значение 850°С определено в результате анализа работ, посвященных изучению радиационной устойчивости титанатно-цирконатного пирохлора. При указанной температуре аморфизация керамики состава $Gd_2Ti_{2-x}Zr_xO_7$ не наблюдалась ни при какой дозе внутреннего α-облучения [14]. Выбранные режимы термообработки сведены в табл. 2.

Эксперименты по отжигу МПМ в режимах 1, 2 проводились в муфельной печи СНОЛ 15/12 (AB UMEGA GROUP, Литва). Термообработка в режимах 3, 4 осуществлялась в вакуумной печи с экранной изоляцией СШВ 2200 (ООО "ВНИИ-ЭТО", Россия).

Фазовый состав МПМ определялся на порошковом рентгеновском дифрактометре ДРОН-4М (ПО "Буревестник", СССР) с использованием Си K_{α} -излучения. Построение дифракционных профилей и идентификация фаз проводились с

2022

Номер режима	1	2	3	4
Скорость нагрева, °С/мин	5	5	5	5
Температура отжига, °С	850	1100	1100	850
Время выдержки, ч	12	12	12	12
Скорость охлаждения, °С/мин	0.85*	0.85*	5	10
Атмосфера	Bos	вдух	Ap	гон
Тип печи	Камерная с керамической волокни- стой теплоизоляцией		Камерная с экранной теплоизоляцией	

Таблица 2. Режимы отжига МПМ со структурами пирохлора и орторомбического титаната

* Средняя скорость свободного охлаждения печи с волокнистой изоляцией после отключения нагревателей с температуры отжига до комнатной.

использованием ПО Match! (Crystallimpact Gmbh, Германия) с открытой базой данных COD.

Проверка химической устойчивости выполнялась в соответствии с ГОСТ Р 52126-2003 "Отходы радиоактивные. Определение химической устойчивости отвержденных высокоактивных отходов методом длительного выщелачивания". Химический анализ контактных растворов осуществлялся в испытательно-аналитическим центре АО "ВНИ-ИХТ" (аттестат аккредитации № ААС.А.00084) с помощью оптико-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой Vista PRO (Variап, Австралия).

Пределы прочности МПМ при сжатии и изгибе измеряли с помощью универсальной испытательной машины LFM-50 (Walter + Bai, Швейцария) в соответствии с ГОСТ Р 57606-2017 (ИСО 20504:2006) "Композиты керамические. Метод испытания на сжатие при нормальной температуре".

Модули Юнга при изгибе и сжатии измерялись акустическим методом в соответствии с требованиями ГОСТ Р 50926-96 "Отходы высокоактивные отвержденные. Общие технические требования".

Теплопроводность МПМ определялась расчетным методом по формуле

$$\lambda = ac\rho, \tag{1}$$

где *а* — коэффициент температуропроводности, MM^2/c ; *с* — удельная теплоемкость, Дж/(r K); λ — коэффициент теплопроводности, BT/(M K); ρ — плотность материала, r/cM^3 .

Теплоемкость и температуропроводность определяли с использованием дифференциального сканирующего калориметра DSC 404 F1 (Netzsch, ФРГ) и измерителя теплофизических параметров твердых тел LFA 457 (Netzsch, ФРГ) согласно известным методикам ASTM E1269-11 и ASTM E1461-13.

Температурные коэффициенты линейного расширения (ТКЛР) в диапазоне от 20 до 500°С определялись с применением горизонтального дилатометра с толкателем DIL 402 (Netzsch, ФРГ) в соответствии с ГОСТ Р 57743-2017 (ИСО 17139:2014) "Композиты керамические. Определение теплового расширения".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате термообработки на воздухе в режимах 1, 2 орторомбический титанат изменяет цвет, а МПМ со структурой пирохлора становится пористой и разрушается. Процесс отжига в инертной атмосфере не оказывает влияния ни на окраску, ни на целостность фрагментов (рис. 1, 2). В связи с этим сделан предварительный вывод о доокислении примесных нестехиометрических кислороддефицитных фаз, образующихся при охлаждении.

Результаты рентгенофазового анализа исходных и отожженных МПМ представлены на рис. 3 и 4. При исследовании структурных изменений матриц на основе природного аналога пирохлора Nd_2TiZrO_7 в качестве эталона использовался профиль съемки близкой фазы $Nd_2Ti_{0.4}Zr_{1.6}O_7$, показанный на рис. 3а. В сравнении с ними дифрактограмма исходной матрицы, полученной в ИПХТ (рис. 3б), характеризуется смещением и увеличением ширины пиков, указывающими на присутствие искажений кристаллической решетки. Для отожженных образцов (рис. 3в–3е) наблюдается сужение пиков, свидетельствующее об упорядочении и приближении структуры к эталону.

Результаты рентгенографических исследований МПМ со структурой орторомбического титаната $Nd_4Ti_9O_{24}$ показаны на рис. 4. Можно отметить, что в исходной матрице (рис. 4б) средствами ПО Match! обнаружены нестехиометрический титанат ($Nd_{1.68}Ti_2O_{6.52}$), и слабые рефлексы рутила (TiO_2). После отжига идентифицированы пики целевой фазы $Nd_4Ti_9O_{24}$, уступающие по интенсивности (при 2 $\theta \sim 27^\circ$) рефлексам рутила, некоторые из которых наблюдаются при тех же значениях 2 θ . Отличия дифрактограмм МПМ, термообработан-



Рис. 1. Внешний вид образцов МПМ целевого состава Nd_2TiZrO_7 до и после отжига.



Рис. 2. Внешний вид образцов МПМ целевого состава $Nd_4Ti_9O_{24} + TiO_2$ до и после отжига.

ных в режимах 2–4, заключаются в соотношении интенсивностей пиков $TiO_2 \kappa Nd_4 Ti_9O_{24}$, что может указывать на разную степень кристалличности фаз.

Для оценки влияния отжига на скорость выщелачивания неодима из МПМ проводилось по два параллельных эксперимента в идентичных условиях. Результаты испытаний МПМ со структурой пирохлора Nd_2ZrTiO_7 показаны на рис. 5. Видно, что во всех случаях скорость выщелачивания Nd^{3+} не превышает 10^{-6} г/(см² сут) на протя-



Рис. 3. Дифрактограммы МПМ со структурой пирохлора Nd₂TiZrO₇: а – эталон Nd₂Ti_{0.4}Zr_{1.6}O₇; б – исходный образец после сплавления в ИПХТ; в – после отжига в режиме 1; г – в режиме 2; д – в режиме 3; е – в режиме 4.



Рис. 4. Дифрактограммы МПМ со структурами орторомбического титаната и рутила $Nd_4Ti_9O_{24} + TiO_2$: а – эталон $Nd_4Ti_9O_{24}$; б – исходный образец после сплавления в ИПХТ; в – после отжига в режиме 1; г – в режиме 2; д – в режиме 3; е – в режиме 4.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 6 2022



Рис. 5. График изменения скорости выщелачивания неодима из МПМ со структурой пирохлора Nd₂ZrTiO₇.

жении всего испытания, термическая постобработка материала снижает интенсивность выщелачивания неодима во всем временном интервале. Лучшие показатели наблюдались у образца, отожженного в режиме 4, скорость выхода неодима в раствор на 28-е сутки снизилась на 63% (с 1.37 × 10^{-7} до 8.4 × 10^{-8} г/(см² сут)), что связано с упорядочением кристаллической структуры. МПМ, сформировавшие рыхлую пористую структуру, не испытывались в связи с очевидной непригодностью к использованию в качестве конечной формы для иммобилизации ВАО.

Результаты испытаний химической устойчивости МПМ со структурами орторомбического титаната и рутила (Nd₄Ti₉O₂₄ + TiO₂) показаны на рис. 6. Как видно, снижение скорости выщелачивания на 27% (с 7.12×10^{-9} до 5.6×10^{-9} г/(см² сут)) на 28-е сутки характерно для матрицы, отожженной в режиме 3.

Физические свойства измеряли исключительно на образцах, химическая устойчивость которых улучшилась в сравнении с исходным материалом. Результаты представлены в табл. 3 и 4.

Пределы прочности и модули упругости МПМ при сжатии близки к показателям технической керамики и существенно превосходят пороговые значения, регламентированные для алюмофосфатного стекла (**АФС**), составляющие 9×10^6 и 5.4×10^{10} Па соответственно. При этом керамические материалы хуже воспринимают изгибающие нагрузки,

МПМ	Со структур	ой пирохлора	Со структурой орторомбического титаната	
Образец	Исходный	Отожженный в режиме 4	Исходный	Отожженный в режиме 4
Предел прочности при сжатии ×10 ⁻⁶ Па	179 ± 26	98 ± 11	150 ± 10	101 ± 15
Упругий модуль (Юнга) при сжатии ×10 ⁻¹⁰ Па	17.8 ± 6	20.5 ± 15	21.0 ± 7	21.5 ± 1
Предел прочности при изгибе ×10 ⁻⁶ Па	57.8 ± 3.9	14.4 ± 2.3	20.6 ± 4.0	26.0 ± 0.7
Упругий модуль (Юнга) при изгибе ×10 ⁻⁹ Па	11.5 ± 0.3	8.0 ± 4.4	8.8 ± 1.0	9.4 ± 0.5

Таблица 3. Механические свойства отожженных и неотожженных МПМ

680



Рис. 6. График изменения скорости выщелачивания неодима из МПМ со структурами орторомбического титаната и рутила ($Nd_4Ti_9O_{24} + TiO_2$).

измеренные пределы прочности на изгиб не превысили 57.8 × 10⁶ Па.

Полученные значения ТКЛР и теплопроводности для матрицы $Nd_4Ti_9O_{24}$ составили $\leq 9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и 1–2 Вт/(м К) соответственно, что сопоставимо с показателями для АФС, являющегося аттестованной конечной формой ВАО в РФ.

Отжиг керамики со структурой пирохлора Nd_2ZrTiO_7 практически не влияет на ТКЛР, при этом происходит улучшение теплопроводности матрицы до 1.24—1.51 Вт/(м К) в диапазоне 20— 500°С.

Таким образом, установлено, что влияние отжига на механические и теплофизические свойства МПМ зависит от состава исходной матрицы. Принципиального улучшения качества МПМ, влияющего на безопасность долговременного хранения или захоронения, не наблюдается ни в одном из рассмотренных случаев.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование влияния отжига на химические и физические свойства титанатноцирконатных МПМ для иммобилизации редкоземельно-актиноидной фракции ВАО. Подтверждено упорядочение структуры и заметное снижение скорости выщелачивания неодима с 1.37×10^{-7} до 8.4×10^{-8} г/(см² сут) из МПМ со структурой пирохлора Nd₂ZrTiO₇, отожженной в инертной атмо-

Таблица 4.	Термические	свойства	МПМ до і	и после отжига
------------	-------------	----------	----------	----------------

МПМ	Со структуро	ой пирохлора	Со структурой орторомбического титаната	
Образец	Исходный	Отожженный в режиме 4 Исходный		Отожженный в режиме 4
Коэффициент теплопроводности в диапазоне 20–500°С, Вт/(м К)	0.91-1.18	1.24-1.51	1.54-1.71	1.37-1.44
ТКЛР в диапазоне 20–500°С, К ⁻¹	$9.12 \times 10^{-6} -$ 1.01×10^{-5}	$9.03 \times 10^{-6} -$ 1.02×10^{-5}	$6.96 \times 10^{-6} - 7.88 \times 10^{-6}$	$7.27 \times 10^{-6} - 8.27 \times 10^{-6}$

сфере при температуре 850°С в течение 12 ч. При этом зафиксировано снижение пределов прочности на изгиб и сжатие до 75 и 45% соответственно. Теплопроводность материала повышается в среднем на 33% – до 1.24–1.51 Вт/(м К) в диапазоне температур 20–500°С. Установлено, что отжиг не влияет на ТКЛР МПМ со структурой пирохлора.

Определено, что скорость выщелачивания неодима из МПМ со структурой орторомбического титаната, отожженной при 1100°С в течение 12 ч в инертной среде, снижается с 7.12 × × 10⁻⁹ до 5.6 × 10⁻⁹ г/(см² сут). Механические и теплофизические свойства материала при этом ухудшаются. Теплопроводность в диапазоне температур от 20 до 500°С уменьшается на ~6.5–20% до 1.37–1.44 Вт/(м К), ТКЛР увеличивается на 4.5–5% до 7.27 × 10⁻⁶–8.27 × 10⁻⁶ К⁻¹ в сравнении с исходным образцом. Предел прочности при сжатии снижается на 33% – до 101 МПа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Нагубнева М.И., Чижевская С.В., Магомедбеков Э.П., Остропиков В.В. Химическая технология переработки отработавшего ядерного топлива как объект экспортного контроля // Успехи в химии и химической технологии. 2017.Т. 31. № 10(191). С. 40–42.
- Бирюков Д.В., Блохин П.А., Самойлов А.А., Фролова О.Б. Анализ работ по переработке ОЯТ в контексте требований к окончательной изоляции РАО // Радиохимия 2018 : Сб. тез. Санкт-Петербург (17–21 сентября) 2018. С. 360.
- Goel A., Mccloy J.S., Pokorny R., Kruger A.A. Challenges with Vitrification of Hanford High-Level Waste (HLW) to Borosilicate Glass–An Overview // J. Non-Cryst. Solids:X. 2019. V. 4. P. 133.
- Zhu H., Wang F., Qilong L., Dongsheng L., Zhu Y. Structure Features, Crystallization Kinetics and Water Resistance of Borosilicate Glasses Doped with CeO₂ // J. Non-Cryst. Solids. 2019. V. 518. P. 57–65.
- 5. Ремизов М.Б., Козлов П.В., Логунов М.В. Концептуальные и технические решения по созданию на ПО "Маяк" установок остекловывания текущих и накопленных жидких ВАО // Вопросы радиационной безопасности. 2014. № 3(75). С. 17–25.
- Логунов М.В., Ворошилов Ю.А., Бабаин В.А., Скобцов А.С. Опыт освоения, промышленной эксплуатации и оптимизации комплексной экстракционно-осадительной технологии фракционирования жидких высокоактивных отходов // Радиохимия. 2020. Т. 62. № 6. С. 463–484.
- 7. *Тананаев И.Г., Мясоедов Б.Ф.* Методы и подходы к технологическому выделению ценных радионуклидов из отработавшего ядерного топлива // Радиохимия. 2016. Т. 58. № 3. С. 222–228.
- Баторшин Г.Ш., Кириллов С.Н., Смирнов И.В. Комплексное выделение ценных компонентов из техногенных радиоактивных отходов как вариант создания рентабельного ЗЯТЦ // Вопросы радиационной безопасности. 2015. № 3(79). С. 30–36.

- 9. Salvatores M., Palmiotti G. Radioactive Waste Partitioning and Transmutation Within Advanced Fuel Cycles: Achievements and Challenges // Prog. Part. Nucl. Phys. 2011. V. 66. № 1. P. 144–166.
- Мамчич М.В., Голецкий Н.Д., Ткаченко Л.И., Визный А.Н., Наумов А.А., Белова Е.В., Пузиков Е.А., Зильберман Б.Я. Разработка и проверка схемы фракционирования ВАО с использованием экстрагента TODGA в "легком" разбавителе // Радиохимия. 2021. Т. 63. № 4. С. 372–380.
- 11. Wei Y.Z. An Advanced Partitioning Process for Key Elements Separation from High Level Liquid Waste // Sci. China Chem. 2012. V. 55. № 9. P. 1726–1731.
- 12. Iqbal M., Waheed K., Rahat S.B., Mehmood T., Lee M.S. An Overview of Molecular Extractants in Room Temperature Ionic Liquids and Task Specific Ionic Liquids for the Partitioning of Actinides/Lanthanides // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2020. V. 325. № 1. P. 45–47.
- Nayak P., Kumaresan R., Venkatesan K.A., Antony M.P., Vasudeva Rao P.R. A New Method for Partitioning of Trivalent Actinides from High-Level Liquid Waste // Sep. Sci. Technol. 2013. V. 48. № 9. P. 1409–1416.
- 14. Лаверов Н.П., Омельяненко Б.И., Юдинцев С.В. Кристаллические породы как среда для захоронения радиоактивных отходов // Рос. хим. журн. 2010. Т. 54. № 3. С. 69–80.
- 15. Лаверов Н.П., Юдинцев С.В., Лившиц Т.С., Стефановский С.В., Лукиных А.Н., Юинг Р.Ч. Искусственные минералы со структурой пирохлора и граната: Матрицы для иммобилизации актинидсодержащих отходов // Геохимия. 2010. № 1. С. 3–16.
- McMaster S.A., Ram R., Faris N. Radionuclide Disposal Using the Pyrochlore Supergroup of Minerals as a Host Matrix A review // J. Hazardous Mater. 2009. V. 360. P. 257–269.
 https://doi.org/10.1016/j.ibazmat.2018.08.037

https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.08.037

- Xue J., Zhang K., He Z., Zhao W., Li W., Xie D., Luo B., Xu K., Zhang H. Rapid Immobilization of Simulated Radioactive Soil Waste Using Self-Propagating Synthesized Gd₂Ti₂O₇ Pyrochlore Matrix // Materials. 2019. V. 12 № 7. P. 1163. https://doi.org/10.3390/ma12071163
- Jafar M., Sengupta P., Achary S.N., Tyagi A.K. Phase Evolution and Microstructural Studies in CaZrTi₂O₇ (Zirconolite)-Sm₂Ti₂O₇ (Pyrochlore) System // J. Eur. Ceram. Soc. 2014. V. 34. № 16. P. 4373-4381. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc
- Tempest P.A. A Comparison of Borosilicate Glass and Synthetic Minerals as Media for the Immobilization of High-Level Radioactive Waste // Nucl. Technol. 1981. V. 52. № 3. P. 415–425. https://doi.org/10.13182/nt81-a32715
- 20. Boulos E.N., Depaula R.P., El-bayoumi O.H., Lagakos N., Macedo P.B., Moynihan C.T., Rekhson S.M. Crystallization of Nuclear Waste Disposal Glass //J. Am. Ceram. Soc. 1980. V. 63. № 9–10. P. 496–501. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1980.tb10751.x
- Potanina E.A., Orlova A.I., Nokhrin A.V., Mikhailov D.A., Boldin M., Sakharov N., Belkin O.A., Lantsev E.A., Tokarev M.G., Chuvil'deev V.N. Fine-Grained Tungstates SrWO₄ and NaNd(WO₄)₂ with the Scheelite Structure Prepared by Spark Plasma Sintering // Rus. J. Inorg.

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 6 2022

Chem. 2019. V. 64. № 3. P. 296–302. https://doi.org/10.1134/S0036023619030161

 Savinykh D.O., Orlova A.I., Khainakov S.A., Garcia-Granda S. New Phosphate-Sulfates with NZP Structure // Rus. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. № 6. P. 714– 724.

https://doi.org/10.1134/S0036023618060207

 Alekseeva L., Orlova A.I., Nokhrin V. Spark Plasma Sintering of Fine-Grain Ceramic-Metal Composites Based on Garnet-Structure Oxide Y_{2.5}Nd_{0.5}Al₅O₁₂ for Inert Matrix Fuel // Mater. Chem. Phys. 2018. V. 214. P. 516–526.

https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.03.091

- 24. Баринова Т.В., Подболотов К.Б., Боровинская И.П., Шукин А.С. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез керамических матриц для иммобилизации актинидсодержащих отходов // Радиохимия. 2014. Т. 56. № 5. С. 471–476.
- Похитонов Ю.А., Старченко В.А., Даляев И.Ю., Титов С.Л. Использование горячего изостатического прессования для изоляции радиоактивных отходов // Радиоактивные отходы. 2021. № 3(16). С. 20–29.

https://doi.org/10.25283/2587-9707-2021-3-20-29

 Стефановский С.В., Пташкин А.Г., Князев О.А., Юдинцев С.В., Никонов Б.С., Лапина М.И. Влияние условий синтеза на фазовый состав и строение торийсодержащей муратаитовой керамики // Физика и химия обработки материалов. 2007. № 4. С. 68–77.

- 27. Юдинцев С.В., Стефановский С.В., Стефановская О.И., Никонов Б.С., Никольский М.С. Межфазовое распределение урана в матрицах для иммобилизации редкоземельно-актинидной фракции высокорадиоактивных отходов // Радиохимия. 2015. Т. 57. № 6. С. 547–555.
- Непочатов Ю.К., Плетнёв П.М., Денисова А.А. Способ обжига керамических деталей: Пат. RU2 638 194. 2017.
- 29. Шляхтина А.В., Саввин С.Н., Левченко А.В., Колбанев И.В., Карягина О.К., Щербакова Л.Г. Синтез и высокотемпературная проводимость Ln₂Ti₂O₇ и LnYTi₂O₇ (Ln = Dy, Ho) // Неорган. материалы. 2008. Т. 44. № 3. С. 354–359.
- Лукин Е.С., Попова Н.А., Павлюкова Л.Т. Способ получения прозрачной высоколегированной Ег: ИАГ – керамики: Пат. RU 2 018 128 749. 2018.
- Jardine L.J., Armantrout G.A., Bourcier W.L., Brurnmond W.A., Ebbinghaus B.B., Shaw H.F., Van R.A. Weapons Pu Ceramics Formulations and Characterizations // U.S.-Russian Experts NATO Exchange Visit Meetings on Excess Pu Ceramics Formulations and Characterizations. 1998. https://www.osti.gov/servlets/purl/654329.

УДК 536.77+541.12+541.66+541.67

РАЗМЕРНЫЕ ОБЪЕМНЫЕ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛОВ ТИПА КDP, РАССЧИТАННЫЕ В МОДЕЛИ РЕШЕТОЧНОГО ГАЗА С МНОГОЧАСТИЧНЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

© 2022 г. Е. С. Зайцева^{1,} *, Т. Ю. Михайлова¹, С. П. Долин¹, Ю. К. Товбин¹

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия *e-mail: zaya261011@gmail.com Поступила в редакцию 09.01.2022 г. После доработки 30.03.2022 г. Принята к публикации 04.04.2022 г.

Сформулирован подход к расчету размерных объемных и поверхностных характеристик многодоменного кристалла типа KDP на основе модели решеточного газа (МРГ). Энергетические состояния разных конфигураций протонов, ответственных за возникновение спонтанной поляризации кристалла при понижении температуры, рассчитываются неэмпирически. С использованием статистической эквивалентности между ориентациями псевдоспинов кристалла KDP и состояниями занятости узлов MPГ компонентами бинарной смеси A + В получены уравнения, описывающие размерные зависимости критической температуры упорядочения, межфазного и поверхностного натяжений. Расчеты проведены в квазихимическом приближении с учетом прямых корреляций между соседними компонентами A и B. Критическая температура упорядочения, межфазное (MH) и поверхностное (ПН) натяжения рассмотрены как функции линейного размера L кубического домена, когда вклад поверхности в термодинамические функции вещества становится существенным. Расчет размерной зависимости величины MH выполнен для 180-градусной ориентации соседних фаз. Установлено, что все три размерные зависимости критической температуры упорядочения, MH и ПH в безразмерном виде, нормированном на соответствующую величину для макрообразца, уменьшаются при уменьшении линейного размера L.

Ключевые слова: семейство KDP, структурный фазовый переход, квантово-химическое моделирование, модель решеточного газа, малые системы, размерный фактор, критическая температура упорядочения

DOI: 10.31857/S0002337X2206015X

введение

Объемные свойства сегнетоэлектриков (СЭ) изучаются более семидесяти лет [1-7]. При понижении температуры СЭ переходят в состояние спонтанной поляризации, которое связано с процессами упорядочения ионов в решетках многоатомных кристаллов, состоящих из двух и более сортов ионов. В зависимости от механизма формирования упорядоченного состояния выделяют СЭ типа смещения (смещение мягких подрешеток в поле потенциала жестких подрешеток) и СЭ типа порядок-беспорядок (перераспределение отдельных ионов между эквивалентными положениями вблизи других подрешеток).

Поверхностные свойства и размерные зависимости СЭ изучаются порядка тридцати лет. Процессы появления спонтанной поляризации изучались в полимерных пленках [8, 9], в различных наноструктурах СЭ типа смещения: пленках [10, 11], проводящих монокристаллах, проводящих композитах, в т. ч. на основе пористых металлических матриц с внедренными СЭ типа KNO₃, NaNO₂ и др. (см., например, [12–19]).

Аналогичных данных по композитам в пористых матрицах для СЭ типа порядок-беспорядок гораздо меньше (см., например, [20–31]). В них исследуются закономерности поведения критической температуры упорядочения триглицинсульфата (**TГС**) и его модифицированных аналогов в пористых оксидах алюминия и кремния, в матрице NO_2 и других пористых материалах в зависимости от геометрии кристаллов и свойств нанокомпозитов (которые важны для разных прикладных применений). Кристалл **ТГС** активно исследуется экспериментально (фазовый переход (**ФП**) при температуре около 50°С) [6]. У него есть два типа водородных связей и три симметрически неэквивалентных группы ионов глицина. Меха-

низм перехода считается связанным с упорядочением порядок-беспорядок не только протонов на двух разных типах водородных связей (OHO, NHO), но и одного из типов ионов глицина.

Другим общеизвестным примером СЭ типа порядок-беспорядок являются кристаллы дигидрофосфата калия KH_2PO_4 (KDP) и его модификаций [1–6]. Выбор KDP в данной работе обусловлен тем, что, видимо, это самая простая система СЭ типа порядок—беспорядок. В ней реализуется перераспределение протонов вдоль водородной связи между двумя соседними ионами кислорода (KH_2PO_4). Она значительно проще системы ТГС, для которой применение псевдоспиновой модели, да и само квантовохимическое моделирование с помощью малых молекулярных кластеров неочевидно.

Как правило, все эксперименты для СЭ трактуются [32–43] с позиции феноменологической теории Ландау [44–49], в которой не учитываются эффекты корреляции взаимодействующих частиц. Для СЭ типа порядок-беспорядок часто используются более точные методы статфизики, основанные на модели Изинга [3, 50, 51], которые традиционно применяются для других упорядоченных систем (сплавов, растворов, адсорбированных частиц и т.д.) [52–55]. Модель Изинга эквивалентна модели решеточного газа (**МРГ**) [49, 50, 56].

С помощью МРГ впервые исследовано влияние размера ограниченного по объему домена на величину критической температуры T_{cr} упорядочения бинарного сплава АВ стехиометрического состава А : В = 1 : 1 [57, 58]. Согласно этой эквивалентности, результаты по влиянию размеров домена на T_{cr} [57, 58] также относятся к исследованию на микроскопическом уровне влияния размера домена в СЭ типа порядок-беспорядок на величину критической температуры $T_{cr}(L)$, где L – сторона кубического домена. Было установлено, что при уменьшении размера домена уменьшается T_{cr} , а также исследовано влияние внешнего поля, ограничивающего размер домена, и учета эффекта непрямых корреляций на значения T_{cr}. Привлечение МРГ впервые позволило вывести анализ размерных эффектов в СЭ типа порядокбеспорядок с фазовым структурным переходом второго рода на уровень микроскопического анализа фазовых переходов первого рода [59].

Традиционно межионные взаимодействия описываются с помощью эффективных парных потенциалов [1–6] или потенциалов электростатического [7] взаимодействия. При этом часто вводят представления, уменьшающие энергию кулоновского потенциала. С этой целью используют понятия о долях ковалентности связей в ионных кристаллах ([2], стр. 9) или о долях энергии деполяризации [2, 60] при формировании доменов: этот путь дает уменьшение энергии деполяризации на два-три порядка ([2], стр. 100). В последнее время для определения параметров межионного взаимодействия привлекают квантовохимические подходы. Эти методы оказались достаточно удачными для ряда СЭ типа порядок-беспорядок $(K(H/D)_{2}PO_{4})$ [61–63], что позволило обсуждать энергетику не только объемных состояний, но и межфазных границ кристаллов, которые обычно трактуются на основе более грубых оценок [64, 65]. В результате, система $K(H/D)_2PO_4$ практически единственная, которая имеет квантовохимическое описание энергии локальных кластеров, хорошо коррелирующее с экспериментальными данными, поэтому микроскопические изменения рассчитываемых энергий кластеров в данной системе могут быть отражены только с микроскопических статистических помощью подходов.

В данном исследовании разработана статистическая модель доменных границ в СЭ типа кристаллов KDP как для открытой поверхности (вакуум), так и для межфазной границы 180-градусной доменной структуры, а также методика расчетов поверхностного натяжения (**ПН**) на границе с вакуумом и межфазного натяжения (**МН**) для многодоменной структуры. Решение этой задачи связано с обсуждением вопроса о проблемах расчета **ПН** на границе раздела фаз с многочастичными потенциалами в **МР**Г.

Напомним, что термодинамическое понятие фазы, введенное Гиббсом, автоматически подразумевает наличие границы, которая характеризуется ПН [66]. Если есть фаза, то должно быть ПН, и наоборот. Понятие ПН доменной стенки было хорошо известно создателям феноменологической теории еще до ее формулировки (оно использовалось в работах 1935 г. (стр. 212) и 1934 г. (стр. 216) [67]), где также дано определение понятия ПН доменной стенки как межфазной границы. Однако со временем понятие ПН уходит из литературы по фазовым переходам в СЭ, оно заменяется на удельную поверхностную энергию стенки ([6], стр. 138). С точки зрения термодинамики Гиббса эта замена не является эквивалентной, особенно для искривленных границ и малых систем, т.к., помимо введения самой разности свободных энергий, должно быть сформулировано и условие на положение разделяющей поверхности, к которой относится данное ПН. В итоге, понятие ПН для ФП 2-го рода неявно перенесено в граничные условия. В то же время для ФП 1-го рода понятие ПН сохраняется, и более чем 70 лет размерная зависимость ПН является основным объектом теории и эксперимента. Работы по ФП 1-го рода ориентировались на расслаивающиеся системы, что много проще, чем ФП 2-го рода в многоатомных кристаллах со сложными потенциальными взаимодействиями. Это позволило значительно продвинуться в анализе размерных эффектов для ФП 1-го рода [59].

В данной работе демонстрируется, что общие термодинамические принципы работают и в случае твердофазных систем. Это утверждение позволило не только впервые представить МН и ПН как функции размера домена, но и связать энергию локального кластера с этой размерной зависимостью. Это открывает потенциальную возможность для связи наблюдаемых характеристик с локальными энергиями между ионами в объемной фазе и на границе доменов.

КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Квантовохимическое моделирование СЭ рассматривает небольшие молекулярные кластеры с геометрией, отвечающей экспериментальным данным о кристалле. В рамках однодоменного приближения даже малые модельные кластеры хорошо воспроизводят критическую температуру СЭФП, особенно если задача решается с учетом туннелирования и дальнодействия [63, 68]. Увеличение размера кластера, необходимое для рассмотрения доменных эффектов, требует увеличения вычислительных затрат, при этом выбор модельного кластера существенно ограничен, так как оказывается критически важным максимально полный учет не только параметров водородных связей, но и симметрии образца. Для ряда модельных кластеров с числом элементарных PO₄-тетраэдров от трех до семи показано [68, 69], что лишь высокосимметричные модели способны верно передать основные характеристики СЭФП. Так, расчет для крестовидного пентатетраэдрического кластера, рассмотренного отдельно или расширенного вдоль одной из осей (до 6 или 7 тетраэдров), качественно верно воспроизводит основное СЭ-состояние и дает разумную оценку для критической температуры СЭФП. При этом для кластеров с тем же числом элементарных тетраэдров, но другой формы – линейных, угловых, Т-образных – в расчетах основным оказывается состояние, отвечающее не СЭ-, но антисегнетоэлектрическому (АСЭ) упорядочению. Различие в энергиях между АСЭ- и СЭ-состояниями в таких моделях падает с ростом размера кластера, но этот рост ограничен возможностями неэмпирического расчета. Поэтому логичным оказывается учет доменных эффектов с помощью статистических методов на базе результатов квантовохимического расчета для кластера разумного размера.

Расчет. Для выбранного кластера осуществляется расчет (B3LYP/6-311+G**) всех 16 энергий, отвечающих всевозможным значениям четырех псевдоспинов в центральном тетраэдре.



Рис. 1. Конфигурация 1К2К3К4К.

Схема кластера показана на рис. 1. В табл. 1 показаны различия между энергиями 16 конфигураций для четырех протонов, находящихся вокруг катиона фосфора. Расположение протонов отвечает конфигурации 1К2К3К4К, где порядковое число означает номер протона, а символ К (D) означает короткую (длинную) связь относительно центрального иона фосфора.

Рассчитанные разности энергии по отношению к конфигурации 16 относятся к полной энергии взаимодействия между протонами со всеми окружающими их электронами и ионами KDP. Эти разности наглядно демонстрируют обсуждаемую корреляцию между энергиями конфигураций псевдоспинов системы и энергиями компонентов А и В в МРГ. Энергия с четырьмя короткими связями принята за нулевую. По мере увеличения числа длинных связей различие в энергиях конфигураций увеличивается, максимальная величина энергетических отличий относится к четырем длинным связям. Простейшее отнесение изменения энергии конфигурации к числу ее длинных связей указывает на их пропорциональность (которая, однако, несколько отличается от линейной зависимости).

Коэффициент пропорциональности между энергиями псевдоспинов и энергиями конфигураций МРГ не может быть однозначно определен без детального анализа всех вкладов в эти энергии от взаимодействий с электронами и ионами системы (в силу необходимости уточнения этих вкладов в алгоритме расчета). Поэтому выделение

Δε, эВ № Конфигурация D Ε F G 1 1D2D3D4D 2.125 2.100 2.056 2.042 2 1K2D3D4D 1.443 1.534 1.585 1.648 3 1D2D3K4D 1.443 1.404 1.339 1.301 0.993 4 0.847 0.922 0.954 1K2D3K4D 5 1D2K3D4D 1.443 1.419 1.347 1.315 0.954 0.979 1.025 6 1K2K3D4D 0.863 7 0.822 1D2K3K4D 0.863 0.729 0.673 8 0.374 0.449 0.453 0.475 1K2K3K4D 9 1D2D3D4K 1.443 1.346 1.297 1.261 0.881 0.928 0.970 10 1K2D3D4K 0.863 0.679 11 1D2D3K4K 0.863 0.748 0.618 12 1K2D3K4K 0.374 0.375 0.402 0.420 13 1D2K3D4K 0.847 0.749 0.673 0.619 0.438 14 1K2K3D4K 0.374 0.393 0.413 15 1D2K3K4K 0.374 0.258 0.161 0.081 0.000 0.000 0.000 0.000 16 1K2K3K4K

Таблица 1. Относительные энергии полного списка конфигураций ближайших протонов вблизи центрального иона фосфора

вкладов взаимодействий между отдельными протонами практически невозможно, можно только обсуждать их соответствие другим версиям записи энергии системы.

Ниже обсудим три варианта соответствия между энергиями из квантовохимических расчетов и эффективным парным параметром латерального взаимодействия ω в МРГ, используемым для расчета размерных эффектов. Простейший случай относится к использованию средней энергии взаимодействия между протонами. Эта средняя энергия может быть напрямую соотнесена с параметром взаимодействия ω . Тогда непосредственное применение уравнений МРГ дает возможность получить размерные зависимости T_{cr} и поверхностных характеристик – МН и ПН (см ниже).

Более точным является учет отклонений изменений энергий между конфигурациями в зависимости от числа длинных связей — это определяет второй способ соответствия, учитывающий многочастичный характер взаимодействий в квантовохимических расчетах.

Оба соответствия основаны на данных об энергиях для однородной фазы СЭ-кристалла. В них наличие границ не влияет на значения энергетических параметров, что является определенным приближением, т.к. прямой квантовохимический расчет указывает на влияние изменения энергий тех же самых 16 конфигураций под действием соседних протонов, влияющих на их энергетику (см. табл. 1). В этом случае квантовая химия оценивает влияние структуры границы на энергии псевдоспинов внутри объема и на границе, а МРГ одновременно учитывает изменения энергий за счет границы и отражает размерные эффекты.

Отметим, что в работах [62, 63, 68] удачное согласие с экспериментом было получено за счет использования статистической части теории для СЭ типа порядок-беспорядок Вакса [3]. Данная оценка исходит из использования энергий для четырех связанных псевдоспинов (в виде квадрата) (табл. 1). С точки зрения Займана [70], статическая часть задачи описания СЭ типа порядокбеспорядок в рамках теории молекулярного поля достаточна точная для качественных оценок по сравнению с проблемой расчета квантовохимических энергий конфигураций. Здесь под термином "молекулярное поле" понимается весь класс приближенных кластерных методов (так, квадраты псевдоспинов обеспечивают ~7% от точного значения T_{cr}, а простейший кластер из двух псевдоспинов – ~20%). Ниже для описания размерных эффектов ограничимся использованием кластера из двух псевдоспинов - это т.н. квазихимическое приближение (КХП) учета прямых корреляций.

Данные по учету влияния границы на энергии тех же конфигураций протонов представлены в табл. 1. В столбце *D* приведены энергии для всех 16 возможных конфигураций псевдоспинов в полносимметричном окружении. Следующие столбцы иллюстрируют приближение деформирующей границы: в соседнем с центральным элементарном тетраэдре, ближайшем к границе, протоны из его внешнего окружения смещаются по направлению от центра — сначала один (столбец E), затем два (F) и, наконец, все три периферических протона (G). Видно, что наличие границы незначительно, но уменьшает весь диапазон энергий 16 возможных псевдоспиновых конфигураций, при этом снимается вырождение тех из них, что были вырождены в полносимметричном случае, и расщепление этих состояний выражено тем сильнее, чем больше влияние границы, которая модулирует среднее молекулярное поле, создаваемое для четырех центральных псевдоспинов их окружением.

Ниже рассмотрены три ситуации, для которых строятся уравнения МРГ: 1) квантовая химия дает одну среднюю оценку энергии взаимодействия между псевдоспинами, тогда МРГ дает для нее размерные оценки; 2) квантовая химия дает средние оценки энергий взаимодействия для типовых конфигураций протонов, тогда МРГ должна учесть более детальное описание энергии и дать размерные оценки; 3) квантовая химия оценивает влияние границы на энергии псевдоспинов внутри объема и на границе, тогда МРГ учитывает изменение энергий за счет границы и дает размерные эффекты.

ОСНОВЫ МОДЕЛИ РЕШЕТОЧНОГО ГАЗА

При понижении температуры в кристаллах типа KDP возникает спонтанная поляризация, связанная с характером распределения протонов по водородным связям, формирующих разное количество длинных и коротких связей относительно ионов фосфора. С этой физической картиной в рамках МРГ сопоставляются распределения частиц А и В внутри своих ячеек, в которых происходит замена одной из частиц А или В на другую В или А [3, 50-56]. То есть число относительно смешенных протонов заменяется на число измененных состояний занятости узлов МРГ компонентами смеси А + В. Этот путь с привлечением понятия о бинарной смеси А + В стехиометрического состава А : В = 1 : 1 оказался эффективным для исследования термодинамики упорядоченных систем, в т.ч. поверхностных и размерных эффектов [57, 58].

Энергия частиц бинарной смеси A + B задается парными эффективными потенциалами взаимодействия ε_{ij} (*i*, *j* = A, B), которые отвечают за упорядочение компонентов в решетке с числом ближайших соседей *z* [57]. В нашем случае система состоит из двух взаимопроникающих подрешеток в простой кубической решетке (z = 6). Первую подрешетку, узлы которой преимущественно заняты частицами А, обозначим через α , вторую подрешетку, узлы которой преимущественно заняты частицами В, обозначим через β . Каждый узел α -подрешетки окружен узлами β -подрешетки, и наоборот. Это позволяет задать упорядоченное состояние частиц с помощью введенных в [55] функций распределения узлов разного типа: $f_{\alpha} = f_{\beta} = 1/2$, $z_{\alpha\beta} = z_{\beta\alpha} = z$.

Обозначим через θ_f^A вероятность заполнения узлов типа *f* частицами А. Уравнения [55, 57] в КХП локальных заполнений узлов разного типа в однородной объемной фазе (внутренние степени свободы частиц и их парные потенциалы взаимодействия, аппроксимируемые параметрами $\omega = \epsilon^{AA} + \epsilon^{BB} - 2\epsilon^{AB}$, не зависят от типа узла подрешетки) и в переходной области на границе домена в зависимости от $a_f^i P_f^i$, где P_f^i и a_f^i – локальное давление и локальная константа Генри компонента *i*, запишутся как

$$\frac{a_f^A P_f^A}{a_f^B P_f^B} = \frac{\theta_f^A}{1 - \theta_f^A} \prod_{g \in G(f)} \left[t_{fg}^{AB} \exp\left\{\beta\left(\varepsilon^{BB} - \varepsilon^{BA}\right)\right\} + t_{fg}^{AA} \exp\left\{\beta\left(\varepsilon^{AB} - \varepsilon^{AA}\right)\right\}\right]^{z_{fg}},\tag{1}$$

где произведение берется по всем типам соседей *g* в окружении узла *f*.

Условная вероятность нахождения частиц АА в соседних узлах *fg* определяется как $t_{fg}^{AA} = \theta_{fg}^{AA}/\theta_{f}^{A}, \ \theta_{fg}^{AA} = 2\theta_{f}^{A}\theta_{g}^{A}/(\delta + b), \ \delta = 1 + x \times (1 - \theta_{f}^{A} - \theta_{g}^{A}), \ b = (\delta^{2} + 4x\theta_{f}^{A}\theta_{g}^{A})^{1/2}.$ Также выполняются нормировки: $\sum_{j} t_{fg}^{ij} = 1$ и $\sum_{j} \theta_{fg}^{ij} = \theta_{f}^{i}.$

Средняя мольная плотность компонента A смеси задается как $\theta^{A} = \sum_{f} f_{f} \theta_{f}^{A}$, где f_{f} – доля узлов типа f от всех узлов домена.

Уравнение (1) дает размерные оценки при одной средней оценке энергии взаимодействия между псевдоспинами ω , представляемой квантовой химией (первая ситуация).

Уравнения с учетом эффективных многочастичных взаимодействий строятся аналогичным образом [55]:

$$\frac{a_{f}^{A}P_{f}^{A}}{a_{f}^{B}P_{f}^{B}} = \frac{\theta_{f}^{A}}{\theta_{f}^{B}} \sum_{\langle k_{fg} \rangle_{g}} \exp\left\{\beta\left(E^{B}\left(k_{f}\right) - E^{A}\left(k_{f}\right)\right)\right\} \times \\ \times \prod_{g \in G(f)} C_{z_{fg}}^{k_{fg}}\left(t_{fg}^{AA}\right)^{k_{fg}}\left(t_{fg}^{AB}\right)^{z_{fg}-k_{fg}},$$

$$(2)$$

где под знаком суммы перебираются различные комбинации чисел k_{fg} частиц А в узлах g вокруг узла f; $C_{z_{fg}}^{k_{fg}}$ – число сочетаний k_{fg} частиц А по z_{fg} узлам вокруг центрального узла f; k_f – суммарное число частиц А вокруг узла типа f, $k_f = \sum_g k_{fg}$. Выражение для энергии задается либо из квантовохимического расчета кластера при более детальном описании энергии для каждого числа частиц k_f (относящихся к числу длинных связей) (ситуация 2), либо из аппроксимирующего их выражения

$$E^{i}(k_{f}) = \varepsilon_{iA}k_{f}(1 + (k_{f} - 1)\Delta\varepsilon_{iA}) + \varepsilon_{iB}(z - k_{f})(1 + (k_{f} - 1)\Delta\varepsilon_{iB}),$$
(3)

где $\Delta \varepsilon_{ii}$ – модельные параметры.

Парные функции t_{fg}^{AA} определяются через решение системы уравнений:

$$\frac{a_{f}^{A}P_{f}^{A}}{a_{f}^{B}P_{f}^{B}} = \frac{\theta_{fh}^{AA}}{\theta_{h}^{A} - \theta_{fh}^{AA}} \sum_{\{k_{fg}\}_{g}^{*}} C_{z_{fh}}^{k_{fh}+1} \left(t_{fh}^{AA}\right)^{k_{fh}} \left(t_{fh}^{AB}\right)^{z_{fh}-1-k_{fh}} \times \exp\left\{\beta\left(E^{B}\left(k_{f}+1\right)-E^{A}\left(k_{f}+1\right)\right)\right\} \times \left(4\right) \\ \times \prod_{g\neq h} C_{z_{fg}}^{k_{fg}} t_{fg}^{k_{fg}} \left(1-t_{fg}\right)^{z_{fg}-k_{fg}}.$$

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 6 2022
Для неоднородных ситуаций на границе локальные изотермы при варьировании способов расстановки k_{fg} частиц по z_{fg} узлам (конфигурации σ_{fg}) выражается как

$$\frac{a_{f}^{A}P_{f}^{A}}{a_{f}^{B}P_{f}^{B}} = \frac{\theta_{f}^{A}}{\theta_{f}^{B}} \sum_{\{k_{fg}\}_{g}} \sum_{\{\sigma_{fg}(k_{fg})\}} \exp\left\{\beta\left(E_{f}^{B}\left(\{k_{fg}\},\{\sigma_{fg}\}\right) - E_{f}^{A}\left(\{k_{fg}\},\{\sigma_{fg}\}\right)\right)\right\} \times \prod_{g \in G(f)} \left(t_{fg}^{AA}\right)^{k_{fg}} \left(t_{fg}^{AB}\right)^{z_{fg}-k_{fg}} b_{\sigma_{fg}(k_{fg})}^{\sigma_{fg}(0)}.$$
(5)

Аналогичное уравнение для парной функции θ_{fh}^{AA} имеет вид:

$$\frac{a_{f}^{A}P_{f}^{A}}{a_{f}^{B}P_{f}^{B}} = \frac{\theta_{fh}^{AA}}{\theta_{h}^{A} - \theta_{fh}^{AA}} \sum_{\{k_{fg}\}_{g}^{*}} \sum_{\{\sigma_{fg}(k_{fg})\}} \left(t_{fh}^{AA}\right)^{k_{fh}} \left(t_{fh}^{AB}\right)^{z_{fh}-1-k_{fh}} b_{\sigma_{fh}(k_{fh}+1)}^{\sigma_{fh}(1)} \times \exp\left\{\beta\left(E_{f}^{B}\left(k_{fh}+1,\left\{k_{fg\neq h}\right\},\left\{\sigma_{fg}\right\}\right)-E_{f}^{A}\left(k_{fh}+1,\left\{k_{fg\neq h}\right\},\left\{\sigma_{fg}\right\}\right)\right)\right\} \times \prod_{g\neq h} t_{fg}^{k_{fg}}\left(1-t_{fg}\right)^{z_{fg}-k_{fg}} b_{\sigma_{fg}(k_{fg})}^{\sigma_{fg}(0)}.$$
(6)

Здесь *f*, *g* и *h* – типы узлов, причем в каждый тип входят узлы с одинаковым окружением, так что все числа связей *z_{fg}* целочисленные. В уравнении (5) для каждых заданных чисел частиц {*k_{fg}*}, $\Sigma_g k_{fg} = k_f, k_f$ – число частиц A в соседних узлах вокруг узла типа *f*, с заданными конфигурациями { $\sigma_{fg}(k_{fg})$ } рассчитывается функция неидеальности, в которую входят энергия $E_f^i({k_{fg}},{\sigma_{fg}})$ кластера со всеми соседями центрального узла заданной конфигурации и число перестановок $b_{\sigma_{fg}(k_{fg})}^{\sigma_{fg}(0)}$ заданных конфигураций { $\sigma_{fg}(k_{fg})$ } заданных частиц {*k_{fg}*}.

Уравнение (6) построено при условии, что один узел типа *h* априори занят частицей, поэтому в первой сумме по $\{k_{fg}\}^*$ значение k_{fh} варьируется от 0 до $(z_{fh} - 1)$, а остальные значения k_{fg} , $g \neq h - \text{ or } 0$ до z_{fg} , где z_{fh} и z_{fg} – числа пар заданного типа. Это также отражено в числе перестановок $b_{\sigma_{fh}(k_{fh}+1)}^{\sigma_{fh}(1)}$ для *fh* и в энергии кластера $E_f^i(k_{fh}+1,\{k_{fg\neq h}\},\{\sigma_{fg}\}).$

Решение системы уравнений (5) и (6) позволяет получить оценки размерных эффектов при учете влияния границы на энергии псевдоспинов как внутри объема домена, так и на его границе (ситуация 3).

Система уравнений (1)—(6) решается итерационным методом Ньютона при заданном соотношении плотности компонентов в системе θ^{A} : $\theta^{B} = 1$: 1 при отсутствии вакансий, т.е. $\theta^{A} = 0.5$ и $\theta^{B} = 0.5$. Также выполняется условие: $\theta^{i} = (\theta^{i}_{\alpha} + \theta^{i}_{\beta})/2$, i = $= A \mu B$.

Для получения эффективных энергий $\tilde{\varepsilon}_{fh}^{AA}$, $\tilde{\varepsilon}_{fh}^{BB}$ и $\tilde{\varepsilon}_{fh}^{AB}$ для пар *fh* решается система уравнений, полученных из условия равенства выражений (2)– (4) и

$$\frac{a_{f}^{A}P_{f}^{A}}{a_{f}^{B}P_{f}^{B}} = \frac{\theta_{fh}^{AA}}{\theta_{h}^{A} - \theta_{fh}^{AA}} \exp\left\{-\beta\tilde{\varepsilon}_{fh}^{AA}\right\} t_{fh}^{AA} \times \left\{\prod_{g} \left(t_{fg}^{AB} \exp\left\{\beta(\tilde{\varepsilon}^{BB} - \tilde{\varepsilon}^{BA})\right\} + t_{fg}^{AA} \exp\left\{\beta(\tilde{\varepsilon}^{AB} - \tilde{\varepsilon}^{AA}\right\}\right)^{z_{fg} - \Delta_{gh}},$$

$$(7)$$

включая аналогичные выражения для пар частиц ВВ и АВ в узлах *fh*. Выражение (7) построено через биномиальный ряд с эффективными энергиями $\tilde{\varepsilon}_{fh}^{AA}$, $\tilde{\varepsilon}_{fh}^{BB}$ и $\tilde{\varepsilon}_{fh}^{AB}$. Точно так же строятся эффективные парные потенциалы и в случае ситуации 3. Через найденный профиль локальных плотностей в узлах подрешеток α и β в переходной области на границе домена рассчитывается химический потенциал в КХП μ_f^i компонента *i* в узлах *f*:

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 6 2022

$$\beta \mu_f^i = \ln \theta_f^i + \frac{kT}{2} \sum_{g \in G(f)} \ln \left[* \theta_{fg}^{ii} / (\theta_f^i \theta_g^i) \right], \qquad (8)$$

где * $\theta_{fg}^{ii} = \theta_{fg}^{ii} \exp(-\beta \tilde{\epsilon}_{fg}^{ii})$.

МН на границе между доменами с разной ориентацией псевдоспинов и ПН на границе домена и вакуума рассчитываются как суммарный избыточный химический потенциал в монослоях переходной области, μ_f^i по сравнению с химическим потенциалом в фазе домена на соответствующей подрешетке $\mu_{\alpha/\beta}^i$ [59, 71]:

$$\sigma A = \sum_{f=1}^{k} \frac{f_f}{f^*} \sum_{i=1}^{s} (\mu_f^i - \mu_{\alpha/\beta}^i) \theta_f^i, \qquad (9)$$

где A — площадь единичной поверхности (площадь ячейки), f^* — вес реперного монослоя.

ОБЪЕМНАЯ ФАЗА

Важнейшей характеристикой объемной фазы СЭ является величина критической температуры, ниже которой появляется спонтанная поляризация образца. Очевидно, что квантовохимический расчет дает энергии состояний системы, многократно превышающие энергию взаимодействия изолированных протонов [1-7, 60]. Так, среднее значение различий в энергиях 16 конфигураций (табл. 1, колонка D) равно 0.284 эB, что чуть меньше чем на два порядка превышает тепловую энергию, отвечающую экспериментальному значению *T_{cr}* = 122К для кристалла KDP [72]. Для наших целей главная задача заключается в анализе поверхностных и размерных характеристик кристалла, поэтому конкретное значение средней энергии не является принципиальным (в работах [62, 63, 68] ориентация на экспериментальное значение Т_{сг} обеспечивалась использованием статистической части теории для СЭ [3]). Формально считаем, что существует коэффициент пересчета квантовохимических величин на область экспериментально измеряемых величин T_{cr}, тогда различие распределений энергий для разных длин связей будет характеризовать фактор многочастичных взаимодействий в рассматриваемой системе (табл. 1, колонка D) (в зависимости от числа длинных связей $k_d = 0$ (0), 0.258 (1), 0.291 (2), 0.361 (3), 0.531 (4) эВ). Аналогично колонка G в табл. 1 характеризует влияние границы на энергетическое состояние тех же четырех протонов (в зависимости от числа длинных связей $k_d = 0$ (0), 0.257 (1), 0.307 (2), 0.345 (3), 0.510 (4) эВ). Это позволяет рассматривать влияние указанных факторов в безразмерных величинах $T_{cr}(L)/T_{cr}(bulk)$, исключающих точное значение коэффициента пересчета.



Рис. 2. Размерная зависимость нормированной температуры $T_{cr}(L)/T_{cr}(bulk)$.

На рис. 2 показана размерная зависимость $T_{cr}(L)/T_{cr}(bulk)$ для трех ситуаций с соответствующими номерами кривых. Наблюдается уменьшение критической температуры с уменьшением линейного размера домена во всех случаях. Этот результат соответствует полученным ранее результатам [57, 58] для такого же типа упорядочения, а также результатам для ФП 1-го рода [59]. Из рис. 2 следует, что более точный характер учета межчастичных взаимодействий влияет на диапазон размерных отклонений критической температуры упорядочения от своего объемного значения. Следует отметить, что степень отклонения упорядочения $T_{cr}(L)$ невелика и не менее чем на порядок меньше, чем в случае ФП 1-го рода. Этот факт обусловлен спецификой СЭ типа порядокбеспорядок, отмеченной выше: энергетические изменения разных конфигураций протонов реализуются в поле остальных практически неизменных по своему состоянию ионов кристалла KDP. Эти изменения значительно меньше энергий связи ионов, поэтому ФП в подсистеме протонов слабо влияют на общее состояние кристалла.

ГРАНИЦА РАЗДЕЛА ФАЗ

Для учета размерных эффектов необходимо рассчитать распределение компонентов A и B на границах раздела фаз при учете взаимного влияния границ раздела фаз от разных ориентаций границ. Размерные эффекты в данной системе анализировались в работе [57]. Был рассмотрен домен в форме куба со стороной L на объемной решетке z = 6 с шестью гранями. Всего в домене находится L^3 узлов. На границе домена происходит изменение состояния упорядоченной фазы: это либо межфазная граница, либо граница об-



Рис. 3. Схемы домена со стороной L (выделена область влияния границы величиной L_{tr}) (а) и переходной области на границе двух соседних доменов (б).

разца с вакуумом. (В работе [57] присутствовала стенка поры, ограничивающая домен, с внешним потенциалом Q_w).

Аналогичный подход использован в данной работе. На рис. За показана схема поперечного центрального сечения домена со стороной L. Граница домена отмечена двойной линией. Фаза в домене имеет сторону L_{ph} и ее ячейки отмечены белым цветом. Переходная область имеет ширину L_{tr} и ее ячейки отмечены светло-серым цветом. Темно-серые ячейки относятся к угловым ячей-кам, связующим смежные стороны домена.

На рис. Зб показана схема переходной области на границе двух соседних доменов, где монослои $1 \le q \le 3$ относятся к переходной области первого домена, а монослои $4 \le q \le 6 - \kappa$ переходной области соседнего домена. Белым отмечены ячейки подрешетки α, серым – подрешетки β. Граница между доменами отмечена жирной линией. Домен обладает центральной симметрией относительно центра куба, и противоположные стенки кубического домена находятся в одинаковом состоянии, что позволяет сократить число типов узлов и понизить размерность задачи. Схема границы раздела фаз представлена на рис. За. На границе реализуется сдвиг по фазе на 180° в ориентациях упорядочения за счет повтора расположения подрешеток соседних доменов по отношению друг к другу (рис. 3б). Согласно схеме на рис. 3б, узлы в граничных монослоях перпендикулярно границе оказываются по соседству с одноименными узлами, что нарушает общую упорядоченность системы. В работе рассмотрены два состояния монослоев, примыкающих к границе между доменами: а – в граничном монослое рассчитываются локальные плотности на обеих подрешетках (α и β), что позволяет внутри самой задачи получить наличие или отсутствие упорядочения в монослое; б - в граничном монослое фиксируется равенство локальных плотностей на обеих подрешетках (α и β), что априори в задаче задает разупорядоченное состояние в монослое. Эти две модели границы по-разному отражают способ построения разделяющей поверхности для кубических доменов, необходимой с позиции классической термодинамики [66], связанной с отсутствием упорядочения на границе упорядоченных фаз.

Принцип влияния границы домена остается без изменения при любом радиусе ее влияния, обусловленном взаимодействиями частиц по обе стороны границы шириной L_{tr} (в числах монослоев). На граничных узлах домена на состояния внутренних узлов могут действовать одновременно частицы из соседних доменов. Их максимальное число равно n_s ($0 \le n_s \le 3$). Учет упорядочения компонентов А и В и неоднородность в распределениях частиц описываются функциями узлов разного типа [55, 57]. Доля узлов в вершинах куба равна: $f_v = 8L_{tr}^3/L^3$. В вершинах имеется L_{tr}^3 узлов α - и β -решетки. Доля узлов отдельного типа в вершинах $f_a = 4/L^3$. Доля узлов на ребрах куба равна $f_e = 4L_{tr}^2 L_{ph}/L^3$. В ребрах имеется L_{tr}^2 типов узлов α-решетки и столько же типов узлов β-решетки. Доля узлов отдельного типа в ребрах $f_q = 2(L - L)$ $-2L_{tr})/L^3$. Доля узлов на гранях куба равна $f_e = 2r_s L_{ph}^2 / L^3$. Здесь также доля узлов отдельного типа на гранях $f_q = L_{ph}^2 / L^3$. В целом доля узлов внутри куба равна: $f_e = L_{ph}^3/L^3$. Как и в объеме, здесь имеются два типа узлов на решетках α и β . Доля узлов в центре куба $f_q = L_{ph}^3 / 2L^3$.



Рис. 4. Размерные зависимости нормированного МН для двух моделей границы.

Таким образом, доля узлов в домене заданного типа q, которому соответствует определенное число n_s , равна: $f_q(n_s) = \frac{2^{n_s} (L - 2L_{tr})^{3-n_s}}{2L^3}$, где двой-ка в знаменателе связана с тем, что имеются две подрешетки – α и β , 2^{n_s} – множитель, связанный с тем, что типы узлов у противоположных стенок совпадают, данный множитель отражает свойство симметрии и повышает вес типов узлов, считаемых идентичными в силу симметрии. С данной функцией распределения были проведены расчеты для разных значений стороны домена L. Ширина переходной области границы L_{tr} определяется из минимума свободной энергии системы и ищется итерационным способом, как и в задаче с переходной областью жидкость—пар [57, 59].

На рис. 4 показаны размерные зависимости МН на границе двух доменов соответственно для трех ситуаций с соответствующими номерами кривых для вариантов границ а и б (4a и 4б соответственно). Значения МН $\sigma(L)$ нормированы на соответствующие значения в макросистеме $\sigma(bulk)$, когда отсутствует размерный эффект. Нижний предел рассмотренного интервала размеров домена ограничен оценкой в 29 параметров решетки (здесь число монослоев) [59], выше которой обосновано применение термодинамики границ раздела фаз.

Получено уменьшение MH с уменьшением линейного размера домена во всех случаях. Наибольшее влияние размера домена наблюдается для кривой 1 — учет эффективных парных взаимодействий (эта величина определяется максимальным диапазоном значений энергий из квантовой химии, что дает оценку средней энергии взаимодействия между псевдоспинами). По мере уточнения влияния локальных распределений электронов размерный эффект уменьшается. Для кривой 2 учитывается отклонение локальной энергии от парного потенциала в объеме, а для кривой 3 — и в объеме, и на границе. МРГ учитывает эти изменения энергий за счет межфазной границы и отражает общий размерный эффект.

Хотя для всех трех вариантов описания локальных энергий получено уменьшение величин МН с уменьшением линейного размера домена, однако модель границы влияет на взаимное расположение размерных зависимостей МН. Для варианта границы а самый малый размерный эффект наблюдается для ситуации *1*, а самый большой размерный эффект — для ситуации *3*. Для варианта границы б, наоборот, самый малый размерный эффект наблюдается для ситуации *3*, а самый большой размерный эффект — для ситуации *1*.

Обнаруженный фактор влияния модели границы требует дальнейшего анализа, т.к. традиционные методы выделения разделяющей поверхности в термодинамике ориентированы на простейшую геометрию системы [66]. В данном случае разделяющая поверхность, к которой относится рассчитываемая величина МН, имеет сложную форму, включающую в себя как число узлов переходной области L_{tr} на сторонах середины куба, так и угловые области домена, в которых существует влияние взаимодействия частиц со стороны соседних граней куба. Формально, следует отметить влияние модели границы на величину $T_{cr}(L)$ для малых размеров доменов (влияние границы отсутствует для макрофаз). Проведенный анализ показал, что в рассмотренном диапазоне величин L модель разупорядоченной границы б дает несколько более сильную размерную зависимость $T_{cr}(L)$ в области нижних величин L, чем модель границы а, для всех видов потенци-



Рис. 5. Размерные зависимости нормированного ПН для двух моделей границы.

альных зависимостей. Однако это отличие незначительно (менее 1%), поэтому форма кривых на рис. 2 практически не меняется. Причина незначительности влияния модели границы на $T_{cr}(L)$ заключается в том, что нижний предел L соответствует области применимости термодинамики [59].

На рис. 5 показаны размерные зависимости ПН на границе домена с вакуумом соответственно для трех ситуаций с соответствующими номерами кривых для вариантов границ а и б (5а и 56 соответственно). Значения ПН $\sigma(L)$ нормированы на соответствующие значения в макросистеме $\sigma(bulk)$, когда отсутствует размерный эффект. Нижний предел рассмотренного интервала размеров изолированного домена ограничен оценкой в 40 параметров решетки (здесь монослоев) [59], выше которой обосновано применение термодинамики границ раздела фаз. Эта величина отличается от аналогичной величины для объемных фаз, т.к. относится к двумерной геометрии поверхности [59].

Как и выше, установлено уменьшение ПН с уменьшением линейного размера домена для трех вариантов описания локальных энергий. Для варианта границы а самый малый размерный эффект наблюдается для ситуации *1*, а самый большой размерный эффект — для ситуации *2*. Для варианта границы б, наоборот, самый малый размерный эффект наблюдается для ситуации *2*, а самый большой размерный эффект — для ситуации *1*.

Полученные размерные кривые для ПН носят оценочный характер, т.к. граница с вакуумом означает наличие разрывов связей для всех ионов твердого тела, а не только для протонов. Этот фактор сейчас не учитывается. Для количественного описания характеристик границы СЭ–вакуум необходимо перейти к более детальной модели приповерхностной области, включающей в себя как разрыв наружных связей всех ионов, так и наличие в твердом теле вакансий. В случае ПН также наблюдается зависимость от модели границы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнен первый микроскопический расчет МН и ПН для СЭ типа порядок-беспорядок на основе известной эквивалентности модели Изинга как для спиновых систем, так и для МРГ [50, 51, 56]. Расчет зависимостей $T_{cr}(L)$, МН и ПН от L проведен в квазихимическом приближении в МРГ с учетом прямых корреляций распределения соседних компонентов бинарной смеси А + В. Обнаружено влияние модели границы на рассчитываемые величины поверхностных характеристик МН и ПН, что обусловлено сложной формой разделяющей поверхности для доменов в виде ограниченного куба.

Модель является феноменологической: она использует эффективные энергетические парные параметры, соответствующие величине критической температуры упорядочения в объемной фазе, а также более точному распределению энергий в рассматриваемых кластерах квантовохимическими методами с помощью эффективных многочастичных потенциалов. Модель позволяет оценивать поверхностные и размерные вклады в характеристики СЭ типа KDP.

С помощью этой модели можно проводить широкий спектр численных исследований характеристик неоднородных СЭ типа КDP. Простейшие примеры расчета МН и ПН, наряду с расчетами $T_{cr}(L)$, приведенные в данной работе, демонстрируют ее возможности. Таким образом, в дополнение к существующим подходам по описанию свойств СЭ в рамках феноменологической теории [44–49] и ее современных вариантов [32– 43] предложен альтернативный микроскопический подход в строгом соответствии с понятиями термодинамики [66].

Полученные результаты для локальных микроскопических систем указывают на необходимость построения более конкретной модели границ раздела упорядоченных фаз и границ твердая фаза—пар, как и совместного включения разных факторов (неоднородности системы, деформаций решетки и т.д.), для выхода на реальный эксперимент. Однако уже приведенные примеры указывают на перспективность нового подхода.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (код проекта 19-03-00443а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Иона Ф., Ширане Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. М.: Мир, 1965. 556 с.
- 2. Сонин А.С., Струков Б.А. Введение в сегнетоэлектричество. М.: Высшая школа, 1970. 272 с.
- 3. Вакс В.Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. М.: Наука, 1973. 327 с.
- 4. Блинц Р. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Динамика решетки. М.: Мир, 1975. 398 с.
- 5. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981. 735 с.
- Струков Б.А., Леванюк А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М.: Наука, 1983. 240 с.
- 7. Веневцев Ю.Н., Политова Е.Д., Иванов С.А. Сегнето- и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария. М.: Химия, 1985. 256 с.
- Блинов Л.М., Фридкин В.М., Палто С.П., Буне А.В., Даубен П.А., Дюшарм С. Двумерные сегнетоэлектрики // УФН. 2000. Т. 170. № 3. С. 247-262. https://doi.org/10.3367/UFNr.0170.200003b.0247
- 9. Кочервинский В.В. Электрофизические свойства сверхтонких пленок сегнетоэлектрических полимеров // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. 2005. Т. 47. № 3. С. 542–576.
- Фридкин В.М. Критический размер в сегнетоэлектрических наноструктурах // УФН. 2006. Т. 176. № 2. С. 203–212. https://doi.org/10.3367/UFNr.0176.200602c.0203
- 11. *Фридкин В.М., Дюшарм С.* Сегнетоэлектричество в наноразмерной области // УФН. 2014. Т. 184. № 6. С. 645–651.
 - https://doi.org/10.3367/UFNr.0184.201406d.0645
- Барышников С.В., Чарная Е.В., Меределина Т.А., Милинский А.Ю., Гойхман А.Ю., Максимова К.Ю. Линейные и нелинейные диэлектрические свойства пленочных гетероструктур BaTiO₃/Si, полученных методом импульсного лазерного осаждения // ФТТ. 2015. Т. 57. № 2. С. 375–379.
- 13. Меределина Т.А., Барышников С.В., Стукова Е.В. Вклад свободных носителей заряда в диэлектриче-

ский отклик кристаллов ниобата калия // Изв. РАН. Сер. физ. 2016. Т. 80. № 9. С. 1297–1300.

- Stukova E.V., Astapova E.S., Vanina E.A. Size Effects in Solid Solutions Na(NO₃)_x(NO₂)_{1-x} // Rare Met. 2009. V. 28. P. 637–639.
- Baryshnikov S.V., Tien C., Charnaya E.V., Lee M.K., Michel D., Böhlmann W., Stukova E.V. Dielectric Properties of Mesoporous Sieves Filled with NaNO₂ // Ferroelectrics. 2008. V. 363. P. 177–186. https://doi.org/10.1080/00150190802026127
- Emelianov N.A. Structure and Dielectric Properties of Composite Material Based on Surface-Modified BaTiO₃ Nanoparticles in Polystyrene // Eur. Phys. J. Appl. Phys. 2015. V. 69. № 1. P. 10401–10405. https://doi.org/10.1051/epjap/2014140343
- Семенов А.А., Дедык А.И., Мыльников И.Л., Пахомов О.В., Богачев Ю.В., Князев М.Н., Павлова Ю.В., Белявский П.Ю. Исследование сегнетоэлектрических многослойных структур со свойствами мультиферроиков на основе пленок титаната бариястронция // ФТТ. 2015. Т. 57. № 3 С. 523–530.
- Tumarkin A., Gagarin A., Altynnikov A., Gaidukov M., Odinets A., Razumov., Kozyrev A. Effect of Annealing in Oxygen Atmosphere on Structure and Microwave Properties of Multilayered Tunable (Ba, Sr)TiO₃ Capacitors // Thin Solid Films. 2015. V. 593. P. 189–192. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.09.057
- Shaw T.M., Trolier-McKinstry S., McIntyre P.C. The Properties of Ferroelectric Films at Small Dimensions // Ann. Rev. Mater. Sci. 2000. V. 30. P. 263–298. https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.30.1.263
- Барышников С.В., Чарная Е.В., Стукова Е.В., Милинский А.Ю., Тіеп С. Диэлектрические исследования нанопористых пленок оксида алюминия, заполненных сегнетовой солью // ФТТ. 2010. Т. 52. № 7. С. 1347–1350.
- Трюхан Т.А., Стукова Е.В., Барышников С.В. Диэлектрические свойства триглицинсульфата в пористых матрицах // Изв. Самарского научного центра Российской академии наук. Физика и электроника. 2010. Т. 12. № 4. С. 97–99.
- Colla E.V., Koroleva E.Yu., Kumzerov W.A., Savenko B.N., Vakhrushev S.B. Ferroelectric Phase Transitions in Materials Embedded in Porous Media // Ferroelectric Lett. 1996. V. 20. P. 143–147. https://doi.org/10.1080/07315179608204732
- 23. Домашевская Э.П., Терехов В.А., Кашкаров В.М., Мануковский Э.Ю., Турищев С.Ю., Молодцов С.Л., Вялых Д.В., Хохлов А.Ф., Машин А.И., Шенгуров В.Г., Светлов С.П., Чалков В.Ю. Синхротронные исследования особенностей электронно-энергетического спектра кремниевых наноструктур // ФТТ. 2004. Т. 46. С. 335–340.
- Рогазинская О.В., Миловидова С.Д., Сидоркин А.С., Чернышев В.В., Бабичева Н.Г. Свойства нанопористого оксида алюминия с включениями триглицинсульфата и сегнетовой соли // ФТТ. 2009. Т. 51. № 7. С. 1430–1432.
- Голицына О.М., Дрождин С.Н., Гриднев А.Е., Чернышев В.В., Занин И.Е. Диэлектрические свойства пористого оксида алюминия с включениями тригли-

цинсульфата и сегнетовой соли // Изв. РАН. Сер. физ. 2010. Т. 74. № 9. С. 1347–1350.

- 26. Барышников С.В., Чарная Е.В., Шацкая Ю.А., Милинский А.Ю., Самойлович М.И., Michel D., Tien С. Влияние ограниченной геометрии на линейные и нелинейные диэлектрические свойства триглицинсульфата вблизи фазового перехода // ФТТ. 2011. Т. 53. № 6. С. 1146–1149.
- Kinka M., Banys Ju., Naberezhnov A. Dielectric Properties of Sodium Nitrite Confined in Porous Glass // Ferroelectrics. 2007. V. 348. P. 67–74. https://doi.org/10.1080/00150190701196161
- Поправко Н.Г., Тучина Ю.С. Структура и электрические свойства нанокомпозитов с включениями ТГС // Вестн. ТГТУ. 2012. Т. 18. С. 731–736.
- Борисов В.С., Щербаченко Л.А. Особенности состояния термодинамического равновесия тонкой водной пленки, находящейся в электрическом поле активных центров поверхности кристалла слюды // ФТТ. 2009. Т. 51. С. 2394–2399.
- Голицына О.М., Дрождин С.Н. Диэлектрические свойства пленочных материалов на основе полиэтилентерефталата и поликарбоната с сегнетоэлектрическими включениями // ФТТ. 2012. Т. 54. № 8. С. 1503–1506.
- Голицына О.М., Дрождин С.Н., Нечаев В.Н., Висковатых А.В., Кашкаров В.М., Гриднев А.Е., Чернышев В.В. Диэлектрические свойства пористых оксидов алюминия и кремния с включениями триглицинсульфата и его модифицированных аналогов // ФТТ. 2013. Т. 55. № 3. С. 479–484.
- 32. Bratkovsky A.M., Levanyuk A.P. Abrupt Appearance of the Domain Pattern and Fatigue of Thin Ferroelectric Films // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 84. P. 3177. https://doi.org/10.1063/1.1324458
- Bratkovsky A.M., Levanyuk A.P. Very Large Dielectric Response of Thin Ferroelectric Films with the Dead Layers // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. P. 132103. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.132103
- 34. Bratkovsky A.M., Levanyuk A.P. Formation and Rapid Evolution of Domain Structure at Phase Transitions in Slightly Inhomogeneous Ferroelectrics and Ferroelastics // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. P. 184109. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.184109
- Bratkovsky A.M., Levanyuk A.P. Smearing of Phase Transition due to a Surface Effect or a Bulk Inhomogeneity in Ferroelectric Nanostructures // Phys. Rev. Lett. 2005. V. 94. P. 107601. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.107601
- Bratkovsky A.M., Levanyuk A.P. Phase Transitions and Ferroelectricity in Very Thin Films: Homogeneous and Inhomogeneous (Domains) States // Integr. Ferroelectrics. 2006. V. 84. P. 3–21. https://doi.org/10.1080/10584580601077831
- 37. Нечаев В.Н., Висковатых А.В. Об изменении механизма фазового перехода в сегнетоэлектрическом включении нанокомпозита сегнетоэлектрик−диэлектрик в зависимости от его размеров // ФТТ. 2015. Т. 57. № 4. С. 704–709.
- 38. Нечаев В.Н., Шуба А.В. О возможном механизме повышения температуры фазового перехода в

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ том 58 № 6 2022

композите сегнетоэлектрик–диэлектрик // ФТТ. 2014. Т. 56. № 5. С. 949–952.

- Нечаев В.Н., Висковатых А.В. Влияние температурных напряжений на температуру фазового перехода в нанокомпозите сегнетоэлектрик-диэлектрик // ФТТ. 2014. Т. 56. № 10. С. 1930–1933.
- 40. Нечаев В.Н., Висковатых А.В. О механизме повышения температуры фазового перехода в сегнетоактивных нанокомпозитах // ФТТ. 2016. Т. 58. № 12. С. 2377–2379. https://doi.org/10.21883/ftt.2016.12.43859.466
- Нечаев В.Н., Шуба А.В. О неоднородных поляризованных состояниях вблизи точки фазового перехода в тонкой сегнетоэлектрической пленке // ФТТ. 2018. Т. 60. № 7. С. 1322–1327. https://doi.org/10.21883/FTT.2018.07.46117.002
- 42. Чандра П., Литтлвуд П.Б. // Физика сегнетоэлектриков. Современный взгляд / Под ред. Рабе К.М. и др. М: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. С. 84–134.
- 43. Лихтенштейгер С., Даубер М., Трискон Ж.-М. Физика сегнетоэлектриков. Современный взгляд / Под редакцией Рабе К.М. и др. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. С. 346.
- 44. Ландау Л.Д. Сб. науч. тр. М.: Наука, 1969. Т. 1. С. 97.
- 45. Ландау Л.Д. Сб. науч. тр. М.: Наука, 1969. Т. 1. С. 123.
- 46. Ландау Л.Д. Сб. науч. тр. М.: Наука, 1969. Т. 1. С. 234.
- 47. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Сб. науч. тр. М.: Наука, 1969. Т. 1. С. 128.
- 48. *Гуфан Ю.М.* Структурные фазовые переходы. М.: Наука, 1982. 304 с.
- 49. Толедано Ж.-К., Толедано П. Теория Ландау фазовых переходов. М.: Мир, 1994. 462 с.
- 50. *Хилл Т.* Статистическая механика. М.: Изд-во иностр. лит., 1960. 485 с.
- 51. *Хуане К.* Статистическая механика. М.: Мир, 1966. 520 с.
- 52. Кривоглаз А.М., Смирнов А.А. Теория упорядочивающихся сплавов. М.: ГИФМЛ, 1958. 388 с.
- 53. Мозольков А.Е., Федянин В.К. Дифракция медленных электронов поверхностью. М.: Энергоиздат, 1982. 144 с.
- 54. *Товбин Ю.К.* Кинетика и равновесие в упорядоченных системах // ДАН СССР. 1984. Т. 277. № 4. С. 917–921.
- 55. *Товбин Ю.К.* Теория физико-химических процессов на границе газ-твердое тело. М.: Наука, 1990. 288 с.
- 56. *Кубо Р.* Статистическая механика. М.: Мир, 1967. 452 с.
- 57. Зайцева Е.С., Товбин Ю.К. Влияние ограниченности объема системы на критическую температуру упорядочения бинарной системы A_{0.5}B_{0.5} в модели решеточного газа // ЖФХ. 2020. Т. 94. № 6. С. 951– 955.

https://doi.org/10.31857/S0044453720060345

58. Зайцева Е.С., Товбин Ю.К. Влияние непрямых корреляций на критическую температуру упорядочения бинарной системы А_{0.5} В объемной фазе и ограниченных кубических доменах // ЖФХ. 2021. T. 95. № 10. C. 1481–1489.

https://doi.org/10.31857/S0044453721100320

- 59. *Товбин Ю.К.* Малые системы и основы термодинамики. М.: Физматлит, 2018. 404 с.
- Жирнов В.А. К теории доменных стенок в сегнетоэлектриках // ЖЭТФ. 1958. Т. 38. С. 1175–1180.
- Levin A.A., Dolin S.P. Direct and Indirect Proton-Proton Coupling in Quantum-Chemical Theory of H-Bonded Materials // J. Mol. Struct. 2000. V. 552. P. 39-44.

https://doi.org/10.1016/S0022-2860(00)00457-9

- 62. Dolin S.P., Mikhailova T.Yu., Breslavskaya N.N. et al. On the Possibility of Quantum-Chemical Cluster Approach to the Description of Structural Phase Transition in H-Bonded Materials on the Example of KDP // Int. J. Quant. Chem. 2016. V. 116. № 3. P. 202–210. https://doi.org/10.1002/qua.25037
- 63. Долин С.П., Михайлова Т.Ю., Бреславская Н.Н. О влиянии расширения модельного кластера на результаты микроскопического описания свойств H-связанных сегнетоэлектриков семейства KDP // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 4. С. 522–527. https://doi.org/10.31857/S0044457X20040224
- 64. *Хуберт А*. Теория доменных стенок в упорядоченных средах. М.: Мир, 1977. 308 с.
- Сидоркин А.С. Доменная структура в сегнетоэлектриках и родственных материалах. М.: Физматлит, 2000. 240 с.

- 66. *Гиббс Дж.В.* Термодинамика. Статистическая механика. М.: Наука. 1982. 584 с.
- *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Теоретическая физика. Т. 8. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982. 623 с.
- 68. Долин С.П., Михайлова Т.Ю., Бреславская Н.Н. Возможности упрощенных схем изучения особенностей структурных фазовых переходов в Н-связанных сегнетоэлектриках с помощью квантово-химических расчетов // Журн. неорган. химии. 2021. Т. 65. № 5. С. 615–622. https://doi.org/10.31857/S0044457X21050044
- 69. Долин С.П., Михайлова Т.Ю., Бреславская Н.Н. Возможности квантовохимического моделирования доменных границ в кластерном приближении модели Изинга для материалов семейства KDP // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 8.
- 70. Займан Дж. Модели беспорядка. М.: Мир, 1972. 592 с.
- 71. Оно С., Кондо С. Молекулярная теория поверхностного натяжения. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 292 с.
- Grindlay J., ter Haar D. On the Ferroelectric Behaviour of Potassium Dihydrogen Phosphate // Proc. Royal Soc. London, A. 1959. V. 250. P. 266–285. https://doi.org/10.1098/rspa.1959.0063