

СОДЕРЖАНИЕ

Константин Всеволодович Григорович (к 70-летию со дня рождения)	609
Академику О.А. Банных — 90 лет	611
Кластерная самоорганизация интерметаллических систем: четырехслойные кластеры-прекурсоры $K373 = 1@14@52@102@204$, $K399 = 1@16@69@118@281$, $K242 = 0@4@26@68@148$ и $K266 = 0@4@26@76@164$ в кристаллической структуре $Al_{3340}Cu_{232}Ta_{2336}-cF5928$	
<i>В. Я. Шевченко, В. А. Блатов, Г. Д. Илюшин</i>	613
Кластерная самоорганизация интерметаллических систем: новый трехслойный нанокластер-прекурсор $K211 = 1@14@80@116$ в кристаллической структуре $Er_{88}Mn_{110}Al_{237}Si_{237}-cP672$	
<i>В. Я. Шевченко, В. А. Блатов, Г. Д. Илюшин</i>	623
Кластерная самоорганизация интерметаллических систем: новый двухслойный нанокластер-прекурсор $K44 = 0@8(U_2Ni_6)@36(U_{12}Ni_{24})$ в кристаллической структуре $U_{66}Ni_{96}-hR162$	
<i>В. Я. Шевченко, В. А. Блатов, Г. Д. Илюшин</i>	631
Галогенхалькогенидные и оксигалогенидные полупроводниковые и диэлектрические стекла: получение и свойства	
<i>Н. И. Крылов, Л. Н. Блинов, В. В. Полякова</i>	641
Оптическое поглощение облученного стеклообразного тетрабората лития $Li_2B_4O_7$, легированного ионами Fe и V	
<i>Н. Т. Шардаков</i>	646
Спекание поликристаллических компактов из плакированных порошков детонационного наноалмаза	
<i>В. Н. Волов, С. П. Богданов</i>	653
Влияние температуры электролита на формирование морфологии пористой структуры анодного оксида алюминия	
<i>К. В. Чернякова, Е. Н. Муратова, И. А. Врублевский, Н. В. Лушпа, Ю. М. Спивак, С. С. Налимова, В. А. Мошников</i>	667
Синтез методом пиролиза и электрофизические свойства керамики на основе системы $K_2O-TiO_2-Al_2O_3$	
<i>Н. А. Морозов, О. Ю. Синельщикова, Н. В. Беспрозванных</i>	673
Керамические композиты на основе наноразмерного ортофосфата лантана и их свойства	
<i>Л. П. Мезенцева, А. В. Осипов, Ю. А. Криворучко, О. Ю. Ловцова, Л. А. Коптелова</i>	678
Исследование цветовых характеристик органосиликатных покрытий с различными пигментами в условиях морского тропического климата	
<i>Л. Н. Красильникова, Ю. Н. Макарова, В. А. Михалев, Chi Văn Nguyễn, О. А. Шилова</i>	689
Синтез и исследование фазообразования твердых растворов хроматов висмута в тройных системах $MeO-Cr_2O_3-Bi_2O_3$ ($Me = Sr, Ca$)	
<i>Д. С. Ершов, Н. В. Беспрозванных, О. Ю. Синельщикова</i>	696

Влияние добавок иттрия на свойства люминофоров $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{3+}$, синтезированных с помощью СВЧ-обработки

М. В. Кескинова, Д. А. Константинова, М. М. Сычев

706

Фазообразование и характеристика борополлуцитов с примесями Ва

Е. С. Деркачева

714

Краткое сообщение

Влияние изоморфного замещения в каркасе цеолитов со структурой Beta на показатели реакции алкилирования изобутана

Е. Ю. Бразовская, О. Ю. Голубева

721



Press Release: United Nations approves 2022 as the International Year of Glass

Alicia Durán, Research Professor CSIC, President of the ICG, Chair of IYOG2022.

Madrid, 19th May 2021. Contact: manager@iyog2022.org

The International Commission on Glass (ICG), the Community of Glass Associations (CGA) and ICOM-Glass are promoting 2022 as a **United Nations International Year of Glass** to underline its scientific, economic and cultural roles and celebrate several anniversaries. Glass supports many vital technologies, facilitates sustainability and a green world and enriches our lives, yet often goes unnoticed.

This exciting journey began in 2018. Support came from 1500 Universities and research centers, societies and associations, museums, artists, educators, manufacturers and companies in 79 countries on 5 continents. Having successfully negotiated the disruption caused by a pandemic, a draft Resolution outlining our ambitions was negotiated with the Missions of several UN countries during April and passed the silent process on 11th May. The formal resolution was agreed at the United Nations General Assembly on May 18, 2021. Heartfelt thanks go to the Spanish Mission at the UN, particularly the Spanish ambassador Agustín Santos Maraver and Ana Alonso, who led this process through the difficult twists and turns of diplomacy in stressful times.

My deepest thanks go to all who responded to our vision. I need to cite some special persons such as David Pye and John Parker, but do not forget the many experts and colleagues that collaborated to create splendid videos and documents justifying our project; they were always ready and overflowing with ideas and support.

Today begins the task of diffusion and coordination of thousands of activities across the planet: congresses and seminars, industrial fairs and glass schools will coexist with artistic exhibitions, books, social media, scientific, technical and general interest magazines. Event planning will rely on grass roots input and a network of volunteers; delegation will be indispensable. National organizations will focus on advertising, sharing best practice and providing a supportive environment. A Steering Committee, based on representatives who can coordinate effectively with national institutions, will promote the best ideas and multiply their impact.

The internet, underpinned by glass fibre cables, and viewed through glass screens will support communication. We are designing a framework to record, develop and share ideas across the glass world based on our web site (www.iyog2022.org) and a LinkedIn group *International Year of Glass 2022* exists.

Currently agreed are an Opening Conference in Geneva, an ICG Congress in Berlin, the Glass Expo in China with satellite events, plus Art/History Congresses in Egypt, the US and Europe. Dedicated issues of international journals will be printed, exhibitions are planned in museums, public and private glass collections, and educational materials are being prepared for universal dissemination.

The Spanish Research Council, CSIC, is committed to publishing a celebratory book and organizing exhibitions on: a) IYOG objectives and b) creating a Circular Economy based on recycling and glass containers. English and Spanish versions of exhibition materials will be offered to all supporting countries with translation possible.

Another task is fundraising, particularly to finance the opening event in Geneva. A team is poised for action.

IYOG2022 is a dream come true, one we scarcely dared to anticipate. We are moved by the joy of dreams fulfilled, prepared for challenges ahead and limited only by our imaginations.

**КОНСТАНТИН ВСЕВОЛОДОВИЧ ГРИГОРОВИЧ
(К 70-ЛЕТИЮ СО ДНЯ РОЖДЕНИЯ)**

DOI: 10.31857/S0132665121060135



27 сентября 2021 г. Константину Всеволодовичу Григоровичу исполняется 70 лет.

В 1974 г. выпускник Московского института стали и сплавов К.В. Григорович поступил в аспирантуру в Институт металлургии им. А.А. Байкова АН СССР. За время работы в Институте он прошел путь от младшего научного сотрудника до заведующего лабораторией. В 1981 г. К.В. Григорович защитил кандидатскую диссертацию, а в 2000 г. — докторскую диссертацию.

К.В. Григорович — выдающийся специалист в области физической химии металлических и оксидных расплавов. Под его научным руководством выполнен комплекс экспериментальных и теоретических исследований термодинамических свойств растворов кислорода, углерода, серы, фосфора и азота и в многокомпонентных расплавах на основе железа, никеля, кобальта и марганца, проведены исследования по согласованному описанию термодинамических свойств многокомпонентных металлических расплавов. Впервые получен ряд важных термодинамических констант, вошедших в справочные издания. В 1998 г. в ИМЕТ РАН К.В. Григоровичем была создана Лаборатория диагностики материалов, которая до сих пор является одной из самых современных лабораторий России данного профиля.

К.В. Григорович является автором метода фракционного газового анализа, были разработаны физико-химические модели, математические алгоритмы и программное

обеспечение метода. Метод получил международное признание, установлен в аналитические приборы и успешно применяется для контроля чистоты сталей по неметаллическим включениям. С применением математического моделирования и метода ФГА разработан новый оригинальный метод оптимизации технологий внепечной обработки сталей. К.В. Григоровичем разработаны принципы физико-химического анализа технологий выплавки и внепечной обработки сталей с применением метода ФГА. Эта методика показала свою высокую эффективность при оптимизации технологий производства кордовых, рельсовых, колесных, трубных и коррозионностойких сталей на отечественных и зарубежных металлургических заводах.

Для сталей транспортного назначения К.В. Григоровичем сформулированы критерии контроля чистоты ряда важнейших сталей по неметаллическим включениям, установлены новые критерии оценки эксплуатационной стойкости рельсов, основанные на определении объемной доли недеформируемых неметаллических включений и среднего индекса оксидной загрязненности. Разработанные критерии чистоты сталей и метод контроля включены в ГОСТ Р 51685-2013 “Рельсы железнодорожные”, межгосударственные стандарты и используется на всех металлургических предприятиях стран экономического сотрудничества, производящих рельсы.

Теоретически и экспериментально обоснованы, для ряда важнейших сталей, оптимальные варианты раскисления, микролегирования и модифицирования. На металлургических предприятиях России были успешно реализованы технологии внепечной обработки, позволившие повысить металлургическое качество и эксплуатационные свойства сталей для железнодорожных рельсов и колес, металлокорда, сталей для атомной и тепловой энергетики. За разработку и промышленное освоение технологий и оборудования для производства стальных конструкций для атомной и тепловой энергетики К.В. Григорович в 2014 г. был удостоен звания Лауреата премии Правительства Российской Федерации в области науки и техники. В 2019 г. за комплекс теоретических и экспериментальных исследований в области фундаментальных принципов создания технологий производства чистых сталей К.В. Григорович был удостоен Премии И.П. Бардина Президиума Российской академии наук.

К.В. Григоровичем опубликовано свыше 370 научных трудов, получено 3 патента, 1 свидетельство о регистрации программы для ЭВМ.

Академия наук высоко оценила вклад К.В. Григоровича в металлургическую науку – в 2008 г. он был избран членом-корреспондентом, а в 2019 г. академиком Российской академии наук.

С 2000 г. К.В. Григорович ведет активную преподавательскую работу в качестве заведующего кафедрой “Металлургии стали и ферросплавов”, а с 2016 г. профессора НИТУ “МИСИС”. Он активно участвует в работе по подготовке и аттестации кадров высшей квалификации, являясь председателем Экспертного совета по металлургии и металловедению ВАК, членом диссертационных научных советов.

К.В. Григорович ведет большую научно-организационную работу, являясь заместителем председателя Научного совета РАН по металлургии и металловедению, членом Научного совета РАН по аналитической химии, главным редактором журнала “Металлы”, членом редколлегий ряда научных журналов, членом оргкомитетов ряда международных и российских конференций.

Редколлегия журнала “Физика и химия стекла” поздравляет академика К.В. Григоровича с юбилеем и желает ему крепкого здоровья и новых творческих успехов.

АКАДЕМИКУ О.А. БАННЫХ – 90 ЛЕТ

DOI: 10.31857/S0132665121060020



Академик Банных Олег Александрович – выдающийся ученый в области металлургии и термической обработки металлов.

Основным научным направлением деятельности академика О.А. Банных является развитие и совершенствование физико-химических основ создания новых сталей, сплавов и композиционных материалов, сочетающих высокую прочность с различными комплексами специальных функциональных свойств (жаропрочностью, жаростойкостью, коррозионной и радиационной стойкостью, износостойкостью, электрическими и магнитными характеристиками). Работы по легированию сталей азотом позволили академику О.А. Банных создать новый класс высокопрочных конструкционных материалов – низкоуглеродистые азотсодержащие стали со структурой азотистого мартенсита или продуктов его превращения.

Большое практическое значение имеют выполненные под руководством академика О.А. Банных исследования по созданию особо прочных низколегированных сталей с высоким сопротивлением динамическим нагрузкам, послужившие основой для изготовления в промышленном масштабе высокопрочных изделий, обладающих уникальными свойствами. Фундаментальные исследования академика О.А. Банных, посвященные двойным и более сложным диаграммам состояния металлических систем, а также фазовым превращениям в сплавах железа, содержащих редкоземельные эле-

менты, стали основой для создания литейных магнитных сплавов с повышенными энергетическими параметрами и оптимизации режимов их термической обработки.

Труды академика О.А. Банных широко известны среди специалистов металлургов не только в России, но и за рубежом. Результаты многих его исследований опубликованы в научных журналах, в трудах конгрессов и конференций, изданных в США, Японии, Германии, Англии, Испании, Голландии, Швеции. Академик О.А. Банных многократно выступал с докладами и лекциями в ведущих научных центрах США, Германии, Японии, Канады, Индии, Италии, Испании, Англии и других стран.

Научные достижения О.А. Банных отмечены Государственной премией СССР и премией Совета Министров СССР (1989 г.), золотой медалью им. Д.К. Чернова РАН за исследования азотосодержащих сталей (1991 г.), Государственной премией Российской Федерации (2000 г.), премиями Правительства Российской Федерации в области науки и техники (2000 и 2007 гг.).

Много сил академик О.А. Банных отдает подготовке высококвалифицированных научных кадров, являясь заведующим кафедрой “Высокопрочных конструкционных материалов” в МАТИ им. К.Э. Циолковского, он почетный доктор МАТИ с 2002 г. Им подготовлено более 10 докторов наук и более 50 кандидатов наук. Опубликовал более 300 статей в научных журналах и трудах конференций, автор 6 монографий и более 40 авторских свидетельств и патентов на изобретения. В течение ряда лет он являлся членом экспертного совета ВАК. Более 20 лет академик О.А. Банных возглавляет диссертационный совет по материаловедению в Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН. Он является членом диссертационного совета в ЦНИИЧЕРМЕТ, в 1984 г. был избран Президентом международной федерации по термической обработке и обработке поверхности.

Свою многолетнюю активную научную деятельность академик О.А. Банных успешно сочетает с научно-организационной работой. С 1980 г. он является заместителем главного редактора, а с 1993 г. — главным редактором журнала “Металлы”, член редколлегии журналов “Деформация и разрушение”, “Новые материалы”, “Проблемы материаловедения”, Materials Transactions, Journal of Materials Science and Technology.

Редколлегия журнала “Физика и химия стекла” сердечно поздравляет Олега Александровича с днем рождения и желает ему крепкого здоровья и больших творческих успехов в развитии его любимой науки — металлургии.

**КЛАСТЕРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ:
ЧЕТЫРЕХСЛОЙНЫЕ КЛАСТЕРЫ-ПРЕКУРСОРЫ $K373 = 1@14@52@102@204$,
 $K399 = 1@16@69@118@281$, $K242 = 0@4@26@68@148$ И $K266 = 0@4@26@76@164$
В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ $Al_{3340}Cu_{232}Ta_{2336}-cF5928$**

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

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

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

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

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

Поступила в редакцию 11.03.2021 г.

После доработки 11.03.2021 г.

Принята к публикации 06.08.2021 г.

С помощью компьютерных методов (пакет программ ToposPro) осуществлен геометрический и топологический анализ кристаллической структуры интерметаллида $Al_{3340}Cu_{232}Ta_{2336}-cF5928$ ($a = 45.376 \text{ \AA}$, $V = 93\,428 \text{ \AA}^3$, пр. группа $F-43m$). Определены четырехслойные кластеры-прекурсоры $K373$ (с центром в позиции $4a$) = $1@14@52@102@204$, $K399$ ($4c$) = $1@16@69@118@281$, $K242$ ($4b$) = $0@4@26@68@148$ и $K266$ ($4d$) = $0@4@26@76@164$ с симметрией $-43m$. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структур из кластеров-прекурсоров $K399$, $K373$, $K242$, $K266$ в виде: первичные цепи $\rightarrow$ слой $\rightarrow$ каркас.

Ключевые слова: интерметаллид $Al_{3340}Cu_{232}Ta_{2336}-cF5928$, самосборка кристаллической структуры, четырехслойные кластеры-прекурсоры $K399$, $K373$, $K242$ и $K266$

DOI: 10.31857/S0132665121060305

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время известно более 1400 топологических типов тройных интерметаллидов, содержащихся в базах данных ICSD [1] и PCD [2] и определенных с помощью пакета программ ToposPro [3]. Кристаллохимическое семейство интерметаллидов с кубической пространственной группой $F-43m$ (216) насчитывает наибольшее число структурных типов и наиболее кристаллохимически сложные интерметаллиды этого семейства содержат в кубических F -ячейках от 448 до 23256 атомов (табл. 1 [4–13]). Пространственная группа $F-43m$ характеризуется 8 позициями с различной точечной симметрией, из них четыре позиции $4a$, $4b$, $4c$, $4d$ обладают максимальной симметрией $-43m$ и в этих позициях располагаются центры различных по составу полиэдрических кластеров-прекурсоров в исследованных ранее тройных интерметаллидах $Li_{26}Na_{58}Ba_{38}-cF488$ и $Ce_{80}Pd_{128}In_{284}-cF492$.

Для кристаллической структуры интерметаллида $Li_{26}Na_{58}Ba_{38}-cF488$ в установлены два типа каркас-образующих кластеров с симметрией $-43m$: $K69$ состава

Таблица 1. Кристаллохимические данные интерметаллидов

Интерметаллид	Группа симметрии	Параметр кубической ячейки, Å	Объем, Å ³	Индекс Пирсона	Последовательности Вайкоффа
Ce ₂₀ Y ₂₀ Mg ₁₈₈ [4]	<i>F</i> -43 <i>m</i>	22.458	11 326.2	<i>cF</i> 448	<i>h</i> ⁶ <i>gfe</i> ⁶ <i>dcba</i>
Na ₂₈ In ₁₄ Sn ₁₅ [5]	<i>F</i> -43 <i>m</i>	22.993	12 155.9	<i>cF</i> 456	<i>h</i> ⁷ <i>fe</i> ⁵ <i>dcba</i>
Ce ₂₀ Mg ₁₉ Zn ₈₁ [6]	<i>F</i> -43 <i>m</i>	21.198	9525.3	<i>cF</i> 480	<i>ih</i> ⁴ <i>g</i> ² <i>e</i> ⁷ <i>ca</i>
Li ₁₃ Na ₂₉ Ba ₁₉ [7]	<i>F</i> -43 <i>m</i>	27.335	20 424.8	<i>cF</i> 488	<i>h</i> ⁷ <i>gfe</i> ⁶ <i>db</i>
Ce ₂₀ Pd ₃₆ In ₆₇ [8]	<i>F</i> -43 <i>m</i>	21.838	10 414.8	<i>cF</i> 492	<i>ih</i> ⁴ <i>g</i> ² <i>fe</i> ⁹ <i>a</i>
Na ₂₀₄ Ba ₁₆ Sn ₃₂₂ [9]	<i>F</i> -43 <i>m</i>	25.053	15 725.3	<i>cF</i> 556	<i>ih</i> ⁵ <i>g</i> ² <i>fe</i> ⁹ <i>b</i>
Rh ₁₄₀ Al ₄₀₃ [10]	<i>Pm</i> -3	19.935	7922.3	<i>cP</i> 549	<i>l</i> ¹² <i>k</i> ⁷ <i>j</i> ⁹ <i>i</i> ⁴ <i>h</i> ² <i>g</i> ² <i>j</i> ² <i>b</i>
Mn ₁₈ Pd ₁₃₈ Al ₃₈₇ [11]	<i>Pm</i> -3	20.211	8255.9	<i>cP</i> 549	<i>l</i> ¹² <i>k</i> ⁷ <i>j</i> ⁹ <i>i</i> ⁴ <i>h</i> ² <i>g</i> ² <i>j</i> ² <i>b</i>
Al ₃₃₄₀ Cu ₂₃₂ Ta ₂₃₃₆ [12, 13]	<i>F</i> -43 <i>m</i>	45.376	93 428.3	<i>cF</i> 5928	<i>i</i> ²⁷ <i>h</i> ⁶⁰ <i>g</i> ³ <i>j</i> ³ <i>e</i> ¹⁹ <i>ca</i>
Al ₁₂₈₂₈ Cu ₁₂₄₄ Ta ₉₀₆₃ [12, 13]	<i>F</i> -43 <i>m</i>	71.490	36 5372.5	<i>cF</i> 23256	<i>i</i> ¹⁵⁰ <i>h</i> ¹⁶⁸ <i>g</i> ⁶ <i>j</i> ⁶ <i>e</i> ³¹ <i>ca</i>

Ba@16(Ba₄Na₁₂)@52(Ba₂₈Na₂₄) в позиции 4*a* с внутренним центрированным полиэдром Фриауфа и K26 состава 0@Li₄@Li₂₂ в позиции 4*c* с внутренним тетраэдрическим кластером Li₄. В качестве спейсеров, занимающих пустоты в 3D каркасе из нанокластеров K69 и K26, установлены тетраэдрические центрированные кластеры Ba(Ba₄) в позиции 4*b* и тетраэдрические кластеры Na₄ в позиции 4*d*.

Для кристаллической структуры интерметаллида Ce₈₀Pd₁₂₈In₂₈₄-*cF*492 в определены два нанокластера-прекурсора с симметрией -43*m*: двухслойный нанокластер K61 состава In@16(Ce₄In₁₂)@44(Ce₄In₁₂Pd₂₈) в позиции 4*a* с внутренним центрированным полиэдром Фриауфа In@16(Ce₄In₁₂) и двухслойный нанокластер K42 состава 0@8(In₈)@34(Ce₆Pd₄In₂₄) с внутренним полиэдром In₈ в позиции 4*b*. В пустотах каркаса в позициях 4*c* и 4*d* расположены In₄-тетраэдры.

Для кристаллической структуры интерметаллида Rh₁₄₀Al₄₀₃-*cP*549 и Mn₁₈Pd₁₃₈Al₃₈₇-*cP*549 с пространственной группой *Pm*-3 (200) установлены два новых кластерных прекурсора с симметрией *m*-3: четырехслойный кластер K244 = 0@12@20@80@132 с внутренним икосаэдром Pd₁₂ или Rh₁₂ и трехслойный кластер K245 = 1@14@48@206 с внутренним 15-атомным полиэдром Al@Pd₈Al₆ или Al@Rh₈Al₆.

В работе осуществлен геометрический и топологический анализ кристаллической структуры интерметаллида Ta₁₅₆Al₂₈₈-*cF*444 с пространственной группой *F*-43*m*. Установлены два типа каркас-образующих кластеров симметрией -43*m*: двухслойные кластеры K61 и K26, образующие 3D упаковки. Двухслойный нанокластер K61 = Ta@16(Ta₄Al₁₂)@44(Ta₁₆Al₂₈) (с центром в позиции 4*a*) образуется на полиэдре Фриауфа Ta@16(Ta₄Al₁₂) и содержит 44 атома Ta₁₆Al₂₈ во второй оболочке. Двухслойный нанокластер K26 = 0@Al₄@22(Al₆Ta₁₆) (с центром в позиции 4*b*) образуется на Al₄-тетраэдре и содержит 22 атома (Al₆Ta₁₆) во второй оболочке.

В работе [13] кристаллические структуры Ta₁₅₆Al₂₈₈-*cF*444, Al₃₃₄₀Cu₂₃₂Ta₂₃₃₆-*cF*5928, и Al₁₂₈₂₈Cu₁₂₄₄Ta₉₀₆₃-*cF*23256 были описаны как состоящие из кластеров, таких как фуллерены Al₇₆, додекаэдры Ta₂₀, усеченные по двум вершинам пентагональные бипирамиды (pentagonal bifrusta) и полиэдры Фриауфа. Характерной особенностью

Таблица 2. $\text{Al}_{3340}\text{Cu}_{232}\text{Ta}_{2336}$. Кластеры-темплаты и значения их координационных последовательностей. Кристаллографические позиции, соответствующие центрам пустот тетраэдрических кластеров $K4$, обозначены ZA1 и ZA2

Позиции центра кластера	Кластер-темплат	Координационные последовательности N_1, N_2, N_3, N_4
4a (атом Ta)	Ta@14(Al6Ta8)	14 52 102 204
4b (центр ZA1)	0@Cu4	4 26 68 148
4c (атом Ta)	Ta@16(Ta4Al12)	16 69 118 281
4d (центр ZA2)	0@Al4	4 26 76 164

$\text{Al}_{3340}\text{Cu}_{232}\text{Ta}_{2336}$ - $cF5928$, и $\text{Al}_{12828}\text{Cu}_{1244}\text{Ta}_{9063}$ - $cF23256$ отмечены кластеры в виде слоя из семи связанных ребрам гексагональных Ta-бипирамид.

В настоящей работе проведен геометрический и топологический анализ кристаллической структуры $\text{Al}_{3340}\text{Cu}_{232}\text{Ta}_{2336}$ - $cF5928$. Определены новые четырехслойные кластеры-прекурсоры $K399$ (с центром в позиции 4c), $K373$ (4a), $K242$ (4b), и $K266$ (4d) с симметрией $-43m$. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структур из кластеров-прекурсоров $K399$, $K373$, $K242$, $K266$ в виде: первичные цепи $\rightarrow$ слой $\rightarrow$ каркас.

Работа продолжает исследования [14–20] в области моделирования процессов самоорганизации систем на супраполиэдрическом уровне и геометрического и топологического анализа кристаллических структур с применением современных компьютерных методов.

МЕТОДИКИ, ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ПРИ КОМПЬЮТЕРНОМ АНАЛИЗЕ

Геометрический и топологический анализ осуществляли с помощью комплекса программ ToposPro [3], позволяющего проводить многоцелевое исследование кристаллической структуры в автоматическом режиме, используя представление структур в виде “свернутых графов” (фактор-графов). Данные о функциональной роли атомов при образовании кристаллической структуры получены расчетом координационных последовательностей, т.е. наборов чисел $\{N_k\}$, где N_k — число атомов в k -ой координационной сфере данного атома (табл. 2). Алгоритм разложения структуры любого интерметаллида, представленного в виде свернутого графа, на кластерные единицы основывается на следующих принципах: структура образуется в результате самосборки из кластеров-прекурсоров, при этом кластеры-прекурсоры образуют каркас структуры; кластеры-прекурсоры занимают высокосимметричные позиции; набор нанокластеров-прекурсоров и кластеров-спейсеров включает в себя все атомы структуры.

КЛАСТЕРЫ-ПРЕКУРСОРЫ И САМОСБОРКА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ $\text{Al}_{3340}\text{Cu}_{232}\text{Ta}_{2336}$

Использованный нами метод моделирования кристаллической структуры основан на определении иерархической последовательности ее самосборки в кристаллографическом пространстве [14]. На первом уровне самоорганизации системы определяется механизм формирования первичных цепей структуры из нанокластеров 0-уровня, центры которых находятся в позициях 4a, 4b, 4c, 4d (табл. 2), далее — механизм само-

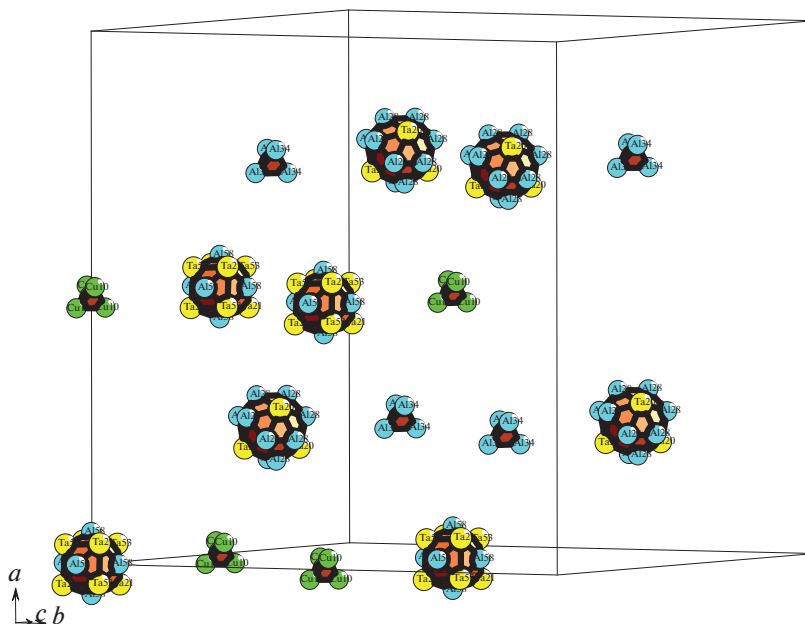


Рис. 1. Расположение 16 полиэдрических кластеров-темплатов в элементарной ячейке в позициях $4a$, $4b$, $4c$ и $4d$.

сборки из цепей микрослоя (2-ой уровень) и затем из микрослоя — трехмерного микрокаркаса структуры (3-й уровень).

Кристаллографические данные $Al_{3340}Cu_{232}Ta_{2336}$

Пространственная группа $F-43m$ (216) характеризуется позициями с точечной симметрией: $-43m$ ($4a$, $4b$, $4c$, $4d$), $3m$ (16e), $2mm$ (24f, 24g), m (48h). Порядок группы 96.

В элементарной ячейке в частных положениях $4a$, $4b$, $4c$, $4d$ с симметрией- $43m$ расположены 16 кластеров-темплатов $K15$ ($4a$) = Ta@14(Al_6Ta_8), $K17$ ($4c$) = Ta@16(Ta_4Al_{12}), $K4$ ($4b$) = 0@Cu $_4$, $K4$ ($4d$) = 0@Al $_4$ (табл. 2, рис. 1). В тетраэдрическом кластере $K4$ ($4b$) = 0@Cu $_4$ расстояния Cu—Cu = 2.576 Å сравнимы с расстояниями в металле Cu- $cF4$, равными 2.56 Å. В тетраэдрическом кластере $K4$ ($4d$) = 0@Al $_4$ расстояния Al—Al = 2.808 Å также сравнимы с расстояниями в металле Al- $cF4$ = 2.86 Å.

На кластерах-темплатах формируются четырехслойные кластеры-прекурсоры $K373$ ($4a$) = 1@14@52@102@204 (рис. 2), $K399$ ($4c$) = 1@16@69@118@281 (рис. 3), $K242$ ($4b$) = 0@4@26@68@148 (рис. 4) и $K266$ ($4d$) = 0@4@26@76@164 (рис. 5)

Самосборка кристаллической структуры $Al_{3340}Cu_{232}Ta_{2336}$

Первичные цепи. Самосборка первичной цепи S_3^I —А происходит при связывании нанокластеров $K373$ с $K242$ в направлении $[011]$ (рис. 1, 6). Самосборка другой первичной цепи S_3^I —В происходит при связывании нанокластеров $K399$ с $K266$ также в на-

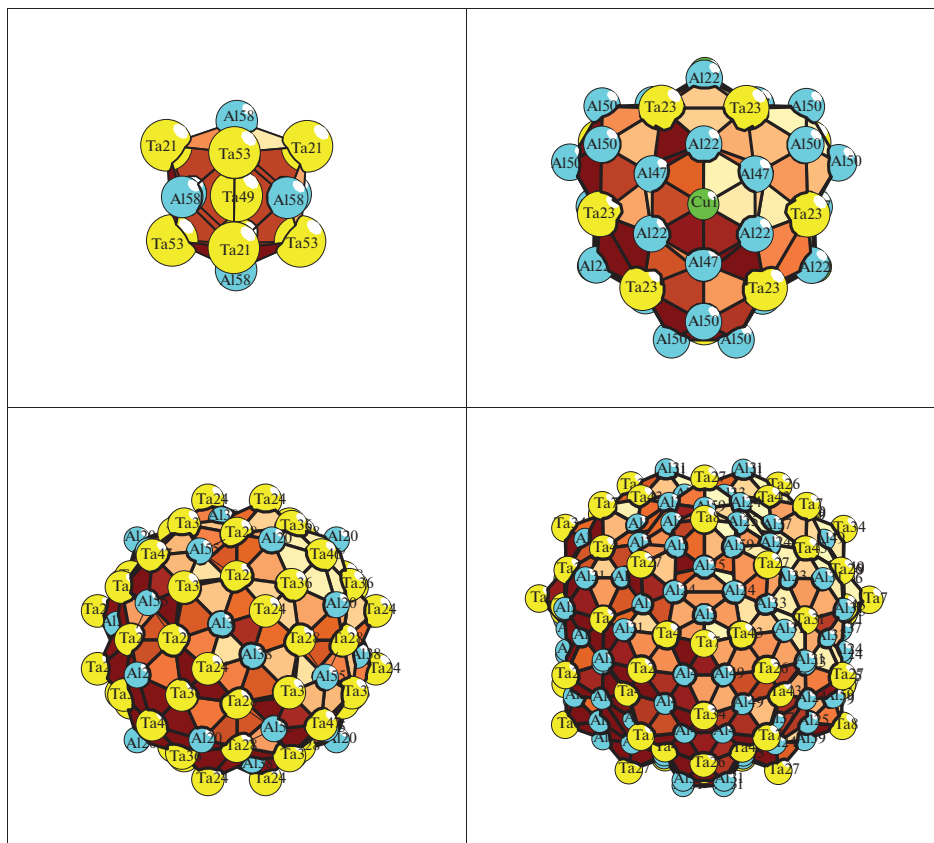


Рис. 2. Четырехслойный кластер K373 (4a).

правлении $[011]$ (рис. 1, 7). Расстояние между центрами нанокластеров, занимающих в элементарной F -ячейке частные положения $4a$, $4b$, $4c$ и $4d$, соответствует половине длины вектора трансляции $a/2 = 22.688 \text{ \AA}$ (рис. 1).

Самосборка слоя. Образование микрослоя S_3^2 происходит при связывании параллельно расположенных первичных цепей S_3^1-A и S_3^1-B в плоскости $[100]$ (рис. 8). Расстояние между центрами кластеров из соседних цепей соответствует половине длины вектора трансляции $a/2 = 22.688 \text{ \AA}$.

Самосборка каркаса. Микрокаркас структуры S_3^3 формируется при связывании двух микрослоев в направлении $[100]$. Расстояние между микрослоями определяет длину вектора трансляции $a/2 = 22.688 \text{ \AA}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Осуществлен геометрический и топологический анализ кристаллической структуры $\text{Al}_{3340}\text{Cu}_{232}\text{Ta}_{2336}\text{-cF5928}$ с пространственной группой $F-43m$. Определены новые четырехслойные кластеры-прекурсоры K399 (4c), K373 (4a), K242 (4b), и K266 (4d) с симметрией $-43m$. Реконструирован симметричный и топологический код процессов са-

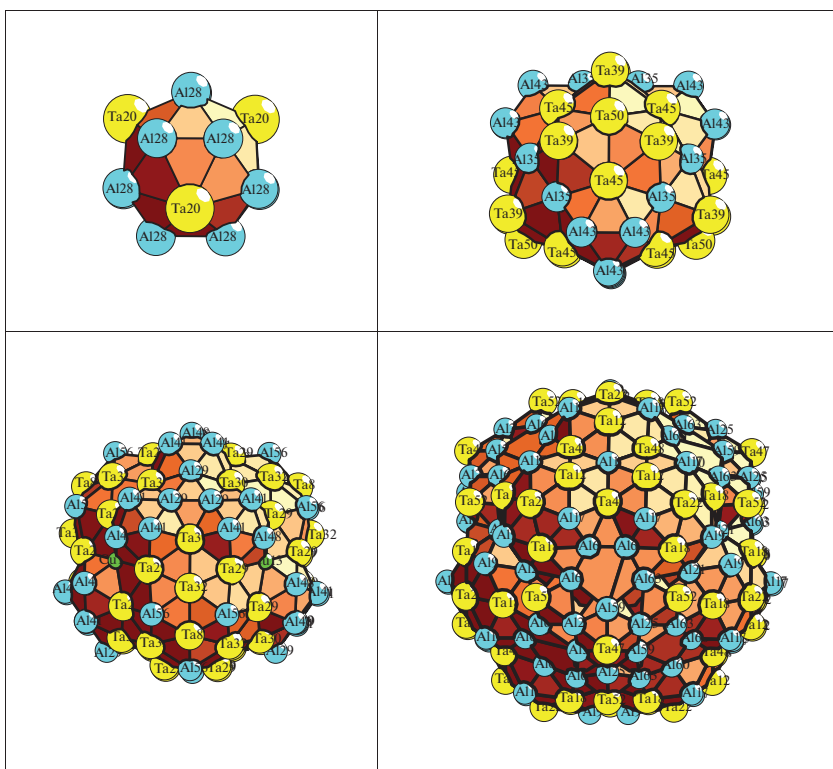


Рис. 3. Четырехслойный кластер K399 (4с).

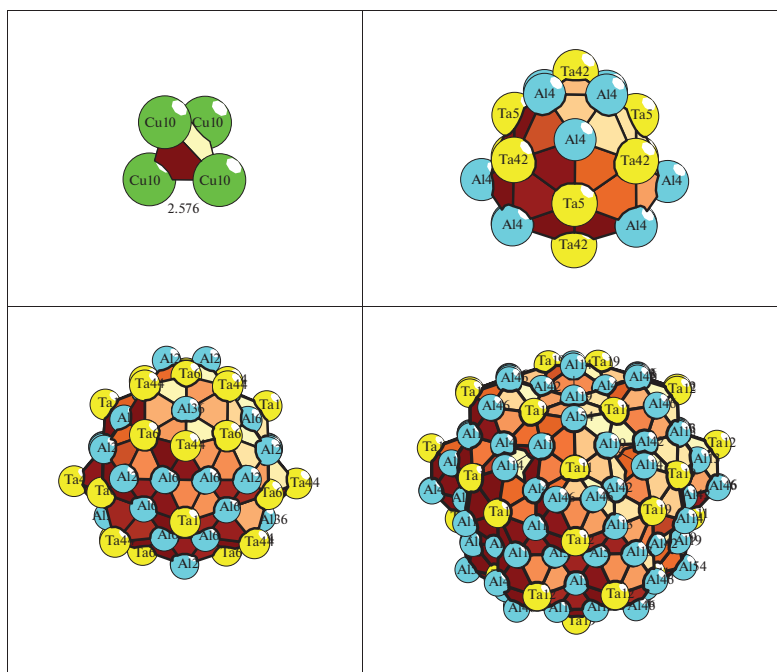


Рис. 4. Четырехслойный кластер K242 (4б).

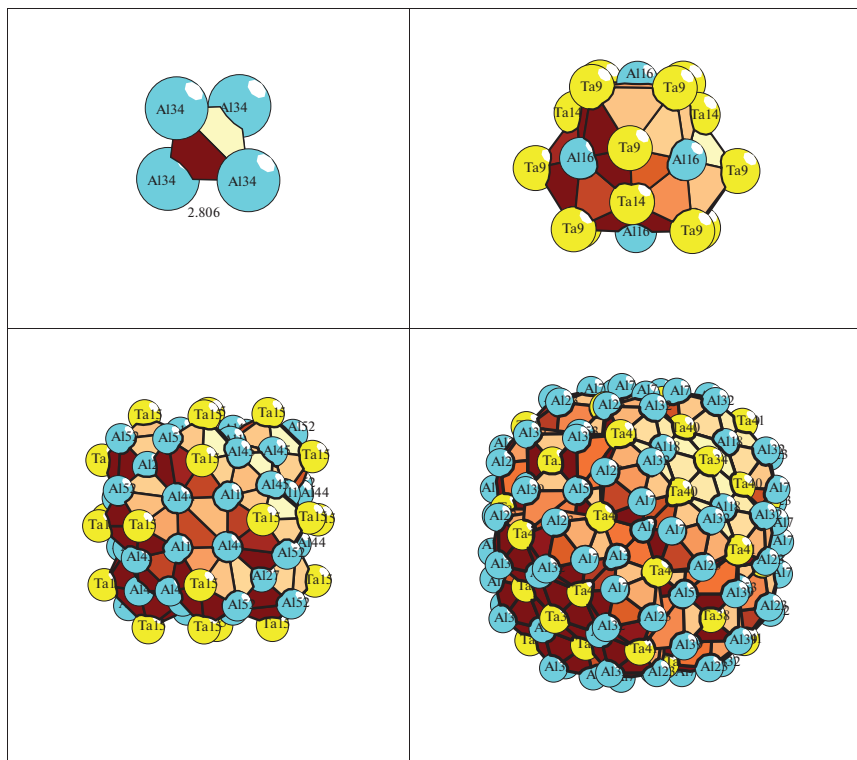


Рис. 5. Четырехслойный кластер $K266$ (4d).

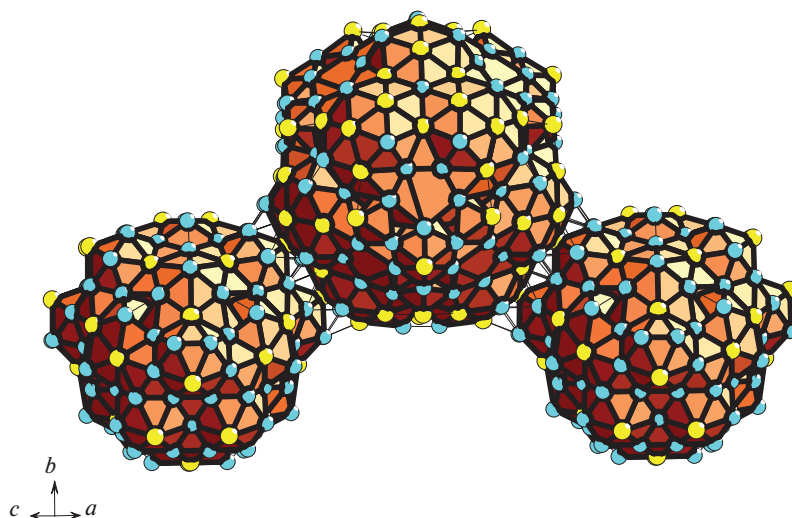


Рис. 6. Фрагмент первичной цепи S_3^1 -А из кластеров $K373$ (4a) и $K242$ (4b).

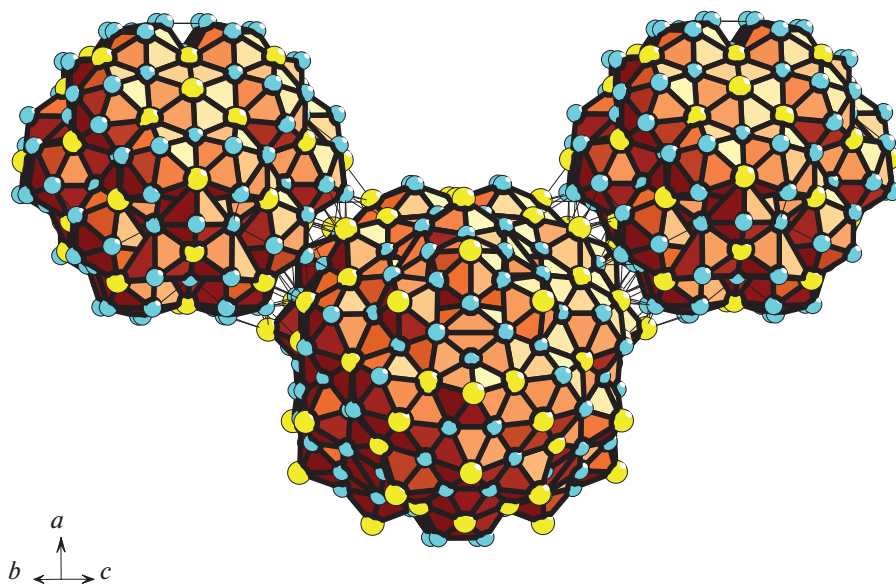


Рис. 7. Фрагмент первичной цепи S_3^1 -В из кластеров $K399$ (4с) и $K266$ (4d).

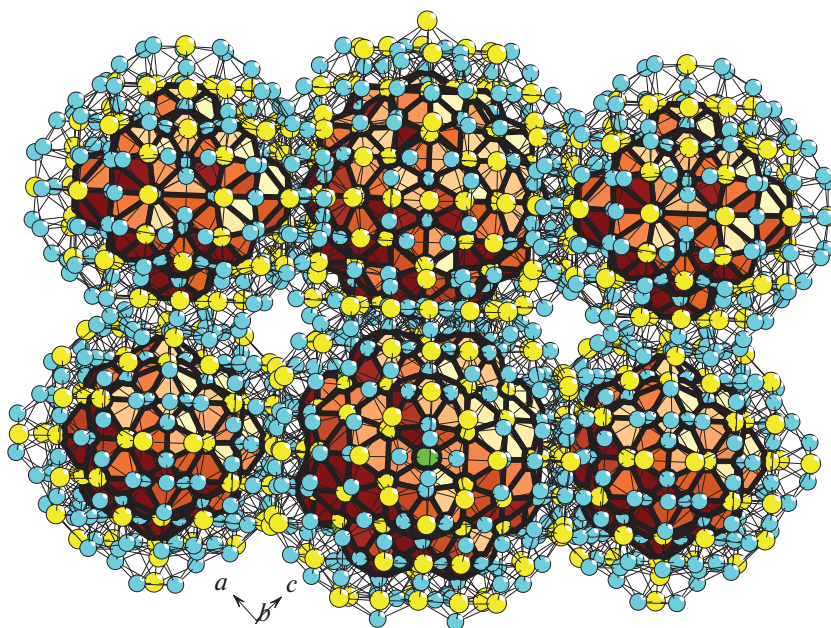


Рис. 8. Фрагмент слоя из кластеров $K373$ (4а), $K242$ (4b), $K399$ (4с) и $K266$ (4d).

мосборки 3D структур из кластеров-прекурсоров $K399$, $K373$, $K242$ и $K266$ в виде: первичная цепь $\rightarrow$ слой $\rightarrow$ каркас.

Моделирование процесса самосборки кристаллической структуры выполнено при поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения работ по государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, нанокластерный анализ выполнен при поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения работ по государственному заданию АААА-А19-119022290092-5 (ИХС РАН), гранта РНФ 20-13-00054 топологический анализ выполнен при поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания № 0778-2020-0005.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Inorganic crystal structure database (ICSD). Fachinformationszentrum Karlsruhe (FIZ), Germany and US National Institute of Standard and Technology (NIST), USA.
2. Villars P., Cenzual K. Pearson's Crystal Data-Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (PCDIC) ASM International: Materials Park, OH.
3. Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. Applied Topological Analysis of Crystal Structures with the Program Package ToposPro // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. № 7. P. 3576–3585.
4. Flandorfer H., Kostikas A., Rogl P., Godart C., Giovannini M., Saccone A., Ferro R. On the magnetic and valence properties of Ce–Mg–Y compounds // J. Alloys Compd. 1996. V. 240. P. 116–123.
5. Blase W., Cordier G., Vogt T. Preparation and Crystal Structure of $\text{Na}_{28}\text{In}_{14}\text{Sn}_{15}$ // Z. Anorg. Allg. Chem. 1991. V. 606. P. 79–90.
6. Pavlyuk V., Solokha P., Zelinska O., Paul-Boncour V., Nowik-Zajac A. $\text{Ce}_{20}\text{Mg}_{19}\text{Zn}_{81}$: a new structure type with a giant cubic cell // Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun. 2008. V. 64. P. i50–i52.
7. Smetana V., Babizhetskyy V., Vajenine G., Simon A. Neue Li26-Cluster in $\text{Li}_{13}\text{Na}_{29}\text{Ba}_{19}$ // Z. Anorg. Allg. Chem. 2006. V. 632. P. 2115–2115.
8. Tursina A.I., Nesterenko S.N., Noel H., Seropegin Y.D. A new ternary indide, $\text{Ce}_{20}\text{Pd}_{36}\text{In}_{67}$ // Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online 2005. V. 61. P. i99–i101.
9. Bobev S., Sevov S.C. Naked Clusters of 56 Tin Atoms in the Solid State // J. Am. Chem. Soc. 2002. V. 124. P. 3359–3365.
10. Sugiyama K., Sun W., Hiraga K. Crystal structure of a 2/1 cubic approximant in an Al–Rh–Si alloy // J. Non-Crystalline Solids. 2004. V. 334. P. 156–160.
11. Sugiyama K., Kaji N., Hiraga K. Crystal structure of a cubic $\text{Al}_{70}\text{Pd}_{23}\text{Mn}_6\text{Si}$; a 2/1 rational approximant of an icosahedral phase // Z. Kristallogr. 1998. V. 213. P. 90–95.
12. Weber T., Dshemuchadse J., Kobas M., Conrad M., Harbrecht B., Steurer W. Large, larger, largest – a family of cluster-based tantalum copperaluminides with giant unit cells. I. Structure solution and refinement // Acta Crystallographica B. 2009 V. 65. P. 308–317.
13. Conrad M., Harbrecht B., Weber T., Jung D.Y., Steurer W. Large, larger, largest – a family of cluster-based tantalum copper aluminides with giant unit cells. II. The cluster structure // Acta Cryst. 2009. B65. P. 318–325.
14. Ilyushin G.D. Theory of cluster self-organization of crystal-forming systems. Geometrical-topological modeling of nanocluster precursors with a hierarchical structure // Struct. Chem. 2012. V. 20. № 6. P. 975–1043.
15. Pankova A.A., Blatov V.A., Ilyushin G.D., Proserpio D.M. γ -Brass Polyhedral Core in Intermetallics: The Nanocluster Model // Inorg. Chem. 2013. V. 52. № 22. P. 13094–13107.
16. Ilyushin G.D. Intermetallic Compounds K_nM_m ($M = \text{Ag, Au, As, Sb, Bi, Ge, Sn, Pb}$): Geometrical and Topological Analysis, Cluster Precursors, and Self-Assembly of Crystal Structures // Crystallography Reports. 2020. V. 65. № 7. P. 1095–1105.
17. Ilyushin G.D. Intermetallic Compounds Na_kM_n ($M = \text{K, Cs, Ba, Ag, Pt, Au, Zn, Bi, Sb}$): Geometrical and Topological Analysis, Cluster Precursors, and Self-Assembly of Crystal Structures // Crystallography Reports. 2020. V. 65. № 4. P. 539–545.
18. Ilyushin G.D. Intermetallic Compounds Li_kM_n ($M = \text{Ag, Au, Pt, Pd, Ir, Rh}$): Geometrical and Topological Analysis, Tetrahedral Cluster Precursors, and Self-Assembly of Crystal Structures // Crystallography Reports. 2020. V. 65. № 2. P. 202–210.

-
19. Шевченко В.Я., Блатов В.А., Илюшин Г.Д. Кластерная самоорганизация интерметаллических систем. Новый кластер-прекурсор $(\text{InNa}_5)(\text{AuAu}_5)$ и первичная цепь с симметрией $5m$ для самосборки кристаллической структуры $\text{Na}_{32}\text{Au}_{44}\text{In}_{24}\text{-oP100}$ // Физика и химия стекла. 2019. Т. 45. № 4. С. 303–310.
 20. Shevchenko V.Ya., Medrish I.V., Ilyushin G.D., Blatov V.A. From clusters to crystals: scale chemistry of intermetallics // Struct. Chem. 2019. V. 30. № 6. P. 2015–2027.

**КЛАСТЕРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ:
НОВЫЙ ТРЕХСЛОЙНЫЙ НАНОКЛАСТЕР-ПРЕКУРСОР $K211 = 1@14@80@116$
В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ $\text{Er}_{88}\text{Mn}_{110}\text{Al}_{237}\text{Si}_{237}\text{-cP672}$**

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

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

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

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

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

Поступила в редакцию 17.06.21 г.

После доработки 04.08.21 г.

Принята к публикации 06.08.21 г.

С помощью компьютерных методов (пакета программ TorosPro) осуществлен геометрический и топологический анализ кристаллической структуры $\text{Er}_{88}\text{Mn}_{110}\text{Al}_{237}\text{Si}_{237}\text{-cP672}$ ($a = 21.820 \text{ \AA}$, $V = 10389.9 \text{ \AA}^3$, пр. группа $Pm\bar{3}n$). Установлены 886 вариантов кластерного представления 3D атомной сетки с числом структурных единиц от 4 до 8. Рассмотрен вариант самосборки кристаллической структуры из новых трехслойных кластеров $K211 = \text{Al}@14(\text{Er}_8\text{Al}_6)@80(\text{Al}_{66}\text{Mn}_{24})@116(\text{Er}_{24}\text{Mn}_8\text{Al}_{84})$ с симметрией $m\bar{3}$. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структур из кластеров-прекурсоров $K211$ в виде: первичная цепь $\rightarrow$ слой $\rightarrow$ каркас. В больших пустотах каркаса расположены тетракластеры из полиэдров $\text{Er}@15(\text{Al}_{12}\text{Mn}_3)$, в центре тетракластера расположены атомы Mn в позиции $6b$ с симметрией mmm .

Ключевые слова: интерметаллид $\text{Er}_{88}\text{Mn}_{110}\text{Al}_{237}\text{Si}_{237}\text{-cP672}$, самосборка кристаллической структуры, трехслойные нанокластеры-прекурсоры $K211 = 1@14@80@116$

DOI: 10.31857/S0132665121060317

ВВЕДЕНИЕ

В двойных системах $M\text{—Si}$ установлена кристаллизация 674 интерметаллических соединений, в тройных системах $M1\text{—}M2\text{—Si}$ образуются 3432 соединения, и в четверных системах $M1\text{—}M2\text{—}M3\text{—Si}$ образуются 622 соединения [1, 2]. Наибольшее число двойных, тройных и четверных интерметаллидов кремний образует с атомами Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Al, и Ln. Наиболее кристаллохимически сложными являются двойные интерметаллиды $\text{Li}_{22}\text{Si}_5\text{-cF432}$ с пр. группой $F\bar{4}3m$ [3], $\text{K}_{12}\text{Si}_{17}\text{-mP464}$ с пр. группой $P2_1/c$ [4], тройные интерметаллиды $\text{Li}_{147}\text{Cu}_{114}\text{Si}_{178}\text{-hR441}$ с пр. группой $R\bar{3}m$ [5] и $\text{Cr}_{30}\text{Al}_{102}\text{Si}_{11}\text{-oP576}$ с пр. группой $Pbnm$ [6]. Наиболее кристаллохимически сложный (и не имеющий кристаллохимических аналогов) кремний-содержащий интерметаллид $\text{Er}_{88}\text{Mn}_{110}\text{Al}_{237}\text{Si}_{237}\text{-cP672}$ с пр. группой $Pm\bar{3}n$ (но. 223) получен в четверной системе Er—Mn—Al—Si , где также выделен $\text{Er}_5\text{Mn}_4\text{Al}_{23-x}\text{Si}_x\text{-tP32}$ с пр. группой $P4/mmm$ (но. 123) [7].

В двойных системах M –Ge, тройных системах $M1$ – $M2$ – Ge и четверных системах $M1$ – $M2$ – $M3$ –Ge установлено образование 1239, 4654, и 894 интерметаллидов германия соответственно. Наибольшее число двойных, тройных и четверных интерметаллидов германия образует с атомами Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ga и Ln. Наиболее кристаллохимически сложный (и также не имеющий кристаллохимических аналогов) германий-содержащий интерметаллид $Al_{679}Co_{197}Pd_{98}Ge_{25}$ -*cP1024* с пр. группой *Pa*-3 (по. 205) получен также в четверной системе Pd–Co–Al–Ge [8].

В настоящей работе проведен геометрический и топологический анализ кристаллической структуры $Er_{88}Mn_{110}Al_{237}Si_{237}$ -*cP672*. Рассмотрена самосборка кристаллической структуры с участием трехслойных кластеров-прекурсоров $K211 = Al@14(Er_8Al_6)@80(Al_{66}Mn_{24}@116(Er_{24}Mn_8Al_{84}))$. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структуры из кластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь → слой → каркас.

Работа продолжает исследования [9–12] в области моделирования процессов самоорганизации систем на супраполиэдрическом уровне и геометрического и топологического анализа кристаллических структур с применением современных компьютерных методов.

МЕТОДИКИ, ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ПРИ КОМПЬЮТЕРНОМ АНАЛИЗЕ

Геометрический и топологический анализ осуществляли с помощью комплекса программ *TorosPro* [13]. Данные о функциональной роли атомов при образовании кристаллической структуры получены расчетом координационных последовательностей, т.е. наборов чисел $\{N_k\}$, где N_k – число атомов в k -ой координационной сфере данного атома. Полученные значения координационных последовательностей атомов в 3D-сетках приведены в табл. 1, в которой также даны число и типы соседних атомов в ближайшем окружении, т.е. в первой координационной сфере атома.

Алгоритм разложения в автоматическом режиме структуры интерметаллида, представленного в виде свернутого графа на кластерные единицы приведен в работах [9–12].

САМОСБОРКА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ $Er_{88}Mn_{110}Al_{237}Si_{237}$ -*cP672*

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

Кристаллографические данные

Интерметаллид $Er_{88}Mn_{110}Al_{237}Si_{237}$ -*cP672* характеризуется параметрами элементарной ячейки: $a = 21.820$ Å, $V = 10389.9$ Å³, 25 кристаллографически независимыми атомами с последовательностью Вайкоффа $I\bar{7}k^2j^2i^2gfeba$. Кристаллическая структура $Er_{88}Mn_{110}Al_{237}Si_{237}$ характеризуется уникальным набором координационных чисел, определенных с помощью *TorosPro* (табл. 1): для атомов Al (Si) – 9 (3 атома), 10 (4 атома), 11 (2 атома), 12 (3 атома), 13 (1 атом), 14 (2 атома), и 15 (1 атом); для атомов Mn –

Таблица 1. Локальное окружение атомов Al(Si), Mn, Er в структуре $\text{Er}_{88}\text{Mn}_{110}\text{Al}_{237}\text{Si}_{237}\text{-cP672}$ и значения их координационных последовательностей

Атом	Окружение	Координационные последовательности N_1-N_5
Al1	7Al + 2Mn + 2Er	11 42 107 196 309
Al2	6Al + 2Mn + 2Er	10 43 100 192 301
Al3	9Al + 2Mn + 2Er	13 52 112 205 340
Al4	6Al + 2Mn + 2Er	10 44 102 196 327
Al5	7Al + 2Mn + 3Er	12 48 109 195 323
Al6	10Al + 3Mn + Er	14 46 104 201 316
Al7	7Al + 2Mn + 3Er	12 46 110 187 301
Al8	5Al + Mn + 4Er	10 44 103 194 304
Al9	6Al + 2Mn + 2Er	10 43 99 187 283
Al10	6Al + 2Mn + 4Er	12 49 105 205 330
Al11	10Al + 2Mn + 3Er	15 54 117 204 324
Al12	8Al + Mn	9 42 109 194 314
Al13	6Al + 4Mn + Er	11 41 92 185 296
Al14	4Al + Mn + 4Er	9 43 99 211 310
Al15	5Al + 4Er	9 57 117 196 309
Al16	6Al + 8Er	14 80 116 230 344
Mn1	9Al + 2Er	11 46 105 198 301
Mn2	8Al + 2Er	10 46 104 195 321
Mn3	11Al	11 41 104 176 329
Mn4	8Al + 4Er	12 49 106 198 325
Mn5	6Al + 4Er	10 40 110 228 298
Er1	12Al + 5Mn	17 49 116 210 329
Er2	12Al + 3Mn	15 42 107 202 328
Er3	12Al + Mn	13 48 118 197 330
Er4	14Al + 3Mn	17 50 131 209 332

10 (2 атома), 11 (2 атома) 12 (1 атом); для атомов Er — 13 (1 атом), 15 (1 атом), 17 (2 атома). Кристаллографические позиции атомов Si и Al не дифференцированы, т. е. предполагается, что атомы Al и Si статистически занимают 16 одних и тех же кристаллографических позиций. Пространственная группа кристаллической структуры $Pm-3n$ (но. 223) характеризуется позициями с симметрией: $m-3$ (2a), mmm (6b), $-4m2$ (6c, 6d), 32 (8e), $mm2$ (12f, 12g, 12h) и др.

Метод полного разложения 3D фактор-графа структуры на кластерные подструктуры был использован для определения каркас-образующих нанокластеров кристаллической структуры. Количество вариантов разложения 3D атомной сетки на кластерные подструктуры с числом выделенных кластеров, равным 4, 5, 6, 7 и 8, составило соответственно 18, 124, 270, 316, 171.

Таблица 2. Варианты кластерного представления кристаллической структуры $\text{Er}_{88}\text{Mn}_{110}\text{Al}_{237}\text{Si}_{237}\text{-cP672}$ из четырех структурных единиц. Указан центральный атом полиэдрического кластера, число его оболочек (в первой скобке) и количество атомов в каждой оболочке (во второй скобке). Кристаллографические позиции, соответствующие центрам пустот полиэдрических кластеров, обозначены ZA с указанием типа позиции

Al16(3)(1@14@80@116) Mn5(1)(1@10) Al12(0)(1) Er2(1)(1@15)
Al16(3)(1@14@80@116) Mn5(0)(1) Al12(0)(1) Er2(1)(1@15)
Al16(3)(1@14@80@116) Mn5(0)(1) Al12(1)(1@9) Er2(1)(1@15)
Al16(3)(1@14@80@116) Mn5(1)(1@10) Al12(1)(1@9) Er2(1)(1@15)
Al16(2)(1@14@80) Mn5(2)(1@10@40) Mn3(1)(1@11) Er1(1)(1@17)
Al16(2)(1@14@80) Mn5(2)(1@10@40) Mn3(0)(1) Al4(1)(1@10)
Al16(2)(1@14@80) Mn5(2)(1@10@40) Mn3(1)(1@11) Al4(1)(1@10)
Al16(2)(1@14@80) Mn5(2)(1@10@40) Al12(1)(1@9) Er1(1)(1@17)
ZA2(6d)(2)(0@8@44) Al16(3)(1@14@80@116) Mn5(1)(1@10) Al12(0)(1)
ZA2(6d)(2)(0@8@44) Al16(3)(1@14@80@116) Mn5(0)(1) Al12(0)(1)
ZA2(6d)(2)(0@8@44) Al16(3)(1@14@80@116) Mn5(0)(1) Al12(1)(1@9)
ZA2(6d)(2)(0@8@44) Al16(3)(1@14@80@116) Mn5(1)(1@10) Al12(1)(1@9)
ZA2(6d)(2)(0@8@44) Al16(2)(1@14@80) Mn3(1)(1@11) Er3(1)(1@13)
ZA2(6d)(2)(0@8@44) Al16(2)(1@14@80) Al12(1)(1@9) Er3(1)(1@13)
ZA2(6d)(2)(0@8@44) Mn3(2)(1@11@41) Al15(1)(1@9) Er3(1)(1@13)
ZA2(6d)(2)(0@8@44) Mn3(1)(1@11) Er4(1)(1@17) Er3(1)(1@13)
ZA2(6d)(2)(0@8@44) Er4(1)(1@17) Al12(1)(1@9) Er3(1)(1@13)
ZA2(6d)(1)(0@8) Al16(3)(1@14@80@116) Mn5(1)(1@10) Al4(1)(1@10)

Таблица 3. Трехслойный кластер $K211 = \text{Al}@14(\text{Er}_8\text{Al}_6)@80(\text{Al}_{66}\text{Mn}_{24})@116(\text{Er}_{24}\text{Mn}_8\text{Al}_{84})$

Кластер 1@14	80-атомная оболочка	116-атомная оболочка
1 Al16	12 Al11	24 Al3
6 Al15	8 Al13	24 Al5
8 Er4	24 Al2	24 Al6
	12 Al9	12 Al7
	24 Mn1	12 Er1
		12 Er3
		8 Mn3
14 вершин, 24 ребра, 12 граней	80 вершин, 234 ребра, 156 граней	116 вершин, 318 ребер, 204 грани

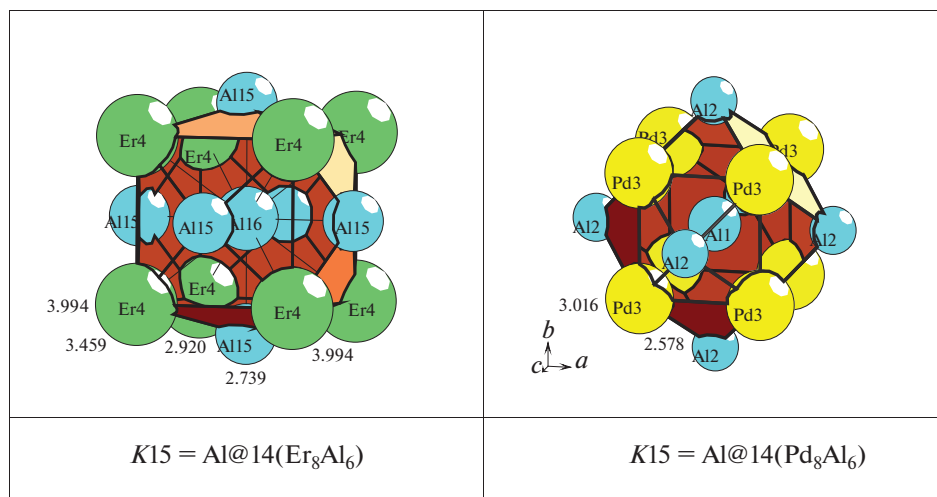


Рис. 1. Кластеры-прекурсоры $K15$ в кристаллических структурах $\text{Er}_{88}\text{Mn}_{110}\text{Al}_{237}\text{Si}_{237}\text{-cP672}$ (слева) и $\text{Al}_{39}\text{Fe}_2\text{Pd}_{21}\text{-cF248}$ (справа). Длины связей атомов указаны в Å.

Рассмотрим вариант самосборки кристаллической структуры из трехслойных кластеров-прекурсоров $K211 = 1@14@80@116$ с центром в позиции $2a$ и с максимальной симметрией $m-3$ (табл. 2, 3). Кластер $K211$ характеризуется внутренним 15-атомным полиэдром $\text{Al}@14(\text{Er}_8\text{Al}_6)$ в виде кубоктаэдра (рис. 1), 80 атомами $\text{Al}_{66}\text{Mn}_{24}$ во второй оболочке и 116 атомами в третьей оболочке $\text{Er}_{24}\text{Mn}_8\text{Al}_{84}$ (рис. 2). Отметим, что такой же топологический тип внутреннего 15-атомного полиэдра состава $\text{Al}@14(\text{Pd}_8\text{Al}_6)$ (рис. 1) найден нами в структуре интерметаллида $\text{Al}_{39}\text{Fe}_2\text{Pd}_{21}\text{-cF248}$ [14]; на этом полиэдре основан двухслойный кластер $K51 = 1@14@36$.

В пустотах каркаса из связанных кластеров $K211$ расположены тетрамеры из четырех кластеров $\text{Er}@15(\text{Al}_{12}\text{Mn}_3)$; в центре тетрамера в позиции $6b$ с симметрией mmm расположен атом Mn (рис. 3).

Самосборка кристаллической структуры $\text{Er}_{88}\text{Mn}_{110}\text{Al}_{237}\text{Si}_{237}$

Первичная цепь S_3^1 формируется в результате связывания металлокластеров $K211 + K211$ вдоль диагонали ячейки (рис. 4). Центр димера находится в позиции $8c$ с симметрией $3m$. Микрослой S_3^2 образуется при связывании параллельно расположенных первичных цепей S_3^1 со сдвигом (рис. 4). Расстояние между центрами кластеров $K211$ из соседних цепей определяет длину вектора трансляций $c = 21.820$ Å. Каркас структуры S_3^3 формируется при связывании слоев S_3^2 со сдвигом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Осуществлен геометрический и топологический анализ кристаллической структуры интерметаллида $\text{Er}_{88}\text{Mn}_{110}\text{Al}_{237}\text{Si}_{237}$. Рассмотрен вариант самосборки кристаллической струк-

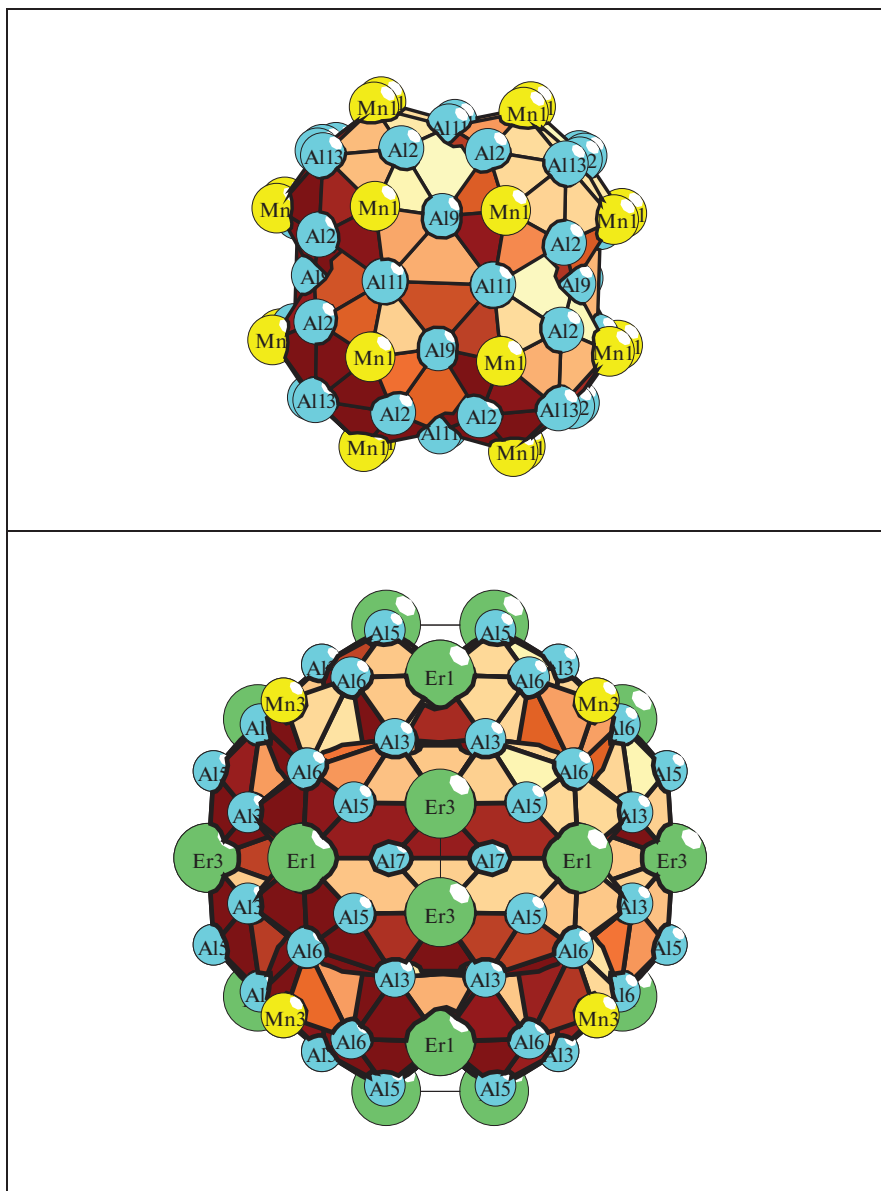


Рис. 2. Вторая оболочка $\text{Al}_{66}\text{Mn}_{24}$ (сверху) и третья оболочка $\text{Er}_{24}\text{Mn}_8\text{Al}_{84}$ (снизу).

туры из трехслойных кластеров $K211 = \text{Al}@14(\text{Er}_8\text{Al}_6)@80(\text{Al}_{66}\text{Mn}_{24})@116(\text{Er}_{24}\text{Mn}_8\text{Al}_{84})$ с симметрией $m-3$. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структур из кластеров-прекурсоров $K211$ в виде: первичная цепь $\rightarrow \rightarrow$ слой $\rightarrow$ каркас. В больших пустотах каркаса расположены тетракластеры, состоящие из полиэдров $\text{Er}@15(\text{Al}_{12}\text{Mn}_3)$; в центре тетракластера расположен атом Mn в позиции $6b$ с симметрией mmm .

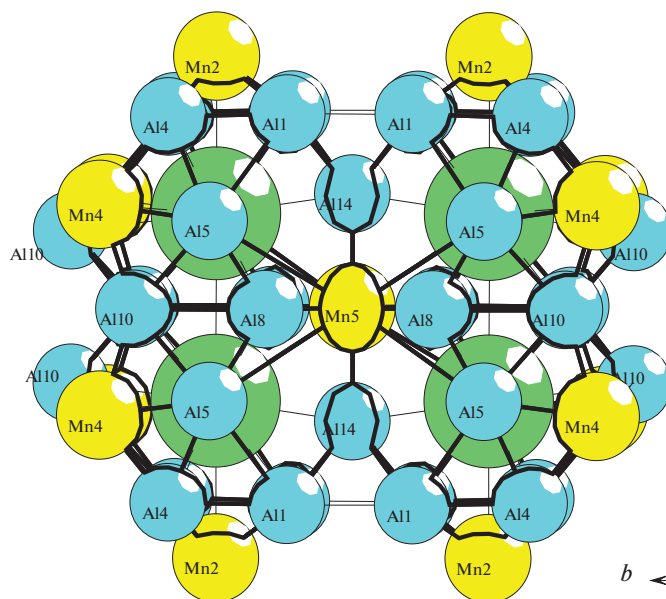


Рис. 3. Тетрамер из кластеров $\text{Er@15}(\text{Al}_{12}\text{Mn}_3)$. В центре расположен атом Mn_5 .

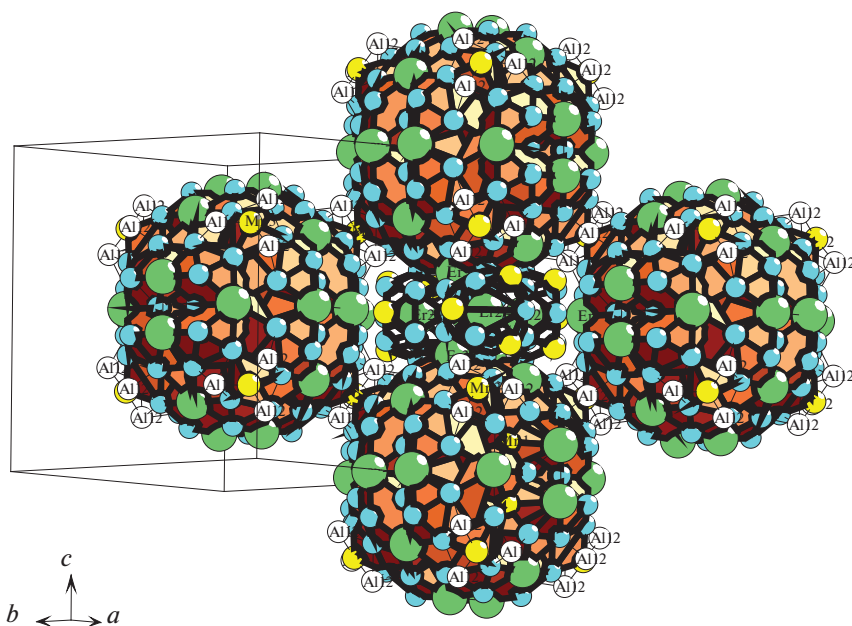


Рис. 4. Слой из кластеров $K211$. В центре расположен тетрамер.

Моделирование процесса самосборки кристаллической структуры выполнено при поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения работ по государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, нанокластерный анализ выполнен при поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения работ по государственному заданию Института химии силикатов РАН № АААА-А19-119022290092-5 и гранта ОНФ 21-73-30019 топологический анализ выполнен при поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания № 0778-2020-0005.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Villars P., Cenzual K. Pearson's Crystal Data-Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (PCDIC) ASM International: Materials Park, OH.
2. Inorganic crystal structure database (ICSD). Fachinformationszentrum Karlsruhe (FIZ), Germany and US National Institute of Standard and Technology (NIST).
3. Nesper R., von Schnering H.G. $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$, a Zintl phase as well as a Hume-Rothery phase // J. Solid State Chem. 1987. V. 70 P. 48–57.
4. Hoch C., Wendorff M., Roehr C. Synthesis and crystal structure of the tetrelides $\text{A}_{12}\text{M}_{17}$ (A = Na, K, Rb, Cs; M = Si, Ge, Sn) and A_4B_9 (A = K, Rb) // J. Alloys Compd. 2003. V. 361. P. 206–221.
5. Pavlyuk V.V., Kevorkov D.G., Bodak O.I., Pecharskii V.K. Crystal structure of $\text{Cu}_{119}\text{Li}_{145}\text{Si}_{177}$ // Kristallografiya. 1995. V. 40. P. 188–189.
6. He Z.B., Kuo K.H. Crystal structure of the primitive orthorhombic epsilon'-(Al,Si)₄Cr phase // J. Alloys Compd. 2005. V. 395. P. 117–125.
7. Calta Nicholas P., Kanatzidis Mercouri G. Quaternary Aluminum Silicides Grown in Al Flux: $\text{RE}_5\text{Mn}_4\text{Al}_{23-x}\text{Si}_x$ (RE = Ho, Er, Yb) and $\text{Er}_{44}\text{Mn}_{55}(\text{AlSi})_{23}$ // Inorganic Chemistry. 2013. V. 52. P. 9931–9940.
8. Sugiyama K., Yubuta K., Yokoyama Y., Suzuki S., Simura R. F - AlCoPdGe alloy with three types of Pseudo-Mackay clusters // Acta Physica Polonica, A. 2014. V. 126. P. 588–593.
9. Ilyushin G.D. Modeling of the Self-Organization Processes in Crystal-Forming Systems. Tetrahedral Metal Clusters and the Self-Assembly of Crystal Structures of Intermetallic Compounds // Crystallography Reports. 2017. V. 62. 5. P. 670–683.
10. Ilyushin G.D. Symmetry and Topology Code of the Cluster Self-Assembly of Intermetallic Compounds $\text{A}_2^{[16]}\text{B}_4^{[12]}$ of the Friauf Families Mg_2Cu_4 and Mg_2Zn_4 // Crystallography Reports. 2018. V. 63. 4. P. 543–552.
11. Shevchenko V.Ya., Medrish I.V., Ilyushin G.D., Blatov V.A. From clusters to crystals: scale chemistry of intermetallics // Struct. Chem. 2019. V. 30. № 6. P. 2015–2027.
12. Шевченко В.Я., Блатов В.А., Илюшин Г.Д. Кластерная самоорганизация интерметаллических систем: новый четырехслойный кластер-прекурсор $K244 = 0@12@20@80@132$ и новый трехслойный кластер-прекурсор $K245 = 1@14@48@206$ в кристаллической структуре $\text{Rh}_{140}\text{Al}_{403}\text{-cP549}$ и $\text{Mn}_{18}\text{Pd}_{138}\text{Al}_{387}\text{-cP549}$ // Физика и химия стекла. 2021. Т. 47. № 1. С. 3–15.
13. Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. Applied Topological Analysis of Crystal Structures with the Program Package ToposPro // Cryst. Growth Des. 2014. V. 14. P. 3576–3585.
14. Edler F.J., Gramlich V., Steurer W. Structure and disorder phenomena of cubic $\text{Al}_{39}\text{Fe}_2\text{Pd}_{21}$ in comparison with related structures // J. Alloys Compd. 1998 V. 269. P. 7–12.

КЛАСТЕРНАЯ САМООРГАНИЗАЦИЯ ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СИСТЕМ:
НОВЫЙ ДВУХСЛОЙНЫЙ НАНОКЛАСТЕР-ПРЕКУРСОР
 $K44 = 0@8(\text{U}_2\text{Ni}_6)@36(\text{U}_{12}\text{Ni}_{24})$ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ
СТРУКТУРЕ $\text{U}_{66}\text{Ni}_{96}\text{-}hR162$

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

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

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

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

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

Поступила в редакцию 17.06.21 г.

После доработки 04.08.21 г.

Принята к публикации 06.08.21 г.

С помощью компьютерных методов (пакета программ ToposPro) осуществлен геометрический и топологический анализ кристаллической структуры $\text{U}_{66}\text{Ni}_{96}\text{-}hR162$ с параметрами ромбоэдрической ячейки: $a = 11.778 \text{ \AA}$, $c = 20.748 \text{ \AA}$, $V = 2492.90 \text{ \AA}^3$, и пр. гр. $R\text{-}3$. Установлен новый двухслойный нанокластер-прекурсор $0@8(\text{U}_2\text{Ni}_6)@36(\text{U}_{12}\text{Ni}_{24})$ с внутренним полиэдром из 8 атомов в виде гексагональной бипирамиды U_2Ni_6 и внешней оболочкой из 36 атомов $\text{U}_{12}\text{Ni}_{24}$. Центр кластера-прекурсора $K44$ находится в позиции $4b$ с точечной симметрией $-43m$. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структур из кластеров-прекурсоров $K44$ в виде: первичная цепь $\rightarrow$ слой $\rightarrow$ каркас. В пустотах каркаса расположены центрированные тетраэдры $K5 = \text{NiU}_4$ в позиции $6c$ с симметрией 3.

Ключевые слова: интерметаллид $\text{U}_{66}\text{Ni}_{96}\text{-}hR162$, самосборка кристаллической структуры, двухслойные нанокластеры-прекурсоры $K44 = 0@8(\text{U}_2\text{Ni}_6)@36(\text{U}_{12}\text{Ni}_{24})$

DOI: 10.31857/S0132665121060329

ВВЕДЕНИЕ

По данным [1, 2] в двойных системах с участием больших атомов щелочных металлов Na и K образуются 79 интерметаллидов Na_nM_k (с 17 атомами M) и 61 K-интерметаллид K_nM_k (с 15 атомами M). В [3] проведено моделирование самосборки структурных типов интерметаллидов Na_nM_k , имеющих кристаллохимические аналоги. Установлены типичные тетраэдрические металлокластеры M_4 , октаэдрические кластеры M_6 и икосаэдрические металлокластеры M_{13} . В [4] установлены кластерные прекурсоры S_3^0 кристаллических структур, образующихся в системах $K\text{--}M$, где $M = \text{Ag}, \text{Au}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$. Проведено моделирование способа самосборки кристаллических структур интерметаллидов из *наночастиц различного иерархического уровня* — от метал-

Таблица 1. Кристаллохимические данные интерметаллидов [1, 2]

Соединение	Пр. группа	Параметры элементарной ячейки в Å, градусах	$V, \text{Å}^3$	Класс Пирсона
Системы Th–M				
ThBe13	<i>Fm-3c</i> (226)	10.383, 10.383, 10.383	1119.3	<i>cF</i> 112
Th14Cu51	<i>P6/m</i> (175)	11.812, 11.812, 8.844	1068.6	<i>hP</i> 68
Th14Au51	<i>P6/m</i> (175)	12.809, 12.809, 9.264	1316.3	<i>hP</i> 68
Th14Ag51	<i>P6/m</i> (175)	12.766, 12.766, 9.419	1329.4	<i>hP</i> 68
Th6Mn23	<i>Fm-3m</i> (225)	12.443, 12.443, 12.443	1926.5	<i>cF</i> 116
Th6Cd23	<i>Fm-3m</i> (225)	14.142, 14.142, 14.142	2828.3	<i>cF</i> 116
Th6Mg23- <i>cF</i> 116	<i>Fm-3m</i> (225)	14.270, 14.270, 14.270	2905.8	<i>cF</i> 116
Системы U–M				
UBe13	<i>Fm-3c</i> (226)	10.268, 10.268, 10.268	1082.6	<i>cF</i> 112
U10Ni13	<i>C12/m1</i> (12)	7.660, 13.080, 7.650, 90.00, 108.88, 90.00	725.3	<i>mC</i> 46
U2Zn17	<i>R-3m</i> (166)	8.981, 8.981, 13.160	919.3	<i>hR</i> 57
U2Zn17	<i>P-6m2</i> (187)	8.990, 8.990, 26.350	1844.3	<i>hP</i> 114
U14Au51	<i>P6/m</i> (175)	12.648, 12.648, 9.135	1265.6	<i>hP</i> 68
U ₆₆ Ni ₉₆	<i>R-3</i> (148)	11.779, 11.779, 20.749	2492.9	<i>hR</i> 162
Системы Pu–M				
PuBe13	<i>Fm-3c</i> (226)	10.282, 10.282, 10.282	1087.0	<i>cF</i> 112
Pu14Au51	<i>P6/m</i> (175)	12.710, 12.710, 9.210	1288.5	<i>hP</i> 68
Pu14Ag51	<i>P6/m</i> (175)	12.730, 12.730, 9.402	1319.5	<i>hP</i> 68
Pu3Zn22	<i>I41/amd</i> (141)	8.850, 8.850, 21.180	1658.9	<i>tI</i> 100
Pu2Zn9	<i>P63/mmc</i> (194)	14.430, 14.430, 14.140	2549.8	<i>hP</i> 142
ZrPu28	<i>I41/a</i> (88)	18.190, 18.190, 7.858	2599.9	<i>tI</i> 120
PuCd6	<i>Im-3</i> (204)	15.590, 15.590, 15.590	3789.1	<i>cI</i> 184
Pu31Rh20	<i>I4/mcm</i> (140)	11.076, 11.076, 36.933	4530.9	<i>tI</i> 204
Pu31Pt20	<i>I4/mcm</i> (140)	11.302, 11.302, 37.388	4775.8	<i>tI</i> 204

локластеров-прекурсоров S_3^0 до стадии формирования первичной цепи S_3^1 , микрослоя S_3^2 и микрокаркаса S_3^3 .

В двойных системах с участием больших атомов актинидов Th, U, Pu (близких по размерам с атомами K и Na) установлена кристаллизация 124 интерметаллидов в 32 системах Th–M, 120 интерметаллидов в 35 системах U–M, и 99 соединений в 36 системах Pu – M [1, 2]. Наибольшее число интерметаллидов атомы Th, U и Pu образуют с атомами Ni, Ge, Al, Bi.

Во всех Th-, U- и Pu-системах образуются интерметаллиды, входящие в два кристаллохимических семейства (табл. 1). Первое семейство интерметаллидов $A\text{Be}_{13}$ -*cF*112, где атомы A = Hf, Zr, Mg, Dy, Tb, Ce, Th [5], U [5], Np, Pu [6], Ca, и Sr с КЧ = 24 занимают большие пустоты в 3D каркасе из икосаэдрических кластеров Be_{13} , Co_{13} , Cu_{13} , Zn_{13} ,

Таблица 2. $U_{66}Ni_{96}-hR162$. Локальное окружение атомов U и Ni и значения координационных последовательностей

Атом	Окружение	Координационные последовательности				
		N_1	N_2	N_3	N_4	N_5
Ni1	4Ni + 7U	11	49	109	200	331
Ni2	5Ni + 7U7	12	49	111	214	340
Ni3	5Ni + 7U7	12	51	116	221	346
Ni4	6Ni + 6U	12	49	114	214	346
Ni5	5Ni + 7U7	12	50	114	212	347
Ni6	4Ni + 8U8	12	50	119	210	347
U1	10Ni + 3U3	13	44	110	210	344
U2	12Ni + 4U4	16	52	122	218	362
U3	11Ni + 5U5	16	52	119	218	354
U4	10Ni + 5U5	15	51	116	216	344
U5	9Ni + 6U6	15	53	120	223	341

Cd_{13} . Второе семейство включает в себя интерметаллиды $Th_{14}M_{51}-hP68$ (M – Cu, Ag, Au), $U_{14}Au_{51}-hP68$ [7], $Pu_{14}M_{51}-hP68$ (M – Ag, Au).

Наиболее кристаллохимически сложными в Th-, Pu-, U-системах являются интерметаллиды семейства $Th_6Mg_{23}-cF116$ с пр. группой $Fm-3m$ [8], семейства $Pu_{31}Rh_{20}-tI204$ с пр. группой $I4/mcm$ (140) [9, 10], и интерметаллид $U_{66}Ni_{96}-hR162$ с пр. группой $R-3$, не имеющий кристаллохимических аналогов [11].

В настоящей работе проведен геометрический и топологический анализ кристаллической структуры $U_{66}Ni_{96}-hR162$. Рассмотрена самосборка кристаллической структуры с участием новых двухслойных кластеров-прекурсоров $K44 = 0@8(U_2Ni_6)@36(U_{12}Ni_{24})$. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структуры из кластеров-прекурсоров в виде: первичная цепь $\rightarrow$ слой $\rightarrow$ каркас.

Работа продолжает исследования [3, 4, 12, 13] в области моделирования процессов самоорганизации систем на супраполиэдрическом уровне и геометрического и топологического анализа кристаллических структур с применением современных компьютерных методов.

МЕТОДИКИ, ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ПРИ КОМПЬЮТЕРНОМ АНАЛИЗЕ

Геометрический и топологический анализ осуществляли с помощью комплекса программ ToposPro [14]. Данные о функциональной роли атомов при образовании кристаллической структуры получены расчетом координационных последовательностей, т.е. наборов чисел $\{N_k\}$, где N_k – число атомов в k -ой координационной сфере данного атома. Полученные значения координационных последовательностей атомов в 3D-сетках, приведены в табл. 2, в которой также даны число и типы соседних атомов в ближайшем окружении, т.е. в первой координационной сфере атома.

Алгоритм разложения в автоматическом режиме структуры интерметаллида, представленного в виде свернутого графа на кластерные единицы, приведен в работах [3, 4].

Таблица 3. Варианты кластерного представления кристаллической структуры $U_{66}Ni_{96}-hR162$. Указан центральный атом полиэдрического кластера, число его оболочек (в первой скобке) и количество атомов в каждой оболочке (во второй скобке). Кристаллографические позиции, соответствующие центрам пустот полиэдрических кластеров, обозначены *ZA* с указанием типа позиции

2 структурные единицы			
U1(1)(1@13)	Ni3(1)(1@12)		
ZA2(3b)(1)(0@8)	ZA1(3a)(2)(0@8@38)		
ZA2(3b)(2)(0@8@36)	ZA1(3a)(2)(0@8@38)		
3 структурные единицы			
ZA1(3a)(1)(0@8)	U1(0)(1)	Ni3(1)(1@12)	
ZA1(3a)(1)(0@8)	U1(1)(1@13)	Ni3(1)(1@12)	
ZA2(3b)(2)(0@8@36)	ZA1(3a)(1)(0@8)	U1(0)(1)	
ZA2(3b)(2)(0@8@36)	ZA1(3a)(1)(0@8)	U1(1)(1@13)	
ZA2(3b)(1)(0@8)	ZA1(3a)(1)(0@8)	Ni2(1)(1@12)	
ZA3(9e)(1)(0@8)	ZA2(3b)(1)(0@8)	ZA1(3a)(2)(0@8@38)	
ZA3(9e)(1)(0@8)	ZA2(3b)(2)(0@8@36)	ZA1(3a)(2)(0@8@38)	
ZA2(3b)(1)(0@8)	U1(1)(1@13)	Ni3(1)(1@12)	
ZA3(9e)(1)(0@8)	ZA2(3b)(1)(0@8)	Ni6(1)(1@12)	
4 структурные единицы			
ZA2(3b)(1)(0@8)	ZA1(3a)(1)(0@8)	U1(0)(1)	Ni3(1)(1@12)
ZA2(3b)(1)(0@8)	ZA1(3a)(1)(0@8)	U1(1)(1@13)	Ni3(1)(1@12)
ZA3(9e)(1)(0@8)	ZA2(3b)(2)(0@8@36)	ZA1(3a)(1)(0@8)	U1(0)(1)
ZA3(9e)(1)(0@8)	ZA2(3b)(1)(0@8)	ZA1(3a)(1)(0@8)	U1(1)(1@13)
ZA3(9e)(1)(0@8)	ZA2(3b)(2)(0@8@36)	ZA1(3a)(1)(0@8)	U1(1)(1@13)
ZA3(9e)(1)(0@8)	ZA2(3b)(1)(0@8)	ZA1(3a)(1)(0@8)	Ni6(1)(1@12)

САМОСБОРКА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ $U_{66}Ni_{96}-hR162$

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

Кристаллографические данные

Параметры ромбоэдрической ячейки в гексагональной установке: $a = 11.778 \text{ \AA}$, $c = 20.748 \text{ \AA}$, $V = 2492.90 \text{ \AA}^3$, пр. группа $R-3$ (148). Элементы с точечной симметрией: $g = -3$ (3a, 3b), $g = 3$ (6c), -1 (9d, 9e). Порядок группы 18.

Локальное окружение атомов U и Ni и значения координационных последовательностей приведены в табл. 2. Определены значения КЧ (координационных чисел) ато-

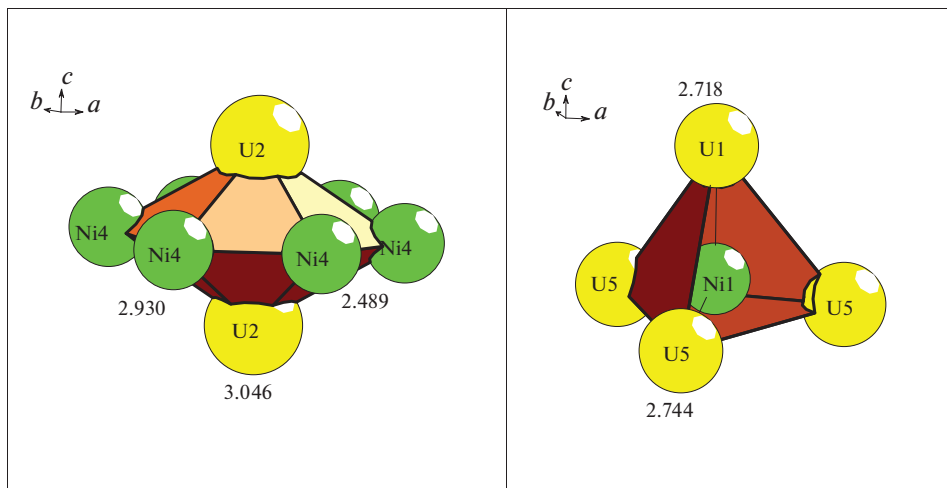


Рис. 1. $U_{22}Ni_{32}-hR162$. Кластеры $K8 = 0@8(U_2Ni_6)$ (слева) и $K5 = NiU_4$ (справа).

мов Ni, равные 11 (один атом), и 12 (для пяти атомов с икосаэдрическим окружением) и атомов U-13, 15 (два атома), 16 (два атома).

Метод полного разложения 3D фактор-графа структуры на кластерные подструктуры был использован для определения каркас-образующих нанокластеров кристаллической структуры. Всего найдено 18 вариантов кластерного представления 3D атомной сетки с числом структурных единиц от 2 до 4 (табл. 3).

В результате установлены новые каркас-образующие нанокластеры $K44$, образующие 3D упаковку (табл. 3, рис. 1, 2). В элементарной ромбоэдрической ячейке центры кластеров $K44$ расположенные в вершинах ромбоэдра находятся на расстоянии 9.699 Å и острый угол ромбоэдра равен 74.77° (рис. 3).

Каркас-образующие нанокластеры $K44 = 0@8(U_2Ni_6)@36(U_{14}Ni_{24})$ характеризуются внутренним полиэдром из 8 атомов в виде гексагональной бипирамиды U_2Ni_6 и внешней оболочки в виде дельтаэдра из 36 атомов $U_{14}Ni_{24}$. Центр кластера-прекурсора $K44$ находится в позиции 4b с точечной симметрией $-43m$.

Первичная цепь. Образование димера (первичной цепи S_3^1) из кластеров $K44 + K44$ происходит в направлении короткого вектора трансляций a_{th} (рис. 4) с индексом связанности $P_{лок} = 13$. Расстояние между центрами кластеров $K44$ соответствует значению вектора трансляций $a_{th} = 9.699$ Å. Центр димера находится в позиции 9e (1/6, 1/3, 1/3) с симметрией $g = -1$

Самосборка микрослоя. Образование тетрамера (микрослоя S_3^2) происходит при комплементарном связывании кластеров из соседних первичных цепей в плоскости ромбоэдра (рис. 5). На этой стадии самосборки происходит локализация кластеров $K5$, расположенные над и под плоскостью тетрамера.

Самосборка микрокаркаса. Октамер из 8 кластеров $K44$ формируется при связывании двух микрослоев со сдвигом (рис. 6). Центр супракластера находится в позиции 9d (1/2, 1/2, 1/2) с симметрией $g = -1$.

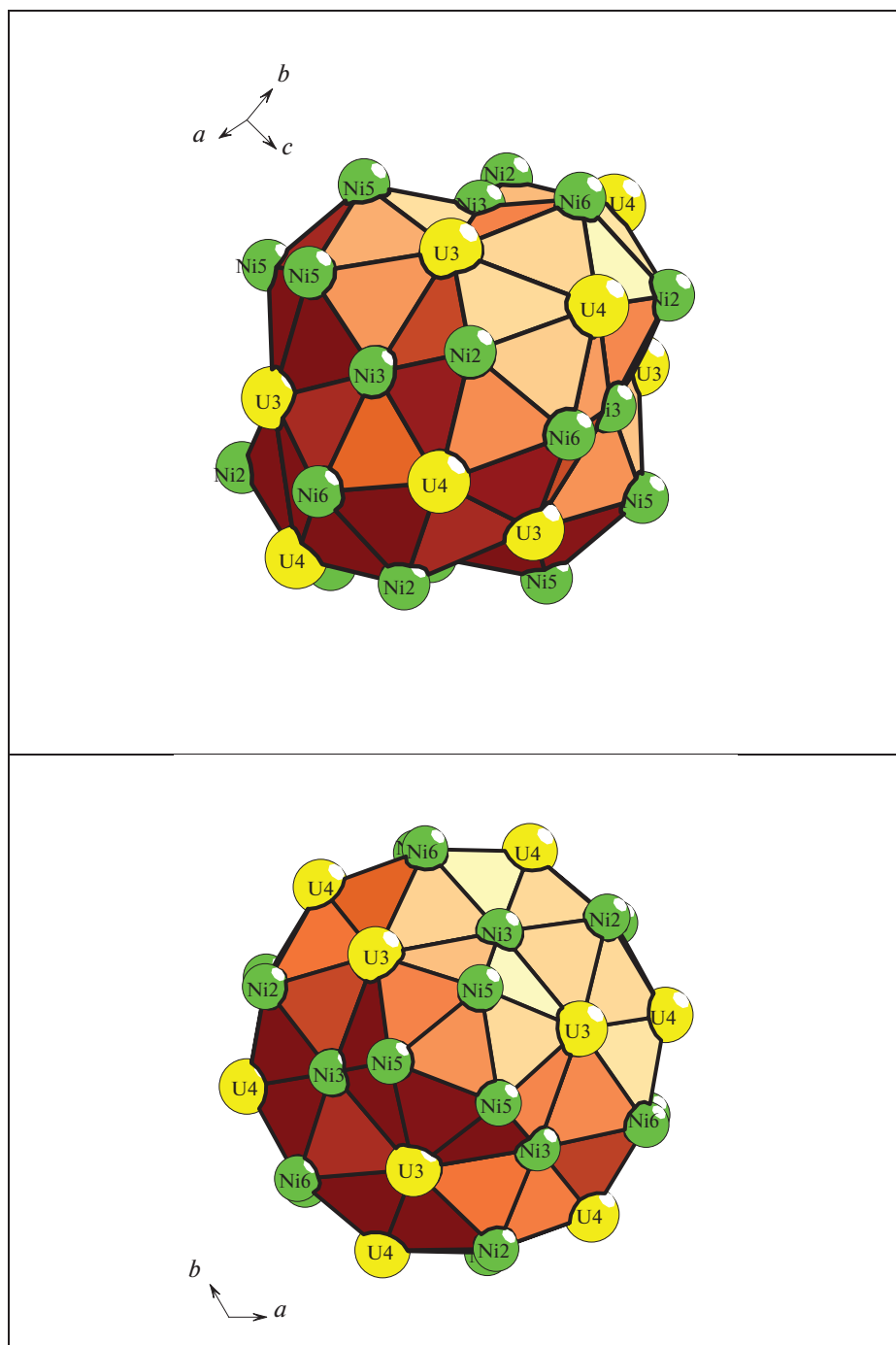


Рис. 2. $U_{22}Ni_{32}$ -hR162. Кластер K44 (две проекции).

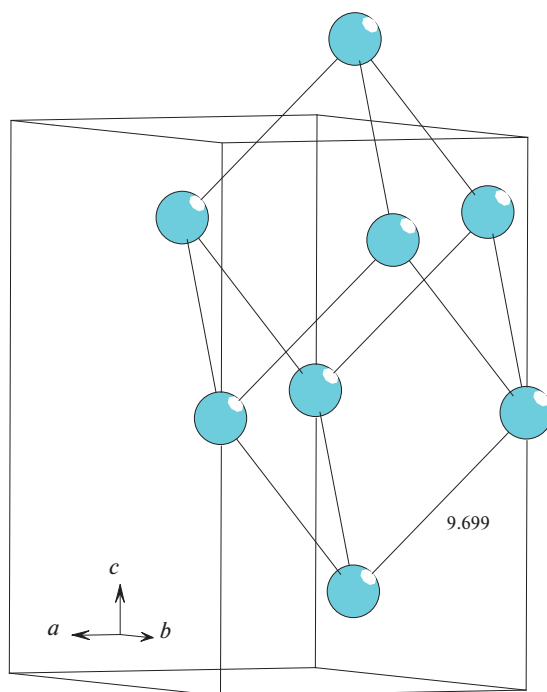


Рис. 3. $U_{22}Ni_{32}$ -*hR162*. Базисная ромбоэдрическая сетка для кластеров *K44*. Приведено значение вектора трансляции ромбоэдрической ячейки.

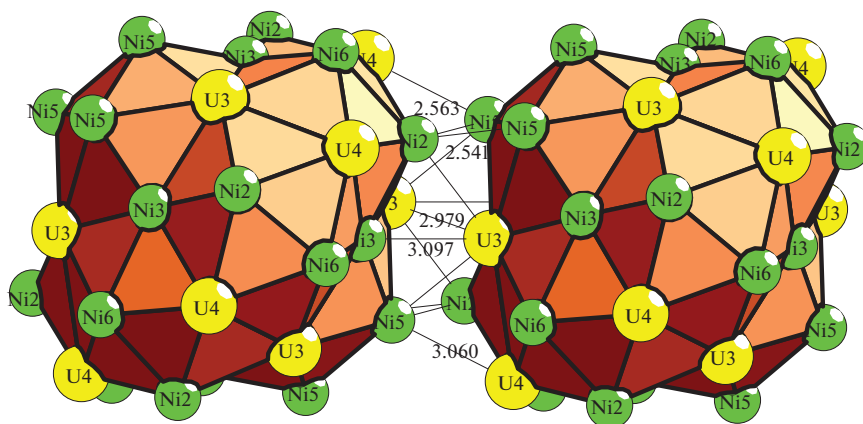


Рис. 4. $U_{22}Ni_{32}$ -*hR162*. Димер *K44* + *K44*.

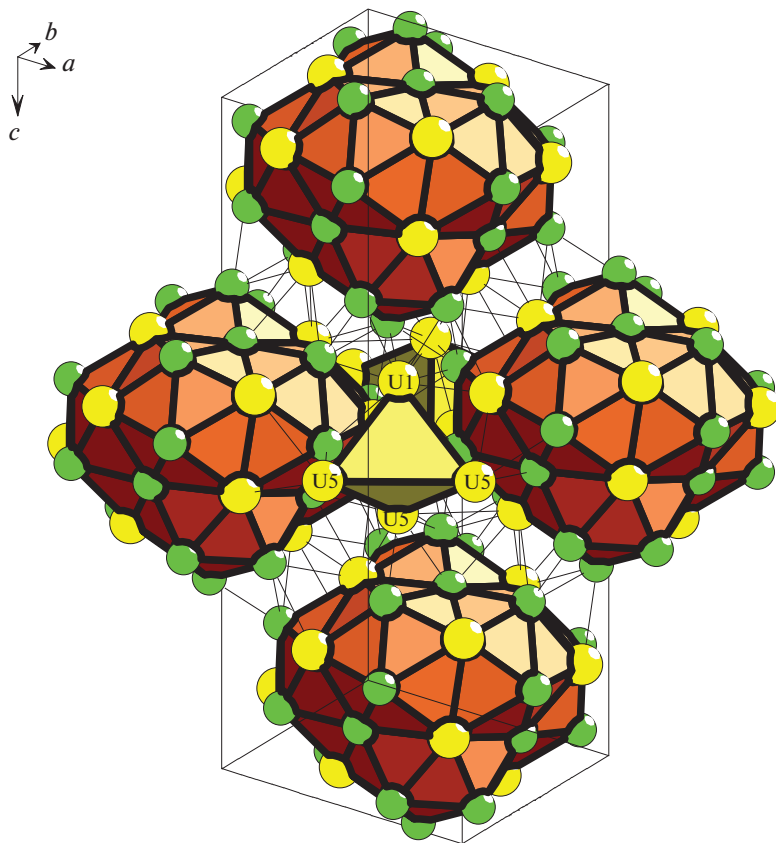


Рис. 5. $U_{22}Ni_{32}$ -*hR162*. Тетрамер из кластеров *K44*. Показаны кластеры *K5* расположенные над и под плоскостью тетрамера.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью компьютерных методов (пакета программ ToposPro) осуществлен геометрический и топологический анализ кристаллической структуры интерметаллида $U_{22}Ni_{32}$ -*hR162*. Методом разложения 3D атомной сетки интерметаллида $U_{22}Ni_{32}$ -*hR162* на кластерные структуры установлены новые каркас-образующие нанокластеры $K44 = 0@8(U_2Ni_6)@36(U_{12}Ni_{24})$ симметрией $-43m$. Реконструирован симметричный и топологический код процессов самосборки 3D структур из кластеров-прекурсоров *K44* в виде: первичная цепь $\rightarrow$ слой $\rightarrow$ каркас. В пустотах каркаса расположены центрированные тетраэдры $K5 = NiU_4$ с симметрией 3.

Анализ самосборки кристаллической структуры выполнен при поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения работ по государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, нанокластерный анализ выполнен при поддержке

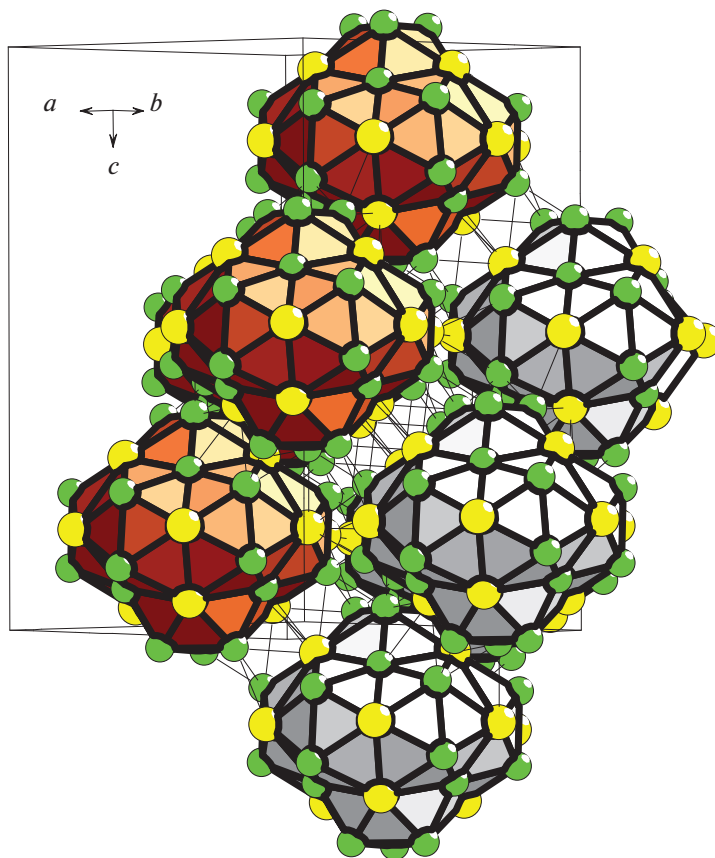


Рис. 6. $U_{22}Ni_{32}$ -*hR162*. Октамер из кластеров *K44*.

Российского научного фонда (РНФ № 21-73-30019), топологический анализ выполнен при поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания № 0778-2020-0005.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Inorganic crystal structure database (ICSD). Fachinformationszentrum Karlsruhe (FIZ), Germany and US National Institute of Standard and Technology (NIST), USA.
2. Villars P., Cenzual K. Pearson's Crystal Data-Crystal Structure Database for Inorganic Compounds (PCDIC) ASM International: Materials Park, OH.
3. Илюшин Г.Д. Интерметаллиды Na_kM_n ($M = Ag, Au, Pt, Pd, Ir, Rh$): геометрический и топологический анализ, кластерные прекурсоры и самосборка кристаллических структур // Кристаллография. 2020. Т. 65. Вып. 4. С. 546–552.
4. Ilyushin G.D. Intermetallic Compounds K_nM_m ($M = Ag, Au, As, Sb, Bi, Ge, Sn, Pb$): Geometrical and Topological Analysis, Cluster Precursors, and Self-Assembly of Crystal Structures // Crystallography Reports. 2020. V. 65. № 7. P. 1095–1105.

5. *Goldman A.I., Shapiro S.M., Cox D.E., Smith J.L., Fisk Z.* Neutron-diffraction studies of U Be_{13} and Th Be_{13} // *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 1985. V. 32. P. 6042–6044.
6. *Runnalls O.J.C.* The crystal structures of some intermetallic compounds of plutonium // *Canadian J. Chemistry*. 1956. V. № 34. P. 133–145.
7. *Palenzona A., Cirafici S.* The phase diagram of the U-Au system // *J. Less-Common Metals*. 1988. V. № 143. P. 167–171.
8. *Florio J.V., Rundle R.E., Snow A.I.* Compounds of thorium with transition metals. I. The thorium-manganese system // *Acta Crystallographica*. 1952. V. 5. P. 449–457.
9. *Cromer D.T., Larson A.C.* The crystal structure of $\text{Pu}_{31}\text{Pt}_{20}$ and $\text{Pu}_{31}\text{Rh}_{20}$ // *Acta Crystallographica B*. 1977. V. 33. P. 2620–2627.
10. *Ganguli A.K., Guloy A.M., Leon-Escamilla E.A., Corbett J.D.* $\text{Ca}_{31}\text{Sn}_{20}$ and related compounds: novel Zintl phases containing dimers and pentamers of tin or lead // *Inorganic Chemistry*. 1993. V. 32. P. 4349–4353.
11. *Perricone A., Noel H.* Crystal structure and magnetic properties of the binary uranium–nickel alloy $\text{U}_{11}\text{Ni}_{16}$ // *J. Nucl. Mater.* 2001. V. 299. P. 260–263.
12. *Shevchenko V.Ya., Blatov V.A., Ilyushin G.D.* Cluster Self-Organization of Intermetallic Systems: New Two-Layer Nanocluster Precursors $K64 = 0@8(\text{Sn}_4\text{Ba}_4)@56(\text{Na}_4\text{Sn}_{52})$ and $K47 = \text{Na}@\text{Sn}_{16}@\text{Na}_{30}$ in the Crystal Structure of $\text{Na}_{52}\text{Ba}_4\text{Sn}_{80}$ -*cF540* // *Glass Physics and Chemistry*. 2020. V. 46. P. 448–454.
13. *Ilyushin G.D.* Symmetry and Topology Code of Cluster Crystal Structure Self-Assembly for Metal Oxides: Cs_{11}O_3 -mP56, $\text{Rb}(\text{Cs}_{11}\text{O}_3)$ -oP30, $\text{Cs}(\text{Cs}_{11}\text{O}_3)$ -oP60, $\text{Rb}_3(\text{Rb}_4)\text{Cs}_{11}\text{O}_3$ -oP84, $(\text{Cs}_4)(\text{Cs}_6)(\text{Cs}_{11}\text{O}_3)$ -hP24, Rb_9O_2 -mP22, $(\text{Rb}_3)(\text{Rb}_9\text{O}_2)$ -hP28, and $(\text{Rb}_2\text{O})_3(\text{Rb}_{13})$ -*cF176* // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2018. V. 63. № 12. P. 1590–1598.
14. *Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M.* Applied Topological Analysis of Crystal Structures with the Program Package ToposPro // *Cryst. Growth Des.* 2014. V. 14. № 7. P. 3576–3585.

ГАЛОГЕНХАЛЬКОГЕНИДНЫЕ И ОКСИГАЛОГЕНИДНЫЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СТЕКЛА: ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА

© 2021 г. Н. И. Крылов¹, *, Л. Н. Блинов¹, В. В. Полякова¹

¹Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
ул. Политехническая, 29, Санкт-Петербург, 195251 Россия

*e-mail: nikkrylov49@mail.ru

Поступила в редакцию 25.03.2021 г.

После доработки 14.06.2021 г.

Принята к публикации 06.08.2021 г.

На основе разработанных в Политехническом университете Петра Великого методов синтеза халькогенидных полупроводниковых стекол (ХПС), содержащих активные и летучие компоненты, получены и исследованы составы, содержащие фтор, хлор, бром и йод. Указанные методы распространены и на оксигалогенидные стекла. Изучены их оптические свойства, спектры ЭПР, определены плотность, микротвердость, диэлектрическая проницаемость, температуры стеклования и кристаллизации синтезированных составов стекол.

Ключевые слова: халькогенидные полупроводниковые стекла, оксигалогенидные стекла, активные и летучие компоненты, оригинальные методы синтеза, оптические свойства, ЭПР-спектроскопия, физико-химические свойства

DOI: 10.31857/S0132665121060184

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что большинство элементов Периодической системы Д.И.Менделеева можно использовать для синтеза халькогенидных полупроводниковых стекол (ХПС) [1–3]. Эта возможность позволяет получать халькогенидные стекла с широким набором практически полезных физических и химических свойств. Разнообразие свойств достигается не только путем изменения соотношения компонентов в макроколичествах [1, 3], но и при использовании веществ различной чистоты, а также введением d- или f-элементов в макро- или микроколичествах [3, 5, 6]. В этом и проявляется химический закон непостоянства состава и свойств для координационных стеклообразных сеток.

Результаты многочисленных исследований показывают, что особо интересные для практики стекла можно получить при введении в их состав активных и летучих компонентов [3–6]. Здесь, конечно, прежде всего имеются в виду наиболее перспективные халькогенидные стекла, о которых дальше в основном и будет идти речь, содержащие фтор и бром [3, 6]. Однако, использованные ранее методики для синтеза указанных галоген-халькогенидных стекол (ГХС) обладают рядом недостатков. Во-первых, синтез стекол чрезвычайно трудоемок и длителен (140–150 ч). Во-вторых, в виду высокой реакционной способности брома синтез в большинстве случаев сопровождается взрывом. В-третьих, эти методики не обеспечивали получение стекол заданного состава и свойств, т.к. при вакуумировании кварцевых ампул, содержащих шихту, или продувании их аргоном, часть брома испарялась. Трудности синтеза фторхалькогенидных стекол обусловлены в первую очередь повышенной склонностью фтора образовывать летучие химические соединения с галогенами. Кроме того, использование газообразно-

Таблица 1. Некоторые свойства фторселенидных стекол

Система	Содержание F_2 по синтезу, ат. %	Содержание F_2 по анализу, ат. %	Плотность, $г/см^3$	Микротвердость, $кг/мм^2$	$T_g, ^\circ C$	Диэлектр. проницаемость, ϵ
Pb–Se–F	20	2.0	4.41	—	—	—
	10	0.5	4.35	40	84	7.77
Sn–Se–F	10	0.5	4.34	52	60	11.28
Zn–Se–F	10	0.1	4.29	—	—	—

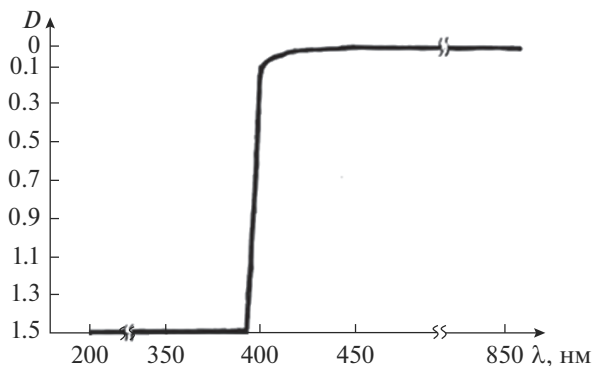
Таблица 2. Свойства бромсульфидных стекол системы Ge–S–Br

Температура размягчения, $T_g, ^\circ C$	Показатель преломления, $n (\lambda = 633 \text{ нм})$	Магнитная восприимчивость, $-x \times 10^6 \text{ см}^3/г$	Диэлектр. проницае- мость, ϵ	Ширина запрещенной зоны, $\Delta E, \text{ эВ}$	Конц. пара- магн. центров, $N, \text{ см}^{-3}$	Плот- ность, $\rho,$ $г/см^3$
$-20 \dots +250$	1.82–2.10	0.3–0.4	4.0–5.0	3.1–3.2	$< 10^{10}$	2.56–3.00

го фтора не позволяет получать ГХС заданного состава при непосредственном взаимодействии простых веществ. Нами разработаны оригинальные методики введения химически активных и летучих компонентов при синтезе ГХС, позволяющие синтезировать бром, фтор- и другие галогенсодержащие халькогенидные, а также оксигалогенидные стекла в более короткий срок и строго заданного состава. Общая длительность синтеза таких стекол не превышала 30 ч, а их масса могла составлять десятки граммов и более [6].

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ ОБСУЖДЕНИЯ

В результате были получены ГХС в следующих системах: Ge–S–Br, Ge–Se–Br, Zn–Se–F, Sn–Se–F, $(Sb_2A_3)_{1-x}(CuI)_x$, где $A = S, Se, As(Se)–S–I$ а также ряд составов оксигалогенидных систем типа $PbO–PbHal_2$ ($Hal = Cl, Br, I$) [3, 4, 6]. Все полученные стекла были однородные по составу и при комнатной температуре находились в твердом или жидком состояниях. Их цвет менялся от близкого к цвету стеклообразного селена до более светлых тонов, вплоть до бесцветного, прозрачного. Полученные стекла не содержали кристаллической фазы согласно РФА, и имели высокий процент пропускания видимого (рис. 1) и ИК-излучения (рис. 2), совпадающего с рассчитанным значением из показателя преломления и коэффициента отражения стекол.

**Рис. 1.** Оптическая плотность стекла системы $GeSBr_2$ в УФ и видимой областях спектра.

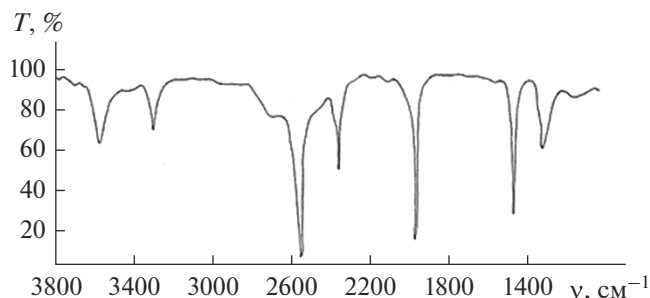


Рис. 2. Спектр пропускания стекла системы GeSBr_2 в ИК области спектра.

Полученные стекла не содержали также микровключений при просмотре их под ИК-микроскопом и металлмикроскопом. Далее для примера приведены некоторые наиболее характерные результаты исследования физико-химических свойств ГХС, полученные по модернизированным методам [3, 4, 7–9] (табл. 1, 2). Как видно из табл. 1, большая часть F_2 , вводимого в селенидные стекла улетучивается, как и в случае оксидных стекол, вероятно, в виде SeF_6 .

Оставшаяся часть фтора в селенидных стеклах составляла не более 20% от исходного. Тем не менее, даже небольшие количества фторидов р- или d-элементов значительно изменяют некоторые физические характеристики стеклообразного селена. Согласно нашим модельным представлениям, основанным на работах Р.Л. Мюллера [10], а также других авторов [11], значительные количества фтора могут входить только в многокомпонентные ХГС.

Стекла систем Ge-S-Br и Ge-Se-Br при комнатной температуре могут быть как жидкими, так и твердыми, что расширяет их диапазон практического использования по сравнению с другими ХГС.

Плотность у бромхалькогенидных стекол изменяется симбатно с изменением показателя преломления, который является более высоким по сравнению с показателем преломления оксидных стекол, прозрачных в видимой области спектра.

Приведенные в табл. 3 и на рис. 3 некоторые физико-химические свойства стекол системы $(\text{Sb}_2\text{A}_3)_{1-x}(\text{CuI})_x$, ($\text{A} = \text{S, Se}$) также показывают заметное влияние добавок в состав стекол соединений, содержащих йод.

На рис. 4 приведены спектры комбинационного рассеивания (КР) стеклообразных составов оксигалогенидной системы $x\text{PbO}-(100-x)\text{PbI}_2$. И здесь наблюдается заметное влияние галогенидной составляющей.

Таблица 3. Плотность (ρ), температура стеклования (T_g), температура кристаллизации ($T_{\text{кр}}$) стекол $(\text{Sb}_2\text{A}_3)_{1-x}(\text{CuI})_x$, где $\text{A} = \text{S, Se}$

Значения x	$\rho \times 10^{-3}$, г/см ³	T_g , К	$T_{\text{кр}}$, К	Значения x	$\rho \times 10^{-3}$, г/см ³	T_g , К	$T_{\text{кр}}$, К
Система $(\text{Sb}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{CuI})_x$				Система $(\text{Sb}_2\text{Se}_3)_{1-x}(\text{CuI})_x$			
0.30	4.50	—	—	0.45	5.53	—	—
0.40	4.61	—	—	0.50	5.52	—	—
0.50	4.70	450	575	0.60	5.51	450	505
0.60	4.82	445	535	0.67	5.50	445	525
0.67	4.90	445	545	0.70	5.50	—	—

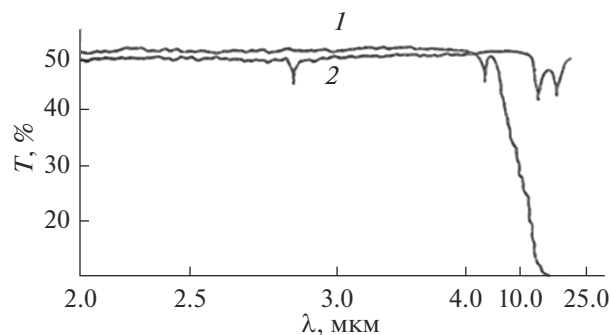


Рис. 3. Спектры оптического пропускания стекол $0.5\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot 0.5\text{CuI}$ (1) и $0.4\text{Sb}_2\text{Se}_3 \cdot 0.6\text{CuI}$ (2) для образцов толщиной 1.7 и 2.0 мм соответственно.

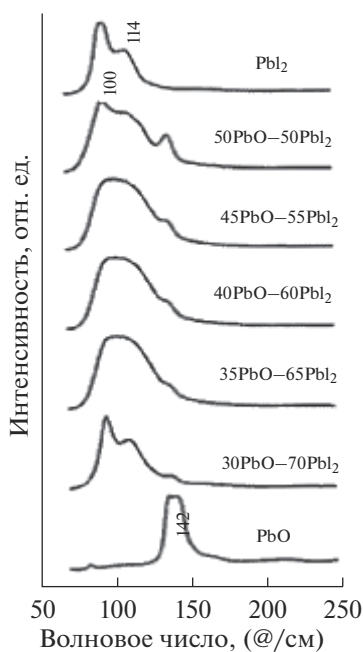


Рис. 4. Спектры КР составов $x\text{PbO} - (100 - x)\text{PbI}_2$.

Как показывает анализ результатов, а также с научной и практической точек зрения наиболее интересными физико-химическими свойствами обладают ХГС, содержащие бром [4].

Уникальным свойством бромсодержащих стекол на основе халькогенидов германия является их прозрачность в видимой области спектра (рис. 1), в отличие от всех других ХГС [1, 3]. В то же время они, как и другие ХГС прозрачны в ИК-спектре (рис. 2). Стекла системы $\text{Ge}-\text{S}-\text{Br}$ пропускают свет, начиная с 400 нм. При этом граница пропускания достаточно крутая. Высокие значения ширин запрещенных зон указывают на низкую проводимость этих стекол [8]. В ИК-спектре наблюдаются полосы поглощения 1370, 1530, 2040, 2345, 3290 и 3580 см^{-1} . Две последние полосы обусловлены наличием в стеклах молекул воды и продуктов диссоциации. При более тщательной осуш-

ке Вг, эти полосы в стеклах отсутствуют. Другие полосы, по-видимому, связаны с колебаниями связей S—H (2550 см^{-1}), а также с оксидами германия и халькогенов. Диэлектрическая проницаемость стекол Ge—S—Br примерно в два раза ниже, чем у стекол системы Ge—S. Бромхалькогенидные стекла диамагнитны. Исследование спектров ЭПР в интервале температур 2.5–300 К на спектрометре фирмы “Брукер” ER 220 DLR показало, что они не имеют собственных парамагнитных центров, в отличие от стекол бинарной системы Ge—S, в которой, согласно литературным и нашим данным [6], наблюдается два вида спектров или более с различными значениями факторов. Отсутствие спектров ЭПР в бромсульфидных стеклах позволяет заключить, что концентрация собственных парамагнитных центров и парамагнитных примесей не превышает 10^{10} см^{-3} [6]. Следовательно, свободные связи в стеклах бинарной системы Ge—S насыщаются атомами брома, а сам бром входит в сетку стекла. Анализ изученных свойств стекол в совокупности с литературными данными позволяет прийти к заключению, что бром в ГХС не является мостиковым атомом. Его внедрение в сетку бинарных стекол приводит к образованию цепей с последующей их деструкцией до молекулярных структур при увеличении содержания брома, в которых он занимает концевые положения [3]. Исследования по данному вопросу в настоящее время продолжаются.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью разработанных в Политехническом университете Петра Великого различных методов и устройств для получения обширного класса халькогенидных стеклообразных материалов, в том числе галогеносодержащих, а также оксигалогенидных, синтезированы стекла в системах Ge—S—Br, Ge—Se—Br, Zn—Se—F, Sn—Se—F, $(\text{Sb}_2\text{A}_3)_{1-x}(\text{CuI})_x$, As(Se)S—I, PbO—PbHal₂ (Hal = Cl, Br, I) и др. [3, 4, 7–9].

На базе известных и разработанных методов изучены физико-химические параметры и свойства полученных стеклообразных халькогенидных материалов, в частности магнитные, спектры ЭПР, РФА, оптические свойства, показатели преломления, плотность, диэлектрическая проницаемость и другие.

Анализ полученных результатов показывает, что с научной и практической точек зрения наиболее интересными и зачастую уникальными свойствами обладают ГХС, содержащие бром, и некоторые другие [2, 4, 5, 11–13].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борисова З.У. Химия стеклообразных проводников. Л., 1972. 248 с.
2. Минаев В.С. Стеклообразование в халькогенидных полупроводниковых системах. Обзоры по электронной технике. Сер.6. Вып. № 7(1980). М.: ЦНИИ “Электроника”, 1983. 38 с.
3. Блинов Л.Н. Химия и физика халькогенидных, галогенхалькогенидных и фуллеренхалькогенидных стеклообразных материалов. СПб., 2003. 210 с.
4. Блинов Л.Н., Семенча А.В. Халькогенидные стеклообразные материалы в Политехническом. СПб.: Политех-пресс, 2019. 280 с.
5. Hilton A.R. Infrared transmitting materials // J. Electronic Materials. 1973. V. 2. № 2. P. 211–225.
6. Блинов Л.Н. Моделирование, синтез и исследование новых стеклообразных халькогенидных материалов (обзор) // Физ. и хим. стекла. 2015. Т. 1. № 2. С. 190–195.
7. Blinov L. N. Magnetic property of chalcogenide glasses (Review) // J. Appl. Chem. 1999. V. 72. № 7. P. 1057–1064.
8. Ананичев В.А. Объемная дилатометрия халькогенидных стеклообразных материалов. СПб., 2007. 116 с.
9. Гутенев М.С. Диэлектрические свойства и структура вещества. СПб., 2000. 205 с.
10. Мюллер Р.Л. Химия твердого тела и стеклообразное состояние // Химия твердого тела. Л., 1965. С. 9–63.
11. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. М.: Мир, 1986. 558 с.
12. Иванов В.Г., Каменев А.А., Гусаков В.М., Пайшуле Д.В. Квантовооптические устройства. Физические основы функционирования и принципы построения приемников излучения. СПб., 2017. 286 с.
13. Блинов Л.Н., Полякова В.В., Соколов И.А. Неорганические наноматериалы в медицине и онкологии: применение, магнитные характеристики, прогнозирование новых составов. СПб.: Изд-во ВВМ, 2021. 104 с.

ОПТИЧЕСКОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ ОБЛУЧЕННОГО СТЕКЛООБРАЗНОГО ТЕТРАБОРАТА ЛИТИЯ $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$, ЛЕГИРОВАННОГО ИОНАМИ Fe И V

© 2021 г. Н. Т. Шардаков*

*Уральский федеральный университет, институт новых материалов и технологий,
ул. Мира, 28, Екатеринбург, 620002 Россия*

**e-mail: n.t.shardakov@urfu.ru*

Поступила в редакцию 04.02.2021 г.

После доработки 29.04.2021 г.

Принята к публикации 06.08.2021 г.

Изучено влияние рентгеновского облучения на поглощательную способность стеклообразного тетрабората лития, легированного ионами железа и ванадия. Концентрация добавок менялась от 0.02 до 0.9 ат. %. Были изучены спектры оптического поглощения синтезированных стекол до и после облучения. Показано, что поглощательная способность облученных стекол в УФ области резко возрастает при введении в стекло ионов V^{3+} и V^{4+} и также резко уменьшается при введении ионов V^{5+} . Протекторное действие ионов железа выражено гораздо слабее. Причиной усиления поглощательной способности является рост числа собственных электронных центров окраски, максимумы полос поглощения которых расположены в интервалах 350–400 и 550–560 нм. Полученные данные позволили оценить ширину запрещенной зоны стеклообразного тетрабората лития и ее изменение при введении в стекло ионов железа и ванадия.

Ключевые слова: тетраборат лития, стекло, рентгеновское излучение, оптическое поглощение, радиационные центры окраски, ширина запрещенной зоны

DOI: 10.31857/S0132665121060299

ВВЕДЕНИЕ

Монокристаллы тетрабората лития $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$, обладая комплексом уникальных нелинейно-оптических, акустических и механических свойств используются в акусто- и оптоэлектронике, коротковолновой лазерной технике, нелинейной и интегральной оптике видимого и ультрафиолетового диапазонов [1]. Эти кристаллы прозрачны в широкой области спектра и обладают высокой радиационно-оптической устойчивостью [2]. Однако радиационная устойчивость резко снижается, когда для получения, например, люминесцентных свойств тетраборат лития активируют РЗЭ или переходными металлами [3]. Возникающий в облученном активированном кристалле дисбаланс ловушек для дырок и электронов может существенно снизить радиационную стойкость материала. Избыток ловушек для электронов при недостатке дырочных ловушек может приводить к накоплению дефектов и разрушению кристаллической решетки [4].

В последнее время внимание исследователей привлекает использование стеклообразного тетрабората лития, легированного ионами РЗЭ, в качестве перспективного рентгенолюминесцентного материала [5–7]. Показано, что активирование стеклообразного тетрабората лития ионами РЗЭ приводит к образованию в псевдозапрещенной зоне стекла полосы локализованных состояний, которые соответствуют энергетическим уровням иона редкоземельного элемента; установлены переходы между уровнями, ответственными за рентгенолюминесценцию, при активации стекла ионами

Таблица 1. Содержание легирующих примесей в стеклообразном $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$

Обозначение образца	G-0	G-1	G-2	G-3	G-4	G-5	G-6	G-7	G-8	G-9
Легирующий компонент	—	Fe_2O_3	Fe_2O_3	V_2O_5	V_2O_5	V_2O_5	V_2O_5	V_2O_4	V_2O_4	V_2O_3
Содержание легирующего компонента, мол. %	—	0.05	0.10	0.14	0.6	1.2	1.95	0.14	1.3	0.14

Tb^{3+} , Er^{3+} и Eu^{3+} . Вопрос о влиянии рентгеновского облучения на оптическое поглощение самой стеклообразной матрицы и влияние многозарядных ионов на ее поглощение до настоящего времени не исследован.

Стеклообразный тетраборат лития широко применяется в качестве матрицы при рентгенофлуоресцентном анализе оксидных материалов [8–10]. Происходит его облучение и при рентгеноструктурном и рентгенофазовом анализе. Вопрос о том, какие изменения происходят при этом в стекле специально никем не изучался.

Цель работы — изучение поглощения видимого света стеклообразным тетраборатом лития после его облучения “мягким” рентгеновским излучением. Интересно проследить изменение этой величины при введении в стекло ионов переменной валентности, способных выступать в качестве ловушек как для электронов, так и для дырок, образующихся при облучении стекла. В качестве добавок использовали ионы ванадия и железа, которые могут находиться в стекле в нескольких валентных состояниях.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Для синтеза стеклообразного тетрабората лития $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ использовали карбонат лития Li_2CO_3 и борную кислоту H_3BO_3 . Железо и ванадий вводили в стекло в виде оксидов Fe_2O_3 , V_2O_3 , V_2O_4 , V_2O_5 (табл. 1). Все реактивы были квалификации “х. ч.”.

Стекла варили в алундовых тиглях при 1273 К в течение 1 ч, затем расплав выливали в графитовые формы, затем отжигали при 800 К для снятия внутренних напряжений и медленно охлаждали до комнатной температуры. Качество отжига проверяли на поляризоскопе-поляриметре ПКС-250 по отсутствию интерференционной окраски. Все образцы были рентгеноаморфными.

После шлифовки и полировки отожженного стекла образцы для исследований представляли собой прозрачные диски диаметром 35 и толщиной 4 и 8 мм. Стекла без добавок были бесцветными, с добавками — имели зеленоватый оттенок. Образцы облучали на рентгеновском спектрометре с волновой дисперсией СРМ-25 в течение 40 с. Использовали рентгеновскую трубку 3РХВ2 с положительной полярностью напряжения на аноде, материал анода — Rh. Напряжение на трубке составляло 40 кВ, ток — 30 мА. Каждый образец облучали три–четыре раза. Промежуток времени между облучениями менял от нескольких часов до нескольких месяцев; до и после облучения снимали спектры поглощения образцов на спектрометре Helios Delta в диапазоне от 325 до 1100 нм с шагом 0.5 нм. Коэффициент поглощения для каждого состава стекла рассчитывали по значениям поглощающей способности (A_1 и A_2) двух образцов толщиной d_1 и d_2

$$\alpha = \frac{A_2 - A_1}{d_2 - d_1}.$$

ЭСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Стеклообразный тетраборат лития до облучения прозрачен во всем видимом диапазоне. Заметное поглощение наблюдается только на его границах с ИК- и УФ-диапазоном (рис. 1).

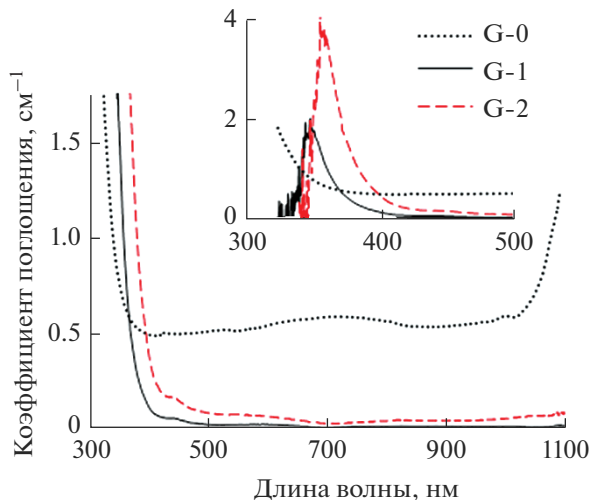


Рис. 1. Коэффициент поглощения стеклообразного тетрабората лития без добавок и легированного ионами Fe^{3+} . На вкладки — изменение коэффициента поглощения на краю области фундаментального поглощения.

Ширина псевдозапрещенной зоны стекла составляет ~ 3.4 эВ, что значительно меньше ширины запрещенной зоны кристалла $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, равной ~ 10 эВ [11].

Край фундаментального поглощения хорошо аппроксимируется уравнением, описывающим не прямые запрещенные переходы между валентной зоной и зоной проводимости [12]

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^2,$$

где α — коэффициент поглощения, h — постоянная Планка, ν — частота падающего света, E_g — ширина запрещенной зоны, B — постоянная (рис. 2).

Подобные зависимости для литиевооборатных стекол наблюдали и ранее [13–15].

Введение небольшого количества ионов железа и ванадия приводит к смещению края фундаментального поглощения в длинноволновую область. Смещение тем сильнее, чем больше концентрация добавки (рис. 3).

Ширина псевдозапрещенной зоны при этом уменьшается: тем больше, чем больше ионный потенциал (отношение заряда к радиусу) вводимого иона (табл. 2).

Облучение стеклообразного тетрабората лития рентгеновским излучением увеличивает поглощающую способность стекла в коротковолновой области спектра и практически не влияет на нее в длинноволновой области (рис. 4).

На спектрах приращения поглощающей способности отчетливо проявляются максимумы в области 330–350 и 540–550 нм. Приращение тем больше, чем больше время облучения.

При введении в стекло ионов железа поглощающая способность облученных стекол практически не меняется, наблюдается лишь смещение коротковолнового максимума на ~ 100 нм в длинноволновую область, максимум в районе 550 нм вырождается в плечо (рис. 5).

В стеклах, содержащих ионы V^{3+} и V^{4+} , после облучения наблюдается значительное приращение поглощающей способности в УФ-области. В стеклах, содержащих V^{5+} , поглощающая способность, наоборот, значительно уменьшается (рис. 6).

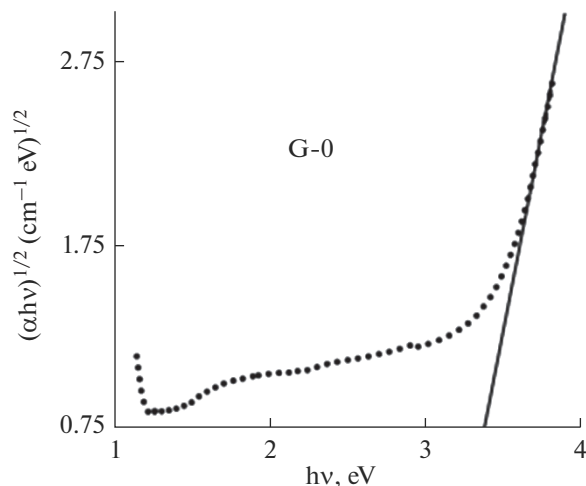


Рис. 2. Графическое определение ширины запрещенной зоны стеклообразного тетрабората лития.

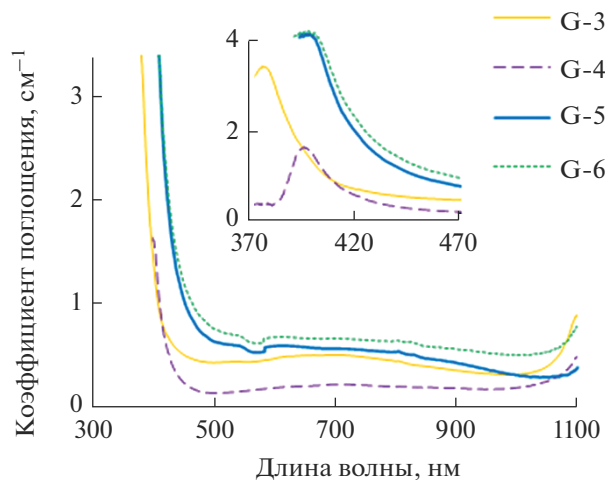


Рис. 3. Коэффициент поглощения стеклообразного тетрабората лития, легированного ионами V^{5+} . На вкладке — изменение коэффициента поглощения на краю области фундаментального поглощения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Причиной уменьшения ширины запрещенной зоны при переходе от кристалла $Li_2B_4O_7$ к стеклу $Li_2O \cdot 2B_2O_3$ того же химического состава является появление локализованных состояний, сосредоточенных на немоستиковых атомах кислорода и ионах щелочного металла. На энергетической диаграмме первые расположены вблизи потолка валентной зоны и являются акцепторами дырок, вторые — вблизи дна зоны проводимости и являются акцепторами электронов [16]. Локализованные состояния имеют сплошной спектр и располагаются в запрещенной зоне в виде “хвостов” валентной зоны и зоны проводимости.

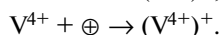
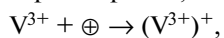
Таблица 2. Содержание легирующего иона и ширина запрещенной зоны исследованных стекол

Обозначение образца	G-0	G-1	G-2	G-3	G-4	G-5	G-6	G-7	G-8	G-9
Легирующий ион	—	Fe ³⁺	Fe ³⁺	V ⁵⁺	V ⁵⁺	V ⁵⁺	V ⁵⁺	V ⁴⁺	V ⁴⁺	V ³⁺
Содержание легирующего иона, ат. %	—	0.02	0.05	0.06	0.3	0.6	0.9	0.06	0.6	0.06
Ширина запрещенной зоны E _g , эВ	3.4	3.2	3.1	2.9	2.8	2.7	2.6	3.2	2.9	3.2

Ионы железа и ванадия дополнительно искажают структурную сетку стекла, разброс значений потенциала в этих стеклах становится более сильным, “хвосты” локализованных состояний заходят в псевдозапрещенную зону более глубоко. Следствием этого является уменьшение ее ширины и сдвиг края фундаментального поглощения в длинноволновую область.

Рентгеновское облучение стеклообразного тетрабората лития приводит к появлению термализованных (“горячих”) электронов и дырок, которые захватываются локализованными состояниями, образуя собственные электронные и собственные дырочные центры окраски. Как следствие, наблюдается приращение поглощающей способности стекла.

Введение ионов V³⁺ и V⁴⁺ приводит к уменьшению числа собственных дырочных центров окраски, так как часть дырок захватывается по реакции



Число собственных электронных центров окраски при этом увеличивается, поскольку уменьшается доля электронов, рекомбинирующих с дырками. В результате наблюдается резкий рост поглощающей способности стекла в области с максимумом 350 нм.

При введении в стекло ионов V⁵⁺ часть термализованных электронов захватывается ими

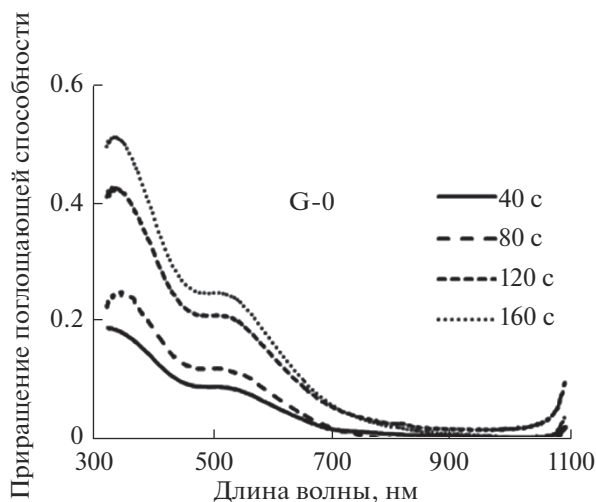
$$V^{5+} + e \rightarrow (V^{5+})^-,$$


Рис. 4. Приращение поглощающей способности стеклообразного тетрабората лития после облучения в течение 40–160 с.

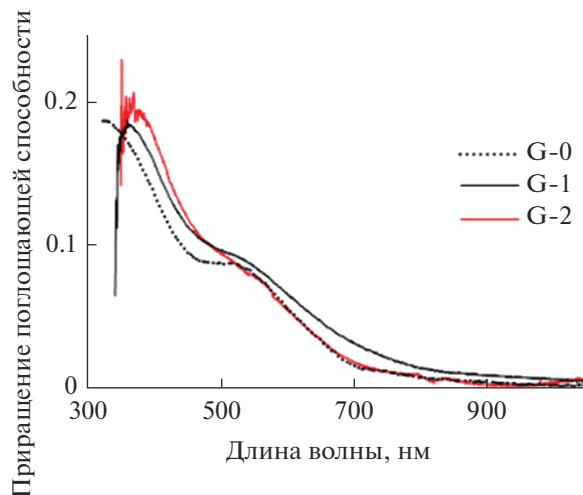


Рис. 5. Приращение поглощающей способности стеклообразного тетрабората лития, легированного ионами Fe^{3+} , после облучения в течение 40 с.

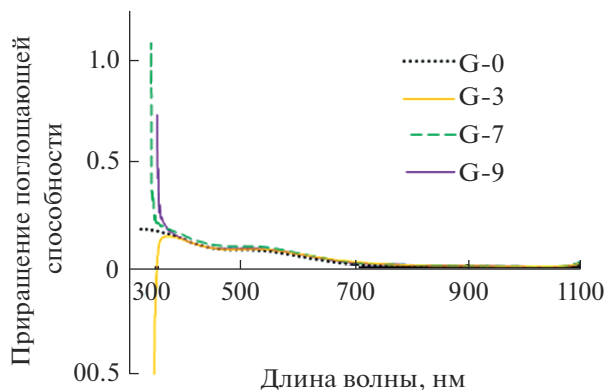
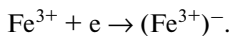


Рис. 6. Приращение поглощающей способности стеклообразного тетрабората лития, легированного ионами ванадия, после облучения в течение 40 с.

число собственных электронных центров окраски уменьшается. Поглощающая способность стекол в области с максимумом 350 нм резко уменьшается.

Введение в стекло ионов Fe^{3+} уменьшает число собственных электронных центров окраски и поглощающую способность стекол, поскольку часть электронов захватывается ими



В этом случае, однако, изменение поглощающей способности в коротковолновой области практически не наблюдаются. Сдвиг коротковолнового максимума обусловлен, вероятнее всего, изменением типа центра окраски.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Стеклообразный тетраборат лития является прозрачным материалом во всем видимом диапазоне. Разупорядоченность кристаллической решетки при переходе от кри-

стала $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ к стеклу $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ приводит к появлению локализованных состояний в запрещенной зоне. Введение многозарядных ионов в состав стекла уменьшает ширину запрещенной зоны, тем больше, чем больше их ионный потенциал.

Облучение стеклообразного тетрабората лития “мягким” рентгеновским излучением приводит к образованию в нем собственных электронных центров окраски, максимумы поглощения которых соответствуют областям 330–350 и 540–550 нм. Введение в состав стекла ионов железа не изменяет поглощающую способность стекла, однако приводит к изменению типа центров окраски. Введение ионов V^{3+} и V^{4+} приводит к резкому росту концентрации центров окраски и увеличению поглощающей способности стекла. Введение ионов V^{5+} , напротив, уменьшает число электронных центров окраски и поглощающая способность стеклообразного тетрабората лития резко уменьшается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Komatsu R., Sugawara T., Sassa K., Sarukura N., Liu Z., Izumida S., Segawa Y., Ida S., Fukuda T., Yamanouchi K. Growth and ultraviolet application of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ crystals: Generation of the fourth and fifth harmonics of Nd:Y $_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ lasers // Appl. Phys. Lett. 1997. V. 70. № 26. P. 3492–3494.
2. Бурак Я.В., Копко Б.Н., Лысейко И.Т., Матковский А.О., Слипецкий Р.Р., Улманис У.А. Центры окраски в монокристаллах $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ // Изв. АН СССР. Неорганич. матер. 1989. Т. 25. № 7. С. 1226–1228.
3. Ignatovych M., Fasoli M., Kelemen A. Thermoluminescence study of Cu, Ag and Mn doped lithium tetraborate single crystals and glasses // Radiation physics and chemistry. 2012. V. 81. № 9. P. 1528–1532.
4. Danilkin M.I., Koksharov Yu.A., Romet I., Seeman V.O., Vereschagina N.Yu., Zubov A.I., Selyukov A.S. Manganese agglomeration and radiation damage in doped $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ // Radiation Measurements. 2019. V. 126, July, P. 106134.
5. Пуга П.П., Пуга Г.Д., Попович К.П., Кельман В.А., Красилинец В.Н., Турок И.И., Примаков Н.В., Данилюк П.С. Оптическое поглощение и рентгенолюминесценция стеклообразного тетрабората лития, активированного оксидом тербия // Физика и химия стекла. 2012. Т. 38. № 2. С. 209–216.
6. Данилюк П.С., Пуга П.П., Гомонай А.И., Красилинец В.Н., Волович П.Н., Ризак В.М. Рентгенолюминесценция и спектроскопические характеристики ионов Er^{3+} в стеклообразной матрице тетрабората лития // Оптика и спектроскопия. 2015. Т. 118. № 6. С. 956–961.
7. Данилюк П.С., Пуга П.П., Гомонай А.И., Красилинец В.Н., Гомонай А.И., Пуга Г.Д., Ризак В.М., Турок И.И. Рентгенолюминесценция ионов Eu^{3+} в стеклообразном и поликристаллическом тетраборате лития // Физика и химия стекла. 2018. Т. 44. № 1. С. 3–10.
8. Афонин В.П., Гуничева Т.Н., Пискунова Л.Ф. Рентгенофлуоресцентный силикатный анализ. Новосибирск: Наука, 1984. 227 с.
9. Шардаков Н.Т., Шавкунова А.Е., Степановских В.В. Рентгенофлуоресцентный анализ литий-боратных стекол $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{M}_x\text{O}_y$ ($\text{M} = \text{Al, Si, Ti, V, Mn, Fe}$) // Физика и химия стекла. 2017. Т. 43. № 1. С. 33–40.
10. Бахтияров А.В. Рентгеноспектральный флуоресцентный анализ в геологии и геохимии. Л.: Недра, 1985. 144 с.
11. Колобанов В.Н., Бекер Дж., Доунс С., Заднепровский Б.И., Каменских И.А., Карл А., Михайлин В.В., Нефедов В.А., Рунне М., Тихан Д., Шпиньков И.Н., Циммерер Г. Люминесцентные свойства тетрабората лития // Сборник тезисов докладов Первого всероссийского симпозиума по твердотельным детекторам ионизирующих излучений – ТГД-97. Екатеринбург, 1997. С. 94–95.
12. Semiconductors and semimetals. Edited by R.K. Willardson, Albert C. Beer. Volume 3. Optical properties of III-V compounds. Academic press, New York and London, 1967.
13. Gandhi Y., Purnachand N., Sudhakar K.S.V., Satyanarayana T., Veeraiah N. Influence of modifier oxides on some physical properties of antimony borate glass system doped with V_2O_5 // Materials Chemistry and Physics. 120 (2010). С. 89–97.
14. Srinivasa Rao L., Srinivasa Reddy M., Rami Reddy M., Veeraiah N. Dielectric dispersion in $\text{Li}_2\text{O}-\text{MoO}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ glass system doped with V_2O_5 // J. Alloys and Compounds. 464 (2008). С. 472–482.
15. Gahlot P.S., Seth V.P., Agarwal A., Kishore N., Gupta S.K., Arora M. Electron paramagnetic resonance, optical and electrical properties of vanadyl doped alkali germanoborate glasses // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 66 (2005). С. 766–772.
16. Madelung O. Introduction to solid-state theory. Translated by B.C. Taylor. Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg, New York. 1978. 184 p.

СПЕКАНИЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПАКТОВ ИЗ ПЛАКИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ ДЕТОНАЦИОННОГО НАНОАЛМАЗА

© 2021 г. В. Н. Волов^{1, *}, С. П. Богданов^{2, **}

¹ООО “Новые алмазные технологии”,

ул. Воскова, 2, лит. Ю., Сестрорецк, Санкт-Петербург, 197706 Россия

²Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Московский пр., д. 26., Санкт-Петербург, 190013 Россия

*e-mail: vnicni@yandex.ru

**e-mail: BogdanovSP@mail.ru

Поступила в редакцию 08.06.21 г.

После доработки 13.07.21 г.

Принята к публикации 06.08.21 г.

Предложены технологические режимы производства сверхтвердого композиционного материала из алмазных нанопорошков детонационного синтеза методом горячего прессования в условиях высоких температур при сверхвысоком давлении. Пластины размерами до $\varnothing 13 \times 8$ и массой до 18 карат спекали на прессах ДО 044 в аппаратах высокого давления со вставками-матрицами из стали Р6М5 при давлении 5.5–6.5 ГПа и температуре 1500–1550°C. Достигнуты следующие параметры композита: микротвердость образцов — до 86 ГПа при нагрузке на индентор 200 г, максимальная прочность на сжатие образцов — до 12 ГПа при пикнометрической плотности до 3.35 г/см³; открытой пористости 0–1% и общей пористости 3–10%.

Ключевые слова: алмазные нанопорошки детонационного синтеза (ДНА), модификация поверхности, метод НТНР, компакты-поликристаллы из ДНА (ПКДНА), микротвердость, прочность на сжатие

DOI: 10.31857/S0132665121060342

ВВЕДЕНИЕ

Материалы из алмазных нанопорошков детонационного синтеза (ПКДНА) еще не достигли уровня свойств поликристаллических сверхтвердых композиционных материалов, промышленно выпускаемых из микропорошков нитрида бора и алмаза (PCBN и PS-DA). Они уступают последним по многим показателям (в первую очередь твердости, прочности, размерам) из-за технологических трудностей, связанных с их очень высокой удельной поверхностью и наличием большого количества сорбированных примесей.

Разработке технологий получения новых сверхтвердых материалов с использованием компонентов нанометрического диапазона посвящен ряд исследований [1–7]. В работах [3–5] показано, что различные виды воздействия на исходные нанопорошки алмазов и подготовленную шихту: химическое модифицирование поверхности частиц в сочетании с вакуумной очисткой и дегазацией, предварительная механическая активация, а также использование активирующих процесс спекания добавок — позволяет улучшить физико-механические свойства спеченных материалов.

В работе [1] в качестве исходного материала использованы смеси нанопорошков алмаза статического синтеза ACM5 0.1/0 и ACM5 0.5/0, активатором спекания служил CoO. Подготовленные смеси активировали методом многократного изостатического прессования при давлениях от 1.1 до 5.0 ГПа. Спекание шихты проводили при давле-

нии 8.0 ГПа, температуре 2000 К, продолжительность спекания составляла 20–30 с. Получили композит с твердостью от 65.8 ГПа (при нагрузке на индентер 5 Н) и до 43.6 ГПа (при нагрузке на индентер 50 Н).

Авторы работы [6] отмечают, что спеканием “взрывного” наноалмаза в отсутствие активирующих добавок не удается достичь удовлетворительных механических свойств компактов. Использование в качестве активирующих добавок металлов-катализаторов (растворителей углерода) всерьез не рассматривали применительно к спеканию наноалмаза по очевидной причине — рекристаллизации алмаза в присутствии растворителя углерода. В работе [2] предприняли попытку спекания наноалмазов, полученных взрывным методом (тип DP, Mupolex, Microdiamant AG). Спекание наноалмаза осуществляли методом инфильтрации кобальтом при давлении 8 ГПа и температуре 1700–1800 К. Микротвердость образцов по методу Виккерса при нагрузке на алмазный индентер 4.9 Н составила в различных зонах образца от 15 до 55 ГПа.

Попытка спекания детонационных наноалмазов (ДНА) при давлении 5–7 ГПа и температуре 1200–2300°C для изготовления теплопроводов были предприняты авторами [7]. Сведений о механических свойствах, полученного материала авторы не приводят.

Нанопорошки алмаза обладают большой сорбционной емкостью из-за высокой удельной поверхности: 150–450 м²/г [8, 9]. По данным работ [10, 11] до 12–20% массы ДНА составляют сорбированные на их поверхности неуглеродные материалы: кислород, азот, водород и их соединения. Несгораемые примеси состоят из оксидов, карбидов и солей различных элементов, таких как Fe, Ti, Cr, Cu, K, Ca, Si, Zn, Pb и т. д. [10]. Примеси Fe, Ca, Si, Zn, Pb, наследуемые с исходным ДНА и попадающими в него из материала контейнера при спекании поликристаллов, существенно ухудшают их физико-механические свойства.

Сорбированные газы оказывают сильное влияние на результат спекания и ведут к снижению плотности поликристаллов. С уменьшением размера частиц алмаза до 0.3 мкм противодействие газов при 1600°C может подниматься до 6–8 ГПа [12]. Перед спеканием алмазных нанопорошков обязательной операцией является не только удаление сорбированных примесей, герметизация рабочего объема, но и модификация поверхности частиц ДНА для уменьшения содержания на них карбонильных и гидроксильных групп [13, 14]. Сообщается о результатах работы по спеканию поликристаллических компактов из ДНА после их отжига в вакууме: при динамическом спекании при 90 ГПа и температуре 2900°C — 3.05 г/см³ с твердостью 25 ГПа [15]. Статическое спекание в АД типа “тороид” с диаметром углубления 13 мм позволяет спекать компакты при давлении около 8 ГПа в виде цилиндров диаметром 3 и высотой до 2.5 мм. В силу малого объема камеры и низкой плотности заготовок, вес компакта составляет 0.2–0.25 карата. Спекание в (АВД) с диаметром углубления 20 мм позволяет получать компакты при давлении около 8 ГПа в виде цилиндров диаметром до 6 и высотой до 4 мм и с весом компакта 1.5–1.8 карата. По литературным данным, достигнутый уровень свойств компактов сравнительно невысок: максимальная плотность при 8 ГПа и температуре 1200°C — 2.89 г/см³ [16], при 8 ГПа и температурах 1400–1500°C — 2.88 г/см³ [17]. В сочетании с модификацией поверхности ДНА в работе [14] при 8 ГПа и температуре 1550°C получены компакты с плотностью 2.86 г/см³ и твердостью 28 ГПа (измерение по методу Кнупа при нагрузке на индентер 9.8 Н). В работе [13] приведены похожие результаты спекания ДНА, модифицированного с помощью добавок В, Ti, Si — плотность 2.74–2.85 г/см³ и твердость 25–31 ГПа. Отмечено, что компакты содержат от 5 до 20% пор. На компактах, полученных из ДНА с добавкой AlN [18], достигнута плотность до 3.1–3.25 г/см³ и твердость 13–20 ГПа. Компакты из ультрадисперсных алмазов (УДА) статического синтеза, полученные в аналогичных условиях, имеют более высокие показатели: плотность до 3.1 г/см³, твердость 31–34 ГПа и трещиностойкость $K_{IC} = 7.5 \pm 0.8 \text{ МН/м}^{3/2}$ [19]. В работе [20] композит алмаз–карбид

вольфрама на основе алмазного порошка АСМ 1/0 был изготовлен спеканием при давлении 8 ГПа в течение 20 с. Максимальная твердость до 22–23 ГПа была получена при добавлении 2.5 об. % W при 1530°C. В работе [21] показано, что введение карбидов переходных металлов и бора в состав поликристаллов алмаза при прочих равных условиях позволяет повысить их прочность в 1.2–1.3 раза. Возможность изготовления композитов методом инфильтрации Co [2, 16] или Si ограничена низкой глубиной проникновения расплава (до 2.2 мм), причем в порошки ДНА менее 0.5 мкм инфильтрация Si не наблюдается [22] из-за противодействия капиллярных сил.

В ООО “Новые Алмазные Технологии”, г. Санкт-Петербург, совместно с СПбГТИ(ТУ) были проведены следующие работы: исследованы исходные порошки ДНА; разработана технология модификации поверхности порошков ДНА различными материалами: опробованы 80 составов композиционного материала, где в качестве модификаторов использовались бор, титан, кремний, алюминий, никель, кобальт, железо, азот, водород, галогены и различные комбинации этих элементов, их долей и условий нанесения; опытным путем выбраны наиболее перспективные для поставленных целей активаторы; разработана конструкция реакторов для модификации ДНА; разработана конструкция реакционной ячейки для спекания ПКДНА в аппаратах высокого давления типа “чечевица” со вставкой-матрицей из стали Р6М5, обеспечивающая создание стабильного и высокого давления до 6.5 ГПа; отработаны режимы спекания ПКДНА: опытным путем подобран оптимальный ступенчатый режим создания давления и температуры в АВД; изучена структура ПКДНА методом оптической металлографии, рентгенофазовым и рентгеноструктурным анализами; проведена оценка качества ПКДНА: однородности (визуально), плотности (геометрической и пикнометрической), открытой и закрытой пористости, микротвердости по методу Виккерса, прочности компактов при раздавливании между твердосплавными дисками, прочности единичного зерна, полученного после дробления спеков, раздавливанием между пластинами из поликристаллов РСВН для зерна размером 2.5–0.05 мм и истиранием в специальном приборе для порошков 630–50 мкм.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3. Использовали $\text{CuK}\alpha$ -излучение, рабочее напряжение 30 кВ при токе 20 мА. Съемку образцов вели в диапазоне углов 2θ от 10° до 150° с шагом 0.04°.

Измерение параметров рефлексов проводили с помощью программы Difwin1. Автоматически определяли центр тяжести, интенсивность, площадь и ширину на половине высоты пика. Во время измерений дуплет разделяли на две ветви. Для характеристики структуры использовали левые ветви $\text{K}\alpha$ -дуплета $\text{K}\alpha_1$ ($\lambda_1 = 0.154051$ нм). Форму рефлексов описывали уравнением Гаусса–Коши. Для идентификации фаз использовали картотеку ICDD PDF.

Плотность определяли гидростатическим взвешиванием после кипячения в воде в течение 3 ч. Открытая пористость измерена методом водопоглощения.

Микротвердость (H_v) измеряли на микротвердомере PMT-3 с алмазной пирамидой Виккерса при нагрузке 1.962 Н по ГОСТ 9450-76.

В работе использованы нанопорошки алмаза детонационного синтеза (ДНА) производства ООО “Реал-Дзержинск” (г. Н.-Новгород). До классификации частицы ДНА представляли собой агломераты размером 0–2 мкм с преобладанием частиц размером 0.2–0.8 мкм. Данный порошок был классифицирован в ООО “Новые Алмазные Технологии” на узкие фракции от 0.05/0 до 2/1 мкм. Для получения ПКДНА использовали фракции с размером от 200 нм до 1.0 мкм в разном соотношении.

По данным рентгенофазового анализа (рис. 1) основная фаза материала – алмаз. На углах до 30 град 2θ присутствуют размытые пики, положение которых совпадает с линиями углерода C_{60} и C_8 . Порошок ДНА является мелкокристаллическим с несовер-

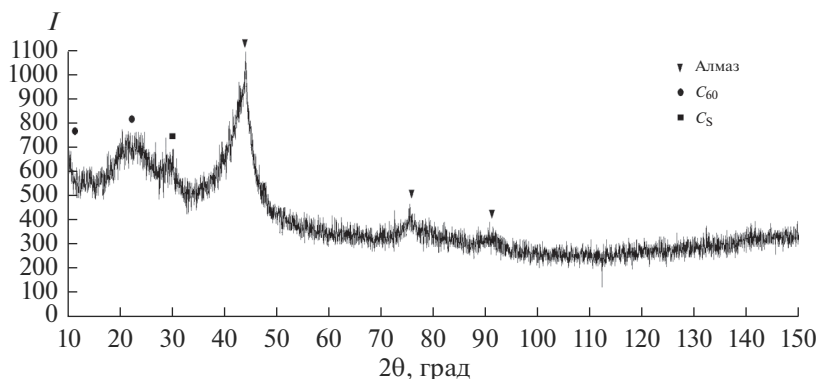


Рис. 1. Дифрактограмма исходного ДНА.

шенной структурой и размером блоков (областей когерентного рассеивания, ОКР) около 17 нм. Зольность (содержание несгораемых примесей) — 0.8%: определена сжиганием 15 карат ДНА при 1000°C в течение 3 ч (зола представляет собой стеклообразную массу). Зола, так же, как и в работе [8], состоит из оксидов, карбидов и солей Fe, Ti, Cr, Cu, K, Ca, Si, Zn, Pb. Исходные нано-порошки ДНА имеют низкий насыпной вес — 0.15–0.25 г/см³.

Для удаления сорбированных газов проводили термическую обработку порошков ДНА при температуре до 900°C в вакууме. Нагревание исходного ДНА в вакууме приводит к резкому увеличению давления в камере (с 10 до 20–30 Па), что свидетельствует о большом содержании сорбированных примесей. Наиболее интенсивно выделение примесей происходит в интервале температур 300–350°C. После отжига с изотермической выдержкой в течение 2 ч при температуре 400–420°C выделение газов из образца прекращается и давление в системе падает. После такой термообработки образцы ДНА выдерживали при остаточном давлении 4 Па в течение суток. Убыль массы исходных ДНА составила 5%. После извлечения из реактора образец начинает интенсивно сорбировать воздух и влагу, что заметно по постоянному приросту его массы во время взвешивания.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ДНА

С целью активации спекания и повышения прочности поликристаллов ДНА за счет изменения примесного состава поверхности порошков [23] их модифицировали методом йодного транспорта [24] титаном, бором, кремнием [21, 22, 25], а также алюминием и кобальтом [2, 13] в количестве 2–7 мас. % от суммарной массы с алмазом.

Эксперименты показали, что методом йодного транспорта можно наносить на поверхность ДНА покрытие из TiC. При этом температура, необходимая для реакции ($Ti + C \rightarrow TiC$) должна быть не менее 400°C. Согласно расчетам при содержании титана в исходной смеси 6 вес. % и среднем диаметре частиц (агрегатов) алмаза 1.6 мкм, толщина покрытия TiC составляет 0.016 мкм (рис. 2). При использовании бора и кремния не удастся получить на поверхности алмаза покрытий из карбидов B₄C или SiC соответственно вплоть до 950°C. После вакуумирования и модифицирования поверхности насыпной вес порошков составлял — 0.65–0.85 г/см³. После прессования в пресс-форме при давлении 0.25–0.3 ГПа удавалось получить заготовки с плотностью 1.25–1.35 г/см³ и пористостью более 60%.

Рентгенофазовый анализ не позволяет однозначно идентифицировать состав фаз, образующихся при нанесении модифицирующих покрытий из-за их малой толщины

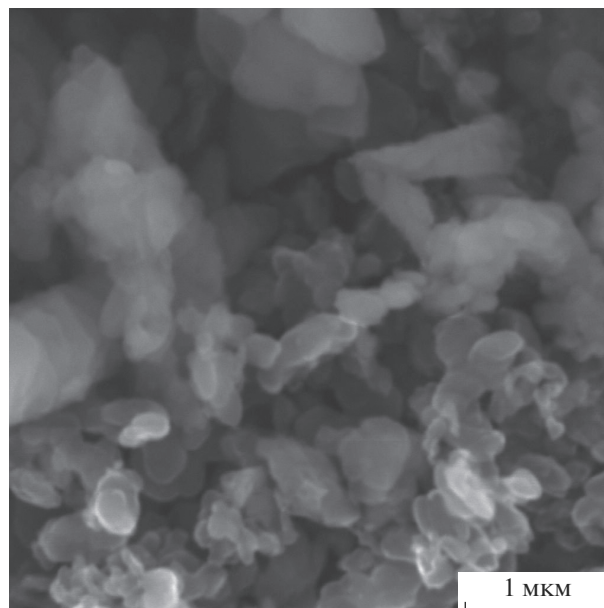


Рис. 2. СЭМ изображение частиц ДНА, плакированных титаном при температуре 600°C.

от 2 до 20 нм. Только в опытах с использованием большого количества (более 4%) титана или кремния удавалось выделить линии TiC или β -SiC соответственно.

После спекания компактов дифрактограмма еще больше усложняется — выделить какие-либо фазы, кроме алмаза, практически невозможно: вероятно, это должны быть сложные оксикарбонитриды модификаторов (бора, кремния и титана) переменного состава.

СПЕКАНИЕ КОМПАКТОВ ПКДНА

Спекание ДНА проводили методом горячего прессования в условиях высоких температур при сверхвысоком давлении (НТНР). Заготовки с исходным размером $\varnothing 16 \times (12.5-14)$ мм и весом 16–18 карат прессовали в пресс-форме при давлении 0.25–0.30 ГПа. Высокая пористость заготовок (более 60%) накладывала существенные ограничения на давление в реакционной ячейке и на размер конечного спека. В работе использовали пресс ДО 044 усилием 2500 т.с. и АВД со вставками-матрицами из стали Р6М5 с твердостью 62–64 HRC конструкции Института сверхтвердых материалов. Для спекания компактов ПКДНА применяли реакционную ячейку (РЯ) с реакционным объемом 12–15 см³, специально разработанная для данных целей, позволяющая обеспечивать высокую теплоизоляцию реакционного объема и повысить рабочее давление до 5.5–6.5 ГПа. Калибровку РЯ проводили по методике [26], по давлению от усилия пресса, по температуре от мощности нагревания. Использовали температуры плавления образцов металлов-свидетелей (алюминий, медь, кремний, никель, титан) с учетом поправки на давление (рис. 3). Давление 6.5 ГПа, видимо, следует считать предельным для данного типа стальных АВД.

Общая продолжительность процесса спекания компакта составляла 5–7 мин, активная фаза спекания при температуре 1400–1800°C составляла 20 ± 5 с.

После спекания получали поликристаллы (ПКДНА) или спеки-компакты размерами $\varnothing 10.5-13.5 \times 8.0-9.0$ и массой до 18 карат. Для оптимизации технологических ре-

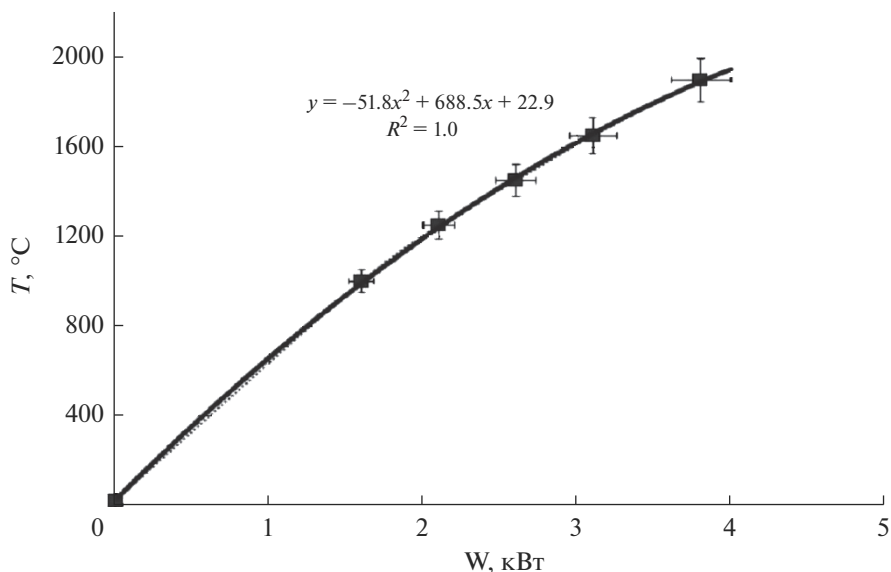


Рис. 3. Зависимость температуры в реакционной ячейке от мощности нагрева, при давлении 5.5 ± 0.2 ГПа.

жимов было использовано 80 варианта шихты с различной комбинацией качественного и количественного состава плакированных порошков. С учетом спекания композиций одинакового состава при различных режимах, было наработано 950 различных вариантов ПКДНА.

ИЗУЧЕНИЕ СПЕЧЕННЫХ ОБРАЗЦОВ ПКДНА

Для подбора оптимального режима спекания, ряд образцов были изучены методом РФА (рис. 4, 5). На всех дифрактограммах видно существенное уменьшение ширины рефлексов алмаза, размер областей когерентного рассеивания (блоков) вырос с 3 нм для исходного ДНА до 68 нм для ПКДНА. Одновременно произошло увеличение параметра кристаллической решетки алмаза с 0.3554 нм у ДНА до 0.3566 нм у композита. Такие изменения в кристаллической решетке алмаза говорят о росте зерна и растворении в нем легирующих элементов в результате перекристаллизации. Набор других рефлексов на дифрактограмме не принадлежащих алмазу зависит от типа и количества введенных в композицию активирующих спекание добавок. Так, в композиции из смеси порошков алмаза, плакированных титаном, бором и алюминием (рис. 4), кроме пиков алмаза, однозначно можно интерпретировать только пики TiC. Даже самый интенсивный пик на 43.05° можно интерпретировать или как кубический алмаз со значительно увеличенным параметром кристаллической решетки до 0.364 нм, или как новую фазу, образованная в результате взаимодействия компонентов шихты.

Зерно дробленого ПКДНА из плакированных титаном ДНА содержит фазы карбида и оксида титана и алмазные пики, которые могут принадлежать как кубической модификации, так и ромбоэдрическому алмазу 21R (рефлексы на 41.7 , 43.1 и 46.4) или гексагональному алмазу 6H (рефлексы на 42.0 и 47.1), или гексагональному алмазу 8H (рефлексы на 42.8 , 44.7 и 47.1) (рис. 5).

Спекание порошков ДНА покрытых титаном и карбидом титана приводит к полному переходу титана в форму карбида. На некоторых рентгенограммах фиксируются посторонние пики, которые можно идентифицировать как оксиды и/или нитриды титана. Это говорит о том, что металл, не связанный в карбид на поверхности порошка

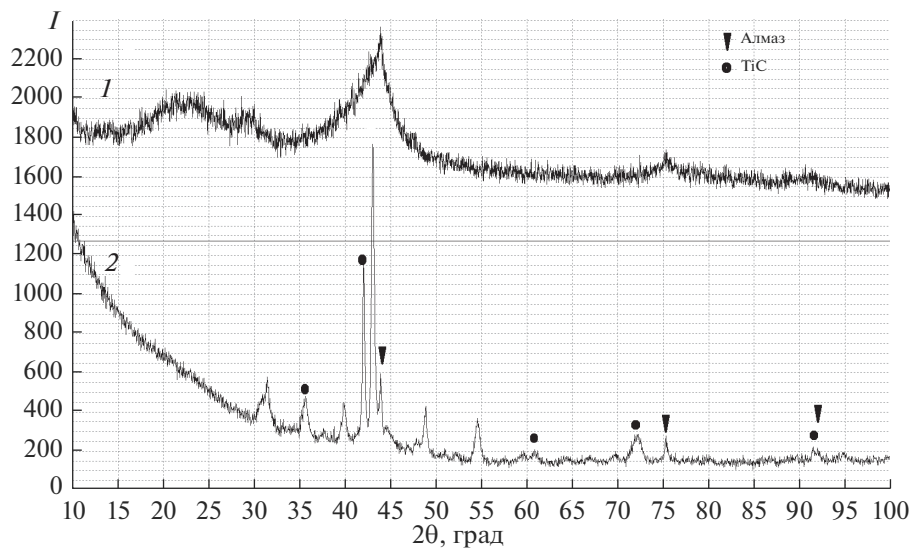


Рис. 4. Сравнение дифрактограммы исходного ДНА (1) и композиционного ПКДНА (2).

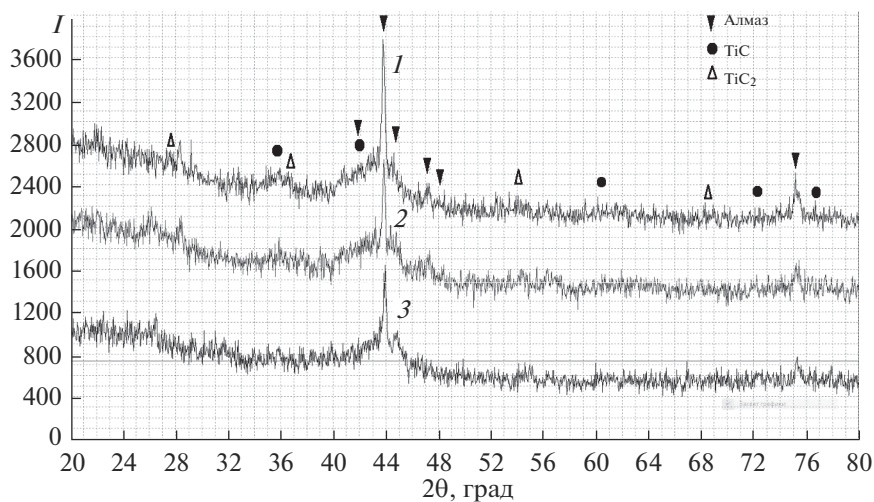


Рис. 5. Дифрактограммы порошков 125/100 мкм (3), 40/7 мкм (2) и минус 7 мкм (1), полученных после дробления поликристаллов ПКДНА.

ДНА, во время спекания под давлением интенсивно окисляется воздухом, находясь в порах.

Рентгенофазовый анализ спеченных образцов, модифицированных кремнием, показывает, что взаимодействие кремния с алмазом практически не происходит в условиях спекания, что согласуется с результатами работы [27]. На рентгенограммах преобладают рефлексы кремния и алмаза, изредка можно обнаружить рефлексы карбида кремния. Методом РФА не удалось зафиксировать взаимодействие с алмазом бора.

Пикнометрическая плотность образцов определена по разнице веса образца на воздухе и в дистиллированной воде. Для всех образцов была рассчитана максимальная

теоретическая плотность исходя из их фазового состава. Средняя пикнометрическая плотность спеков из разных опытов $3.14\text{--}3.35\text{ г/см}^3$; открытая пористость $0\text{--}1\%$, общая пористость $3\text{--}10\%$. Усадка при спекании поликристаллов до плотности 3.35 г/см^3 составляла более 60% .

Измерение восстановленной микротвердости проводили по ГОСТ 9450-76 на полированных поверхностях спеченных образцов. Для полировки поверхностей ПКДНА применяли специальные чугунные диски, используемые для огранки бриллиантов, с гальваническим закреплением микропорошков АСМ10/7. Компакт при полировке закрепляли в специальном приспособлении, опускаемом на полотно вращающегося диска. Скорость диска в зоне обрабатываемого изделия составляла $40\text{--}60\text{ м/с}$. Усилие прижима полируемого образца к диску — до $15\text{--}20\text{ Н}$.

Для измерения восстановленной микротвердости использована четырехгранная алмазная пирамида Виккерса. Была отмечена неоднородность спеков: как и в работе [27], наблюдаются участки различного оттенка, имеющие различную микротвердость. Методика измерения твердости была выбрана исходя из данного обстоятельства и учитывала другие особенности измерения микротвердости у сверхтвердых материалов. Характер зависимости величины микротвердости от размера диагонали отпечатка показан на рис. 6. В лучшем случае, абсолютная ошибка определения длины диагонали отпечатка примерно равна одному делению шкалы окуляра (цена деления 0.3 мкм). При нагрузке на индентер 200 г для отпечатков с размером диагонали 70 дел. (21 мкм) микротвердость H_{μ} равна 8.41 ГПа , абсолютная ошибка $\pm 0.24\text{ ГПа}$, относительная ошибка 2.9% . Если диагональ отпечатка уменьшиться в два раза до 35 дел. (10.5 мкм), то $H_{\mu} = 33.63\text{ ГПа}$, абсолютная ошибка $\pm 2.0\text{ ГПа}$, относительная ошибка увеличивается в три раза до 6% . Для малых отпечатков (менее 10 мкм) ошибка измерения становится очень велика.

Известно, что величина твердости, измеренная по методу восстановленного отпечатка, зависит от нагрузки на индентер [28, 29]. Для увеличения точности измерения можно использовать пирамиду Кнупа, но в большинстве публикаций, которые удобно использовать для сравнения результатов, был использован индентер Виккерса.

Учитывая трудности объективной оценки твердости, нами были построены зависимости восстановленной H_{μ} от нагрузки на индентер для 4-х образцов различного диапазона твердости (рис. 7). Представленные кривые позволяют объективно сравнить полученные нами результаты с данными, полученными при иных условиях испытаний. Зависимости микротвердости ПКДНА от нагрузки имеют степенной характер — при нагрузке на индентер 200 г и более кривые становятся логими: снижение измеренного значения микротвердости оказывается ниже погрешности измерения. Поэтому для дальнейшей оценки твердости была использована четырехгранная алмазная пирамида Виккерса при нагрузке на индентер 200 г . Точность определения размера диагонали отпечатка принимали равной $3\text{--}5\text{ делениям}$ ($1\text{--}1.5\text{ мкм}$), т.е. $20\text{--}50\%$ для $60\text{--}80\text{ ГПа}$.

Микротвердость спеков сильно зависит от температуры спекания. Установлено, что эта зависимость носит экстремальный характер и имеет максимум при температуре $1500\text{--}1550^{\circ}\text{C}$, что соответствует мощности $2.65\text{--}2.70\text{ кВт}$. Зависимость микротвердости спеков от мощности нагревания при их спекании для некоторых составов шихты приведена на рис. 8. Приведенные зависимости от мощности или времени спекания наблюдаются для многих процессов спекания поликристаллов из СТМ, например, похожи на зависимости прочности и плотности от температуры спекания, приведенные в работах [13, 17, 20, 29], а максимальные значения прочности и твердости компактов получены также при температурах $1500\text{--}1550^{\circ}\text{C}$. Такой характер изменения свойств можно объяснить как и в работе [12] — противодействием сорбированных газов, не позволяющих частицам ДНА сближаться при спекании. Давление газов внутри компакта при высокой температуре становится выше, чем внешнее приложенное давление.

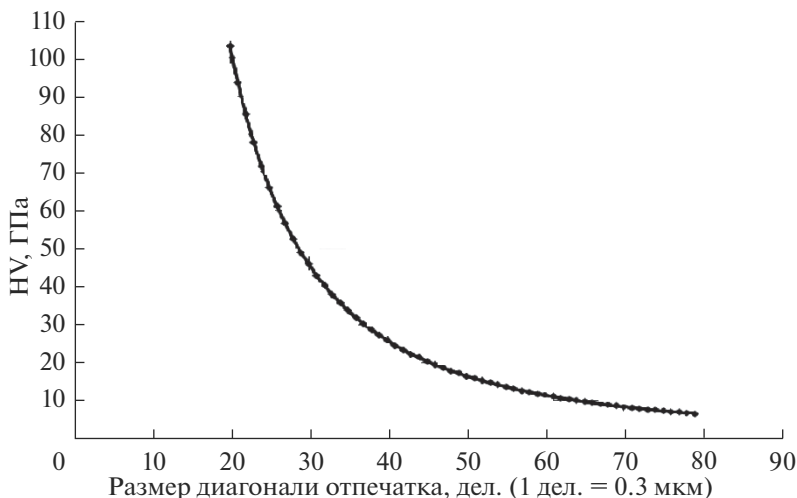


Рис. 6. Зависимость восстановленной микротвердости от размера диагонали отпечатка при использовании четырехгранной алмазной пирамиды Виккерса при нагрузке на индентер 200 г.

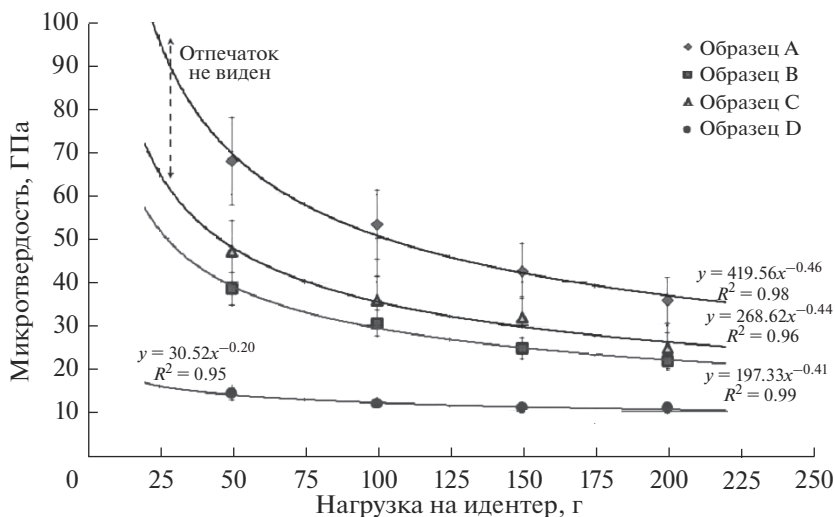


Рис. 7. Зависимость восстановленной микротвердости ПКДНА от нагрузки, при использовании четырехгранной алмазной пирамиды Виккерса.

Далее в работе изучены свойства компактов, спекание которых проводили в области оптимальных температур.

Средняя микротвердость полученных спеков составляет 30–70 ГПа и сильно зависит от пористости. Отдельные компакты имели среднюю твердость до 86 ГПа и максимальную до 105 ГПа. Данный уровень микротвердости соизмерим с микротвердостью монокристаллов алмаза [28, 29] и поликристаллов алмаза АРК [30], мегадаймонд и СВ [29]. Отмечается высокая вязкость разрушения спеков: при замерах микротвердости

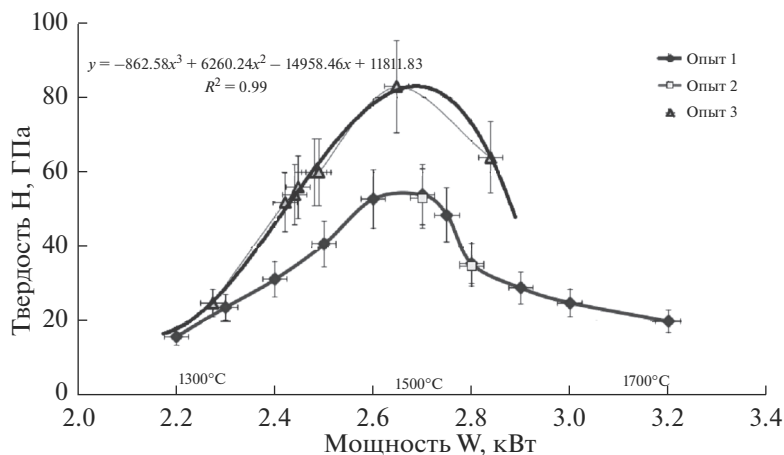


Рис. 8. Зависимость микротвердости спеченных компактов ПКДНА от мощности нагрева.

по приведенной выше методике и с учетом методики, описанной в работе [31], микротрещин в зоне воздействия идентера не обнаружено, но в этой зоне наблюдается повышение прозрачности (“осветление”) материала — вероятно из-за местного повышения его плотности. Необходимо принять во внимание возможность появления фазовых переходов при идентифировании, описанных в работе [32]. В работе [33] показан эффект значительного повышения трещиностойкости поликристаллов из-за остановки развития трещин в результате их взаимодействия с микропорами. У поликристаллических алмазов типа карбонадо (АРК), изученных в работе [30], также не удалось определить трещиностойкость по этой методике из-за отсутствия трещин вокруг отпечатка. Трещиностойкость ПКДНА существенно выше, чем у монокристаллов алмаза, имеющего $K_{IC} = (6.5–10.4) \text{ МН/м}^{3/2}$ [28, 29, 34, 35]. В работе [34] показано, что напряженное состояние вокруг отпечатка мало чувствительно к форме пирамиды, и данные по трещиностойкости для пирамид Берковича и Викерса сопоставимы.

Измерение прочности на сжатие компактов и пластин производили с помощью гидравлического пресса усилием 25 т. с. Перед замером образцы шлифовали и полировали с двух противоположных сторон и затем измеряли площадь шлифованных участков, принимающих усилие, с относительной точностью $\pm(5–10)\%$. Образцы помещали шлифованными плоскостями между двух параллельных дисков толщиной 20 мм из твердого сплава ВК6, запрессованных с натягом около 1 ГПа в кольца из стали 35ХГСА. Нагружение образцов проходило со скоростью 2–3 кН/с. Момент раздавливания компактов фиксировали визуально и по звуку. Точность измерения момента разрушения по усилию пресса ± 2.5 кН. Относительная точность измерения прочности на сжатие $\pm 15\%$. Погрешность измерения увеличивается с ростом твердости и прочности компактов. Фактические значения прочности для образцов с прочностью выше 6 ГПа могут быть ниже на 20–30% из-за упругих и пластических деформаций опор из твердого сплава, передающих усилие. Плоская схема нагружения образцов будет переходить к параболической, что снижает в них радиальные и тангенциальные напряжения. Можно предположить, что у всех исследователей при измерении прочности СТМ на сжатие по аналогичным методикам могло наблюдаться подобное искажение схемы нагружения.

Результаты измерения прочности ПКДНА на сжатие представлены на рис. 9, 10. Приведены данные для образцов, спеченных при температуре 1500–1550°C.

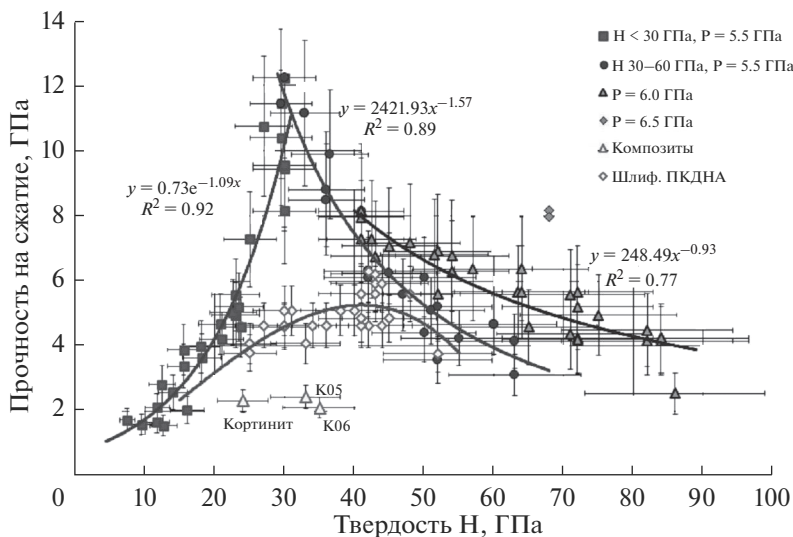


Рис. 9. Зависимость прочности на сжатие пластин из ПКДНА и компактов, спеченных при температуре 1500–1550°C, от их микротвердости. Маркеры на рисунках обозначают спекание при давлении: “квадрат” и “кружки” — спекание при 5.5 ГПа, “треугольники” — при 6.0 ГПа; “ромбики” — при 6.5 ГПа. “Ромбики” в диапазоне твердости 25–52 ГПа — прочность пластин $\varnothing(9.52\text{--}12.7) \times (3.2\text{--}4.76)$ мм, изготовленных из компактов ПКДНА, спеченных при давлении около 5.5 ГПа.

Прочность компактов имеет ярко выраженный максимум до 12 ГПа при микротвердости около 30 ГПа. Повышение прочности на участке микротвердости 0–30 ГПа происходит по экспоненциальному закону, а снижение на участке 30–90 ГПа — по степенному закону, что говорит об изменении характера процесса спекания ДНА: вероятно, в образцах с микротвердостью до 30 ГПа спекание происходило во всем объеме компакта и остановилось на этом этапе, выше 30 ГПа спекание ДНА продолжалось уже только в объеме микроагрегатов с их обособлением друг от друга и ослаблением границ между ними.

На шлифованных образцах, изготовленных из ПКДНА, спеченных при давлении около 5.5 ГПа, максимальная прочность до 6.2 ГПа получена для образцов с твердостью 40–45 ГПа. При этом зависимость прочности от твердости не имеет ярко выраженного максимума. Прочность и твердость у шлифованных образцов ниже, вероятно, из-за снятия напряжений при шлифовке и неоднородной усадки [36] поликристаллов при спекании — внутренняя часть спеков может быть более дефектной и пористой из-за остаточных газов. Характеристики, полученные на шлифованных образцах ПКДНА, близки к уровню поликристаллов марки АСПК-3 и карбонита [37, 38], спекаемого при 8–9 ГПа, и по прочности в 2 раза выше, чем у композитов марок кортинит, K05 и K06 (также измеренные в условиях этой работы).

Прочность на сжатие данных спеков зависит также от их дефектности: пористости, однородности, наличия трещин. Максимальная прочность 8–12 ГПа получена для спеков с твердостью 30 ± 5 ГПа, что 2–3 раза выше, чем прочность карбидо-вольфрамового твердого сплава и соизмерима с прочностью монокристаллов алмаза [36] (рис. 10).

Резкое снижение прочности у компактов ПКДНА с твердостью более 30–40 ГПа может быть связано с неоднородностью спекания нанопорошков алмаза, сопровождающейся местной усадкой и появлением ослабленных областей — с микротрещинами и микропорами, где концентрируются десорбированные газы. Графитизация алмаза

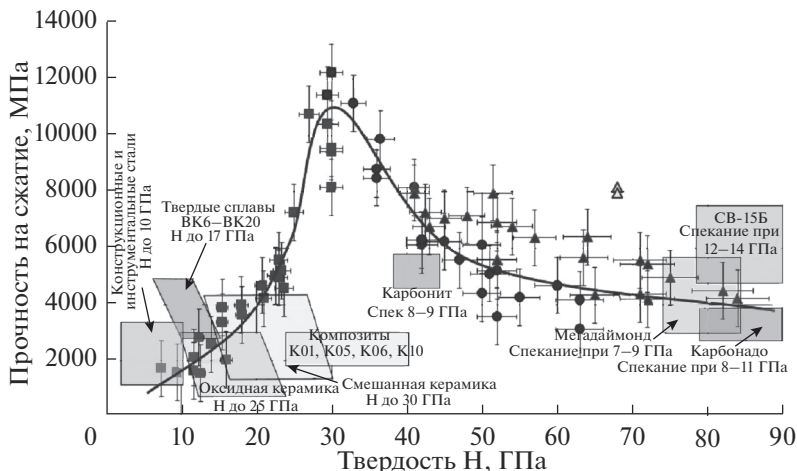


Рис. 10. Сравнение ПКДНА по прочности и микротвердости с другими инструментальными материалами, а также со сверхтвёрдыми поликристаллическими материалами.

происходит по границам его агрегатов и становится заметной уже при температурах спекания выше 1000°C [17] из-за взаимодействия ДНА с газами и соединениями, содержащими кислород [13]. Это предположение также подтверждают следующие наблюдения в данной работе:

1) значительный разброс в твердости, увеличивающийся у образцов со средней твердостью выше 40 ГПа: с 20 до 50% в одном образце,

2) зависимость прочности компактов от давления в АД: для образцов со средней твердостью 68 ГПа, спеченных при давлении около 6.5 ГПа, прочность была в 2 раза выше, чем у образцов, спеченных при давлении около 5.5 ГПа.

Снижение прочности поликристаллов с повышением их твердости в данном случае не связано с противодействием сорбированных газов [12], т.к. эти образцы спекались при постоянной мощности и максимальная температура спекания не превышала 1600°C . Также можно не учитывать рекристаллизацию зерна наноалмаза: по данным [12] заметный рост зерен начинается при температурах выше $1800\text{--}2000^{\circ}\text{C}$ и при этом сорбированные газы тормозят процессы роста границ и зерен.

Поликристаллические компакты из ДНА обладают достаточно высокой термостойкостью: при отжиге ПКДНА в течение 2 ч при температуре 900°C снижение микротвердости составило 30–40% (на 15–25 ГПа). При этом компакты сохраняли свою целостность, в то время как поликристаллы типа АРК при 1200 К подвергаются интенсивному растрескиванию из-за наличия металлических включений [30].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Литературные сведения и результаты проведенных исследований показывают, что использование для спекания неподготовленного порошка ДНА приводит к образованию непрочного компакта. Росту плотности поликристаллов с повышением температуры выше 1600°C может препятствовать развивающееся высокое противодействие сорбированных газов [12]. Для увеличения прочности компактов необходимо десорбировать примеси с поверхности алмазного порошка. Для эффективной очистки поверхности необходима термообработка порошка в вакууме при температуре не менее 500°C (верхний предел не определялся, но очевидно, что он ограничен температурой начала графитизации ДНА). Наиболее прочные, плотные и твердые компакты получе-

ны при использовании порошков ДНА, модифицированных В и Ti. Модифицирование осуществлено методом газового транспорта в присутствии йода. Присутствие в спекаемых порошках металлического титана нежелательно, т.к. это приводит к его окислению в процессе спекания, что ухудшает свойства спека. Для полного превращения Ti в TiC при нанесении покрытия необходима температура не менее 800°C. Установлены оптимальные параметры процесса спекания ПКДНА в условиях высокой температуры и сверхвысоких давлений (НТНР): температура 1500–1550°C при давлении 5.5–6.5 ГПа. В данной работе достигнуты следующие показатели качества компактов ПКДНА: общая пористость 3–10%, плотность до 3.35 г/см³, средняя микротвердость – до 86 ГПа, прочность на сжатие 8–12 ГПа (при микротвердости 30–40 ГПа) и 4–7 ГПа (для образцов с микротвердостью 50–90 ГПа), а также высокая трещиностойкость и термостойкость. Максимальная микротвердость – на отдельных образцах достигала 105 ГПа. Перспективным направлением для создания сверхтвердых композиционных материалов специального назначения может быть использование добавок в ДНА синтетических алмазов различных зернистостей, применение многослойных покрытий и смесей порошков с различными покрытиями.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-73-30019).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соколов А.Н. Сверхтвердый наноалмазный композит инструментального назначения // Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 2006. Т. L. № 1. С. 50–53.
2. Екимов Е.А. Спекание наноалмаза в условиях инфильтрации кобальтом при высоких давлениях и температурах // Электронный научный журн. “Исследовано в России” 2008. С. 458–462.
3. Сверхтвердые материалы, получение и применение. Монография в 6 томах/ Под общей ред. Н.В. Новикова. Т. I. Синтез алмаза и подобных материалов / Отв. Ред. А.А. Шульженко. Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля, ИПЦ “Алкон” НАНУ, 2003, 320 с.
4. Шульженко А.А., Соколов А.Н., Гаргин В.Т. Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сборник научных трудов. Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля, НАН Украины, 2004. Вып. 7. С. 101–106.
5. Сенють В.Т., Мосунов Е.И. Исследование физико-механических свойств нанокристаллических материалов на основе ультрадисперсных алмазов // Физика твердого тела. 2004. Т. 46. № 4. С. 746–748.
6. Ekimov E.A., Gavriluk A.G., Palosz B., Gierlotka S., Dluzewski P., Tatianin E., Kluev Yu., Naletov A.M., Presz A. High -pressure, high-temperature synthesis of SiC–diamond nanocrystalline ceramics // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 77. № 7. P. 954–956.
7. Kidalov S.V., Shakhov F.M., Vul A.Ya. Thermal conductivity of sintered nanodiamonds and microdiamonds // Diamond and Related Materials. 2008. V. 17. № 4. P. 844–847.
8. Долматов В.Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза: свойства и применение // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 7. С.687–708.
9. Сакович Г.В., Комаров В.Ф., Петров Е.А. Синтез, свойства, применение и производство наноразмерных синтетических алмазов. Часть 1. Синтез и свойства // Сверхтвердые материалы. 2002. № 3. С. 3–18.
10. Губаревич Т.М., Кулагина Ю.В., Полева Л.И., Пятериков В.Ф., Долматов В.Ю. Меллитовая кислота из конденсированного алмазсодержащего углерода детонационной природы // ЖПХ. 1993. Т. 66. С. 1882–1885.
11. Кулакова И.И. Химия поверхности наноалмазов // Физика твердого тела. 2004. Т. 46. Вып. 4. С. 621–628.
12. Бочечка А.А. Влияние десорбированных газов на спекание алмазных порошков под действием высокого давления // Сверхтвердые материалы. 1998. № 4. С. 10–16.
13. Шульженко А.А., Бочечка А.А., Романко А.А., Кацай А.М., Гаргин В.Г. Особенности спекания нанометричных алмазных порошков, термообработанных в вакууме // Сверхтвердые материалы. 2000. № 6. С. 50–56.
14. Бочечка А.А. Свойства поликристаллов, спеченных при высоких давлениях из алмазных нанопорошков детонационного синтеза // Сверхтвердые материалы. 2002. № 6. С. 37–42.
15. Kondo K., Sawai S. Diamond compact of nano-sized grains // Science and Technology of New Diamond. KTK Scientific Publishing Company. Tokyo. Japan. 1990. P. 245–249.
16. Шульженко А.А., Бочечка А.А., Гаргин В.Г., Гонтарь А.Г., Романко Л.А., Ткач В.Н. Структура и свойства поликристаллов, спеченных из нанометричных алмазных порошков // Сверхтвердые материалы. 1998. № 4. С. 46–52.

17. Даниленко В.В., Петруша И.А., Олейник Г.С., Даниленко Н.В. Эволюция структуры компакта при спекании нанодисперсных алмазов в условиях высоких давлений // *Сверхтвердые материалы*. 1998. № 4. С. 53–61.
18. Витязь П.А., Сенють В.Т. Компактирование наноалмазов детонационного синтеза и свойства композиционных и поликристаллических материалов на их основе // *Физика твердого тела*. 2004. Т. 46. Вып. 4. С. 743–745.
19. Шульженко А.А., Бочечка А.А., Олейник Г.С., Гаргин В.Г., Романко Л.А., Белявина Н.Н., Дуб С.Н., Рогов В.В. Спекание алмазного нанопорошка статического синтеза и свойства поликристаллов на его основе // *Сверхтвердые материалы*. 2001. № 5. С. 29–37.
20. Назарчук С.Н., Свирид Е.А., Гаврилова В.С., Романко Л.А., Бочечка А.А. Свойства композита алмаз–карбид вольфрама на основе алмазного порошка АСМ 1/0 // *Физика и техника высоких давлений*. 2011. Т. 21. № 1. С. 33–37.
21. Елютин В.П., Поляков В.П., Лапин В.В., Калашников А.Я., Никольская И.В., Митоян К.В., Митоян М.А. Влияние переходных металлов 4–5 групп на физико-механические свойства алмазных поликристаллов. В кн.: *Сверхтвердые материалы: синтез, свойства, применение: Докл. междунар. семинара* / Под ред. Н.В. Новикова. Киев: Наук. думка. 1983. 236 с. С. 93–97.
22. Екимов Е.А., Громницкая Е.Л., Мазалов Д.А., Паль А.Ф., Пичугин В.В., Гиерлотка С., Палош Б., Козубовский Я.А. Микроструктура и механические свойства компактов наноалмаз – SiC // *Физика твердого тела*. 2004. Т. 46. Вып. 4. С. 734–736.
23. Ефименко Л.П., Богданов С.П., Сычев М.М. Металлизация алмаза как способ повышения работоспособности сверхтвердых материалов // *Физика и химия стекла*. 2021. Т. 47. № 1. С. 65–77.
24. Богданов С.П. Йодотранспортный метод получения покрытий на порошках // *Известия СПбГТИ(ТУ)*. 2012. № 16(42). С. 24–28.
25. Витязь П.А., Сенють В.Т. Компактирование наноалмазов детонационного синтеза и свойства композиционных и поликристаллических материалов на их основе // *Физика твердого тела*. 2004. Т. 46. Вып. 4. С. 743–745.
26. Богданов С.П. Роль размера частиц графитоподобного нитрида бора при нуклеации кубического нитрида бора // *Физика и химия стекла*. 2008. Т. 34. № 2. С. 274–280.
27. Бритун В.Ф., Курдюмов А.В. Структура поликристаллов, полученных спеканием алмазных порошков динамического синтеза // *Сверхтвердые материалы*. 1998. № 4. С. 36–41.
28. Физические свойства алмаза. Справочник / Под ред. Н.В. Новикова. Киев. Наукова думка. 1987. 192 с.
29. Поляков В.П., Ножкина А.В., Чириков Н.В. Алмазы и сверхтвердые материалы. Учебное пособие для вузов. М.: Металлургия, 1990. 327 с.
30. Кожоголов О.Ч., Хайдаров К.Х., Мальнев В.И. Исследование механических свойств алмазов АРК // *Сверхтвердые материалы*. 1993. № 1. С. 24–26.
31. Дуб С.Н. Методика испытаний на трещиностойкость монокристаллов синтетического алмаза. Сб. науч. трудов: Производство и применение сверхтвердых материалов. Киев. ИСМ АН УССР. 1983. С. 75–78.
32. Мильман Ю.В. Фазовые превращения под давлением при идентифировании // *Физика и техника высоких давлений*. 2011. Т. 21. № 1. С. 7–13.
33. Сотник А.А., Васильев А.Д., Слысь И.Г. Влияние пористости на трещиностойкость хрупких порошковых материалов. Электронная микроскопия и прочность материалов. Сб. науч. тр., ИПМ им. И.Н. Францевича АН УССР. Киев. 1989. С. 34–40.
34. Дуб С.Н., Мальнев В.И. Особенности испытаний кристаллов алмаза и кубонита на трещиностойкость. Сб. статей: Методы исследования свойств сверхтвердых материалов. Киев: ИСМ АН УССР. 1981. С. 21–25.
35. Воронин Г.А., Воронина Г.В. Напряженно-деформированное состояние алмазных кристаллов при сжатии. Сб. статей: Методы исследования свойств сверхтвердых материалов. Киев: ИСМ АН УССР. 1981. С. 9–12.
36. Семенова-Тян-Шанская А.С., Овчинников А.А., Мартиросов А.Б. Связь физико-механических свойств карбонадо с эксплуатационными характеристиками резцов // *Алмазы и сверхтвердые материалы*. 1977. Вып. 3. С. 12–13.
37. Клячко Л.И., Вепринцев В.И., Колчин В.А., Кириллин Н.М. Синтетические поликристаллические алмазы для оснащения различных видов инструмента. В кн.: *Сверхтвердые материалы: синтез, свойства, применение: Докл. междунар. семинара* / Под ред. Н.В. Новикова. Киев: Наук. думка. 1983. 236 с. С. 134–137.
38. Новиков Н.В., Федосеев Д.В., Никитин Ю.И., Герасименко В.К., Полторацкий В.Г., Муковоз Ю.А., Карась В.И. Получение, физико-механические и эксплуатационные свойства карбонита // *Сверхтвердые материалы*. 1988. № 4. С. 3–6.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ЭЛЕКТРОЛИТА НА ФОРМИРОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

© 2021 г. К. В. Чернякова¹, Е. Н. Муратова²*, И. А. Врублевский³, Н. В. Лушпа³,
Ю. М. Спивак², С. С. Налимова², В. А. Мошников²

¹Государственный научный институт Центр физических наук и технологий,
пр. Саванорю, 231, Вильнюс, LT-02300 Литва

²Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”
им. В.И. Ульянова (Ленина), ул. Профессора Попова, 5, Санкт-Петербург, 197376 Россия

³Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П. Бровки, 6, Минск, 220013 Республика Беларусь

*e-mail: SokolovaEknik@yandex.ru

Поступила в редакцию 22.03.2021 г.

После доработки 01.06.2021 г.

Принята к публикации 06.08.2021 г.

Представлены результаты исследований по анодированию тонких пленок алюминия толщиной 100 нм на SiO₂–Si пластинах при 30 В в 0.3 М водном растворе щавелевой кислоты. Изучено влияние температуры электролита на морфологию пленок пористого анодного оксида алюминия (ПАОА). Диаметр пор и межпористое расстояние определяли с помощью компьютерного анализа СЭМ изображений морфологии анодных пленок в программе ImageJ. Полученные данные показали, что диаметр пор не зависит от температуры электролита и времени процесса, а определяется только напряжением анодирования. В диапазоне температур электролита 5–40°C диаметр пор пленок ПАОА был равен 20 ± 0.5 нм, а межпористое расстояние 77.7 нм. Результаты исследований свидетельствуют, что изменение температуры электролита, в отличие от напряжения анодирования, оказывает влияние только на скорость роста анодной пленки, а не на ее пористую морфологию.

Ключевые слова: анодный оксид алюминия, морфология, температура электролита

DOI: 10.31857/S0132665121060068

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время пористый анодный оксид алюминия (ПАОА) находит все более широкое применение во многих областях науки и техники [1, 2], что сопровождается интенсивными исследованиями процессов формирования и его свойств. Уникальность ПАОА обусловлена процессами самоорганизованного роста упорядоченных наноразмерных пор и возможностью управления геометрическими размерами пор за счет выбора условий и режимов анодирования [3–6]. Для целого ряда применений, например, в газовой сепарации частиц, нанопотонике, сенсорике [7, 8] и в нанотехнологиях [1] важную роль играет наноразмерный диаметр пор анодного оксида алюминия. Температура электролита, так же как и напряжение анодирования и состав электролита является одним из основных параметров, которые позволяют управлять структурой формируемых пленок ПАОА. Влияние температуры электролита исследовалось во многих работах [4, 6, 10–12], однако, как правило, использовались толстые пленки алюминия или алюминиевая фольга, что при большой длительности процесса анодирования сопровождалось воздействием агрессивного электролита на стенки пор и их растравливанием и, как следствие, большим разбросом в экспериментальных данных.

При анодировании алюминия выделяется джоулевое тепло, которое может влиять на установившееся значение температуры электролита, циркулирующего в каналах пор анодной пленки. Как известно [13], джоулевое тепловыделение пропорционально квадрату плотности тока анодирования. Очевидно, что выделение тепла может содействовать химическому растворению барьерного оксида (эндотермический процесс) и приводить к расширению пор за счет растворения стенок. Выделение джоулевого тепла при анодировании алюминия и процессы его рассеивания в системе электролит/анодный оксид алюминия/алюминий в настоящее время являются недостаточно изученными. Недавние исследования по измерению температуры алюминиевого анода при пористом анодировании показали, что изменение температуры анода с ростом напряжения анодирования были около 1°C [15]. Это свидетельствует, что основным процессом для рассеивания тепла при анодировании алюминия является нагревание электролита в каналах пор с последующим выходом горячего электролита из устья пор и нагревом основной массы электролита в электрохимической ячейке.

Цель данной работы — оценка влияния температуры электролита при анодировании алюминия в водном растворе щавелевой кислоты на морфологию поверхности тонких пленок ПАОА, полученных сканирующей электронной микроскопией (СЭМ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Для экспериментов были использованы тонкие пленки алюминия толщиной 100 нм, напыленные электронно-лучевым испарением в вакууме на SiO₂—Si пластины. Анодирование проводили во фторопластовой двухэлектродной электрохимической ячейке вертикального типа с перемешиванием электролита (рис. 1а) в режиме постоянного напряжения. В качестве источника анодирования использовали источник питания АТН-1351. Комплекс анодирования представлял собой стенд, состоящий из фторопластовой электрохимической ячейки, микроконтроллера ArduinoUno, элемента Пельтье, термодатчика, встроенного блока питания, системы охлаждения и печатной платы для связи элемента Пельтье с микроконтроллером. Электрохимическая ячейка, в которой проводили формирование пленок ПАОА, расположена в верхней части корпуса данного лабораторного комплекса (рис. 1б). Стакан 2 и крышка 1 ячейки изготовлены из фторопласта. Данный материал был выбран исходя из химической стойкости и инертности. В центре крышки расположено отверстие, через которое пропускали катод в виде нихромовой спирали. Анод 3 находился на дне корпуса и контактировал с электролитом через цилиндрическое отверстие на дне корпуса 2. Рост пленки анодного оксида проводился на тонкой фольге 4, иногда, в случае изготовления сквозных мембран, использовали дополнительно более толстую фольгу 5 для защиты анода от возможного незапланированного анодирования при проникновении электролита сквозь поры. Внутри анода создано отверстие, в которое помещался датчик температуры 6. Элемент Пельтье 7 использовали для охлаждения электролита. Микроконтроллер 9 управлял работой системы охлаждения. Тепло отводили воздушным охладителем 8. Напряжение анодирования на электрохимическую ячейку подавали из источника питания 10.

Время сквозного анодирования пленки алюминия толщиной 100 нм на SiO₂—Si пластине в 0.3 М водном растворе щавелевой кислоты при 30 В для температур электролита 5, 15, 20, 25, 30 и 40°C составило 180, 180, 120, 120, 100 и 90 с соответственно. Как видно из представленных данных, с увеличением температуры электролита скорость роста пленок ПАОА заметно возрастала. Заданную температуру электролита поддерживали постоянной с помощью криостата Lauda WK 230. Таким образом, время анодирования не превышало 180 с, и за это время анодный оксид алюминия не успевал подвергнуться агрессивному воздействию электролита анодирования, предотвращая расширение пор вблизи поверхности.

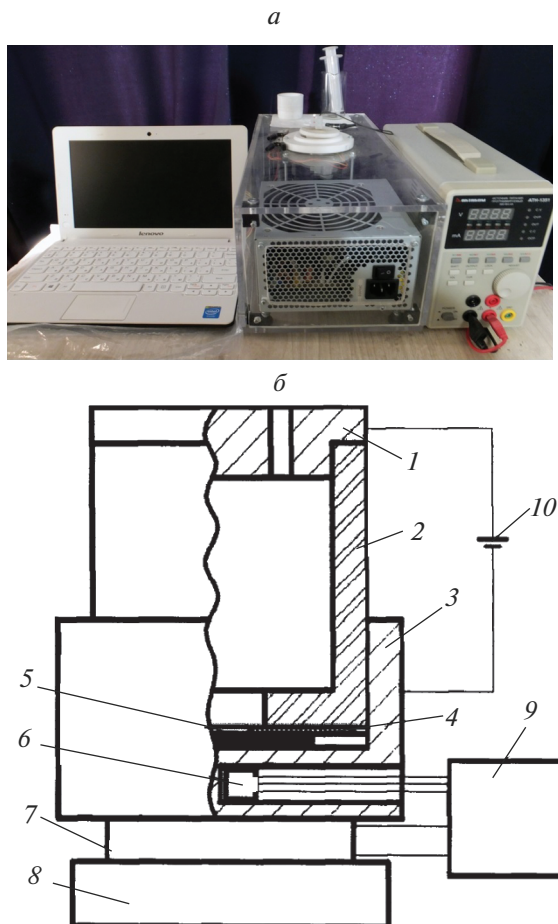


Рис. 1. Фотографии комплекса анодирования для получения пленок ПАОА (а) и схематичное представление электрохимической ячейки (б): 1 – катод; 2 – ванна для электролита; 3 – анод; 4 – уплотняющая прокладка; 5 – образец; 6 – датчик температуры; 7 – устройство регулирования температуры; 8 – блок диссипации тепла; 9 – блок управления; 10 – блок питания.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияния температуры электролита на морфологию поверхности пленок ПАОА: на диаметр пор (d_{pore}) и межпористое расстояние (D_{inter}) исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа DSM 982 (Zeiss). Для обработки СЭМ изображений нанопористых поверхностей из анодного оксида алюминия использовали программное обеспечение ImageJ. Такая программа включает в себя все необходимые функции для цифровой обработки изображений: коррекцию яркости и контрастности, выбор пределов изображения, высокочастотную и низкочастотную фильтрацию и т.д. Из изображений поверхности ПАОА, полученных с помощью СЭМ, диаметр основной поры (d_{pore}) определяли с помощью аппроксимации кривых распределения пор по размерам с помощью функции Гаусса. Предполагалось, что начальное распределение пор по размерам содержало как исходные поры малого диаметра, так и основные поры большего диаметра.

Согласно результатам компьютерного анализа СЭМ изображений пленок ПАОА (рис. 2), как при температуре электролита равной 15°C $d_{\text{пор}}$ составлял 20.3 нм, так и при 30°C $d_{\text{пор}}$ равнялся 20.2 нм.

Результаты исследований показали, что увеличение температуры электролита с 5 до 40°C не приводило к изменению диаметра пор и межпористого расстояния пленок ПАОА (рис. 3), во всем диапазоне температур $d_{\text{пор}}$ был равен 20 ± 0.5 нм, а D_{inter} равнялось 77.7 ± 1.0 нм.

Данные экспериментов свидетельствуют о том, что диаметр пор и межпористое расстояние пленки ПАОА зависят только от напряжения анодирования, задающим

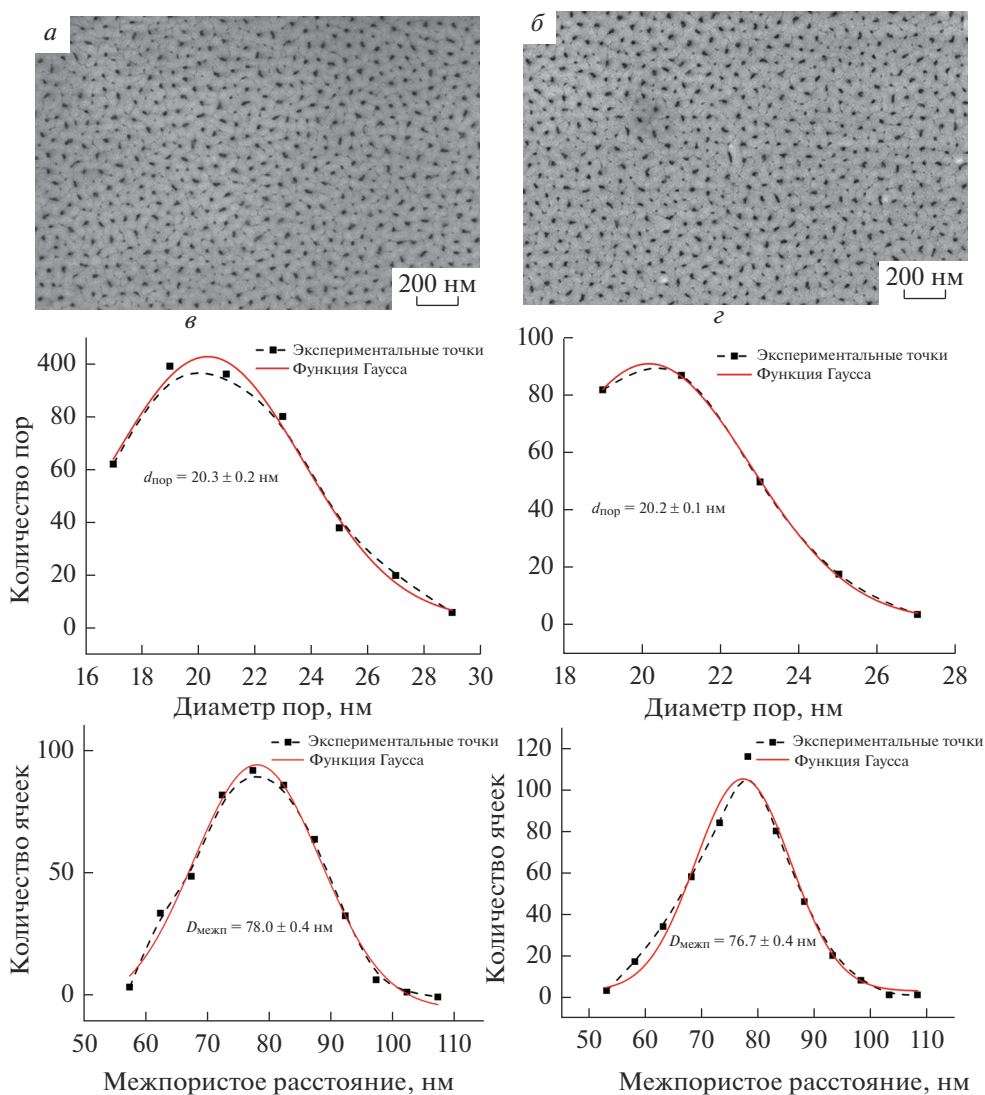


Рис. 2. СЭМ изображения поверхности пленок ПАОА, сформированных на SiO_2 –Si подложке в щавелевой кислоте при температуре 15°C (а), 30°C (з) и полученные распределения диаметра пор (б, в) и межпористого расстояния (г, д) после обработки изображения с использованием программы ImageJ соответственно.

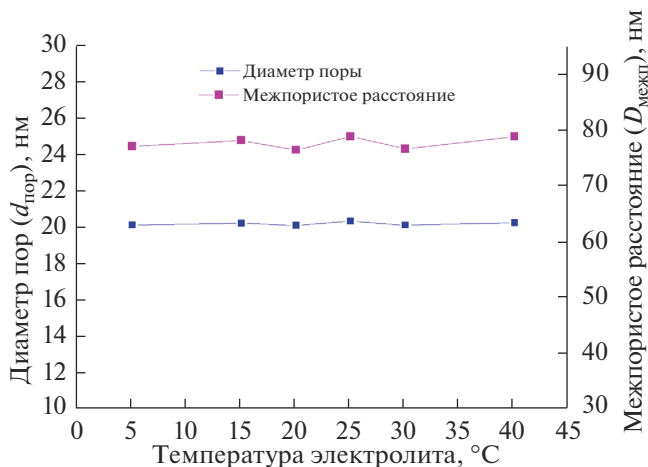


Рис. 3. Значения диаметра пор (d_{pore}) и межпористого расстояния (D_{inter}) для пленок ПАОА.

напряженность электрического поля в барьерном слое анодной пленки. Полученные результаты хорошо согласуются с данными по изучению микроструктуры ПАОА, представленными в работах [3, 5, 9]. В [5] постоянство диаметра пор (49 ± 1 нм) и межпористого расстояния (90 ± 1 нм) наблюдалось при анодировании алюминия в щавелевой кислоте в температурном диапазоне ($5\text{--}25^\circ\text{C}$). В работе [10] представлены данные по анодированию алюминия в серной кислоте: при температуре электролита в диапазоне от 5 до 55°C значение диаметра пор составляло 10 ± 1 нм.

В диапазоне температур электролита от 5 до 40°C морфология пористого слоя не зависела от изменения температуры электролита. Для тонких пленок ПАОА, формируемых в щавелевой кислоте в широком диапазоне температур электролита, такие параметры микроструктуры пленок, как межпористое расстояние и диаметр пор, зависели только от напряжения анодирования. Результаты, показывающие, что увеличение температуры электролита в электрохимической ячейке и, следовательно, агрессивности электролита к анодному оксиду алюминия, не приводило к заметному расширению пор, является достаточно неожиданным. В [4, 15] было предположено, что это может быть следствием того факта, что температура электролита на дне поры анодного оксида алюминия значительно выше, чем температура электролита в электрохимической ячейке. Можно предположить, что температура электролита на дне поры определяется только количеством джоулевого тепла, генерируемого в барьерном слое оксида при протекании анодного тока. В этом случае увеличение напряжения анодирования сопровождалось увеличением выделяемого джоулевого тепла и температуры электролита на дне пор анодной пленки. В результате, это приводило к расширению диаметра пор из-за увеличения агрессивности электролита и изменению межпористого расстояния с напряжением анодирования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования по анодированию тонких пленок алюминия в водном растворе щавелевой кислоты показали, что с увеличением температуры электролита скорость роста пленок пористого анодного оксида алюминия увеличивается. Такое поведение скорости роста анодной пленки в зависимости от температуры электролита полностью соответствует классическим закономерностям, описывающим процесс анодирования алюминия.

С использованием результатов анализа СЭМ изображений морфологии поверхности пленок пористого анодного оксида алюминия, сформированных в растворе щавелевой кислоты при 30 В в диапазоне температур 5–40°C, установлено, что диаметр пор и межпористое расстояние не зависели от температуры электролита и были равны 20 ± 0.5 и 77.7 ± 1.0 нм соответственно. Таким образом, в исследуемом диапазоне температур электролита морфология пористого слоя не зависела от температуры электролита. Полученные данные позволяют предположить, что температура электролита на дне поры анодного оксида алюминия в результате Джоулевого нагревания, выделяемого при протекании анодированного тока, значительно выше, чем температура электролита в электрохимической ячейке.

Сделан вывод, что диаметр пор пленки пористого анодного оксида алюминия определяется только напряжением анодирования, задающим напряженность электрического поля в барьерном слое анодной пленки.

Работа выполнена при поддержке гранта президента Российской Федерации: МК-2268.2020.8: соглашение № 075-15-2020-520 от 13.04.2020 и проекта БРФФИ № Ф19ВТНГ-001.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sulka G.D., Oliveira C.P., Freitas R.G., Mattoso L.H.C., Pereira E.C., Lanyon Y.H., Arrigan D.W.M., Valizaden S., Stromberg M., Stromme M., Pereira A.C., Kisner A., Duran N., Kubota L.T., Nakanishi Sh., Elkedim O., Aifantis K.E., Hackney S.A., Jurczyk M., Nowak M., Pasquier A.D., Ferancova A., Labuda L., Lawrence N.S., Liang H.-P. Nanostructured Materials in Electrochemistry / Ed. by Ali Eftekhari // WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2008. 463 p.
2. Муратова Е.Н., Лучинин В.В., Мошников В.А., Лифшиц В.А., Матюшкин Л.Б., Панов М.Ф., Потрахов Н.Н., Галушин С.А., Ишин В.В., Шемухин А.А. Особенности формирования свободных наноразмерных пористых мембран оксида алюминия из фольги и новые области применения // Физика и химия стекла. 2017. Т. 43. № 2. С. 207–215.
3. Муратова Е.Н., Спивак Ю.М., Мошников В.А., Петров Д.В., Шемухин А.А., Шиманова В.В. Влияние технологических параметров получения слоев нанопористого Al_2O_3 на их структурные характеристики // Физика и химия стекла, 2013. Т. 39. С. 473–480.
4. Муратова Е.Н. Искусственно и естественно упорядоченные микро- и наноразмерные капиллярные мембраны на основе анодного оксида алюминия: дис. ... канд. техн. наук / СПбГЭТУ. СПб. 2014. 118 с.
5. Cheng C., Ngan A.H.W. Fast fabrication of self-ordered anodic porous alumina on oriented aluminum grains by high acid concentration and high temperature anodization // Nanotechnology. 2013. V. 24. P. 215602.
6. Cantelli L., Santos J.S., Trivinho-Strixino F. The effect of anodization temperature on optical properties of nanoporous anodic alumina (NAA) films // J. Electroanal. Chem. 2016. V. 780. P. 386–390.
7. Moshnikov V.A., Gracheva I.E., Kuznezov V.V., Maximov A.I., Karpova S.S., Ponomareva A.A. Hierarchical nanostructured semiconductor porous materials for gas sensors // J. Non-Crystalline Solids. 2010. V. 356. P. 2020–2025.
8. Nalimova S.S., Myakin S.V., Moshnikov V.A. Controlling surface functional composition and improving the gas-sensing properties of metal oxide sensors by electron beam processing // Glass Physics and Chemistry. 2016. V. 42. Is. 6. P. 597–601.
9. Muratova E.N., Maraeva E.V., Nalimova S.S., Permyakov N.V., Moshnikov V.A. Overview of the State-of-the-Art on Using Alumina-Based Nanoporous Membranes for Adsorptive Enrichment and Phase Separation // Petroleum Chemistry. 2019. V. 59. № 8. P. 822–830.
10. Aerts T., Dimogerontakis Th., Graeve I.De, Franssaer J., Terry H. Influence of the anodizing temperature on the porosity and the mechanical properties of the porous anodic oxide film // Surf. Coat Tech. V. 201. Is. 16–17. 2007. P. 7310–7317.
11. Stepniowski W.J., Nowak-Stepniowska A., Presz A., Czujko T., Varind R.A. The effects of time and temperature on the arrangement of anodic aluminum oxide nanopores // Mater. Char. V. 91. 2014. P. 1–9.
12. Voon C.H., Derman M.N., Hashim U., Ahmad K.R., Foo K.L. Effect of Temperature of Oxalic Acid on the Fabrication of Porous Anodic Alumina from Al–Mn Alloys // J. Nanomat. 2013. P. 167047 (8).
13. Кацуба П.С., Лешок А.А., Высоцкий В.Б., Лазарук С.К. Расчет джоулева тепла внутри барьерного слоя пористого оксида алюминия при электрохимическом анодировании // Доклады БГУИР. 2012. № 7. С. 55–58.
14. Chowdhury P., Thomas A.N., Sharma M., Barshilia H.C. An approach for in situ measurement of anode temperature during the growth of self-ordered nanoporous anodic alumina thin films: Influence of Joule heating on pore microstructure // Electrochim. Acta. 2014. V. 115. P. 657–664.
15. Vrublevsky I.A., Chernyakova E.V., Ispas A., Bund A., Zavadski S. Optical properties of thin anodic alumina membranes formed in a solution of tartaric acid // Thin Solid Films. 2014. V. 556. P. 230–235.

СИНТЕЗ МЕТОДОМ ПИРОЛИЗА И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $K_2O-TiO_2-Al_2O_3$

© 2021 г. Н. А. Морозов¹, *, О. Ю. Синельщикова¹, Н. В. Беспрозванных¹

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

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

Поступила в редакцию 29.07.21 г.

После доработки 03.08.21 г.

Принята к публикации 06.08.21 г.

С использованием метода пиролиза цитратно-нитратных композиций синтезированы керамические материалы в богатой титаном области системы $K_2O-TiO_2-Al_2O_3$. Полученные материалы представляют собой композиции с различным содержанием фаз: $K_2Ti_6O_{13}$, голландита $K_xAl_xTi_{8-x}O_{16}$ и оксида титана со структурой рутила. Приведены результаты исследования их электропроводящих свойств в широком интервале температур. Наибольшую проводимость ($\sigma = 1.2 \times 10^{-3}$ См/см при 750°C) проявляет однофазный гексатитанат калия. Энергия активации для данного образца на участке 450–750°C составляет 0.75 эВ.

Ключевые слова: титанаты калия, голландиты, электропроводность, цитратно-нитратный синтез

DOI: 10.31857/S0132665121060251

ВВЕДЕНИЕ

Титанаты калия — группа соединений, обладающие как слоистыми, так и туннельными структурами, в межслоевом пространстве или пустотах которых располагаются ионы калия [1]. Такое строение делает данные соединения интересными для изучения в качестве К-ионных проводников. В работах [2, 3] установлено, что целый ряд 2-х и 3-х валентных металлов может замещать титан в октаэдрических позициях TiO_2 и щелочных титанатов. При этом, в богатой титаном области целого ряда тройных систем отмечено формирование не только фаз на основе полититанатов калия, но и устойчивых соединений со структурой голландита [4–6]. Авторами статьи [6] показано наличие высокой К-ионной проводимости рассмотренных голландитовых фаз.

В системе $K_2O-TiO_2-Al_2O_3$ известны твердые растворы со структурой голландита $K_xAl_xTi_{8-x}O_{16}$ ($x = 1-2$) [7, 8], а также фазы на основе алюминатов калия с замещением части алюминия титаном [9]. Стоит отметить, что исследования электрофизических свойств керамики в данной системе было, в основном, направлено на изучение твердых растворов со структурой голландита [10, 11]. В то время как для гексатитаната калия в имеющихся литературных данных охвачен лишь небольшой диапазон температур (до 750 K) [12].

Целью нашего исследования являлось изучение электропроводящих свойств керамических материалов, формирующихся при замещении части титана на алюминий в богатой титаном области системы $K_2O-TiO_2-Al_2O_3$.

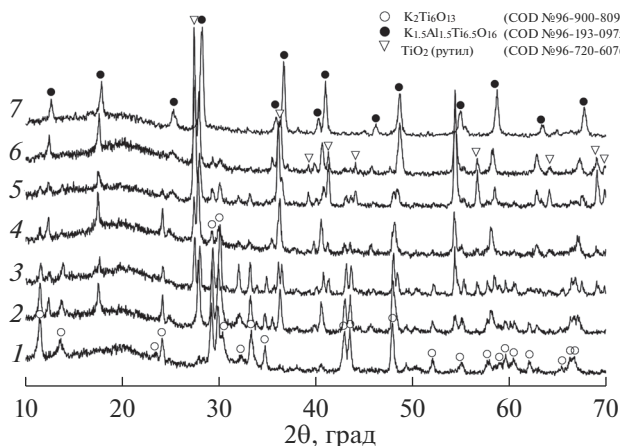


Рис. 1. Данные рентгенофазового анализа образцов, отожженных при 1000°C в течение 3 ч.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовались образцы керамики, состав исходной шихты которой можно представить в виде $K_2O : n(Al_{0,05}Ti_{0,95})O_{1,975}$, где $n = 1-6$ с шагом в 1. Далее по тексту будут использоваться обозначения составов согласно n . Дополнительно для сравнения был выполнен синтез голландита $K_2Al_2Ti_6O_{16}$ (в тексте – 7).

Исходные составы получали цитратно-нитратным методом, который подробно описан в работе [13]. Синтезированные порошки (после предварительного обжига на 650°C) прессовались в таблетки диаметром 1 см и толщиной 2–3 мм при давлении 500 МПа, а затем обжигались в муфельной печи при температуре 1000°C в течение 3 ч.

Для идентификации фаз на дифрактометре ДРОН-3М (излучение CuK_α) методом порошка выполняли рентгенофазовый анализ (РФА). Также для образцов 1, 3 и 6 на электронном микроскопе Tescan MIRA 3 (15 кВ) было выполнено исследование структуры поверхности получаемой керамики методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), совмещенной с микрорентгеноспектральным анализом (МРСА). Исследование электропроводящих свойств осуществляли двухконтактным методом, используя автоматический RLC-метр FLUKE PM6306. Контакты наносили вжиганием при 850°C платиновой проводящей пасты. Измерения производили в режиме ступенчатого нагрева от комнатной температуры до 800°C с шагом в 50°C и термостатированием на каждой температуре – 15 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Дифрактограммы синтезированных образцов приведены на рис. 1. Сводные данные по результатам РФА представлены в табл. 1, в графе фазового состава также указаны рассчитанные в программе PANalytical X'Pert HighScorePlus значения количественного фазового состава (при съемке без эталона).

Как видно из полученных данных, образцы керамики представляют из себя гомогенные образцы (состав 1 и 7) или смесь двух либо трех кристаллических фаз: $K_2Ti_6O_{13}$, голландита $K_{1,5}Al_{1,5}Ti_{6,5}O_{16}$, а также, при высоком значении n , оксида титана в форме рутила, что хорошо согласуется с данными работы [14].

Таблица 1. Данные о фазовом составе синтезированных образцов

№ состава	Состав по шихте	Фазовый состав по РФА*, мас. %		
		$K_2Ti_6O_{13}$	$K_{1.5}Al_{1.5}Ti_{6.5}O_{16}$	TiO_2 (рутил)
1	$K_2Al_{0.05}Ti_{0.95}O_{2.975}$	100	—	—
2	$K_2Al_{0.1}Ti_{1.9}O_{4.95}$	64	36	—
3	$K_2Al_{0.15}Ti_{2.85}O_{6.925}$	55	25.5	19.5
4	$K_2Al_{0.2}Ti_{3.8}O_{8.9}$	16	70.5	13.5
5	$K_2Al_{0.25}Ti_{4.75}O_{10.875}$	12	37	61
6	$K_2Al_{0.3}Ti_{5.7}O_{12.85}$	—	55	45
7	$K_2Al_2Ti_6O_{16}$	—	100	—

* Обозначение кристаллической структуры указано согласно данным COD, по которым производились расчеты.

Таблица 2. Энергия активации составов в температурных интервалах до 450°C и после

№ состава	1	2	3	4	5	6	7
$E_{ак}$ 250–450°C, эВ	0.874	0.771	0.958	0.516	0.488	0.408	0.466
$E_{ак}$ 450–750°C, эВ	0.750	0.951	1.069	1.078	1.057	1.039	0.885

По данным МРСА, в образце 1 мольное средневзвешенное соотношение оксидов составляет: $14.8(K_2O)2.5(Al_2O_3)82.7(TiO_2)$. Указанный химический состав имеет хорошее соответствие с концентрациями оксидов в гексатитанате калия с условием частичного замещения титана алюминием. Составы образцов 3 и 6: $8.7(K_2O)4.0(Al_2O_3)87.3(TiO_2)$ и $5.6(K_2O)3.4(Al_2O_3)91.0(TiO_2)$ соответственно подтверждают наличие в богатой титаном области фазовой диаграммы трехфазного и двухфазного равновесия, показанного в [14]. Стоит отметить, что несоответствие получаемых соотношений исходной шихте в части содержания калия можно объяснить значительной его потерей в ходе реакции горения, что необходимо учитывать при использовании методов сжигания.

Данные по электросопротивлению синтезированных образцов представлены на рис. 2 в координатах логарифма удельной проводимости и абсолютной температуры. Как видно из графиков, все образцы имеют два линейных участка 250–450 и 450–750°C. Исходя из этого можно воспользоваться уравнением Аррениуса (1) и определить величину энергии активации для каждого образца на этих прямолинейных участках графика (табл. 2).

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

где k – постоянная Больцмана, 8.617×10^{-5} эВ/К; σ_1 – величина удельной проводимости при температуре T_1 , σ_2 – величина удельной проводимости при температуре T_2 .

Причиной такого перегиба при температуре $\approx 450^\circ\text{C}$ может являться появление внутренних кислородных дефектов внутри титанатов калия, что приводит к увеличению общей величины проводимости, однако также увеличивает энергию активации [15, 16].

Из графиков видно, что однофазный образец на основе гексатитаната калия проявляет наибольшую проводимость, а однофазный голландит – наименьшую. Можно

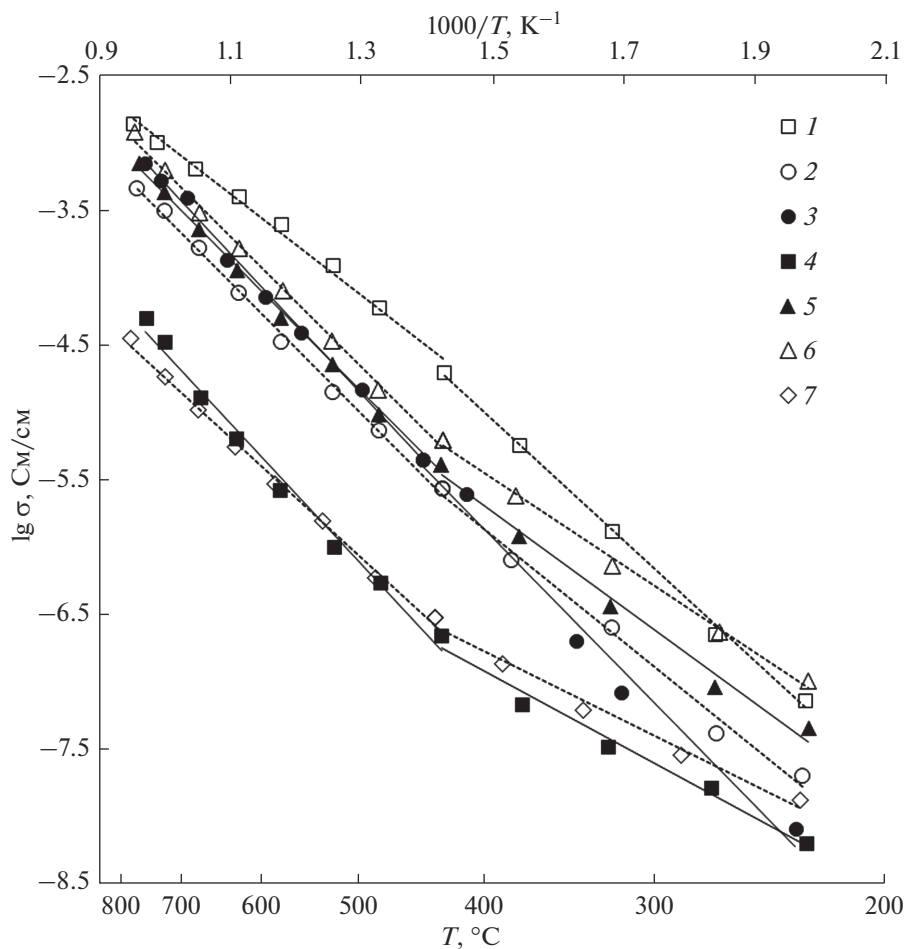


Рис. 2. Температурная зависимость электропроводности образцов керамики из составов 1–7. Закрашенные фигуры – сплошная линия, прозрачные – пунктирная.

сделать вывод, что в ряду составов от $K_2Ti_6O_{13}$ до $K_{1.5}Al_{1.5}Ti_{6.5}O_{16}$ происходит последовательное уменьшение проводимости ввиду структурных различий этих соединений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе работы с использованием цитратно-нитратного метода были синтезированы керамические материалы, содержащие фазы со структурой $K_2Ti_6O_{13}$ и $K_{1.5}Al_{1.5}Ti_{6.5}O_{16}$ или их смесь с оксидом титана в виде рутила. Установлено, что величина проводимости однофазной керамики на основе гексатитаната калия на два порядка выше, чем у калий-алюминатного голландита, во всем исследуемом интервале температур.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН на 2020–2022 гг. (тема № АААА-А19-119022290092-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sanchez-Monjaras T., Gorokhovskiy A., Escalante-Garcia J.I.* Molten salt synthesis and characterization of potassium polytitanate ceramic precursors with varied $\text{TiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ molar ratios // *Journal of the American Ceramic Society*. 2008. V. 91. № 9. P. 3058–3065.
2. *Reddy M.V., Sharma N., Adams S., Rao R.P., Peterson V.K., Chowdari B.V.R.* Evaluation of undoped and M-doped TiO_2 , where M = Sn, Fe, Ni/Nb, Zr, V, and Mn, for lithium-ion battery applications prepared by the molten-salt method // *RSC Advances*. 2015. V. 5. P. 29535–29544.
3. *Machida M., Ma X.W., Taniguchi H., Yabunaka J., Kijima T.* Pillaring and photocatalytic property of partially substituted layered titanates, $\text{Na}_2\text{Ti}_3-x\text{M}_x\text{O}_7$ and $\text{K}_2\text{Ti}_{4-x}\text{M}_x\text{O}_9$ (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu) // *J. Molecular Catalysis A: Chemical*. 2000. V. 155. № 1–2. P. 131–142.
4. *Moetakef P., Larson A.M., Hodges B.C., Zavalij P., Gaskell K.J., Piccoli P.M., Rodriguez E.E.* Synthesis and crystal chemistry of microporous titanates $\text{K}_x(\text{Ti},\text{M})_8\text{O}_{16}$ where M=Sc–Ni // *J. Solid State Chemistry*. 2014. V. 220. P. 45–53.
5. *Князев А.В., Черноуков Н.Г., Ладенков И.В., Ершова А.В.* Тепловое расширение тройных оксидов в системе $\text{M}_2\text{O}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ // *Журн. неорганической химии*. 2011. Т. 56. № 11. С. 1785–1788.
6. *Петров С.А., Григорьева Л.Ф., Сазеев И.Ю., Филатов С.К.* Некоторые кристаллохимические особенности фаз со структурой голландита, кристаллизующихся в системах $\text{K}_2\text{O}-\text{MO}(\text{M}_2\text{O}_3)-\text{TiO}_2$ (M – Mg, Zn, Ga); $\text{M}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{TiO}_2$ (M^{I} – Li, K, Rb, Cs) // *Неорганические материалы*. 1994. Т. 30. № 7. С. 963–966.
7. *Watanabe M., Fujiki Y.I., Kanazawa Y., Tsukimura K.* The Effects of Cation Substitution on the Hollandite-Type Structure // *J. Solid State Chemistry*. 1987. V. 66. P. 56–63.
8. *Knyazev A.V., Mączka M., Ladenkov I.V., Bulanov E.N., Ptak M.* Crystal structure, spectroscopy, and thermal expansion of compounds in $\text{M}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ system // *J. Solid State Chemistry*. 2012. V. 196. P. 110–118.
9. *Burmakin E.I., Voronin V.I., Akhtyamova L.Z., Berger I.F., Shekhtman G.Sh.* Solid Electrolytes Based on $\text{KAlO}_2-\text{TiO}_2$: The Crystalline Structure and Conduction // *Russian J. Electrochemistry*. 2005. V. 41. № 7. P. 783–788.
10. *Yoshikado S., Ohachi T., Taniguchi I., Onoda Y., Watanabe M., Fujiki Y.* Ac ionic conductivity of hollandite type compounds from 100 Hz to 37.0 GHz // *Solid State Ionics*. 1982. V. 7(4). P. 335–344.
11. *Reau J.-M., Moali J., Hagenmuller P.* Etude de la conductivite ionique des solutions solides de structure hollandite $\text{K}_x\text{M}_{x/2}\text{Ti}_{8-x/2}\text{O}_{16}$ (M = Mg, Zn) et $\text{K}_x\text{Al}_x\text{Ti}_{8-x}\text{O}_{16}$ // *J. Physics and Chemistry of Solids*. 1977. V. 38. № 12. P. 1395–1398.
12. *Siddiqui M.A., Chandel V.S., Shariq M., Azam A.* FTIR and dielectric studies of nickel doped potassium hexa-titanate ($\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) fine ceramics // *J. Materials Science: Materials in Electronics*. 2013. V. 24. P. 4725–4731.
13. *Morozov N.A., Sinelshchikova O.Yu., Besprozvannykh N.V., Maslennikova T.P.* Effect of the method of synthesis on the photocatalytic and sorption properties for potassium polytitanates doped with di- and trivalent metal ions // *Russian J. Inorganic Chemistry*. 2020. V. 65. № 8. P. 1127–1134.
14. *Quon D.H.H., Wheat T.A.* Synthesis and characterization of potassium ion conductors in the system $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ // *CANMET Report* (Canada Centre for Mineral and Energy Technology). 1980. V. 80–16E
15. *Gorshkov N.V., Goffman V.G., Vikulova M.A., Kovaleva D.S., Tretyachenko E.V., Gorokhovskiy A.V.* Temperature-dependence of electrical properties for the ceramic composites based on potassium polytitanates of different chemical composition // *J. Electroceramics*. 2018. V. 40. P. 306–315.
16. *Vikram S.V., Phase D.M., Chandel V.S.* Synthesis, characterization, and electrical studies on Cu-doped $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ lead-free ceramics: Role of defect associate dipoles // *J. Alloys and Compounds*. 2010. V. 489. P. 700–707.

КЕРАМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ НАНОРАЗМЕРНОГО ОРТОФОСФАТА ЛАНТАНА И ИХ СВОЙСТВА

© 2021 г. Л. П. Мезенцева*, А. В. Осипов, Ю. А. Криворучко,
О. Ю. Ловцова, Л. А. Коптелова

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

**e-mail: la_mez@mail.ru*

Поступила в редакцию 02.04.21 г.

После доработки 17.06.21 г.

Принята к публикации 06.08.21 г.

Использован оригинальный подход для синтеза золь-гель методом наноразмерных порошков $(1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}-x\text{ZrO}(\text{OH})_2$ и $(1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}-x\text{Y}(\text{OH})_3$ в широком диапазоне концентраций в качестве прекурсоров. Керамические композиты на основе систем $\text{LaPO}_4-\text{Y}_2\text{O}_3$ и $\text{LaPO}_4-\text{ZrO}_2$ получены путем ступенчатого спекания при 1000, 1200 и 1300°C в течение 24 ч и при 1600°C в течение 1 ч порошков-прекурсоров, предварительно прокаленных при 850°C. Исследованы микротвердость по Виккерсу, теплопроводность и химическая стабильность. Для композитов $\text{LaPO}_4-\text{Y}_2\text{O}_3$ величины теплопроводности представлены впервые. Обсуждено влияние температуры спекания и добавок циркония и иттрия к LaPO_4 на эти свойства, а также на фазовый состав и вид поверхности разрушения керамики. Показано, что керамические композиты $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{ZrO}_2$ и $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{Y}_2\text{O}_3$ обладают высокой микротвердостью, химической и термической стабильностью, низкой теплопроводностью, что позволяет использовать их не только в качестве тепловых барьеров, но и в качестве керамических матриц для иммобилизации ядерных отходов.

Ключевые слова: золь-гель синтез, фосфатные керамические композиты, теплопроводность, микротвердость по Виккерсу, поверхность разрушения, химическая стабильность

DOI: 10.31857/S0132665121060238

ВВЕДЕНИЕ

Керамические композиты на основе систем $\text{LaPO}_4-\text{ZrO}_2$ и $\text{LaPO}_4-\text{Y}_2\text{O}_3$ могут быть использованы как в качестве тепловых барьеров для высокоскоростных газовых микротурбин, так и в качестве керамических матриц, предназначенных для отверждения и утилизации актинид-редкоземельной фракции высокоактивных отходов (ВАО) от переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ), содержащих изотопы редкоземельных и транслютрониевых элементов [1–4]. Это связано с такими свойствами рассматриваемых композитов, как высокая термостойкость (более 2000°C), низкая теплопроводность компонентов [1, 4–7], химическая стойкость [4]. Результаты подобных исследований изложены также в работе Мезенцевой и др., опубликованной в журнале “Физика и химия стекла” в 2019 г.

В частности, теплопроводность LaPO_4 со структурой типа монацита снижается с 3.61 при комнатной температуре до 1.30 Вт/(м · К) при 1000°C [5]. Теплопроводность

оксида циркония, в свою очередь, варьируется от 1.7 до 2.7 Вт/(м · К) [6], а оксида иттрия составляет примерно 1.39 Вт/(м · К) при 100°C [7].

Для керамических композитов $\text{LaPO}_4\text{--ZrO}_2$ (где оксид циркония частично стабилизирован Y_2O_3 , YSZ) теплопроводность составила от 2 до 3 Вт/(м · К) [8]. Аналогичные результаты были получены в работе [9] для керамических композитов $\text{LaPO}_4\text{--ZrO}_2$ (частично стабилизированных 3 мас. % Y_2O_3 , 3YSZ), содержащих 30 и 40 об. % LaPO_4 . В [10] керамическая композиция, содержащая 17 мас. % LaPO_4 , добавленного к 7YSZ (7 мас. % стабилизированного оксидом иттрия оксида циркония), показывала теплопроводность от ~2.5 Вт/(м · К) при комнатной температуре до ~1.5 Вт/(м · К) при 800 и 1000°C. Чистый оксид циркония (не стабилизированный) в интервале концентраций 5–20 мас. % использовали для получения керамических композитов $\text{LaPO}_4\text{--ZrO}_2$ и измерения их теплопроводности [11]. В частности, для керамического композита $\text{LaPO}_4\text{--}10$ мас. % ZrO_2 эта величина составила ~2.1 Вт/(м · К) при комнатной температуре и ~1.4 Вт/(м · К) при 200°C. Теплопроводность керамического композита $\text{LaPO}_4\text{--}20$ мас. % ZrO_2 была еще ниже (~1.0 в интервале температур 25–400°C) [11].

Ряд публикаций посвящен получению и изучению композитов $\text{LaPO}_4\text{--Y}_2\text{O}_3$ с добавлением 20 мас. % Y_2O_3 [12–15]. Никакой информации о теплопроводности керамических композитов $\text{LaPO}_4\text{--Y}_2\text{O}_3$ обнаружено не было.

В перечисленных выше публикациях LaPO_4 в качестве компонента был получен с использованием растворов LaCl_3 [8, 9, 12, 14, 15] или $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [11, 13] и H_3PO_4 или как коммерческий реактив (LaPO_4) типа монацита [10], а в качестве второго компонента использовали коммерческий YSZ [8–10]. Чистый (не стабилизированный) оксид циркония синтезировали с использованием раствора оксихлорида циркония [11]. Раствор нитрата иттрия был исходным реагентом для получения Y_2O_3 путем синтеза $\text{Y}(\text{OH})_3$ (который достигался добавлением раствора аммиака) [12, 13, 15]. Особенности техники синтеза описаны в работе [16].

В данной работе с использованием оригинального подхода к золь-гель синтезу порошков-прекурсоров получены керамические композиты $(1 - x)\text{LaPO}_4\text{--}x\text{ZrO}_2$ и $(1 - x)\text{LaPO}_4\text{--}x\text{Y}_2\text{O}_3$ и исследованы их свойства, в том числе теплопроводность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез порошков-прекурсоров

Для получения таких композитов предложен оригинальный подход к золь-гель синтезу наноразмерных порошков-прекурсоров $(1 - x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O--}x\text{ZrO}(\text{OH})_2$ и $(1 - x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O--}x\text{Y}(\text{OH})_3$ ($x = 0.0, 0.20, 0.30, 0.50, 0.70, 0.8$ и 1.0) в каждой из систем. Эта методика была разработана для композиций (где $x = 0.0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 1.0$) и описана в [16]. Методика основана на раздельном приготовлении коллоидных растворов $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и гидроксидов циркония или иттрия (золей) обратным осаждением и последующем смешении коллоидных растворов с добавлением раствора аммиака с получением соответствующих композиций в виде гелей. Такой подход позволил избежать нежелательного образования не только гидроксида лантана, но и фосфатов циркония или иттрия.

Исходными реагентами служили La_2O_3 (Ла-1, ТУ 48-194-81, 99.99%), $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (марки “х. ч.”, 99.0%), Y_2O_3 (ИтО-Люм, ТУ 48-4-191-72, 99.99%), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (марки “х. ч.”, 99.5%), азотная кислота (марки “х. ч.”, 70%), водный раствор аммиака (марки “х. ч.”, 25%) и дистиллированная вода.

Композиции прекурсоров в виде гелей промывали, фильтровали, сушили при 110°C и измельчали в вибрационной мельнице (агат) для получения тонкодисперсных порошков $(1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - x\text{Y}(\text{OH})_3$ и $(1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - x\text{ZrO}(\text{OH})_2$.

Получение порошков $(1-x)\text{LaPO}_4 - x\text{ZrO}_2$ и $(1-x)\text{LaPO}_4 - x\text{Y}_2\text{O}_3$

Некомпактированные наноразмерные порошки прокаливали при 850°C в течение 2 ч для удаления молекул воды и разложения $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ и $\text{Y}(\text{OH})_3$, а также для сохранения высокой дисперсности композиций $(1-x)\text{LaPO}_4 - x\text{ZrO}_2$ и $(1-x)\text{LaPO}_4 - x\text{Y}_2\text{O}_3$. Порошки снова измельчали для устранения агломерации и прессовали в таблетки под давлением 8–10 МПа для последующего спекания на воздухе при 1000, 1200 и 1300°C (24 ч) и при 1600°C (1 ч) для получения керамических образцов.

Методы исследования

Все порошкообразные материалы анализировали методом рентгеновской порошковой дифракции на дифрактометре ДРОН-3 (Россия). Параметры записи были следующими: CuK_α излучение ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$), 38 кВ, Ni-фильтр, постоянная времени 1, скорость сканирования 1 градус в минуту.

Термическое поведение порошков-прекурсоров изучали методом ДСК/ТГ (дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрия); измерения проводили на синхронизированном с термогравиметрией и масс-спектрометрией термоанализаторе STA 429 CD (NETZSCH); масса образца составляла около 30 мг; скорость нагрева 20°C/мин. Начало теплового эффекта определяли по отклонению дифференциальной кривой от нулевой линии.

Открытую пористость керамических образцов измеряли методом гидростатического взвешивания.

Измерение микротвердости по Виккерсу керамических композитов проводили при нагрузке 200 г (~20 Н) с помощью микротвердомера ПМТ-3 (Россия), оснащенного программным комплексом “Микро-Анализ”, разработанным в ОАО “ЛОМО” (Санкт-Петербург, Россия).

Поверхность излома керамических образцов исследовали с помощью электронного микроскопа FEI Quanta 200 SEM (США).

Теплопроводность керамических образцов определяли методом лазерной вспышки на приборе NETZSCH LFA 457 MicroFlash (Германия) в интервале температур 25–250°C (рабочая температура тепловых экранов).

Химическую стабильность композитов в дистиллированной воде оценивали с помощью экспериментов по выщелачиванию. Для этого порошки $(1-x)\text{LaPO}_4 - x\text{ZrO}_2$ и $(1-x)\text{LaPO}_4 - x\text{Y}_2\text{O}_3$ прессовали в кубики объемом 1 см³ под давлением 8–10 МПа, после чего их последовательно спекали при 1000, 1200, 1300°C (24 ч) и 1600°C (1 ч). Керамические кубики помещали в пластиковые контейнеры и заливали 50 мл дистиллированной воды. Температура испытания составляла $25 \pm 3^\circ\text{C}$; порции дистиллированной воды меняли через 1, 3, 7, 10, 14, 21 и 27 сут. Концентрацию ионов La^{3+} , Zr^{4+} и Y^{3+} в полученных растворах определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS). Испытания ICP-MS проводились в Всероссийском научно-исследовательском геологическом институте им. А.П. Карпинского (Санкт-Петербург, Россия).

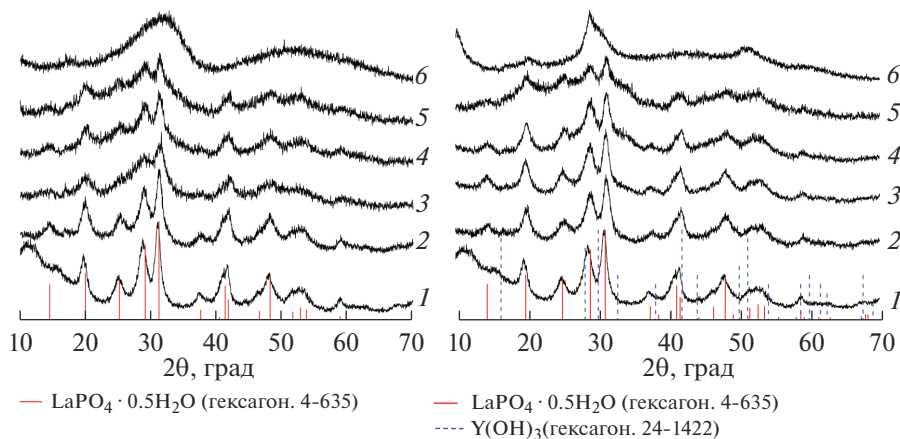


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы синтезированных порошков-прекурсоров: $(1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - x\text{ZrO}(\text{OH})_2$ (а), $(1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - x\text{Y}(\text{OH})_3$ (б), где $x = 0.0$ (1); 0.2 (2); 0.5 (3); 0.7 (4); 0.8 (5); 1.0 (6), и штрих-диаграммы $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Y}(\text{OH})_3$ из базы данных ICDD-PDF.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгеновские дифрактограммы синтезированных порошков показали наличие гексагонального $\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и практически рентгеноаморфных $\text{Y}(\text{OH})_3$ и $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ (рис. 1а, б).

Рефлексы $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ и $\text{Y}(\text{OH})_3$ на представленных рентгеновских дифрактограммах (2–4) не наблюдались из-за их высокой дисперсности в порошкообразных композициях, что подтверждалось их большой удельной поверхностью ($\sim 147 \text{ м}^2/\text{г}$ для $0.8\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 0.2\text{ZrO}(\text{OH})_2$ и $\sim 169 \text{ м}^2/\text{г}$ для $0.8\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 0.2\text{Y}(\text{OH})_3$ [16]).

Кривые ДСК композиций $(1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - x\text{ZrO}(\text{OH})_2$ и $(1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - x\text{Y}(\text{OH})_3$ ($x = 0.7$ и 0.8) демонстрировали эндотермические эффекты в диапазоне температур $59-550^\circ\text{C}$, связанные с процессом дегидратации и разложением компонентов $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ и $\text{Y}(\text{OH})_3$ (рис. 2а, б). Эти процессы сопровождались потерей массы (кривые ТГ). Экзотермические эффекты выше 796°C для композиций $0.3\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 0.7\text{ZrO}(\text{OH})_2$ и $0.2\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 0.8\text{ZrO}(\text{OH})_2$ (рис. 2а) можно отнести к кристаллизации ZrO_2 , образовавшейся после дегидратации $\text{ZrO}(\text{OH})_2$, что характерно для высокодисперсных систем [16, 17]. Два следующих экзотермических эффекта (выше 990 и $\sim 1200^\circ\text{C}$ для обоих составов) можно отнести к обратимым превращениям моноклинного оксида циркония в тетрагональную и далее в кубическую форму (рис. 2а), которые обычно наблюдаются при 1170 и 2370°C соответственно для объемных материалов. Такое же явление кристаллизации высокодисперсного Y_2O_3 наблюдалось для композиций $0.3\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 0.7\text{Y}(\text{OH})_3$ и $0.8\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 0.2\text{Y}(\text{OH})_3$ выше 710 и 727°C соответственно (рис. 2б). Эти уширенные экзотермические эффекты, по-видимому, отвечают также и процессам взаимодействия компонентов LaPO_4 и Y_2O_3 , приводящим к образованию твердого раствора $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{PO}_4$ (рис. 3б).

Как видно из рис. 2, эффективная температура для высушивания и разложения композиций-прекурсоров примерно соответствует 800°C . Таким образом, порошки были подвержены термообработке при 850°C в течение 2 ч. Нагревание осуществляли с высокой скоростью, чтобы избежать роста частиц порошков за счет массопереноса. На

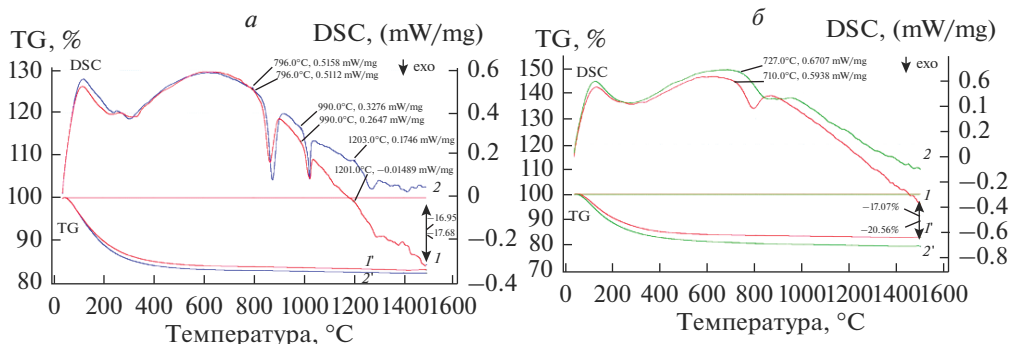


Рис. 2. Кривые ДСК синтезированных порошков-прекурсоров: $0.3\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 0.7\text{ZrO}(\text{OH})_2$ (1) и $0.2\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 0.8\text{ZrO}(\text{OH})_2$ (2) (а), $0.3\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 0.7\text{Y}(\text{OH})_3$ (1) и $0.8\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 0.2\text{Y}(\text{OH})_3$ (2) (б). Кривые ТГ (1', 2'), соответствующие представленным композициям (а, б).

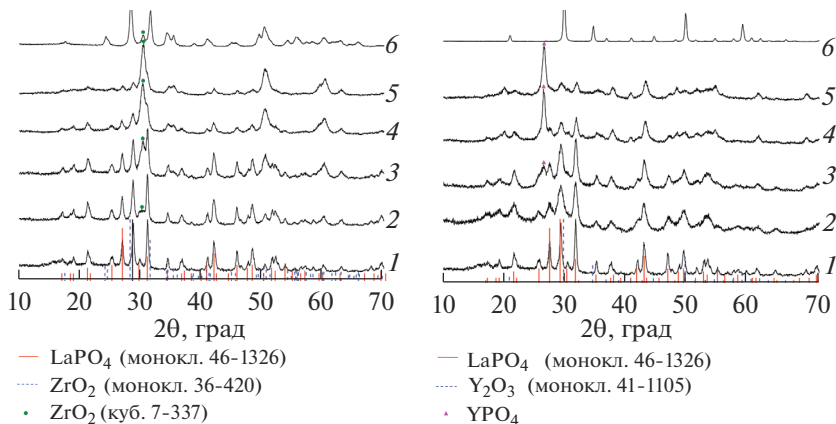


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы порошков после прокаливании при 850°C, 2 ч: – (1 – x)LaPO₄–xZrO₂ (а), (1 – x)LaPO₄–xY₂O₃ (б), где x = 0.0 (1), 0.2 (2), 0.5 (3), 0.7 (4), 0.8 (5), 1.0 (6), и штрих-диаграммы моноклинных LaPO₄ и ZrO₂, кубического Y₂O₃ из базы данных ICDD-PDF. • – кубический ZrO₂; ▲ – тетрагональный YPO₄.

рис. 3 представлены рентгеновские дифрактограммы порошков $(1 - x)\text{LaPO}_4 - x\text{ZrO}_2$ и $(1 - x)\text{LaPO}_4 - x\text{Y}_2\text{O}_3$ после прокаливании, на которых наблюдается присутствие моноклинных LaPO₄ и ZrO₂ и кубического Y₂O₃ с уширенными рефlekсами из-за высокой дисперсности. Их высокая дисперсность подтверждена высокими значениями удельной поверхности (~29 м²/г для $0.8\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 0.2\text{ZrO}(\text{OH})_2$ и ~55 м²/г для $0.8\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - 0.2\text{Y}(\text{OH})_3$ [16]). Кроме того, на рентгеновских дифрактограммах наблюдаются рефlekсы кубического ZrO₂ (рис. 3а) и тетрагонального YPO₄ (рис. 3б).

Наличие метастабильной кубической формы ZrO₂ в процессе золь-гель синтеза даже после прокаливании при 850°C может быть связано с присутствием остатков OH[–]-групп или органики [18], или с наличием наночастиц размером менее 30 нм (т.е.

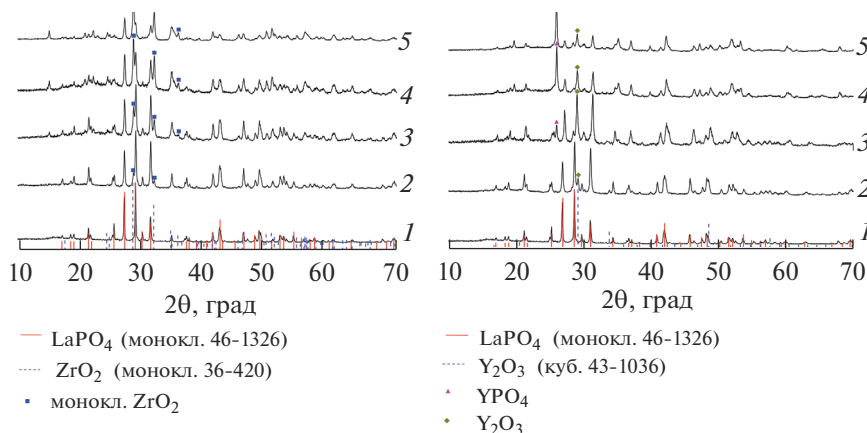


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы образцов, спеченных при 1300°C, 24 ч: — (1 – x)LaPO₄– x ZrO₂ (а), (1 – x)LaPO₄– x Y₂O₃ (б), где $x = 0.0$ (1), 0.2 (2), 0.5 (3), 0.7 (4), 0.8 (5), 1.0 (6), и штрих-диаграммы моноклинных LaPO₄ и ZrO₂, кубического Y₂O₃ из базы данных ICDD-PDF. ▲ – тетрагональный YPO₄.

с высокой удельной поверхностью порошков). В нашем эксперименте наиболее вероятная причина — наноразмерность частиц.

Последующее спекание спрессованных порошков привело к образованию различных композиций фаз, как показано на рис. 4а, б. Серия керамических образцов (1 – x)LaPO₄– x ZrO₂ по-прежнему состоит из моноклинных LaPO₄ и ZrO₂, не взаимодействующих друг с другом (рис. 4а).

Между тем, в работе [11] после прокаливания при 800°C и далее при 1400°C наблюдалась тетрагональная фаза ZrO₂. Авторы этой работы связали появление тетрагональной формы оксида циркония с взаимодействием с фосфатом лантана, при котором ионы лантана частично замещают ионы циркония, стабилизируя тетрагональную фазу.

В свою очередь, керамические образцы (1 – x)LaPO₄– x Y₂O₃ отличались от предыдущей серии присутствием твердого раствора La_{1– x} Y _{x} PO₄ из-за частичного взаимодействия компонентов (рис. 3, 4б, 3–5). Таким образом, система (1 – x)LaPO₄– x Y₂O₃ при содержании Y₂O₃ более 20 мол. % становится трех-компонентной, состоящей из моноклинного LaPO₄, тетрагонального твердого раствора La_{1– x} Y _{x} PO₄ [19] и оставшегося кубического Y₂O₃ (рис. 3, 4б). На этих рисунках твердый раствор условно обозначен как YPO₄. Следует отметить, что в [13, 14] фаза YPO₄ наблюдалась в керамических композитах LaPO₄/Y₂O₃ при содержании Y₂O₃ 20 мас. %.

Параметры элементарной ячейки твердого раствора La_{1– x} Y _{x} PO₄, рассчитанные по рентгеновской дифрактограмме образца 0.5LaPO₄–0.5Y₂O₃ после его спекания при 1300°C (рис. 5, 1) определены как: $a = b = 6.70$, $c = 5.87$ Å. Близость этих параметров “чистому” YPO₄ ($a = 6.87$ Å; $c = 6.01$ Å, рис. 5, 2) и литературным данным ($a = 6.81$ Å; $c = 5.96$ Å [20]) свидетельствует о незначительном замещении ионов иттрия ионами лантана в тетрагональной структуре YPO₄ (радиус катиона La³⁺ = 1.36, а Y³⁺ = 1.16 Å).

Влияние даже небольшого добавления оксидов циркония и иттрия при высоких температурах на вид поверхности излома керамических композитов на основе LaPO₄ показано на рис. 6а–в.

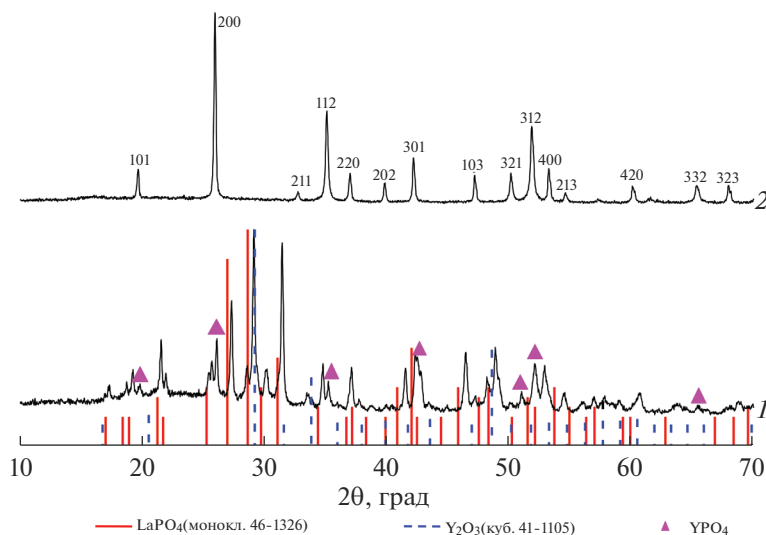


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы образцов $0.5\text{LaPO}_4-0.5\text{Y}_2\text{O}_3$ (1) и тетрагонального YPO_4 (2) после спекания при 1300°C , 24 ч, и штрих-диаграммы моноклинного LaPO_4 и кубического Y_2O_3 из базы данных ICDD-PDF. Символом $\blacktriangle$ обозначены рефлексы, по которым проведен расчет параметров элементарной ячейки тетрагонального YPO_4 .

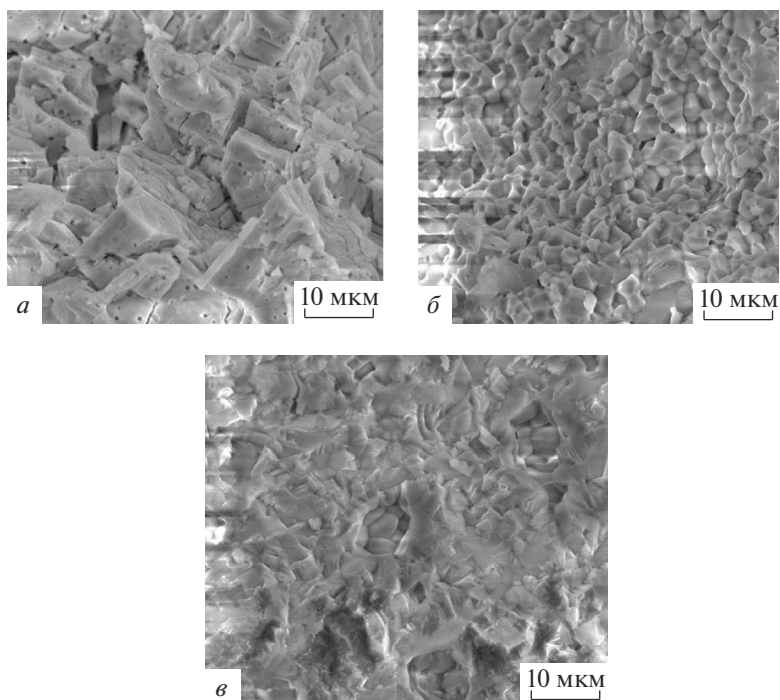


Рис. 6. СЭМ изображения поверхности излома керамических образцов, спеченных при 1600°C , 1 ч: LaPO_4 (а), $0.8\text{LaPO}_4-0.2\text{ZrO}_2$ (б), $0.8\text{LaPO}_4-0.2\text{Y}_2\text{O}_3$ (в).

Таблица 1. Значения микротвердости по Виккерсу керамических образцов $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{ZrO}_2$ и $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{Y}_2\text{O}_3$, спеченных при 1300°C (24 ч) и 1600°C (1 ч)

Керамический образец	Микротвердость, ГПа, ± 0.1	
	Температура спекания, °C	
	1300	1600
$(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{ZrO}_2$		
LaPO_4	25.7	30.2
$0.8\text{LaPO}_4-0.2\text{ZrO}_2$	22.2	26.9
$0.5\text{LaPO}_4-0.5\text{ZrO}_2$	19.7	24.9
$0.3\text{LaPO}_4-0.7\text{ZrO}_2$	16.7	22.6
$0.2\text{LaPO}_4-0.8\text{ZrO}_2$	16.1	20.8
ZrO_2	15.7	19.2
$(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{Y}_2\text{O}_3$		
LaPO_4	25.7	30.2
$0.8\text{LaPO}_4-0.2\text{Y}_2\text{O}_3$	24.1	27.7
$0.5\text{LaPO}_4-0.5\text{Y}_2\text{O}_3$	22.8	27.1
$0.3\text{LaPO}_4-0.7\text{Y}_2\text{O}_3$	21.7	26.5
$0.2\text{LaPO}_4-0.8\text{Y}_2\text{O}_3$	21.2	26.1
Y_2O_3	20.3	25.8

Изменение вида поверхности излома показывает заметное подавление интенсивного роста зерен моноклинного LaPO_4 и снижение пористости керамических образцов $0.8\text{LaPO}_4-0.2\text{ZrO}_2$ и $0.8\text{LaPO}_4-0.2\text{Y}_2\text{O}_3$. Измеренная открытая пористость керамических композитов после спекания при 1300°C лежит в интервале 3–5%.

Значения микротвердости по Виккерсу спеченных керамических образцов представлены в табл. 1. Из этих результатов следует, что на микротвердость заметно влияет температура спекания, а добавление второго компонента оказывает меньшее влияние. Во всех случаях данные величины превосходят имеющиеся литературные данные (~5.2 ГПа для композита 20 мас. % Y_2O_3 /80 мас. % LaPO_4 [21], и от 11.4 ГПа для ZrO_2 , стабилизированного оксидом иттрия (YSZ), до 8.5 ГПа для композита YSZ/30 об. % LaPO_4 [22]).

Оценена теплопроводность (λ , Вт/м · К) керамических композитов, спеченных при 1300°C, в интервале температур от комнатной до 250°C. Полученные результаты сведены в табл. 2. Из представленных результатов следует, что с увеличением температуры теплопроводность всех композиций снижается, а наименьшим значением теплопроводности обладает керамический композит $0.8\text{LaPO}_4-0.2\text{ZrO}_2$. Сходная тенденция наблюдалась для керамического композита LaPO_4-10 мас. % ZrO_2 , у которого теплопроводность снижалась с ~2.1 Вт/(м · К) при комнатной температуре до ~1.4 Вт/(м · К) при 200°C [11].

Скорость выщелачивания в дистиллированной воде ионов La^{3+} из всех изученных керамических композитов $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{ZrO}_2$ составляла всего лишь 10^{-8} – 10^{-9} г/(см² · сут). Скорость выщелачивания ионов Zr^{4+} была даже ниже (10^{-8} – 10^{-10} г/(см² · сут). Рис. 7а демонстрирует пример таких зависимостей.

Как можно видеть из рис. 7б, приведенного для $0.3\text{LaPO}_4-0.7\text{Y}_2\text{O}_3$, скорости выщелачивания ионов La^{3+} и Y^{3+} из рассмотренных керамических композитов $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{Y}_2\text{O}_3$ близки и варьировались от 10^{-8} до 10^{-9} г/(см² · сут) для обоих ионов.

Таблица 2. Теплопроводность керамических образцов после спекания при 1300°C (24 ч) в интервале температур до 250°C

Керамический образец	Теплопроводность, λ , Вт/м · К, ± 0.2					
	Температура измерения, °C					
	Комн.	50	100	150	200	250
(1 - x)LaPO ₄ -xZrO ₂						
LaPO ₄	4.80	4.72	4.37	4.12	3.72	3.31
0.8LaPO ₄ -0.2ZrO ₂	3.52	3.50	3.32	2.92	2.80	2.65
0.5LaPO ₄ -0.5ZrO ₂	2.91	2.90	2.85	2.78	2.66	2.62
0.3LaPO ₄ -0.7ZrO ₂	2.72	2.71	2.69	2.62	2.58	2.52
0.2LaPO ₄ -0.8ZrO ₂	2.45	2.43	2.4	2.38	2.35	2.30
(1 - x)LaPO ₄ -xY ₂ O ₃						
LaPO ₄	4.80	4.72	4.37	4.12	3.72	3.31
0.8LaPO ₄ -0.2Y ₂ O ₃	3.87	3.82	3.53	3.37	3.15	2.92
0.5LaPO ₄ -0.5Y ₂ O ₃	3.18	3.16	2.95	2.87	2.69	2.51
0.3LaPO ₄ -0.7Y ₂ O ₃	2.45	2.42	2.29	2.11	1.95	1.78
0.2LaPO ₄ -0.8Y ₂ O ₃	2.21	2.10	2.01	1.83	1.78	1.52

Эти результаты можно сравнить с результатами, полученными для ионов La³⁺ и Y³⁺ при выщелачивании в дистиллированной воде из матриц La_{1-x}Y_xPO₄, которые очень близки величинам (10^{-6} – 10^{-7} г/(см² · сут)), опубликованным в [23].

Химическая устойчивость керамических композитных матриц подтверждена СЭМ изображениями, не показывающими никаких видимых изменений поверхности излома представленных матриц 0.3LaPO₄-0.7ZrO₂ и 0.3LaPO₄-0.7Y₂O₃ после экспериментов по выщелачиванию (рис. 8). На поверхности все еще можно наблюдать четко сформированные зерна и границы зерен. При этом заметно значительно более сильное влияние добавки оксида циркония на подавление роста зерен ортофосфата лантана

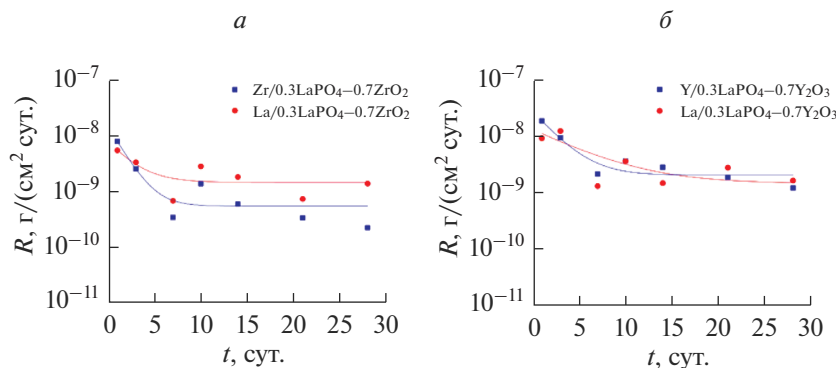


Рис. 7. Зависимости скорости выщелачивания (R) керамических композитов: (а) 0.3LaPO₄-0.7ZrO₂ и (б) 0.3LaPO₄-0.7Y₂O₃ ионов La³⁺ и Zr⁴⁺ (а) и ионов La³⁺ и Y³⁺ (б) от продолжительности процесса (t) в дистиллированной воде.

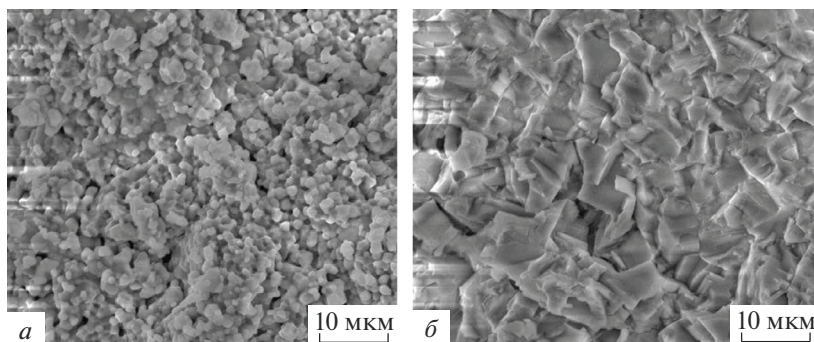


Рис. 8. СЭМ изображения поверхности излома керамических образцов, спеченных при 1600°C, 1 ч после эксперимента по выщелачиванию: $0.3\text{LaPO}_4-0.7\text{ZrO}_2$ (а); $0.3\text{LaPO}_4-0.7\text{Y}_2\text{O}_3$ (б).

на по сравнению с добавкой оксида иттрия. По-видимому, это связано с частичным взаимодействием LaPO_4 с Y_2O_3 с образованием YPO_4 , что нивелирует влияние оксида иттрия на подавление роста зерен ортофосфата лантана.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Керамические композиты $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{ZrO}_2$ и $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{Y}_2\text{O}_3$, где $x = 0.0, 0.2, 0.5, 0.7, 0.8$ и 1.0 , были получены спеканием высокодисперсных порошков, образованных после прокаливания наноразмерных порошков-прекурсоров $(1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}-x\text{ZrO}(\text{OH})_2$ и $(1-x)\text{LaPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}-x\text{Y}(\text{OH})_3$. Для первой системы использовался нестабилизированный оксид циркония, и в керамических композитах $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{ZrO}_2$ взаимодействия между компонентами не наблюдалось даже при высокой температуре. В отличие от этих композитов, компоненты LaPO_4 и Y_2O_3 композитов $(1-x)\text{LaPO}_4-x\text{Y}_2\text{O}_3$ взаимодействовали друг с другом при $x > 0.2$, образуя тетрагональный твердый раствор $\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{PO}_4$ с очень низким содержанием ионов лантана. Все керамические композиты были стабильны по крайней мере до 1600°C и обладали высокой химической стойкостью к дистиллированной воде. Добавки оксидов циркония и иттрия к LaPO_4 оказывали влияние на размер зерен керамики LaPO_4 , подавляя их рост, незначительно снижая микротвердость. Рост температуры спекания также приводил к снижению теплопроводности, но повышал значения микротвердости для обоих типов керамических композитов. Все эти свойства (высокая химическая стойкость, термостойкость и микротвердость, низкая теплопроводность) могут позволить применять их в качестве тепловых барьеров в высокоскоростных микрогазотурбинных генераторах и в качестве керамических матриц для иммобилизации радиоактивных отходов, относящихся к актинид-редкоземельной фракции высокоактивных отходов (ВАО).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 18-03-00488-а, и по бюджетной программе Института химии силикатов РАН при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № АААА-А19-119022290092-5).

Авторы благодарят старшего преподавателя Санкт-Петербургского государственного технологического института (СПбГТИ(ТУ)) А.А. Акатова за помощь в проведении экспериментов, частично выполненных на кафедре инженерной радиоэкологии и радиохимической технологии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sujith S.S., Kumar S.L.A., Mahesh K.V., Mohamed A.P., Ananthakumar S.* Sintering and thermal shock resistance properties of LaPO_4 based composite refractories // *Trans. Indian Ceram. Soc.* 2014. V. 73. № 4. P. 161–164.
2. *Levi C.G.* Emerging materials and processes for thermal barrier systems // *Curr. Opin. Solid St. Mater. Sci.* 2004. V. 8. № 1. P. 77–91.
3. *Aniantony, Solaippan A.* Lanthanum phosphate based ceramic composite coatings for high emissivity applications // *Int. J. Sci. Res. Sci., Eng. & Technol.* 2017. V. 3. № 4. P. 26–37.
4. *Винокуров С.Е.* Минералоподобные матрицы для иммобилизации актинидов, выделенных из высокоактивных отходов. // Дисс. ... к. х. н. 2004. М., Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН (ГЕОХИ РАН), 131 с.
5. *Du A., Wan Ch., Qu Z., Pan W.* Thermal conductivity of monazite-type REPO_4 ($\text{RE} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) // *J. Am. Ceram. Soc.* 2009. V. 92. № 11. P. 2687–2692.
6. <https://www.azom.com/properties.aspx?ArticleID=133>
7. *Klein P.H., Croft W.J.* Thermal conductivity, diffusivity, and expansion of Y_2O_3 , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, and LaF_3 in the range 77–300 K // *J. Appl. Phys.* 1967. V. 38. P. 1603–1607.
8. *Min W., Daimon K., Matsubara T., Hikichi Y.* Thermal and mechanical properties of sintered machinable $\text{LaPO}_4\text{--ZrO}_2$ composites // *Mater. Res. Bull.* 2002. V. 37. № 6. P. 1107–1115.
9. *Kim S.-H., Fu Z.Y., Niihara K., Lee S.W.* Effects of monazite-type LaPO_4 and powder processing on the mechanical and thermal properties of yttria stabilized zirconia composites // *J. Ceram. Process. Res.* 2011. V. 12. № 3. P. 240–246.
10. *Ren X., Zhao M., Pan W.* Thermal conductivity and mechanical properties of YSZ/LaPO_4 composites // *J. Mater. Sci.* 2014. V. 49. № 5. P. 2243–2251.
11. *Shijina K., Sankar S., Midhun M., Firozkhan M., Nair B.N., Warriar K.G., Hareesh U.N.S.* Very low thermal conductivity in lanthanum phosphate–zirconia ceramic nanocomposites processed using a precipitation–peptization synthetic approach // *New J. Chem.* 2016. V. 40. № 6. P. 5333–5337.
12. *Sankar S., Raj A.N., Jyothis C.K., Warriar K.G.K., Padmanabhan P.V.A.* Room temperature synthesis of high temperature stable lanthanum phosphate–yttria nano composite // *Mater. Res. Bull.* 2012. V. 47. № 7. P. 1835–1837.
13. *Balamurugan K., Uthayakumar M., Sankar S., Hareesh U.S., Warriar K.G.K.* Modeling and surface texturing on surface roughness in machining $\text{LaPO}_4\text{--Y}_2\text{O}_3$ composite // *Mater. Manufact. Process.* 2018. V. 33. № 4. P. 405–413.
14. *Deepthi T., Balamurugan K.* Effect of yttrium (20%) doping on mechanical properties of rare earth nano lanthanum phosphate (LaPO_4) synthesized by aqueous sol-gel process // *Ceram. Int.* 2019. V. 45. № 15. P. 18229–18235.
15. *Balamurugan K., Uthayakumar M., Sankar S., Hareesh U.S., Warriar K.G.K.* Effect of abrasive waterjet machining on $\text{LaPO}_4/\text{Y}_2\text{O}_3$ ceramic matrix composite // *J. Aust. Ceram. Soc.* 2018. V. 54. № 2. P. 205–214.
16. *Mezentseva L., Osipov A., Ugolkov V., Kruchinina I., Maslennikova T., Koptelova L.* Sol-gel synthesis of precursors and preparation of ceramic composites based on LaPO_4 with Y_2O_3 and ZrO_2 additions // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2019. V. 92. № 2. P. 427–441.
17. *Petrinin V.F., Popov V.V., Hongzhi Z., Timofeev A.A.* Synthesis of nanocrystalline high-temperature zirconia phases // *Inorg. Mater.* 2004. V. 40. № 3. P. 251–258.
18. *Channu V.S.R., Kalluru R.R., Schlesinger M., Mehring M., Holze R.* Synthesis and characterization of ZrO_2 nanoparticles for optical and electrochemical applications // *Colloid. Surface. A.* 2011. V. 386. № 1–3. P. 151–157.
19. *Mezentseva L., Osipov A., Ugolkov V., Kruchinina I., Popova V., Yakovlev A., Maslennikova T.* Solid solutions and thermal transformations in nanosized $\text{LaPO}_4\text{--YPO}_4\text{--H}_2\text{O}$ and $\text{LaPO}_4\text{--LuPO}_4\text{--H}_2\text{O}$ systems // *J. Ceram. Sci. Tech.* 2014. V. 5. № 3. P. 237–244.
20. *Ni Y., Hughes J.M., Mariano A.N.* Crystal chemistry of the monazite and xenotime structures // *Am. Mineral.* 1995. V. 80. № 1–2. P. 21–26.
21. *Balamurugan K.* Preparation and machining studies of $\text{LaPO}_4\text{--Y}_2\text{O}_3$ ceramic matrix composite // PhD Thesis. 2017. Department of Mechanical Engineering. Kalasalingam University. (Kalasalingam Academy of Research and Education) Anand Nagar: Krishnankoil. 170 p. (see P. 9).
22. *Li Z., Liu J., Li S., Du H.* Microstructure, mechanical properties and thermal shock resistance of $\text{ZrO}_2\text{--LaPO}_4$ composites // *J. Alloys Comps.* 2009. V. 480. № 2. P. 863–866.
23. *Уголков В.Л., Мезенцева Л.П., Осипов А.В., Попова В.Ф., Масленникова Т.П., Акатов А.А., Дольнищын В.А.* Синтез нанопорошков и физико-химические свойства керамических матриц систем $\text{LaPO}_4\text{--YPO}_4\text{--(H}_2\text{O)}$ и $\text{LaPO}_4\text{--HoPO}_4\text{--(H}_2\text{O)}$ // *ЖПХ.* 2017. Т. 90. № 1. С. 31–37.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЦВЕТОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ОРГАНОСИЛИКАТНЫХ ПОКРЫТИЙ С РАЗЛИЧНЫМИ ПИГМЕНТАМИ В УСЛОВИЯХ МОРСКОГО ТРОПИЧЕСКОГО КЛИМАТА

© 2021 г. Л. Н. Красильникова¹, Ю. Н. Макарова², В. А. Михалев¹,
Chi Văn Nguyễn³, О. А. Шилова^{1, 4, *}

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

²Институт проблем экологии и эволюции им. А.Н. Северцова РАН,
Ленинский проспект, 33, Москва, 119071 Россия

³Coastal Branch – Vietnam Russian Tropical Center,
Nguyen Thien Thuat, 30, Nha Trang, Khanh Hoa 5712, Vietnam

⁴Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”,
ул. Профессора Попова, 5, Санкт-Петербург, 197376 Россия

*e-mail: olgashilova@bk.ru

Поступила в редакцию 19.07.21 г.

После доработки 03.08.21 г.

Принята к публикации 06.08.21 г.

Проанализированы цветовые характеристики органосиликатных покрытий различной цветовой гаммы до и после натурных испытаний во Вьетнаме в условиях морского тропического климата. Продемонстрировано влияние пигментов (Cr_2O_3 , SrCrO_4 , MoCrO_4) на цветостойкость и атмосферостойкость покрытий.

Ключевые слова: органосиликатные покрытия, неорганические пигменты, спектры диффузного отражения, цветовыми диаграммы, цветостойкость, атмосферостойкость

DOI: 10.31857/S0132665121060172

ВВЕДЕНИЕ

Органосиликатные покрытия (ОСП) находят широкое применение для защиты различных поверхностей от воздействия разрушающих факторов внешней среды – повышенной температуры, влажности и ультрафиолетового излучения и др. [1–6]. При этом ОСП выполняют две функции – защитную и декоративную. В последнее время в связи с использованием ОСП для защиты оборудования атомных электростанций, работающих в странах с жарким климатом, появилась необходимость обеспечить их высокую атмосферостойкость в условиях тропического климата с большим количеством солнечных дней [7]. Защищая поверхность от агрессивного воздействия атмосферы, покрытия, в то же время, должны сохранять свои декоративные свойства – внешний вид, цвет и блеск.

Органосиликатные композиции (ОСК), разработанные в ИХС РАН и используемые для получения ОСП, состоят из связующих, в качестве которых используют кремнийорганические соединения полисилоксаны, высокодисперсных наполнителей – гидросиликатов, и пигментов [1–4]. Выбор кремнийорганического полимера в качестве основы обусловлен его высокой термостойкостью, влагостойкостью и высокими электроизоляционными параметрами (большим удельным сопротивлением и высоким напряжением

пробоя) [1–6, 8–10]. Гидросиликатные наполнители, благодаря наличию Si–O–Si фрагментов в их структуре, уже на стадии синтеза ОСК при механохимической обработке твердых компонентов в среде полисилоксанов могут вступать в адсорбционно-химическое взаимодействие с полимером, образуя единую пространственную структуру [1–3, 8–11]. Пигменты представляют собой оксиды или соли d-элементов, которые могут давать интенсивную окраску, и, в то же время, обладают термостойкостью и устойчивостью к агрессивным факторам окружающей среды [1, 3, 4]. При этом указанные свойства должны сохраняться в процессе длительной эксплуатации в условиях различных климатических зон. Следует иметь в виду, что соединения d-элементов, как в процессе синтеза, так и в процессе эксплуатации могут вступать в окислительно-восстановительные реакции и, следовательно, менять электронное строение, а значит и окраску [12, 13]. Это обстоятельство необходимо учитывать при выборе пигментов.

По изменению цвета покрытия в процессе эксплуатации можно судить об их долговечности [14–16]. Поскольку цветовые характеристики покрытия определяются, прежде всего, пигментом, выбор пигментов является важной технологической задачей [17]. Целью данной работы являлся научно-обоснованный выбор пигментов на основании анализа изменения цветовых характеристик защитных ОСП, прошедших натурные испытания во Вьетнаме в условиях влажного тропического климата.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Синтез органосиликатных композиций (ОСК)

Все ОСК были получены по общепринятой методике [1–4]. Полимерной связующей основ ОСК являлся кремнийорганический лак полидиметилфенилсилоксан. В качестве наполнителей были взяты гидросиликаты — слюда и тальк. Из пигментных компонентов были использованы соединения хрома в состояниях окисления 3^+ и 6^+ — Cr(III) и Cr(VI). Известно, что соединения Cr(III) и Cr(VI) являются ингибиторами коррозии [18–20], поэтому введение их в качестве пигментов может дополнительно улучшить защитные свойства покрытия. Были выбраны (1) оксид хрома, (2) хромат стронция и (3) смесь хромата стронция и хромата молибдена.

Покрытия наносились методом пульверизации в два слоя на металлическую подложку из стали 08кп. Общая толщина покрытия составляла 60–80 мкм. Покрытия формировались при холодном отверждении с использованием в качестве отвердителя γ -аминопропилтриэтоксисилана в смеси с β -аминоизопропилтриэтоксисилоном (АГМ-9).

Климатические испытания покрытий

Покрытия прошли испытания в морском тропическом климате при температуре 20–38°C и относительной влажности от 80 до 100% на климатической станции Совместного Российско-Вьетнамского научно-исследовательского и технологического тропического центра (Приморское отделение, г. Нячанг). Испытания проводились в течение 11 месяцев, с марта 2020 по февраль 2021 г. Суммарная интенсивность УФ излучения в первый месяц испытания составляла $0.5\text{--}1.4 \text{ МДж} \cdot \text{м}^{-2}$, а во второй $0.8\text{--}1.7 \text{ МДж} \cdot \text{м}^{-2}$. В последующие месяцы отмечалось снижение интенсивности УФ излучения и имели место осадки. Контроль изменения цветовых характеристик проводился ежемесячно.

Оценка цветовых характеристик покрытий

Цвет покрытия обусловлен длиной волны диффузного отраженного света от поверхности [14, 15]. Для изучения спектральных характеристик поверхностей были по-

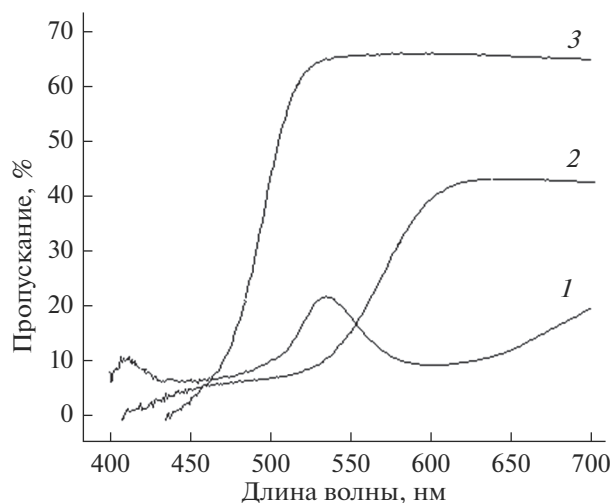


Рис. 1. Спектры диффузного отражения органосиликатных покрытий с разными пигментами: 1 — оксид хрома, 2 — смесь хромата стронция с хроматом молибдена, 3 — хромат стронция.

лучены спектры диффузного отражения света. Спектры снимались на спектрофотометре СФ-56, оснащенный приставкой диффузного отражения ПДО-6, с использованием ловушки для исключения зеркальной составляющей.

Для количественного описания цветовых характеристик использовались диаграммы цветности [16, 21, 22]. Современное учение о цвете основано на теории Гельмгольца и Геринга о трехцветных цветовых ощущениях. Оно дополняется тремя законами сложения цветов, установленных Грассманом:

- 1) Любой цвет можно рассматривать как совокупность трех независимых цветов.
- 2) Цветовая гамма непрерывна, т.е. не существует цвета, не примыкающего к другим.
- 3) Один и тот же цвет может быть получен путем сочетания других цветов.

Известны различные математические модели представления цветов в виде наборов чисел, называемых цветовыми координатами [14–16, 21, 22]. В данной работе использовалась модель CIELAB 1976, которая в настоящее время наиболее широко используется при передаче цветовой информации [16, 22]. Представление цвета в виде набора цветовых координат позволяет не только дать объективное описание цвета, но и установить изменение цветовых характеристик в результате воздействия различных внешних факторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Цветовые характеристики покрытий после нанесения

На рис. 1 (кривая 1) приведен спектр диффузного отражения от поверхности исходного покрытия, содержащего в качестве пигмента оксид хрома Cr_2O_3 . В спектре имеется полоса с максимумом 540 нм, свойственная зеленому цвету, что характерно для соединений Cr(III) , и эта полоса в спектре обусловлена d-d-переходами [12].

Спектры диффузного отражения от поверхностей, содержащих хроматы различных элементов, отличаются разнообразием. На рис. 1 (кривая 2) приведен спектр образца с покрытием, содержащим смесь хроматов стронция и молибдена — сочетание желтой

Таблица 1. Цветовые характеристики органосиликатных покрытий с различными пигментами в период натуральных испытаний

	Контроль	1 мес	2 мес	3 мес	5 мес	10 мес
Зеленое покрытие – пигмент Cr_2O_3						
L	48.93	51.85	51.74	51.80	51.68	51.15
A	–10.84	–11.48	–11.27	–11.17	–10.79	–10.79
B	11.50	13.06	12.95	12.83	12.64	12.64
ΔE	0.00	3.37	3.20	3.18	2.98	2.50
Оранжевое покрытие – пигмент – смесь SrCrO_4 и MoCrO_4						
L	60.38	62.07	61.69	62.31	62.74	64.66
A	17.31	5.56	4.11	3.51	3.55	1.72
B	18.15	11.59	11.15	11.51	10.99	9.24
ΔE	0.00	13.57	15.01	15.44	15.69	18.46

Примечание. L – яркость; A и B характеризуют цветовой тон и насыщенность от зеленого до красного и от синего до желтого соответственно; ΔE – характеризует смещение цветового тона, является количественной характеристикой изменения цветовых параметров покрытия в процессе испытания.

окраски хромата стронция SrCrO_4 и красного цвета хромата молибдена MoCrO_4 дает оранжевый цвет покрытия.

Спектр покрытия, содержащего хромат стронция SrCrO_4 , имеющего желтую окраску, приведен на рис. 1 (кривая 3). Разнообразие цветов покрытий, содержащих хроматы различных металлов, обусловлено тем, что окраска этих соединений вызвана электронным переходом с молекулярных орбиталей, локализованных на лигандах (атомах кислорода), на орбитали, локализованные на металле (Cr). Это так называемый переход с переносом заряда [12]. В этом случае внешнесферный катион оказывает заметное влияние на электронное строение иона хромата, что в свою очередь приводит к зависимости цвета соединения от природы катиона.

Цветовые характеристики покрытий, прошедших натурные испытания

Рассмотрим цветовые характеристики прошедших натурные испытания ОСП, содержащих в качестве пигмента оксид хрома Cr_2O_3 или смесь хроматов стронция и молибдена $\text{SrCrO}_4 + \text{MoCrO}_4$.

Результаты климатических испытаний представлены в табл. 1. Приведены цветовые характеристики контрольных и опытных образцов, выраженные в системе CIELAB 1976. Из данных таблицы видно, что для покрытия, содержащего оксид хрома, значительных изменений цветовых характеристик не наблюдается. Напротив, для покрытия, содержащего смесь хроматов стронция и молибдена, наблюдалось заметное изменение цветовых координат покрытия в ходе климатических испытаний. В исходном состоянии данное покрытие имело интенсивную оранжевую окраску (кривая 3, рис. 1). Как отмечено выше, эта окраска обусловлена использованием смеси желтого пигмента SrCrO_4 и красного MoCrO_4 . В ходе испытаний происходило уменьшение интенсивности красного тона и, соответственно, усиление интенсивности желтого тона. Этот факт объясняется, вероятно, разрушением хромата молибдена под действием УФ излучения. Поскольку для таких покрытий меление не наблюдается, можно полагать, что в условиях повышенной влажности морского тропического климата Mo^{2+} окисляется до Mo^{6+} . Известно, что Mo(VI) является наиболее устойчивой формой молибдена [13].

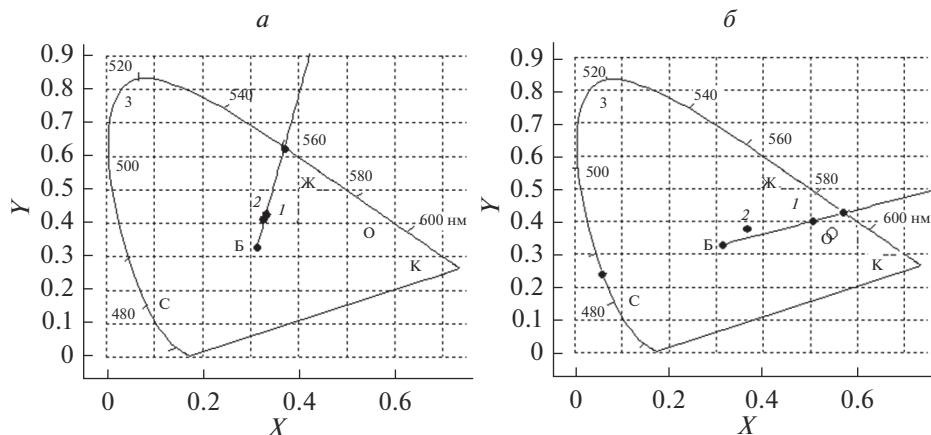


Рис. 2. Диаграммы цветности для покрытий с различными пигментами Cr_2O_3 (а) и смесь SrCrO_4 и MoCrO_4 (б). Точки 1 и 2 указывают на цветность покрытия до и после испытаний соответственно. Обозначения области цветов: К — красный, О — оранжевый, Ж — желтый, З — зеленый, С — синий, Б — белый. Указаны длины волн света (нм).

Цветовые характеристики покрытий, приведенные в таблице, иллюстрируются цветовыми диаграммами (рис. 2). Эти диаграммы показывают изменение цвета покрытия в результате натурных испытаний. Видно, что после испытаний положение точки, описывающей цветное состояние покрытия с оксидом хрома, изменятся незначительно, в то время как для покрытия, содержащего SrCrO_4 и MoCrO_4 , наблюдается заметное смещение точки на диаграмме цветности в область желтого цвета после климатических испытаний. В системе CIELAB 1976 это смещение описывается величиной ΔE , которая является количественной характеристикой изменения цветовых параметров покрытия в процессе испытания [14–16, 22]. Величина ΔE для оранжевого покрытия ($\text{SrCrO}_4 + \text{MoCrO}_4$) значительно превышает эту величину для зеленого покрытия (Cr_2O_3).

Покрытия с Cr_2O_3 за все время испытаний в морском тропическом климате в течение 11 месяцев не разрушились, на них не наблюдалось появления трещин и пузырей, а также точек коррозии. В то же время, в процессе таких же испытаний образца, содержащего смесь SrCrO_4 и MoCrO_4 , имело место редкое появление пузырей на площади менее 1% площади всего покрытия на десятый месяц испытания. В этот месяц было зафиксировано максимальное количество осадков (1020 мм).

В соответствии с ГОСТ 9.407 свойства атмосферостойкого покрытия оцениваются совокупностью защитных и декоративных характеристик по балльной системе [23]. В ходе проведенных испытаний оранжевое покрытие показало неудовлетворительные результаты по изменению декоративных и защитных свойств с оценкой АД 5 АЗ 1, что указывает на отсутствие перспективы практического использования покрытия с этим пигментом из-за значительного изменения цветовых характеристик. Зеленое покрытие оказалось более стойким к воздействию атмосферных факторов тропического климата, что оценивается баллами АД 2 АЗ 0 [23]. Таким образом, органосиликатное покрытие с оксидом хрома в качестве пигмента соответствует требованиям, предъявляемым ГОСТом в плане декоративных и защитных характеристик, и может быть использовано в условиях морского тропического климата.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Органосиликатные покрытия, приготовленные по одной и той же рецептуре на основе полимерного связующего полидиметилфенилсилоксана, высокодисперсных наполнителей слюды и талька, но с различными пигментами Cr_2O_3 или SrCrO_4 и MoCrO_4 экспонировались в течение 11 мес. в условиях влажного тропического климата во Вьетнаме. Анализ цветовых характеристик покрытий, проиллюстрированных цветовыми диаграммами, позволил охарактеризовать изменение цвета покрытий, произошедшее в результате натурных испытаний и таким образом оценить цветостойкость и атмосферостойкость покрытий. Установлено, что органосиликатное покрытие зеленого цвета, содержащее в качестве пигмента оксид хрома(III), обладает хорошими эксплуатационными характеристиками. Испытанное в тех же условиях оранжевое покрытие с пигментами SrCrO_4 и MoCrO_4 продемонстрировало неудовлетворительные результаты в ходе испытаний и не может быть рекомендовано для применения в условиях влажного тропического климата.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН (№ гос. рег.: АААА-А19-119022290091-8) и НИР Эколан Т-1.14 на тему: “Изучение влияния тропического климата на различные материалы, защищенные покрытиями на основе органосиликатных, лакокрасочных и золь-гель композиций и на устройства хранения и генерации энергии”.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

О.А. Шилова является членом редколлегии журнала “Физика и химия стекла”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Харитонов Н.П., Кротилов В.А., Островский В.В. Органосиликатные композиции. Каталог-справочник. Л.: Наука, 1980. 91 с.
2. Шевченко В.Я., Шилова О.А., Кочина Т.А., Баранова Л.Д., Белый О.В. Экологически безопасные защитные покрытия для транспорта // Вестник Российской академии наук. 2019. Т. 89. № 6. С. 593–602.
3. Химическая энциклопедия / Под ред. И.Л. Кнунянца, в 5-ти томах, научное издательство “Большая Российская энциклопедия”. 1992. Т. 3. стб. 805–806. Раздел: Органосиликатные материалы, органосиликатные композиции.
4. Чупина С.В., Жабров В.А. Органосиликатные материалы. СПб.: Изд-во “Литео”, 2016. 182 с.
5. Eduok U., Faye O., Szpunar J. Recent developments and applications of protective silicone coatings: A review of PDMS functional materials // Prog. Org. Coat. 2017. V. 111. P. 124–163.
6. Электронный ресурс: Строительный эксперт. А. Брянский. Полисилоксановые покрытия. <https://ardexpert.ru/article/109>. 19 февраля 2014. Дата обращения 17 июля 2021 г.
7. Андруцкая О.М. Актуальные вопросы производства и применения органосиликатных покрытий // Лакокрасочные материалы и их применение. 2019. № 11. С. 36–39.
8. Strissel C., Nuyken O., Dauth J., Herzig C., Lautenschläger H. Organo-modified hydropolysiloxanes for release control in silicone paper coatings. In: Organosilicon Chemistry V: From Molecules to Materials / Norbert Auner, Johann Weis (Eds). Chapter 100. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003. P. 632–637.
9. Chen X., Zhou S., You B., Wu L. Ambient-curable polysiloxane coatings: structure and mechanical properties // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2011. V. 58. P. 490–500.
10. Guazzelli E., Perondi F., Criscitiello F., Pretti C., Oliva M., Casu V., Maniero F., Gazzera L., Galli G., Martinelli E. New amphiphilic copolymers for PDMS-based nanocomposite films with long-term marine antifouling performance // J. Mater. Chem. B. 2020. V. 42. № 8. P. 9764–9776.
11. Воронков М.Г., Юзелевский Ю.А., Милешкевич В.П. Силоксановая связь и ее влияние на строение и физические свойства кремнийорганических соединений // Успехи химии. 1975. Т. 44. № 4. С. 715–743.
12. Cotton F.A., Wilkinson G., Gaus P.L. Basic Inorganic Chemistry. V.1. 3rd Ed. Wiley, 1995, 838 p.
13. Третьяков Ю.Д., Мартыненко Л.И., Григорьев А.Н., Цивадзе А.Ю. Неорганическая химия // Химия элементов. Т. 1. М.: Издательство Московского университета, 2007. 360 с.
14. Colour Physics for Industry / Ed. R. McDonald, Society of Dyers and Colourists, Bradford, 2nd Ed. England, 1997, 301 p.
15. Ohta N., Robertson A.R. Colorimetry: Fundamentals and Applications. Wiley-IS&T (series in imaging science and technology), 2005, 350 p.

16. Гуревич М.М., Ицко Э.Ф., Середенко М.М. Оптические свойства лакокрасочных покрытий. СПб.: Профессия, 2010, 224 с.
17. *Beetsma J.* Optical Properties of Pigments: Absorption and Scattering электронный ресурс: PROSPECTOR®. February 10, 2017. Дата обращения 16.07.2021. <https://knowledge.ulprospector.com/5871/pc-pigment-optical-properties-absorption-scattering/>
18. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии. М.: Химия, 1977, 352 с.
19. Козлова Е.С., Сибилева С.В., Чесноков Д.В., Кутырев А.Е. Ингибиторы коррозии (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 2. С. 67–75.
20. *Raja P.B., Ismail M., Ghoreishiamiri S., Mirza J., Ismail M.C., Kakooei S., Rahim A.A.* Reviews on Corrosion Inhibitors: A Short View // Chem. Engineer. Comm. 2016. V. 203. № 9. P. 1145–1156.
21. *Hutchings J.B.* Instrumental Specification. In: Food Colour and Appearance. Springer, Boston, MA, 1994. P. 199–237.
22. *Fairchild Mark D., Pirrotta Elizabeth* (1991) Predicting the lightness of chromatic object colors using CIELAB. Color Res and Appl 16 385–393.
23. ГОСТ 9.407-2015 Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Метод оценки внешнего вида. М.: Стандартинформ, 2015. <https://docs.cntd.ru/document/1200121786>. Дата обращения 18.07.2021.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ХРОМАТОВ ВИСМУТА В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ

$\text{MeO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ca}$)

© 2021 г. Д. С. Ершов¹, *, Н. В. Беспрозванных¹, О. Ю. Синельщикова¹, **

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

*e-mail: ershov.d.s@yandex.ru

**e-mail: sinelshikova@mail.com

Поступила в редакцию 26.07.21 г.

После доработки 05.08.21 г.

Принята к публикации 06.08.21 г.

В статье приведены результаты исследования новых керамических материалов, формирующихся в системе $\text{MeO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ca}$) при синтезе твердофазным методом и пиролизом органо-солевых композиций с использованием в качестве топлива маннита. Общая электропроводность синтезированных образцов при 600°C составляет от 3.82×10^{-4} до 1.0×10^{-2} См/см, а энергия активации проводимости E_a находится в диапазоне от 0.564 до 0.842 эВ. Перенос заряда в полученных твердых электролитах носит смешанный характер, однако значительную часть ($\geq 90\%$) занимает кислород-ионная составляющая.

Ключевые слова: кислород-ионная проводимость, твердофазный синтез, методы сжигания, хроматы висмута

DOI: 10.31857/S0132665121060093

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к твердым электролитам, демонстрирующим высокую проводимость по ионам кислорода, связан с поиском и развитием альтернативных источников энергии. Электрохимическая энергетика, в частности твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), является менее опасной для окружающей среды по сравнению со сжиганием органического топлива. В данный момент ведутся исследования, которые могут позволить снизить рабочую температуру, омические потери и стоимость производства, а также повысить механическую надежность ТОТЭ [1].

В системах на основе оксида висмута Bi_2O_3 показано формирование большого числа кристаллических фаз [2–4], проявляющих высокую кислород-ионную проводимость, что делает их интересными кандидатами для использования в качестве электролитических материалов ТОТЭ [5] и датчиков кислорода. В настоящее время в электрохимических устройствах используются легированные циркониевые системы, но данные электролиты уступают по ионной проводимости электролитам на основе висмута при сопоставимых температурах примерно на 1–2 порядка [2]. Использование электролитов на основе висмута может привести к значительному повышению эффективности и долговечности такого топливного элемента.

Непосредственно чистый Bi_2O_3 обладает широким полиморфизмом. Было подтверждено существование четырех его структурных модификаций: тетрагональной β -фа-

зы, кубической объемно-центрированной γ -фазы, моноклинной α -фазы и δ -фазы, имеющей структуру кубического флюорита [6]. Особый интерес для применения в изготовлении твердооксидных топливных элементов представляет высокотемпературная δ - Bi_2O_3 и твердые растворы на ее основе. Эта модификация проявляет проводимость по ионам кислорода ≈ 1.5 См/см при 650°C , что значительно превышает значения для основных материалов, используемых в данной сфере [7].

Для стабилизации структурных модификаций Bi_2O_3 , проявляющих высокую электропроводность по кислороду, а также для получения новых кислород-проводящих висмутатов широко применяется легирование оксида висмута различными металлами. Так, в работах [8–10] проводилось исследование сложных оксидов висмута с щелочноземельными металлами. В рассмотренных двойных системах было показано формирование широких областей ромбоэдрических твердых растворов β -типа с общей формулой $(\text{MeO})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$), обладающих высокой ионной проводимостью. В системе Bi_2O_3 – SrO , помимо формирования данных твердых растворов отмечается возможность оксида стронция, как легирующей добавки, стабилизировать высокопроводящую δ -модификацию оксида висмута(III). Так, в работах [11, 12] показано, что добавление стронция помогает не только снизить температуру существования δ -фазы, но и уменьшает разрушение материала из-за постоянных циклов нагревания и охлаждения. Добавление двухвалентного катиона создает дефекты в кристаллической решетке, повышающие проводимость керамики на порядок.

Применение висмутсодержащих оксидных материалов в топливных элементах затруднено наличием фазовых переходов в области рабочих температур и недостаточной стабильностью в среде топливных газов. Проведенные в [12–14] исследования стабильности ромбоэдрических фаз, образующихся в системах CaO – Bi_2O_3 , SrO – Bi_2O_3 и BaO – Bi_2O_3 показали более высокую стабильность твердого электролита, содержащего стронций. Одним из подходов повышения стабильности работы рассмотренных фаз в ТОТЭ, было формирование двухслойных электролитов, состоящих из тонкого слоя диоксида циркония на висмутсодержащих материалах. Удельные мощности таких систем могут быть на несколько сотен процентов больше (более 670%) по сравнению с полностью циркониевыми электролитами той же толщины. Это говорит о том, что использование материалов на основе Bi_2O_3 , покрытых диоксидом циркония, в твердооксидных топливных элементах может иметь значительные преимущества по сравнению с электродами, состоящими только из диоксида циркония.

Фазовая диаграмма системы Bi_2O_3 – Cr_2O_3 исследовалась с целью изучения магнитно-электрических свойств еще советскими учеными. По результатам их работы [15] было зафиксировано существование двух фаз переменного состава (I и II) и фазы постоянного состава (III). Общая формула трех фаз $\text{Bi}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{1.5+y}$. Область гомогенности фазы I охватывает диапазон $0.053 < x < 0.077$ и имеет тетрагональную структуру, II формируется в ромбической сингонии при $0.130 < x < 0.250$, III образуется при $x = 0.5$. Отмечен псевдобинарный характер рассматриваемой системы, связанный с переходом части хрома в шестивалентное состояние. Дальнейшее уточнение фазовых равновесий в данной системе было проведено в работах [16, 17]. Показано, что в ней присутствует две модификации Bi_2O_3 (α - и δ -фазы), четыре промежуточных соединения: $\text{Bi}_{14}\text{CrO}_{24}$ ($\beta 1$ -фаза), $\text{Bi}_{10}\text{Cr}_2\text{O}_{21}$ ($\beta 2$ -фаза), $\text{Bi}_6\text{Cr}_2\text{O}_{15}$ (η -фаза), Bi_2CrO_6 (X -фаза) и Cr_2O_3 . При этом фазы $\beta 1$ и $\beta 2$ имеют области твердых растворов. Помимо перечисленных, в работе [18] было обнаружено новое соединение – хромат висмута $\text{Bi}_8(\text{CrO}_4)\text{O}_{11}$. Следует отметить, что изученные хроматы висмута являются диэлектриками.

В отличие от двойных систем, тройные и более сложные оксиды ранее практически не изучались. Исследование композиций в системе Bi – Sr – Cr – O было проведено в [19]. Авторами синтезирован новый оксид с высоким содержанием стронция: $\text{Bi}_{0.4}\text{Sr}_{2.5}\text{Cr}_{1.1}\text{O}_{4.9}$. Было установлено, что в нем висмут остается трехвалентным, а хром

представляет собой смесь Cr^{3+} и Cr^{6+} . Данная фаза проявляет свойства сильного изолятора.

Помимо поиска новых твердых электролитов, в двойной системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—Cr}_2\text{O}_3$ активно исследуется возможность получения новых фотокатализаторов [20–22], что делает материалы данной системы перспективными для дальнейшего изучения и потенциального использования в решении современных экологических проблем.

Таким образом, изучение возможности получения в тройных системах $\text{MeO—Cr}_2\text{O}_3\text{—Bi}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ca}$) новых твердых растворов на основе хроматов висмута, включающих ионы стронция и кальция, а также исследование их электропроводящих свойств является интересной, ранее не решенной задачей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов в тройных системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—Cr}_2\text{O}_3\text{—MeO}$ ($\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ca}$) был осуществлен тремя методами: твердофазным и двумя модификациями метода сжигания, отличающимися видом топлива-восстановителя.

В качестве исходных концентраций в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—Cr}_2\text{O}_3$ брались соотношения, соответствующие фазам, стабильным согласно фазовой диаграмме [16]: $18(\text{Bi}_2\text{O}_3) : 1(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ соответствует области формирования $\beta 1$ и $6(\text{Bi}_2\text{O}_3) : 1(\text{Cr}_2\text{O}_3) - \beta 2$. В ходе эксперимента введение щелочноземельного оксида проводили в количестве 5 и 10 мол. %, уменьшая концентрацию как висмута, так и хрома, при этом соотношение между ними сохранялось. Для удобства далее по тексту образцы были обозначены в соответствии со следующей номенклатурой: в начале указано соотношение оксидов висмута и хрома, например, 18BiCr означает 18 частей Bi_2O_3 и 1 — Cr_2O_3 ; для образцов, допированных SrO или CaO , после соотношения, соответствующего исходному составу, указано содержание оксида щелочноземельного металла в мольных процентах. Таким образом при введении 5 мол. % SrO в состав, указанный в примере, запись будет выглядеть как: $18\text{BiCr}5\text{Sr}$.

Для приготовления образцов методом твердофазных реакций в качестве реактивов использовались нитрат стронция марки “ч. д. а.”, оксид кальция марки “х. ч.”, оксид висмута марки “ос. ч.” и оксид хрома марки “ос. ч.”. Масса каждого реактива была рассчитана в соответствии с пропорциями синтезируемого образца.

Смесь реактивов подвергалась перемешиванию и гомогенизации в планетарной мельнице FRITSCH Pulverisette 6 в течение 15 мин при скорости 350 об./мин. Полученная шихта прессовалась в таблетки диаметром 1 см на гидравлическом прессе при давлении ~500 МПа, после чего обжигалась в муфельной печи в фарфоровых тиглях в несколько стадий. Первый обжиг происходил в диапазоне температур от 700 до 730°C в зависимости от состава в течение 6 ч и завершался охлаждением вместе с печью. Второй обжиг, после промежуточного измельчения и прессования, происходил в температурном диапазоне от 750 до 820°C с выдержкой в течение 24 ч (выбор конкретной температуры осуществлялся по литературным данным). По окончании термообработки производилась закалка образцов на лед.

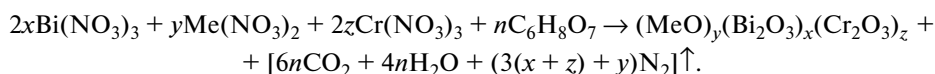
Для проведения синтеза методом сжигания применялись нитраты используемых металлов (квалификации “ч. д. а.”), а также лимонная кислота (“ос. ч.”), либо маннит (“ч. д. а.”) в качестве органического топлива-восстановителя. Также при использовании данного метода применялся разбавленный водный раствор аммиака — NH_4OH (“ос. ч.”) и азотная кислота (“ос. ч.”), необходимая для стабилизации раствора нитрата висмута.

При синтезе с использованием лимонной кислоты соотношение нитратов соответствовало желаемой стехиометрии, а количество $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ было выбрано так, чтобы выполнялось стехиометрическое соотношение в окислительно-восстановительной реакции между топливом и окислителем:

Таблица 1. Условия синтеза и состав полученных образцов

Состав образца по шихте*	Условные обозначения	Методы синтеза		
		твёрдофазный	цитратно-нитратный	пиролиз с маннитом
(Bi ₂ O ₃) _{0.86} (Cr ₂ O ₃) _{0.14}	6BiCr	730°C, 6 ч	550°C, 3 ч	550°C, 3 ч
(Bi ₂ O ₃) _{0.947} (Cr ₂ O ₃) _{0.053}	18BiCr		750°C, 24 ч	650°C, 9 ч
(Bi ₂ O ₃) _{0.9} (Cr ₂ O ₃) _{0.05} (CaO) _{0.05}	18BiCr5Ca	700°C, 6 ч	—	
(Bi ₂ O ₃) _{0.77} (Cr ₂ O ₃) _{0.13} (CaO) _{0.1}	6BiCr10Ca	750°C, 6 ч		
(Bi ₂ O ₃) _{0.853} (Cr ₂ O ₃) _{0.047} (CaO) _{0.1}	18BiCr10Ca			
(Bi ₂ O ₃) _{0.9} (Cr ₂ O ₃) _{0.05} (SrO) _{0.05}	18BiCr5Sr			
(Bi ₂ O ₃) _{0.77} (Cr ₂ O ₃) _{0.13} (SrO) _{0.1}	6BiCr10Sr			
(Bi ₂ O ₃) _{0.853} (Cr ₂ O ₃) _{0.47} (SrO) _{0.1}	18BiCr10Sr			

* Номинальный состав, задаваемый при синтезе.



То есть сжигание происходило без необходимости дополнительного кислорода и были реализованы условия режима объемного горения [23].

К предварительно приготовленным растворам нитратов металлов, смешанным между собой, добавляли расчетное количество раствора лимонной кислоты и по капле вводился разбавленный водный раствор аммиака до достижения pH 6, при котором визуально происходило просветление смеси. Полученный прозрачный золь переливался в силиконовые формы и высушивался в термостате при 80°C до образования ксерогеля.

Сжигание цитратно-нитратных гелей и предварительная термообработка продуктов горения производилось одностадийно, в фарфоровых тиглях. Для этого тигель с исходным ксерогелем помещали в муфельную печь и нагревали до 550°C, после чего следовала выдержка в течение 5 ч. В связи с тем, что образцы после данного обжига имели значительную часть аморфной фазы, они прессовались и подвергались дополнительному обжигу при 750°C в течение 9 ч.

При использовании в качестве органического топлива-восстановителя многоатомного спирта — маннита применялась методика, которая описана в патенте [24], для висмутатов щелочных металлов. В небольшом количестве дистиллированной воды при постоянном перемешивании магнитной мешалкой растворяли расчетное количество маннита, после чего в полученный раствор добавляли навеску нитрата висмута и нитратов хрома, кальция или стронция. Добавление следующего реагента производилось только после полного растворения предыдущего. Полученную таким образом прозрачную смесь разливали по формам и высушивали при 80°C до состояния ксерогеля. Сжигание ксерогелей, полученных данным методом, и последующая термообработка продуктов горения производилась в 3 стадии: 550°C в течение 3 ч, 650°C в течение 9 ч, затем, после прессования, при 700°C в течение 18 ч.

Обозначения составов, молярные соотношения оксидов в шихте, взятые при синтезе, а также конкретные температуры обжига для разных методов получения сведены в табл. 1.

На всех стадиях термообработки для контроля формирования искоемых фаз проводился рентгенофазовый анализ образцов на дифрактометре ДРОН-3М с использованием CuK_α излучения. Измерение проводилось в непрерывном режиме при углах дифракции 2θ от 10° до 70° с транспортной скоростью 4°/мин с шагом по углу 0.02°. По-

лученные в результате анализа дифрактограммы были обработаны в программе Difwin, с помощью баз данных PDF2 и COD.

Удельная электропроводность образцов измерялась с помощью двухконтактной ячейки на переменном токе (рабочее напряжение 0.12 В). Образцы перед измерением прессовались в таблетки правильной геометрии, подвергались обжигу при температуре конечного обжига для данного образца в течение 2–3 ч. При отсутствии видимых дефектов на поверхность таблетки наносились металлические контакты вжиганием при 550°C в течение 2 ч пасты, содержащей серебро (ПСН-1 производства ООО “Элма-Пасты”). Электросопротивление образцов определялось с помощью RLC-метра РМ6306 при температуре от 20 до 700°C на постоянном токе и при фиксированной частоте измерений – 1 кГц.

Значение удельной электропроводности рассчитывалось по формуле (1):

$$\sigma = \frac{L}{S} R^{-1}, \quad (1)$$

где: σ – удельная электропроводность образца, См/см; L – толщина таблетки, см; S – площадь сечения таблетки, см²; R – сопротивление образца, Ом.

Расчет энергии активации проводимости (3) проводился исходя из уравнения Аррениуса (2):

$$\sigma = \sigma_0 e^{\left(-\frac{E_a}{kT}\right)}, \quad (2)$$

$$E_a = \frac{k(\ln \sigma_1 - \ln \sigma_2)}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)}, \quad (3)$$

где: E_a – энергия активации, эВ; k – константа Больцмана; σ_1, σ_2 – электропроводность образца при температуре T_1 и T_2 соответственно, См/см; T_1, T_2 – температура, К.

Для оценки степени ионной проводимости в образцах было проведено определение чисел переноса (долей общей проводимости, относящейся к переносу ионами кислорода и электронами) по методу Веста–Таллана, описанному в статье [25]. Измерения проводились на постоянном токе ($U = 0.5$ В) при температуре 300 и 350°C. Общая проводимость образца определялась на воздухе. После этого в ячейку подавался инертный газ – аргон, измерение сопротивления образца производилось после достижения постоянного значения, соответствующего полной поляризации. Затем осуществлялся расчет чисел переноса для ионов кислорода.

Определение производилось по формуле:

$$t_i = \left(1 - \frac{\sigma_e}{\sigma_{\text{общ}}}\right) \times 100\%, \quad (4)$$

где t_i – число переноса ионов кислорода; σ_e – электронная проводимость образца, соответствует сопротивлению в инертном газе, См; $\sigma_{\text{общ}}$ – общая проводимость образца, См.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты рентгенофазового анализа образцов тройных систем $\text{MeO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ca}$), синтезированных тремя методами: твердофазным и пиролизом органо-солевых композиций с лимонной кислотой и маннитом в качестве органического топлива, представлены на рис. 1.

В качестве матрицы для допирования в двойной системе $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ были синтезированы образцы в соотношении $18(\text{Bi}_2\text{O}_3) : 1(\text{Cr}_2\text{O}_3)$ и $6(\text{Bi}_2\text{O}_3) : 1(\text{Cr}_2\text{O}_3)$, которые согласно фазовой диаграмме [16] находятся в области формирования фаз β_1 и β_2 соот-

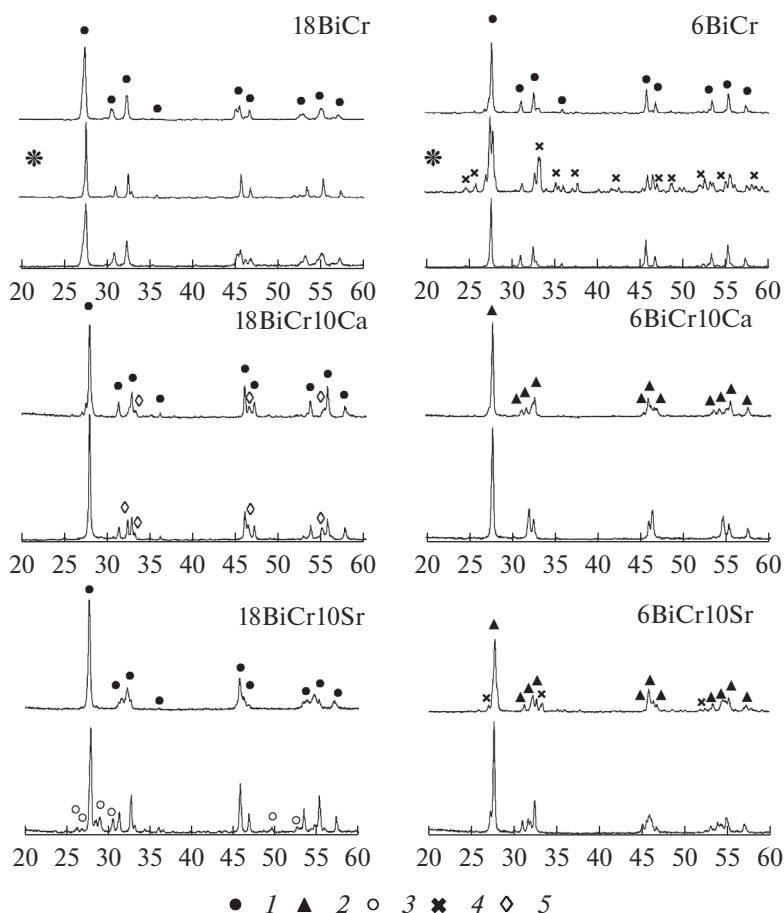


Рис. 1. Дифрактограммы образцов в системах $\text{MeO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Sr}, \text{Ca}$), синтезированных твердофазным методом (нижние кривые), пиролизом органо-солевых композиций с использованием маннита (верхние кривые), а также лимонной кислоты (*). Обозначения составов представлены на рисунке. 1 – $\text{Bi}_{14}\text{CrO}_{24}$ (β_1 -фаза), 2 – $\text{Bi}_{10}\text{CrO}_{21}$ (β_2 -фаза), 3 – $(\text{SrO})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$ тв. р-р. (46-417), 4 – $\text{Bi}_6\text{Cr}_2\text{O}_{15}$ (η -фаза), 5 – $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ (41-1449).

ветственно. Оба соединения были синтезированы тремя методами. Твердофазным методом и пиролизом с использованием маннита удалось получить однофазную низкотемпературную фазу $\text{Bi}_{14}\text{CrO}_{24}$ (β_1), а метод пиролиза с лимонной кислотой при этом требовал более высокие температуры обжига, поэтому в образце 6BiCr наблюдалось значительное содержание примесной фазы $\text{Bi}_6\text{Cr}_2\text{O}_{15}$ (η -фаза) [26]. В связи с этим, для дальнейшего синтеза образцов твердых растворов на основе $\text{Bi}_{14}\text{CrO}_{24}$ (β_1) и $\text{Bi}_{10}\text{CrO}_{21}$ (β_2 -фаза), допированных кальцием и стронцием, были выбраны два первых метода синтеза.

При внедрении десяти мольных процентов SrO и CaO в образец 18BiCr обоими методами синтеза удалось получить твердые растворы на основе $\text{Bi}_{14}\text{CrO}_{24}$ (β_1), содержание примесных фаз в которых, согласно оценке количественного фазового состава,

выполненной в программе PANalytical X'Pert HighScorePlus, при съемке без эталона составляло от 0 до 5%.

Образцы, допированные кальцием, имели незначительные следы α - Bi_2O_3 (41-1449), а при легировании стронцием, используя метод пиролиза с маннитом, удалось получить однофазный твердый раствор β_1 для состава $18\text{BiCr}10\text{Sr}$. При этом образец того же состава, полученный твердофазным методом, имел примесную фазу твердого раствора $(\text{SrO})_x(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}$ (46-417), которая начинает образовываться при выбранных нами условиях.

Допирование 6BiCr , в свою очередь, привело к образованию в качестве основной фазы твердого раствора на основе $\text{Bi}_{10}\text{CrO}_{21}$ (β_2). При внедрении кальция, методом пиролиза с маннитом в качестве органического топлива, был получен однофазный образец β_2 -фазы. Допированные стронцием образцы при этом имели незначительное присутствие ($\leq 5\%$) фазы $\text{Bi}_6\text{Cr}_2\text{O}_{15}$ в качестве примеси. Дополнительного исследования требует образец $6\text{BiCr}10\text{Sr}$. До конца не ясно, относится ли данный образец к фазе β_1 , внедрение допанта в которую повлияло на сдвиг нескольких основных пиков, либо все-таки относится к β_2 , интенсивность некоторых характерных пиков которой слишком мала.

По результатам рентгенофазового анализа, были уточнены параметры элементарной ячейки и рассчитан средний размер кристаллитов для всех полученных твердых растворов (табл. 2). Согласно расчетным данным, метод синтеза материалов незначительно влияет на размеры кристаллитов, это может быть объяснено дополнительным прессованием и высокотемпературной термической обработкой образцов, полученных пиролизом с маннитом, что привело к увеличению размера зерен, сформированных на этапе сжигания. При этом необходимо отметить уменьшение объема, занимаемого формульной единицей V/Z , при вхождении в состав ионов Ca ($0.99 \text{ \AA}$) и Sr ($1.18 \text{ \AA}$), которое может быть связано с различием эффективных ионных радиусов Bi ($1.03 \text{ \AA}$) и используемых щелочноземельных элементов. Применение различных методов синтеза также ведет к колебанию параметров элементарной ячейки, что косвенно свидетельствует о возможных структурных и химических различиях хроматов одинакового номинального состава, связанных с изменением параметров синтеза и неодинаковой потерей компонентов при обжиге.

Температурные зависимости общей электропроводности ряда полученных керамических материалов приведены на рис. 2. Как видно из графиков, практически все образцы, синтезированные пиролизом органо-солевых композиций с использованием

Таблица 2. Энергия активации проводимости исследованных образцов

Маркировка образца	Энергия активации проводимости образцов, полученных		Значение удельной проводимости σ при 600°C образцов, полученных	
	твердофазным методом синтеза, эВ	пиролизом с маннитом, эВ	твердофазным методом синтеза, См/см	пиролизом с маннитом, См/см
18BiCr	0.810	0.762	3.82×10^{-4}	9.63×10^{-4}
18BiCr5Ca	0.564	0.583	7.41×10^{-4}	5.69×10^{-3}
18BiCr5Sr	0.576	0.624	4.31×10^{-3}	1.0×10^{-2}
18BiCr10Ca	0.615	0.650	3.17×10^{-3}	9.14×10^{-3}
18BiCr10Sr	0.574	0.842	3.25×10^{-3}	9.43×10^{-4}
6BiCr	0.787	0.677	2.08×10^{-3}	3.18×10^{-3}
6BiCr10Ca	0.775	0.790	2.63×10^{-3}	1.32×10^{-3}
6BiCr10Sr	0.791	0.736	2.7×10^{-3}	7.6×10^{-3}

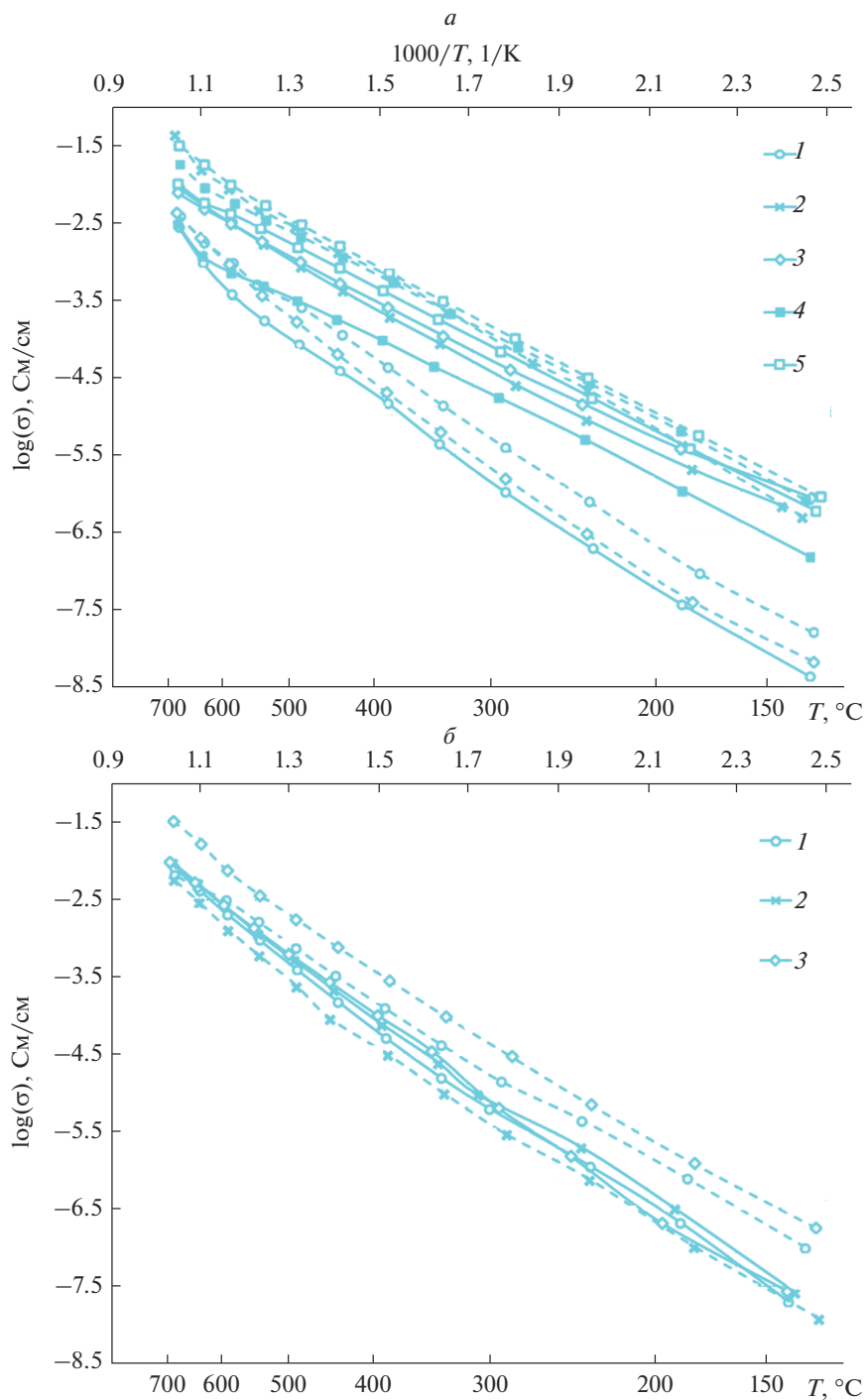


Рис. 2. Температурная зависимость электропроводности синтезированных образцов. Исходные соотношения оксидов висмута и хрома соответствуют составам: 18BiCr (а) и 6BiCr (б). Образцы без допировки: (1); с содержанием: 10 мол. %: CaO (2), SrO (3); 5 мол. %: CaO (4), SrO (5). Сплошными линиями отмечены результаты для материалов, синтезированных твердофазным методом, пунктирными — пиролизом с маннитом.

маннита в качестве топлива, показали более высокие значения проводимости по сравнению с материалами, полученными твердофазным методом.

Стоит также заметить, что допирование ведет к увеличению проводимости материалов на один—два порядка для 6 из 8 синтезированных образцов, при этом наилучшие значения показали составы 18BiCr5Sr и 6BiCr10Sr .

По температурным зависимостям проводимости для каждого из образцов в диапазоне от 150 до 600°C была рассчитана энергия активации электропроводности E_a , которая вместе со значениями удельной электропроводности при 600°C приведена в табл. 2.

По результатам исследования, значения энергии активации E_a полученных твердых электролитов лежат в диапазоне от 0.564 эВ для образца 18BiCr5Ca , синтезированного твердофазным методом, до 0.842 эВ для 18BiCr10Sr , синтезированного методом пиролиза. Наибольшую удельную проводимость среди изученных образцов при 600°C показал 18BiCr5Sr , ее значение составило $\sigma \sim 1.0 \times 10^{-2}$ См/см. Такое увеличение может быть связано как с увеличением дефектности основной фазы за счет внедрения в кристаллическую решетку рассматриваемых хроматов ионов щелочноземельных элементов, так и с влиянием поверхностной фазы, присутствующей в системе в малых количествах и, как показано в работе [27], способной существенно влиять на свойства материалов. Детальное изучение причины повышения электропроводности запланировано в дальнейшем.

Поскольку образец 18BiCr5Sr показал наилучшую удельную проводимость σ , для него методом Веста—Таллана были определены числа переноса и доли ионной и электронной составляющих при 300 и 350°C. В результате расчетов при обеих температурах основную долю составляет кислород-ионная проводимость, достигающая 92.7% от общей при 300°C и 91.65% при 350°C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования в тройной системе $\text{MeO—Cr}_2\text{O}_3\text{—Bi}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Sr, Ca}$) двумя методами синтеза получены новые твердые электролиты на основе фаз $\text{Bi}_{14}\text{CrO}_{24}$ (β_1) и $\text{Bi}_{10}\text{CrO}_{21}$ (β_2). Метод пиролиза органо-солевых композиций с маннитом в качестве органического топлива показал преимущество над классическим твердофазным, позволив значительно уменьшить температуру и длительность обжига при этом сохранив фазовый состав материалов.

Для всех полученных образцов определена общая электропроводность в диапазоне температур: 150—700°C. Наилучшая проводимость была показана твердым раствором на основе 18BiCr5Sr , синтезированным пиролизом с маннитом. При 600°C ее значение составило 1.0×10^{-2} См/см, что примерно на полтора порядка выше, чем проводимость недопированного 18BiCr ($\sigma = 9.63 \times 10^{-4}$ См/см). Электропроводность данного образца носит смешанный электронно-ионный характер, где основную долю ($\approx 90\%$) составляет ионная проводимость. Энергия активации E_a полученных твердых электролитов при рассмотренных температурах находится в диапазоне от 0.564 до 0.842 эВ.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХС РАН при поддержке Минобрнауки России (тема № АААА-А19-119022290092-5) и частичной поддержке гранта РФФИ на 2019–2021 гг. № 19-33-90226 (Аспиранты).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соловьев А.А., Сочугов Н.С., Шипилова А.В., Ефимова К.Б., Тумашевская А.Е. Среднетемпературные твердооксидные топливные элементы с тонкопленочным $\text{ZrO}_2 : \text{Y}_2\text{O}_3$ электролитом // Электрохимия. 2011. Т. 47. № 4. С. 524–533

2. Sammes N.M., Tompsett G.A., Näfe H., Aldinger F. Bismuth Based Oxide Electrolytes- Structure and Ionic Conductivity // J. European Ceramic Society. 1999. V. 19. P. 1801–1826
3. Boivin J.-C., Thomas D. Crystal chemistry and electrical properties of bismuth-based mixed oxides // Solid State Ionics. 1981. V. 5. P. 523–525.
4. Azad A.M., Larose S., Akbar S.A. Bismuth oxide-based solid electrolytes for fuel cells // J. Mater. Sci. 1994. V. 29. P. 4135–415.
5. Colmont M., Drache M., Roussel P. Synthesis and characterization of $\text{Bi}_{31}\text{Cr}_5\text{O}_{61.5}$, a new bismuth chromium oxide, potential mixed-ionic–electronic conductor for solid oxide fuel cells// Journal of Power Sources. 2010. V. 195. № 21. P. 7207–7212.
6. Жуков В.П., Жуковский В.М., Зайнуллина В.М., Медведева Н.И. Электронная структура и химическая связь в полиморфных модификациях оксида висмута // Журн. структурной химии. 1999. Т. 40. № 6. С. 1029–1036.
7. Harwig H.A., Gerards A.G. Electrical properties of the α , β , γ , and δ phases of bismuth sesquioxide // J. Solid State Chemistry. 1978. V. 26. P. 265–274.
8. Takahashi T., Iwahara H., Nagai Y. High oxide ionic conduction in sintered Bi_2O_3 containing SrO , CaO or La_2O_3 // J. Appl. Electrochem. 1972. V. 2. P. 97–104.
9. Vstavskaya E.Y., Zuev A.Yu., Cherepanov V.A., Sutton S.D., Abell J.S. The Bi_2O_3 – SrO Phase Diagram // J. Phase Equilibria. 1994. V. 15. № 6. P. 573–576.
10. Jacob K.T., Jayadevan K.P. System Bi–Sr–O: Synergistic measurements of thermodynamic properties using oxide and fluoride solid electrolytes // J. Materials Research. 1998. V. 13. № 7. P. 1905–1918.
11. Nunn S.D., Payzant E.A. Properties of Ionic-Conducting – Bi_2O_3 Containing Mixed Dopants // Journal of American Ceramic Society. 2004. V. 85. № 11. P. 2633–2636.
12. Fung K.Z., Baek H.D., Virka A.V. Thermodynamic and kinetic considerations for Bi_2O_3 -based electrolytes // Solid State Ionics. 1992. V. 52. P. 199–211.
13. Baek H.D., Virka A.V. Thermodynamic investigations of Bi_2O_3 -MO ($\text{M}=\text{Ca}$, Sr and Ba) systems using galvanic cells // J. Electrochem. Soc. 1992. V. 139. P. 3174.
14. Неуймин А.Д., Юшина Л.Д., Овчинникова Ю.М., Пальгусев С.Ф. О природе электропроводности твердых растворов Bi_2O_3 – SrO // Тр. Ин-та электрохимии УрО АН СССР. 1963. № 4. С. 111–115.
15. Житомирский И.Д., Федотов С.В., Скороходов Н.Е., Буш А.А., Марьин А.А., Веницев Ю.Н. Синтез и свойства фаз в системе Bi_2O_3 – Cr_2O_3 // ЖНХ. 1983. Т. 28. № 4. С. 1006–1011.
16. Liu Y.H., Li J.B., Liang J.K., Luo J., Ji L.N., Zhang J.Y., Rao G.H. Phase diagram of the Bi_2O_3 – Cr_2O_3 system // Materials Chemistry and Physics. 2008. V. 112. P. 239–243.
17. Meera A.V., Basu J., Ganesan R., Gnanasekaran T. Studies on the phase diagram of Bi–Cr–O system // J. Nuclear Materials. 2017. V. 487. P. 174–185.
18. Kumada N., Takei T., Kinomura N., Wallez G. Bismuth Based Oxide Electrolytes – Preparation and crystal structure of a new bismuth chromate: $\text{Bi}_8(\text{CrO}_4)\text{O}_{11}$ // J. Solid State Chemistry. 2006. V. 179. P. 793–799.
19. Allix M., Pelloquin D., Studer F., Nguyen N., Wahl A., Maignan A., Raveau B. Bismuth Based Oxide Electrolytes – Extension of the “1201” Family to Strontium-Rich Chromite and Ferrite, $\text{Bi}_{0.4}\text{Sr}_{2.5}\text{Cr}_{1.1}\text{O}_{4.9}$ and $\text{Bi}_{0.4}\text{Sr}_{2.5}\text{Fe}_{1.1}\text{O}_5$ // M. Allix // Journal of Solid State Chemistry. 2002. V. 167. P. 48–58.
20. Chawla H., Chandra A., Ingole P.P., Garg S. Recent advancements in enhancement of photocatalytic activity using bismuth-based metal oxides Bi_2MO_6 ($\text{M}=\text{W}$, Mo , Cr) for environmental remediation and clean energy production // J. Ind. Eng. Chem. 2021. V. 95. P. 1–15.
21. Li Z., Zhang Z., Wang L., Meng X. Bismuth chromate (Bi_2CrO_6): A promising semiconductor in photocatalysis // J. Catalysis. 2020. V. 382. P. 40–48.
22. Janani B., Syed A., AL-Shwaiman H.A., Alkhulaifi M.M., Elgorban A.M., Khan S.S. Performance analysis of novel $\text{Bi}_6\text{Cr}_2\text{O}_{15}$ coupled Co_3O_4 nano-heterostructure constructed by ultrasonic assisted method: Visible-light driven photocatalyst and antibacterial agent // Colloids Surf, A Physicochem. Eng. Asp. 2021. V. 622. P. 126671.
23. Mukasyan A.S., Costello C., Sherlock K.P., Lafarga D., Varma A. Perovskite membranes by aqueous combustion synthesis: synthesis and properties // Sep. Purif. Technol. 2001. V. 25. P. 117–126.
24. Патент № 2595343 РФ. Способ получения фотокатализатора на основе висмутата щелочно-земельного металла и способ очистки воды от органических загрязнителей фотокатализатором / Штарева Д.С., Штарева А.В., Макаревич К.С., Перегinya М.В. // Бюл. 2016. № 24. (Зарегистрирован 27.08.2016)
25. Мезенцева Л.П., Синельщикова О.Ю., Беспрозванных Н.В., Осипов А.В., Уголков В.Л., Кучаева С.К. Синтез и электрофизические свойства композиций в системе Bi_2O_3 – BaO – Fe_2O_3 // Известия СПбГТИ(ТУ). 2016. № 35. С. 14–17.
26. Grins J., Esmaeilzadeh S., Hull S. Structure and Ionic Conductivity of $\text{Bi}_6\text{Cr}_2\text{O}_{15}$, a New Structure Type Containing $(\text{Bi}_2\text{O}_{14})_{8n} + n$ Columns and CrO_{2-4} Tetrahedra // J. Solid State Chemistry. 2002. V. 163. P. 144–150.
27. Lomanova N.A., Panchuk V.V., Semenov V.G., Pleshakov I.V., Volkov M.P., Gusarov V.V. Bismuth orthoferrite nanocrystals: magnetic characteristics and size effects // Ferroelectrics. 2020. V. 569. № 1. P. 240–250.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ИТТРИЯ НА СВОЙСТВА ЛЮМИНОФОРОВ $\text{ZrO}_2\text{:Eu}^{3+}$, СИНТЕЗИРОВАННЫХ С ПОМОЩЬЮ СВЧ-ОБРАБОТКИ

© 2021 г. М. В. Кескинова^{1, 2, *}, Д. А. Константинова¹, М. М. Сычев^{1, 2}

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Московский проспект, 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

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

*e-mail: keskinova88@mail.ru

Поступила в редакцию 25.01.21 г.

После доработки 29.06.21 г.

Принята к публикации 06.08.21 г.

Проведено исследование фазового состава, спектров и яркостей люминофоров $\text{ZrO}_2\text{:0.15Eu}^{3+}$ с добавками Y^{3+} , синтезированных с использованием СВЧ-воздействия. Показано, что введение 5 мас. % Y^{3+} в люминофор позволяет получить образец с наибольшей яркостью за счет наибольшего размера области когерентного расщепления.

Ключевые слова: люминофор, оксид циркония, иттрий, европий, СВЧ-обработка

DOI: 10.31857/S0132665121060159

ВВЕДЕНИЕ

Высокие стабильность, термостабильность и долговечность ZrO_2 определяют широкий спектр областей практического использования материалов и изделий на основе диоксида циркония и делают перспективным его использование как основы оксидных люминофоров со стабильными характеристиками [1, 2].

Синтез люминофоров на основе тугоплавких материалов в муфельной печи требует значительных энергетических и временных затрат. Воздействие микроволновой энергии на радиопоглощающие материалы, к которым относится диоксид циркония и композиции на его основе, за счет реализации в диэлектрике физических эффектов (пондеромоторный, электродиффузионный, магнитопластический) позволяет повысить уровень функциональных, в том числе оптических, показателей изделий широкого спектра применения [3–5].

В нашей работе показано, что обработка $\text{ZrO}_2\text{:0.05Y}^{3+}$, $x\text{Eu}^{3+}$ ($x = 0\text{--}0.15$) люминофора в электромагнитном поле микроволнового диапазона позволяет существенно повысить его яркость за счет снижения содержания тетрагональной и моноклинной фаз, и увеличению выхода кубической фазы ZrO_2 , которая обладает более высокой степенью симметрии. В результате получен образец, превышающий на 70% яркость промышленного оксидного люминофора $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$, перспективный для применения в люминесцентных лампах, светодиодных источниках света и дисплеях [6].

К настоящему времени существует ряд работ [7–10] в которых исследуются и обсуждаются причины стабильности кубического диоксида циркония, легированного такими примесями, как Y_2O_3 . Большинство авторов полагает, что основной причиной

стабилизации является локальное усиление химической связи Zr—O в результате перераспределения электронной плотности вблизи иона примесного атома. В работе [10] обсуждается также роль кислородных вакансий, взаимодействия дефектов, электронной структуры примесных ионов.

В работах [6, 10] показано, что Eu_2O_3 так же, как и Y_2O_3 , стабилизирует кубическую фазу ZrO_2 .

Концентрация европия была оптимизирована в нашей работе [6]. Оптимальная концентрация европия составляет 15 мас. %.

Целью данной работы было установление влияния ионов Y^{3+} на люминесцентные свойства образцов люминофоров $\text{ZrO}_2:\text{Eu}^{3+}$, синтезированных с помощью СВЧ-излучения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Шихту для синтеза образцов $\text{ZrO}_2:x\text{Y}^{3+}$, 0.15Eu^{3+} ($x = 0-0.15$) получали мокрым смешением. Реагенты в заданном стехиометрическом соотношении $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (“х. ч.”), $\text{Y}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (“ч.”), Eu_2O_3 (“х. ч.”) измельчали в ступке в течение 5 мин и смешивали в этиловом спирте. Полученную суспензию сушили на воздухе в течение 24 ч и затем нагревали в муфельной печи до 700°C (нагревание — $1.63^\circ\text{C}/\text{мин}$, выдержка — 1 ч).

Для термообработки образцов использовали установку микроволнового нагрева с камерой волноводного типа, которая включает магнетрон, работающий на частоте 2.45 ГГц (с длиной генерируемой электромагнитной волны λ равной 12.3 см), циркулятор для защиты магнетрона от отраженной электромагнитной волны, рабочую камеру ($45 \times 90 \times 170$ мм), датчики подводимой и отраженной СВЧ энергии.

Образцы подвергали нагреванию в установленных ранее [6] оптимальных условиях, а именно: при 1100°C в течение 10 мин.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили с использованием установки Rigaku Smart Lab 3. Анализ дифрактограмм проводили с использованием программ Search-Match и DifWin.

Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) определяли по уравнению Селякова—Шеррера [11]:

$$d_{\text{ОКР}} = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (1)$$

где λ — длина волны $\text{CuK}\alpha$, β — ширина дифракционного рефлекса на его полувысоте.

Яркости и спектры люминесценции синтезированных и активированных образцов люминофора измеряли на приборах IL 1700 и AvaSpec-3648. Для возбуждения люминесценции использовался ультрафиолетовый светодиод NVSU233A (Nichia, Япония) в комплекте с интерференционным светофильтром YIF-BP340-390S (OptoSigma, Япония), дающий длину волны максимума в спектре излучения 376 нм. Цветовые координаты были рассчитаны по спектрам фотолюминесценции в программе ColorLum.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

После синтеза в муфельной печи получены люминофоры на основе ZrO_2 с концентрацией иттрия от 0 до 15% и концентрацией европия — 15%. Данные люминофоры обработаны в СВЧ печи в оптимальных условиях (при 1100°C в течение 10 мин).

На рис. 1а представлены дифрактограммы образцов на основе ZrO_2 , активированных Eu^{3+} , с разной концентрацией иттрия до СВЧ обработки. Как видно из рисунка, основная фаза в люминофорах — кубический ZrO_2 . Подобный фазовый состав дости-

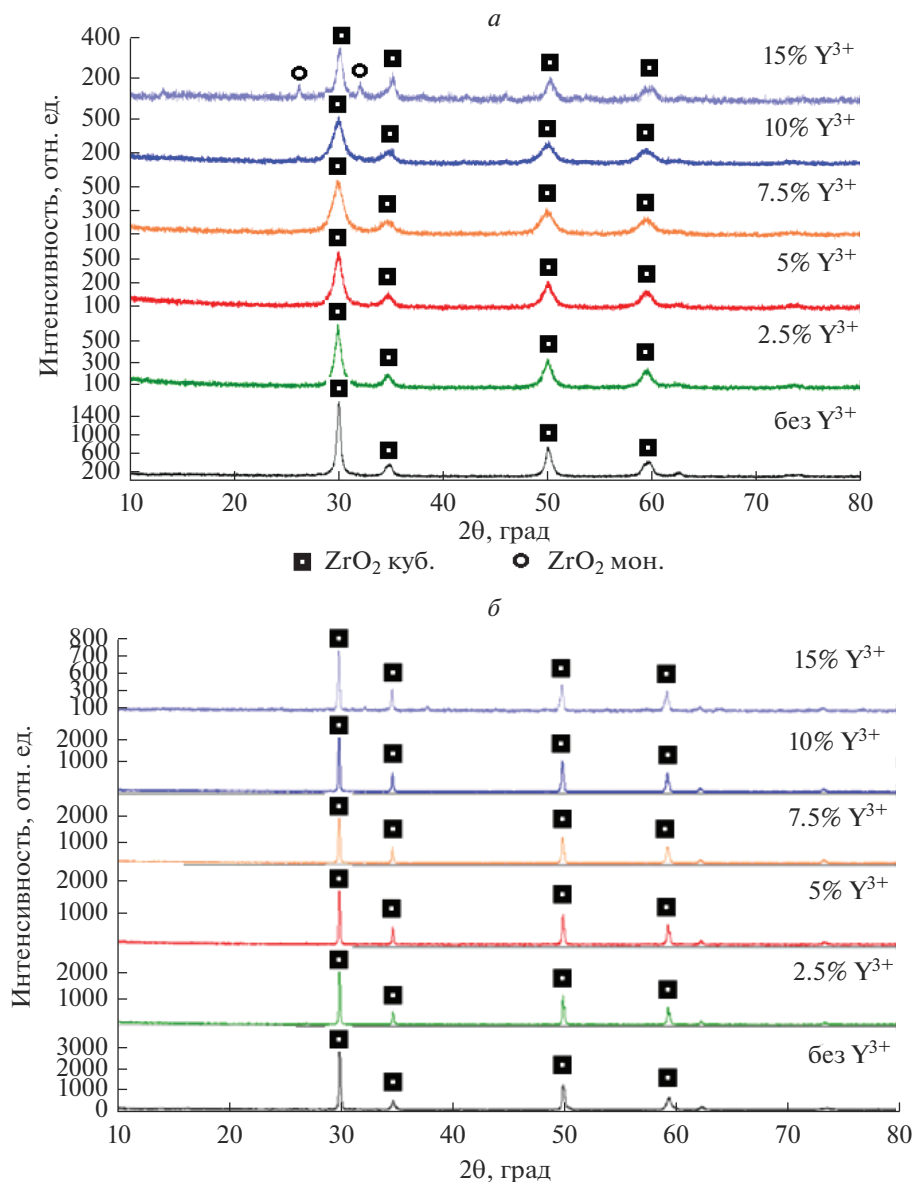


Рис. 1. Дифрактограммы образцов люминофоров на основе ZrO_2 , активированных 15% Eu^{3+} , с разным содержанием Y^{3+} (в %): до СВЧ-обработки (а); после СВЧ-обработки (б).

гается благодаря высокому содержанию европия, который стабилизирует кубическую фазу ZrO_2 [6], а также дополнительному введению Y_2O_3 .

Дополнительные рефлексы при 15% Y^{3+} на дифрактограмме соответствуют примесям моноклинного диоксида циркония (до СВЧ-обработки), после СВЧ эти рефлексы отсутствуют. Вероятно, до СВЧ обработки в данном образце стабилизатор и активатор

Таблица 1. Ионные и атомные радиусы элементов, входящих в состав люминофоров

Элемент	Ионный радиус, А	Атомный радиус, А
Zr	(4+) 0.73	1.39
Y	(3+) 0.89	1.78
Eu	(3+) 0.95	1.99

Таблица 2. Основные характеристики люминофоров до СВЧ обработки

Образец	Полуширина максимальной полосы (при 606 нм), нм	Максимальная интенсивность, отн. ед.	Постоянная решетки кубической фазы ZrO_2 , А	Размер ОКР, нм	Микронапряжения, %
$ZrO_2:0.15Eu^{3+}$	10.6	1926	5.138	27	0.09
$ZrO_2:0.025Y^{3+}, 0.15Eu^{3+}$	17.2	2939	5.14	21	0.1
$ZrO_2:0.05Y^{3+}, 0.15Eu^{3+}$	21.6	3708	5.153	11	0.01
$ZrO_2:0.075Y^{3+}, 0.15Eu^{3+}$	21.6	3126	5.152	6	0.18
$ZrO_2:0.1Y^{3+}, 0.15Eu^{3+}$	21.7	3156	5.151	12	0.23
$ZrO_2:0.15Y^{3+}, 0.15Eu^{3+}$	12.7	1024	5.134	20	0.5

были распределены неравномерно, что привело к присутствию небольшого количества моноклинной фазы ZrO_2 . Электродиффузия в процессе СВЧ-обработки привела к стабилизации кубической фазы ZrO_2 в данном образце.

Как видно из рис. 1б, все люминофоры после СВЧ-обработки представлены кубической модификацией ZrO_2 . Однако полуширина кристаллографических максимумов существенно меньше по сравнению с полушириной кристаллографических максимумов до СВЧ-обработки, что свидетельствует о росте размеров ОКР.

Постоянная решетки, размер ОКР и микронапряжения в образцах $ZrO_2:xY^{3+}, 0.15Eu^{3+}$ ($x = 0-0.15$) люминофоров до и после СВЧ обработки были рассчитаны по дифрактограммам (рис. 1) и представлены в табл. 2 и 3.

Постоянная решетки возрастает при увеличении концентрации иттрия от 0 до 5% до СВЧ обработки благодаря тому, что ионный радиус иттрия превосходит ионный радиус циркония (табл. 1), который он замещает в образовавшемся твердом растворе. При дальнейшем изменении концентрации иттрия до 15% происходит уменьшение постоянной решетки, что свидетельствует о том, что вводимый в систему европий (об-

Таблица 3. Основные характеристики люминофоров после СВЧ обработки

Образец	Полуширина максимальной полосы (при 606 нм), нм	Максимальная интенсивность, отн. ед.	Постоянная решетки кубической фазы ZrO_2 , А	Размер ОКР, нм	Микронапряжения, %
$ZrO_2:0.15Eu^{3+}$	4.55	4076	5.151	57	0.2
$ZrO_2:0.025Y^{3+}, 0.15Eu^{3+}$	5	6540	5.151	57	0.1
$ZrO_2:0.05Y^{3+}, 0.15Eu^{3+}$	5.5	15423	5.15	141	0.002
$ZrO_2:0.075Y^{3+}, 0.15Eu^{3+}$	6	15397	5.157	141	0.002
$ZrO_2:0.1Y^{3+}, 0.15Eu^{3+}$	6.5	15587	5.157	500	0.003
$ZrO_2:0.15Y^{3+}, 0.15Eu^{3+}$	6	13510	5.16	120	0.005

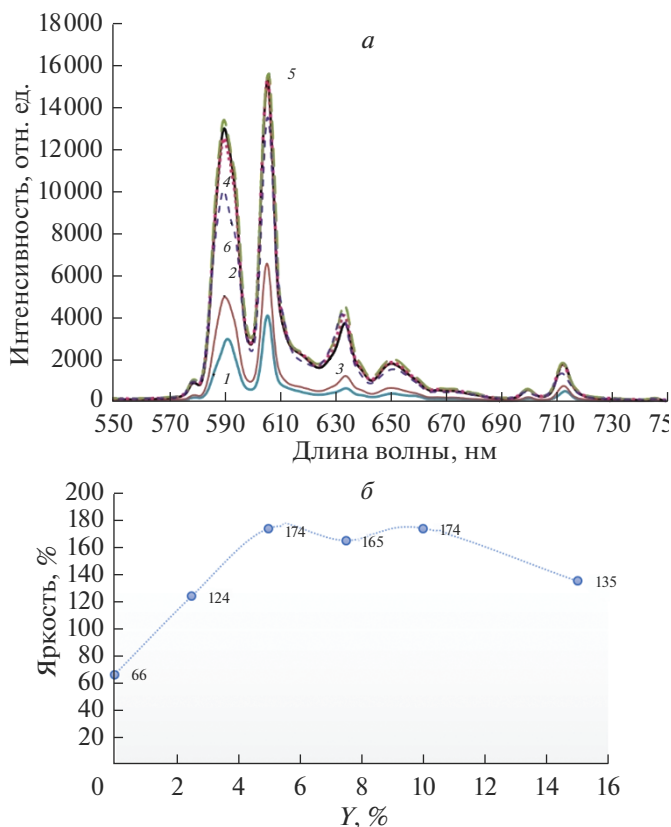


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции люминофоров после СВЧ-обработки: 1 – $\text{ZrO}_2\cdot 0.15\text{Eu}^{3+}$, 2 – $\text{ZrO}_2\cdot 0.025\text{Y}^{3+}, 0.15\text{Eu}^{3+}$, 3 – $\text{ZrO}_2\cdot 0.05\text{Y}^{3+}, 0.15\text{Eu}^{3+}$, 4 – $\text{ZrO}_2\cdot 0.075\text{Y}^{3+}, 0.15\text{Eu}^{3+}$, 5 – $\text{ZrO}_2\cdot 0.1\text{Y}^{3+}, 0.15\text{Eu}^{3+}$, 6 – $\text{ZrO}_2\cdot 0.15\text{Y}^{3+}, 0.15\text{Eu}^{3+}$ (a); яркости люминофоров $\text{ZrO}_2\cdot x\text{Y}^{3+}, 0.15\text{Eu}^{3+}$ ($x = 0\text{--}0.15$) после СВЧ-обработки (б).

ладающий наибольшим ионным радиусом из представленных элементов) внедряется не полностью при конвективном нагреве в муфельной печи.

Однако при СВЧ нагреве благодаря таким эффектам, как пондемоторные силы и электродиффузионный массоперенос, происходит полноценное внедрение ионов европия во все образцы, о чем свидетельствует равномерный рост постоянной решетки при увеличении концентрации иттрия от 0 до 15% после СВЧ обработки.

Размер ОКР до СВЧ обработки составляет от 6 до 27 нм. СВЧ обработка способствует росту размера ОКР до 500 нм (при 7.5% иттрия).

Микронапряжения до СВЧ обработки составляют от 0.01 (при 5% иттрия) до 0.5 (при 15% иттрия).

СВЧ обработка за счет пондемоторных сил и электродиффузии положительно влияет на микронапряжения в люминофорах, сокращая их на порядок (табл. 3).

Из табл. 2 и 3 видно, что с ростом концентрации иттрия микронапряжения образцов до СВЧ обработки растут, а после СВЧ обработки падают. Рост микронапряжений до СВЧ-обработки связан с искажением кристаллической структуры за счет внедре-

Таблица 4. Координаты цветности

Образец	x, y
$\text{ZrO}_2:0.15\text{Eu}^{3+}$	0.578; 0.36
$\text{ZrO}_2:0.025\text{Y}^{3+}, 0.15\text{Eu}^{3+}$	0.604; 0.375
$\text{ZrO}_2:0.05\text{Y}^{3+}, 0.15\text{Eu}^{3+}$	0.602; 0.375
$\text{ZrO}_2:0.075\text{Y}^{3+}, 0.15\text{Eu}^{3+}$	0.602; 0.375
$\text{ZrO}_2:0.1\text{Y}^{3+}, 0.15\text{Eu}^{3+}$	0.602; 0.373
$\text{ZrO}_2:0.15\text{Y}^{3+}, 0.15\text{Eu}^{3+}$	0.601; 0.375

ния ионов иттрия и европия в основу люминофора. Уменьшение микронапряжений связано с повышением совершенства кристаллической структуры образцов и ростом среднего размера ОКР при увеличении концентрации иттрия после СВЧ-обработки.

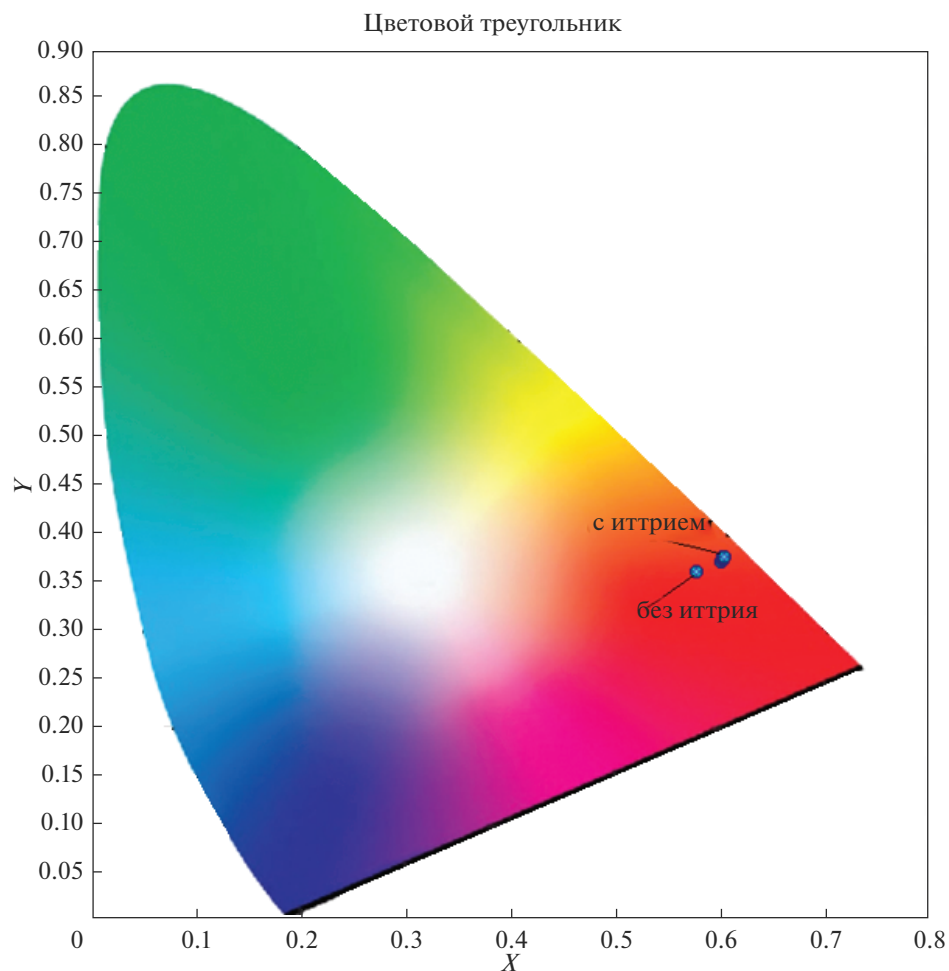


Рис. 3. Координаты цветности образцов.

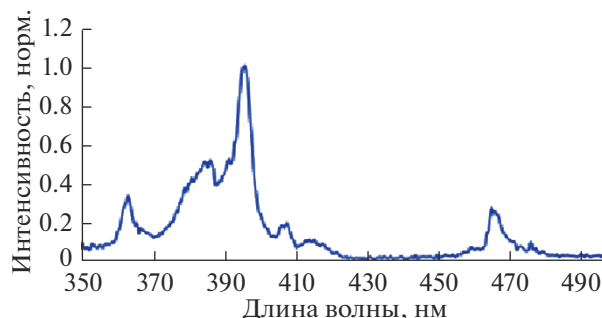


Рис. 4. Спектр возбуждения люминофора $\text{ZrO}_2:0.05\text{Y}^{3+}, 0.15\text{Eu}^{3+}$.

На рис. 2 представлены спектры фотolumинесценции образцов $\text{ZrO}_2:x\text{Y}^{3+}, 0.15\text{Eu}^{3+}$ ($x = 0-0.15$) после СВЧ-обработки. Из табл. 3 видно, что полуширина максимальной полосы (при 606 нм) и максимальная интенсивность спектров фотolumинесценции люминофоров растут при повышении концентрации иттрия от 0 до 10% и достигают своего максимума при 10% иттрия, и затем снижаются. Это коррелирует с увеличением среднего размера ОКР.

На спектрах люминесценции после СВЧ-обработки выявлены полосы при 581, 592, 606, 635, 653, 700 и 714 нм. Все они, кроме полосы 581 нм, относятся к переходам Eu^{3+} в кубическом ZrO_2 . Полоса 581 нм, вероятно, относится к переходу Eu^{3+} в моноклинном ZrO_2 , что указывает на его небольшое содержание в составе люминофоров. Полосы при 592 и 606 нм относят соответственно к ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_1$ и ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_2$ переходам. Полосы при 635 и 653 нм к ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_2$ и ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_3$. Полосы 700 и 714 нм, появившиеся вследствие расщепления, можно отнести к ${}^5\text{D}_0-{}^7\text{F}_4$ переходу Eu^{3+} в кубическом ZrO_2 .

Результаты исследований показали, что наиболее яркое свечение дают люминофоры с добавками иттрия 5–10%. Уменьшение добавки до 2.5% ведет к снижению яркости в 2.3 раза по сравнению с 5%-ным образцом. Добавление иттрия больше 10% также не приводит к росту яркости по причине уменьшения среднего размера ОКР.

Координаты цветности люминофоров представлены на рис. 3 и в табл. 4. Видно, что с ведением иттрия цвет свечения образцов сдвигается в сторону больших значений x и y , что способствует улучшению цветопередачи источника света на его основе.

Спектр возбуждения люминофора $\text{ZrO}_2:0.05\text{Y}^{3+}, 0.15\text{Eu}^{3+}$ представлен на рис. 4. На спектре видны полосы от 364 до 477 нм, соответствующие $4f-4f$ переходам Eu^{3+} с максимумом возбуждения при 397 нм. Таким образом, данные люминофоры наиболее перспективны для применения вместе со светодиодным чипом, излучающим свет длиной волны 400 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследованы люминофоры $\text{ZrO}_2:0.15\text{Eu}^{3+}$ с добавками Y^{3+} , синтезированные с использованием СВЧ-воздействия. Установлена оптимальная концентрация вводимого в систему Y^{3+} (по яркостным показателям) — 5 мас. %. Люминофоры могут быть использованы в люминесцентных лампах и в светодиодах в качестве красной компоненты.

Работа выполнена в рамках госзадания (тема № АААА-А19-119022290092-5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Tamrakar R.K., Bisen D.P., Upadhyay K.* Photoluminescence behavior of $\text{ZrO}_2\text{:Eu}^{3+}$ with variable concentration of Eu^{3+} doped phosphor // *J. Radiation Research and Applied Sciences*. 2015. V. 8. P. 11–16.
2. *Lam T.K.G., Opalinska A., Chudoba T., Benkowski K., Lojkowski W., Tran K.A., Nguyen T.B., Le Q.M.* Preparation and characterization of $\text{ZrO}_2\text{:Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ nanoparticles using a high pressure assisted soft template // *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*. 2010. V. 1. P. 025008–025013.
3. *Janney M.A., Kimrey H.D., Kiggins J.O.* Microwave proceedings of ceramics: guide-lines used of the Oak Ridge Laboratory // *MRS Symp. Proc.* 1992. V. 269. P. 173–185.
4. *Keskinova M.V., Ogurtsov K.A., Sychov M.M., Kolobkova E.V., Turkin I.A., Nakanishi Y., Hara K.* Synthesis of chlorine-silicate phosphors for white light-emitting diodes // *Advanced Materials Research*. 2015. V. 1117. P. 48–51.
5. *Turkin I.A., Keskinova M.V., Sychov M.M., Ogurtsov K.A., Hara K., Nakanishi Y., Shilova O.A.* Microwave Synthesis of Eu-doped Silicate Phosphor // *JAP Conf. Proc.* 2016. P.011108-1–011108-6.
6. *Кескинова М.В., Верзунов П.П., Туркин И.А., Сычев М.М.* Активация $\text{Zr}_{0.95-x}\text{Y}_{0.05}\text{O}_2\text{:Eu}_x^{3+}$ термообработкой в электромагнитном поле микроволнового диапазона // *Физика и химия стекла*. Т. 45. № 6. С. 528–535.
7. *Stapper G., Bergnasconi M., Nicoloso N., Parinello M.* Ab initio study of structural and electronic properties of yttria-stabilized cubic zirconia // *Physics Reviews B*. 1999. V. 59. P. 797–790.
8. *Stefanovich E.V., Shluger A.L., Catlow C.R.* Theoretical study of the stabilization of cubic-phase ZrO_2 by impurities // *Physics Reviews B*. 1994. V. 49. P. 11560–11575.
9. *Завадинский В.Г., Чибисов А.Н.* О стабильности кубического диоксида циркония и стехиометрических наночастиц диоксида циркония // *ФТТ* 48. 2006. P. 343. С. 343–347.
10. *Bugrov A.N., Smyslov R.Yu., Zavialova A.Yu., Kirilenko D.A., Pankin D.V.* Phase composition and photoluminescence correlations in nanocrystalline $\text{ZrO}_2\text{:Eu}^{3+}$ phosphors synthesized under hydrothermal conditions // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2018. V. 9. № 3. P. 378–388.
11. *Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н.* Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982. 632 с.

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ БОРОПОЛЛУЦИТОВ С ПРИМЕСЯМИ Ва

© 2021 г. Е. С. Деркачева*

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

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

Поступила в редакцию 27.09.20 г.

После доработки 05.07.21 г.

Принята к публикации 06.08.21 г.

Исследованы процессы фазообразования борополлуцита CsBSi_2O_6 , полученного различными методами синтеза. Синтезированы и охарактеризованы образцы борополлуцита CsBSi_2O_6 , с примесями Ва, с целью моделирования процесса деления радиоактивного изотопа ^{137}Cs . В этих образцах борополлуцит формируется в составах $(1 - y)\text{Cs} \cdot y\text{Ba}16.65\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 66.65\text{Si}_2\text{O}_6$, где $y = 0.66, 1.66, 3.33, 6.66, 9.99$ при 800°C , при 700°C образуется $\text{Cs}_2\text{B}_4\text{SiO}_9$, что впервые обнаружено и для борополлуцита CsBSi_2O_6 .

Ключевые слова: борополлуцит, фазообразование, синтез, борополлуцит, допированный Ва

DOI: 10.31857/S0132665121060081

ВВЕДЕНИЕ

Высокоактивные отходы (ВАО), содержащие тепловыделяющие радиоизотопы ^{137}Cs и ^{90}Sr , образуются в результате переработки ядерного топлива (фракция Cs–Sr) при эксплуатации атомных электростанций. На рубеже XX–XI вв. возросла доля энергии, производимой атомными электростанциями, проблема захоронения отходов отработавшего ядерного топлива встала особенно остро. Одним из перспективных направлений является долговременная изоляция от биосферы таких отходов посредством мультибарьерного захоронения в глубинных геологических хранилищах после перевода их в устойчивую форму [1].

Для экологически безопасного захоронения отходов наиболее приемлемой формой считаются материалы, близкие по своим свойствам к минералам вмещающих горных пород. В [2] было показана возможность использования пористых матриц для отверждения жидких РАО с применением направленной кристаллизации минералоподобных алюмосиликатных фаз прогнозируемых структурных типов. В результате проведенных исследований по отверждению растворов, содержащих Cs получены алюмосиликатные фазы прогнозируемых структурных типов фельдшпатоидов – поллуцита и Cs содержащего нефелина.

Во второй половине XX в. впервые было предложено включать оксиды продуктов деления в стекловидную матрицу. Стекло – нестехиометрическое соединение, при нагревании способно растворять, а при последующем охлаждении прочно удерживать сложную смесь продуктов деления. Получаемый продукт может обладать высокой химической и радиационной стойкостью, является изотропным и непористым. Под дей-

ствием высокой температуры, обусловленной радиоактивным распадом, наблюдается явление расстекловывания, обусловленное термодинамической нестойкостью стекла. Расстекловывание ухудшает первоначальные свойства продукта, в частности возрастает скорость его выщелачивания.

Остекловывание считают наиболее подходящим методом отверждения жидких радиоактивных отходов. Перспективность использования стекла в качестве иммобилизирующей матрицы обусловлена: высокой способностью включать в свой состав элементы независимо от заряда и размера их атомов; стойкостью к радиационному повреждению благодаря тому, что их собственный беспорядок допускает большое число атомных перемещений; относительной легкостью и дешевизной изготовления, поскольку не требует сложного оборудования; отработанностью технологии производства, литья, формовки и отжига [3, 4].

В России в последние годы отверждают и компактируют жидкие высокоактивные РАО на трех АЭС (Ленинградской, Калининской и Балаковской) и на специальной установке ПО “Маяк” в Челябинской области. В компактной остеклованной (битумированной, цементированной) форме такие отходы легче хранить, надежнее можно обеспечить их изоляцию на длительное время. Также хотелось бы отметить, что остекловывание ядерных отходов уменьшает, причем в несколько раз, их объем, следовательно, экономит дорогостоящее место в хранилищах [5]. Стоимость захоронения очень высока: даже в его самом простом, так называемом приповерхностном варианте, применяемом только для низко- и среднеактивных короткоживущих ядерных отходов, например, во Франции в 34 приповерхностном хранилище Де-Ля-Обь стоимость хранения одного кубометра отходов составляет 2200 евро. Стекло, наряду с другими материалами для захоронения (например, керамика) менее чувствительно к изменению состава в потоках отходов. Для иммобилизации ядерных отходов в основном применяются два вида стекол – боросиликатные и фосфатные. Боросиликатное стекло допускает изменения в содержании Fe, Al, Mn, Ca и Ni в 2–3 раза без значительного снижения выщелачиваемости. Для разных радионуклидов оптимальными являются различные формы отверждения. В отношении цезия лучшими характеристиками обладает стекло с высоким содержанием кремнезема. В частности, в последнее время для фиксации радиоизотопов цезия (^{134}Cs и ^{137}Cs) предложены и синтезированы так называемые “двухслойные” матричные материалы на основе боросиликатов и полевых шпатов.

Из радиоизотопов цезия наибольшее значение имеет ^{137}Cs , характеризующийся большим выходом в реакциях деления и сроками жизни ($T_{1/2} = 30.2$ г.) и токсичностью. Он считается одним из наиболее значимых радионуклидов продуктов ядерного деления. Цезий-137 – бета-излучатель со средней энергией бета-частиц 170.8 кэВ. Его дочерний радионуклид ^{137}mBa имеет период полураспада 2.55 мин и испускает при распаде гамма-кванты с энергией 661.6 кэВ.

По сравнению со стеклами, кристаллические боросиликаты и, в особенности, Cs- и Ba-содержащие фазы, которые могут образовываться в процессе иммобилизации, изучены слабо. Боросиликаты лейцитового строения [6–9] обнаружены в 1970–1980 гг. при поиске материалов с низким термическим расширением и с тех пор интерес к ним не ослабевает.

С целью синтеза возможных продуктов, образующихся при делении ^{137}Cs , и принимая во внимание склонность структур типа лейцита-поллуцита к разнообразным катионным замещениям, осуществлена попытка получения Ba-замещенного борополлуцита и изучено фазообразование этих фаз при замещении Cs–Ba в сопоставлении с борополлуцитом CsBSi_2O_6 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образец чистого борополлуцита CsBSi_2O_6 был получен методом твердофазного синтеза и кристаллизацией из стекла. Также были синтезированы прекурсоры для получения стекол в системе $(1 - y)\text{Cs} \cdot y\text{Ba} \cdot 16.65\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 66.65\text{Si}_2\text{O}_6$. Использовали реактивы Cs_2CO_3 (“хч”), BaCO_3 , H_2BO_3 (все “чда”) и SiO_2 (“хч”). Принимая во внимание высокую гигроскопичность карбонатов щелочных металлов, участвующих во взаимодействии, реактивы до взвешивания были просушены в шахтной печи для удаления из них воды пно (2–4 ч. при температуре 600°C). Для учета содержания H_2O в реактиве SiO_2 использовали коэффициент потерь при прокаливании.

Для варки стекол $(1 - y)\text{Cs} \cdot y\text{Ba} \cdot 16.65\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 66.65\text{Si}_2\text{O}_6$ ($y = 0.66, 1.66, 3.33, 6.66, 9.99$) использовали полученные после твердофазного синтеза спрессованные таблетки. Таблетки помещали в платиновый тигель, который ставили в предварительно разогретую до нужной температуры печь (температура плавления): $1250\text{--}1450^\circ\text{C}$ (выдержка 0.5–1 ч). Вещество плавил и расплав выливали на холодную стальную пластину для закаливания, он быстро остывал на воздухе. Термообработку стекол проводили в интервале температур $650\text{--}1000^\circ\text{C}$, время выдержки варьировалось от 0.5 до 80 ч.

Дифракционные данные были получены на дифрактометре Rigaku Ultima IV (CuK_α) и BRUKER (CuK_α). Интервал углов 2θ $5^\circ\text{--}75^\circ$, шаг $0.01^\circ\text{--}0.03^\circ$, экспозиция в точке 1–5 с. Для учета систематических ошибок, обусловленных геометрией дифрактометра, использовали внутренний стандарт (германий или кремний). Для вычисления параметров элементарной ячейки использовались программы Unit Cell и программа расчета параметров в программном комплексе PDWin 4.0 [10], основанные на МНК.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования процесса синтеза и фазообразования боролейцитовой фазы образца состава CsBSi_2O_6 , отбирали образцы с различными выдержками. Образцы CsBSi_2O_6 , полученные методом твердофазного синтеза, подвергали термообработке при температурах $600\text{--}700^\circ\text{C}$, время выдержки варьировали от 1 до 72 ч. При 600°C на дифрактограммах образцов состава CsBSi_2O_6 наблюдаются пики только $\text{Cs}_2\text{B}_4\text{SiO}_9$ (рис. 1, нижняя дифрактограмма). С увеличением температуры до 700°C и времени выдержки до 72 ч начинают появляться пики кубического борополлуцита CsBSi_2O_6 (рис. 1, верхняя дифрактограмма).

Для исследования фазообразования образца стекла состава CsBSi_2O_6 , температуру и время выдержки выбирали с учетом данных об образовании метастабильной фазы, которые приведены в статье [11]. Ее формирование начинается при температуре 725°C и времени выдержки примерно 20 мин. Следующими этапами термообработки были выбраны температура 750°C и время выдержки 1 ч. Относительно образцов с другими временами выдержки его можно назвать аморфным. Пики метастабильной фазы едва заметны. По-видимому, образец с такой термообработкой можно считать однофазным, т.к. кроме следов новой фазы CsBSi_2O_6 ничего не наблюдается. С увеличением времени выдержки количество метастабильной фазы заметно увеличивается. В образце CsBSi_2O_6 $750^\circ\text{C}/2$ ч метастабильной фазы становится существенно больше. Он является гомогенным по отношению к данной метастабильной фазе CsBSi_2O_6 . Дифракционные картины приведены на рис. 2. Относительно данной фазы, образец CsBSi_2O_6 $750^\circ\text{C}/3$ ч, также является гомогенным. Он мало отличается от предыдущего, но, по-видимому, здесь начинают появляться пики борополлуцитовой фазы. В статье [11] детально описан переход метастабильной фазы в фазу борополлуцита. При более длительном времени выдержки метастабильная фаза должна полностью перейти в борополлуцит. В образце после термообработки $750^\circ\text{C}/5$ ч, количество метастабильной фа-

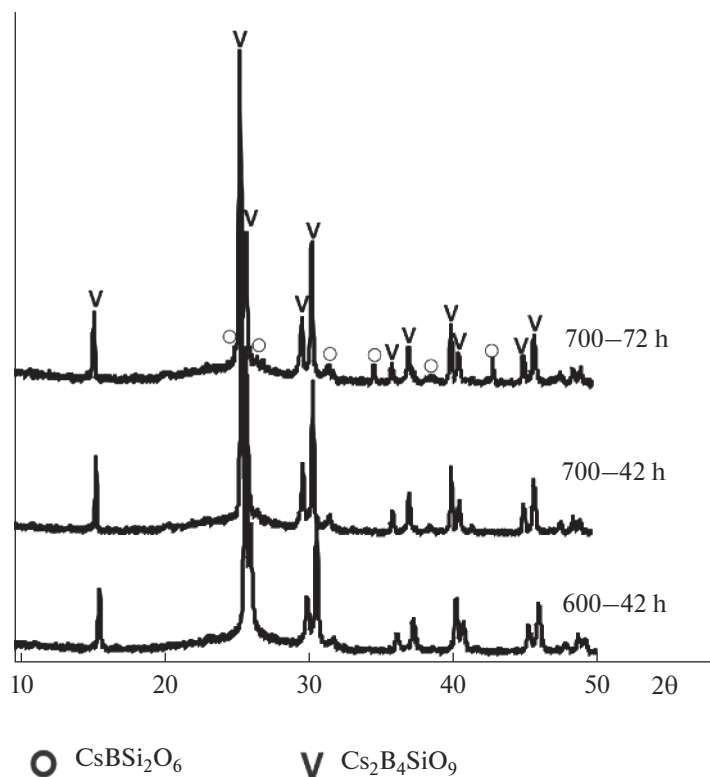


Рис. 1. Фазообразование борополлукита CsBSi_2O_6 .

зы сильно уменьшается и заметнее начинают расти пики борополлукита. Сравнение дифракционных данных представлено на рис. 2. С увеличением времени выдержки количество метастабильной фазы заметно увеличивается и постепенно появляются пики борополлукитовой фазы. Впоследствии метастабильная фаза полностью переходит в борополлукит. Авторы [11] предположили, что данная фаза кристаллизуется в орторомбической сингонии, в одной из 3-х пространственных групп $Pmc2_1$, $Pma2$, $Pmma$ с параметрами элементарной ячейки $a = 6.592(3)$, $b = 11.825$, $c = 12.620(6)$ Å, $V = 944$ Å³. В данной работе метастабильная фаза была проиндексирована в пр.гр. $P2_12_12_1$, $P222_1$, $P2_12_12$. Для CsBSi_2O_6 750°C/2 ч, $a = 13.23(1)$, $b = 11.79(1)$, $c = 12.623(9)$ Å.

Видно, что при температуре 750°C в пределах нескольких часов данная метастабильная модификация является относительно устойчивой. При термообработке больше 4 ч ее количество уменьшается, и в небольшом количестве начинают расти пики борополлукита.

В частном разрезе $\text{Cs}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 - \text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ системы $\text{Cs}_2\text{O} - \text{BaO} - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ получены 5 составов $(1 - y)\text{Cs} \cdot y\text{Ba} \cdot 16.65\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 66.6\text{Si}_2\text{O}_6$ ($y = 0.66, 1.66, 3.33, 6.66, 9.99$) методом кристаллизации из стекла: обжиг проводили при 700–800°C. При 700°C в образцах при малом содержании Ba ($y = 0.66, 1.66$ и 3.33) кристаллизуется $\text{Cs}_2\text{B}_4\text{SiO}_9$ (рис. 3, $y = 1.66, 3.33$). При малом времени выдержки (8–40 ч) эта фаза плохо окристаллизована. При увеличении времени выдержки до 48 ч пики $\text{Cs}_2\text{B}_4\text{SiO}_9$ становятся более отчетливыми, как и в других образцах системы (рис. 1), $\text{CsBSi}_5\text{O}_{12}$, CsBSi_3O_8 [12].

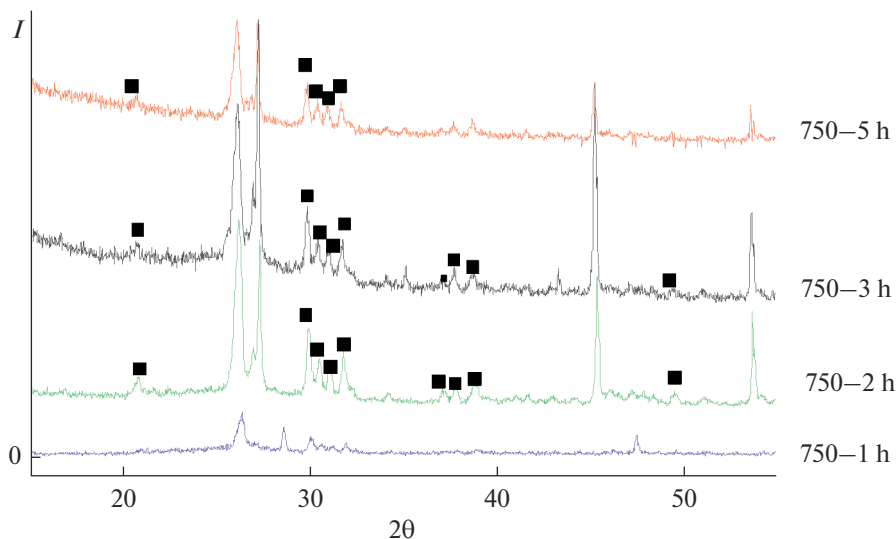


Рис. 2. Сравнение дифракционных данных образца CsBSi_2O_6 после разных термообработок. ■ значок, показывающий пики метастабильной фазы.

При повышении температуры до 800°C в образцах с $y = 0.66, 1.66$ и 3.33 видны только пики кубической формы CsBSi_2O_6 (рис. 4). По-видимому, атомы Ba входят в структуру в виде изоморфной примеси, по сути это допирование. В образцах с большим содержанием Ba (составы $\text{Cs}_{0.4}\text{Ba}_{0.3}\text{BSi}_2\text{O}_6$ и $\text{Cs}_{0.6}\text{Ba}_{0.2}\text{BSi}_2\text{O}_6$) при температуре 700°C (рис. 3) наряду с $\text{Cs}_2\text{B}_4\text{SiO}_9$ присутствуют следы бората бария $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$; при 800°C

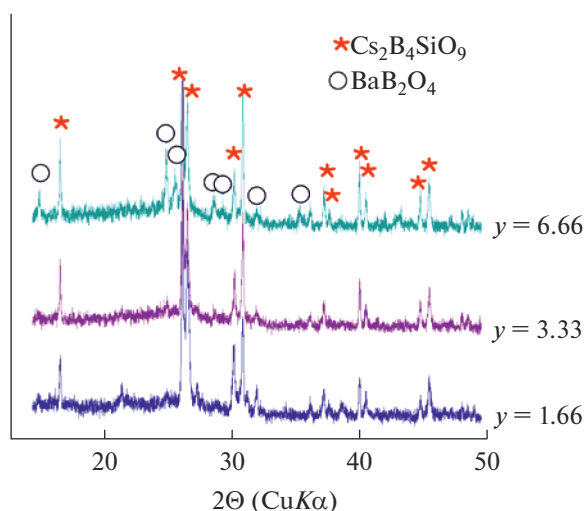


Рис. 3. Дифракционные данные образцов $(1-y)\text{Cs}_y\text{Ba}_{16.65}\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 66.6\text{Si}_2\text{O}_6$ после термообработки $700^\circ\text{C}/40$ ч.

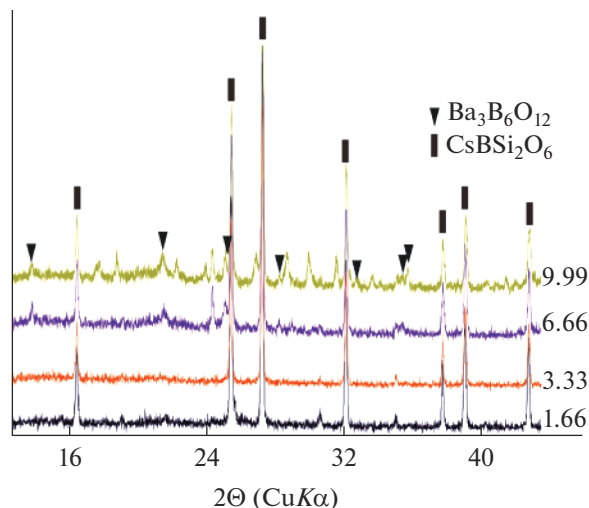


Рис. 4. Дифракционные данные образцов $(1 - y)\text{Cs} \cdot y\text{Ba} \cdot 16.65\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 66.6\text{Si}_2\text{O}_6$ после термообработки $800^\circ\text{C}/87$ ч.

кристаллизуется кубическая форма CsBSi_2O_6 в смеси с $\text{Ba}_3\text{B}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$ (рис. 3, $y = 6.66, 9.99$).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование фазообразования борополлуцита показало, что при твердофазном синтезе при 600°C сначала образуется $\text{Cs}_2\text{B}_4\text{SiO}_9$ и рентгеноаморфная фаза. С дальнейшим увеличением температуры появляется кубический борополлуцит. Определен температурный и временной интервал существования метастабильной фазы CsBSi_2O_6 . При 750°C в пределах нескольких ч данная метастабильная модификация является относительно устойчивой.

Синтезированы 5 составов $(1 - y)\text{Cs} \cdot y\text{Ba} \cdot 16.65\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 66.6\text{Si}_2\text{O}_6$ ($y = 0.66, 1.66, 3.33, 6.66, 9.99$) с целью изучения стабильности борополлуцитовых фазы при замещении $\text{Cs} \rightarrow \text{Ba}$ и поиск фаз, образующихся при делении ^{137}Cs . Образцы охарактеризованы при 700 и 800°C . Борополлуцит формируется в составах $\text{Cs}_{1-x}\text{Ba}_{x/2}\text{BSi}_2\text{O}_6$ с $x = 0-0.2$ при 800°C , при 700°C образуется $\text{Cs}_2\text{B}_4\text{SiO}_9$.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vasilieva Nataly G., Vereshagina Tatiana A. Solidification of Cs-137 Bearing of Radioactive Waste in Cenosphere-Based Mineral-Like Hosts for Long-Term Disposal in Granitoids // J. Siberian Federal University 2015. V. 3. P. 346–358.
2. Васильева Н.Г., Анишиц Н.Н., Шаранова О.М., Бурдин М.В., Анишиц А.Г. Иммобилизация цезия и стронция в каркасных алюмосиликатах с использованием пористых стеклокерамических матриц на основе ценосфер энергетических зол // Физ. хим. стекла. 2005. Т. 31. № 5. С. 875–887.
3. Cable M. In. Material Science and Technology, Glasses and Amorphous Materials / Ed. J. Zarzycki // Weinheim: Wiley, VCH. 2006. V. 9. P. 3–85.
4. Ewing R.C., Weibert W.J., Clinard F.W. Radiation effects in nuclear waste forms for high-level radioactivity waste // Progr. Nucl. Energy. 1995. V. 29. № 2. P. 63–121.
5. http://profbeckman.narod.ru/RH0.files/27_3.pdf

6. *Richerson D.W.* Synthesis and Thermal Expansion of Polycrystallin Cesium Minerals / Ed. by D. W. Richerdson, F. A. Hummel // J. Amer. Ceram. Soc. 1972. V. 55. № 5. P. 269–273.
7. *Bayer G.* Thermal expansion of new leucite – type compounds // Naturwissenschaften. 1973. Bd. 60. № 1. P. 102–103.
8. *Voldan J.* Crystallization of a three-component compounds in the system $K_2O-B_2O_3-SiO_2$ // Silikaty (Praque). 1979. V. 23. P. 133–141.
9. *Voldan J.* Crystallization of $Rb_2O-B_2O_3-SiO_2$ // Silikaty (Praque). 1981. V. 25. P. 165–167.
10. *Фундаменский В.С., Фирсова В.А.* Программный комплекс PDWin–4.0 ОАО НПО “Буревестник” / Под ред. В.С. Фундаменский, В.А.Фирсова. СПб, 2003.
11. *Hubner R.* Crystallization of cesium borosilicate glkasses with approximate boroleucite composition // Z. Kristallogr. 2002. Bd. 27. P. 223–232.
12. *Krzhizhanovskaya M.G.* Phase Formation and Thermal Stability in Cs, Ba-borosilicate system // Abstr. 1st Europ. Mineral. Conf. 2012. V. 1. P. 650.

КРАТКОЕ СООБЩЕНИЕ

**ВЛИЯНИЕ ИЗОМОРФНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ В КАРКАСЕ ЦЕОЛИТОВ
СО СТРУКТУРОЙ БЕТА НА ПОКАЗАТЕЛИ РЕАКЦИИ
АЛКИЛИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА**

© 2021 г. Е. Ю. Бразовская¹, *, О. Ю. Голубева¹

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

*e-mail: Brazovskaya.ics@gmail.com

Поступила в редакцию 17.05.21 г.

После доработки 03.08.21 г.

Принята к публикации 06.08.21 г.

Цеолиты [Al]Beta и [Al,B]Beta были синтезированы из алюмосиликатных гелей без добавления и в присутствии гидроксида бора ($B(OH)_3$) соответственно. Было показано, что в процессе кристаллизации не только алюминий, но и бор внедряется в кремнекислородный каркас структуры цеолита Beta. Химических анализ показал, что около 35% всего вводимого бора находится в тетраэдрической координации по кислороду и изоморфно замещает кремний в кремне-кислородном каркасе. Преимуществом метода является увеличение концентрации на поверхности образца Бренстедовских кислотных центров (с рКа 5), что привело к увеличению селективности в два раза по отношению целевому продукту C_8 в реакции алкилирования изобутана изобутеном.

Ключевые слова: цеолиты, Beta, бор, гидротермальный синтез, алкилирование

DOI: 10.31857/S0132665121060032

Алкилирование изопарафинов олефинами является ключевым процессом в современном производстве бензина. Получаемый C_7 – C_8 алкилат является идеальным компонентом смеси бензина, который легко сгорает с высоким октановым числом и низким давлением паров и не содержит вредные примесей, таких как сера, кислород и азот [1]. В России до сих пор промышленное производство алкилата основано на применении опасных и токсичных жидких катализаторов – концентрированной серной или безводной фтористоводородной кислот. Из-за присущих этим материалам недостатков, связанных с их утилизацией, существует необходимость в замене этих жидких катализаторов твердыми кислотами с целью защиты окружающей среды и предотвращения коррозии [2]. Перспективным направлением в развитии производства алкилбензина на твердокислотных катализаторах является применение цеолитов, которые благодаря своим специфическим свойствам (наличие системы регулярных каналов и сообщающихся полостей, наличие кислотности) могут быть конкурентоспособными с традиционными промышленными катализаторами [3]. Цеолиты, обладая свойствами очень сильной кислоты, проявляют высокую активность, селективность, стабильность и способность к регенерации при проведении реакции алкилирования. Кислотные характеристики цеолита могут быть оптимизированы посредством синтетических методов модификации, к которым можно отнести любое гетерозаряд-

Таблица 1. Химический анализ образцов

Образец	SiO ₂	Al ₂ O ₃	B ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	SiO ₂ /Al ₂ O ₃
H-[Al]Beta	69.4	8.5	—	0.3	0.21	12.1
H-[Al,B]Beta	72.39	4.28	0.28	0.04	0.03	16.9

ное изоморфное замещение катионов кремния в кремнекислородном каркасе на другие катионы по типу $Si^{4+} = M^{n+}$, где $n \neq 4$. В работах [4, 5] было показано, что внедрение атомов бора в структуру цеолитов может усилить их каталитические свойства.

Цеолит Beta ($Na_7^+[Al_7Si_{57}O_{128}]$) представляет собой трехмерный каркас с большими полостями, присутствующими в структуре, которые связаны между собой 12-членными кольцевыми каналами. В работе [6] сообщается, что цеолит HBeta является активным и селективным катализатором для алкилирования изобутана олефинами, который работает даже в мягких условиях (при 80°C). Также он обладает относительно высокой плотностью кислотных центров Бренстеда, которые являются целевыми в реакции алкилирования [7]. Борсодержащий цеолит со структурой Beta имеет структурную формулу $Na_7^+[(Al, B)_7Si_{57}O_{128}]$ [8]. При изоморфном замещении атомов Si на B происходит уменьшение параметров элементарной ячейки, поскольку связь B—O короче связи Al—O. Известно, что чем меньше радиус атома, тем короче длина связи. Таким образом, сокращение среднего межатомного расстояния способствует повышению стабильности кристаллической решетки цеолита [9]. Исходя из выше сказанного, физико-химические, сорбционные и каталитические свойства боросиликатов со структурой цеолитов должны отличаться от алюмосиликатных цеолитов.

Данная работа является продолжением исследования влияния изоморфных замещений в каркасе цеолитов со структурой Beta [10]. Исследование каталитических свойств цеолитов на примере реакции алкилирования изобутана изобутином позволит оценить влияние изоморфного замещения атомов кремния на бор на показатели реакции.

Были исследованы протонные формы цеолита Beta (H-[Al]Beta) и борсодержащего цеолита со структурой Beta (H-[Al,B]Beta). Содержание кремния определяли гравиметрическим методом. Количество алюминия и бора устанавливали с помощью комплексонометрического титрования при pH 5. Методом пламенной фотометрии на атомно-абсорбционном спектрометре ICE 3300 находили концентрацию щелочных металлов. Химический анализ протонированных форм цеолитов представлен в табл. 1. Функциональный состав поверхности образцов исследовали методом адсорбции кислотно-основных индикаторов с различными значениями рКа в интервале от -4.4 до 14.2. Содержание активных центров определяли по изменению оптической плотности водных растворов индикаторов с использованием УФ-спектроскопии поглощения на спектрофотометре LEKISS2109UV. Испытания полученных цеолитов проводили на проточной установке алкилирования следующим образом. Катализатор прокачивали в муфельной печи при температуре 350°C. Затем засыпали в реактор в токе осушенного азота, во избежание попадания влаги. Сырье содержало 5% изобутена и 95% изобутана. Процесс проводили при температуре 80°C, давлении 0.6 МПа, объемной скорости подачи жидкого сырья 3 ч^{-1} на стационарном слое твердых частиц катализатора. Результаты, полученные с образцами H-[Al]Beta и H-[Al,B]Beta представлены в табл. 2.

По данным химического анализа, при декатионировании значительная часть катионов бора выходит из силикатного каркаса и лишь 35% атомов бора остается в тетраэдрических позициях каркаса. Установлено, что в результате декатионирования на-

Таблица 2. Данные по каталитической активности образцов

№	Образец	30'	60'	C ₅ –C ₇	C ₉₊	C ₈
1	H-Beta	99.5	96.6	73.8	15.8	10.4
2	H-Beta-B	99.8	96.2	55.6	22.2	21.2

трий и калий практически полностью были удалены из структуры цеолитов. Увеличение решеточного модуля в борсодержащем цеолите свидетельствует об уменьшении параметров элементарной ячейки и подтверждает присутствие атомов B^{3+} в изоморфных позициях в кремнекислородном каркасе.

Анализ поверхности исследуемых образцов (рис. 1) показал, что концентрация мостиковых Бренстедовских кислотных центров (БКЦ) с рКа 5, определяющих кислотные свойства цеолитов, увеличивается в образце H-[Al,B]Beta, по-видимому, за счет синергетического эффекта каркасного бора, сосуществующего с каркасным алюминием. Небольшое количество слабых БКЦ с рКа 2.5, ускоряющих побочные реакции, присутствует только на поверхности цеолита H-[Al]Beta в виде силанольных OH-групп. Также, вероятно, БКЦ образца H-[Al,B]Beta в результате дегидроксилирования превратились в Льюисовские кислотные центры, что внесло вклад в рост активных центров с рКа 14.2.

Результаты испытаний образцов H-[Al]Beta и H-[Al,B]Beta показывают, что борсодержащие цеолиты обладают большей селективностью по отношению к продуктам C₈, что говорит о том, что атомы бора входят в состав активных центров.

Таким образом, сравнение данных каталитических испытаний образцов H-[Al]Beta и H-[Al,B]Beta показало преимущества и перспективы использования цеолита Beta, содержащего катионы B^{3+} в алюмосиликатном каркасе, в отношении увеличения селективности катализатора.

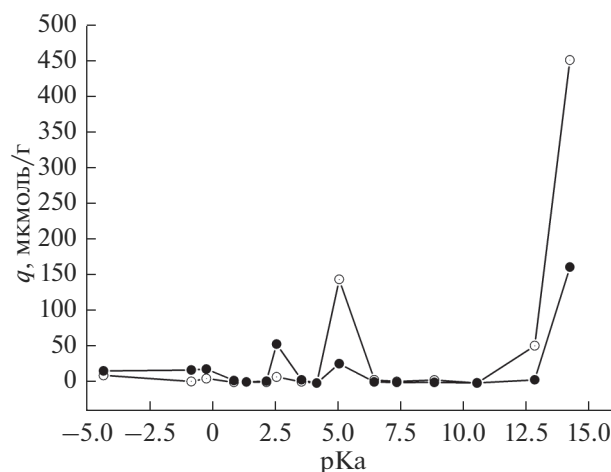


Рис. 1. Спектр распределения активных центров на поверхности образцов: ● — H-[Al]Beta; ○ — H-[Al,B]Beta.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kulprathipanja S.* Zeolites in Industrial Separation and Catalysis. Weinheim. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA. 2010. P. 507–508.
2. Патент России, № 2700792, 2019. Способ получения катализатора для осуществления процесса алкилирования парафинов олефинами.
3. *Шириязданов Р.Р.* Научно-прикладные основы процесса алкилирования изобутана олефинами на цеолитсодержащих катализаторах: дис. ... док. тех. наук: 05.17.07. Уфа. 2017. 412 с.
4. *Zhang L., Wang S., Shi D., Qin Z., Wang P., Wang G., Li J., Dong M., Fan W., Wang J.* Methanol to olefins over H-RUB-13 zeolite: regulation of framework aluminum siting acid density and their relationship to the catalytic performance // *Catal. Sci. Technol.* 2020. V. 10. I. 6. P. 1835–1847.
5. *Mihalyi R.M., Lonyi F., Beyer H.K., Szegedi A., Kollar M., Pal-Borbely G., Valyon J.* n-Heptane hydroconversion over nickel-loaded aluminum- and/or boron-containing BEA zeolites prepared by recrystallization of magadiite varieties // *J. Mol. Catal. A-Chem.* 2013. V. 367. P. 77–88.
6. *Unverricht S., Ernst S., Weitkamp J.* Iso-Butandl-Butene Akylation on Zeolites Beta and MCM-22 // *Studies in Surface and Catalysis.* 1994. V. 84. P. 1693–1700.
7. *Costa B.O.D., Querini C.A.* Isobutane alkylation with solid catalysts based on beta zeolite // *Applied Catalysis A: General.* 2010. V. 385. I. 1–2. P. 144–152.
8. *Reddy K.S.N., Eapen M.J., Josh P.N., Mirajkar S.P., Shiralkar V.P.* Physicochemical characterization of boro- and gallo-silicate isomorphs of β -zeolite // *J. Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry.* 1995. V. 20. P. 197–210.
9. *Шавалеева Н.Н., Эрштейн А.С., Павлов М.Л., Басимова Р.А.* Синтез ультрастабильного гранулированного, без связующих веществ цеолита типа Y, и на его основе катализатора трансалкилирования бензола диэтилбензолами // *Прикладные и академические исследования.* 2013. Т. 11. № 4. С. 158–164.
10. *Бразовская Е.Ю., Голубева О.Ю.* Исследование влияния изоморфных замещений в каркасе цеолитов со структурой Beta на их пористость и сорбционные характеристики // *Физика и химия стекла.* 2017. Т. 43. № 4. С. 57–64.