



МАТЕРИАЛЫ ВСЕРОССИЙСКОЙ
НАУЧНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ

III БАЙКАЛЬСКИЙ МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЙ ФОРУМ

9 — 15 июля 2018

Улан-Удэ — оз. Байкал

ЧАСТЬ 1



МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

Российский фонд фундаментальных исследований

International Centre for Diffraction Data

Сибирское отделение РАН

Байкальский институт природопользования Сибирского отделения РАН

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Бурятский государственный университет

Уфимский государственный авиационный технический университет

Санкт-Петербургский государственный университет

МАТЕРИАЛЫ
ВСЕРОССИЙСКОЙ НАУЧНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ
с международным участием

«III БАЙКАЛЬСКИЙ МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИЙ ФОРУМ»

9–15 июля 2018 г., Республика Бурятия

Улан-Удэ – оз. Байкал

ЧАСТЬ 1

Улан-Удэ

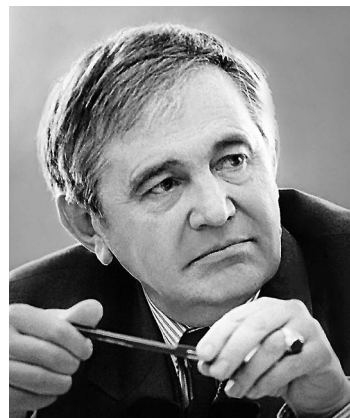
Издательство Бурятского научного центра СО РАН

2018

УДК 54
ББК 24
В 85



Марк Васильевич Мохосов
(1932–1990)
доктор химических наук,
член-корреспондент АН СССР



Федор Андреевич Кузнецов
(1932–2014)
доктор химических наук,
академик РАН

Ответственный редактор
д-р хим. наук **Е. Г. Хайкина**

Издание материалов осуществлено при финансовой поддержке
Российского фонда фундаментальных исследований

В85 **Материалы Всероссийской научной конференции с международным участием «III Байкальский материаловедческий форум» (9–15 июля 2018 г., г. Улан-Удэ). Ч. 1.** – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2018. – 246 с.

ISBN 978-5-7925-0526-1
ISBN 978-5-7925-0527-8 (ч. 1)
DOI 10.31554-978-5-7925-0527-8-2018-5-230

УДК 54
ББК 24

© Коллектив авторов, 2018
© Министерство науки и
высшего образования РФ, 2018
© РАН, 2018
© РФФИ, 2018
© БИП СО РАН, 2018
© Изд-во БНЦ СО РАН, 2018

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ

OXYGEN COORDINATION AND CHARGE MECHANISM OF POLYANION CATHODES FOR METAL-ION BATTERIES

A. M. Abakumov

*Center for Electrochemical Energy Storage, Skolkovo Institute of Science and Technology,
Moscow, Russia
e-mail: a.abakumov@skoltech.ru*

Polyanion compounds (i.e. those comprising the polyanions like PO_4^{3-} , VO_4^{3-} , SO_4^{2-} , SiO_4^{4-} , CO_3^{2-} , BO_3^{3-}) are among the cathode materials which are already commercialized for Li-ion batteries, such as LiFePO_4 , or almost ready for industrial deployment, like $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ for Na-ion batteries. In this talk the polyanion materials will be analysed from the point of view of cation coordination environment of the oxygen atoms belonging to the polyanion groups. Using the 3D framework or layered $A_2M\text{PO}_4\text{F}$ ($A = \text{Li}, \text{Na}$, $M =$ transition metal) cathode materials as model systems we demonstrated that the bonding of the alkali metal cations to the semi-labile oxygen atoms is an important factor affecting electrochemical activity of alkali cations in the polyanion structures. The semi-labile are not included into the $M(\text{O},\text{F})_6$ octahedra, being tetrahedrally coordinated by one P and three alkali cations and forming localized sp^3 -hybridized states. Upon alkali cation deintercalation these oxygens experience severe undercoordination, causing an energy penalty for removing the alkali cations located in the proximity of such semi-labile oxygens. The importance of this semi-labile oxygens stems from their direct influence on the (de)intercalation mechanism, diffusion barriers and antisite defect formation. Dependence of the deintercalation potential of different alkali cation sites on the proximity to the semi-labile oxygens, charge compensation mechanism through the disorder of the Li and transition metal cations and competition between the «two-phase» and «solid solution» deintercalation mechanisms will be discussed.

The work was supported by RFBR (grant 17-73-30006).

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СОВРЕМЕННОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

А. Л. Асеев

*Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск
Национальный исследовательский Новосибирский государственный университет
e-mail: aseev@isp.nsc.ru*

В докладе рассматриваются достижения современных нанотехнологий для формирования наноструктурированных полупроводниковых материалов для микро-, опто- и наноэлектроники. В их числе гетероэпитаксиальные структуры кадмий-ртуть-теллур, элементы СВЧ-электроники и радиофотоники, источники одиночных фотонов, выращиваемые с помощью молекулярно-лучевой эпитаксии, а также структуры кремний-на-изоляторе.

Обсуждаются перспективы имеющихся полупроводниковых структур и новых неорганических материалов для создания базовых элементов универсальной памяти, нейроморфных вычислительных систем и элементов квантовой логики.

ADVANCED MATERIALS CHARACTERIZATION USING POWDER DIFFRACTION TECHNIQUES AND THE POWDER DIFFRACTION FILE™

T. N. Blanton

*International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA, USA
e-mail: tblanton@icdd.com*

Powder X-ray diffraction (XRD) has historically been the analytical technique of choice for phase identification of crystalline materials. Today advances in radiation sources, optics and detectors, allow

scientists to use XRD to probe beyond phase identification and extend studies to investigate material microstructure as well as nanostructure properties. Whether the material of interest being studied is crystalline or amorphous, randomly or preferentially oriented, inorganic or organic, powder or solid, there are many diffraction methods available that can be used to analyze a sample and provide help in understanding how material processing affects material properties. In addition to improvements in diffraction instrumentation, new developments in the ICDD Powder Diffraction File™ (PDF) databases have produced an array of solid state analysis tools resulting from a combination of single crystal and powder diffraction data. Advanced features include: atomic coordinates for Rietveld refinement techniques; amorphous and nano material references; digital simulation tools for evaluating X-ray, synchrotron, electron and neutron diffraction data as well as crystallite size; analysis of two-dimensional diffraction data. ICDD Grants to scientists around the world have resulted in the enhancement of targeted material references published in the PDF including new crystal structures for pharmaceuticals, and modulated structure with up to 6-dimensional indexing and modulation vectors.

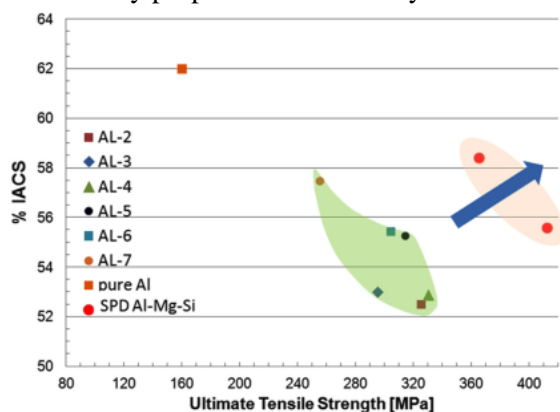
Diffraction methods and the Powder Diffraction File together create a synergy between data collection and data analysis that has been proven to assist scientists in finding a more complete and correct answer to their materials characterization questions. By reviewing the past and present, it is possible to explore what the future may bring for diffraction analysis.

BULK NANOSTRUCTURED METALS WITH MULTIFUNCTIONAL PROPERTIES

R. Z. Valiev

*Ufa State Aviation Technical University, Ufa, Russia
Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia
e-mail: ruslan.valiev@ugatu.su*

In recent years, the development of bulk nanostructured materials (BNM) has become one of the most topical directions in materials science. Nanostructuring of various materials is a key for obtaining extraordinary properties that are very attractive for different structural and functional applications.



Electrical conductivity (in IACS) of the various Al–Mg–Si alloys (AL-2 – AL-7) presently used in electrical engineering for overhead power lines is plotted vs. their ultimate tensile strength and compared with the results on the AA6201 obtained in [3].

During the last two decades, grain refinement by severe plastic deformation (SPD) techniques has attracted special interest since it offers new opportunities for the fabrication of nanostructured metals and alloys for various specific applications [1, 2]. This report is devoted to research and development of a variety of nanostructured metals and alloys with advanced multifunctional properties, when their high mechanical properties (strength, fatigue, wear resistance) go with high physical (electrical conductivity (Fig.), magnetic properties, etc.) or chemical (corrosion resistance, biocompatibility) ones. Physical nature of such unusual combination of properties in nanoSPD materials is discussed and the examples of innovative applications of such materials in engineering and medicine are considered as well.

References

1. Valiev R.Z. // Nature Mater. 2004. Vol. 3. P. 511.
2. Valiev R.Z., Zhilyaev A.P., Langdon T.G. // Bulk Nanostructured Materials: Fundamentals and Applications. New Jersey: John Wiley & Sons, 2014. 456 p.
3. Sabirov I., Enikeev N.A., Murashkin M.Y., Valiev R.Z. // Bulk nanostructured materials with multifunctional properties: Springer, 2015. 161 p.

МАТЕРИАЛЫ СПИНОВОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

Н. В. Волков

ФИЦ «Красноярский научный центр СО РАН»

e-mail: volk@iph.krasn.ru

Стремительно расширяющиеся потребности современного мира ставят новые задачи, которые решить средствами «классической электроники» уже не всегда удается. Необходимо расширение функциональных возможностей существующих устройств и построение приборов, работающих на новых физических принципах. Работы и исследования ведутся в различных направлениях.

Одно из привлекательных направлений, которое бурно развивается – спиновая электроника или спинтроника. В спинтронике, наряду с зарядом, спин электрона представляет собой активный элемент для хранения, обработки и передачи информации. Это, с одной стороны, может расширить функциональные возможности существующих электронных устройств, с другой, открывает возможности для создания устройств обработки и генерации электромагнитных сигналов, работающих на совершенно новых принципах. Вообще под спинтроникой понимают мультидисциплинарную область, центральной темой которой является явление спин-зависимого электронного транспорта в твердых телах, микро- и наноструктурах. Этот раздел охватывает и фундаментальные вопросы спин-зависимых явлений, и прикладные вопросы, связанные с созданием принципиально новых электронных устройств, построенных на возможности манипулировать спиновыми степенями свободы носителей заряда.

Наличие спиновых степеней свободы у носителей заряда проявляется наиболее ярко и порой неожиданным образом, прежде всего, в наноразмерных (спинтроника, в силу ряда причин фундаментального характера, неразрывно связано с нанотехнологиями) многослойных *гибридных структурах*. Речь идет о структурах, состоящих из ферромагнитных и полупроводниковых (диэлектрических) элементов. Почему именно гибридные структуры? Прикладной потенциал магнитных наноструктур хорошо известен. Устройства, построенные на их основе, характеризуются большой скоростью переключения, энерго-независимостью, высокой стабильностью. Они намного более устойчивы, чем традиционные электронные элементы, к воздействию ионизирующего излучения. С другой стороны, свойствами полупроводниковых материалов можно достаточно легко управлять в широком диапазоне, допируя примесями, изменяя температуру, воздействуя электрическим полем или оптическим излучением. Немаловажно, что полупроводниковые структуры являются основой современной электроники, информационных технологий и телекоммуникации. Гибридные структуры сохраняют преимущества и магнитных, и полупроводниковых структур. Кроме того, комбинирование ферромагнитных и полупроводниковых материалов на наномасштабе в структурах с определенной топологией ведет к появлению новых электронных спин-зависимых транспортных эффектов. Наконец, гибридные структуры оказываются совместимыми с традиционной КМОП-технологией.

Очертим круг исследований (и некоторые результаты таких исследований), которые необходимо проводить, чтобы гибридные структуры стали востребованными для реализации устройств спинтроники.

1. Спиновый транспорт в гибридных структурах. Создание спиновой поляризации, управление спиновым состоянием носителей заряда, детектирование спинового тока в полупроводниках. Электрическая спиновая инжекция: неравновесная спиновая поляризация; спиновая аккумуляция; спиновая диффузия. Спиновый транспорт через контакт ферромагнетик/полупроводник (F/S) и структуру ферромагнетик/полупроводник/ферромагнетик (F/S/F). Оптическая ориентация (оптическая спиновая накачка). Резонансные методы создания неравновесных спиновых состояний в гибридных структурах.

2. Устройства на основе гибридных структур. Выбор топологии, многотерминальные планарные устройства. Особенности распространения спин-зависимого тока в структурах с различной топологией. Управление спиновым транспортом в устройствах при помощи магнитного и электрического полей.

3. Барьер Шоттки и поверхностные состояния в гибридных структурах. Роль барьера Шоттки и поверхностных состояний в формировании эффектов спин-зависимого электронного транспорта

в гибридных структурах. Эффект управляемого смещением гигантского магнитоимпеданса в гибридных структурах с поверхностными состояниями.

4. Спин-зависимый транспорт в гибридных структурах в условиях внешних комбинированных воздействий (электрическое и магнитное поля, электромагнитное излучение оптического и СВЧ диапазонов). Гигантский магниторезистивный эффект в гибридных структурах, индуцированный оптическим излучением.

MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES FROM FIRST PRINCIPLES. ATOMISTIC MODELING OF ADVANCED MATERIALS

Yu. N. Gornostyrev

Institute of Metal Physics, UB RAS, Ekaterinburg, Russia
Institute of Quantum Materials Science, Ekaterinburg, Russia
e-mail: yug@imp.uran.ru

By now, *state-of-the-art* first-principle calculations and atomistic modeling becomes an essential tool in understanding of physical mechanisms and reliable prediction of the phase equilibrium, phase transformation and microstructure formation in multicomponent alloys. As results, *ab initio* based modeling is increasingly used in many groups for the development of advanced materials and promoting technology (for example, research programs «Steel – *ab-initio*» (Germany), «Hero-M» (Sweden)). The use of such approaches can important reduces the amount of empirical research and, as follow, the cost of developing new technologies.

Development of new materials throughout most of history has been a result of trial and error. The progress in experimentation and development of theoretical methods based on *ab initio* modeling with the advance of computer technology has led to the *knowledge-based* approach in the design of materials, which is rooted in fundamental scientific principles. The atomistic modeling allows for bridging the gap between theory and experiment as well as the predictions of new chemistry and the structure of alloys with predetermined properties.

Here we present the review of recent progress in the field of first-principle based multiscale simulations approaches and their applications for prediction of properties real materials (see [1–4]). This approach gives a basis for an accurate finite-temperature description of alloys by calculating all the relevant contributions to the Gibbs energy from first-principles, including a configurational part as well as terms due to electronic, vibrational, and magnetic excitations. The atomistic modeling by using Gibbs energy with first principle parametrization provides a solid basis for prediction structure and properties that necessary for developing new materials. We will focus on follow technological important issues: (i) *ab initio* based CALPHAD prediction of phase equilibrium, (ii) decomposition of alloy and precipitation modeling, (iii) effect of grain boundaries (GB) on precipitation, (iv) short-range order formation in magnetic materials, (v) phase transformation and microstructure formation in steel and shape memory alloys.

In particular, we demonstrate that correct accounting of magnetic state is crucially important for understanding of the decomposition and short-range order formation in iron-based alloys. In aluminum alloys the many-body interactions between solutes, originated from elastic distortions are essential; this is the reason for Guinier-Preston zones formation. The features of electronic structure of solute atom can play an important role in solute-GB interactions and determinate of the morphology of GB segregation. We show decisive contribution of magnetic short-range order in the energy relief along the γ - α transformation path and microstructure formation in steel. It is main reason of the regular change in the type of transformation in steel with temperature from martensitic (lattice instability) to ferrite (nucleation and growth). We show the pearlite colony in steel can emerge by an autocatalytic mechanism at overcooling below the critical temperature; wherein magnetism is also essential.

References

1. *Körmann F., Breidi A., Dudarev S.L. et al. // Phys. Status Solid. 2014. Vol. 251. P. 53.*
2. *Abrikosov I.A., Ponomareva A.V., Steneteg P. et al. // Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. 2016. Vol. 20. P. 85.*

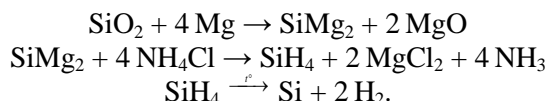
3. *Gorbatov O.I., Gornostyrev Yu.N., Korzhavyi P.A. et al. // Phys. Met. Metallography. 2016. Vol. 117. P. 1293.*
4. *Razumov I.K., Gornostyrev Yu.N., Katsnelson M.I. // Physics of Metals and Metallography. 2017. Vol. 118. P. 362.*

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПРОБЛЕМЫ ЭЛЕКТРОННОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

Б. Г. Грибов

*Научно-исследовательский институт молекулярной электроники, Зеленоград
e-mail: bor-gribov2009@yandex.ru*

В современной микроэлектронике используется несколько сотен специальных материалов. Для создания активных элементов электронных устройств применяются полупроводниковые материалы, такие как кремний, германий, соединения A^3B^5 и A^2B^6 и сложные соединения на их основе, перспективны также карбид кремния, сапфир и другие. Требования к этим материалам заключаются в высокой химической чистоте и в совершенстве кристаллической решетки как самих монокристаллов, так и эпитаксиальных структур. Для создания активных элементов используются также жидкокристаллические вещества и OLED, для создания средств отображения информации. Большие перспективы представляют собой применение органических полупроводников. Наряду с полупроводниковыми материалами широко используются в производстве интегральных схем металлы, окислы, силициды металлов, кислоты, щелочи, органические растворители, фоторезисты, специальные газы, металлоорганические соединения. Важной задачей в производстве электронного кремния является совершенствование технологии производства монокристаллического кремния диаметром от 100 до 400 мм и технологии химико-механической обработки с получением кремниевых пластин. Наряду с получением кремния Сименс-процессом, перспективно его получение разложением моносилана, осуществляемое по схеме:



Моносилановый кремний отличается высоким качеством и позволяет получать высокоомный кремний с сопротивлением свыше 10000 Ом. Относительно соединений A^3B^5 важнейшим направлением является получение эпитаксиальных структур нитрида галлия и поиск оптимального подложечного материала (кремний, карбид кремния, сапфир и др.). Основные задачи в области вспомогательных материалов – получение и сохранение высокой чистоты по примесям до $1 \cdot 10^{-10}$ ат. %, а также поиск новых материалов для литографических процессов. Определяющими в применении вспомогательных материалов в производстве интегральных схем являются не только требования получения высокой чистоты этих материалов, но и сохранение ее в процессе затаривания, транспортировки и производства схем. Для этой цели разработана специальная тара и создана необходимая инфраструктура, включающая создание чистых комнат, подготовку высокочистой воды, технологических и специальных газов, а также исключение контакта специальных реагентов с окружающей атмосферой.

СОВРЕМЕННЫЕ ЯДЕРНЫЕ И РАДИАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

С. Н. Калмыков

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
e-mail: stepan@radio.chem.msu.ru*

Развитие ядерных и радиационных технологий является отличительной чертой технологически развитых стран. Основными направлениями исследований и разработок в области

ядерных и радиационных технологий являются: безопасность ядерной энергетики и, в частности, разработка эффективных методов фракционирования радиоактивных отходов (РАО), вывод из эксплуатации опасных ядерных и радиационных объектов и очистка ранее загрязненных территорий (проблема «ядерного наследия»), ядерная медицина, а также облучение материалов и изделий с различными целями.

В рамках создания ядерного топливного цикла нового поколения проводятся исследования в области как пирроэлектрохимической, так и гидрометаллургической (а также их комбинации) переработки отработавшего ядерного топлива с глубоким фракционированием образующихся РАО. Одна из основных задач – глубокое разделение наиболее опасных долгоживущих альфа-излучающих минор-актинидов (^{237}Np , ^{241}Am) от короткоживущих изотопов лантанидов и минор актинидов (прежде всего ^{152}Eu , ^{154}Eu и ^{244}Cm). Первые предполагается «дожигать» в реакторах на быстрых нейтронах, тогда как вторые – захоранивать в приповерхностных геологических хранилищах. Если выделение нептуния не представляет значительной сложности в виду того, что он может быть переведен в различные степени окисления, задача разделения $\text{Eu}/\text{Am}/\text{Cm}$ остается весьма актуальной. Для выбора подходящей экстракционной системы использованы базовые молекулы на основе N-донорных лигандов (например, на основе диамидов фенантролиндикарбоновых кислот или фенантралиновых дилактамов), в составе которых заместители определяют как устойчивость комплексных соединений с различными катионами и селективность разделения пар Eu/Am и Am/Cm , так и растворимость в технологических растворителях. По результатам суперкомпьютерного моделирования (методы квантовой химии высокого уровня) более 500 структур полидентатных лигандов и их комплексов с актинидами и лантанидами отобраны новые типы структур, обладающие наилучшими экстракционными свойствами по отношению к лантанидам и актинидам с высокой радиационной и гидролитической устойчивостью. Данные расчетов проверены экспериментально как на модельных растворах со следовыми содержаниями радионуклидов, так и на симулянтах РАО с высокими содержаниями компонентов. Исследована радиационная стойкость экстрагентов. Выявлены экстрагенты, например N,N'-диэтил-N,N'-ди(пара-гексил-фенил)-диамид 1,10-фенантролин-4,7-дициано-2,9-дикарбоновой кислоты, обладающие рекордными коэффициентами селективности разделения пар Eu/Am и Am/Cm : около 90 и около 6 соответственно при высокой радиационной и гидролитической стойкости.

Другим важнейшим технологическим направлением, в котором используются современные высокоэффективные методы разделения и концентрирования, является очистка загрязненных природных объектов, прежде всего, поверхностных и подземных вод, от радионуклидов. Для этой цели перспективно использование углеродных наноматериалов, в том числе оксида графена, который может быть получен технологично и недорого в больших количествах. Преимуществами его являются рекордные величины удельной свободной поверхности (до $4000\text{ м}^2/\text{г}$) и высокое содержание кислород-содержащих групп, что обеспечивает эффективное взаимодействие с катионами и последующую коагуляцию.

Наконец, современные методы выделения, разделения и концентрирования элементов необходимы для развития методов ядерной медицины, когда необходимо быстро, технологично (в условиях горячих камер) и с высокой химической и изотопной чистотой выделить тот или иной радионуклид для дальнейшего получения радиофармацевтического препарата. Примером может служить работа по наработке ^{225}Ac путем облучения природного тория протонами средних и высоких энергий. При этом по различным ядерным реакциям образуется около 80 новых радионуклидов 30 химических элементов. Эффективное выделение целевого радионуклида может быть осуществлено в три стадии с использованием методов жидкостной экстракции и экстракционной хроматографии.

Работа выполнена за счет средств грантов РФФИ (проект № 16-53-48013) и РНФ (проект № 14-13-01279).

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ГРУППЫ МАТЕРИАЛОВ СО СТРУКТУРОЙ МИНЕРАЛА ВИТЛОКИТ

Б. И. Лазорьяк, О. В. Барышникова, В. А. Морозов, С. Ю. Стефанович

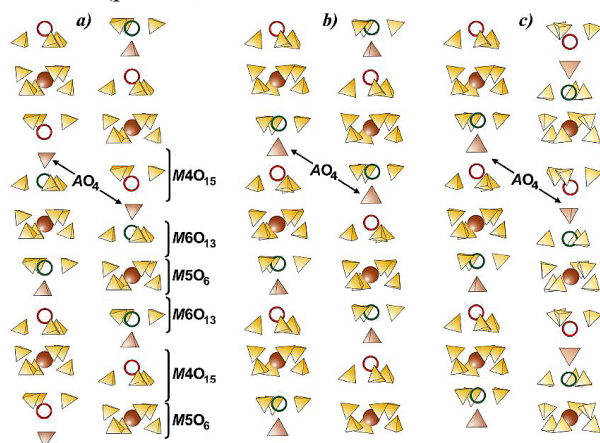
Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

e-mail: bilazoryak@gmail.com

Соединения $\beta\text{-Ca}_3(\text{EO}_4)_2$ ($E = \text{P}, \text{V}$) [1, 2] изоструктурны минералу витлокиту [3]. Они имеют полярную структуру (пр. гр. $R3c$) и обладают сегнето- и антисегнетоэлектрическими, нелинейно-оптическими, ион-проводящими, люминесцентными свойствами. Фазы со структурой $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ являются биосовместимыми и могут применяться в качестве имплантантов костной ткани и как флуоресцентные метки для биологической диагностики. Большинство из этих свойств сочетаются в одном и том же кристалле. Эти свойства зависят от химической природы катионов, их числа и распределения по позициям структуры. Проведенный кристаллохимический анализ показал, что в структуре типа витлокит могут реализовываться изо- и гетеровалентные замещения катионов Ca^{2+} на M^+ , Me^{2+} , R^{3+} и R^{4+} . В этой структуре имеются шесть позиций $M1\text{--}M6$. Позиции $M1\text{--}M3$ и $M5$ всегда заняты катионами, позиция $M6$ всегда остается вакантной, а заселенность позиции $M4$ может меняться от 1 до 0. Введение в структуру катионов с неподеленной электронной парой Pb^{2+} , Bi^{3+} обычно усиливает нелинейно-оптическую активность материалов. В результате замещения кальция на трехвалентные катионы сигнал генерации второй оптической гармоники (ГВГ) в $\text{Ca}_9R(\text{EO}_4)_7$ ($E = \text{P}, \text{V}$) усиливается при $R = \text{PЗЭ}, \text{Y}, \text{Bi}$ и ослабевает при $R = \text{Fe}, \text{In}$. Максимальный сигнал ГВГ обнаружен для $\text{Ca}_9\text{Bi}(\text{VO}_4)_7$. В ванадате кальция замещение кальция на стронций или трехзарядные катионы всегда приводит к уменьшению температуры сегнетоэлектрического фазового перехода. Такое же уменьшение температуры фазового перехода наблюдается при замещении Ca^{2+} на Sr^{2+} и Cd^{2+} в $\text{Ca}_9\text{Bi}(\text{VO}_4)_7$, при замещении на Zn^{2+} наблюдается немонотонное изменение температуры фазового перехода. Замещение Ca^{2+} на Pb^{2+} в $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$ приводит к существенному росту оптической нелинейности (с 20 до 600 ед. кварцевого эталона) и снижению температуры фазового перехода (с $T_c = 1368 \text{ K}$ до $T_c = 723 \text{ K}$). Нелинейно-оптические свойства можно менять, размещая определенные катионы в разных позициях структуры. Благодаря особому строению кристаллы и керамика состава $\text{Ca}_9R(\text{VO}_4)_7$ ($R = \text{La}, \text{Gd}, \text{Lu}, \text{Y}, \text{Al}$) часто используется как матрица-хозяин для введения активных примесных катионов Nd^{3+} , Pr^{3+} , Eu^{3+} , Sm^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} и Yb^{3+} для получения материалов с лазерными и люминесцентными свойствами. В такую матрицу могут входить и несколько разных РЗЭ катионов, что позволяет управлять областью свечения материалов для светодиодов. Также введение разных катионов в структуру типа $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ заметно меняет температуру фазового перехода сегнетоэлектрик-параэлектрик. Температура Кюри сегнетоэлектрика и области свечения также существенно зависят от положения активных катионов в кристаллической решетке. В работе установлены закономерности влияния положения катионов на физико-химические свойства материалов со структурой витлокита. Ванадаты состава $\text{Ca}_9R(\text{VO}_4)_7$ ($R = \text{PЗЭ}, \text{La}, \text{Bi}, \text{Y}$) не имеют центра симметрии (пр. гр. $R3c$) и изоструктурны $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ и $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$. Они могут использоваться как перспективные нелинейно-оптические материалы для удвоения частоты лазерного излучения. Для некоторых из соединений $\text{Ca}_9R(\text{VO}_4)_7$ методом Чохральского выращены крупные кристаллы. Одним из недостатков обсуждаемых кристаллов является их рассеивание лазерного излучения. Кристаллы $\text{Ca}_9R(\text{VO}_4)_7: \text{Nd}^{3+}$ рассматриваются как перспективные лазерные материалы. В частности они удваивают частоту лазерного Nd^{3+} излучения, преобразуя его в зеленый цвет, причем рассеивание лазерного зеленого излучения существенно зависит от состава кристаллов. Например, зеленый свет, порожденный кристаллом $\text{Ca}_9\text{La}(\text{VO}_4)_7: \text{Nd}^{3+}$ заметно рассеивается, в то время как кристаллы $\text{Ca}_{9.03}\text{Na}_{1.08}\text{La}_{0.62}(\text{VO}_4)_7: \text{Nd}^{3+}$ [4] и $\text{Ca}_{8.53}\text{K}_{1.09}\text{La}_{0.95}(\text{VO}_4)_7: \text{Nd}^{3+}$ [5] намного меньше рассеивают зеленое свечение. До настоящего времени не установлены причины рассеивания лазерного излучения кристаллами с одинаковыми кристаллическими структурами, но с разным набором катионов. Выявление причин рассеивания имеет важнейшее значение для целенаправленного управления свойствами монокристаллов с витлокитоподными структурами и, в конечном итоге, для их использования в современной технике для удвоения частоты лазерного излучения. Несмотря на многочисленные попытки

до сих пор не получены крупные кристаллы оптического качества. Рассеивание может быть связано как с нарушением стехиометрии, так и наличием дефектов в кристаллической структуре. Низкое качество монокристаллов кроме того может быть связано и с образованием 180° доменных стенок. Предпринимаются попытки устранения данных недостатков путем введения допирующих катионов, например, Li^+ , Na^+ или K^+ . Качество кристаллов также существенно зависит от условий выращивания. Например, качество кристаллов $\text{Ca}_9\text{Y}(\text{VO}_4)_7$, выращенных из раствора в расплаве Li_3VO_4 , намного выше, чем кристаллов, выращенных из собственного расплава. Кристаллы, выращенные из раствора в расплаве, имеют меньше дефектов и лучшие термические свойства. Рассеивание лазерного излучения монокристаллами $\text{Ca}_9R(\text{VO}_4)_7$ может быть связано и с их мозаичностью. Все монокристаллы $\text{Ca}_9R(\text{VO}_4)_7$ выращивают при высоких температурах (~ 1850 К), что существенно выше температуры фазового перехода сегнетоэлектрик-параэлектрик ($T_c = 1053\text{--}1200$ К).

В параэлектрической фазе половина тетраэдров на оси третьего порядка направлена носиками вверх (рис., а), а вторая половина – вниз. При охлаждении параэлектрическая фаза переходит в сегнетоэлектрическую. Этот переход сопровождается разворотом половины тетраэдров. В сегнетоэлектрической фазе все тетраэдры на оси третьего порядка направлены носиками вверх или вниз (рис., б).



Чередование тетраэдров в пара- (а), сегнето- (б) и антисегнетоэлектрической (с) фазах.

В монокристаллах $\text{Ca}_9R(\text{VO}_4)_7$ позиция $M4$ пустая, и разворот тетраэдров может начинаться в разных точках монокристалла одновременно, что приводит к образованию множества доменов, которые и рассеивают лазерное излучение. В монокристаллах $\text{Ca}_{9.03}\text{Na}_{1.08}\text{La}_{0.62}(\text{VO}_4)_7: \text{Nd}^{3+}$ и $\text{Ca}_{8.53}\text{K}_{1.09}\text{La}_{0.95}(\text{VO}_4)_7: \text{Nd}^{3+}$ позиция $M4$ полностью занята щелочными катионами, которые препятствуют повороту тетраэдров. Необходимым условием для фазового перехода параэлектрик-сегнетоэлектрик является перемещение катионов M^+ из позиции $M4$ в позицию $M6$. Такое перемещение может реализоваться только

в определенных местах кристалла. В этом случае число доменов в кристалле будет существенно меньше и, как следствие, рассеивание лазерного излучения намного меньше.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-13-10340).

Литература

1. Dickens B., Schroede L.W., Brown W.E. // J. Solid State Chem. 1974. Vol. 10. P. 232.
2. Gopal R., Calvo C. // Z. Kristallogr. 1973. Vol. 137. P. 67.
3. Calvo C., Copal R. // Am. Mineral. 1975. Vol. 60. P. 120.
4. Chen X., Zhuang N.F., Hu X.L., Zhuang F.J. et al. // Appl. Phys. B. 2007. Vol. 88. P. 449.
5. Hu X., Chen X., Zhuang N.F., Wang R.F. et al. // J. Cryst. Growth. 2008. Vol. 310. P. 5423.

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ ФЛЮИДОВ ДЛЯ СИНТЕЗА КАТАЛИЗАТОРОВ, СОРБЕНТОВ И ДРУГИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЗАДАНЫМИ СВОЙСТВАМИ

О. Н. Мартъянов

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
e-mail: oleg@catalysis.ru*

В последние десятилетия, благодаря стремительному развитию техники, появлению новых материалов и совершенствованию инженерных решений, с экономической точки зрения все более привлекательным и оправданным становится реализация процессов при повышенных

температурах и давлениях – де-факто в средах, находящихся в суб- или сверхкритическом состоянии – в сверхкритических флюидах (СКФ) [1–3]. Хорошо известно, что СКФ обладают уникальным комплексом свойств и объединяют в себе свойства, характерные для жидкости и газовой фазы. Именно комбинация транспортных и диффузионных свойств, типичных для газовой среды (включая низкую вязкость и отсутствие ограничений, связанных с массообменом на межфазных границах), с плотностью, теплоемкостью, высокой растворяющей способностью, наблюдаемой в жидком состоянии, обеспечивает эффективность использования СКФ в самых разных процессах. Сверхкритические среды могут быть эффективно использованы для проведения химических реакций [4–6], процессов экстракции и сепарации [7–9], синтеза катализаторов [10–13], сорбентов [14, 15] и других функциональных материалов с заданными свойствами [16–18].

Использование СКФ в процессах синтеза в качестве альтернативы традиционным растворителям позволяет часто избежать экологически опасных процессов и использования вредных веществ. Поэтому промышленные компании тратят большие усилия и ресурсы на поиск и разработку процессов в СКФ, осознавая, что экологически чистые процессы кроме всего прочего являются более выгодными и с экономической точки зрения, поскольку минимизируются затраты, связанные с утилизацией, транспортировкой и хранением вредных веществ или побочных продуктов.

Растущий интерес к использованию сверхкритических флюидов для синтеза востребованных функциональных материалов часто обусловлен не только высокой энергоэффективностью и/или экологической безопасностью процессов, но и возможностью получения систем с уникальными свойствами, которые сложно, а порой и невозможно достичь с использованием традиционных подходов, будь то катализаторы или адсорбенты, позволяющие осуществлять процессы с высокой селективностью, или аэрогели для черенковских счетчиков с рекордно большой длиной рассеяния света и уникальной однородностью показателя преломления.

Для эффективного осуществления процессов в суб- и сверхкритических условиях необходимо контролировать не только температуру, давление и концентрации реагентов, но и локальную плотность среды, локальную концентрацию реагентов на атомно-молекулярном уровне в режиме *in situ*. Как оказалось, это особенно важно в условиях гетерогенного процесса, когда изменение локальной концентрации реагентов вблизи твердой границы может приводить к существенным изменениям констант скоростей элементарных реакций, что, в конечном счете, влияет на селективность и механизм процесса в целом [19, 20]. Несмотря на огромный объем накопленных экспериментальных данных о химических превращениях в сверхкритических средах, и, казалось бы, интуитивно понятные свойства СКФ, механизмы кластеризации, нуклеации, супрамолекулярных стадий, зависящие именно от локальных характеристик среды (локальной концентрации, локальной плотности), далеки от ясности [21, 22]. Существующие представления носят достаточно ограниченный характер и имеют слабую предсказательную силу, хотя именно начальные стадии процессов синтеза часто определяют строение и свойства получаемых материалов.

В настоящем докладе на примере известных экспериментальных и теоретических данных анализируются физико-химические особенности сверхкритических флюидов, которые делают перспективным их использование для синтеза катализаторов [23–26], сорбентов [27, 28] и других функциональных материалов [29–33]. Уделено внимание особенностям локальных межмолекулярных взаимодействий в сверхкритическом состоянии как инструменту тонкой настройки свойств СКФ. Обсуждаются сольватационные эффекты и эффекты локального концентрирования в различных гетерогенных системах, которые могут существенно усложнять наблюдаемые превращения.

Литература

1. Aymonier C., Loppinet-Serani A., Reveron H. et al. // J. Supercrit. Fluids. 2006. Vol. 38. P. 242.
2. Kruse A., Vogel H. // Chem. Eng. Technol. 2008. Vol. 31. P. 23.
3. Yan T., Xu J., Wang L.T., Liu Y.D. et al. // RSC Advances. 2015. Vol. 5. P. 75129.
4. Moret S., Dyson P.J., Laurenczy G. // Nature Commun. 2014. Vol. 5. P. 4017.
5. Kozhevnikov I.V., Nuzhdin A.L., Martyanov O.N. // J. Supercrit. Fluids. 2010. Vol. 55. P. 217.
6. Hyde J.R., Licence P., Carter D., Poliakov M. // Appl. Catal. A. 2001. Vol. 222. P. 119.

7. Yao Y., Farac N., Azimi G. // ACS Sust. Chem. Eng. 2018. Vol. 6. P. 1417.
8. Khaw K.Y., Parat M.O., Shaw P.N., Falconer J.R. // Molecules. 2017. Vol. 22. P. 1186.
9. Akalin M.K., Tekin K., Karagoz S. // Environ. Chem. Let. 2017. Vol. 15. P. 29.
10. Hutchings G.J., Bartley J.K., Webster J.M. et al. // J. Catal. 2001. Vol. 197. P. 232.
11. Kondrat S.A., Smith P.J., Wells P.P. et al. // Nature. 2016. Vol. 531. P. 83.
12. Smith P.J., Kondrat S.A., Carter J.H. et al. // Chem. Cat. Chem. 2017. Vol. 9. P. 1621.
13. Thangasamy P., Maruthapandian V. et al. // Catal. Science & Tech. 2017. Vol. 7. P. 3591.
14. Qiao Y., Said N., Rauser M. et al. // Green Chem. 2017. Vol. 19. P. 977.
15. Sun R., Zhang H.B., Qu J., Yao H. et al. // Chem. Eng. J. 2016. Vol. 292. P. 174.
16. Matias T., Marques J. et al. // Colloids Surf. A: Phys. Eng. Aspects. 2015. Vol. 480. P. 260.
17. Maleki H., Duraes L., Garcia-Gonzalez C.A. et al. // Adv. Colloid Interface Sci. 2016. Vol. 236. P. 1.
18. Sasikala S.P., Poulin P., Aymonier C. // Adv. Mater. 2016. Vol. 28. P. 2663.
19. Danilyuk A.F., Kononov S.A., Kravchenko E.A., Onuchin A.P. // Phys. Usp. 2015. Vol. 58. P. 503.
20. Wandeler R., Baiker A. // Cat. Tech. 2000. Vol. 4. P. 34.
21. Collins N.A., Debenedettu P.G., Sundaesan S. // AIChE Journal. 1998. Vol. 34. P. 1211.
22. Trukhan S.N., Yudanov V.F., Martyanov O.N. // J. Supercrit. Fluids. 2011. Vol. 57. P. 247.
23. Трухан С.Н., Юданов В.Ф., Мартьянов О.Н. // СКФТП. 2013. Т. 8. P. 57.
24. Gorbaty Yu., Bondarenko G.V. // J. Mol. Liq. 2017. Vol. 239. P. 5.
25. Nesterov N.S., Paharukova V.P., Yakovlev V.A., Martyanov O.N. // J. Supercrit. Fluids. 2016. Vol. 112. P. 119.
26. Nesterov N.S., Pakharukova V.P., Martyanov O.N. // J. Supercrit. Fluids. 2017. Vol. 130. P. 133.
27. Shalygin A.S., Nuzhdin A.L., Bukhtiyarova G.A., Martyanov O.N. // J. Sol-Gel Sci. Tech. 2017. Vol. 84. P. 446.
28. Motos-Perez B., Quilfen C., Uzio D., Aymonier C. // Chem. Cat. Chem. 2017. Vol. 9. P. 2352.
29. Shalygin A.S., Kozhevnikov I.V., Gerasimov E.Yu. et al. // Microp. Mesopor. Mat. 2017. Vol. 251. P. 105.
30. Nuzhdin A.L., Shalygin A.S., Artiukha E.A. et al. // RSC Advances. 2016. Vol.6. P. 62501.
31. Pakharukova V.P., Shalygin A.S., Gerasimov E.Yu. et al. // J. Sol. State Chem. 2016. Vol. 233. P. 294.
32. Chernov A.I., Predein A.Yu., Danilyuk A.F. // Phys. Status Solidi B. 2016. Vol. 253. P. 2440.
33. Contalbrigo M., Balossino I., Barion L. et al. // Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. A. 2017. Vol. 876. P. 168.

АРОМАТИЧЕСКИЕ ПОЛИАЗОМЕТИНЫ: МАТРИЦЫ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

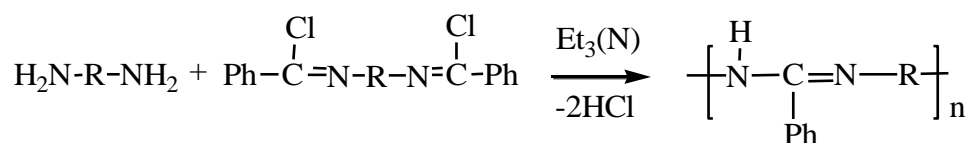
Д. М. Могнонов

*Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ
e-mail: dmog@binm.ru*

В последние два десятилетия отмечен возрастающий интерес к амидинам, как особому классу органических соединений, объединенных в общую группу азометинов по CR=N-фрагменту молекулы. Низкомолекулярные замещенные и незамещенные амидины, в том числе диамидины общей формулы $[H_2N-C(=NH)-Ar]_2R$, находят широкое применение в медицине (противопротозойные, противотуберкулезные средства и ингибиторы различных ферментов), в создании устойчивых к УФ-излучению пластиков (УФ-стабилизаторы), в синтезе биологически активных имидазолинов и имидазолов, а также в органическом (промежуточные соединения при получении различных гетероциклических соединений) и металлоорганическом (хелатирующие фрагменты) синтезе.

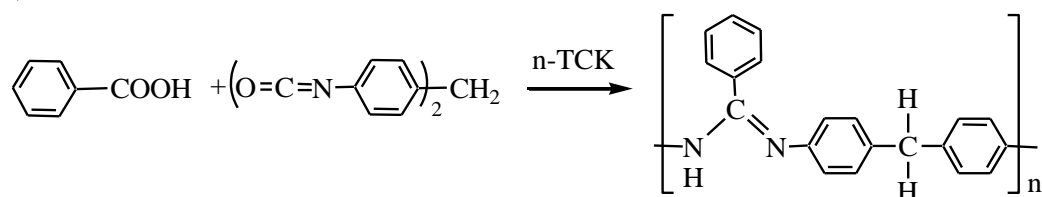
Основные методы, применяющиеся при получении низкомолекулярных амидинов, основаны на реакции аминов с карбоновыми кислотами, амидами, кетениминами, имидоэфирами, нитрилами и имидоилхлоридами в присутствии конденсирующих агентов. Только немногие из перечисленных способов используются в синтезе соответствующих полимеров. Одним

из возможных путей синтеза полиамидинов является поликонденсация ароматических бис-имидоилхлоридов общей формулы $R_1[C(X)=NAr_2]_2$ с диаминами:

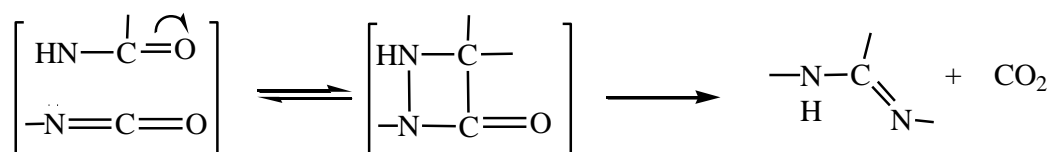


Вместе с тем, бис-имидоилхлориды являются производными имидовых кислот, получение которых представляет значительные трудности, а в реакциях с нуклеофильными реагентами они ведут себя аналогично склонным к гидролизу хлорангидридам карбоновых кислот. Стремление преодолеть эти недостатки и найти более технологические методы привели к синтезу полиамидинов на основе доступных и недорогих изоцианатов.

Получение полиамидинов на основе бензойной кислоты и 4,4'-дифенилметандиизоцианата, в присутствии каталитических количеств *n*-толуолсульфокислоты (*n*-ТСК), представлено следующей схемой:



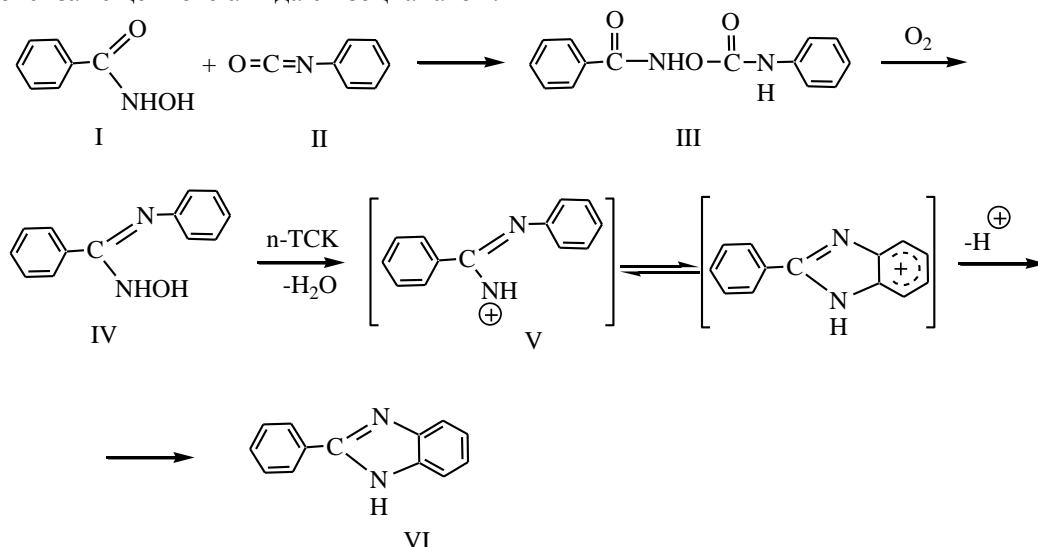
Амид, образующийся в результате реакции бензойной кислоты с изоцианатом, реагирует со второй функциональной группой диизоцианата по механизму [2+2]-циклоприсоединения, характерного для соединений с кумулированными двойными связями и представляет одностадийный согласованный процесс, включающий строго одновременное образование двух новых σ -связей в высокоупорядоченном переходном состоянии. Декарбоксилирование завершает образование полиамидина:



Полученный полимер растворим в органических растворителях, его строение подтверждено данными элементного анализа, ИК и ЯМР C^{13} спектроскопии.

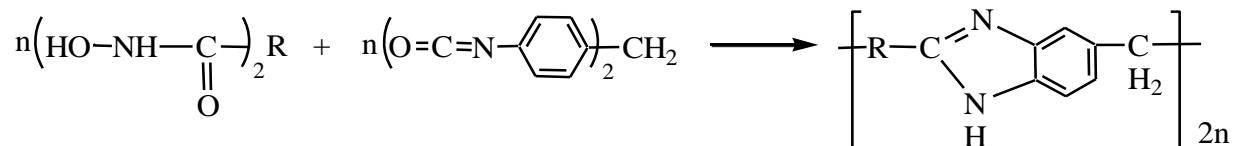
Несмотря на комплекс собственных полезных свойств, полиамидины представляют интерес как интермедиаты для соответствующих ароматических полибензимидазолов (ПБИ).

Механизм подобного превращения может быть представлен реакцией *N*-гидроксизамещенного амида с изоцианатом:



В результате миграционного присоединения I и II образуется сложный уредоамид бензойной кислоты (III), бурное выделение CO₂ при 130–140°C свидетельствует об образовании N-гидроксиамидина (IV), который в присутствии *n*-толуолсульфокислоты (*n*-ТСК) образует промежуточный нитрениевый катион (V), о чем свидетельствует кратковременное окрашивание реакционной среды в красный цвет ($\lambda_{\text{макс}} = 635, 410 \text{ нм}$). Для нитрениевого катиона характерна реакция электрофильного замещения в ядро, с образованием 2-фенилбензимидазола (VI).

Синтез высокомолекулярного ПБИ по этой схеме был реализован с участием бис-гироксаминовых кислот и диизоцианатов:



Полученные ПБИ растворимы в амидных растворителях, средневесовая молекулярная масса (M_w), определенная методом неразрушающей абляции при действии субмиллиметрового излучения лазера на свободных электронах, составляет 8.9–10.2 кДа. Строение ПБИ подтверждено данными элементного анализа, ИК и ПМР спектроскопии.

Полученные ПБИ сопоставимы по свойствам с ароматическими ПБИ, полученными по традиционной схеме на основе *o*-фенилдиаминов и дикарбоновых кислот.

Кроме того, ПБИ представляют перспективный тип полимерных мембранных материалов для альтернативных источников энергии, поскольку после допирования фосфорной кислотой они приобретают протонную проводимость и способны сохранять ее вплоть до 160–200°C. Поскольку ПБИ не имеют ионной проводимости, а приобретают ее при допировании в H₃PO₄, необходимо снизить растворимость полимера в растворах минеральных кислот, при сохранении прочностных показателей материала. С этой целью получены полимер-полимерные смеси типа полу-ВПС, структурированием реактопласта (полибисмалеимидная смола, ПАИС) на матрице линейного ПБИ. Количественные термодинамические характеристики смешения ПБИ и ПАИС, указывающие на большую или меньшую несовместимость полимерных компонентов, использованы для выбора оптимального состава полу-ВПС. В соответствии с полученными значениями параметра Флори-Хаггинса и термодинамических функций смешения, смесь ПБИ:ПАИС состава 90 : 10 обнаруживает наиболее высокие механические показатели.

По данным импедансной спектроскопии при комнатной температуре ионная проводимость исходной мембраны ПБИ:ПАИС состава 90 : 10, обработанная фосфорной кислотой, составляет $1.15 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. С увеличением температуры проводимость мембраны возрастает, достигая значения $3 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при 160°C.

MULTISCALE DEFECTS INDUCED CRITICALITY UNDER PLASTIC DEFORMATION AND DAMAGE–FAILURE TRANSITION IN ADVANCED MATERIALS

O. B. Naimark

Institute of Continuous Media Mechanics UB RAS, Perm, Russia
e-mail: naimark@icmm.ru

Much interest has been shown in fundamental problems of plasticity failure due to mesoscopic nature of this phenomenon related to the multiscale damage accumulation (microcracks, microshears). Solid with these defects reveals the properties of out-of-equilibrium systems and field description of deformed solids should be consistent with theory of defects and physics of damage-failure transition in terms of continuous variables characterizing the behavior of defect ensembles. Statistical approach for the description of out-of-equilibrium states of solid with defects was developed in [1, 2] and allowed the formulation of the field description. Mechanisms of multiscale structural relaxation induced by mesoscopic defects is the consequence of characteristic form of out-of-equilibrium free energy, corresponding free energy release in terms of internal variables and realizes as specific type of critical phenomena in solids with defects – structural-scaling transition. Internal variables represent the defect

induced strain (defect density tensor) and the susceptibility of material to the defects growth in terms of the ratio of two characteristic scales: mean size of defects and spacing between defects as parameters of defects interaction. Nonlinearity of free energy release provides the qualitative changes in the kinetics for defect density tensor (defect induced strain) leading to the nucleation of damage localization areas (with characteristic fractography images on the fracture surface). The sizes of damage localization areas and temporal dynamics of defects accumulation are given by the self-similar «blow-up» solution for damage evolution equation. These self-similar solutions are localized on characteristic lengths and represent the set of collective modes of defects. The subjection of solid behavior to the set of these collective modes leads to qualitative changes of crack dynamics (transition from steady to branching regime of crack propagation), scale universality of fragmentation statistics and self-similar scenario of failure under dynamic and shock wave loading [3].

Theoretical and experimental study is devoted to mechanisms of structural relaxation caused by different types of metastable states in continuous media with defects, strain instability and fracture in a wide range of load intensities. It is shown that the «decay» of the metastable states is accompanied by the origin and development of multi-scale collective modes of mesodeflects ensembles (microshears, microcracks) in a non-equilibrium (structural-scaling) transitions and is described by the kinetics of two structural variables - defect density tensor having a sense of deformation due to defects, and structural scaling parameter. Defect induced mechanisms of structural relaxation are linked to the generation of different types of the collective modes of defects, that have the nature of self-similar solutions: auto-solitary waves providing the multiscale plastic strain localization and blow-up dissipative structures providing the damage localization kinetics. Dynamics of excitation and evolution of collective modes are linked to the mechanisms of instability and failure in condensed media with defects and used to explain the original experiments: elastic-plastic transition in shock waves (relaxation of the elastic precursor, universality of plastic wave fronts in metals and liquids), «resonant» excitation of multiple spall failure and failure waves, spatial-temporal universality of fragmentation statistics in the glass and ceramics in wide range of load intensity.

The subjection of solid responses to mentioned self-similar solutions is analyzed both theoretically and experimentally with the goals to explain the power law universality of the structured plastic wave fronts (the Swegle-Grady laws) in metals and failure waves initiation and propagation in fused quartz [4]. It was shown that both self-similar solutions represent the universality class providing both statistical self-similarity for plastic strain instability (the «heavy» tails) under quasi-static deformation and structured four power universality of structured plastic wave fronts [3]. The last case corresponds to the resonance nature of the solitary defect induced waves providing the mechanisms of structural relaxation leading to the power plastic wave universality, including the reloading conditions. Experimental study was conducted for the plate impact tests combined with the VISAR registration of the free surface velocity. Similar situation occurs at the propagation of the compressive waves in fused quartz rod (the Taylor test combined high speed framing of the shadow pattern. The failure wave nature was explained as the resonance excitation of the blow-up dissipative structures related to multiscale microshears dynamics [4].

The assessment of the lifetime of critical engineering structures, in particular those for aircraft engines, poses qualitatively new fundamental problems related to evaluation of the reliability of materials under cyclic loading in excess of 10^9 – 10^{10} cycles corresponding to the so-called gigacycle fatigue range. This interest is caused by the fact that the fatigue lifetime of many critical structures operating under cyclic loading conditions exceeds a multicycle range. The gigacycle fatigue range can be characterized by some features, where of special interest is the range pertaining to the number of cycles $N \approx 10^9$. The behavior of materials in this range reveals some qualitative changes in the mechanisms governing both the nucleation of cracks and their propagation.

The influence of random statistic and dynamic loads on the lifetime of materials under gigacycle fatigue regime is a subject of much current interest for aircraft motor companies in the context of solving the problem of reliability (longevity) of materials under real operating conditions [5]. For example, this concerns the lifetime of gas turbine engine blades during their coincidence with solid particles, usually called foreign object damage. According to the national program of the United States concerning multi- and gigacycle fatigue researches, the solution to this problem is to use the available fundamental results for establishing the dependence of the multi-scale evolution of defect structures in materials on loading conditions and the structural analysis data for predicting the kinetics of nucleation

and propagation of cracks in the material with defect structures of different scale levels, optimizing the material structure and finding materials with low sensitivity of longevity to random dynamic loads under multi- and gigacycle fatigue conditions.

Research was supported by the project n. 17-01-00867 a of the RFBR.

References

1. Naimark O.B. // Phys. Mesomech. 2003. Vol. 6. P. 39.
2. Naimark O.B. // In: Advances in multifield theories of continua with substructure. Ed.: G.Capriz, P.Mariano. Boston, Birkhauser, 2004. P.75.
3. Naimark O.B., Bayandin Yu.V., Zocher M.A. // Phys. Mesomech. 2017. Vol. 20. P. 10.
4. Naimark O.B. // Int.J.Fracture. 2016. Vol. 202. P. 271.
5. Betekhtin V.I., Kadomtsev A.G., Narykova M.V. et al. // Physical Mesomechanics. 2017. Vol. 20. P. 78.

MICROSTRUCTURE, MECHANICAL PROPERTIES AND ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF THE AL ALLOY, SUBJECTED TO THE NOVEL SPD METHOD – HIGH PRESURE TORSION EXTRUSION

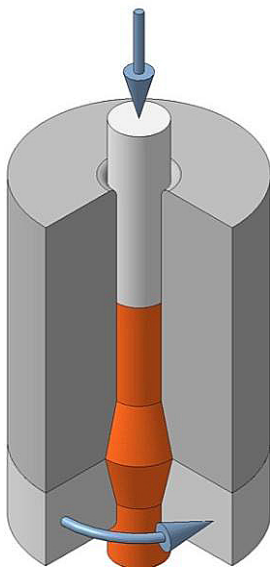
M. Yu. Murashkin^{1,2}, A. A. Sirotnin¹, V. U. Kazykhanov¹, R. Kulagin³,
Yu. Ivanisenko³, R. Z. Valiev^{1,2}

¹ Institute for Physics of Advanced Materials, Ufa State Aviation Technical University, Ufa, Russia

² Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia

³ Institute of Nanotechnology, Karlsruhe Institute of Technology, Karlsruhe, Germany
e-mail: m.murashkin.70@gmail.com

High Pressure Torsion Extrusion (HPTE) is a novel and the most promising in terms of industrial use process of severe plastic deformation (SPD), because in a combination with Conform™ technology it can be used for the manufacturing of long rod-shape billets with ultrafine grained structure. During HPTE, the specimen is extruded through sectional containers rotating relative to each other (Fig.). The HPTE technique exploits the deformation mechanics of HPT in rod-shape samples and is capable of applying high strain to materials in one pass. During processing samples are exposed to a gradient of strain – similar to conventional HPT.



Schematic illustrations of HPTE process [1]

Samples of the commercial Al 6101 alloy with a typical chemical content, namely: 0.58 Mg; 0.54 Si; 0.23 Fe; 0.003 Cu; 0.01 Zn; 0.012 (Σ Ti + V + Cr + Mn); res. Al (wt. %) after solid solution treatment were processed using HPTE technique with different regimes at 100°C. Some specimens after room temperature HPTE were artificially aged (AA) at temperatures of 130 and 170°C.

The microstructure, hardness, tensile properties and electrical conductivity of samples in as-processed state and after AA were analyzed. It has been established that HPTE-processing with accumulated strain of 1 leads to the formation of a gradient microstructure with ultrafine grained (UFG) structure with elongated grains with sizes in the range of 500–900 nm on the sample. As-processed samples revealed high ultimate tensile strength ≥ 320 MPa, and electric conductivity was in the range 29.2–30.3 MS/m (50.3–52.2 % IACS respectively), depending on the processing regime. AA after HPTE resulted to the simultaneous increase both in the strength for ~ 10 % and electrical conductivity up to 33.8 MS/m (58.2 % IACS).

The influence of the HPTE regimes and subsequent AA on the microstructure and properties of the 6101 alloy are discussed.

M.Yu. Murashkin would like to thank the Russian Science Foundation for financial support of this research by Project no. 17-19-01311.

Түгелгээ

1. *Ivanisenko Yu., Kulagin R., Fedorov V. et al. // Mat. Sci. Eng. 2016. Vol. A664. P. 247.*

CHARACTERIZATION OF SHIVEE-OVOO COAL AND IT'S PYROLYSIS PRODUCTS

**B. Purevsuren¹, J. G. Bazarova², S. Batbileg¹, B. G. Bazarov²,
D. Batkhishig¹, S. G. Dorjieva²**

¹ *Institute of Chemistry and Chemical Technology, MAS, Ulaanbaatar, Mongolia*

² *Baikal Institute of Nature Management SB RAS, Ulan-Ude, Russia*

e-mail: bpurevsuren.icct@gmail.com

Mongolia is coal rich country and has 175 billion tones of geologically estimated coal resources including high quality bituminous, subbituminous and lignite coals. More than 70 % of these coal resources belong to the brown coals. The Shivee-Ovoo brown coal deposit is one of the largest with it's 2.7 billion tones resources in the central economic region of Mongolia. It has been worked as an open-cast mine since 1990 and is used in thermal power stations in Ulaanbaatar city.

Our present investigation on Shivee-Ovoo coal focused on characterization of the initial coal and it's hard and liquid products after pyrolysis. First of all on the basis of proximate and ultimate analysis of Shivee-Ovoo coal have been confirmed that the Shivee-Ovoo coal is oxidized brown coal of lignite type with B2 mark. The thermal degradation process of Shivee-Ovoo coal was investigated by thermogravimetric analyzer and first time determined the thermal stability of the coal sample by determination of thermal indices such as $T_{5\%} - 71.85^{\circ}\text{C}$; $T_{15\%} - 321.18^{\circ}\text{C}$; $T_{25\%} - 490.64^{\circ}\text{C}$ from the TG curve, which are the characteristics of lower thermal stability.

The pyrolysis of Shivee-Ovoo coal carried out at different heating temperatures and determined the yields of obtained hard, liquid and gas products. A most suitable heating temperature was chosen 500°C , in which the yield of condensed liquid product – 6.28 % (tar) was higher. The yield of all liquid (tar and pyrolysis water) and gas products (44 %) shows that there was an intensive thermal decomposition of the coal organic mass with higher degree of conversion. This results also confirm the above mentioned and determined lower thermal stability characteristics of Shivee-Ovoo coal and it is more suitable for gasification and liquefaction.

Also the yield of hard product is 56.48 % at 500°C , which is also important product of the pyrolysis of Shivee-Ovoo coal and it's proximate analysis results show that the volatile matter content decreased 3 times and increased calorific value by 1000 kcal in comparison with the initial coal sample indicating that it can be used as a smokeless fuel.

The determined chemical composition of pyrolysis tar in group organic compounds by chemical analysis show that the tar consists mostly neutral oils with highest content – 81.9 %, asphaltenes – 13.6 %, free carbons – 3.93 % and organic bases, organic acids, phenolic compounds are less than 1.0 %.

The tar also was distilled at room temperature and obtained several fractions with different boiling temperature ranges including yellow colored light fraction – 15.93 % ($18-180^{\circ}\text{C}$), brown colored middle fraction – 15.44 % ($180-330^{\circ}\text{C}$) and black colored heavy fraction – 44.53 % ($> 330^{\circ}\text{C}$).

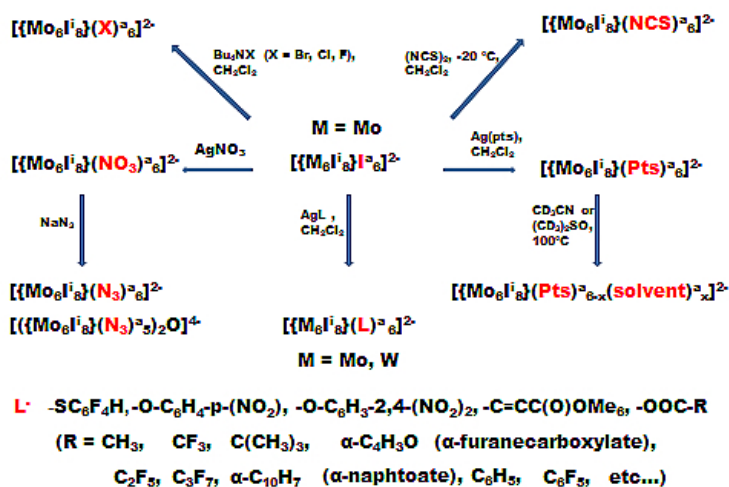
The solubility and chemical composition of pyrolysis the tar of Shivee-Ovoo coal investigated by GC/MS analysis and registered totally 68 peaks (signals) for the soluble in hexane, 100 peaks for the soluble in toluene and 100 peaks for the soluble in a mixed solvent of methylenchloride and methanol (1:1 volum ratio) fractions. Have been determined and identified 22 organic compounds soluble in hexane, 45 organic compounds soluble in toluene and 21 organic compounds soluble in a mixed solvent of methylenchloride and methanol fractions from each related totally registered peaks.

ИОДИДНЫЕ КЛАСТЕРЫ РАННИХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ – ОСНОВА ДЛЯ НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

М. Н. Соколов

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск
e-mail: caesar@niic.nsc.ru*

Октаэдрические галогенидные кластерные комплексы молибдена и вольфрама $\{M_6(\mu_3-X)_8L_6\}$ ($M = Mo, W$; $X = Cl-I$, L – монодентатный лиганд) структурно связаны с хорошо известными сверхпроводящими фазами Шевреля и обладают интересными фотофизическими свойствами [1]. Наиболее изучены хлоридные и бромидные кластеры молибдена, и лишь сравнительно недавно показано, что иодидные кластеры молибдена, долгое время остававшиеся практически вне поля зрения, обладают рекордными фотофизическими характеристиками среди всего семейства октаэдрических кластеров переходных металлов [2, 3]. Октаэдрические кластеры вольфрама изучены в меньшей степени, при этом иодидные кластеры практически не изучены [4]. Помимо сходства в фотофизических свойствах, иодидные кластеры вольфрама вызывают интерес уникальным сочетанием тяжелых (т.е., обладающих высоким фактором рассеяния рентгеновских лучей), атомов в кластерном ядре $\{W_6I_8\}^{4+}$. Подобное обстоятельство делает производные таких кластеров перспективными рентгеноконтрастными веществами. Еще более привлекательны с этой точки зрения кластеры тантала $\{Ta_6I_{12}\}^{2+}$, о химии которых практически ничего неизвестно [5]. В докладе будет рассмотрена химия октаэдрических иодидных кластеров молибдена, вольфрама и (впервые!) тантала, их важнейшие физические свойства (в первую очередь люминесцентные, сенсорные, фотосенсибилизирующие), способы получения материалов с заранее заданными свойствами на их основе и области потенциального применения материалов на основе иодидных кластеров ранних переходных металлов.



Литература

1. Prokopuk N., Shriver D.F. // Adv. Inorg. Chem. 1999. Vol. 46.P. 1.
2. Sokolov M.N., Mihailov M.A., Peresyphkina E.V. et al. // Dalton Trans. 2011.Vol. 40. P. 6375.
3. Mikhailov M.A., Brylev K.A., Abramov P.A., Sakuda E., Akagi S., Ito A., Kitamura N., Sokolov M.N. // Inorg. Chem. 2016. Vol. 55. P. 8437.
4. Sokolov M.N., Brylev K.A., Abramov P.A., Gallyamov M.R., Novozhilov I.N., Kitamura N., Mikhaylov M.A. // Eur. J. Inorg. Chem. 2017. Vol. 35. P. 4131.
5. Bauer D., Schnering H.G., Schäfer H. // J. Less-Common Metals. 1965.Vol. 8.P. 388.

OXYGEN NONSTOICHIOMETRY AND ELECTROTRANSPORT IN THE La_2NiO_4 -BASED SOLID SOLUTIONS

V. A. Cherepanov, A. R. Gilev, E. A. Kiselev

Ural Federal University the first President of Russia B.N. Yeltsin, Ekaterinburg, Russia
e-mail: v.a.cherepanov@urfu.ru

Partially substituted $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{Ni}_{1-y}\text{T}_y\text{O}_{4+\delta}$ solid solutions ($M = \text{Ca}, \text{Sr}; T = \text{Mn}, \text{Fe}$) attract significant interest as promising cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFC) [1] due to the set of desirable properties, such as stability, mixed electronic and oxygen ionic conductivity, thermal expansion coefficient (TEC) values, reasonable chemical stability towards to solid electrolyte materials, etc.

The solid solutions were prepared by glycine–nitrate (GNT) and citrate–nitrate (CNT) combustion techniques. Phase purity of the samples was examined by X-ray powder diffraction (XRD). The structural parameters were refined by the Rietveld method. The absolute values of oxygen content at room temperature in the samples were calculated from the results of the dichromate titration or iodometric titration technique. The temperature dependency of oxygen nonstoichiometry was determined by thermogravimetric analysis (TGA) and oxygen partial pressure dependencies were measured by coulometric titration. The thermal expansion was measured by dilatometry and high-temperature (HT-XRD). The temperature dependencies of the total conductivity and Seebeck coefficient were measured simultaneously by a standard 4-probe DC technique with Pt wire leads. Oxygen-ion transport was studied by steady-state oxygen permeation and modified Hebb–Wagner polarization methods. Finally, the electrochemical performance of the La_2NiO_4 -based cathode materials have been studied in the test single cells.

All studied oxides possess the tetragonal K_2NiF_4 type structure, sp. gr. $I4/mmm$. It was shown that depending on the nature and concentration of dopants as well as environment conditions (T, P_{O_2}) the studied oxides can exhibit both excess and deficiency in oxygen content related to the stoichiometric composition. A number of models exploiting point defect approach have been used in order to analyze the obtained dependencies of oxygen content versus T and P_{O_2} . Joint analysis of the defect structure and transport properties revealed that electron holes can coexist in both localized and quasi-delocalized states in the oxide: the former corresponded to high-spin state Ni^{3+} and the latter to low-spin state Ni^{3+} . The obtained values of the mobilities of localized electron holes are significantly smaller than quasi-delocalized ones [2–4].

The oxygen permeation flux through the $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$ membranes is strongly affected by the strontium and iron amount. It was shown that both bulk diffusivity and surface exchange processes can contribute to the limiting stage of oxygen transfer through the membrane. The introduction of the dopants affects the oxygen content and, hence, the bulk conduction. As a result, the ionic conductivity increases with the iron content (y) despite the increase in activation energy values. The introduction of dopants may induce or eliminate surface exchange limitations in the $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4+\delta}$ materials [5].

Electrochemical examination of the La_2NiO_4 -based cathode materials in the test single fuel cells show that simultaneous alkali earth and iron doping can improve the performance of the La_2NiO_4 -based cathode material [1].

References

1. Gilev A.R., Kiselev E.A., Cherepanov V.A. // in IV Sino-Russian ASRTU Symposium on Advanced Materials and Materials and Processing Technology, KnE Materials Science, 2016. P. 64.
2. Gilev A.R., Kiselev E.A., Cherepanov V.A. // RSC Advances. 2016. Vol. 6. P. 72905.
3. Gilev A.R., Kiselev E.A., Zakharov D.M., Cherepanov V.A. // Solid State Sciences. 2017. Vol. 72. P. 134.
4. Gilev A.R., Kiselev E.A., Cherepanov V.A. // Solid State Ionics. 2015. Vol. 279. P. 53.
5. Gilev A.R., Kiselev E.A., Cherepanov V.A. // J. Mater. Chem. A. 2018. DOI: 10.1039/C7TA07162K.

Секция 1

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ
И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ
АСПЕКТЫ
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

СВЯЗЬ СТРУКТУРЫ
С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ
СВОЙСТВАМИ

ОБЛАСТЬ ГОМОГЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ТРИ-(8-ОКСИХИНОЛЯТА) АЛЮМИНИЯ

А. А. Аккузина, Н. Н. Козлова, Р. И. Аветисов, И. Х. Аветисов

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва
e-mail: akkuzina@yandex.ru

В последнее десятилетие органическая электроника стремительно развивается в различных областях техники [1]. В особенности впечатляющие результаты достигнуты в технологии органических светоизлучающих диодных структур – OLED. Проблема устойчивости эмиссионных материалов, существенно тормозящая ее прогресс, решена за счет использования материалов с чистотой 4N и выше. Дальнейшее улучшение функциональных свойств материалов возможно на базе фундаментальных исследований органических полупроводников в рамках химии твердого тела.

Прогресс сложных неорганических полупроводников ($A^{III}B^V$, $A^{II}B^{VI}$) напрямую связан с исследованиями точечных дефектов на основе собственных компонентов – дефектов нестехиометрии, образующихся в неорганическом кристаллическом материале в процессе синтеза [2]. Согласно законам классической химической термодинамики, при $T > 0$ К в кристаллической фазе сложного химического состава неизбежно возникновение атомных «точечных» дефектов [3], предельная концентрация которых определяется границами области гомогенности кристаллической фазы. Хотя область гомогенности для большинства соединений очень мала (от 10^{-1} до 10^{-3} мол. %), функциональные структурно-чувствительные свойства (люминесценция, электропроводность, микротвердость и т.п.) кристаллической фазы в этом диапазоне составов могут измениться на порядки величин.

Основой для выбора условий синтеза кристаллических препаратов с заданным отклонением от стехиометрии является $Pi-T-x$ диаграмма. Способы исследования $Pi-T-x$ диаграмм подробно описаны в [4]. Однако до настоящего времени они не нашли применения при исследовании кристаллических органических соединений и, в частности, металлоорганических координационных соединений (МКС), так как считалось, что данные фазы относятся к молекулярным кристаллам, состав которых строго фиксирован.

В [5] при исследовании высокочистых препаратов три-(8-оксихинолята) алюминия (Alq_3) нами впервые показано, что наблюдается закономерное изменение таких структурно-чувствительных свойств, как объем кристаллической ячейки и спектрально-люминесцентных характеристик закаленных кристаллических препаратов, синтезированных при различных температурах и разном давлении пара (P_{8-Hq}) лигандообразующего компонента 8-оксихинолина (8-Hq) в пределах одной полиморфной модификации. Также было обнаружено, что условия синтеза влияют на скорость деградации спектрально-люминесцентных характеристик [6]. Анализ, выполненный при допущении о квазибинарном характере химического соединения, одним из компонентов которого является координационный ион металла, а вторым компонентом – 8-оксихинолят-ион, показал, что такое поведение объясняется формированием атомных дефектов, а именно, вакансий в узлах Al, которые являются классическими дефектами нестехиометрии. В связи с полученными результатами по нестехиометрии Alq_3 стал актуальным вопрос об определении областей гомогенности кристаллических фаз органического полупроводника три-(8-оксихинолята) алюминия.

Изучение моно- и бивариантных равновесий Alq_3 проводили с использованием метода двух температур [7] и разработанной методики определения условий перехода (T, P_{8-Hq}) от бивариантного к моновариантному равновесию с помощью анализа спектрально-люминесцентных характеристик МКС в интервале температур от комнатной до максимальной температуры плавления МКС при контролируемой паро-газовой атмосфере (рис. 1). Во время нагрева ампулы в градиенте температуры 8-Hq испарялся из загруженной исходной смеси и конденсировал на «холодном» конце ампулы, где поддерживалась самая низкая температура. Эта температура (T_{8-Hq}) определяла P_{8-Hq} во всей ампуле в соответствии с уравнениями, приведенными в [5].

Проведено три серии отжигов при фиксированных $P_{8\text{-Hq}}$. В первом эксперименте использовали сублимированный Alq_3 без добавления 8-Нq; при этом во избежание испарения Alq_3 пустой конец ампулы, относительно конца ампулы с препаратом, держали перегретым.

Две других серии отжигов проведены при $P_{8\text{-Hq}} = 144$ Па и $P_{8\text{-Hq}} = 1455$ Па. При этом мы наблюдали характерные сдвиги спектров ФЛ при повышении температуры. Изломы на зависимостях максима длины волны ФЛ от температуры связаны с полиморфными переходами Alq_3 , что подтверждено РФА закаленных кристаллических фаз Alq_3 , полученных в соответствующих условиях. Таким образом, нам удалось построить на диаграмме $P_{8\text{-Hq}}-T$ точки, отвечающие равновесиям $S_i S_j V$ для полиморфных переходов (рис. 2). В настоящий момент проводится определение точек равновесия $S_i\text{-Alq}_3 LV$, отвечающих границе существования твердых фаз Alq_3 на диаграмме $P_{8\text{-Hq}}-T$.

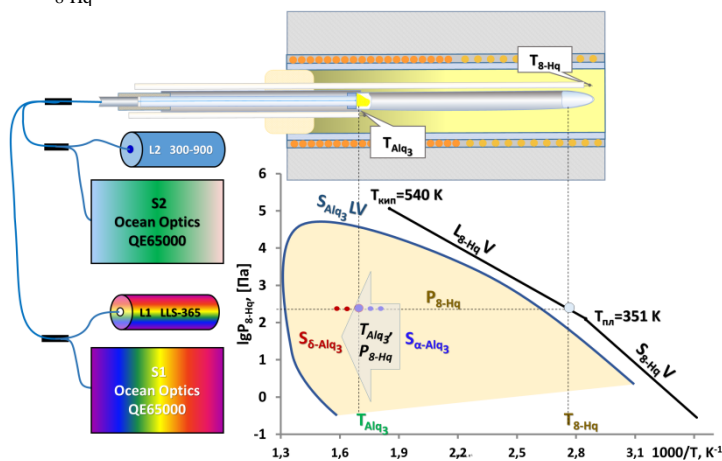


Рис. 1. Схема методики анализа диаграмм $P_{8\text{-Hq}}-T$ для Alq_3 с использованием спектров фотолуминесценции и отражения при высоких температурах при контролируемом давлении $P_{8\text{-Hq}}$.

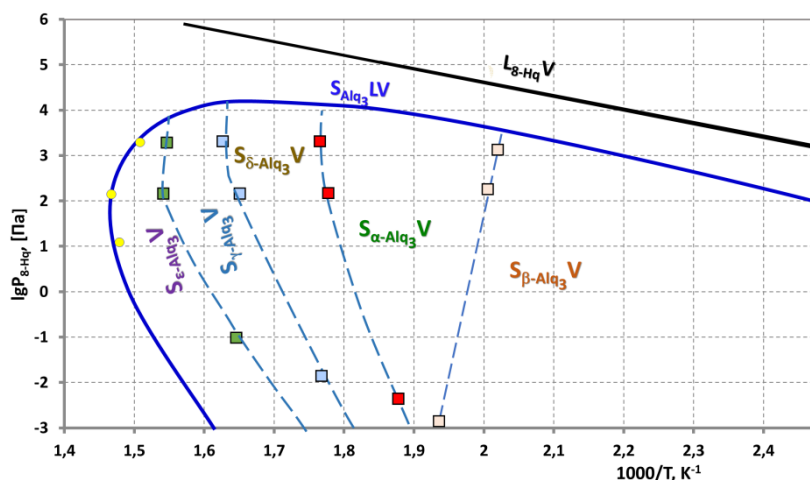


Рис. 2. Предполагаемая $P_{8\text{-Hq}}-T$ диаграмма три-(8-оксихинолята) алюминия.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-32-60035).

Литература

1. Mertens R. The OLED Handbook: OLED-info, 2017. 140 p.
2. Morkoç H. Nitride Semiconductor Devices. Fundamentals and Applications: Wiley-VCH, 2013. 474 p.
3. West A. Solid State Chemistry, 2nd Edition, Student Edition: Wiley, 2014. 480 p.
4. Avetissov I., Mozhevitina E., Khomyakov A. et al. // Cryst. Res. Technol. 2015. Vol. 50, № 1. P. 93.
5. Avetissov I.C., Akkuzina A.A., Avetisov R.I. et al.// CrystEngComm. 2016. Vol. 18. P. 2182.
6. Аккузина А.А., Хомяков А.В., Аветисов Р.И. и др.// Оптика и спектроскопия. 2017. Т. 122, № 4. С. 607.
7. Kroger F.A. The Chemistry of Imperfect Crystals: North-Holland Pub. Co., 1964. 1039 p.

NON-EQUILIBRIUM PHASE TRANSITIONS IN ELECTRODE MATERIALS OF METAL-ION BATTERIES STUDIED BY OPERANDO DIFFRACTION AND SPECTROSCOPIC TECHNIQUES

E. V. Antipov^{1,2}, O. A. Drozhzhin^{1,2}, I. V. Tereshchenko^{1,2}, V. D. Sumanov¹,
M. V. Zakharkin^{1,2}, I. A. Presnyakov¹, A. V. Sobolev¹, A. M. Abakumov^{1,2}.

¹Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

²Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, Russia

e-mail: drozhzhin@hotmail.com

Application of different diffraction and spectroscopic techniques to *operando* studies on the electrode materials became an integral part of the metal-ion battery research. Diverse material's properties can be monitored in *operando* regime: the electrochemical mechanism, phase transformations and stability, crystal structure transformations etc. A vital need in the *operando* methods stems from their inherent advantage in studying the electrochemical response of the materials at the non-equilibrium dynamic conditions mimicking a real battery.

To successfully meet the challenge of comprehensive *operando* studies of different types of materials at different regimes, we created a novel type of electrochemical cell. A number of diffraction and spectroscopic experiments was performed using this cell. We studied phase transitions, crystal structure evolution, changes of valence state and local coordination of Fe and other cations in phosphates, fluoride-phosphates and oxide materials for Li-ion and Na-ion batteries. The obtained results will be discussed in the present report.

This work was supported by the Russian Science Foundation (grant No. 17-73-30006).

КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА ПРИ ФАЗООБРАЗОВАНИИ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Г. П. Александрова¹, А. Н. Сапожников², Б. Г. Сухов¹, Б. А. Трофимов¹

Институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск

e-mail: alexa@irioc.irk.ru

Развитие представлений о наноразмерном состоянии материалов, термодинамический и кристаллохимический аспекты в материаловедении, связь структуры нанокomпозитов с их функциональными свойствами, связаны в основном с разработкой новых способов получения, изучения и модификации наночастиц и наноструктур. Многообразие специфических физико-химических свойств наночастиц во многом определяется их степенью дисперсности, размерным эффектом и состоянием поверхности частиц. Благородные металлы в наноразмерном состоянии обладают рядом новых качеств, у них изменяются физико-химические параметры: появляется плазмонный резонанс, проявляются каталитические и биологически активные свойства, что делает их перспективными объектами при создании новых многофункциональных материалов [1–6]. Нами разрабатывается экологически безопасное направление синтеза новых нанокomпозитов на основе принципов самоорганизации, в рамках которого получены наноразмерные металлополисахариды – наночастицы металлов (золота, серебра, платины и палладия), стабилизированные биополимерными матрицами природных галактозосодержащих полисахаридов [1, 2, 4]. Способ целенаправленного формирования наноразмерных частиц серебра и золота, диспергированных в полимерной матрице арабиногалактана, дает возможность получить терапевтические и композиционные материалы для наноустройств с новыми технологическими характеристиками и свойствами [3, 5, 6]. Для наночастиц металлов актуальной задачей является установление закономерностей пространственно-селективного взаимодействия излучений различного диапазона с наноструктурированными материалами. Имеются сведения, что уменьшение параметров элементарной ячейки металла как одной из характеристик структурного состояния наночастиц, наблюдается для наночастиц многих металлов.

Целью настоящей работы явилось изучение особенностей формирования металлической фазы нанокompозитов золота в присутствии биополимерной матрицы арабиногалактана и выявление размерных кристаллографических эффектов при рентгенографическом исследовании наночастиц.

Рентгенографическое исследование проводили на дифрактометре D8 ADVANCE (Cu-излучение, зеркало Гебеля). Величину параметра элементарной ячейки a и размер L ОКР рассчитывали по отражению 311, значения величин усреднялись по трем измерениям, погрешность измерений оценивали по среднеарифметическому стандартному отклонению. При расчетах параметра ячейки использовали пакет программ DIFFRAC^{plus}EVA13, размер ОКР рассчитывали в приближении фундаментальных параметров, используя пакет программ DIFFRAC^{plus} TOPAS4.

Благодаря установленной нами ранее возможности целенаправленного регулирования компонентного состава наноразмерных металлополисахаридов, в том числе и золотосодержащих, за счет дозированного введения металлосодержащих прекурсоров в процессе синтеза, получены нанокompозиты золота Au-AG в матрице арабиногалактана с варьирующимся в широком интервале от 1 до 17% содержанием металла [3]. Нуль-валентное состояние золота во всех исследованных нанокompозитах подтвердили данными рентгенографического фазового анализа. При формировании в арабиногалактановой матрице наночастиц золота Au-AG, на фоне остающегося на месте максимума интенсивности отражения гало от макромолекулы арабиногалактана появляются уширенные дифракционные линии 111, 200, 220, соответствующие золоту. Линии заметно сужаются при увеличении соотношения металл/матрица. В большой серии изученных образцов нанокompозитов значения межплоскостных расстояний, зависящие от величины параметра решетки a , значительно менялись.

Для полученных нами нанокompозитов Au-AG были определены параметры элементарной ячейки a нуль-валентного наноразмерного золота и размеры областей когерентного рассеяния L ОКР, характеризующие величину образующихся кристаллитов металлов. При этом обнаружена тенденция закономерного увеличения размеров областей когерентного рассеяния при возрастании количественного содержания металлической компоненты в нанокompозитах. Средние размеры наночастиц металлической фазы, оцененные в приближении их равенства ОКР и в предположении, что уширение линий связано только с размером частиц, варьируются для частиц золота 2.8–9.7 нм. По мере возрастания содержания золота в нанокompозитах Au-AG размер ОКР формирующихся наночастиц увеличивается, подчиняясь степенной функции.

При детальном анализе вариабельности рентгенографических характеристик (размера блоков когерентного рассеяния L и параметра элементарной ячейки a) становится очевидно, что при уменьшении размеров ОКР происходит заметное уменьшение параметра решетки в наночастицах металлов. Параметр решетки наночастиц золота снижается от 0.11 до 1.44% при уменьшении размеров ОКР от 7.3 до 2.8 нм.

В состав наночастиц с указанными выше размерными диапазонами по приблизительным расчетам входит 700–28200 атомов золота. Количество атомов в наночастицах с той же закономерностью, как и ОКР, возрастает при увеличении количественного содержания металла в нанокompозитах. Для исследованных нами наночастиц золота доля поверхностных атомов $N_{\text{пов}}$ меняется от 42 до 16%. Настолько большая доля поверхностных атомов обуславливает определяющий вклад поверхности наночастиц золота в присущие им свойства. В частности, для ликвидации избытка поверхностной энергии наночастицы золота взаимодействуют не друг с другом, а с окружающими их макромолекулами арабиногалактана, самоорганизовываясь в стабильные композиты [1, 4].

Многообразие и специфичность свойств наноматериалов определяются размерными эффектами, связанными с изменением свойств вещества вследствие непосредственного изменения размера частиц, вклада границ раздела в свойства системы. Структурные изменения, происходящие в наночастицах, вызваны тем, что при резком возрастании доли поверхностных частиц и их энергии, происходящих взаимосвязано с уменьшением размеров частиц, для снижения полной энергии системы может оказаться выгодной такая деформация кристалла, при которой поверхностная энергия уменьшается, то есть происходит уплотнение структуры [7, 8]. Чем сильнее взаимодействие поверхностных атомов с адсорбированными компонентами реакционной среды, окружающей наночастицу, или чем выше активационный барьер взаимодействий, разрушающих структуру поверхностного слоя, тем меньше размер частиц, при котором образуется устойчивая коллоидная система. По мере роста частиц энергия

деформации возрастает и, пока она не превысит выигрыш в поверхностной энергии, происходит перестройка структуры, характерная для наноразмерного состояния вещества с уменьшенными параметрами элементарной ячейки [9, 10].

Таким образом, мы зафиксировали размерный эффект – изменение рентгенографических свойств наноразмерных частиц в зависимости от их размеров – происходящий при формировании наночастиц золота в полимерной матрице: заметное уменьшение параметра элементарной ячейки, коррелирующее с уменьшением размера ОКР наночастиц. Установлены особенности формирования наночастиц золота, диспергированных в биополимерной полисахаридной матрице арабиногалактана. Обнаружена тенденция к увеличению средних размеров наночастиц при возрастании содержания металлической компоненты в нанокompозитах.

Литература

1. Сухов Б.Г., Александрова Г.П., Грищенко Л.А. и др. // Журн. структ. химии. 2007. № 5. С. 979.
2. Грищенко Л.А., Медведева С.А., Александрова Г.П. и др. // Журн. орг. химии. 2006. Т. 76, № 7. С. 1159.
3. Александрова Г.П., Грищенко Л.А., Фадеева Т.В. и др. // Нанотехника. 2010. Т. 23, № 3. С. 34.
4. Gasilova E., Khripunov A., Toropova A. et al. // J. Phys. Chem. (B). 2010. Vol. 114, № 12. P. 4204.
5. Попов В.А., Венгерович Н.Г., Хрипунов А.К. и др. Патент RU 2 437 681, опубликован 27.12.2011.
6. Дубровина В.И., Витязева С.А., Коновалова Ж.А. и др. Иммуномодулирующее действие металлосодержащих нанокompозитов. Иркутск: Мегапринт, 2017. 77 с.
7. Kolska Z., Riha J., Hnatowich V., Svorcik V. // Material Letters. 2010. Vol. 64, № 10. P. 1160.
8. Sarkar S.A., Jana A.D., Samanta S.K., B, Mostafa G. // Polyhedron. 2007. Vol. 26. P. 4419.
9. Александрова Г.П., Сапожников А.Н., Сухов Б.Г., Трофимов Б.А. // Журн. орг. химии. 2017. Т. 87, № 10. С. 1712.
10. Александрова Г.П., Феоктистова Л.П., Сапожников А.Н., и др. // Фазовые переходы, межфазные границы и наноматериалы. 2017. № 2. С. 4.

TRANSFORMATIONS OF $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ INDUCED BY HIGH PRESSURE: THE ROLE OF INERT GAS AS A PRESSURE TRANSMITTING MEDIUM

A. Arakcheeva¹, V. Svitlyk², E. Polini², L. Henry², D. Chernyshov³, A. Sienkiewicz¹, G. Giriat¹,
A. Glushkova¹, M. Kollar¹, B. Nafradi¹, L. Forro¹, E. Horvath¹

¹EPFL SB IPHYS LPMC, Lausanne, Switzerland

²ID27 High Pressure Beamline, ESRF, Grenoble, France

³Swiss Norwegian Beamline, ESRF, Grenoble, France

e-mail: alla.arakcheeva@epfl.ch

The inertness of noble gases conduces their use as a pressure-transmitting medium at the high-pressure studies. However, recent reports, for example [1], show that inert gases used in this capacity affect the result of structural transformations caused by high pressures. We reached the same conclusion when studying the pressure induced structural transformations of the lead iodide methylammonium, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ (MAPbI_3), in neon (Ne) and argon (Ar) as the pressure-transmitting medium. The single-crystal X-ray experiments were carried out using synchrotron radiation at room temperature and pressure up to 20 GPa.

At atmospheric pressure, the perovskite unit cell of the MAPbI_3 structure consists of the octahedra PbI_6 linked together by sharing vertices and the dumbbell-like CH_3NH_3^+ (MA) cation, which rotates in the cuboctahedral environment of twelve I atoms at a temperature of above 330 K. The weak hydrogen bonds between the MA and I provide an extreme flexibility of the structure with the temperature and pressure changes, and the presence of large voids in the structure (about 6 Å in diameter) makes it possible to capture other molecules, for example H_2O [2]. Another consequence of the cation mobility and looseness of the structure is the amorphization of MAPbI_3 with increasing pressure, which is associated with the delocalization of the MA cation [3–7].

We found that both Ne and Ar, used as the pressure-transmitting medium, are included in the MAPbI₃ structure when the pressure is increased. Their content increases with increasing pressure, which significantly affects the structure, its symmetry and resistance to amorphization.

Ne atoms interacting with the I atoms suppress amorphization and stabilize the crystalline state up to 20 GPa instead of MA cations, which gradually delocalize with increasing pressure. After decompression, the analysed crystal restored the structure with completely localized MA cations, but contained a significant amount of neon – Ne_{0.96}MAPbI₃. This crystal remained stable under ambient conditions for several weeks, while a typical MAPbI₃ crystal decomposed after a few days by the interaction with water vapour containing in the air. At high pressure, Ar atoms interact not only with the I atoms, but also with the MA atoms, stabilizing the completely crystalline state only up to 1 GPa. Further compression causes partial amorphization, while at P > 4 GPa only an amorphous phase is observed, which is completely preserved after decompression. The different behaviour of Ne-MAPbI₃ and Ar-MAPbI₃ is associated with a difference in their reactivity under the high pressure conditions.

This work was supported by the Grant H2020 ERC DB No. 10306/ 67918.

References

1. Zakharov B.A., Seryotkin Y.V., Tumanov N.A. et al. // RSC Adv. 2016. Vol. 6. P. 92629.
2. Arakcheeva A., Chernyshov D., Spina M. et al. // Acta Cryst. 2016. Vol. B72. 716.
3. Capitani F., Marini C., Caramazza S. et al. // J. Appl. Phys. 2016. Vol. 119. P. 185901.
4. Szafranski M., Katrusiak A. // J. Phys. Chem. Lett. 2016. Vol.7. P. 3458.
5. Ou T., Yan J., Xiao C. et al. // Nanoscale. 2016. Vol. 8. P. 11426.
6. Jaffe A., Lin Y., Beavers C.M. et al. // ACS Cent. Sci. 2016. Vol. 2. P. 201.
7. Jiang S., Fang Y., Li R. et al. // Angew. Chem. Int. Ed. 2016. Vol. 55. P. 6540.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ХРОМА С МОДИФИЦИРУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ СОЕДИНЕНИЙ W, Sb, Mo, Sn, Te, Fe

Д. И. Архипов¹, Е. Н. Сидорова¹, М. Г. Осмоловский², А. А. Васильев¹,
Э. Л. Дзидзигури¹, О. М. Осмоловская²

¹ *Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва*

² *Санкт-Петербургский государственный университет*

e-mail: arhipov.di@misis.ru

В данной работе представлены результаты исследования размерных зависимостей и термической стабильности в атмосфере кислорода и аргона магнитных наноматериалов на основе диоксида хрома. Магнитные порошки получены в гидротермальных условиях в присутствии модифицирующих препаратов переходных и непереходных металлов, образующих зародышевые кристаллы и увеличивающих коэрцитивную силу [1]. Полученные результаты могут быть полезны при выборе потенциальной области применения материала, например, для устройств долгосрочного хранения данных, спиновой электроники или фотовольтаики [2].

Ферромагнитный материал на основе CrO₂ с полуметаллическим типом проводимости и 100 % спиновой поляризацией представляет сегодня как научный, так и практический интерес [3]. Использование одновременно нескольких модифицирующих добавок соединений W, Sb, Mo, Sn, Te и Fe различных концентраций в качестве зародышей для гетероэпитаксиального роста магнитных частиц, а также для управления их размерами и магнитными характеристиками является главной новизной исследования.

Нанопорошки получены гидротермальным способом. Методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии изучена морфология, определены средние размеры частиц CrO₂ и построены гистограммы распределения частиц по размерам. Фазовые и структурные исследования, расчеты распределений ОКР по размерам проведены с помощью метода рентгеновской дифрактометрии.

Особый интерес представляет наблюдавшийся преимущественный рост одного из параметров (a или c) элементарной ячейки диоксида хрома или их противоположное изменение на десятые доли процента по сравнению со стандартными величинами. Зарегистрированное изменение параметра a составило от 0 до 0.55 %, параметра c от -0.37 до $+0.36$ %. Это происходит, видимо, вследствие реализации гетероэпитаксиального роста на оптимальной, в каждом конкретном случае, кристаллографической плоскости зародыша с трансляцией искажения по всей длине монокристалла. Вероятно, зародышевый нанокристалл может находиться не только на оси растущего кристалла CrO_2 , но и на его боковой поверхности. При этом рост объема элементарной ячейки (до 0.7 %) пропорционален суммарному количеству зародышеобразователей. Прямая связь величин параметров и объема ОКР отсутствует. Явление противоположного изменения кристаллографических параметров растущей частицы при гетероэпитаксиальном процессе наблюдалось впервые.

Методом дифференциально-термического анализа определена убыль массы образцов в ходе непрерывного нагрева от 25 до 1000°C со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$.

В результате проделанной работы выявлены общие закономерности фазового перехода CrO_2 в Cr_2O_3 в среде кислорода и аргона. Сделаны сравнительные выводы о термической стабильности образцов с различным содержанием модифицирующих добавок.

Литература

1. *Osmolovskii M.G., Kozhina I.I. et al.* // Russ. J. Appl. Chem. 2001. Vol. 74. P. 1.
2. *Arkhipov D.I., Osmolovskaya O.M., Dzidziguri E.L. et al.* // Nanotechnologies in Russia. 2015. Vol. 10, № 1–2. P. 60.
3. *Осмоловский М.Г., Осмоловская О.М., Гордеев С.В.* // Вестник Национального исследовательского ядерного университета МИФИ. 2012. Т. 1, № 1. С. 80.

СЛОЖНЫЕ СЕЛЕНИТЫ ЖЕЛЕЗА: СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА, МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

А. Ю. Ахроров, Е. С. Кузнецова, П. С. Бердоносков, В. А. Долгих
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
e-mail: berdonosov@inorg.chem.msu.ru

Соединения, содержащие в своем составе селенитные группировки, привлекают внимание исследователей благодаря ярко выраженному стереохимическому эффекту неподеленной электронной пары Se (IV). По оценкам, пара электронов занимает в структуре объем, сравнимый с объемом O^{2-} аниона [1]. Наличие в селенитах таких электронных пар приводит к тому, что в кристаллической структуре возникают полости, каналы или образуются слои. Галогенид анионы, обладающие, как правило, небольшими координационными числами, способствуют усилению этой тенденции. Введение в состав селенитов катионов с неспаренными электронами может приводить к тому, что такие катионы образуют магнитную подрешетку, размерность которой будет отличаться от трехмерной. В качестве носителей магнитного момента для подобных магнитных структур пониженной размерности наиболее перспективны катионы $3d$ -металлов [2]. В настоящий момент наиболее изученными с точки зрения образования магнитных подсистем пониженной размерности являются соединения катионов $3d$ -металлов, спин которых равен $1/2$ или 1 . Можно предположить, что и ионы с большими значениями спина способны образовывать магнитные подрешетки пониженной размерности в селенитах.

Настоящее исследование посвящено поиску сложных селенитов железа (III) с целью обнаружения соединений с магнитной подсистемой пониженной размерности.

В ходе исследования нами получен селенит оксохлорид висмута железа состава $\text{Bi}_2\text{Fe}(\text{SeO}_3)_2\text{OCl}_3$. В структуре этого соединения наблюдаются зигзагообразные цепи из октаэдров $[\text{FeO}_6]$, которые декорируются полиэдрами висмута $[\text{BiO}_4\text{Cl}_3]$, $[\text{BiO}_3\text{Cl}_3]$ и группами SeO_3 (рис. 1). В результате такие цепи в структуре находятся на расстоянии более 8.5Å , и магнитное поведение этой фазы описывается как квазиодномерное.

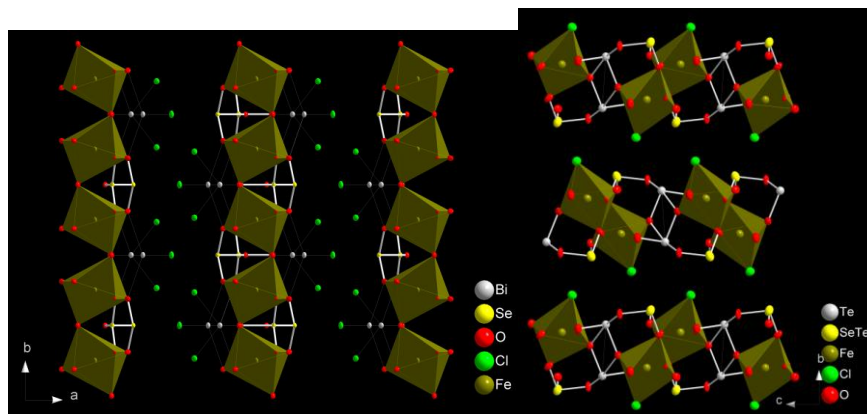


Рис. 1. Цепи из октаэдров FeO_6 в структуре $\text{Bi}_2\text{Fe}(\text{SeO}_3)_2\text{OCl}_3$ (слева) и димеры октаэдров FeO_5Cl в структуре $\text{Fe}[(\text{Te}_{1.5}\text{Se}_{0.5})\text{O}_5]\text{Cl}$.

В работе также получен новый смешанный теллурид-селенит железа состава $\text{Fe}[(\text{Te}_{1.5}\text{Se}_{0.5})\text{O}_5]\text{Cl}$. Несмотря на близость состава новой фазы к известному теллурид хлориду $\text{FeTe}_2\text{O}_5\text{Cl}$ [3], новое соединение обладает принципиально иной структурой, в которой октаэдры FeO_5Cl объединяются в димеры $[\text{Fe}_2\text{O}_8\text{Cl}_2]^{12-}$ (рис. 1). В результате расстояние между ионами Fe^{3+} двух октаэдров димера составляет 3.30 \AA , что должно предполагать наличие магнитного обмена между ними. В описываемой структуре наблюдаются две позиции атомов халькогена, одна из которых заселена только теллурием, а вторая равновероятно селеном и теллурием.

Разработанная нами методика получения селенита железа $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SeO}_3)_2$ [4] позволила охарактеризовать его магнитные свойства. Показано, что при 110 K в указанном селените наблюдается АФ упорядочение. Эти данные хорошо согласуются с данными мессбауэровской спектроскопии

В результате реакции химического транспорта обнаружен смешанный селенит-теллурид железа состава $\text{Fe}_2(\text{Se}_{2.5}\text{Te}_{0.5}\text{O}_9)$. Структурный анализ, выполненный на монокристалле, показывает, что новое соединение кристаллизуется в структурном типе $\text{Fe}_2\text{Te}_3\text{O}_9$ [5]. Ромбическая сингония, пр. гр. *Rnma* с параметрами элементарной ячейки $a = 9.4144(12)$, $b = 7.4262(10)$ и $c = 10.8005(14) \text{ \AA}$. Атомы селена и теллура заселяют три кристаллографические позиции статистически. В структуре $\text{Fe}_2(\text{Se}_{2.5}\text{Te}_{0.5}\text{O}_9)$ октаэдры $[\text{FeO}_6]$ связываются в димеры по общей треугольной грани из трех атомов кислорода. Расстояние Fe-Fe в димерах – 2.95 \AA . Такие короткие расстояния позволяют надеяться на обнаружение спин-спин взаимодействий между ионами Fe^{3+} (рис. 2).

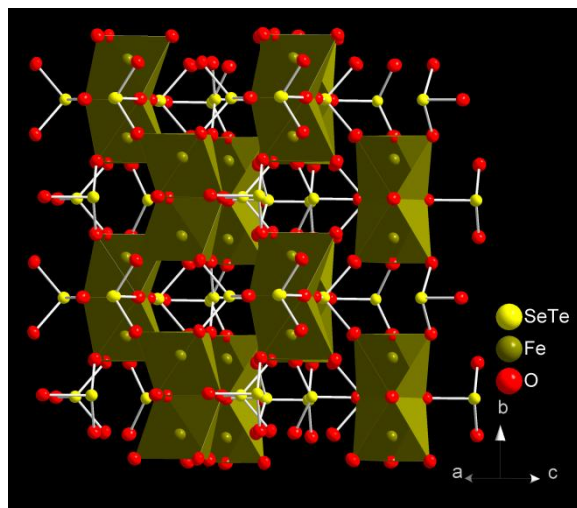


Рис. 2. Димеры из октаэдров FeO_6 в структуре $\text{Fe}_2(\text{Se}_{2.5}\text{Te}_{0.5}\text{O}_9)$.

Как следует из наших экспериментов, во всех рассмотренных фазах наблюдаются спин-спиновые взаимодействия между ионами Fe^{3+} , что указывает на оправданность предложенного подхода к поиску и синтезу фаз с пониженной размерностью магнитной подсистемы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-03-00463а).

Литература

1. Galy J., Meunier G., Andersson S., Aström A. // J. Solid State Chem. 1975. Vol. 13. P.142.
2. Lemmens P., Millet P. Chapter «Spin-Orbit-Topology, a triptych». In: Quantum Magnetism. Lecture Notes in Physics: Springer-Verlag, 2004.

3. *Becker R, Johnsson M., Kremer R.K. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2006. Vol. 128. P. 15469.*
4. *Gister G. // Z. Kristall. 1996. Vol. 211. P. 603.*
5. *Jumas J.C., Fournes L., Wintenberger M., Philippot E. // J. Solid State Chem. 1981. Vol 39. P. 39.*

МЕХАНИЗМ ИОННОЙ ДИФФУЗИИ В СЛОЖНЫХ НАТРИЕВЫХ МОЛИБДАТАХ: ПО ДАННЫМ ЯМР И ПЕРВОПРИНЦИПНЫХ РАСЧЕТОВ

Я. В. Бакланова¹, Н. И. Медведева¹, А. Л. Бузлуков², С.Ф. Солодовников³,
Т. А. Денисова¹, А. А. Савина⁴, Е. Г. Хайкина⁴, А. В. Скачков¹

¹ Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург

² Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург

³ Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

⁴ Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ

e-mail: baklanovaya@ihim.uran.ru

Целенаправленному поиску новых материалов для натрий-ионных батарей способствует не только применение различных приемов получения материалов и установление эмпирических зависимостей между составом, структурой и свойствами, но и выявление микроскопических механизмов диффузии ионов натрия, основанное на использовании спектроскопических методов, в частности, ЯМР и квантово-химического моделирования путей переноса ионов в твердом теле [1, 2]. Настоящая работа посвящена комплексному теоретическому и экспериментальному исследованию ионной диффузии в натрийсодержащих сложных оксидах молибдена со структурой типа аллюодита [3], модельными составами которых могут служить соединения $\text{Na}_5\text{R}(\text{MoO}_4)_4$ ($R = \text{Sc}, \text{In}$).

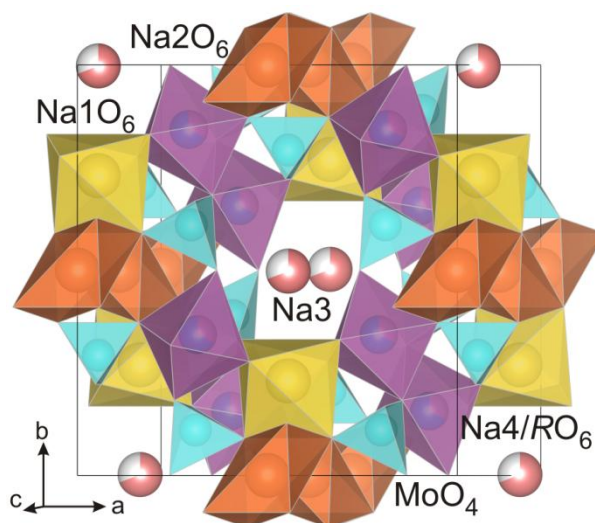
На рисунке представлен фрагмент моноклинной структуры $\text{Na}_5\text{R}(\text{MoO}_4)_4$ ($R = \text{Sc}, \text{In}$), основу которой составляют полиэдрические слои, образованные парами сочлененных по ребрам октаэдров $\text{Na}(1-2)\text{O}_6$ и $(R/\text{Na}(4))\text{O}_6$, которые соединены вершинами с мостиковыми тетраэдрами MoO_4 . Данные слои образуют трехмерный каркас, в пустотах которого расположены катионы $\text{Na}(3)^+$.

На основе теоретических расчетов параметров градиента электрического поля вблизи магнитных ядер и результатов ЯМР-эксперимента, проведенного в широком диапазоне температур (от 300 до 900 К), магнитных полей при различных методиках регистрации спектров ЯМР, выполнен анализ сигналов ЯМР ^{23}Na с отнесением компонент спектра к определенным структурным позициям, оценены энергии активации и частоты локальных и трансляционных перескоков ионов натрия по структурным элементам решетки. Из совокупности результатов теоретических расчетов и ЯМР-спектроскопии, в сопоставлении с данными по проводимости определены пути и параметры диффузии ионов натрия в структурах исследованных составов.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 18-12-00395).

Литература

1. *Heitjans P. // Z. Phys. Chem. 2017. Vol. 231, №7–8. P. 1211.*
2. *Matts I.L., Dacek S., Pietrzak T.K. et al. // Chem. Mater. 2015. Vol. 27. P. 6008.*
3. *Ming J., Barpanda P., Nishimura et al. // Electrochem. Commun. 2015. Vol. 51. P. 19.*



Общий вид кристаллической структуры $\text{Na}_5\text{R}(\text{MoO}_4)_4$ ($R = \text{Sc}, \text{In}$).

СИНТЕЗ И СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА $\text{Li}_6\text{CaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$

Я. В. Бакланова, Л. Г. Максимова, Т. А. Денисова, А. П. Тютюнник, В. Г. Зубков

Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург

e-mail: baklanovay@ihim.uran.ru

Соединения со структурой кубического граната (пр. гр. $Ia\bar{3}d$, $Z = 8$) представляют собой обширную группу материалов, эмиссионные свойства которых широко исследуются в течение последних 50-ти лет [1]. Так, например, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ является одним из основных компонентов «квазибелых» светоизлучающих светодиодов (w-LEDs) [2]. Этот люминофор проявляет высокий выход люминесценции и химическую стабильность, но показывает низкий индекс светопередачи (CRI) в связи с отсутствием вклада красного цвета. Для преодоления этого недостатка красный люминофор, имеющий высокие значения CRI, добавляют в белые светодиоды [3]. В последние годы синтезированы новые соединения со структурой граната составов $\text{Li}_x\text{A}_y\text{La}_{3-y}\text{M}_2\text{O}_{12}$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$; $M = \text{Zr}, \text{Nb}, \text{Sn}, \text{Sb}, \text{Te}, \text{Hf}, \text{Ta}$; $x = 3-7$), физико-химические свойства которых изучены в основном в направлении литийпроводящих характеристик. Наличие в их структуре ионов La^{3+} допускает легкость их замещения другими лантаноидами. Так, активирование $\text{Li}_7\text{La}_3\text{M}_2\text{O}_{12}$ ионами лантаноидов дает возможность получения новой группы кристаллофосфоров, излучающих с абсолютными величинами квантового выхода 60–70 % в видимой спектральной области при УФ возбуждении [4]. Кроме того, высокая чистота красного свечения данных материалов является существенным именно при создании LEDs, поскольку для допированных Eu^{3+} соединений со структурой граната обычно характерен оранжево-красный цвет. В этой связи $\text{Li}_6\text{CaLa}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ можно рассматривать в качестве модельной системы для получения новой группы перспективных люминофоров $\text{Li}_6\text{ALa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ ($A = \text{Ca}-\text{Ba}$), излучающих в красной области спектра.

Синтез порошков $\text{Li}_6\text{CaLa}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ проводили твердофазным методом, при условиях, близких к опубликованным в работе [5]. В качестве исходных реагентов использовали оксиды Ta_2O_5 , La_2O_3 , Eu_2O_3 и Li_2CO_3 , взятый с избытком 10 % с учетом летучести Li при отжиге. Анализ данных порошковой рентгеновской дифракции показал, что однофазные образцы $\text{Li}_6\text{CaLa}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ ($x = 0.0-0.3$) кристаллизуются в пр. гр. $Ia\bar{3}d$, $Z = 8$.

Спектры возбуждения ($\lambda_{\text{em}} = 608$ нм) в УФ диапазоне содержат широкую полосу переноса заряда и характерные линии, связанные с Eu^{3+} $4f-4f$ переходами. На спектрах фотолюминесценции образцов $\text{Li}_6\text{CaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ можно выделить серии линий ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 0-4$) в интервале 575–725 нм при возбуждении ($\lambda_{\text{ex}} = 280$ нм) в область переноса заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$. Линия при 590 нм на спектрах фотолюминесценции относится к магнитодипольному переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, а линия максимальной интенсивности при 608 нм относится к электродипольному переходу ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$. Соотношение интегральных интенсивностей излучательных переходов Eu^{3+} ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ к ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (R) зависит от симметрии кристаллической позиции Eu^{3+} . Для $\text{Li}_6\text{CaLa}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ta}_2\text{O}_{12}$ ($x = 0.0-0.3$) значение R практически не изменяется с увеличением концентрации Eu^{3+} , что указывает на отсутствие значительных структурных искажений в координационном окружении Eu^{3+} . Кроме того, кристаллофосфоры $\text{Li}_6\text{CaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ характеризуются большим значением R аналогично $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Hf}_2\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$ [6], а координаты цветности по стандарту CIE близки к стандартным значениям NTSC (0.670, 0.330) для красного люминофора.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (планы НИР ИХТТ УрО РАН №№ АААА-А16-116122810214-9 и АААА-А16-116122810218-7). Рентгенографические исследования проведены в ЦКП «Рентгеноструктурный анализ» при ИХТТ УрО РАН. Я.В. Бакланова благодарит за поддержку СП-3310.2018.1.

Литература

1. Ronda C.R. Luminescence: from theory to applications. Weinheim: Wiley VCH, 2008. 260 p.
2. Ye S., Xiao F., Pan Y.X. et al. // Mater. Sci. Eng. R. 2010. Vol. 71 P. 1.
3. Li Y.Q., Hirotsaki N., Xie R.J. et al. // Chem. Mater. 2008. Vol. 20. P. 6704.
4. Zhang W.S., Seo H.J. // J. Alloys Compd. 2013. Vol. 553 P. 183.

5. Awaka J., Kijima N., Takahashi Y. et al. // Solid State Ionics 2009. Vol. 180. P. 602.
6. Leonidov I.I., Baklanova Y.V., Maksimova L.G. et al. // J. Alloys Compd. 2016. Vol. 686. P. 204.

ЗОННАЯ СТРУКТУРА И ДИНАМИКА РЕШЕТКИ СУПЕРИОННЫХ ПРОВОДНИКОВ НА ОСНОВЕ ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕДИ И СЕРЕБРА

Н. Н. Биккулова, Г. Р. Нигматуллина, Д. И. Сафаргалиев, Л. В. Цыганкова
Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета
e-mail: bickulova@mail.ru

Суперионные проводники – это твердые вещества, обладающие высокой ионной проводимостью при температурах, далеких от точки плавления. Их проводимость может достигать значений, близких к проводимости жидких электролитов или расплавленных солей. В таком необычном состоянии мобильность одного сорта ионов достигает значений, характерных для жидких сред, в то время как другой сорт ионов образует кристаллическую решетку с фиксированным положением ионов. Таким образом, суперионные проводники могут рассматриваться как системы, являющиеся переходными от твердого тела к жидкости. Уникальные макроскопические физико-химические свойства этих веществ (изученные достаточно хорошо) делают такие соединения важными в прикладном отношении. В то же время ощущается явный недостаток результатов микроскопических исследований динамики и структуры кристаллической решетки суперионных проводников, необходимых для понимания явления ионной проводимости. С точки зрения фундаментальной физики этот класс веществ представляет большой интерес, как объект изучения веществ с частичным разупорядочением [1–3]. До сих пор нет универсальной теории, описывающей механизм ионного переноса, но существуют различные теоретические подходы, в которых можно выделить два предельных случая.

1) Потенциальный барьер для мобильных ионов значительно превышает их тепловую энергию kT . В этом случае может быть применена стандартная модель решеточного газа. Согласие экспериментальных и теоретических значений ионной проводимости для широкого круга представителей твердых электролитов показывает, что этот подход может рассматриваться как хорошая стартовая точка для описания механизма ионного переноса.

2) Потенциальный барьер мал по сравнению с тепловой энергией мобильных ионов. В этом случае подвижные ионы рассматриваются как квазисвободные частицы, движущиеся в потенциальном поле кристаллической решетки неподвижных ионов. Для описания явления ионного переноса применяются различные модели непрерывной диффузии. Модели решеточного газа имеют преимущество в описании статических свойств суперионных проводников и особенно полезны для описания разупорядочения при фазовом переходе. При рассмотрении динамических свойств суперионных проводников и явления ионного переноса более полезными являются модели непрерывной диффузии. Динамика кристаллической решетки суперионных проводников характеризуется особенностями, которые обусловлены частичным разупорядочением в этих системах и высокой мобильностью части ионов, в то время как другая часть образует жесткую кристаллическую решетку. Пожалуй, самой яркой особенностью динамики кристаллической решетки является аномалия в низкоэнергетической части спектра колебаний, т.е. присутствие низкоэнергетических мод колебаний. Предполагается, что существует тесная корреляция между наличием НВ (низкоэнергетического возбуждения) в спектре частот и явлением ионного переноса, хотя природа мод НВ в суперионных проводниках в настоящее время обсуждается. В некоторых работах рассмотрена объемная неупорядоченная система сильно связанных гармонических осцилляторов с непрерывным распределением силовых констант. Согласно этому подходу НВ являются характерной чертой всех неупорядоченных систем, и наиболее выражены, когда эти системы нестабильны. Моды НВ наблюдались в большинстве суперионных проводников. Их поведение в разных системах различно и, соответственно, предлагаются различные подходы для их объяснения.

Халькогениды меди и серебра $Me_{2-\delta}X$ ($Me = Cu, Ag; X = S, Se, Te$) проявляют высокую ионную проводимость наряду с преимущественной электронной проводимостью. Большое разнообразие

физических и физико-химических свойств, возможность управления этими свойствами путем контролируемого изменения состава δ , простота кристаллической структуры делают эти системы модельными при исследовании свойств широкого класса систем со смешанной ионно-электронной проводимостью. Ионная проводимость в исследуемых соединениях осуществляется катионами и достигает величин $1\text{--}5 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, что сравнимо с проводимостью в растворах жидких электролитов. По электронным свойствам халькогениды меди и серебра ведут себя как полупроводники.

В настоящее время не существует единой теории, объясняющей явление перехода в суперионное состояние. Есть попытки объяснения данного явления исходя из особенностей строения кристаллической структуры, дефектной структуры, разупорядоченности и т.д. В ряде работ возникновение высокоподвижного состояния катионов связывается с особенностями строения зонной структуры, в частности, степенью гибридизации d -уровней металла и p -уровней халькогена. Отсутствие системного подхода при рассмотрении высокой подвижности катионов с точки зрения электронной структуры и особенностей химической связи делает актуальными исследования в данной области. Построение модели ионного переноса в суперионных проводниках на основе детального изучения динамики решетки, кристаллической структуры, электронной зонной структуры представляет интерес как с точки зрения фундаментальной науки, так и с практической точки зрения.

В представленной работе изучены закономерности формирования суперионного состояния на примере изоморфно-замещенных смешанных ионно-электронных проводников селенидов, сульфидов, теллуридов меди и серебра, что позволяет изучить механизм ионного переноса в такого рода соединениях. Проведены систематические теоретические расчеты динамики решетки, зонной структуры, кристаллической структуры в суперионном и несуперионном состояниях и проведено сопоставление полученных результатов с экспериментальными данными, полученными ранее и измеренными в зависимости от температуры. Изучена динамика решетки в суперионном и несуперионном состояниях при различных температурах для сульфидов, селенидов и теллуридов меди и серебра и их твердых растворов. Получены спектры неупругого рассеяния нейтронов и плотности фононных состояний для суперионной и несуперионной фазы селенида меди и твердых растворов на его основе. Впервые измерены кривые дисперсии фононов на монокристалле бинарного соединения Cu_2Se . Компьютерное моделирование фононного спектра и зонной структуры данных соединений сопоставлено с экспериментально полученными данными, что позволяет провести сравнительный анализ свойств и оценить влияние природы анионной и катионной подсистемы на возникновение суперионного состояния.

Детально изучены фазовые переходы и уточнены структуры суперионной и несуперионной фаз твердых растворов теллуридов меди и серебра. Проведены комплексные исследования твердых растворов системы $\text{Ag}_2\text{Se}\text{--Cu}_2\text{Se}$, изучено влияние температуры и отклонения от стехиометрии на структуру, динамику решетки, фазовые переходы, фазовые диаграммы и параметры ионного переноса в смешанных ионно-электронных проводниках.

Выполнены систематические исследования ионного переноса, ионной термоЭДС и коэффициента сопряженной химической диффузии ионных и электронных носителей в Cu_2Te и твердых растворах системы $\text{Cu}_2\text{Te}\text{--Ag}_2\text{Te}$ в зависимости от состава, температуры и степени дефектности катионной подрешетки. На основе анализа литературных и полученных в данной работе экспериментальных результатов предложен физический механизм ионного переноса в смешанных ионно-электронных проводниках. На основе полученных данных выработаны критерии поиска материалов с заданными свойствами и проверена гипотеза о взаимосвязи динамики решетки и зонной структуры в формировании структурно разупорядоченных соединений.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ (№ 18-32-00675).

Литература

1. Биккулова Н.Н., Ягафарова З.А., Курбангулов А.Р. и др. // Инженерная физика. 2017. № 9. С. 15.
2. Davletshina A.D., Yakshibaev R.A., Bikkulova N.N. et al. // Solid State Ionics. 2014. Vol. 257. P. 29.
3. Ягафарова З.А., Биккулова Н.Н., Курбангулов А.Р. // Инженерная физика. 2017. № 9. С. 27.

ОСОБЕННОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ Ag–Fe–Mo–O: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА

Л. В. Балсанова

Бурятский государственный университет, Улан-Удэ
e-mail: l.balsanova@gmail.com

Ранее при изучении системы Na–Fe–Mo–O в восстановительной атмосфере [1, 2] было получено 5 сложных молибдатов $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$, $\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\beta\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$, кристаллизующихся в различных типах структур.

В данной работе ставилось целью изучить фазообразование в системе Ag–Fe–Mo–O и проследить влияние замены однозарядного иона, а именно Na^+ на Ag^+ , на характер взаимодействия и свойства образующихся фаз. Отметим, что величины радиусов Na^+ и Ag^+ достаточно близки между собой (0.95 и 1.13 Å, соответственно).

Методами РФА и высокотемпературной рентгенографии изучена система Ag–Fe–Mo–O в широком температурном интервале и в различных концентрационных соотношениях. Установлено образование трех соединений $\text{AgFe}_4(\text{MoO}_4)_5$, $\alpha\text{-AgFe}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Ag}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$, для первых двух получены монокристаллы и решена кристаллическая структура [3–5].

Синтез образцов осуществляли путем высокотемпературного спекания стехиометрических смесей исходных компонентов, спрессованных в форме пластин, которые помещались либо непосредственно в кварцевую ампулу объемом 8–10 см³ (P 103 mbar), либо в корундовый тигель, размещенный в кварцевой ампуле. После вакуумирования ампулы запаивали. Нагрев ампул проводили до заданной температуры в печи, затем образцы выдерживали в течение 20–50 ч, после чего продукт реакции медленно охлаждали до комнатной температуры. Монокристаллы для рентгеноструктурных исследований получали кристаллизацией из расплава в условиях спонтанного зародышеобразования.

Полученные образцы изучены методами рентгенофазового анализа (SHIMADZU XRD-6000) с уточнением структуры методом Ритвельда. Магнитные свойства исследованы в температурном диапазоне от 4.5 до 300 К (SQUID, MPMS, Quantum Design). Электрофизические свойства изучены на установке E7-8. Распределение элементов на поверхности, размер и форму зерен определяли с помощью сканирующей электронной микроскопии (Quanta 200 3D) и с использованием атомно-силового микроскопа (NT-NTD Ntegra).

Структура $\text{AgFe}_4(\text{MoO}_4)_5$ ($P \bar{1}$, $a = 6.928(3)$, $b = 7.010(6)$, $c = 17.819(6)$ Å, $\alpha = 87.66(1)$, $\beta = 87.35(1)$, $\gamma = 79.27(1)^\circ$) каркасного типа, где к каждому FeO_6 -октаэдру присоединены по общим вершинам шесть MoO_4 -тетраэдров. Ионы серебра, имеющие значительно деформированную кислородную координацию, располагаются в крупных пустотах тетраэдр-октаэдрического каркаса. Общий мотив структуры $\text{AgFe}_4(\text{MoO}_4)_5$ наиболее близок строению $\text{NaFe}_4(\text{MoO}_4)_5$ [1].

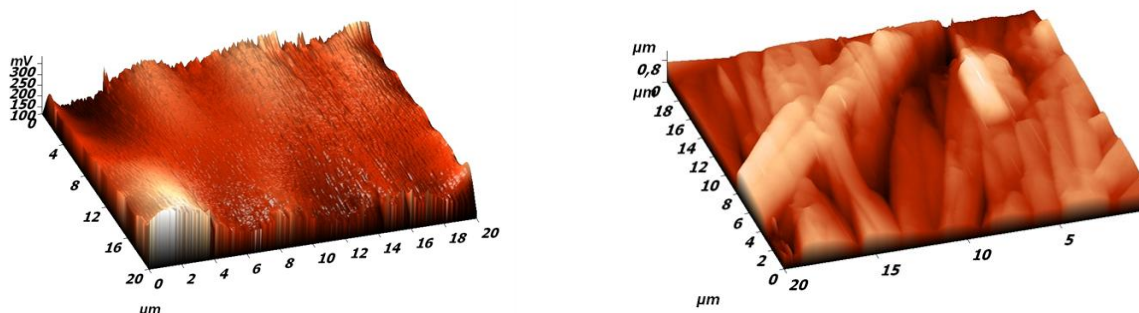
Второе соединение, полученное в данной системе, $\alpha\text{-AgFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ($P \bar{1}$, $a = 6.9253(4)$, $b = 6.9168(5)$, $c = 10.9001(11)$ Å, $\alpha = 81.57(1)$, $\beta = 83.56(1)$, $\gamma = 81.45(1)^\circ$) также изоструктурно изоформульному аналогу $\alpha\text{-NaFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ [2] и детально описано в [3].

По данным рентгенографии $\text{AgFe}_4(\text{MoO}_4)_5$ и $\alpha\text{-AgFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ не обладают заметными областями гомогенности.

Температурная зависимость магнитной восприимчивости рассчитана по закону Кюри – Вайса, $\chi(T) = C/(T - \Theta) + \chi_0$, $\Theta = -10$ К. Магнитный момент на единицу формулы вычислен из константы Кюри C , в основном благодаря вкладам ионов Fe в состоянии ${}^6\text{S}_{5/2}$ (теоретическое значение иона Fe^{3+} 5.92 μ_B). Таким образом, маленькими вкладами ионов Mo можно пренебречь.

Существенная аномалия в температурной зависимости магнитной восприимчивости, измеренной на образцах $\text{AgFe}_4(\text{MoO}_4)_5$, наблюдается при 250 К. Антиферромагнитный порядок выводится из отчетливого максимума в $\chi(T)$ при $T = 12$ К для $\text{AgFe}_4(\text{MoO}_4)_5$, при 21.5 К для $\alpha\text{-AgFe}_2(\text{MoO}_4)_3$ и при 8.6 К для $\text{Ag}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$. Для сравнения приведем данные для натриевого аналога $\text{Na}_3\text{Fe}_2\text{Mo}_5\text{O}_{16}$: аномалия наблюдается при 120 К, антиферромагнитный порядок при 10 К.

Методами сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа исследуемых образцов получены карты и профили распределения химического состава в анализируемых объектах. Показано, что соединения однофазные, что хорошо согласуется с данными РФА. Согласно результатам исследований АСМ, вещества беспористые, равномерные, состоящие из одной фазы с упорядоченной фрактальной структурой в виде стержневых образований, расположенных слоями, ширина слоя находится в пределах ~10–25 нм. (рис.).



Топография поверхности $\text{AgFe}_4(\text{MoO}_4)_5$.

При изучении температурной зависимости удельного сопротивления в интервале 25–650°C показано, что с увеличением температуры сопротивление уменьшается ($\rho_{25} = 33$ кОм·см, $\rho_{600} = 10.3$ кОм·см) до значений, позволяющих их отнести к классу твердых электролитов.

Таким образом, в результате исследований выявлена взаимосвязь между составом, условиями получения, структурой и физико-химическими свойствами сложнооксидных железосодержащих соединений на основе молибдена.

Литература

1. *Muessig E., Bramnik K.G., Ehrenberg H.* // Acta Crystallogr. 2003. Vol. 59. P. 611.
2. *Bramnik K.G., Muessig E., Ehrenberg H.* // Solid State Chem. 2003. Vol. 176. P. 192.
3. *Balsanova L., Mikhailova D., Senyshyn A. et al.* // J. Solid State Science. 2009. Vol. 11. P. 1137.
4. *Балсанова Л.В.* // Вестник ВСГУТУ. 2015. № 5. С. 69.
5. *Балсанова Л.В.* // Вестник ИРГТУ. 2016. № 1 (108). С. 99.

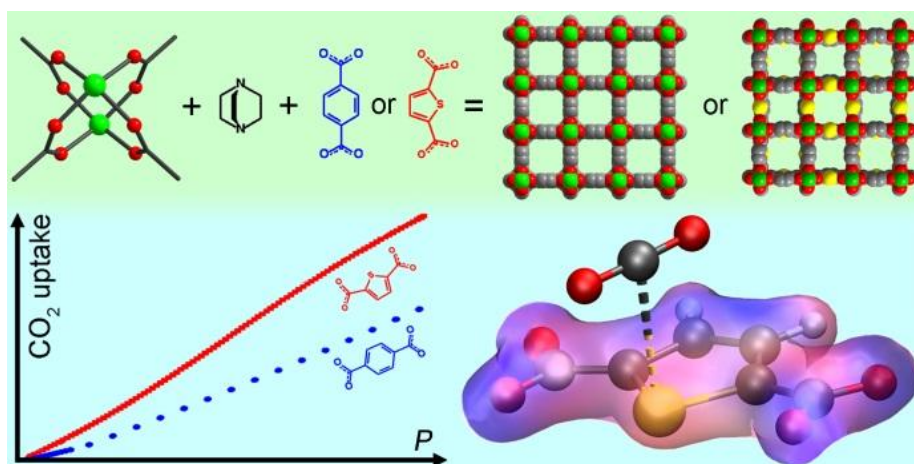
NOVEL POROUS METAL-ORGANIC FRAMEWORK MATERIALS AND FUNCTIONAL PROPERTIES

V. A. Bolotov, A. A. Sapiyanik, S. A. Sapchenko, K. A. Kovalenko, D. N. Dybtsev, V. P. Fedin
Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia
e-mail: cluster@niic.nsc.ru

Last decade witnessed an exploding development of porous coordination polymers (PCP)/metal-organic frameworks (MOF) research area. Selective gas adsorption properties and detection of small organic molecules are among the most valuable properties of such materials. Here we describe our recent results on synthesis, structural characterization and investigation of functional properties for two types of novel metal-organic frameworks.

Three isorecticular porous MOFs based on Zn_2 -paddle wheels, connected through thiophenedicarboxylate moieties and N-donor linkers (L) $[\text{Zn}_2(\text{tdc})_2\text{L}]$ are synthesized and characterized. Apart from some structural distortions these frameworks are very similar to the prototypic Zn (II) terephthalate $[\text{Zn}_2(\text{bdc})_2\text{dabco}]$ compound and so does the general porous properties (pore size, pore volume, specific surface area). However, the substitution of benzene to thiophene linker substantially increases the carbon dioxide adsorption as well as CO_2/N_2 adsorption selectivity. The CO_2 uptake on $[\text{Zn}_2(\text{tdc})_2\text{dabco}]$ approaches the best values reported in the literature although this compound possesses no basic amine functions nor open metal sites, which is manifested by a low isosteric heat of adsorption. The quantum chemical calculations confirm the definitive role of heterocycles and, particularly, sulfur atoms in CO_2 binding *via* induced dipole interactions. These results emphasize

the feasibility of van-der-Waals interactions to effective CO₂ binding while maintaining low heat of adsorption and a general hydrophobicity of the porous material. More importantly, the incorporation of heterocycles into porous structures may be a practical way to improve the adsorption properties of the already known materials.



Substitution of both pyridine and pivalate ligands in $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{piv})_6(\text{py})_2]$ with 4,4'-bipyridine (bpy) and terephthalate bridges ($R\text{-bdc}^{2-}$, $R = \text{H}, \text{Br}, \text{NH}_2, \text{NO}_2$) results in a series of four isorecticular porous frameworks $[\text{Li}_2\text{Zn}_2(R\text{-bdc})_3(\text{bpy})]\cdot\text{Solv}$, in which the eight-connected tetranuclear heterometallic $\{\text{Li}_2\text{Zn}_2(\text{OOCR})_6\text{L}_2\}$ node is linked by dicarboxylate and bpy ligands. The introduction of different substituents R onto the terephthalate linkers affects the free volume of the porous compounds and the N₂ adsorption behavior. The CH₄ and CO₂ adsorption and relative selectivities have been investigated in detail, and interestingly, a fascinating interplay of luminescence properties with wavelength of excitation and nature of the host aromatic guest molecules has been observed.

Our work was supported by the Russian Science Foundation (Grant No. 14-23-00013) and Federal Agency for Scientific Organizations.

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТОВ БАРИЯ BaFeO₃ И ИТТРИЯ YFeO₃

А. В. Брюзгина, А. С. Урсова, В. А. Черепанов

*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург
e-mail: anna.bryuzgina@mail.ru*

Ферриты редкоземельных и щелочноземельных металлов и твердые растворы на их основе обладают рядом электрических, магнитных и каталитических свойств, что делает их пригодными для разнообразного практического использования.

В данной работе подробно изучены ряды твердых растворов на основе феррита иттрия $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ и феррита бария $\text{BaFe}_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$, $\text{BaFe}_{0.9-z}\text{Y}_{0.1}\text{Co}_z\text{O}_{3-\delta}$.

Образцы для исследования получены по глицирин-нитратной технологии. Отжиг образцов проводили при температуре 1123–1373 К на воздухе.

Дифрактограмма сложного оксида $\text{YFeO}_{3\pm\delta}$ описана в рамках орторомбической ячейки (пр. гр. $Pnma$). Установлено, что замещение железа на кобальт привело к образованию твердых растворов $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ с $0 \leq x \leq 0.45$, которые подобно незамещенному ферриту иттрия описаны в рамках орторомбической ячейки.

Рентгенографические данные для $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ при комнатной температуре хорошо описывались в орторомбической ячейке (пр. гр. $P2_12_12$). Установлено, что вследствие различия в размерах иттрий не может замещать барий в структуре, а введение иттрия в подрешетку железа, подобно

кобальтиту бария [1, 2] приводит к образованию твердого раствора $\text{BaFe}_{1-y}\text{Y}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($0 \leq y \leq 0.1$), стабилизируя кубическую перовскитную структуру (пр. гр. $Pm\bar{3}m$).

Изучение возможности частичного замещения железа на другие 3d-переходные металлы (Co, Ni, Cu) при 1373–1573 К на воздухе, показало, что кобальт может входить в решетку с образованием твердого раствора $\text{BaFe}_{0.9-z}\text{Y}_{0.1}\text{Co}_z\text{O}_{3-\delta}$ в интервале составов $0.0 \leq z \leq 0.15$, в то время как Ni и Cu подобных растворов не образуют. Дифрактограммы $\text{BaFe}_{0.9-z}\text{Y}_{0.1}\text{Co}_z\text{O}_{3-\delta}$ обработаны по методу Ритвельда в рамках кубической элементарной ячейки.

Методом ТГА для всех однофазных сложных оксидов получены зависимости кислородной нестехиометрии (δ) от температуры ($T = 298\text{--}1373$ К) на воздухе. Показано, что введение кобальта в позиции железа в $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.45$) и $\text{BaFe}_{0.9-z}\text{Y}_{0.1}\text{Co}_z\text{O}_{3-\delta}$ ($0.0 \leq z \leq 0.15$) приводит к уменьшению содержания кислорода в образцах.

Значения коэффициентов термического расширения для составов $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.45$) варьируются от 10.56×10^{-6} до 14.87×10^{-6} K^{-1} при 298–650 К и от 11.14×10^{-6} до 21.80×10^{-6} K^{-1} при 650–1373 К.

С ростом температуры электропроводность $\text{YFe}_{0.65}\text{Co}_{0.35}\text{O}_{3\pm\delta}$ заметно увеличивается, начиная с 800 К, и достигает значения 19.28 См/см при 1373 К. Температурные зависимости $\text{BaFe}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ и $\text{BaFe}_{0.75}\text{Y}_{0.1}\text{Co}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ проходят через максимум при 700 К, принимая значения 1–2.5 См/см в интервале температур 900–1370 К.

Изучение химической совместимости $\text{YFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3\pm\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.45$) и $\text{BaFe}_{0.9-z}\text{Y}_{0.1}\text{Co}_z\text{O}_{3-\delta}$ ($0.0 \leq z \leq 0.15$) с материалом твердого электролита $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ проводили методом контактных отжигов при температурах 1173–1373 К в течение 20 часов на воздухе. Показано, что образцы не взаимодействуют с материалом электролита во всем исследованном температурном интервале.

Литература

1. Lomakov M.V., Istomin S.Ya., Abakumov A.M. et al. // Solid State Ionics. 2008. Vol. 179. P. 1885.
2. Urusova A.S., Cherepanov V.A., Aksenova T.V. et al. // J. Solid State Chem. 2013. Vol. 202. P. 207.

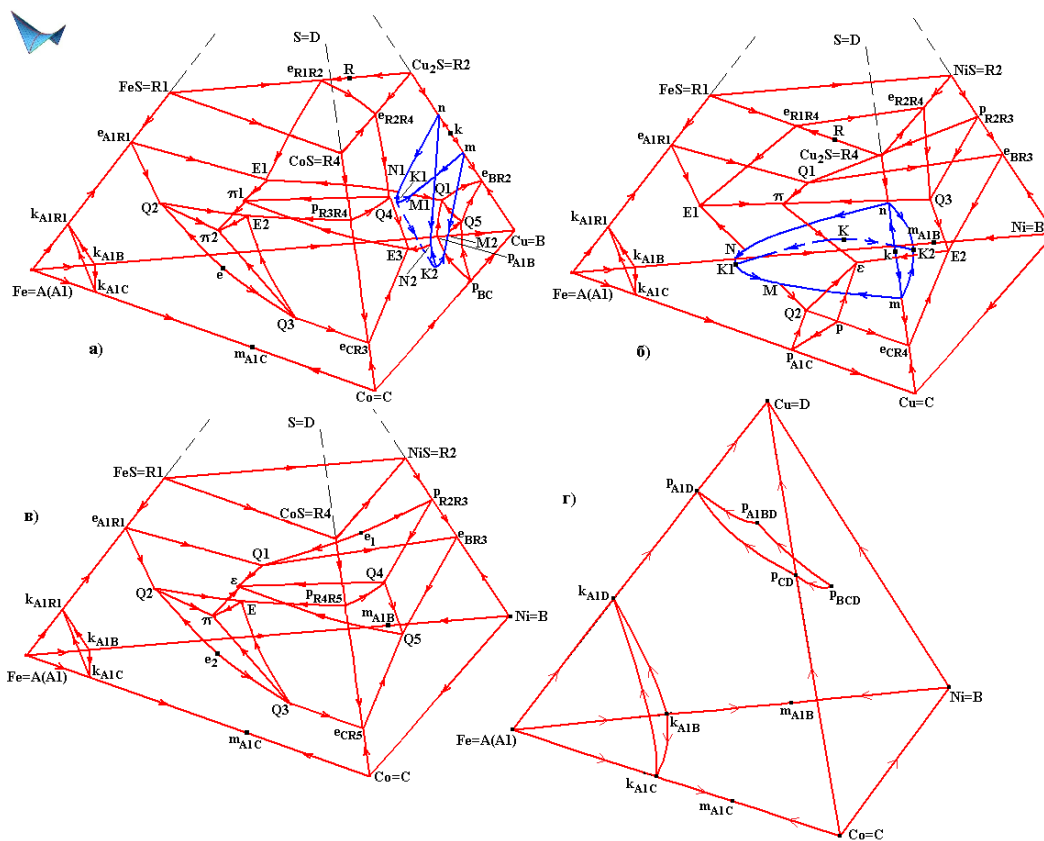
СБОРКА КОМПЬЮТЕРНЫХ 4D МОДЕЛЕЙ T - x - y - z ДИАГРАММ, ФОРМИРУЮЩИХ ПЯТЕРНУЮ СИСТЕМУ Fe–Ni–Co–Cu–S

В. П. Воробьева

*Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ
e-mail: vvorobjeva@mail.ru*

Пятикомпонентная система, сформированная из железа, никеля, кобальта, меди и их сульфидов, а также составляющие ее тройные и четверные системы, представляют интерес в пирометаллургии никеля, кобальта и меди. Из-за отсутствия надежных и выверенных исходных данных бинарные и тройные системы требуют согласования и экспертирования. Экспериментальные данные – температуры и составы точек моно- и невариантных превращений, а также температуры ликвидуса и солидуса в широком диапазоне составов подсистем, образующих пятикомпонентную систему Fe–Ni–Cu–Co–S – это те необходимые исходные данные для построения трех- (3D) и четырехмерных (4D) компьютерных моделей, соответствующих T - x - y и T - x - y - z диаграмм. А такого рода пространственные модели, в свою очередь, являются превосходным инструментом для верификации данных.

Для построения 3D и 4D моделей фазовых диаграмм, используется программа Конструктор Фазовых Диаграмм (Конструктор ФД). Формально Конструктор рассчитан на то, чтобы строить гиперповерхности ФД вплоть до семикомпонентных систем. Естественно, что визуализация всех геометрических объектов размерности выше трех сводится к последовательному проецированию со снижением мерности и построением трехмерных разрезов и их плоских сечений. Программа является «визуализатором» экспериментальных данных, она также очень качественно проверяет и корректирует их согласованность. Кроме того, такой подход к построению ФД расширяет возможности ее использования как хранилища большого объема информации.



Проекция 4D компьютерных моделей прототипов ликвидуса $T-x-y-z$ диаграмм подсистем Fe–Cu–Co–FeS–Cu₂S–CoS (а), Fe–Ni–Cu–FeS–NiS–Cu₂S (б), Fe–Ni–Co–FeS–NiS–CoS (в), Fe–Ni–Co–Cu (г).

Систематическое экспериментальное изучение тройных систем на ограничении четверной системы Fe–Ni–Cu–S предпринято в работах [1–8]. Однако важнее то, что в этих работах приводятся трехмерные изотермические разрезы, но при этом нет возможности получить по ним представление о ФД в целом, поскольку весь огромный объем проведенной экспериментальной работы не сведен к итоговой пространственной модели, которая позволяла бы строить любые произвольно задаваемые сечения и производить расчеты материальных балансов многофазных композиций, образующихся при кристаллизации четверных расплавов.

Анализ литературы, касающейся изучения фазовых равновесий в четверной металлической системе Fe–Ni–Co–Cu, показал, что объем информации тоже весьма ограничен [9–10].

В трехкомпонентных граничных системах в большей степени изучены свойства различных сплавов [11–18]. Во всех тройных системах с железом на ликвидусе проявляются две его полиморфные модификации, а в системе Fe–Co–S – все три. Соответственно, они оказывают свое влияние и на геометрию $T-x-y-z$ диаграмм четверных систем с железом (рис.). Расслаивание жидкости в системе Cu–S задает соответствующие гиперповерхности, причем в подсистеме Fe–Ni–Cu–FeS–NiS–Cu₂S она пересекает моновариантную линию в одной тройной системе (рис., б), а в аналогичной подсистеме, где никель заменен кобальтом – в двух (рис., а). Очевидно, что расслаивание следует ожидать и в неизученной пока подсистеме Ni–Cu–Co–NiS–Cu₂S–CoS.

Для конструирования 4D компьютерных моделей $T-x-y-z$ диаграмм используется хорошо зарекомендовавший себя при построении 3D моделей $T-x-y$ диаграмм новый подход к сборке ФД из фазовых областей и их границ, причем данные для (гипер)поверхностей можно получать как непосредственно из эксперимента, так и, в случае отсутствия таковых данных, построением неких виртуальных временных (гипер)поверхностей, которые затем могут корректироваться в соответствии со вновь поступающей информацией о кривизне линий и поверхностей, приближая прототип диаграммы ко все более совершенной модели реальной системы [19].

Исследование выполнено в соответствии с госзаданием ФГБУН ИФМ СО РАН (проект № 0336-2016-0006) и при частичной поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-08-00875_а.

Литература

1. Синева С.И., Старых Р.В. и др. // *Металлы*. 2009. № 3. С. 99; 2009. № 5. С. 93; 2010. № 3. С. 92; 2010. № 6. С. 42; 2012. № 2. С. 25.
2. Косяков В.И., Синякова Е.Ф. // *Геохимия*. 2005. № 4. С. 415.
3. Косяков В.И. // *Журн. неорганической химии*. 2008. Т. 53, № 6. С. 1020.
4. Kosyakov V.I., Sinyakova E.F. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2014. Vol. 115. P. 511; Vol. 117. P. 1085.
5. Морачевский А.Г., Цемехман Л.Ш., Цымбулов Л.Б. Система медь-никель-сера. Фазовая диаграмма и термодинамические свойства. С-Пб.: Изд-во политехнич. ун-та, 2007. 95 с.
6. Kitakaze A., Sugaki A. // *The Canadian Mineralogist*. 2004. Vol. 42. P. 17.
7. Viljoen W. Phase Relations in the System Cu–Fe–Ni–S and their Application to the Slow Cooling of PGE Matte. University of Pretoria, 2001.
8. Raghavan V. // *J. Phase Equilib. Diffus.* 2004. Vol. 25, № 5. P. 458.
9. Mondal B.N., Basumallick A. et al // *Frontiers in Mechanochem. Mechan. Alloying*, 2011. P. 208.
10. Morachevskii A.G., Kolosova E.Yu. et al // *Rus. J. Phys. Chem.* 2006. Vol. 80, № 11. P. 1786.
11. Yoo Y.K., Xue Q., Chu Y.S. et al // *Intermetallics*. 2006. Vol. 14. P. 241.
12. Filipek R., Danielewski M., Bachorzcyk R.N. // *Defect Diffus. Forum.* 2005. Vol. 237–240. P. 408.
13. Platovskaya M.O., Starykh R.V., Sinyova S.I. // *Metall. Mater. Trans. B*. 2015. Vol. 46, № 1. P. 243.
14. Raghavan V. // *J. Phase Equilib. Diffus.* 2002. Vol. 23, № 3. P. 253.
15. Guillon I., Servant C., Lyon C. // *Adv. Eng. Mater.* 2005. Vol. 7, № 1–2. P. 46.
16. Villars P., Ponce A., Okamoto H. Handbook of Ternary Alloys Phase Diagrams. ASM. 1995. Vol. 6. P. 8178.
17. Platovskaya M.O., Sinyova S.I., Starykh R.V. // *CALPHAD*. 2017. Vol. 59. P. 31.
18. Lutsyk V.I., Vorob'eva V.P. // *Rus. J. Phys. Chem. A*. 2017. Vol. 91, № 13. P. 2593.
19. Воробьева В.П., Луцык В.И. // Матер. Всерос. науч. конф. с между. участием И БМФ. 2015. Изд-во БНЦ СО РАН, 2015. Ч. 1. С. 42.

ОСОБЕННОСТИ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФЛЮОРИТОПОДОБНЫХ ОКСИФТОРИДОВ $\text{NaLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$

В. И. Воронкова, Е. П. Харитоновна, Е. И. Орлова
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
e-mail: voronk@polly.phys.msu.ru

В бинарных системах Ln_2O_3 – MoO_3 вблизи оксимолибдатов Ln_2MoO_6 с составом 1:1 для некоторых редкоземельных элементов синтезируются флюоритоподобные кубические соединения [1–3], имеющие состав $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ и пространственную группу $Pn\bar{3}n$. Эти соединения обладают смешанной кислород-электронной интерстиционной проводимостью [4]. Особенность этих соединений состояла в том, что их обжиг на воздухе не приводил к изменению структуры, которая оставалась флюоритоподобной, хотя состав соединений по кислороду изменялся и составлял $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16+\delta}$, где величина δ изменялась от 0 до 0.5. На воздухе легко синтезируются только соединения $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ и $\text{Pr}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$.

Семейство флюоритоподобных соединений было расширено при замене одного редкоземельного катиона щелочным элементом и иона кислорода фтором. Флюоритоподобные соединения при этом имели состав $\text{MeLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$ [4]. Свойства подобных соединений ранее не изучались. Для детального исследования физических свойств выбраны оксифториды, содержащие натрий $\text{NaLn}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$, $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$.

Поликристаллические образцы синтезированы твердофазным методом на воздухе. Использовался многостадийный обжиг в течение 12 часов при температурах 400, 600 и 700°C с промежуточной перепрессовкой образцов. Для исследования образцов использованы рентгенофазовый анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Температурные зависимости проводимости и диэлектрической проницаемости получены методом импеданс-спектроскопии.

Рентгенофазовый анализ показал, что полученные оксифториды $MeLn_4Mo_3O_{15}F$ изоструктурны флюоритоподобным соединениям семейства $Nd_5Mo_3O_{16}$. В области, близкой к 600°C , в оксифторидах обнаружены термические аномалии ДСК, эндотермические при нагреве и экзотермические при охлаждении, которые могут свидетельствовать о существовании обратимого фазового перехода первого рода. Подобный переход отсутствовал в соединениях семейства $Nd_5Mo_3O_{16}$ без фтора. Фазовый переход в оксифторидах $MeLn_4Mo_3O_{15}F$, обнаруженный методом ДСК, сопровождается скачком проводимости на один порядок величины. Максимальная величина проводимости для образцов с $Ln = Nd, La$ близка к 3.2×10^{-2} См/см. Фазовый переход сопровождается интенсивной аномалией диэлектрической проницаемости в виде λ -пика, что может быть признаком сегнетоэлектрического или антисегнетоэлектрического фазового перехода. В соединениях обнаружен достаточно интенсивный пьезоэффект, что также свидетельствует о существовании указанных выше свойств. Обнаруженный переход может свидетельствовать, что истинная симметрия оксифторидов $MeLn_4Mo_3O_{15}F$ при комнатной температуре отличается от кубической. Замещение одного редкоземельного элемента натрием и одного кислорода фтором должно приводить к искажениям кристаллической структуры и появлению кислородных вакансий, с чем и связано возрастание проводимости.

Литература

1. Hubert P.H. // Bull. Soc. Chim. Fr. 1975. № 3–4. P. 475.
2. Martinez-Lope M.J., Alonso J.A., Sheptyakov D., Pomyakushin V. // J. Solid State Chem. 2010. Vol. 183. P. 2974.
3. Hubert P.H., Michel P., Thozet A. // C. R. Seances Acad. Sci. C. 1973. Vol. 276. P. 1779.
4. Tsai M., Greenblatt M., McCarroll W.H. // Chem. Mater. 1989. Vol. 1. P. 253.

ДИНАМИКА РЕШЕТКИ И МЕХАНИЗМЫ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В КРИСТАЛЛАХ ФТОРИДОВ СО СТРУКТУРОЙ ЭЛЬПАСОЛИТА: ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

А. Н. Втюрин^{1,2}, А. С. Крылов¹, В. Н. Воронов¹, А. С. Орешонков^{1,2}, С. Н. Крылова¹

¹ Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск

² Сибирский федеральный университет, Красноярск

e-mail: vtyurin@iph.krasn.ru

Кристаллы фторсодержащих эльпасолитов с общей формулой A_2BReF_6 (пространственная группа высокосимметричной фазы $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$) относятся к обширному семейству перовскитоподобных структур, которые интенсивно изучаются в последние десятилетия. Этот интерес, с одной стороны, вызван множеством разнообразных фаз и фазовых переходов, наблюдаемых в этих кристаллах [1], с другой стороны, эти соединения являются перспективными оптическими материалами: зачастую их «окно прозрачности» значительно шире, чем у традиционно используемых оксидных материалов, а спектральные свойства могут легко варьироваться путем частичного или полного замещения редкоземельного иона Re^{3+} .

Обычно фазовые переходы в перовскито-подобных структурах ассоциируются со смещением центрального иона в октаэдрах ReX_6 либо с поворотами этих октаэдров в результате конденсации мягких фононных мод. Конденсация таких мод неоднократно наблюдалась в хлор-, бром- и кислородсодержащих эльпасолитах (см., например, [2–4]), но лишь изредка – во фторидах с такой структурой [5]. В данной работе мы представляем результаты исследований низкочастотной динамики решетки в ряду таких фторидов со структурой эльпасолита.

Образцы для исследований размером $2 \times 2 \times 4$ мм³, синтезированные из расплава по методике, описанной в [5, 6], вырезаны вдоль кристаллографических осей кубической фазы. Исследованные образцы были прозрачны и не содержали дефектов или включений, видимых в оптический микроскоп. Спектры комбинационного рассеяния получены на спектрометре Jobin Yvon-Horiba T-64000 с CCD матрицей, охлаждаемой жидким азотом. Время накопления спектра 600 с, спектр возбуждался линией лазера Ar+ (514.5 nm, 500 mW). Стабилизация температуры во время

накопления спектра – не хуже 0.1 К. Для интерпретации полученных спектров использовался пакет эмпирических расчетов динамики решетки LADY, а также первопринципных расчетов VASP.

Высокотемпературная фаза всех исследованных кристаллов Rb_2KHoF_6 , Rb_2KDyF_6 , Rb_2KScF_6 , Rb_2KInF_6 является кубической, при этом какие-либо признаки структурного беспорядка в спектрах отсутствуют; температурные зависимости ширины линий хорошо описываются зависимостями, характерными для распада фононов за счет ангармонизма колебаний решетки. Понижение температуры и связанное с этим уменьшение межионных расстояний приводит к понижению частоты низколежащей фононной дисперсионной кривой в направлении Г–Х и, как следствие, к потере устойчивости кубической фазы. Собственные векторы этой ветви соответствуют повороту октаэдрических групп вокруг оси четвертого порядка. В кристаллах с относительно легкими центральными ионами (Sc, In) температурная зависимость высокочастотных колебаний решетки соответствует переходам первого рода, близкого ко второму. В то же время, для кристаллов с тяжелыми ионами (Ho, Dy) переход носит выраженный первородный характер. В области низких частот, в отличие от «классического» восстановления мягкой моды, наблюдается сильное взаимодействие флуктуаций основного и вторичных параметров порядка, что приводит к сужению области существования промежуточной тетрагональной фазы с ростом массы редкой земли.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 16-02-00102).

Литература

1. Александров К.С., Безносиков Б.А. Перовскитоподобные кристаллы. Новосибирск: Наука, 1997. 320 с.
2. Buhner W., Gudel H. U.J. // J. Phys. C. 1987. Vol. 20. P. 3809.
3. Prokert F., Aleksandrov K. // Phys. Stat. Sol. 1984. Vol. b24. P. 503.
4. Baldinozzi G., Sciau Ph., Bulou A. // J. Phys. Condens. Matter. 1995. Vol. 7. P. 8109.
5. Втюрин А.Н., Белю А., Крылов А.С., Воронов В.Н. // Физика тв. тела. 2001. Т. 43. С. 2066.
6. Флеров И.Н., Горев М.В., Мельникова С.В. и др. // Физика тв. тела. 1992. Т. 34. С. 3493.

МИКРОСТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ В СРЕДАХ С РАЗЛИЧНЫМ ПАРЦИАЛЬНЫМ ДАВЛЕНИЕМ КИСЛОРОДА

Е. Ю. Герасимов^{1,2}, Л. А. Исупова¹, С. В. Цыбуля^{1,2}

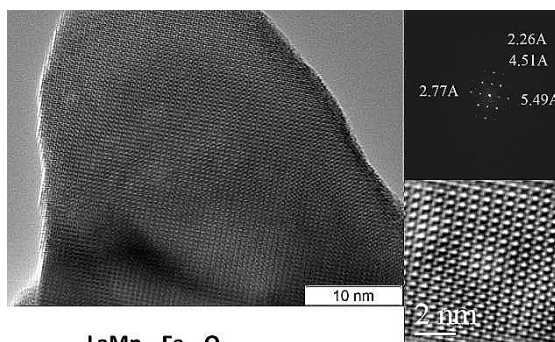
¹ *Институт катализа им. Г.К. Борескова СОРАН, Новосибирск*

² *Новосибирский национальный исследовательский государственный университет
e-mail: gerasimov@catalysis.ru*

Комплексом физико-химических методов исследован ряд твердых растворов $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, синтезированных методом полимерно-солевых композиций (метод Pechini). Методом РФА установлено, что твердые растворы являются однофазными объектами для $x = 0.2, 0.6, 0.8$. В случае $x = 0.4$ присутствует как орторомбическая, так и ромбоэдрическая модификации перовскита. Методом XPS показано, что поверхность твердых обогащена карбонатом лантана $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$, а содержание катионов Mn на поверхности заметно выше по соотношению к стехиометрическому составу.

Участие в реакции окисления метана не приводит к существенным изменениям структуры и микроструктуры (по данным РФА). Согласно ПЭМВР, в образцах после реакции наблюдается частичное упорядочение микроструктуры, заключающееся в удвоении периодов кристаллической ячейки в направлении плоскостей (010) и (101). Возможно, данные процессы связаны с перераспределением/упорядочением катионов Mn на поверхности перовскита, поскольку на рентгенограммах не зафиксированы соответствующие рефлексы.

Проведено исследование термостабильности структуры образцов $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ методами высокотемпературной рентгенографии и ПЭМВР в вакууме, воздушной среде и токе водорода. Установлено, что структура образцов стабильна до 900°C как в воздушной среде, так и в вакууме.



$\text{LaMn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$

Снимки ПЭМВР образца с $x = 0.8$ после реакции. Наблюдается локальное упорядочение в двух направлениях

Методом ПЭМВР показано формирование локального упорядочения кристаллической структуры на поверхности перовскитной фазы (рис.). Зафиксированные в образцах с $x = 0.6, 0.8$ локальные упорядочения в виде включения ромбоэдрической модификации в орторомбическую матрицу, вероятно, являются областями с повышенным содержанием кислорода (по типу «фазы-зародыша»).

Установлено, что сложные оксиды, изначально являющиеся однофазными объектами, после прокаливания в среде водорода формируют гетерогенные системы. Данный тип расслоения формируется в процессе охлаждения твердого раствора до комнатной температуры. Для твердых

растворов с параметрами замещения $x = 0.4, 0.6, 0.8$ характерно формирование вакансионной орторомбической модификации с увеличенными параметрами элементарной ячейки. Методом ПЭМВР показано формирование локального упорядочения в кристаллической структуре образцов, заключающееся в удвоении периодов кристаллической решетки в нескольких направлениях. Также зафиксировано наличие аморфизованного слоя на поверхности перовскитной фазы в образцах с параметрами замещения $x = 0.2-0.8$.

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{SmCaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{4-d}$ И $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4-d}$

А. П. Галайда, Н. Е. Волкова, Л. Я. Гаврилова, В. А. Черепанов

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург

e-mail: anastasia.galayda@yandex.ru

Сложные оксиды на основе редкоземельных элементов и 3d-металлов являются популярными объектами исследования благодаря широким возможностям для проектирования необходимых характеристик путем допирования атомами различных элементов. Практически ценные характеристики перовскитоподобных материалов делают их перспективными кандидатами для использования в качестве компонентов электрохимических устройств: твердооксидных топливных элементов, кислородных мембран, газовых сенсоров и др. Для успешной эксплуатации данных веществ необходимы знания условий их получения, границ существования, кристаллической структуры, зависимости физико-химических свойств от внешних термодинамических параметров (температуры, парциального давления кислорода). Целью настоящей работы является изучение кристаллической структуры и связанных с ней свойств твердых растворов $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4-d}$ ($0 \leq x \leq 0.7$) и $\text{SmCaCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4-d}$ ($0 \leq y \leq 0.3$).

Образцы для исследования приготовлены по глицерин-нитратной технологии. Заключительный отжиг проводили при температуре 1100°C на воздухе в течение 120–240 часов с промежуточными перетираниями в среде этилового спирта и последующей закалкой на комнатную температуру. Идентификацию фаз осуществляли при помощи базы данных ICDD и программного пакета «freak». Определение параметров элементарных ячеек проводили с использованием программы «CelRef 4.0», уточнение – методом полнопрофильного анализа Ритвельда в программе «FullProf 2008». Кислородная нестехиометрия сложных оксидов изучена методами термогравиметрического анализа как функция температуры (в интервале 25–1100°C) и окислительно-восстановительного титрования.

Твердые растворы $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4-d}$. Согласно результатам рентгенофазового анализа, сложный оксид $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{FeO}_{4-d}$ кристаллизуется в орторомбической ячейке пр. гр. *Bmab*. Как показали данные исследования, допирование кобальтом в подрешетку железа приводит к образованию непрерывного ряда твердых растворов $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4-d}$ ($0 \leq x \leq 0.7$). Рентгенограммы составов с $0 \leq x \leq 0.6$ описываются в рамках орторомбической ячейки

(пр. гр. *Bmab*), в то время как сложный оксид с содержанием кобальта $x = 0.7$ имеет тетрагональную структуру (пр. гр. *I4/mmm*). Установлено, что при увеличении содержания кобальта в образцах параметры и объем элементарной ячейки монотонно уменьшаются, что можно объяснить с точки зрения размерных эффектов. Параметры и объем элементарных ячеек всех однофазных образцов данного ряда представлены в таблице.

Параметры элементарной ячейки для твердых растворов $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4-d}$

Состав	Пр. гр.	a , Å	b , Å	c , Å	V , Å ³
$\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_4$	<i>Bmab</i>	5.375	5.439	11.974	350.06
$\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_4$		5.359	5.419	11.963	347.44
$\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_4$		5.400	5.343	11.941	344.47
$\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_4$		5.379	5.330	11.927	341.97
$\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{O}_4$		5.331	5.302	11.901	336.37
$\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{Fe}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_4$	<i>I4/mmm</i>	3.746		11.882	166.76

Содержание кислорода в образце $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{4-d}$, определенное из данных по йодометрическому титрованию, при комнатной температуре составило 3.96 ± 0.05 . Кислородную нестехиометрию данного образца изучали как функцию температуры (в интервале 25–1100°C) методом термогравиметрического анализа (ТГА) на воздухе. Исходя из полученных данных, установлено, что содержание кислорода в исследуемом соединении практически не зависит от температуры во всем изученном интервале.

Твердые растворы $\text{SmCaCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4-d}$. По данным РФА, образцы $\text{SmCaCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4-d}$ с $y = 0; 0.1$ кристаллизуются в тетрагональной ячейке (пр. гр. *I4/mmm*). Дальнейшее увеличение содержания железа в образцах приводит к снижению симметрии до орторомбической (пр. гр. *Bmab*). На рис. 1 приведены модели элементарных ячеек сложных оксидов $\text{SmCaCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$ и $\text{SmCaCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_4$, построенные с помощью программного пакета моделирования кристаллических структур Diamond.

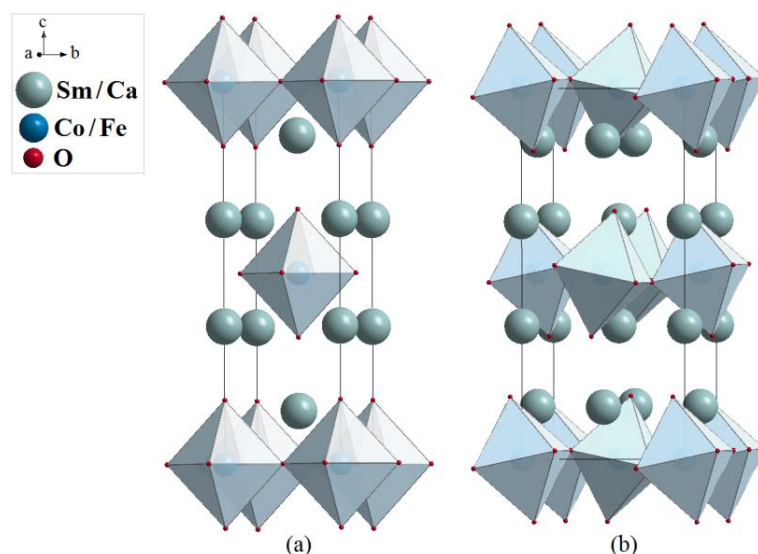


Рис. 1. Модели элементарных ячеек сложных оксидов:

(a): $\text{SmCaCo}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_4$, пр. гр. *I4/mmm*, $a = 3.728$ Å, $c = 11.849$ Å;

(b): $\text{SmCaCo}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_4$, пр. гр. *Bmab*, $a = 5.338$ Å, $b = 5.304$ Å, $c = 11.878$ Å.

Для всех однофазных образцов $\text{SmCaCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4-d}$ ($0 \leq y \leq 0.3$) определены параметры и объем элементарных ячеек. Увеличение концентрации ионов железа в $\text{SmCaCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4-d}$ приводит к увеличению параметров и объема элементарной ячейки, что связано с большим радиусом железа по сравнению с кобальтом. На рис. 2 в качестве примера приведена концентрационная зависимость объема элементарной ячейки твердого раствора для образцов $\text{SmCaCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4-d}$.

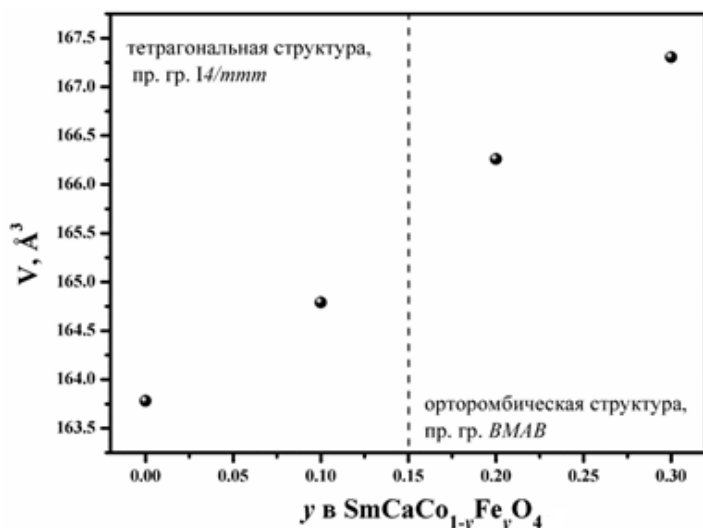


Рис. 2. Концентрационная зависимость объема V элементарной ячейки $\text{SmCaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{4-d}$.

Абсолютную кислородную нестехиометрию соединений $\text{SmCaCo}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{4-d}$ ($x = 0; 0.3$) определяли в ТГ-установке и методом йодометрического титрования. Среднее значение содержания кислорода изученных образцов, приведенное к комнатной температуре, составляет 3.95 ± 0.05 . Изучение кислородной нестехиометрии данных образцов как функции температуры при $25-1100^\circ\text{C}$ показало, что содержание кислорода в исследованных сложных оксидах мало зависит от температуры во всем изученном интервале.

КОМПОЗИТНЫЕ КИСЛОРОД-ИОННЫЕ ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ СОСТАВА $(100-\varphi)\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3-\varphi\text{WO}_3$ ($\varphi = 0...70$)

Е. Л. Востротина, Д. А. Лопатин, Д. Д. Отческих, А. Ф. Гусева, Н. Н. Пестерева
 Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
 Екатеринбург
 e-mail: lenochka_vos@mail.ru

Композитные проводники продолжают привлекать внимание исследователей, т.к., варьируя состав композита, можно значительно улучшить рабочие параметры нового материала. Одним из методов увеличения ионной проводимости вольфраматов со структурой шеелита является гетерогенное допирование оксидом вольфрама, которое приводит к получению композитов [1, 2].

В настоящей работе получены композиты $(100-\varphi)\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3-\varphi\text{WO}_3$ ($\varphi\text{WO}_3 = 0-70$ об. %).

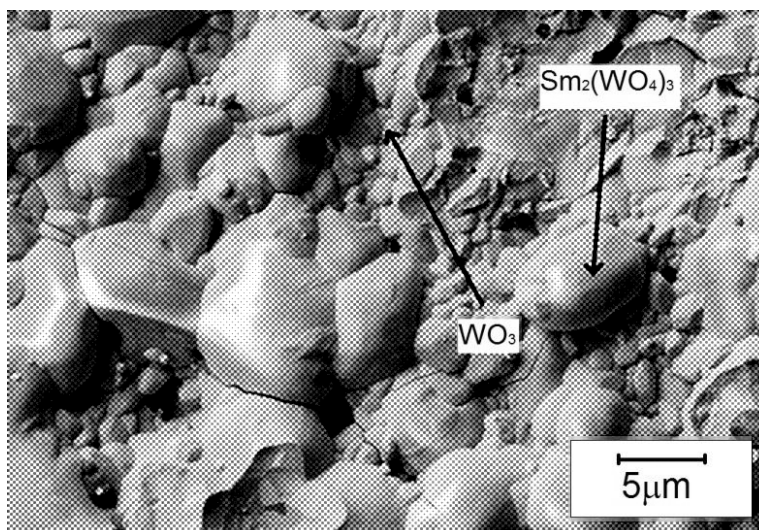


Рис. 1. СЭМ-изображение скола композита $(100-\varphi)\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3-\varphi\text{WO}_3$ ($\varphi\text{WO}_3 = 34\%$).

На рис. 1 представлено СЭМ-изображение композита, содержащего 34 % (объемных) WO_3 . По данным СЭМ, размер крупных зерен $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ лежит в пределах от 2 до 10 мкм, размер мелких зерен WO_3 существенно меньше – 100–500 нм. Данные ЭДА (энергодисперсионного

анализа) показывают, что атомное соотношение W/Sm на поверхности зерен $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ составляет 2.5...3.5, т.е. поверхность зерен вольфрамата самария в композите существенно обогащена оксидом вольфрама.

Транспортные свойства композитов $(100-\varphi)\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3-\varphi\text{WO}_3$ исследованы методом электрохимического импеданса и измерения проводимости в зависимости от парциального давления кислорода. Показано, что гетерогенное допирование кислород-ионного проводника $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ полупроводником WO_3 ($\varphi\text{WO}_3 < 13\%$) приводит к увеличению ионной проводимости более чем на порядок.

Измерена температурная зависимость общей проводимости полученных композитов $(100-\varphi)\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3-\varphi\text{WO}_3$ (рис. 2, а). Установлено, что проводимость данных композитов растет с увеличением количества WO_3 , приближаясь к электропроводности оксида вольфрама (рис. 2, б). На рис. 2, в можно видеть, что проводимость композитов с содержанием WO_3 менее 13 об. (40 мол.)% не зависит от давления кислорода, что указывает на ее ионный характер. При содержании WO_3 более 13 об. (40 мол.)% зависимость $\lg\sigma - \lg P_{\text{O}_2}$ имеет отрицательный наклон, что свидетельствует о наличии вклада электронной проводимости n -типа. Таким образом, область электролитической проводимости композитов ограничена 13 об. (40 мол.)% WO_3 .

Итак, концентрационная зависимость электропроводности композитов может быть разделена на две области: 1) $\varphi\text{WO}_3 < 13$ об. % WO_3 – область ионной проводимости; 2) $\varphi\text{WO}_3 > 13$ об. % WO_3 – область смешанной ионно-электронной проводимости.

На рис. 2, г показаны зависимости общей и ионной электропроводности композитов $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3-\text{WO}_3$ от объемной доли WO_3 при 800°C .

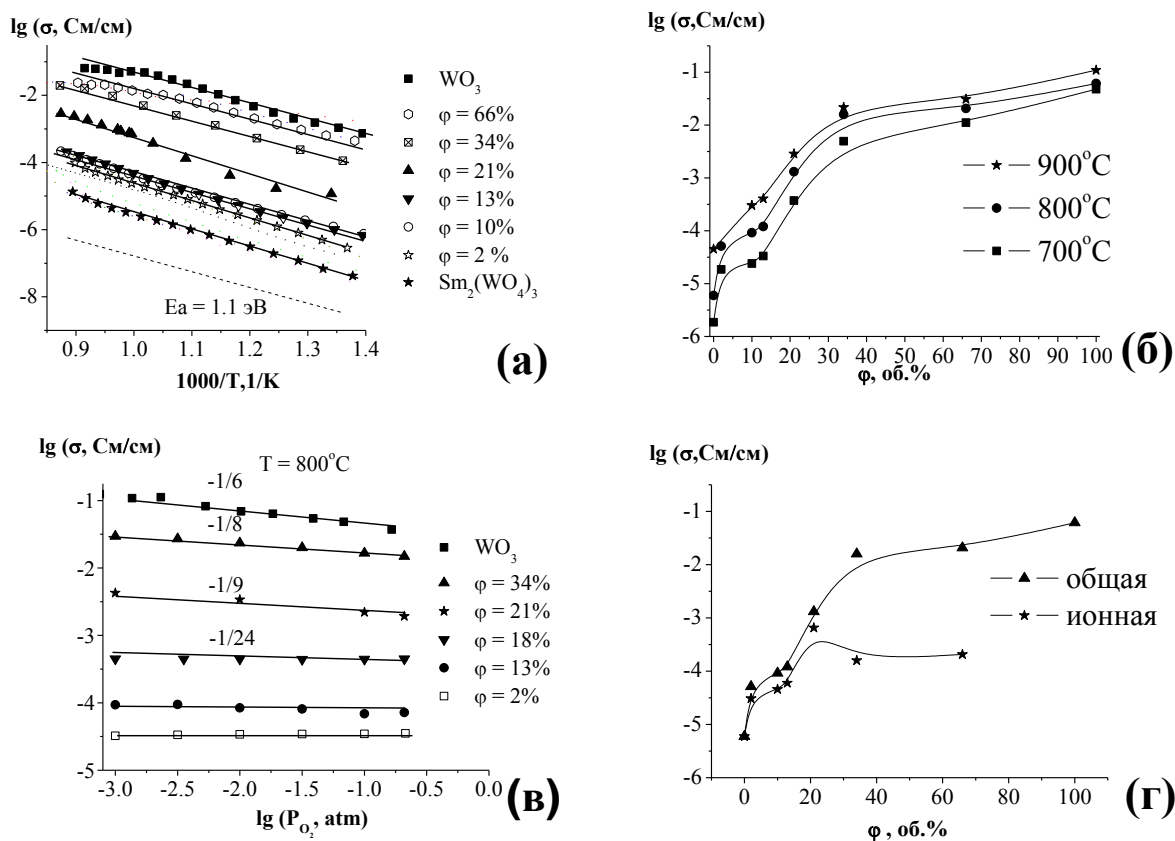


Рис. 2. Зависимость электропроводности композитов $(100-\varphi)\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3-\varphi\text{WO}_3$:
 (а) – температурная, (б) – от объемной доли WO_3 , (в) – от давления кислорода,
 (г) – от объемной доли WO_3 при $T = 800^\circ\text{C}$.

Добавление электронного проводника WO_3 к вольфрамату самария (O^{2-} проводнику) приводит к увеличению кислородно-ионной проводимости. Этот результат объяснен в рамках

модели, представляющей композит как матричную распределенную систему. Пленка неавтономной «интерфазы» с высокой подвижностью ионов кислорода действует как связная матрица.

Область электролитической проводимости композитов $(100-\varphi)\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3-\varphi\text{WO}_3$, установленная измерениями электропроводности в зависимости от активности кислорода, составляет 0–13 об. % WO_3 . При содержании WO_3 более 13 об. % электропроводность композита $(100-\varphi)\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3-\varphi\text{WO}_3$ резко возрастает, а вклад ионной составляющей в проводимость падает, что соответствует образованию сплошной пленки оксида вольфрама на поверхности зерен вольфрамата самария. При содержании WO_3 более 30 об. % электропроводность композита близка к электропроводности чистого оксида вольфрама, а сумма ионных чисел переноса близка к нулю (WO_3 – чисто электронный проводник).

Литература

1. Нейман А.Я., Пестерева Н.Н. // Электрохимия. 2005. Т. 41, № 6. С. 680.
2. Нейман А.Я., Карапетян А.В., Пестерева Н.Н. // Электрохимия. 2014. Т. 50, № 1. С. 66.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОЙ ШПИНЕЛИ $\text{MgAl}_2\text{O}_4 \cdot 0.793 \text{Al}_2\text{O}_3$ ПРИ 1900 К

Н. А. Грибченкова¹, К. Г. Сморгчов¹, А. Г. Колмаков², А. С. Алиханян¹

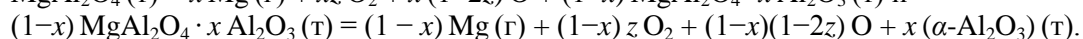
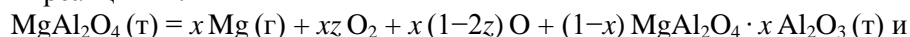
¹ Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

² Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва

e-mail: gribchenkova@igic.ras.ru

В квазибинарной оксидной системе Al_2O_3 – MgO образуется единственное соединение – шпинель MgAl_2O_4 . Материалы, получаемые на основе данного смешанного оксида, благодаря его структурным, химическим и физическим свойствам имеют применение в качестве термостойкого бронестекла, матриц для нанесения катализаторов, инертных покрытий и т.д. Как правило, синтез, а также использование изделий из шпинели происходят при высоких температурах, когда более летучий компонент – MgO может покинуть конденсированную фазу в значительной степени, что приводит к изменению ее состава, а, следовательно, и свойств керамики.

В данной работе проведено исследование процессов парообразования в системе Al_2O_3 – MgO эффузионным методом Кнудсена в сочетании с масс-спектральным анализом газовой фазы в интервале температур 1750–1930 К. Использовали вольфрамовые камеры Кнудсена, покрытые изнутри иридием. Образцы системы получены методом твердофазного синтеза на воздухе при 1373 К. В газовой фазе над образцами системы обнаружены только продукты парообразования MgO ($\text{Mg}(\text{г})$, O_2 и O). Нелетучие остатки после эффузионных экспериментов по полному испарению представляли собой фазу Al_2O_3 . Таким образом, в системе наблюдается инконгруэнтное парообразование. Согласно фазовой диаграмме системы, данное соединение при температурах ниже 1200 К предоставляет собой практически стехиометрическое соединение, в то время как при температурах около 2000 К область гомогенности имеет протяженность более 40 мол. %. Тогда испарение шпинели начального стехиометрического состава можно представить двумя реакциями:



Парциальные давления компонентов пара, определенные при 1900 К, представлены в таблице. Состав нестехиометрической шпинели определен по данным работы [1] в соответствии с координатами моновариантного равновесия при 1900 К. Таким образом, значение термодинамической активности компонента MgO (0.0528 ± 0.0119) в гетерогенной области [шпинель + $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$] соответствовало составу $\text{MgAl}_2\text{O}_4 \cdot 0.793 \text{Al}_2\text{O}_3$. Изменение свободной энергии Гиббса образования фазы $\text{MgAl}_2\text{O}_4 \cdot 0.793 \text{Al}_2\text{O}_3$ из оксидов составило -46.45 ± 3.22 кДж/моль. Оценка энтропии включала рассмотрение образования нестехиометрической шпинели как

Парциальные и общее давления компонентов газовой фазы над системой в условиях эффузионного эксперимента, $T = 1900$ К

Конденсированная фаза	$p/\text{Па}$			
	Mg	O ₂	O	общее
MgO	0.2086	0.0986	0.0298	0.3371
MgO + шпинель	0.2086	0.0986	0.0298	0.3371
шпинель + $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	0.0324	0.0114	0.0101	0.0539

твёрдого раствора изоструктурных фаз MgAl_2O_4 и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с учетом катионной инверсии шпинели (степень инверсии 0.35). Величина энтропии реакции образования нестехиометрической шпинели из оксидов составила 32.45 ± 7.82 Дж·моль⁻¹·К⁻¹. Величина энтальпии образования $\text{MgAl}_2\text{O}_4 \cdot 0.793 \text{Al}_2\text{O}_3$ из оксидов при 1900 К оказалась равной 15.21 ± 15.20 кДж·моль⁻¹.

Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. Исследования поддержаны РФФИ (проект 16-08-00815 а).

Литература

1. Fujii K., Nagasaka T., Hino M. // ISIJ Int. 2000. Vol. 40. P. 1059.

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ $\text{Tl}_2\text{MoO}_4\text{-R}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-A}(\text{MoO}_4)_2$ ($R = \text{Al, Cr, Fe, In}$; $A = \text{Hf, Zr}$): СИНТЕЗ И СТРУКТУРА ОБРАЗУЮЩИХСЯ В НИХ СОЕДИНЕНИЙ

В. Г. Гроссман¹, Б. Г. Базаров¹, Н. Е. Новикова², Ж. Г. Базарова¹

¹ Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ

² Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва

e-mail: grossmanv@mail.ru

Настоящая работа является продолжением проводимых нами систематических исследований фазовых равновесий в системах, включающих молибдаты одно-, трех- и четырехвалентных металлов.

В результате изучения фазообразования в системах $\text{Tl}_2\text{MoO}_4\text{-R}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-A}(\text{MoO}_4)_2$ ($R = \text{Al, Cr, Fe, In}$; $A = \text{Hf, Zr}$) нами получено четырнадцать тройных молибдатов составов $\text{Tl}_5\text{RA}(\text{MoO}_4)_6$ ($R = \text{Al, Cr, Fe, In}$; $A = \text{Hf, Zr}$) и $\text{TlRA}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$ ($R = \text{Al, Cr, Fe}$; $A = \text{Hf, Zr}$) (рис. 1).

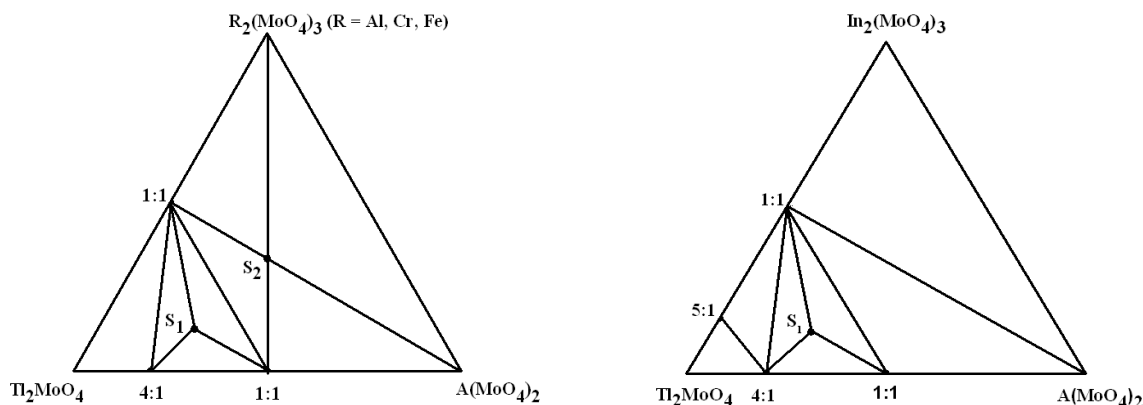


Рис. 1. Субсолидусное строение фазовых диаграмм систем $\text{Tl}_2\text{MoO}_4\text{-R}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-A}(\text{MoO}_4)_2$ ($R = \text{Al, Cr, Fe, In}$; $A = \text{Hf, Zr}$), где $S_1\text{-Tl}_5\text{RA}(\text{MoO}_4)_6$ ($R = \text{Al, Cr, Fe, In}$; $A = \text{Hf, Zr}$), $S_2\text{-TlRA}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$ ($R = \text{Al, Cr, Fe}$; $A = \text{Hf, Zr}$).

Раствор-расплавной кристаллизацией получены кристаллы представителей каждой группы фаз, определены их составы и структура (рис. 2, 3): $\text{Tl}(\text{FeHf}_{0.5})(\text{MoO}_4)_3$ (пр. гр. $R\bar{3}$, $Z = 6$, $a = 13.0324(2)$, $c = 11.8083(3)$ Å) и $\text{Tl}_{4.86}\text{Fe}_{0.83}\text{Hf}_{1.17}(\text{MoO}_4)_6$ (пр. гр. $R32$, $a = 10.5550(3)$, $c = 37.7824(9)$ Å).

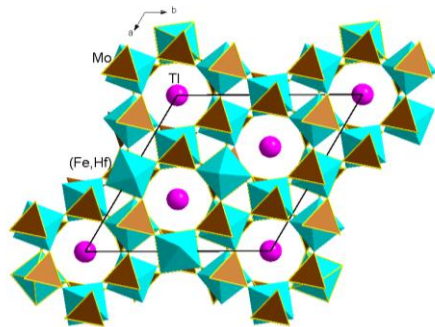


Рис. 2. Фрагмент кристаллической структуры $\text{TlFeHf}_{0.5}(\text{MoO}_4)_3$ в проекции на плоскость (010). Показано расположение атомов Tl в канале структуры.

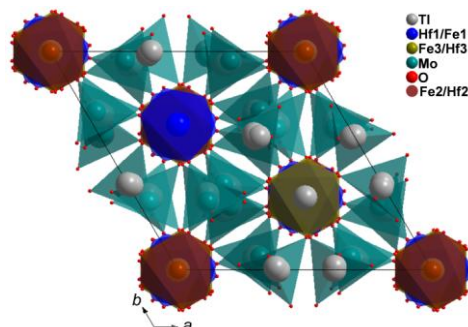


Рис. 3. Проекция структуры кристалла $\text{Tl}_{4.86}\text{Fe}_{0.83}\text{Hf}_{1.17}(\text{MoO}_4)_6$ на плоскость ab . Линиями обозначены возможные пути ионного транспорта в кристалле.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием БИП СО РАН (проект № 0339-2016-0007), при частичной поддержке РФФИ (проекты №№ 18-08-00799, 18-03-0055775) и с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН при поддержке Минобрнауки РФ.

ОСОБЕННОСТИ ПАРООБРАЗОВАНИЯ В КВАЗИБИНАРНЫХ СИСТЕМАХ ПРОЗРАЧНЫХ ПРОВОДЯЩИХ ОКСИДОВ ПО ДАННЫМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Н. А. Грибченкова, А. С. Смирнов, А. С. Алиханян

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

e-mail: gribchenkova@igic.ras.ru

Оксиды ZnO , SnO_2 , In_2O_3 , Ga_2O_3 являются широкозонными полупроводниками и относятся к группе прозрачных проводящих оксидов (transparent conductive oxides – TCOs). Такие оксиды в комбинациях могут быть использованы для создания прозрачных проводящих покрытий, востребованных в различных областях электроники. Актуальной задачей является исследование оксидных систем, способных заменить использующийся в электронной промышленности так называемый оксид индия-олова (indium tin oxide – ITO). Главным недостатком материалов на основе индия является его высокая стоимость, в связи с чем исследования направлены на поиск альтернативных оксидных систем (indium-free TCOs) или минимизации его содержания.

Производство и эксплуатация получаемых оксидных материалов нередко связаны с повышенными температурами, при которых может происходить испарение более легколетучего компонента керамики, и, как следствие, изменение состава материала. Для полупроводниковых материалов даже очень малое изменение состава сильно сказывается на значениях электрофизических свойств, поэтому важной проблемой является как получение материала заданного состава, так и его постоянство при эксплуатации. Эффективное решение означенных технологических проблем требует данных о термической и термодинамической стабильности керамических материалов, процессах парообразования при повышенных температурах: составе пара, парциальных давлениях компонентов газовой фазы, гетерогенных равновесиях и т.д. В этом случае эффузионный метод Кнудсена в сочетании с масс-спектральным анализом газовой фазы является уникальным по своей информативности.

В рамках данного проекта исследованы квазибинарные системы TCOs: ZnO-SnO_2 , $\text{ZnO-In}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO-Ga}_2\text{O}_3$. Образцы систем различных составов получены методом твердофазного синтеза на воздухе из смесей оксидов. Методом рентгенофазового анализа подтверждено образование в этих системах смешанных оксидов Zn_2SnO_4 , $\text{Zn}_7\text{In}_2\text{O}_{10}$ и $\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8$, ZnGa_2O_4 . Эффузионные эксперименты проводили с использованием кварцевых камер в диапазоне температур 1360–1460 К на высокотемпературном масс-спектрометре МС-1301. Выбор кварцевых камер продиктован невозможностью использования платиновых ячеек в связи с растворением

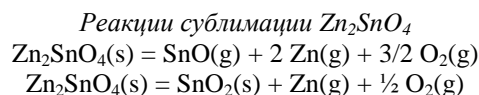
газообразных металлов в платине. Термодинамический анализ данных, полученных в экспериментах с оксидными системами на основе ZnO при использовании кварцевых камер, показал отсутствие взаимодействия этих веществ с материалом камер в исследуемом диапазоне температур. Особенности масс-спектрального эксперимента по изучению температурных зависимостей парциального давления атомарного цинка приводили к получению завышенных величин энтальпий сублимации исследуемых оксидов, в связи с чем эффузионные эксперименты проводили в изотермических условиях.

Общим свойством исследуемых систем оказался инконгруэнтный характер парообразования. Данное заключение сделано на основании зарегистрированных масс-спектров и подтверждено с помощью РФА, а также элементного анализа, выполненного на лазерном масс-спектрометре ЭМАЛ-2. Состав нелетучих остатков после эффузионных экспериментов соответствовал труднолетучим компонентам систем – SnO₂, In₂O₃, Ga₂O₃. При этом в газовую фазу всех трех систем переходит практически только оксид цинка, в виде атомов Zn и молекул O₂ (табл. 1–3). Только в экспериментах по испарению образцов гетерогенной области [Zn₂SnO₄ + SnO₂] системы ZnO–SnO₂ зарегистрированы ионы SnO⁺ и определено парциальное давление компонента пара SnO. Тем не менее, состав газовой фазы над областью [Zn₂SnO₄ + SnO₂] значительно обогащен цинком по сравнению с конденсированной фазой, что приводит к ее обеднению компонентом ZnO и перемещению фигуративной точки в фазовом пространстве системы в сторону менее летучего компонента SnO₂ в эффузионном эксперименте. В остальных случаях парциальные давления компонентов газовой фазы, обусловленные испарением труднолетучих компонентов систем – SnO(g), In₂O(g) и Ga₂O(g) рассчитаны на основании литературных величин констант равновесия реакций сублимации оксидов SnO₂, In₂O₃ и Ga₂O₃ [1] и полученных на основании экспериментальных данных термодинамических активностей этих компонентов в системах. Полученные величины парциальных давлений SnO(g), In₂O(g) и Ga₂O(g) очень малы, несмотря на присутствие в конденсированной фазе практически чистых соответствующих оксидов. Такая ситуация обусловлена высоким парциальным давлением кислорода, образующимся при переходе в газовую фазу компонента систем ZnO. Таким образом, сублимация этих оксидов оказывается подавленной.

Таблица 1

**Парциальные давления компонентов
и общее давление газовой фазы системы ZnO–SnO₂
при 1450 К**

Конденсированная фаза	p/Па			
	Zn	SnO	O ₂	Общее
ZnO	13.78	–	4.83	18.61
ZnO + Zn ₂ SnO ₄	13.78	0.02	4.83	18.63
Zn ₂ SnO ₄ + SnO ₂	7.90	0.12	2.78	10.80
SnO ₂	–	0.26	0.28	0.54



*Энтальпия сублимации ZnO и стандартная
энтальпия образования Zn₂SnO₄*

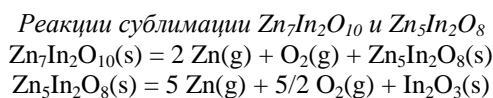
$$\Delta_s H^\circ (\text{ZnO}, 1410/\text{K}) = 462 \pm 17 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_f H^\circ (\text{Zn}_2\text{SnO}_4, 298/\text{K}) = -1296 \pm 8 \text{ кДж/моль}$$

Таблица 2

**Парциальные давления компонентов
и общее давление газовой фазы системы ZnO–In₂O₃
при 1428 К**

Конденсированная фаза	p/Па			
	Zn	O ₂	In ₂ O	Общее
ZnO	8.86	3.10	–	11.96
ZnO + Zn ₇ In ₂ O ₁₀	8.80	3.08	5·10 ⁻⁶	11.88
Zn ₇ In ₂ O ₁₀ + Zn ₅ In ₂ O ₈	6.47	2.27	2·10 ⁻⁴	8.74
Zn ₅ In ₂ O ₈ + In ₂ O ₃	4.11	1.44	0.009	5.559
In ₂ O ₃	–	0.07	0.19	0.26



*Энтальпии сублимации и стандартные
энтальпии образования Zn₇In₂O₁₀ и Zn₅In₂O₈*

$$\Delta_s H^\circ (\text{Zn}_7\text{In}_2\text{O}_{10}, 1428/\text{K}) = 935 \pm 24 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_s H^\circ (\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8, 1428/\text{K}) = 2339 \pm 36 \text{ кДж/моль}$$

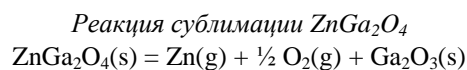
$$\Delta_f H^\circ (\text{Zn}_7\text{In}_2\text{O}_{10}, 298/\text{K}) = -3390 \pm 31 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_f H^\circ (\text{Zn}_5\text{In}_2\text{O}_8, 298/\text{K}) = -2686 \pm 42 \text{ кДж/моль}$$

Таблица 3

**Парциальные давления компонентов
и общее давление газовой фазы системы ZnO–Ga₂O₃
при 1410 К**

Конденсированная фаза	p/Па			
	Zn	O ₂	Ga ₂ O	Общее
ZnO	6.24	2.18	–	8.42
ZnO + ZnGa ₂ O ₄	6.24	2.18	2.76·10 ⁻⁸	8.42
ZnGa ₂ O ₄ + Ga ₂ O ₃	0.76	0.27	5.25·10 ⁻⁶	1.03
Ga ₂ O ₃	–	7.99·10 ⁻⁴	1.76·10 ⁻³	2.56·10 ⁻³



Энтальпия сублимации и стандартная
энтальпия образования ZnGa₂O₄
 $\Delta_s H^\circ (\text{ZnGa}_2\text{O}_4, 1410/\text{K}) = 510 \pm 18 \text{ кДж/моль}$
 $\Delta_f H^\circ (\text{ZnGa}_2\text{O}_4, 298/\text{K}) = -1483 \pm 18 \text{ кДж/моль}$

Инконгруэнтный характер парообразования в системах приводит к потере летучего компонента ZnO конденсированной фазой при высокотемпературной обработке. Для обеспечения сохранения заданного состава конденсированной фазы необходимо проведение отжига образцов в кислородной атмосфере. Внешнее давление кислорода может быть определено на основании констант равновесия реакций парообразования в системе, вычисляемых из экспериментально полученных парциальных давлений компонентов газовой фазы над различными фазовыми областями систем.

Представленные значения энтальпий реакций сублимации и образования смешанных оксидов рассчитаны на основании экспериментальных данных по «третьему закону термодинамики». Полученные энергетические характеристики могут быть использованы для предсказания равновесий в твердой фазе, например, при взаимодействии пленочных покрытий с материалом подложки, а также определения граничных условий эксплуатации керамических материалов.

Исследования проводились с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. Работа поддержана грантом Президиума РАН (программа I.14П1).

Литература

1. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Испарение оксидов. М.: Наука, 1997. 543 с.

ВЛИЯНИЯ МАГНИЯ НА ПОЛЯРНЫЕ СВОЙСТВА В СИСТЕМЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ФОСФАТОВ Ca₈MgSm_{1-x}Eu_x(PO₄)₇

Д. В. Дейнеко¹, И. В. Никифоров¹, Д. А. Петрова^{1,3}, Д. А. Спасский¹,
С. М. Аксенов², Б. И. Лазорак¹

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

² Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва

³ Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва
e-mail: deynekomsu@gmail.com

В настоящее время технология производства белых светодиодов (White Light Emitting Diode – WLED), преобразованных люминофорами, активно используется в освещении, медицинском приложении, автомобильной промышленности и других областях за счет низкого потребления электрической энергии, высокой эффективности электрооптического преобразования, экологичности, надежности и долговечности.

До сих пор наиболее распространенным методом получения WLED является смешение Y₃Al₅O₁₂:Ce³⁺ люминофоров, излучающих в желтой области, возбуждаемых синим чипом InGaN. Тем не менее, из-за отсутствия красного излучения в спектре, этот метод страдает от низкого индекса цветопередачи белого света и проблем с подбором цветовой температуры. Кроме того, такие композиции не соответствуют общим требованиям к освещению. [1]. Для устранения вышеуказанных недостатков в эту систему добавляются некоторые красные люминофоры. Многие исследования показывают, что сульфидные и нитридосиликатные люминофоры используются в качестве красно-излучающего компонента в этой системе. Однако,

эти люминофоры страдают от плохой химической стабильности и слабой эффективности, или требуют сложных синтетических решений [2]. В качестве альтернативы существуют другой метод производства WLED, заключающийся в использовании трихромных люминофоров [3], которые стимулируются ультрафиолетовым излучающим светодиодным чипом. Очевидное преимущество этого метода в том, что ближний ультрафиолетовый светодиодный чип имеет гораздо более широкий спектр, чем InGaN. В то время как некоторые эффективные синие ($\text{Ca}_2\text{PO}_4\text{Cl} : \text{Eu}^{2+}$, $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}$) и зеленые люминофоры ($(\text{Ba}, \text{Sr})_2\text{SiO}_4 : \text{Eu}^{2+}$, $\text{SrSi}_2\text{O}_2\text{N}_2 : \text{Eu}^{2+}$) уже имеют широкое техническое применение, поиск подходящих и недорогих красных люминофоров, способных обладать высокой эффективностью и химической устойчивостью при УФ-возбуждении, остается нерешенной задачей.

Как известно, трехвалентные ионы европия (Eu^{3+}) являются одними из самых популярных активаторов для редкоземельных элементов (РЗЭ), допированных в различных матрицах. На основе характеристик излучения ион Eu^{3+} имеет чистое эмиссионное излучение при ~ 615 нм, которое исходит из $^5\text{D}_0$ возбужденного состояния до нижнего состояния $^7\text{F}_J$ ($J = 0-6$). Еще одним важным экономическим преимуществом является то, что Eu^{3+} может возбуждаться доступными ближними УФ или синими диодами [4]. Катион Sm^{3+} также является хорошо известным активатором для различных неорганических решеток, обеспечивающих видимую эмиссию, связанную с его $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_J$ ($J = 5/2, 7/2, 9/2, 11/2$) переходами [5] Ион Sm^{3+} ($4f^5$) демонстрирует эффективное излучение в видимой и ближней инфракрасной области, так как его уровень $^4\text{G}_{5/2}$ показывает различные излучающие каналы [6].

Совместное легирование может изменять структуру, морфологию и свойства люминесцентных материалов. Некоторые со-допанты с небольшим содержанием благоприятно влияют на люминесцентную эффективность. Чтобы улучшить цветовые координаты и интенсивность излучения Eu^{3+} , ионы переходных металлов или редкоземельных ионов, таких как Sm^{3+} , часто вносят в качестве сенсibilizаторов, а перенос энергии играет ключевую роль в процессе сенсibilизации [7].

Следует отметить, что концентрационное тушение – распространенный феномен для РЗЭ-допированных систем вследствие того, что энергия возбуждения может расходоваться на безызлучательные переходы при высокой концентрации допирующего катиона. Однако, в композициях на основе $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (структурный тип витлокита [8]) содержание вводимого катиона Eu^{3+} может достигать 100 % с отсутствием концентрационного тушения. Структурный тип витлокита хорошо изучен, химически, термически стабилен.

В работе методом твердофазного синтеза синтезирован ряд твердых растворов на основе минерала витлокита $\text{Ca}_8\text{MgSm}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$. Все вещества обладают пр. гр. $R\bar{3}c$, $Z = 21$ [8]. Исследованы оптические свойства ряда твердых растворов. На спектре излучения присутствуют характерные линии, принадлежащие внутрицентровым $4f-4f$ переходам катиона европия. При введении допирующего катиона европия наблюдается рост интегральной интенсивности спектра, а так же с увеличением содержания европия (увеличения x) возрастает интенсивность перехода $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$ при 615 нм. Следует также отметить, что при повышении концентрации Eu^{3+} до $x = 1$ начинается концентрационное тушение люминесцирующих центров и интегральная интенсивность по сравнению с $x = 0.75$ немного падает, что свидетельствует об оптимальном соотношении катионной части для осуществления процессов переноса энергии с Sm^{3+} на Eu^{3+} .

Установлено, что повышение концентрации люминесцентного иона возможно до предельной величины, соответствующей $x = 0.75$. Дальнейшее увеличение люминесцентных центров ведет к концентрационному тушению и отсутствию положительного влияния самария на процессы переноса энергии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-13-10340) и гранта Президента Российской Федерации (проект МК-3502.2018.5).

Литература

1. Chen J., Liu Y., Mei L., Liu H., Fang M., Huang Z. // Sci. Rep. 2015. Vol. 5. P. 1.
2. Guo Y., Park S.H., Choi B.C. et al. // J. Alloy. Compd. 2017. Vol. 724. P. 763.
3. Huang J., Zhou L., Pang Q. et al. // Luminescence. 2009. Vol. 24. P. 363.
4. Garcia C., Oliva J., Garcia-Lobato M. et al. // Ceram. Int. 2017. Vol. 43. P. 12876.

5. Wang L., Guo H., Wei Y. et al. // Opt. Mater. 2015. Vol. 42. P. 233.
6. Gheorghie C., Lupei A., Voicu F.M., Tisceanu C. // J. Alloy. Compd. 2014. Vol. 588. P. 388.
7. Li L., Leng Z., Zi W., Gan S. // J. Electron. Mater. 2014. Vol. 43. P. 2588.
8. Belik A.A., Morozov V.A., Deyneko D.V. et. al. // J. Alloy. Compd. 2017. Vol. 699. P. 928.

ТРИАНГУЛЯЦИИ СУБСОЛИДУСНЫХ ОБЛАСТЕЙ И СТРОЕНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМАХ K_2MoO_4 – Na_2MoO_4 – $MnMoO_4$ ($M = Mn, Zn$)

О. А. Гуляева, З. А. Солодовникова, С. Ф. Солодовников, Е. С. Золотова
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск
e-mail: gulyaeva@niic.nsc.ru

Фазообразование в субсолидусных областях систем K_2MoO_4 – Na_2MoO_4 – $MnMoO_4$ ($M = Mn, Zn$) изучено с помощью РФА методом «сигнификантных точек». Образцы готовили из простых и двойных молибдатов и отжигали на воздухе при 530–560°C (Mn) и 460–490°C (Zn) в течение 160–200 ч. В системе K_2MoO_4 – Na_2MoO_4 образцы в предполагаемой области гомогенности двойного молибдата типа глазерита отжигали при 480–500°C через 5 мол. % в течение 200–250 ч; установлено, что ее границы лежат в пределах $K_{3-x}Na_{1+x}(MoO_4)_2$ ($-0.2 \leq x \leq 1$) [1]. Тройные молибдаты в изученных системах не обнаружены, основными фазами являются тройные твердые растворы на основе двойных молибдатов типа аллюодита $(Na, Ca)(Mn, Mg, Fe^{2+})(Fe^{3+}, Mn^{2+})_2(PO_4)_3$ [2]. Данные о протяженности этих твердых растворов по изученным разрезам приведены в табл. 1, области гомогенности тройных твердых растворов на основе остальных двойных молибдатов не превышают 5 мол. %. На основании полученных данных построены субсолидусные триангуляции марганцевой и цинковой систем (рис. 1, 2) при 530–560°C и 460–490°C соответственно.

Таблица 1

**Границы областей существования твердых растворов типа аллюодита в тройных системах
 K_2MoO_4 – Na_2MoO_4 – $MnMoO_4$, $M = Mn, Zn$**

Система K_2MoO_4 – Na_2MoO_4 – $MnMoO_4$ ($T = 540$ – $560^\circ C$)		Система K_2MoO_4 – Na_2MoO_4 – $ZnMoO_4$ ($T = 480$ – $490^\circ C$)	
Разрез	Граница*	Разрез	Граница*
$Na_{3,9}Mn_{1,05}(MoO_4)_3$ – $K_4Mn(MoO_4)_3$	45 мол. %	$Na_{3,8}Zn_{1,1}(MoO_4)_3$ – $K_4Zn(MoO_4)_3$	50 мол. %
$Na_{3,0}Mn_{1,5}(MoO_4)_3$ – $K_2Na_2(MoO_4)_2$	40 мол. %	$Na_{3,8}Zn_{1,1}(MoO_4)_3$ – K_2MoO_4	20 мол. %
$Na_{3,0}Mn_{1,5}(MoO_4)_3$ – $K_2Mn_2(MoO_4)_3$	10 мол. %	$Na_{3,2}Zn_{1,4}(MoO_4)_3$ – K_2MoO_4	55 мол. %
$Na_{3,0}Mn_{1,5}(MoO_4)_3$ – $K_4Mn(MoO_4)_3$	45 мол. %	$Na_{3,2}Zn_{1,4}(MoO_4)_3$ – $K_4Zn(MoO_4)_3$	30 мол. %
* Указана по второму компоненту.		$Na_{3,2}Zn_{1,4}(MoO_4)_3$ – $K_2Zn_2(MoO_4)_3$	20 мол. %

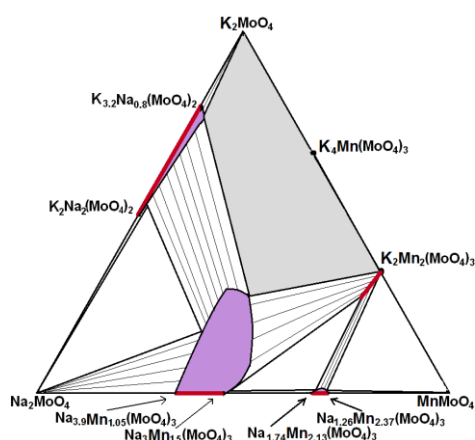


Рис. 1. Частичная триангуляция субсолидусной области системы K_2MoO_4 – Na_2MoO_4 – $MnMoO_4$ 530–560°C (серым цветом выделена часть, где система не является квазитройной).

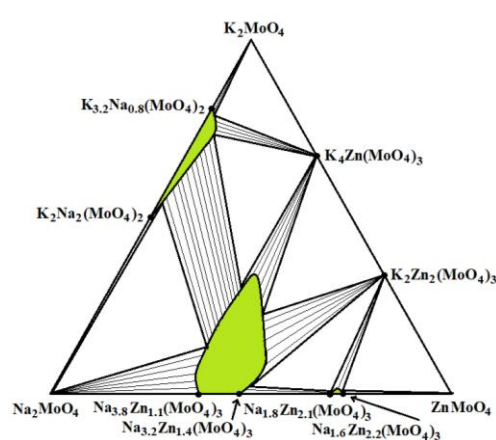


Рис. 2. Триангуляция субсолидусной области системы K_2MoO_4 – Na_2MoO_4 – $ZnMoO_4$ 460–490°C.

Кристаллизацией образцов системы $K_2MoO_4-Na_2MoO_4-MnMoO_4$ из раствора в расплаве $K_2Mo_2O_7$ получены кристаллы из областей гомогенности фазы типа аллюодита и $\alpha-K_2Mn_2(MoO_4)_3$ и определены их структуры; кристаллографические данные приведены в табл. 2.

Таблица 2

Кристаллографические данные изученных фаз в системе $K_2MoO_4-Na_2MoO_4-MnMoO_4$

Соединение	Пр. гр., Z	Параметры решетки				R
		a, Å	b, Å	c, Å	β , °	
$Na_{3.13}Mn_{1.43}(MoO_4)_3$	C2/c, 4	12.7387(3)	13.6716(4)	7.1904(2)	112.404(1)	0.0169
$K_{1.72}Na_{1.72}Mn_{1.27}(MoO_4)_3$	C2, 4	13.0595(3)	13.7892(3)	7.2973(2)	111.340(1)	0.0128
$K_{1.58}Na_{0.42}Mn_2(MoO_4)_3$	Pcca, 8	10.6163(8)	12.2725(8)	18.0296(12)	—	0.0194

В структуре обоих аллюодитов пары соединенных общими ребрами (Mn, Na)O₆-октаэдров объединяются по вершинам с тетраэдрами MoO₄ в трехмерный каркас, в пустотах которого располагаются катионы Na⁺ в $Na_{3.13}Mn_{1.43}(MoO_4)_3$ или Na⁺ и K⁺ в $K_{1.72}Na_{1.72}Mn_{1.27}(MoO_4)_3$ (рис. 3). Часть позиций натрия в двойном молибдате и часть позиций калия в тройной фазе заняты неполностью (атомы калия, показанные шарами на рис. 3). Понижение симметрии $K_{1.72}Na_{1.72}Mn_{1.27}(MoO_4)_3$, вероятно, связано с перераспределением и упорядочением атомов в позициях (Mn, Na), а также в неполностью занятых позициях калия. Тенденция к упорядочению и снижению симметрии аллюодитовой фазы с увеличением содержания калия приводит к родственной аллюодиту и полностью упорядоченной триклинной структуре $K_4Mn(MoO_4)_3$ [3].

В структуре $K_{1.58}Na_{0.42}Mn_2(MoO_4)_3$, относящейся к твердому раствору на основе $\alpha-K_2Mn_2(MoO_4)_3$ [4], Mn(2)O₆- и Mn(3)O₆-октаэдры связаны ребрами в зигзагообразные ленты вдоль оси a. Ленты через одиночные Mn(1)O₆-октаэдры объединяются в трехмерный каркас, в котором параллельно оси b имеются широкие каналы, заполненные атомами калия (рис. 4). Включение ионов натрия в структуру $\alpha-K_2Mn_2(MoO_4)_3$ происходит за счет замещения калия на натрий в позиции M(1).

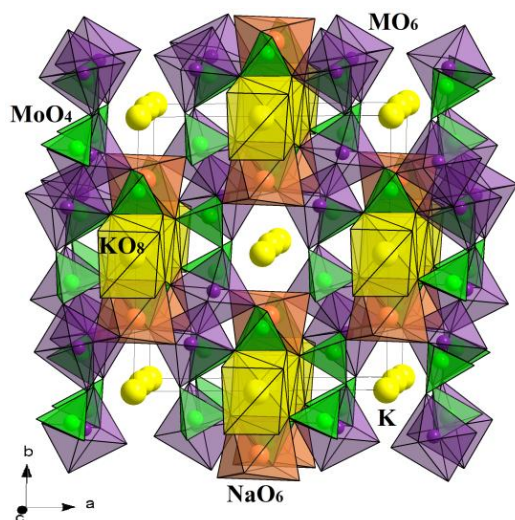


Рис. 3. Общий вид структуры $K_{1.72}Na_{1.72}Mn_{1.27}(MoO_4)_3$, M = (Mn, Na).

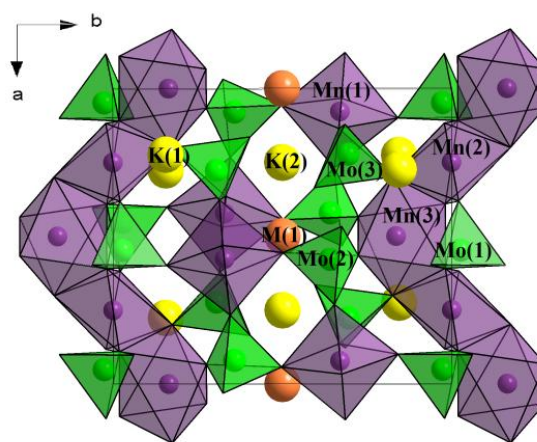


Рис. 4. Проекция структуры $K_{1.58}Na_{0.42}Mn_2(MoO_4)_3$ на плоскость (001), M = (Na, K).

Работа выполнена при финансовой поддержке ФАНО России и частично поддержана РФФИ (проект № 17-03-00333).

Литература

1. Гуляева О.А., Солодовникова З.А., Солодовников С.Ф. // Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы: Матер. III Всерос. молодежн. научн. конф. с междунар. участием, Улан-Удэ, 2017. С. 31.
2. Moore P.V. // Amer. Miner. 1971. Vol. 56, № 11–12. P. 1955.
3. Солодовников С.Ф., Клевцов П.В., Солодовникова З.А. и др. // Ж. структ. химии. 1998. Т. 39, № 2. С. 282.
4. Солодовников С.Ф., Клевцов П.В., Клевцова Р.Ф. // Кристаллография. 1986. Т. 31, № 3. С. 440.

THERMODYNAMIC MODELING AND CRYSTAL STRUCTURE OF OXIDE PHASES

S. A. Decterov

*Centre for Research in Computational Thermochemistry, Department of Chemical Engineering
Ecole Polytechnique, Montreal, Quebec, Canada
e-mail: sergei.decterov@polymtl.ca*

Oxide solutions encompass metallurgical slags, magmas and lavas, many important minerals that make up most of the Earth crust, ceramic materials, glasses, etc. The accurate modeling of various properties of solid and liquid solutions is essential in process simulation for a very wide range of applications including primary metals extraction, glass technology, conventional and functional ceramics, high tech materials, combustion, environmental science, corrosion control, waste management, etc.

Most of oxides that we encounter are multicomponent solutions. We need to know the thermodynamic and physical properties of these solutions as functions of temperature, pressure and composition to understand what is going on in the inaccessible depths of the Earth, how planets and nebulae form, and to develop cost-effective, environmentally-friendly and energy-efficient production processes and novel high-tech materials. However, it is essentially impossible to study experimentally the thermodynamic and physical properties of all important solutions because the necessary amount of work increases exponentially with the number of components. Hence, we need to develop a **model for each particular solution** that is calibrated based on available data and can then accurately predict the properties of the multicomponent solution.

Modeling of oxide solutions is a challenging task. Oxide and particularly silicate solutions are quite extraordinary in their ability to incorporate many different cations by adjusting the structure. Complex oxide solutions often have several sublattices and reveal a strong tendency to inter- and intra-sublattice short-range ordering, which is responsible for specific physical properties. For example, the distribution of cations and defects between different sublattices defines volumetric, electrical and magnetic properties of ceramic phases; short-range ordering strongly affects viscosity and thermodynamic properties of liquid slags. This structural complexity must be reflected in the models. Unless the mathematical model for a particular property is based upon a realistic physical model, interpolations, extrapolations, and predictions have little chance of success.

The thermodynamic models for oxide solutions are normally developed within the frameworks of the Compound Energy Formalism (CEF) [1, 2] or the Modified Quasichemical Formalism (MQF) [3, 4], which are rather general and flexible mathematical expressions that can incorporate many different models. The CEF can accommodate multiple sublattices assuming random mixing of species on each sublattice, while the MQF can account for short-range ordering, but is limited to two sublattices. When these formalisms are programmed into general thermodynamic computing packages such as FactSage [5, 6], MTDData [7], Pandat [8] or Thermocalc [9], a new model for a particular phase can be developed and used without the need for additional programming.

A few examples from the oxide database of FactSage will be presented to demonstrate how a thermodynamic model relates microscopic structural features to macroscopic thermodynamic behavior. It will be shown that the extent to which the structural information is used in a thermodynamic model is not straightforward and depends on the availability of experimental data.

References

1. Hillert M., Staffansson L.-I. // Acta Chem. Scand. 1970. Vol. 24. P. 3618.
2. Hillert M., Jansson B., Sundman B. // Z. Metallkd. 1988. Vol. 79. P. 81.
3. Pelton D., Decterov S. A., Eriksson G. et al. // Metall. Mater. Trans. 2000. B 31. P. 651.
4. Pelton D., Chartrand P. // Metall. Mater. Trans. 2001. Vol. A 32. P. 1355.
5. Bale W., Chartrand P., Decterov S. A. et al. // CALPHAD. 2002. Vol. 26. P. 189.
6. Bale W., Belisle E., Chartrand P. et al. // CALPHAD. 2016. Vol. 54. P. 35.
7. Davies R.H., Dinsdale A.T., Gisby J.A. et al. // CALPHAD. 2002. Vol. 26. P. 229.
8. Cao W., Chen S.L., Zhang F. et al. // CALPHAD. 2009. Vol. 33. P. 328.
9. Andersson J.O., Helander T., Hoglund L. et al. // CALPHAD. 2002. Vol. 26. P. 273.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВИСМУТИТА НЕОДИМА-БАРИЯ

А. Т. Дюсекеева, А. Т. Кездикбаева, М. А. Алтыбаева

Карагандинский государственный университет им. академика Е.А. Букетова,

Караганда, Казахстан

e-mail: akezdikbaeva@mail.ru

Исследование систем, состоящих из оксидов щелочных (щелочноземельных), висмута и редкоземельных элементов, имеют огромное значение для неорганического материаловедения. Образующиеся в данных системах новые висмутиты могут обладать одновременно оригинальными и уникальными свойствами.

Синтез смешанного висмутита неодима-бария проводили твердофазным способом [1].

Образование равновесного состава и индивидуальность соединения контролировались методами рентгенофазового и химического анализов. Рентгенограмма порошка синтезированной фазы индцирована в объемно-центрированной кубической ячейке, об этом свидетельствуют четные значения сумм квадратов индексов Миллера ($h^2+k^2+l^2$) [2]. Достоверность результатов индцирования рентгенограммы показывает удовлетворительное совпадение экспериментальных и теоретических значений обратных величин квадратов межплоскостных расстояний (табл. 1). Плотность полученного соединения определяли пикнометрическим способом [3]. Установлено, что рассматриваемое соединение кристаллизуется в структурном типе перовскита (кубическая сингония, $a = 10.67 \text{ \AA}$, $Z = 16$, $\rho_x = 12.13$, $\rho_{\text{пикн.}} = 12.08 \text{ г/см}^3$).

Теплоемкость синтезированного вещества исследовали в интервале температур 298.15–673 К на серийном калориметре ИТ-С-400 [4, 5]. Из полученных экспериментальных значений рассчитаны молярные теплоемкости NdBaBiO_4 (табл. 2).

Таблица 1

Таблица 2

**Результаты индцирования рентгенограммы
 NdBaBiO_4**

I/I_0	$d, \text{ \AA}$	$10^4/d^2$, эксп.	hkl	$10^4/d^2$, теор.
9	4.3635	525	211	526
4	3.5796	780	300	790
5	3.3748	878	310	878
19	3.2292	959	311	966
100	3.0768	1056	444	1054
5	2.9603	1141	320	1141
31	2.1747	2114	422	2107
6	1.6846	3520	620	3512
12	1.6640	3611	621	3600
5	1.5876	3961	630	3951
7	1.2577	6322	660	6322

**Экспериментальные значения теплоемкостей
 NdBaBiO_4**

$T, \text{ К}$	$C_p \pm \delta$, Дж/(г·К)	$C_p^0 \pm \Delta$, Дж/(моль·К)
298.15	0.2524±0.0082	140±13
323	0.3089±0.0083	171±13
348	0.3433±0.0077	190±12
373	0.3730±0.0081	207±12
398	0.4031±0.0070	223±11
423	0.3738±0.0085	207±13
448	0.3065±0.0056	170±6
473	0.2584±0.0078	143±12
498	0.2791±0.0078	155±12
523	0.2897±0.0064	161±10
548	0.3067±0.0064	170±10
573	0.3321±0.0079	184±12
598	0.3457±0.0109	192±15
623	0.3795±0.0096	210±15
648	0.4107±0.0069	228±11
673	0.4289±0.0087	238±13

При исследовании зависимости теплоемкости NdBaBiO_4 от температуры при 398 К обнаружен резкий аномальный скачок, обусловленный, вероятно, фазовым переходом II рода.

Эти переходы могут быть связаны с катионными перераспределениями, с изменениями коэффициентов термического расширения и изменениями магнитных моментов синтезированного соединения. В связи с наличием фазового перехода зависимость $C_p^0 \sim f(T)$ описывали несколькими уравнениями (табл. 3).

На основании известных соотношений и значений коэффициентов из уравнений температурной зависимости теплоемкости рассматриваемых соединений рассчитаны термодинамические функции $S^0(T)$, $H^0(T) - H^0(298.15)$ и Φ^{xx} [6].

Уравнения температурной зависимости теплоемкостей NdBaBiO₄

Коэффициенты уравнения $C_p = a + bT + cT^{-2}$, Дж/(моль·К)			ΔT , К
a	$b \cdot 10^{-3}$	$c \cdot 10^5$	
378.98±25.09	-102.40±6.78	-184.51±12.21	298–398
639.11±42.31	-1054.44±69.80	6.54±0.43	398–473
-626.88±41.50	1124.12±74.42	530.03±35.09	473–673

Полученные результаты представляют определенный теоретический и практический интерес для направленного синтеза соединений с ценными физико-химическими свойствами, исследования термодинамических и электрофизических свойств и могут быть внесены в базы данных по рентгенографическим и термодинамическим характеристикам.

Литература

1. Кездикбаева А.Т. Дисс. ... канд. хим. наук. Караганда: Карагандинский государственный университет, 2010. 110 с.
2. Ковба Л.М. // Рентгенография в неорганической химии. М.: МГУ, 1991. с. 69.
3. Кивилис С.С. // Техника измерений плотностей жидкостей и твердых тел. М.: Стандартизд., 1959. 191 с.
4. Резницкий Л.А. // Калориметрия твердого тела. М.: Изд-во МГУ, 1981. 183 с.
5. Техническое описание и инструкции по эксплуатации ИТ-400. Актыбинск: Актыбинский завод «Эталон», 1986. 48 с.
6. Спиридонов В.П., Лопаткин Л.В. Математическая обработка экспериментальных данных. М.: Изд-во МГУ, 1970. 221 с.

КИНЕТИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ФОРМИРОВАНИЯ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ХЛОРИДА ЖЕЛЕЗА, ТЕТРАБУТОКСИТИТАНА И САЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

В. А. Гутник, С. А. Кузнецова

Национальный исследовательский Томский государственный университет
e-mail: gutnik_viktor950705@mail.ru

В настоящее время большое внимание уделено изготовлению многокомпонентных наноструктур. Гибридные наноструктуры с дискретными доменами разных компонентов потенциально могут объединить несколько функциональных возможностей. Это особенно характерно для оксидных нанокомпозитов в тонкопленочном состоянии. Высокая удельная площадь поверхности, смешанный тип проводимости и хорошая светочувствительность композитов на основе TiO₂ обеспечили широкий спектр их применения в фотокатализе и фотоэлектрокатализе [1]. На сегодняшний день для расширения спектра поглощения и уменьшения рекомбинации заряда TiO₂ применяется его допирование халькогенидами металлов (ZnS, CdS, CdSe) [2] и оксидами металлов (SnO₂, Fe₂O₃) [3]. Анализ исследований в данном направлении показал, что такие тонкопленочные материалы получают из пленкообразующих растворов (ПОР) по золь-гель технологии и их свойства зависят не только от состава, но и от процессов формирования ПОР.

Целью данной работы является определение кинетических и термодинамических характеристик формирования ПОР на основе хлорида железа (III), тетрабутоксититана и салициловой кислоты, которые являются прекурсорами получения материалов на основе TiO₂-Fe₂O₃.

ПОР готовили, растворяя точные навески FeCl₃·6H₂O, Ti(OC₂H₅)₄ и C₆H₄(OH)COOH в 96 % (мас.) растворе этанола с добавлением соляной кислоты. Концентрации солей в растворе варьировались в таком соотношении, чтобы можно было получить тонкие пленки TiO₂-Fe₂O₃ с содержанием Fe₂O₃ от 10 до 90 мол. %. Вязкость пленкообразующих растворов оценивали

методом вискозиметрии. Расчет свободной энергии активации вязкого течения был проведен по теории Эйринга. В работе установлено, что по мере увеличения содержания железа(III) в ПОР свободная энергия активации вязкого течения увеличивается с 15.8 до 17.2 кДж/моль. Данное обстоятельство свидетельствует об образовании более структурированного раствора в случае высокого содержания хлорида железа(III) в ПОР. Энергия активации перехода в предварительно образовавшуюся вакансию близка к полной энергии активации вязкого течения и равна 16.9 кДж/моль. Таким образом, можно сделать вывод, что основной вклад в энергию активации вязкого течения вносит переход молекулы в образующуюся вакансию.

Рост вязкости в исследуемых ПОР обусловлен процессами комплексообразования, гидролиза и поликонденсации. Известно, что константы процессов комплексообразования и поликонденсации невелики (10^{-6} – 10^{-4}), в то время как константа скорости гидролиза выше примерно на два порядка [4]. Скорость лимитирующей стадии реакций, протекающих в ПОР, определена согласно модели Эйнштейна по уравнению Штаудингера. Установлено, что лимитирующая реакция, протекающая в ПОР, описывается кинетическим уравнением второго порядка, а эффективная константа реакции имеет значение $6.0 \cdot 10^{-3}$ л/(моль·с). Высокое значение константы указывает на то, что лимитирующей стадией в процессе формирования пленкообразующей способности раствора является реакция гидролиза железа (III) и Ti (IV).

Литература

1. *Lakshmi B.B., Dorhout P.K., Martin C.R.* // Chem. Mater. 1997. Vol. 9. P. 857.
2. *Castillo S.J., Sotelo-Lerma M.* // J. Phys. Chem. Solids. 2001. Vol. 62, № 6. P. 1069.
3. *Suciu R.C., Roşu M.C., Silipaş T.D. et al.* // Environm. Eng. Management. 2011. Vol. 10. P. 187.
4. *Попович Н.В., Федоров В.В.* // Стекло и керамика. 2000. № 3. С. 8.

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ВИТЛОКИТОПОДОБНЫХ ФОСФАТОВ $\text{Ca}_8\text{MEu}(\text{PO}_4)_7$

Е. С. Жуковская, Д. В. Дейнеко, С. Ю. Стефанович, Б. И. Лазорьяк
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
e-mail: evg.zhukovskaya@gmail.com

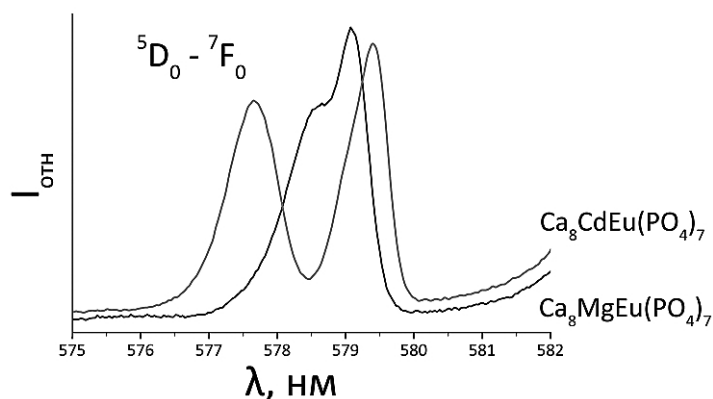
В последнее время большой интерес исследователей вызывают мультифункциональные вещества, одновременно сочетающие в себе различные свойства: оптические, электрофизические, магнитные и другие. Примером таких веществ являются соединения со структурой минерала витлокита (пр. гр. $R3c$, $Z = 21$), сочетающие в себе сегнетоэлектрические, нелинейно-оптические, люминесцентные свойства [1, 2].

Фосфаты $\text{Ca}_8\text{MEu}(\text{PO}_4)_7$, где $M = \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Cd}$, приготовлены методом твердофазного синтеза из стехиометрических количеств CaCO_3 (х.ч.), Eu_2O_3 (х.ч.), MO (х.ч.) и $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.). Синтез проводили на воздухе в алундовых тиглях при температуре 1373 К в течение 100 ч с тремя промежуточными перетираниями. Рентгенограммы полученных образцов содержали только рефлексы витлокитоподобной фазы и мало отличались от эталонной дифрактограммы $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (ICDD PDF-2 Data Base, Card № 70-2065).

Сигнал генерации второй гармоники для всех полученных образцов отсутствует, что говорит об их centrosymmetrichности. Изучение образцов методом диэлектрической спектроскопии выявило наличие характерного пика на температурных зависимостях диэлектрической проницаемости. Отсутствие максимума на температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь свидетельствует о том, что все полученные образцы являются антисегнетоэлектриками. Температура Кюри T_c^+ для $\text{Ca}_8\text{MEu}(\text{PO}_4)_7$, где $M = \text{Zn}, \text{Mg}, \text{Cd}$ составила 848, 786 и 860 К, соответственно.

В спектре люминесценции в области от 570 до 650 нм наблюдается интенсивное красное излучение для ионов Eu^{3+} , состоящее из $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) переходов. Пик в районе 590–605 нм характеризует магнитный дипольный переход $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$. Наиболее интенсивный пик

при $\lambda = 612$ нм обусловлен ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ переходом, чувствительным к кристаллическому окружению. Наибольшую интенсивность красного излучения имеет переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$.



Спектр люминесценции образцов состава $\text{Ca}_8\text{MEu}(\text{PO}_4)_7$, где $M = \text{Mg}, \text{Cd}$.

В люминесцентных спектрах $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$ и $\text{Ca}_8\text{MgEu}(\text{PO}_4)_7$ наблюдается только одна полоса при ~ 579 нм в диапазоне перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, что указывает на наличие только одной позиции Eu^{3+} в этих соединениях. Согласно структурным данным, для $\text{Ca}_8\text{ZnEu}(\text{PO}_4)_7$ катион Eu^{3+} занимает две позиции – $M1$ и $M3$. Положение $M3$ находится в центре симметрии, и переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ запрещен для катиона Eu^{3+} в этом положении. Однако для centrosymmetric образца

$\text{Ca}_8\text{CdEu}(\text{PO}_4)_7$ в переходе наблюдается две хорошо разрешенные компоненты, что, вероятно, связано с локальным распределением катионов европия по позициям в структуре.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проект № 16-13-10340).

Литература

1. Belik A.A., Morozov V.A., Deyneko D.V. et al. // J. Alloys Compd. 2017. Vol. 699. P. 928.
2. Morozov V.A., Belik A.A., Stefanovich S.Yu. et al. // J. Solid State Chem. 2002. Vol. 165. P. 278.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ И СИНТЕЗ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ФАЗ В СИСТЕМАХ $M\text{Se}_{2-\delta}-M\text{Se}_{1.5}$ ($M = \text{La-Nd}, \text{Y}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}$)

Л. Н. Зеленина, Т. П. Чусова, И. Г. Васильева

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск
e-mail: zelenina@niic.nsc.ru

К настоящему времени на базе лаборатории термодинамики неорганических материалов ИНХ СО РАН сформирован комплексный термодинамический центр, работающий по трем основным направлениям:

- Получение фундаментальных термодинамических характеристик (ΔH , ΔS , C_p) индивидуальных веществ и процессов. Имеющийся комплекс экспериментальных методов и установок, сохранившийся практически в единственном месте на планете, позволяет проводить исследования в интервале температур от гелиевых до 1400 К.
- Подвергнутая экспертной оценке полученная термодинамическая информация вносится в базы данных банка СМЭТ (свойства материалов электронной техники), созданного по инициативе и при активном участии ак. Ф.А. Кузнецова (1932–2014). Следует отметить, что принятая Ф.А. Кузнецовым система хранения и представления согласованной термодинамической информации взята на «вооружение» базами NASA, NBS (национальное бюро стандартов США) и ТЕРМОЦЕНТР'ом России.
- Непрерывное пополнение фондов банка наряду с разработкой новых сервисных программ обеспечивают условия для моделирования процессов в сложных многокомпонентных системах.

В последние годы в рамках первого направления в лаборатории ведутся активные работы по исследованию физико-химических свойств полиселенидов редкоземельных металлов (РЗМ). Этот огромный пласт соединений представляет интерес из-за своей способности к образованию анионных кластеров. Изучение катионных кластеров уже внесло вклад в объяснение таких явлений как сверхпроводимость, электронно-структурные переходы, волны зарядовой плотности

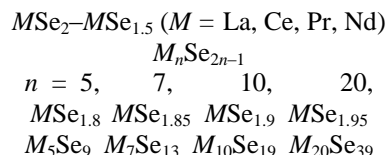
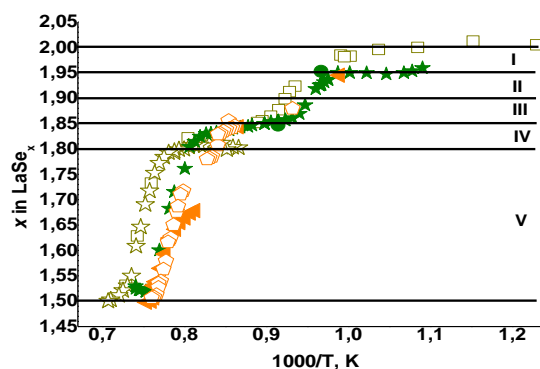
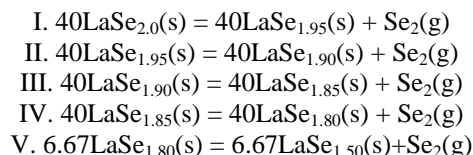
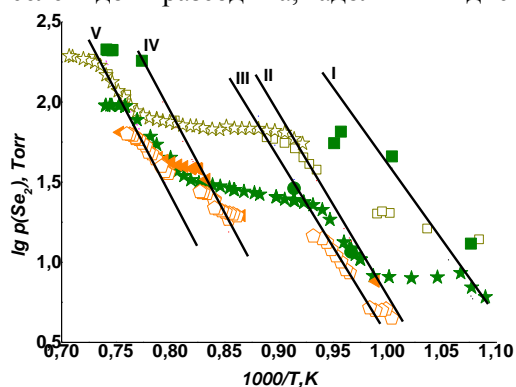
и позволило получить материалы с уникальными свойствами. Соединения с низкоразмерными анионными образованиями, к которым принадлежат полиселениды РЗМ, практически не исследовались. Они содержат слои из атомов селена, который, благодаря своим геометрическим и электронным особенностям, способен реализовать протяженные Se–Se анионные связи, формируя сверхструктуры. Для экспериментального изучения свойств полиселенидов РЗМ требуются качественные монокристаллы состава MSe_x , $1.5 < x < 2.0$, получить которые крайне проблематично без знания термодинамических параметров (p_{Se} , T), определяющих условия их роста. Литературные данные по этим соединениям имеют отрывочный и противоречивый характер, большинство данных о фазах MSe_x оказались недостоверными, так как относились к неравновесным условиям получения.

Используемый в нашей работе метод статической тензиметрии с кварцевыми мембранными нуль-манометрами позволяет корректно исследовать медленно текущие процессы типа твердое-пар. Этот метод не ограничен временем фиксации равновесия и дает возможность идентифицировать нестехиометрические фазы по составу с высокой точностью (на уровне 0.01 ат. %) непосредственно в ходе проведения тензиметрического эксперимента, без необходимости выделения их в чистом виде.

К настоящему времени изучены полиселениды РЗМ цериевого и иттриевого рядов (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Y): определены составы и области гомогенности промежуточных фаз в системах $MSe_{2-5}–MSe_{1.5}$, получены термодинамические характеристики процессов диссоциации полиселенидов и рассчитаны их стандартные термодинамические функции ($\Delta_f H_{298}^\circ$, S_{298}° , $\Delta_f G_{298}^\circ$). В качестве примера на рисунке приведены результаты исследования системы $LaSe_{1.5}–LaSe_2$ и итоговый состав промежуточных фаз полиселенидов РЗМ иттриевого ряда.

Состав промежуточных фаз в системах описывается общей формулой M_nSe_{2n-1} ($n = 3, 4, 5, 7, 8, 10, 20$), большинство из этих составов были обнаружены впервые в наших исследованиях.

На основе полученных данных проведено термодинамическое моделирование процессов роста монокристаллов MSe_x транспортными реакциями на иоде. Рассчитанные условия синтеза воспроизведены в закрытых кварцевых реакторах и получены кристаллы промежуточных полиселенидов празеодима, гадолиния и диспрозия.



Литература

1. Zelenina L.N., Chusova T.P., Vasilyeva I.G. // J. Chem. Therm. 2013. Vol. 57. P. 101.
2. Zelenina L.N., Chusova T.P., Vasilyeva I.G. // J. Chem. Therm. 2015. Vol. 90. P. 122.
3. Зеленина Л.Н., Чусова Т.П., Подберезская Н.В. и др. // Журн. структ. химии. 2015. Т. 56, № 4. С. 721.
4. Zelenina L.N., Chusova T.P., Isakov A.V. // J. Chem. Thermodyn. 2016. Vol. 102. P. 89.
5. Зеленина Л.Н., Чусова Т.П., Подберезская Н.В. и др. // Журн. структ. химии. 2016. Т. 57, № 6. С. 1211.
6. Chusova T.P., Zelenina L.N., Podberzskaya N.V. // Solid State Phenomena. 2017. Vol. 257. P.183.

ПОСТРОЕНИЕ ТОПОЛОГИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЫ СИСТЕМЫ FeO-Fe₂O₃-SiO₂

А. Э. Зеленая¹, В. И. Луцык^{1,2}

¹ Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ

² Бурятский государственный университет, Улан-Удэ

e-mail: vluts@ipms.bsnet.ru

Трудность работы с системой FeO–SiO₂–Fe₂O₃ заключается в том, что для нее нет точного описания как ограничивающих бинарных систем, так и поверхностей ликвидуса и расслоения двух жидкостей.

Для бинарной системы FeO–SiO₂ в силу сложности ее экспериментального изучения отмечается, что при большом содержании FeO присутствует небольшое количество Fe₂O₃ и поэтому система не является строго бинарной [1]. Для нее дана приблизительная фазовая диаграмма с областью расслоения расплава вблизи SiO₂, двумя бинарными эвтектиками и конгруэнтно плавящимся соединением фаялитом 2FeO·SiO₂ [1–3].

Бинарная система FeO–Fe₂O₃ представлена как часть системы Fe–O [1–2, 4] с учетом двух соединений, магнетита FeO·Fe₂O₃ и вюститита FeO (конгруэнтного и инконгруэнтного плавления, соответственно). На фазовой диаграмме подсистемы FeO–Fe₂O₃ присутствует фрагмент области расслоения и двухфазных областей с жидкостью и Fe, которые в дальнейшем затрудняют рассмотрение тройной системы. Для бинарной системы SiO₂–Fe₂O₃ дана ориентировочная фазовая диаграмма, характеризующаяся наличием большой области расслоения двух жидкостей и одной эвтектической точкой [1].

На фазовой диаграмме тройной системы FeO–SiO₂–Fe₂O₃ (A–B–C) [1–2, 5] поля ликвидуса, соответствующие FeO и фаялиту (2FeO·SiO₂), не примыкают к ограничивающей системе FeO–SiO₂. Поскольку система FeO–Fe₂O₃ содержит фрагменты фазовых областей с Fe и область расслоения, то для тройной системы отображают частично поверхность ликвидуса Fe и примыкающую к ней поверхность расслоения. Фрагментарно представлены также поверхности начала первичной кристаллизации Fe₂O₃, SiO₂ (высокотемпературный аллотроп кристобалит и низкотемпературный – тридимит) и поверхность расслоения вблизи SiO₂, занимающая значительную часть ликвидуса. Т.о. в системе FeO–SiO₂–Fe₂O₃ (A–B–C) присутствует восемь полей ликвидуса (Fe, SiO₂, Fe₂O₃, кристобалита = B1, тридимита = B2, 2FeO·SiO₂ = R₁, FeO = R₂, FeO·Fe₂O₃ = R₃), поверхность расслоения и четыре неинвариантные точки (3 эвтектики E_i и метатектика V). Фазовая диаграмма с аналогичной топологией получена и в результате термодинамических вычислений [6].

Разработка T–x–y 3D компьютерных моделей, основанная на их сборке из фазовых областей, дает возможность учесть различные варианты строения рассматриваемой диаграммы [7–9]. На основе имеющихся данных о строении бинарных систем и поверхностей ликвидуса построена модель фазовой диаграммы системы FeO–SiO₂–Fe₂O₃ (A–B–C). При этом учитывается присутствие фазы Fe: поверхность ликвидуса Fe была задана, но примыкающая к ней поверхность расслоения не рассматривалась. И поскольку система FeO–SiO₂ (A–B) не является строго бинарной, то поверхности сформированы таким образом, что она не касается соответствующей грани призмы вблизи вершины A. Обширную область занимает расслоение.

Таким образом, в системе FeO–SiO₂–Fe₂O₃ (A–B–C) присутствует восемь полей ликвидуса (Fe, SiO₂, Fe₂O₃, кристобалит = B1, тридимит = B2, 2FeO·SiO₂ = R₁, FeO = R₂, FeO·Fe₂O₃ = R₃) и поверхность расслоения. В системе протекают четыре неинвариантные превращения: три эвтектических (L_{E1} → R₁ + R₂ + R₃, L_{E2} → B + R₁ + R₃, L_{E3} → B + C + R₃) и одно метатектическое, соответствующее переходу от высокотемпературной модификации кремнезема (B1 – кристобалит) к низкотемпературной (B2 – тридимит) (B₁ → L_V + B₂ + C).

При построении модели поверхность ликвидуса Fe была задана, но примыкающая к ней поверхность расслоения не учитывалась. Соединения R₂ и R₃ имеют переменный состав, поэтому были сконструированы поверхности солидуса и сольвуса на ограничении соответствующих фазовых областей. В остальных случаях поверхности солидуса и сольвуса имеют вырожденное строение. Таким образом, модель фазовой диаграммы содержит поверхность расслоения расплава вблизи компонента SiO₂, 8 поверхностей ликвидуса, 2 солидуса, 8 сольвуса, 35 линейчатых

ИЗУЧЕНИЕ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТЕЛЛУРИТА КАЛИЯ-ЦЕРИЯ

А. Т. Дюсекеева, А. Т. Кездикбаева, А. Б. Татеева

Карагандинский государственный университет им. академика Е.А. Букетова,

Караганда, Казахстан

e-mail: dyusekeeva_at@mail.ru

Перспективность сложных соединений на основе оксидов редкоземельных элементов и теллура (IV) заключается в том, что они могут обладать свойствами (сегнетоэлектрическими, полупроводниковыми, радиолюминесцентными и сверхпроводящими), которые делают их ценными при создании материалов для различных технических приложений. Таким образом, исследование методов синтеза, установление структуры и определение кристаллографических характеристик сложных теллуридов представляют значительный интерес для неорганического материаловедения. Рентгенографический анализ поликристаллов является одним из основных методов исследования состава и структуры твердотельных соединений. В ряде случаев он дает уникальную информацию о фазовом составе и строении веществ, которая не может быть получена с помощью других аналитических методов.

Для синтеза двойного теллурида использовали TeO_2 марки «ос.ч.», CeO_2 и карбонат калия квалификации «х.ч.». Индивидуальность соединения контролировалась методами рентгенофазового и химического анализов. Анализ на содержание K_2O проведен методом пламенной фотометрии [1], теллура – йодометрическим титрованием [2]. Результаты химического анализа показывают удовлетворительное согласие экспериментальных и теоретических значений для теллура (%: exper. – 32.63, теор. – 32.99) и оксида калия (%: exper. – 24.19, теор. – 24.30). Рентгеновскую съемку образца осуществляли на дифрактометре ДРОН-2.0 (CuK_α -излучение). Дифрактограммы порошка нового теллурида индцированы методом гомологии [3] (табл.). Определено, что соединение кристаллизуется в кубической сингонии ($a = 7.64 \text{ \AA}$; $Z = 4$; $\rho_{\text{рент}} = 6.34 \text{ г/см}^3$; $\rho_{\text{пикн.}} = 6.31 \text{ г/см}^3$).

Полученные результаты кристаллохимического исследования имеют определенное значение для химии сложных оксидных соединений.

Индцирование рентгенограммы K_2CeTeO_5

I/I_0	$d, \text{ \AA}$	$10^4/d^2_{\text{эксп.}}$	hkl	$10^4/d^2_{\text{теор.}}$
5.3659	10	347	110	343
4.4082	20	515	111	514
.8705	6	668	200	685
3.1110	100	1033	211	1028
2.6980	27	1374	220	1370
2.2107	9	2046	222	2055
1.9065	47	2751	40	741
1.7987	9	3091	411	3083
1.6272	37	3777	332	3768
1.5601	10	4109	422	4111
1.3516	9	5474	440	5481
1.2403	16	6500	611	6508
1.2082	9	6851	620	6851

Литература

1. Полуэтов Н.С. Методы анализа на фотометрии пламени. М.: Химия. 1967. 184 с.
2. Шарло Г. Методы аналитической химии. М.-Л.: Химия. 1966. 976 с.
3. Ковба Л.М. Рентгенография в неорганической химии. М.: Изд-во МГУ. 1991. 69 с.

3D КОМПЬЮТЕРНЫЕ МОДЕЛИ T-x-y ДИАГРАММ НА ОГРАНИЧИИ СИСТЕМЫ LiF-NaF-RbF-LaF_3

А. М. Зырянов¹, А. Э. Зеленая¹, В. И. Луцык^{1,2}

¹ Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ

² Бурятский государственный университет, Улан-Удэ

e-mail: vluts@ipms.bsnet.ru

Актуальность изучения систем с фторидами металлов обусловлена тем, что они характеризуются как составная часть потенциального топлива для ядерных реакторов на расплавленных солях. Рассмотрены три тройные системы LiF-NaF-RbF , LiF-RbF-LaF_3 ,

NaF–RbF–LaF₃, содержащиеся на ограничении четверной системы LiF–NaF–RbF–LaF₃. Модель для еще одной ограничивающей тройной системы NaF–LiF–LaF₃ была построена ранее [1].

В качестве начальных данных использовалась информация о строении бинарных систем и поверхностей ликвидуса [2, 3]. Наиболее простое строение имеет система LiF–NaF–RbF (A–B–C). Она является эвтектической, но осложняется наличием распадающегося в твердой фазе соединения R = LiRbF₂ (экзотермически разлагающиеся, по терминологии К.А.Халдоояниди [4]). Характеризуется протеканием двух нонвариантных превращений: эвтектического E (L_E → A + B + C) и превращения, соответствующего разложению соединения R. Разработанная модель фазовой диаграммы (ФД) LiF–NaF–RbF содержит 3 поверхности ликвидуса, 3 солидуса, 10 сольвуса, 22 линейчатые поверхности и 2 горизонтальных комплекса при температуре нонвариантных точек E и Y (рис. 1). Она состоит из 4 однофазных, 9 двухфазных и 7 трехфазных областей.

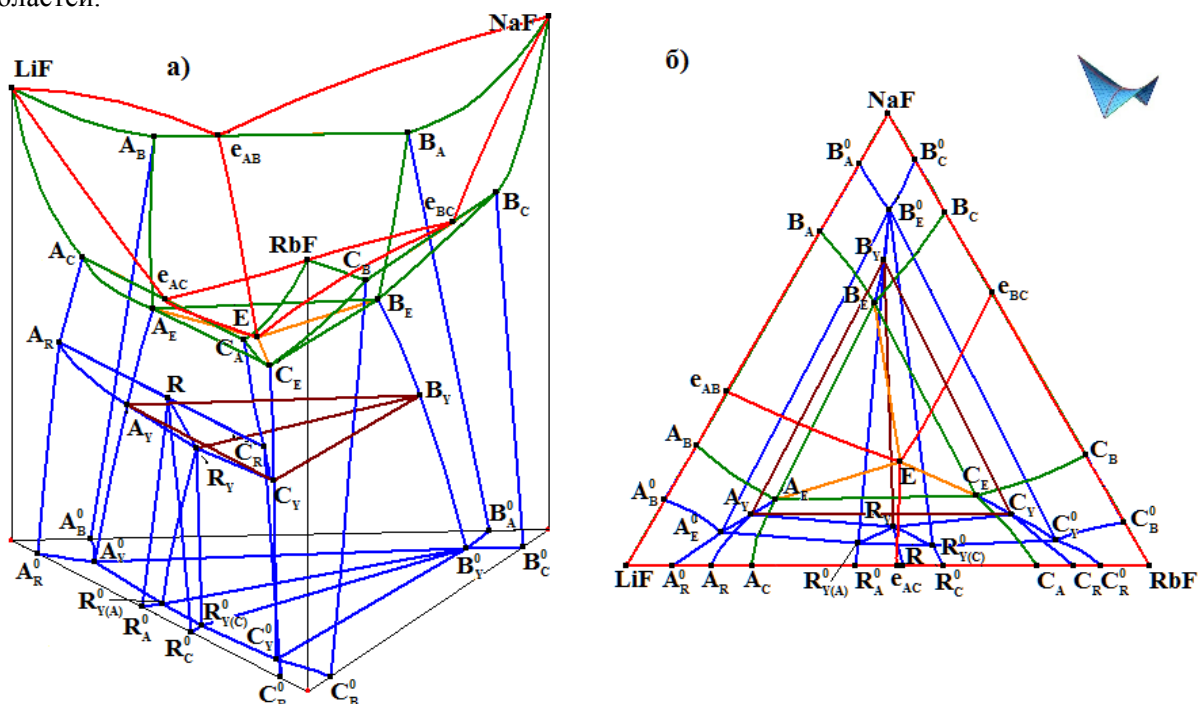


Рис. 1. 3D модель (а) и X–Y проекция (б) T–x–y диаграммы LiF–NaF–RbF (A–B–C).

Строение ФД системы LiF–RbF–LaF₃ (A–B–C) [2, 3] осложняется присутствием пяти бинарных соединений. Одно экзотермически разлагающееся соединение R = LiRbF₂ содержит бинарная система LiF–RbF (A–B). Еще четыре инконгруэнтно плавящихся соединения принадлежат системе RbF–LaF₃ (B–C): R₂ = Rb₃LaF₆, R₃ = Rb₂LaF₅, R₄ = RbLaF₄, R₅ = RbLa₂F₇. Соединения R₃ и R₅ разлагаются эндотермически и существуют в узком температурном интервале.

В системе LiF–RbF–LaF₃ протекает шесть нонвариантных превращений: одно эвтектическое (L_E → A + B + R₂), три квазиперитектических (L_{Q1} + R₄ → A + R₂, L_{Q2} + R₃ → R₂ + R₄, L_{Q3} + C → A + R₄) и превращение, соответствующее разложению соединения R₁ (R_{1Y} → A + B + R₂) и протекающее в присутствии твердых фаз. Вследствие того, что соединения R₂–R₅ лежат на одной грани призмы (B–C) и поверхности ликвидуса R₃ и R₅ имеют выклинивающийся характер, то нонвариантные плоскости, соответствующие тройным квазиперитектическим точкам Q₂ (Q₂R₂R₃R₄) и Q₄ (Q₄R₄R₅C) имеют вырожденное строение в виде симплексов, примыкающих к грани B–C (рис. 2). Модель ФД содержит 7 поверхностей ликвидуса, 31 линейчатую поверхность, 6 горизонтальных комплексов, 10 двухфазных областей и 16 трехфазных областей.

Схожее топологическое строение с LiF–RbF–LaF₃ имеет ФД NaF–RbF–LaF₃ [2, 3]. Она также содержит пять бинарных соединений, четыре из которых относятся к системе RbF–LaF₃ (B–C).

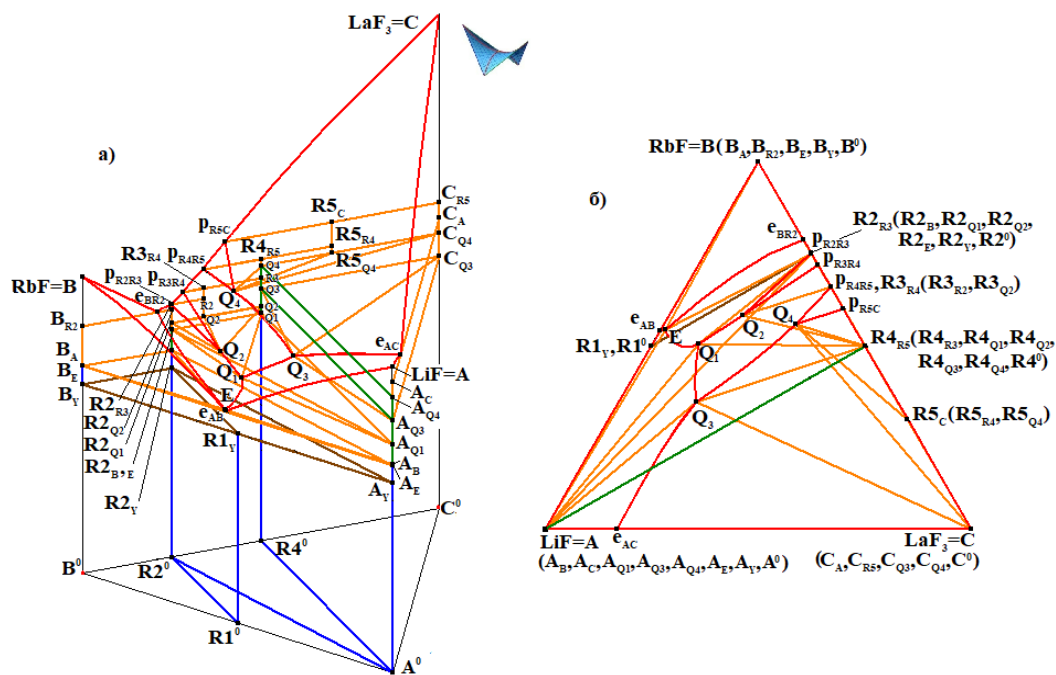


Рис. 2. 3D модель (а) и X–Y проекция (б) T–x–y диаграммы LiF–RbF–LaF₃.

Однако, наличие инконгруэнтно плавящегося соединения R1 = NaLaF₄ со стороны бинарной системы NaF–LaF₃ (A–C) приводит к образованию дополнительной поверхности ликвидуса и появлению еще одной тройной эвтектики. Т.о. система характеризуется протеканием шести невариантных превращений: два эвтектических ($L_{E1} \rightarrow A + B + R2$, $L_{E2} \rightarrow A + R2 + R4$) и четыре квазиперитектических ($L_{Q1} + R3 \rightarrow R2 + R4$, $L_{Q2} + R1 \rightarrow A + R4$, $L_{Q3} + C \rightarrow R1 + R4$, $L_{Q4} + R5 \rightarrow C + R4$). Модель ФД NaF–RbF–LaF₃ сформирована 8 поверхностями ликвидуса, 35 линейчатыми поверхностями и 6 горизонтальными комплексами, которые располагаются на ограничении 28 фазовых областей.

Полученные модели T–x–y диаграмм используются для прогноза топологического строения четырехмерной T–x–y–z диаграммы четверной системы LiF–NaF–RbF–LaF₃.

Исследование выполнено в соответствии с госзаданием ФГБУН ИФМ СО РАН (проект № 0336-2016-0006) и при частичной поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-08-00875 а.

Литература

1. Савчук Р.Н., Файдюк Н.В., Омельчук А.А. и др. // Журн. неорганической химии. 2014. Т. 59. С. 780.
2. Benes O., van der Meer J.P.M., Konings R.J.M. // CALPHAD. 2007. Vol. 31. P. 209.
3. Beneš O. Thermodynamics of molten salts for nuclear applications. Dissertation. Prague, 2008. 205 p.
4. Халдояниди К.А. Фазовые диаграммы гетерогенных систем с трансформациями. Новосибирск: Изд-во ИНХ СО РАН, 2004. 382 с.

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА РАЗРЕЗА Cs₃LiZn₂(MoO₄)₄–Cs₆Zn₅(MoO₄)₈ И СТРУКТУРЫ Cs₃LiZn₂(MoO₄)₄ И Cs₆Zn₅(MoO₄)₈

Е. С. Золотова, З. А. Солодовникова, В. Н. Юдин, С. Ф. Солодовников,
И. В. Корольков, И. Ю. Филатова
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск
e-mail: zolotova@niic.nsc.ru

Методами РФА, ДТА и РСА исследован разрез Cs₆Zn₅(MoO₄)₈–Cs₃LiZn₂(MoO₄)₄ тройной системы Li₂MoO₄–Cs₂MoO₄–ZnMoO₄. Образцы готовили через 10 мол. % из смесей Cs₂MoO₄,

Li_2MoO_4 и ZnMoO_4 и отжигали в интервале $500\text{--}550^\circ\text{C}$ в течение 200 ч. Установлено, что все синтезированные образцы однофазны и изоструктурны $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8 = \text{Cs}_3(\text{Zn}_{5/6}\square_{1/6})_3(\text{MoO}_4)_4$ [1]. Таким образом, на разрезе образуется непрерывный ряд твердых растворов $\text{Cs}_6\text{Zn}_{5-x}\text{Li}_x(\text{MoO}_4)_8$ ($0 \leq x \leq 1$) с постепенным заполнением вакансий в подрешетке цинка. Параметр кубической ячейки линейно уменьшается с увеличением значения x (рис. 1) в соответствии с правилом Вегарда и меньшим ионным радиусом Li^+ по сравнению с Zn^{2+} . Согласно фазовой диаграмме разреза (рис. 2), температуры плавления членов твердого раствора монотонно возрастают при увеличении содержания лития, и $\text{Cs}_3\text{LiZn}_2(\text{MoO}_4)_4$ плавится почти без разложения, в отличие от $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$. Это показывает, что введение катионов лития оказывает стабилизирующее влияние на структуру $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$, тогда как катионы Na^+ , напротив, ее дестабилизируют (температуры плавления понижаются с введением натрия) [2].

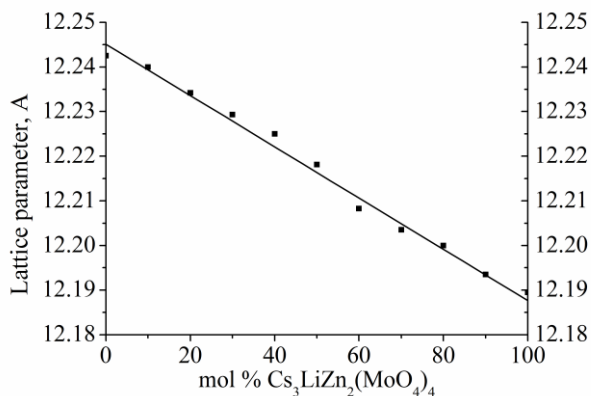


Рис. 1. Зависимость параметра кубической ячейки твердого раствора $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8\text{--Cs}_3\text{LiZn}_2(\text{MoO}_4)_4$ от состава.

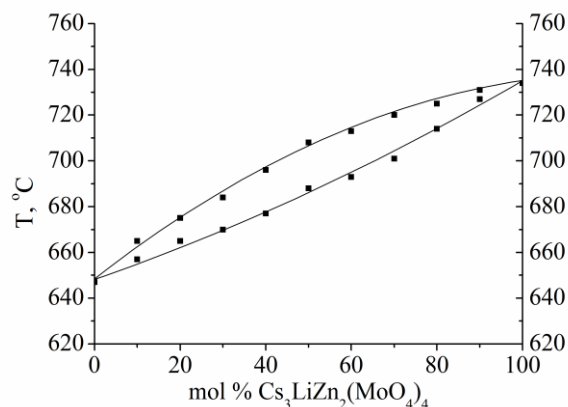


Рис. 2. Фазовая диаграмма разреза $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8\text{--Cs}_3\text{LiZn}_2(\text{MoO}_4)_4$.

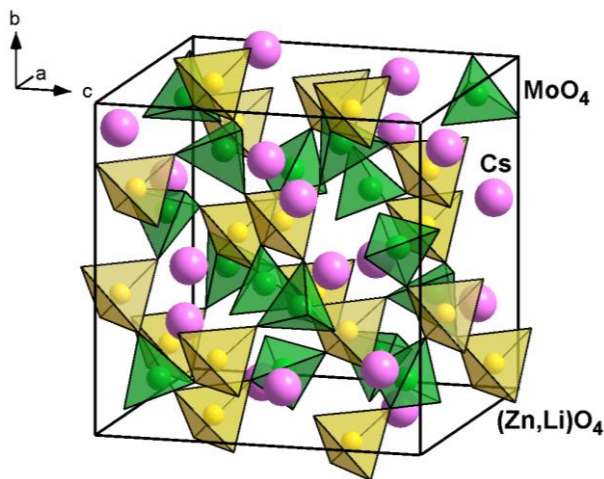


Рис. 3. Структура $\text{Cs}_3\text{LiZn}_2(\text{MoO}_4)_4$.

Кристаллы $\text{Cs}_3\text{LiZn}_2(\text{MoO}_4)_4$ и $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$ получены спонтанной кристаллизацией из раствора в расплаве $\text{Cs}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$. В структурах $\text{Cs}_3\text{LiZn}_2(\text{MoO}_4)_4$ (пр. гр. $I \bar{4}3d$, $a = 12.2023(1) \text{ \AA}$, $Z = 4$, $R = 0.0138$) и $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$ ($a = 12.2568(2) \text{ \AA}$, $Z = 2$, $R = 0.0120$) присутствуют трехмерные ажурные каркасы из тетраэдров MoO_4 , $(\text{Zn}_{5/6}\square_{1/6})\text{O}_4$ или $(\text{Zn}_{2/3}\text{Li}_{1/3})\text{O}_4$, в кубооктаэдрических пустотах которых размещаются катионы цезия (рис. 3). Найдено, что в уточненной нами структуре $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$ позиции цезия расщеплены, что, вероятно, отражает меньшую стабильность (рыхлость) этого двойного молибдата по сравнению с $\text{Cs}_3\text{LiZn}_2(\text{MoO}_4)_4$. Аналогичное расщепление найдено в структуре $\text{Cs}_3\text{NaZn}_2(\text{MoO}_4)_4$ [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке ФАНО России и частичной поддержке РФФИ (проект № 17-03-00333).

Литература

1. Солодовников С.Ф., Клевцов П.В., Глинская Л.А., Клевцова Р.Ф. // Кристаллография. 1987. Т. 32. С. 184.
2. Zolotova E.S., Solodovnikova Z.A., Yudin V.N. et al. // J. Solid State Chem. 2016. Vol. 233. P. 23.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ $Pb_{4-x}Ho_xCa_4Na_2(PO_4)_6O_{x/2}$

А. В. Игнатов, А. О. Жегайло

Донецкий национальный университет, Донецк, Украина
e-mail: inorg.chem@yandex.ru

Функциональные материалы – признанная основа современного технического прогресса, так как они являются фундаментом большинства современных инновационных технологий. В поиске новых материалов большое внимание в последние годы уделяется соединениям со структурой апатита. Интерес к ним определяется широким спектром ценных свойств. Твердые растворы на основе апатитов, благодаря возможности варьирования физико-химических и электрофизических характеристик в широком диапазоне, находят важное практическое применение в качестве люминофоров, неорганических пигментов, полупроводников, ионообменников, катализаторов, сорбентов тяжелых металлов и радионуклидов.

Наличие каналов в структуре апатитов обуславливает мобильность ионов. Посредством замещения одних атомов другими можно изменять размеры каналов, что, в свою очередь, будет сказываться на мобильности ионов и, следовательно, на свойствах материала.

Особую роль в данном семействе играют лакунарные, содержащие свинец соединения, так как только наличие иона Pb^{2+} позволяет сохранить кристаллическую решетку апатита. Стабилизация структуры апатита связана с наличием в ее канале отрицательного заряда. В гидроксипатитах отрицательный заряд создают гидроксильные группы, расположенные в каналах структуры. В случае, например, соединений $Pb_8Me_2(PO_4)_6$ ($Me = Na, K, Rb$) каналы структуры свободны, а роль отрицательного заряда, стабилизирующего структуру апатита, выполняют стереохимически активные $6s^2$ -электронные пары ионов Pb^{2+} .

При изучении замещения свинца на кальций в двойном фосфате свинца-натрия со структурой апатита показано, что однофазные твердые растворы $Pb_{8-x}Ca_xMe_2(PO_4)_6$ образуются в интервале до $x = 5.4$ [1]. Ранее, при замещении свинца на гольмий в двойном фосфате свинца-натрия [2] установлено образование однофазных твердых растворов $Pb_{8-x}Ho_xNa_2(PO_4)_6O_{x/2}$ в области $0 \leq x \leq 0.4$. Целью данной работы является изучение влияния состава на электрофизические свойства твердых растворов системы $Pb_{4-x}Ho_xCa_4Na_2(PO_4)_6O_{x/2}$.

Получение образцов состава $Pb_{4-x}Ho_xCa_4Na_2(PO_4)_6O_{x/2}$ ($x = 0-1.0$ с интервалом 0.1) проводили по методике, в которой гомогенизация исходных веществ осуществлялась в азотнокислом водном растворе. После удаления растворителя шихту прокаливали при температуре $800^\circ C$ в течение 24 часов. Полученные образцы исследовали методами рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии.

Исследование полученных образцов методом рентгенофазового анализа показало, что замещение свинца на гольмий протекает в интервале до $x < 0.6$ и подтверждается изменением параметров элементарной гексагональной ячейки структуры апатита. Параметры a и c элементарной ячейки в однофазной области линейно уменьшаются, что объясняется меньшим ионным радиусом Ho^{3+} в сравнении с Pb^{2+} .

Для определения электрофизических характеристик однофазных твердых растворов из синтезированных образцов изготавливали таблетки и спекали их при температуре $800^\circ C$ в течение 50 ч. Керамику покрывали серебряными электродами. Изучение электрофизических свойств проводили в температурном интервале $300-700^\circ C$. Установлено изменение типа проводимости при вхождении ионов Ho^{3+} в кристаллическую структуру твердого раствора.

Литература

1. Игнатов А. В., Жегайло А. О., Яблочкова Н. В., Гетьман Е. И. // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: химия, биология, фармация. 2017. № 4. С.7.
2. Get'man E. I., Loboda S. N., Ignatov A. V. et al. // Inorg. Chem. 2016. Vol. 55. P. 2165.

СТРУКТУРНО-ФИЗИЧЕСКАЯ СИСТЕМАТИЗАЦИЯ АЦЕНТРИЧНЫХ КРИСТАЛЛОВ СЕЛЕНИТОВ

Б. И. Кидяров

Институт физики полупроводников СО РАН им. А.В. Ржанова, Новосибирск
e-mail: kidyarov@isp.nsc.ru

В XXI веке заметно возросло число работ, посвященных детальному исследованию взаимосвязи структуры и физических свойств многих кристаллов, в том числе ранее мало изученных кристаллов селенитов [1, 2]. Поэтому представляется возможность продолжить изучение основной триады материаловедения, а, именно, взаимосвязи «состав-структура-свойства» новых оксидных кристаллов. Методика исследования и результаты многих наших работ посвящены выявлению этой взаимосвязи для широкого класса ацентричных пьезоэлектрических кристаллов бинарных и тройных оксидов [1]. В данном сообщении рассмотрены результаты предварительного обобщения накопленных данных по физическим и структурным особенностям кристаллов селенитов. Предполагается, что неполно-валентное окисление селена в этих соединениях (Se-IV) способствует образованию ацентричных кристаллов, обладающих хорошими пьезоэлектрическими и нелинейно-оптическими свойствами [3–12]. На данном этапе собраны и табулированы известные данные для ~60 ацентричных кристаллов селенитов. Среди этой совокупности имеются как простые селениты, типа $MeSeO_3$, так и тройные соединения, включающие два катиона и анион SeO_3^{2-} , а также один катион и два аниона SeO_3^{2-} , и EO_m^{n-} . Отдельные соединения селенитов одновременно содержат также анион селената $Se^{VI}O_4^{2-}$ ($Pb_4(VO_2)_2(SeO_3)_4(Se_2O_5)$). Соответственно, состав тройных селенитов описывается обобщенными химическими формулами, типа $M_nM_mSe_pO_t$, $M_nE_mSe_pO_t$, или $E_nE_mSe_pO_t$, в которых размеры катионов типа E и M подчиняются соотношению $123 < L(E-O) \leq 202 < L(M-O)$ pm, где L – длина кратчайшей оксидной связи. На рис. 1 на плоскости $L(E/M-O)$ представлена розетка из трех эллипсов I–III (эллипсы «ацентричности»), содержащая простые и бинарные кристаллы селенитов восьми полярных и трех неполярных классов симметрии. При этом простые и бинарные кристаллы типа $E_mM_nSe_pO_t$ и $E_nE_mSe_pO_t$ располагаются в эллипсе I, а типа $M_nE_mSe_pO_t$

и в эллипсе II. В эллипсе III вне I и II эллипсов располагаются кристаллы типа $M_nM_mSe_pO_t$. В пересечении I и II эллипсов (луковица) располагаются кристаллы типа $E_mE_nSe_pO_t$. Вне эллипсов I–III могут располагаться только centrosymmetric непьезоэлектрические кристаллы. Видно, что поля всех трех эллипсов не полностью заняты известным множеством пьезоэлектрических кристаллов селенитов. Поэтому требуется дальнейший поиск новых кристаллов селенитов из «пустых» областей эллипсов «ацентричности». На рис. 2 представлена зависимость нелинейно-оптической восприимчивости $\chi^{(2)}$ кристаллов селенитов преимущественно от длины оксидной $E-O$ -связи. Видно, что эта зависимость является экстремальной с четким максимумом величины $\chi^{(2)}$ при $L(E-O) \approx 165-170$ pm и менее четким максимумом при $(E-O) \approx 220$ pm. На рис. 1 эти кристаллы располагаются вблизи большой оси вертикального эллипса I и большой оси горизонтального эллипса II. Вблизи максимума располагаются кристаллы $Na_2(WO_3)_3(SeO_3)_2H_2O$ (C_{3v} , $\chi^{(2)} = 8.48$ pm/V), $TeSeO_4$ (C_s , $\chi^{(2)} = 8$ pm/V), $Sr_4(VO_2)_2(SeO_3)_4(Se_2O_5)$ (C_s , 6.3 pm/V), $Pb_4(VO_2)_2(SeO_3)_4(Se_2O_5)$ (C_{2v} , $\chi^{(2)} = 4.9$ pm/V) (рис. 2), т.е. максимальные значения $\chi^{(2)}$ наблюдаются, прежде всего, для полярных кристаллов селенитов.

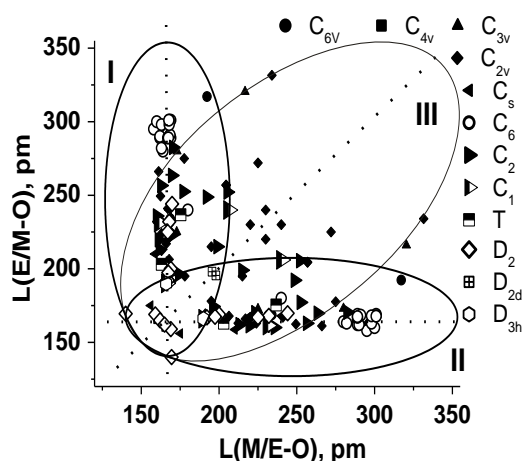


Рис. 1. Розетка из трех эллипсов ацентричности, содержащая пьезоэлектрические кристаллы селенитов со структурой C_{6v} , C_{4v} , C_{3v} , C_{2v} , C_s , C_6 , C_2 , C_1 (темные точки); T , D_2 , D_{2d} , и D_{3h} (светлые точки).

при $(E-O) \approx 220$ pm. На рис. 1 эти кристаллы располагаются вблизи большой оси вертикального эллипса I и большой оси горизонтального эллипса II. Вблизи максимума располагаются кристаллы $Na_2(WO_3)_3(SeO_3)_2H_2O$ (C_{3v} , $\chi^{(2)} = 8.48$ pm/V), $TeSeO_4$ (C_s , $\chi^{(2)} = 8$ pm/V), $Sr_4(VO_2)_2(SeO_3)_4(Se_2O_5)$ (C_s , 6.3 pm/V), $Pb_4(VO_2)_2(SeO_3)_4(Se_2O_5)$ (C_{2v} , $\chi^{(2)} = 4.9$ pm/V) (рис. 2), т.е. максимальные значения $\chi^{(2)}$ наблюдаются, прежде всего, для полярных кристаллов селенитов.

Наименьшие величины НЛО-восприимчивости имеют кристаллы, расположенные в центральной части «луковицы».

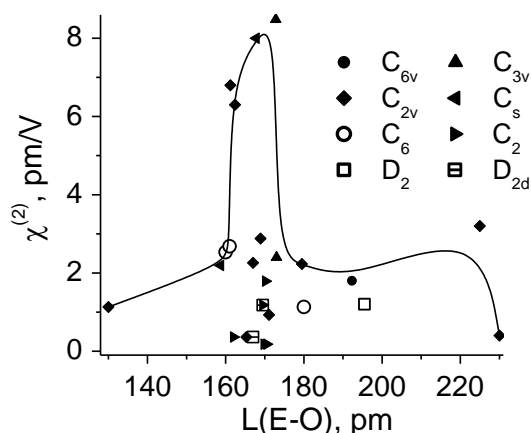


Рис. 2. Зависимость НЛО-восприимчивости от длины оксидных связей $L(E-O)$.

Отметим, что ранее нами уже выявлено, что невысоким величинам НЛО-восприимчивости соответствуют умеренные пьезоэлектрические и электрооптические свойства кристаллов [1]. Таким образом, построение эллипсов «ацентричности» и зависимости НЛО-восприимчивости кристаллов селенитов от длины оксидных связей полезно для оценки применимости этих кристаллов в прикладной физике и в оптоэлектронике. Другим неизученным свойством этих кристаллов является их лучевая стойкость к лазерному излучению. Однако по данным [13] можно ожидать невысокий уровень и этой величины. Тем не менее, вышеизложенные данные имеют фундаментальное значение в общем поиске перспективных кристаллов для оптоэлектроники.

Литература

1. Kidyarov B.I. // Crystals. 2017. Vol. 7, № 4. P. 109.
2. Canossa Stefano, Predieri Giovanni, Graiff Claudia // Crystals. 2018. Vol. 8, № 5. P. 215.
3. Halasyamani P.S., O'Hare D. // Chem. Mater. 1998. Vol. 10. P. 646.
4. Ok K.M., Bhuvanesh N.S.P., Halasyamani P.S. // Inorg. Chem. 2001. Vol. 40. P. 1978.
5. Porter Y., Bhuvanesh N.S.P., Halasyamani P.S. // Inorg. Chem. 2001. Vol. 40. P. 1172.
6. Ok K.M., Halasyamani P.S. // Chem. Mater. 2002. Vol. 14. P. 2360.
7. Ok K.M., Chi E.O., Halasyamani P.S. // Chem. Soc. Rev. 2006. Vol. 35. P. 710.
8. Halasyamani P.S. // J. Solid State Chem. 2012. Vol. 195. P. 1.
9. Sau D.N., Halasyamani P.S. // Inorg. Chem. 2013. Vol. 52. P. 2637.
10. Cammarata A., Zhang W., Halasyamani P.S. // Chem. Mater. 2014. Vol. 26. P. 5773.
11. Zhang W., Halasyamani P.S. // J. Solid State Chem. 2016. Vol. 236. P. 32.
12. Greiner S., Schleid T. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2017. B. 643. S. 1057.
13. Рез И.С., Поплавко Ю.М. Диэлектрики. Основные свойства и применение в электронике. М.: Радио и связь, 1989.

СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Pb_{7-x}Nd_xCa_3(SiO_4)_2(VO_4)_4O_{x/2}$

А. В. Игнатов, Н. В. Яблочкова, Е. Г. Дидоренко, И. В. Лаврентьев
Донецкий национальный университет, Донецк, Украина
e-mail: inorg.chem@yandex.ru

Внимание исследователей к проблеме изоморфного замещения обусловлено тем, что большинство современных неорганических материалов используются в виде не индивидуальных соединений, а изоморфных смесей. Введение изоморфных примесей в химические соединения является одним из методов создания новых функциональных материалов с необходимыми физико-химическими свойствами, поскольку при замещении одних атомов или ионов в кристаллической решетке другими структурными единицами в определенных пределах могут изменяться не только межатомные расстояния и характер химической связи, но также и свойства.

С точки зрения изоморфизма соединения семейства апатита, а также твердые растворы на их основе, являются идеальными объектами, так как позволяют замещать свои структурные единицы другими атомами, ионами или молекулами, что предопределяет многообразие составов, обуславливает их уникальные свойства и широкий спектр как возможных, так и уже воплощенных идей для практического применения. Известными областями использования апатитов являются медицина (биосовместимые имплантаты и покрытия для имплантатов), ядерная промышленность (матрицы для захоронения радиоактивных элементов и продуктов их распада), органический синтез (катализаторы), материаловедение (люминесцентные и лазерные материалы, сенсоры влаги, газовые сенсоры, ионные проводники), лакокрасочная промышленность (пигменты), эко- и биотехнология (ионообменники, адсорбенты).

Целью данной работы является изучение изоморфного замещения свинца на неодим по схеме $2 \text{Pb}^{2+} + V_x \rightarrow 2 \text{Nd}^{3+} + \text{O}^{2-}$ (где V_x – вакансия) в кристаллической структуре твердого раствора $\text{Pb}_{7-x}\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)_2(\text{VO}_4)_4$, образование которого является следствием частичного замещения свинца кальцием в ванадато-силикате свинца $\text{Pb}_{10}(\text{SiO}_4)_2(\text{VO}_4)_4$ со структурой апатита, а также определение зависимости электрофизических свойств керамических образцов от содержания в них неодима.

Твердые растворы $\text{Pb}_{7-x}\text{Nd}_x\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)_2(\text{VO}_4)_4\text{O}_{x/2}$ ($0 \leq x \leq 1$) получали по методике твердофазного синтеза при конечной температуре прокаливания 830°C . Исследование полученных образцов проводили методом рентгенофазового анализа (ДРОН-3М дифрактометр, CuK_α -излучение, Ni – фильтр), сканирующей электронной микроскопии (электронный микроскоп JSM-6490LV (JEOL), оснащенный рентгеновским энергодисперсионным спектрометром INCA Penta FETx3 (OXFORD Instruments)). Электрофизические свойства однофазных твердых растворов измеряли на таблетках диаметром 0.8 см, спрессованных при давлении 120 МПа. Спекали керамику при температуре 900°C в течение 60 часов. В качестве электродов использовалось серебро. Полное сопротивление образцов измеряли, используя прибор LCR DE-5000U при постоянном и переменном токе на различных частотах в интервале $300\text{--}700^\circ\text{C}$.

Согласно данным рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии, однофазные твердые растворы $\text{Pb}_{7-x}\text{Nd}_x\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)_2(\text{VO}_4)_4\text{O}_{x/2}$ образуются в интервале составов $0 \leq x \leq 0.5$. С увеличением содержания неодима в кристаллической структуре происходит уменьшение параметра a и увеличение параметра c элементарной гексагональной ячейки.

При уточнении особенностей кристаллической структуры однофазных твердых растворов методом Ритвельда предполагалось, что ионы кальция заселяют катионное положение $M(1)$, а ионы неодима – положение $M(2)$ структуры апатита. Исходя из полученных в ходе уточнения значений координат атомов, рассчитаны величины межатомных расстояний в структуре твердых растворов.

По данным измерения электрофизических свойств установлена зависимость удельной проводимости твердых растворов $\text{Pb}_{7-x}\text{Nd}_x\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)_2(\text{VO}_4)_4\text{O}_{x/2}$ от состава при различных температурах, рассчитана энергия активации проводимости для каждого образца.

КОМПЛЕКСЫ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ О-ДОНОРНЫМИ ЛИГАНДАМИ

С. В. Корнев^{1,2}, Д. Б. Васильченко^{1,2}

¹ *Институт неорганической химии им. А.В. Николаева, Новосибирск*

² *Новосибирский национальный исследовательский государственный университет*

e-mail: korenev@niic.nsc.ru

Методом ЯМР спектроскопии на ядрах центрального атома и лигандов изучено образование акванитратных комплексов родия (III), платины (IV), (II) и палладия (II) в азотнокислых растворах (АКР). Получены значения констант образования комплексов. Проведены квантово-химические расчеты для моноядерных акванитратных комплексов палладия, платины и родия с целью установления влияния природы центрального атома на химический сдвиг

координированного нитрат-иона в ^{15}N ЯМР ($\delta(\text{NO}_3^-)$) спектрах. Показано, что первостепенную роль при этом играет эффективный заряд, сосредоточенный на центральном атоме. Сильное влияние на величину хим. сдвига $\delta(\text{NO}_3^-)$ оказывают внутри- и внешнесферные водородные связи.

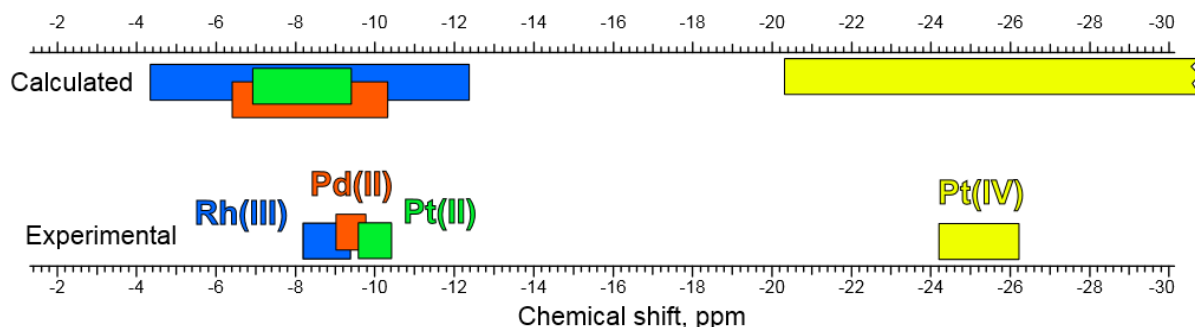


Схема расположения рассчитанных и экспериментальных величин $\delta^{15}\text{N}$.

При помощи разработанных методик выделены в твердую фазу индивидуальные нитратокомплексы платины (IV) и родия (III). Выполнено исследование новых и ранее полученных твердых образцов нитратокомплексов методом XANES – дана трактовка результатов в свете влияния центрального иона на электронную структуру нитрато-лиганда. Для установления происхождения полиядерных форм родия в АКР проведено масштабное исследование процессов, протекающих при синтезе предшественников АКР – гидроксокомплексов родия. При получении кинетических данных использованы методы электронной спектроскопии, трактовка которых основана на результатах квантово-химических расчетов, проведенных методом DFT с использованием целого ряда функционалов и COSMO модели для учета влияния растворителя. Скорость образования полиядерных форм в щелочных растворах родия изучена при помощи анализа спектров поглощения в УФ области, где проявляются интенсивные полосы переноса заряда в фрагментах $\text{Rh}(\mu\text{-OH})\text{Rh}$. Показано, что гидроксо-лиганд оказывает лабилизирующее действие на координационную сферу родия и управляет стереохимическим маршрутом реакции образования $[\text{Rh}(\text{OH})_6]^{3-}$ – эффективного прекурсора для приготовления АКР родия.

Работа поддержана грантом РФФИ (проект № 16-03-00549а). Д.Б.В. благодарит Министерство образования и науки РФ за поддержку в виде стипендии Президента РФ для молодых ученых.

SYNTHESIS, CRYSTAL STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF COMPLEX SODIUM NICKEL PHOSPHATE

M. A. Kirsanova¹, D. A. Aksyonov¹, O. V. Maximova², L. V. Shvanskaya²,
A. N. Vasiliev², A. M. Abakumov¹

¹ Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, Russia

² M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

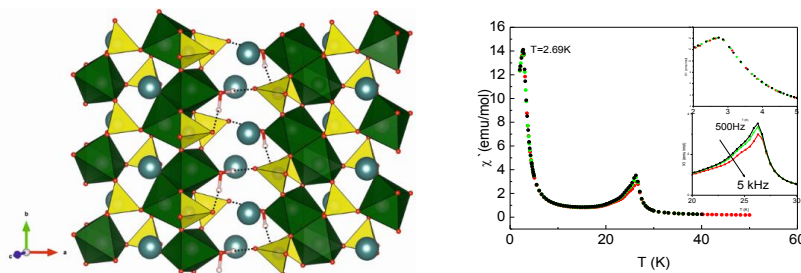
e-mail: m.kirsanova@skoltech.ru

The nickel chain compounds are attractive in solid state physics since these objects are predicted to host the gapped spin liquid. This exotic state of matter is realized, in particular, in the uniform chains of integer spins, i.e. Haldane chains. The integer chain compounds are scarce. Another chance to introduce the spin gap into the spectrum of magnetic excitation of isolated chain affords the alternation of exchange interactions. This spectrum, however, will be completely different from the spectrum of uniform chain. Herein we introduce a unique alternating integer spin chain system, $\text{Na}_5\text{Ni}_2(\text{PO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})$.

New compound was synthesized hydrothermally. Stoichiometric amounts of $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, NiCO_3 , and NaCl as mineralizing agent were dissolved in distilled water and kept at 270°C for 30 h a teflon-lined stainless steel autoclave. The reaction product was washed with water, centrifuged and dried in air

to result in pale yellow powder. The electron diffraction patterns and X-ray powder diffraction (XRPD) pattern were indexed with a monoclinic unit cell with $a = 14.0202(2)$, $b = 5.17523(6)$, $c = 16.4513(2)$ Å, $\beta = 110.4249(11)^\circ$ and the space group $P2_1/n$. The cation ratio was confirmed with EDX analysis. This input was further used to determine the crystal structure by direct methods from XRPD data, but the attempt was not successful due to strong preferred orientation caused by anisotropic needle-shaped crystallites. Electron diffraction tomography was used for the structure solution with a charge flipping algorithm to get the starting structure model for the Rietveld refinement. The initial structure model was completed using the analysis of difference Fourier maps yielding the « $\text{Na}_5\text{Ni}_2(\text{PO}_4)_3\text{O}$ » formula. The coordination sphere of one of the oxygen atoms is incomplete resulting in low bond valence sum (BVS) of 0.51. Its coordination is completed with two hydrogen atoms, thus forming a water molecule. The presence of H_2O was detected by thermogravimetry analysis combined with mass spectroscopy, while the positions of two protons were calculated using DFT-based structure optimization.

The crystal structure of $\text{Na}_5\text{Ni}_2(\text{PO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})$ is not isotypical with any of the transition metal phosphates. There are two crystallographically independent nickel atoms in distorted octahedral coordination with average Ni–O distances of 2.013 and 2.111 Å, respectively. The $\text{NiO}_5(\text{H}_2\text{O})$ and NiO_6 octahedra form face-sharing dimeric units with the Ni–Ni distance of 2.858(6) Å. The units are linked by common corners into infinite corrugated chains running along the b axis. The chains are isolated from each other along [100] direction by a layer of sodium atoms, while along [001] direction they are bridged through the oxygen atoms of the PO_4 tetrahedra that leads to the «condensation» of two nickel chains into a double chain. Double chains are linked by hydrogen bonds (Fig., left).



Linking the double chains by hydrogen bonds (shown with dashed black lines) and magnetic susceptibility of $\text{Na}_5\text{Ni}_2(\text{PO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})$ plotted as a function of temperature.

The magnetic susceptibility was measured in a range from 1.7 to 50 K. The curve demonstrates two peaks at 2.7 and 26 K (Fig., right). The latter corresponds to $\text{Na}_5\text{Ni}_2(\text{PO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})$, while 2.7 K could be extrinsic.

The work was partly supported by Russian Foundation for Basic Research (grant 17-03-00370).

СПИН-КРОССОВЕР И ТЕРМОХРОМИЗМ В ГОМО- И ГЕТЕРОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСАХ ЖЕЛЕЗА(II) С АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ

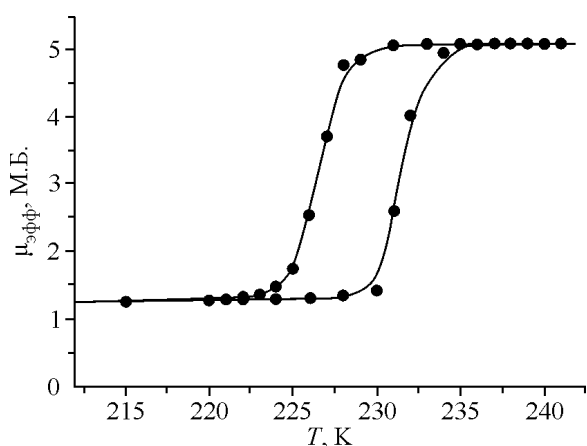
Л. Г. Лавренова

*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск
Новосибирский национальный исследовательский государственный университет
e-mail: ludm@niic.nsc.ru*

Спин-кроссовер (спиновый переход) в координационных соединениях $3d$ -металлов с электронной конфигурацией d^4 – d^7 – одно из самых интересных явлений в химии координационных соединений [1]. Изменение спиновой мультиплетности происходит под влиянием внешних воздействий – температуры, давления или облучения светом определенной длины волны. Соединения, обладающие свойством «бистабильности» – способностью к существованию в двух состояниях: низкоспиновом ($S = 0$) и высокоспиновом ($S = 2$) с достаточно продолжительным временем жизни, могут служить материалами

для создания дисплеев и систем памяти. Наиболее перспективны для практического применения комплексы, в которых спин-кроссовер сопровождается термохромизмом. Явление термохромизма имеет самостоятельное значение для практического использования. Данные соединения могут применяться в качестве термоиндикаторов, термохромных меток, температурно-чувствительных материалов в магнитно-резонансной томографии и т.д.

Спин-кроссовер (СКО) наблюдается в координационных соединениях 3d-металлов с электронной конфигурацией d^4-d^7 октаэдрического или псевдо-октаэдрического строения с лигандами, имеющими определенную силу поля. Особый интерес представляют соединения железа (II) с полиазотсодержащими лигандами, поскольку во многих из них СКО сопровождается термохромизмом. Перспективным классом для синтеза комплексов Fe(II), обладающих СКО, являются *трис*(пиразол-1-ил)метаны [2]. Показано, что эти лиганды координируются к ионам металла по тридентатно-циклическому типу тремя атомами N(2) трех пиразольных колец. Это приводит к образованию октаэдрического полиэдра с координационным узлом FeN_6 , что является предпосылкой проявления спин-кроссовера.



Зависимость $\mu_{эфф}(T)$ для комплекса $[Fe(НС(3,5-Ме_2рз)_3)_2](NO_3)_2$.

Нами синтезированы и исследованы комплексы железа(II) с *трис*(пиразол-1-ил)метаном и *трис*(3,5-диметилпиразол-1-ил)метаном состава $[FeL_2]A_n \cdot mH_2O$; $m = 0-2$, A – одно- или двухзарядный анион. Изучение зависимости $\mu_{эфф}(T)$ показало, что в большинстве комплексов наблюдается термоиндуцированный СКО $^1A_1 \leftrightarrow ^5T_2$ (рис.), температура которого существенно варьируется в зависимости от их состава. СКО сопровождается термохромизмом (отчетливое изменение цвета пурпурный \leftrightarrow белый).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-53-00020 Бел_а).

Литература

1. *Halcrow M.A.* Spin-Crossover Materials Properties and Applications. U.K: J. Wiley & Sons Ltd., 2013. 562 p.
2. *Lavrenova L.G., Shakirova O.G.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2013. № 5–6. P. 670.

ТЕРМОДИНАМИКА СОПРЯЖЕННЫХ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ В ПРОГНОЗИРОВАНИИ МАТЕРИАЛОВ С ЭФФЕКТОМ «ПАМЯТИ ФАЗОВОГО СОСТАВА»

С. М. Логвинков¹, Г. Н. Шабанова², А. Н. Корогодская², И. А. Остапенко³, Н. С. Цапко⁴

¹ Харьковский национальный экономический университет им. С. Кузнеця, Харьков, Украина

² Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,
Харьков, Украина

³ Дружковский огнеупорный завод, Дружковка, Украина

⁴ Украинский научно-исследовательский институт экологических проблем, Харьков, Украина
e-mail: sergii.logvinkov@m.hneu.edu.ua

Проведение термодинамического анализа возможности протекания твердофазных реакций обменного типа в многокомпонентных системах на основе тугоплавких оксидов является неотъемлемой и важнейшей частью работ материаловедов при создании новых огнеупоров и специальных вяжущих [1–3]. С середины 1980-х годов научной школой академика

А.С. Бережного начинает уделяться особое внимание многокомпонентным оксидным системам, в которых отмечается перестройка коннод и при определенных температурах изменяется субсолидусное строение диаграмм состояния. Побудительным мотивом такого пристального внимания служили осознанные материаловедческие перспективы в получении новых типов материалов, фазовый состав которых слагался из оксидных соединений, ранее считавшихся термодинамически не сосуществующими друг с другом. В 1990-х годах достигнуты определенные практические результаты по получению материалов с реакционноформируемым фазовым составом и, что более значимо, установлена возможность протекания периодических (осциллирующих, автокаталитических, с активной обратной связью) химических реакций с участием веществ в твердом состоянии. В последующие годы научное развитие получили исследования различных многокомпонентных систем, направленные на установление закономерностей и особенностей механизма массообмена при сопряжении твердофазных реакций, в том числе обратимых. Эти исследования заложили физико-химическую основу создания конструкционных и функциональных материалов на ранее не применявшихся принципах самоорганизации фазового состава с формированием диссипативной структуры. Отличительным признаком материалов с диссипативной структурой является их максимально гибкая адаптационная способность к внешним энергетическим воздействиям без нарушения целостности. Основу механизма эффективной адаптации составляет согласованная структурно-фазовая изменчивость в материале с последовательным развитием двух и большего количества сопряжений твердофазных реакций по мере возрастания внешних нагрузок, в частности, термических. В ходе такой адаптации исходный низкотемпературный фазовый состав и структура материала видоизменяются до «запомненных» в условиях синтеза.

Приводится методология термодинамического прогнозирования условий сопряжения твердофазных реакций для синтеза материалов с эффектом «памяти фазового состава» и примеры реализации особенностей субсолидусного строения многокомпонентных оксидных систем для достижения необходимых функциональных свойств материалов. Показаны возможность расчета «равновесного» состава фаз в условиях сопряжения и взаимосвязь термодинамической и кинетической (стационарное состояние при равенстве скоростей реакций) сопряженности с привлечением понятия координата реакции.

Литература

1. Логвинков С.М. Твердофазные реакции обмена в технологии керамики. Харьков: ХНЭУ, 2013. 250 с.
2. Шабанова Г.Н. Барийсодержащие оксидные системы и вязущие материалы на их основе. Харьков: Изд-во НТУ «ХПИ», 2006. 280 с.
3. Логвинков С.М., Шабанова Г.Н., Вернигора Н.К., Корогодская А.Н. // Огнеупоры и техническая керамика. 2010. № 7–8. С. 56.

ПРОЦЕССЫ НА ГРАНИЦЕ $WO_3 | Sm_2(WO_4)_3$ И ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫЙ ПЕРЕНОС В СИСТЕМЕ $Sm_2(WO_4)_3-WO_3$

Д. А. Лопатин, Е. Л. Востротина, Д. Д. Отческих, Н. Н. Пестерева, А. Ф. Гусева
Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург
e-mail: 313984@rambler.ru

Явление твердофазного растекания представляет собой распространение одного твердого вещества (А) по поверхности другого (В) [1–5]. Движущей силой этого процесса является разница поверхностных энергий (α) контактирующих веществ. Если

$$\alpha_A < \alpha_B, \quad (1)$$

то термодинамически выгодно распространение вещества А (диффузанта) по поверхности вещества В, выполняющего роль подложки [1–2].

Твердофазное растекание значительно ускоряется при наложении градиента электрического потенциала на пару брикетов диффузант-подложка. Это явление получило название электроповерхностный перенос (ЭПП).

В настоящей работе явление ЭПП было подробно исследовано в системе $WO_3 | Sm_2(WO_4)_3$. Эксперименты проводили при температуре $880^\circ C$ в ячейке



Через ячейку (2) пропускали заряд 18–173 Кл. Типичные диаграммы изменения масс брикетов представлены на рис. 1.

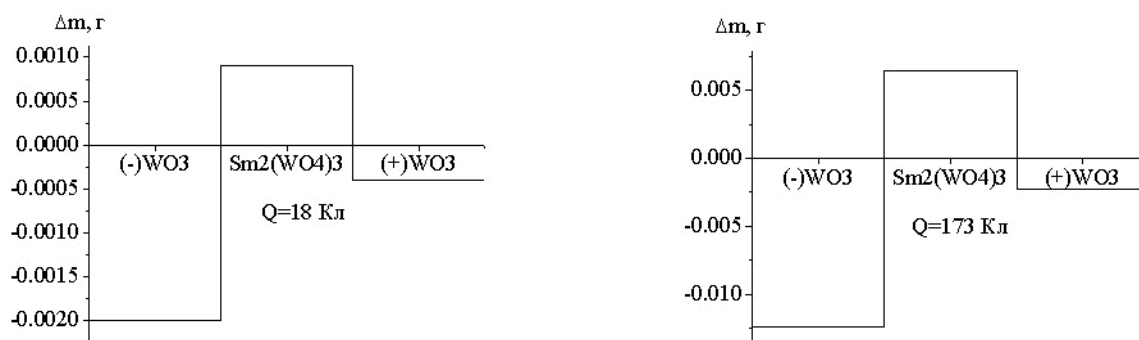


Рис. 1. Диаграммы изменения масс брикетов WO_3 и $Sm_2(WO_4)_3$.

Установлено, что втягивание оксида вольфрама в брикет вольфрамата самария происходит со стороны катода: масса катодного брикета оксида вольфрама уменьшалась, а масса брикета вольфрамата самария увеличивалась. При этом изначально бесцветный $Sm_2(WO_4)_3$ приобретал со стороны катода зеленую окраску, характерную для WO_3 . Прирост массы брикета $Sm_2(WO_4)_3$ увеличивается с увеличением количества электричества, пропущенного через ячейку (2) (рис. 2). СЭМ-изображение скола брикета $Sm_2(WO_4)_3$ после экспериментов по ЭПП ($Q = 173$ Кл) представлено на рис. 3.

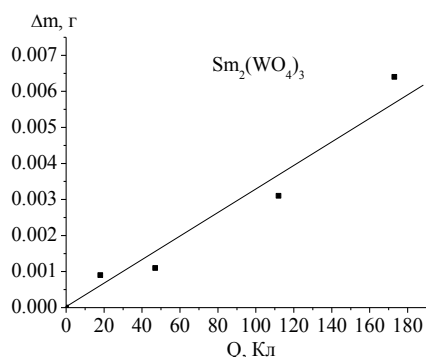


Рис. 2. Зависимость прироста массы брикета $Sm_2(WO_4)_3$ от количества электричества.

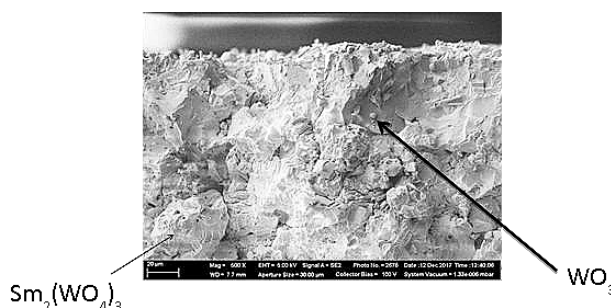


Рис. 3. СЭМ-изображение скола брикета $Sm_2(WO_4)_3$.

Прикатодная область представляет собой двухфазный композит, состоящий из крупных зерен $Sm_2(WO_4)_3$ и мелких зерен WO_3 .

ЭДА-исследование (энергодисперсионный анализ) поверхности и скола брикета $Sm_2(WO_4)_3$ показало, что после процессов электроповерхностной миграции поверхность зерен вольфрамата самария существенно обогащается оксидом вольфрама: атомное отношение $W/Sm \approx 3$ (стехиометрическое соотношение $W/Sm = 1.5$).

Твердофазное растекание оксида вольфрама по границам зерен вольфрамата самария ускоряется в электрическом поле: происходит «втягивание» WO_3 в брикет $Sm_2(WO_4)_3$ со стороны катода. Это позволяет сделать вывод, что WO_3 переносится в отрицательно заряженной форме (WO_4^{2-}). В результате ЭПП образуется двухфазный композит, на межфазной границе которого присутствует микрофаза, обогащенная оксидом вольфрама, предположительного состава $Sm_2W_6O_{21}$.

Литература

1. Гегузин Я.Е. Физика спекания. М.: Наука, 1967. 356 с.
2. Быховский А.И. Растекание. Киев: Наукова думка, 1983.
3. Нейман А.Я., Шиятова М.В., Карпов С.Г. и др. Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 1996. № 11. С. 20.
4. Нейман А.Я., Утюмов В.Ю., Карпов С.Г. и др. Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2000. № 3. С. 31
5. Нейман А. Я. // Журн. физ. химии. 2001. Т. 75. С. 3119.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ In–Sb–Sn

В. А. Лысенко, В. П. Васильев, Л. Е. Горленко, В. А. Ступников
 Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
e-mail: vallys2@yandex.ru

Сплавы системы In–Sb–Sn являются одними из возможных кандидатов для замены экологически вредного свинца в припоях для пайки электронной аппаратуры и перехода к бессвинцовым технологиям производства электроники. Для оценки стабильности этих сплавов в широком интервале температур необходимо термодинамическое моделирование системы In–Sb–Sn, т.е. нахождение аналитических выражений для энергий Гиббса всех фаз системы, что затем дает возможность путем минимизации энергии Гиббса системы рассчитывать фазовые равновесия в системе при любых заданных условиях.

В настоящей работе на основании экспериментальных данных по ликвидусу системы и термодинамическим свойствам жидкой фазы найдены термодинамические модели жидкости, твердых растворов $Sb_{1-x}Sn_{1+x}In_y$, $Sb_2Sn_{3-x}In_x$ (далее они будут обозначаться символами (SbSn) и (Sb_2Sn_3) , соответственно) и соединения Sb_3Sn_4 . Для описания термодинамических свойств твердых растворов (In), (Sb), (Sn), (β InSn), (γ InSn) и соединения InSb использованы модели, полученные в [1–3].

В координатах температура-состав рассчитаны сечения In/Sb = 3 : 1, 1 : 1, 1 : 3, а также сечения, содержащие 20, 50, 80 ат. % Sn. Рассчитано изотермическое сечение фазовой диаграммы системы In–Sb–Sn при 473 К.

Согласно расчету, в системе имеется шесть невариантных равновесий переходного типа, а также по одному эвтектическому и эвтектоидному равновесию. Координаты этих равновесий представлены в таблице.

Рассчитанные невариантные равновесия в системе In–Sb–Sn

Равновесие	Символ	T, К	Состав жидкости	
			100 x_{Sb}	100 x_{Sn}
$L + (Sb) \leftrightarrow InSb + (SbSn)$	U_1	681.7	50.2	35.4
$L + (SbSn) \leftrightarrow InSb + (Sb_2Sn_3)$	U_2	603.3	23.4	68.3
$L + (Sb_2Sn_3) \leftrightarrow InSb + (Sn)$	U_3	512.4	8.1	89.3
$(Sb_2Sn_3) \leftrightarrow InSb + (SbSn) + (Sn)$	E_1	507.8		
$InSb + Sb_3Sn_4 \leftrightarrow (SbSn) + (Sn)$	U_4	500.5		
$L + (Sn) \leftrightarrow InSb + (\gamma InSn)$	U_5	482.6	1.2	86.4
$L + (In) \leftrightarrow InSb + (\beta InSn)$	U_6	413.0	0.2	14.4
$L \leftrightarrow InSb + (\beta InSn) + (\gamma InSn)$	E_2	391.0	0.1	47.6

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 17-08-01723).

Литература

1. Kroupa A., Vizdal J. // Defect. Diffus. Forum. 2007. Vol. 263. P. 99.

2. Premović M., Manasijević D., Minić D., Živković D. // Mater. Chem. Phys. 2014. Vol. 148. P. 356.
3. Manasijević D., Vrešt'ál J., D. Minić D. et al. // J. Alloys Compd. 2008. Vol. 450. P. 193.

КРИСТАЛЛЫ-СУПЕРПРОТОННИКИ: СТРУКТУРНЫЕ МЕХАНИЗМЫ ИЗМЕНЕНИЙ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

И. П. Макарова¹, Е. В. Селезнева¹, В. В. Гребенев¹, В. А. Коморников¹,
И. А. Малышкина², Н. Д. Гаврилова², R. Chitra³, R. R. Choudhury³

¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Россия

³ Bhabha Atomic Research Center, Mumbai, India

e-mail: makarova@crys.ras.ru

Кристаллы-суперпротоники являются представителями обширного класса соединений с водородными связями. Выделение в кристаллической структуре водородных связей как особого типа и уделяемое им не одно десятилетие внимание связаны с влиянием, которое эти связи оказывают на свойства материалов самого широкого спектра, от неорганических до биоорганических, и стремлением выявить взаимосвязь структуры и свойств. Статистика в базе Web of Science наглядно демонстрирует возрастание исследовательской активности в этой области, что обусловлено и совершенствованием оборудования и методик, и увеличением числа водородсодержащих материалов и процессов, в которых водородные связи играют значительную роль. Изменение термодинамических условий может приводить к изменению взаимодействий, а, значит, структуры и свойств материала. Понимание структурных механизмов необходимо для создания новых функциональных материалов, модификации веществ и их свойств, для прогнозирования свойств в различных условиях.

Суперпротонная проводимость кристаллов $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2} \cdot xH_2O$ ($M = K, Rb, Cs, NH_4$; $AO_4 = SO_4, SeO_4, HPO_4, HAsO_4$) связана с особенностями их структуры и систем водородных связей и не зависит от легирующих добавок или дефектов реальной структуры. Полученные данные об этих кристаллах позволяют сделать вывод о существовании различных структурных механизмов изменений их физических свойств, обуславливающих как появление высокой проводимости, так и возможность стабилизации суперпротонных фаз: формирование динамически разупорядоченной системы водородных связей (рис. 1) [1], диффузия воды, формирование частично разупорядоченной системы водородных связей, формирование каналов для движения ионов M (рис. 2) [2, 3], образование многофазного состояния (рис. 3) [4, 5], статистическое замещение в катионной подрешетке [6, 7].

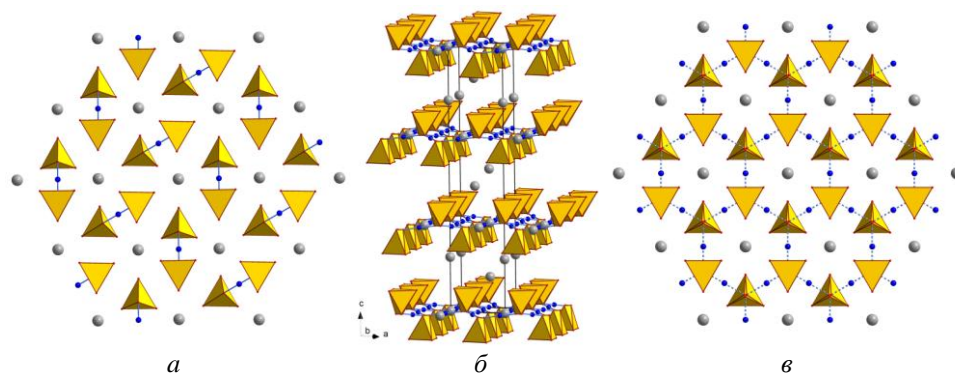


Рис. 1. Кристаллы $M_3H(AO_4)_2$. Атомная структура (б) и изменение водородных связей, соединяющих тетраэдры AO_4 , при суперпротонном фазовом переходе: система связей в низкотемпературной фазе (а) и динамически разупорядоченная система связей в суперпротонной фазе (в).

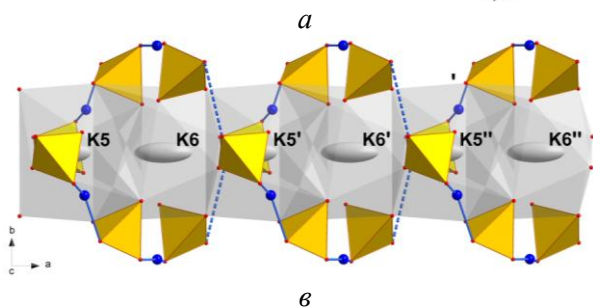
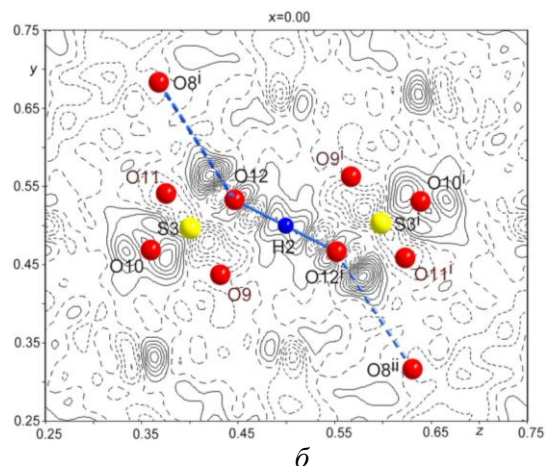
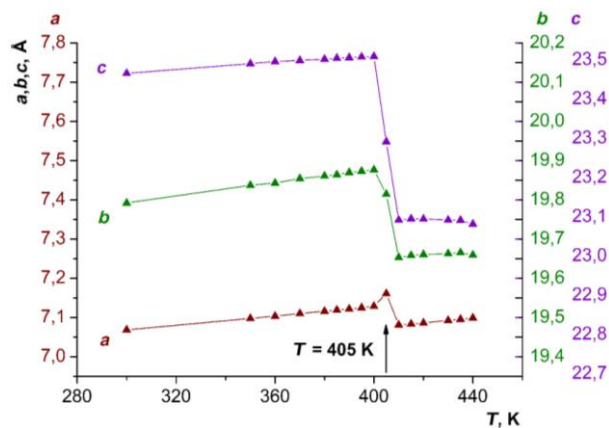


Рис. 2. Монокристаллы $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$: изменение параметров элементарной ячейки a , b , c при повышении температуры (стрелкой указана температура структурного перехода) (a); распределение электронной плотности вблизи водородной связи $O12 \cdots H \cdots O12'$, образовавшейся в высокотемпературной проводящей фазе (b); сформировавшиеся в результате дегидратации при повышении температуры в структуре каналы c позициями $K5$ и $K6$ (показаны как эллипсоиды) (c).

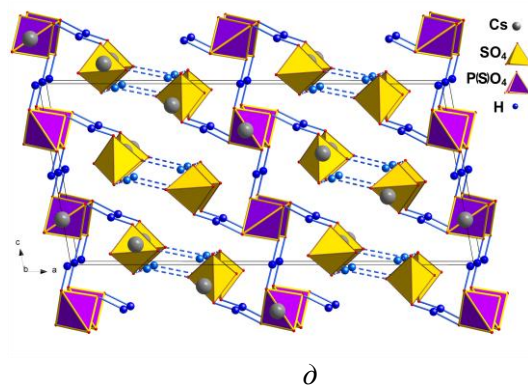
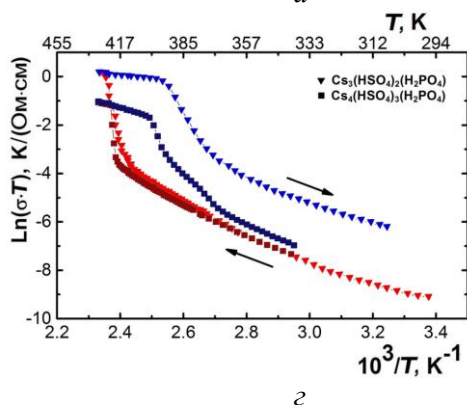
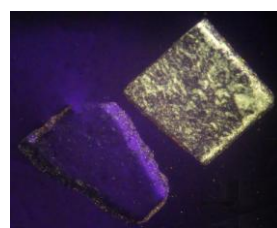
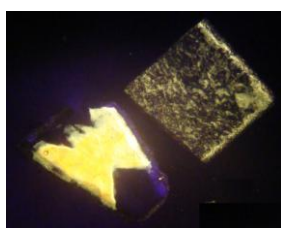
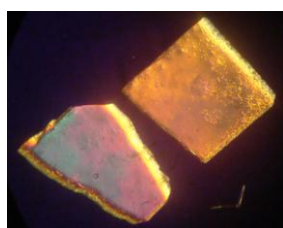


Рис. 3. Микрофотографии монокристаллов $Cs_3(HSO_4)_2(H_2PO_4)$ (слева) и $Cs_4(HSO_4)_3(H_2PO_4)$ (справа) в поляризованном свете при температуре 329 К (a), 411 К (b), 424 К (c), их проводимость (скорость нагрева 0.5 К/мин) (d) и атомная структура (e).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 17-53-45107).

Литература

1. Макарова И.П. // Физ. твердого тела. 2015. Т. 57, № 3. С. 432.
2. Makarova I., Grebenev V., Dmitricheva E. et al. // Acta Cryst. B. 2014. Vol. 70. P. 218.
3. Dmitricheva E.V., Makarova I.P., Grebenev V.V. et al. // Solid State Ionics. 2014. Vol. 268. P. 68.
4. Makarova I., Selezneva E., Grebenev V. et al. // Ferroelectrics. 2016. Vol. 500. P. 54.

5. Mikheykin A.S., Chernyshov D.Yu., Makarova I.P. et al. // Solid State Ionics. 2017. Vol. 305. P. 30.
6. Макарова И.П., Гребенев В.В., Коморников В.А. и др. // Кристаллография. 2016. Т. 61, № 6. С. 883.
7. Selezneva E.V., Makarova I.P., Malyschkina I.A. et al. // Acta Cryst. B. 2017. Vol. 73. P. 1105.

НЕСОРАЗМЕРНО-МОДУЛИРОВАННЫЕ СТРУКТУРЫ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ СО СТРУКТУРОЙ ШЕЕЛИТА

В. А. Морозов¹, Д. В. Дейнеко¹, А. М. Абакумов², О. М. Басович³, Е. Г. Хайкина^{3,4}

¹Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

²Сколковский институт науки и технологий, Москва

³Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ

⁴Бурятский государственный университет, Улан-Удэ

e-mail: morozov111vla@mail.ru

(A', A'')_n[(B', B'')O₄]_m (B', B'' = W и/или Mo) соединения со структурой шеелита (CaWO₄) рассматриваются в качестве перспективных новых материалов для красных люминофоров для светодиодов, материалов для твердотельных лазеров и люминесцентных термометров. Появление и упорядочение катионных вакансий в А-подрешетке шеелита изучены в качестве фактора контроля структуры и люминесцентных свойств фаз переменного состава (ФПС): Ag_xEu_{(2-x)/3}□_{(1-2x)/3}WO₄, Ag_xGd_{(2-x)/3-0.3}Eu_{0.3}□_{(1-2x)/3}WO₄ и Ag_xSm_{(2-x)/3}□_{(1-2x)/3}WO₄. (3+1)-мерный несоизмерно-модулированный характер структур Ag_xEu_{(2-x)/3}□_{(1-2x)/3}WO₄ (x = 0.286, 0.2) выявлен методами просвечивающей электронной микроскопии.

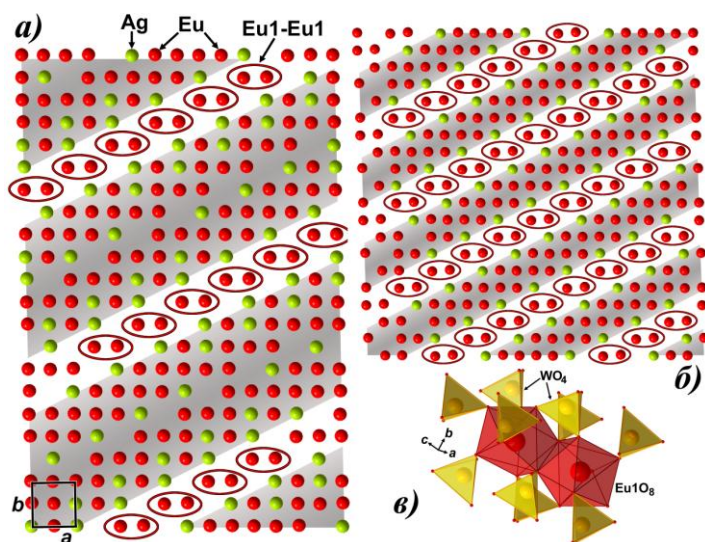


Рис. 1. Фрагменты *ab*-проекции упорядочения катионов и вакансий в структурах Ag_xEu_{(2-x)/3}WO₄ (x = 0.286 (а), 0.200 (б)); (в) димеры [Eu₁₂O₁₄].

Структуры Ag_xR_{(2-x)/3}□_{(1-2x)/3}WO₄ (R = Eu, Sm; x = 0.286, 0.2) уточнены методом Ритвельда по синхротронным данным. Модуляция в структурах ФПС Ag_xR_{(2-x)/3}□_{(1-2x)/3}WO₄ (R = Eu, Sm; x = 0.5–0.200) возникает из-за упорядочения катионов и вакансий в А-подрешетке шеелитоподобной структуры. В отличие от структуры CaWO₄, построенной из колонок [... – CaO₈ – WO₄ – ...] вдоль оси *c*, структуры Ag_xR_{(2-x)/3}□_{(1-2x)/3}WO₄ построены из колонок [... – (RO₈ / AgO₈) – WO₄ – ...] и [... – □ – WO₄ – ...] и отличаются распределением катионов Ag / R и вакансий (рис. 1, а, б).

R катионы, как и в случае ранее изученных ФПС Na_xEu³⁺_{(2-x)/3}MoO₄ [1], распределены в структурах Ag_xR_{(2-x)/3}□_{(1-2x)/3}WO₄ (R = Eu, Sm) в агломератах двух типов: димерах [R₂O₁₄] (рис. 1, в) или двухатомных R-кластерах и протяженных цепочках [RO₈]_n из полиэдров RO₈. В спектрах фотолюминесценции (ФЛ) всех Eu-содержащих вольфраматов наблюдаются только полосы, соответствующие переходам ⁵D₀ → ⁷F_j (j = 0, 1, 2, 3, 4) катиона Eu³⁺. Наибольшей интенсивностью обладает переход ⁵D₀ → ⁷F₂ (электрической дипольный переход), определяющий характерное красное свечение образцов (λ_{макс.} ~ 610–620 нм) (рис. 2, б). Интенсивность перехода ⁵D₀ → ⁷F₂ уменьшается в ~ 7 раз с уменьшением x от 0.5 до 0 с локальным увеличением при переходе от x = 0.286 до x = 0.200. Общее уменьшение интенсивности связано с эффектом концентрационного тушения. Ранее для ФПС Na_xEu³⁺_{(2-x)/3}MoO₄ [1] была показана корреляция

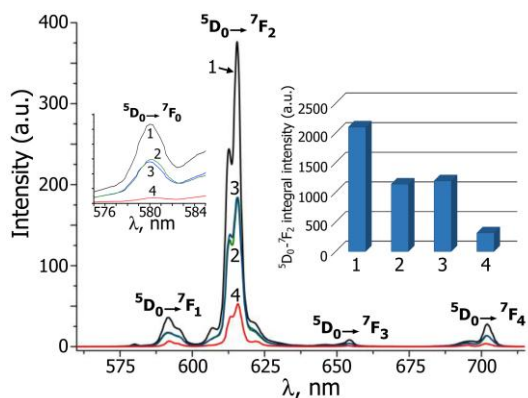


Рис. 2. Спектры ФЛ $\text{Ag}_x\text{Eu}_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}\text{WO}_4$ ($x = 0.5$ (1), 0.286 (2), 0.200 (3), 0 (4)) и интенсивность ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ перехода от x ($\lambda_{\text{возб.}} = 395$ нм).

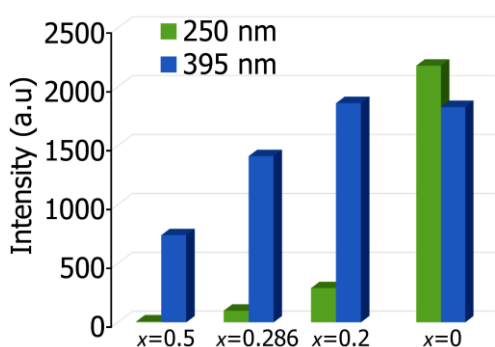


Рис. 3. Зависимость интенсивности перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ от x в $\text{Ag}_x\text{Gd}_{(2-x)/3-0.3}\text{Eu}_{0.3}\square_{(1-2x)/3}\text{WO}_4$ для $\lambda_{\text{возб.}} = 250$ нм и $\lambda_{\text{возб.}} = 395$ нм.

переход, $\lambda_{\text{макс.}} \sim 646\text{--}656$ нм (рис. 4). Практически линейный характер отношения интенсивностей переходов ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$, ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ от температуры ($\ln T$) позволяет использовать данные материалы для бесконтактного измерения температуры, т.е. использовать их в качестве термометров, как это было показано ранее для шеелитоподобных вольфрамов [2].

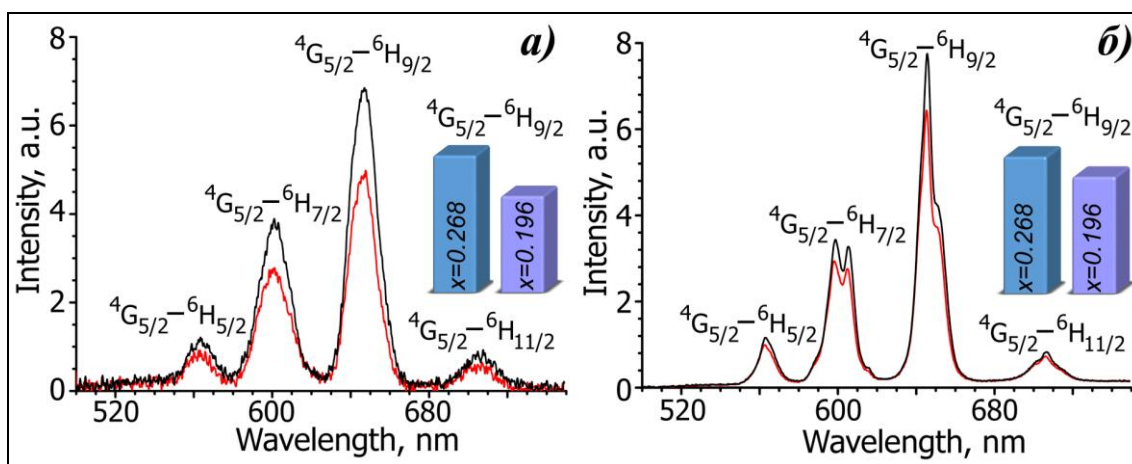


Рис. 4. Спектры ФЛ $\text{Ag}_x\text{Sm}_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}\text{WO}_4$ ($x = 0.286, 0.200$) для $\lambda_{\text{возб.}} = 268$ нм (а) и $\lambda_{\text{возб.}} = 405$ нм (б).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проекты № 18-03-00611 и 16-03-00510).

Литература

1. Arakcheeva, A., Logvinovich D., Chapuis G. et al. // Chem. Sci., 2012, Vol. 3. P. 384.
2. Meert K.W., Morozov V.A., Abakumov A.M. et al. // Opt. Exp. 2014. Vol. 22. P. A961.

между количеством димеров $[\text{Eu}^{3+}_2\text{O}_{14}]$ в структуре и параметрами свечения Eu^{3+} . Параметры люминесценции (время жизни, квантовые выходы и др.) увеличиваются с увеличением концентрации димеров в структуре. Увеличение интенсивности ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ в $\text{Ag}_x\text{Eu}_{(2-x)/3}\square_{(1-2x)/3}\text{WO}_4$ при переходе от $x = 0.286$ до $x = 0.200$ также связано, согласно анализу структурных данных, с увеличением количества $[\text{Eu}^{3+}_2\text{O}_{14}]$ димеров. Спектры фотолюминесценции Gd-содержащих фаз $\text{Ag}_x\text{Gd}_{(2-x)/3-0.3}\text{Eu}_{0.3}\square_{(1-2x)/3}\text{WO}_4$ характеризуются совершенно другим характером зависимости интенсивности перехода ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ от концентрации катионных вакансий. Интенсивность ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ перехода увеличивается более чем в 2.5 раза для $\lambda_{\text{возб.}} = 395$ нм с увеличением концентрации Gd³⁺ от 0.2 ($x = 0.5$) до 0.3 ($x = 0.2$) (рис. 3). Таким образом, замещение Ag^+ на Gd^{3+} с оптимальной концентрацией Eu^{3+} приводит к устранению эффекта концентрационного тушения и улучшению люминесцентных свойств. В спектрах фотолюминесценции (ФЛ) всех Sm-содержащих вольфрамов наблюдаются только полосы, соответствующие переходам ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_J$ ($J = 5/2, 7/2, 9/2$ и $11/2$) катиона Sm^{3+} . Наибольшей интенсивностью обладает переход ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$ (электрической дипольный

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ Fe-СОДЕРЖАЩИХ ПЕРОВСКИТОВ В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СИММЕТРИЧНЫХ ТВЕРДОКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

А. В. Морозов¹, С. Я. Истомина¹, М. М. Абдуллаев¹, М. Vatuk², Joke Hadermann²,
С. М. Казаков¹, А. В. Соболев¹, И. А. Пресняков¹, Е. В. Антипов¹

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

² EMAT, University of Antwerp, Belgium

e-mail: anatolii.morozov.v@gmail.com

Симметричные твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), где один и тот же материал может использоваться в качестве как анода, так и катода, привлекают все большее внимание из-за их потенциала для улучшения термомеханической совместимости электролита и материала электрода, а также снижения стоимости изготовления. В настоящее время основной задачей в области симметричных ТОТЭ является поиск эффективных материалов электродов, химически устойчивых как в восстановительной, так и в окислительной атмосфере, а также обладающих высокой каталитической активностью в обеих электродных реакциях. Перовскиты, имеющие в составе катионы 3d-металлов, такие как Cr, Mn и Fe, считаются лучшими кандидатами для электродных материалов в симметричном ТОТЭ [1].

Целью настоящей работы является поиск новых электродных материалов для симметричного ТОТЭ на основе Fe-содержащих перовскитов $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{1-y}(\text{Mo},\text{Mg})_y\text{O}_3$, $x = 0.2-0.5$, $y = 0.4, 0.5$.

Нами синтезированы две серии составов $\text{La}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Fe}_{0.5}\text{Mg}_{0.2625}\text{Mo}_{0.2375}\text{O}_{3-\delta}$, $y = 0.4-0.8$ (Fe05 серия) и $\text{La}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Fe}_{0.6}\text{Mg}_{0.175}\text{Mo}_{0.225}\text{O}_{3-\delta}$, $y = 0.4-0.8$ (Fe06 серия). Катионный состав перовскитов подтвержден методом локального рентгеноспектрального анализа (ЛРСА). Исследование при помощи рентгенографии и электронной дифракции выявило, что полученные фазы кристаллизуются в структуре ромбически искаженного перовскита (пр. гр. *Pnma*). Следует отметить, что для обеих полученных серий степень ромбического искажения структуры снижается с ростом содержания кальция.

С помощью метода мессбауэровской спектроскопии, проведенной при 300 и 573 К, показано, что составы с низким содержанием кальция ($y = 0.45-0.5$) стехиометричны по кислороду, тогда как состав $\text{La}_{0.2}\text{Ca}_{0.8}\text{Fe}_{0.5}\text{Mg}_{0.2625}\text{Mo}_{0.2375}\text{O}_{3-\delta}$ имеет кислородный дефицит $\delta \approx 0.15$.

Исследование химической активности полученных перовскитов по отношению к материалам стандартных электролитов ТОТЭ на основе $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-x/2}$ (GDC) и $\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-x/2}$ (YSZ) выявило отсутствие химического взаимодействия с GDC вплоть до 1373 К, а с YSZ – до 1273 К. Показано, что новые перовскиты устойчивы при отжиге в восстановительной атмосфере (Ar/H_2 , 8 %) при 1173 К.

Термическое расширение ряда составов исследовали методом дилатометрии. Установлено, что на воздухе КТР новых перовскитов относительно невысоки и составляют $11.4-12.7 \text{ ppmK}^{-1}$ в температурном интервале 298–1173 К, что близко к КТР GDC (12.5 ppmK^{-1}). В восстановительной атмосфере (Ar/H_2 , 8 %) КТР растет до $12.1-15.4 \text{ ppmK}^{-1}$ из-за эффекта химического расширения.

Высокотемпературную электропроводность измеряли 4-х контактным методом в интервале 573–1173 К на воздухе и в атмосфере Ar/H_2 . Наибольшая электропроводность достигается в образцах с высоким содержанием Fe и Ca. Наивысшие значения проводимости наблюдаются для перовскита $\text{La}_{0.3}\text{Ca}_{0.7}\text{Fe}_{0.6}\text{Mg}_{0.175}\text{Mo}_{0.225}\text{O}_{3-\delta}$, составляющие 6.1 См/см на воздухе и 1.9 См/см в Ar/H_2 при 1173 К. Таким образом, по совокупности изученных свойств новые Fe-содержащие перовскиты являются перспективными электродными материалами для симметричного ТОТЭ [2].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-13-10327).

Литература

1. Ruiz-Morales J.C., Marrero-López D., Canales-Vázquez J., Irvine John T.S. // RSC Advances. 2011. Vol. 1. P. 1403.
2. Istomin S.Ya., Morozov A.V., Abdullayev M.M. et al. // J. Sol. St. Chem. 2018. Vol. 258. P. 1.

ЭНЕРГЕТИКА ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ, РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ И ВИСМУТА

Н. И. Мацкевич¹, Н. В. Гельфонд¹, Th. Wolf², С. Greaves³

¹ *Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия*

² *Karlsruhe Institute of Technology, Karlsruhe, Germany*

³ *Birmingham University, United Kingdom*

e-mail: nata.matskevich@yandex.ru

Смешанные оксиды на основе щелочноземельных, редкоземельных элементов и висмута являются перспективными материалами для использования в топливных элементах, селективных разделительных мембранах, керамических кислородных генераторах, в качестве пигментов и др.

Для улучшения функциональных характеристик, оптимизации процессов синтеза, а также для поиска новых многофункциональных оксидных материалов необходимо всестороннее, в частности, термодинамическое исследование используемых систем [1–3].

В данном исследовании нами рассмотрена энергетика нескольких классов смешанных оксидов на основе щелочноземельных, редкоземельных элементов и висмута.

Новые висмут-рениевые оксиды, замещенные редкоземельными элементами, общей формулы $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ ($R = \text{La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Lu}$) синтезированы нами из Bi_2O_3 , R_2O_3 и NH_4ReO_4 [1–3]. Соединения имеют кубическую структуру флюорита, пространственная группа $Fm\bar{3}m$. Ионная проводимость в интервале 500–900 К сравнима с проводимостью материалов ВІСUVОХ ($\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5.35}$).

Впервые получены энергетические характеристики соединений $\text{Bi}_{12.5}\text{R}_{1.5}\text{ReO}_{24.5}$ (энтальпии образования, энергии стабилизации, теплоемкости, энергии решетки и др.) с использованием растворной и ДСК калориметрии. Показано, что зависимость энергии решетки от радиуса РЗЭ является линейной ($U = A + B \cdot r_R$), что было объяснено с использованием модифицированной формулы Капустинского.

Цераты бария, замещенные редкоземельными элементами, имеют общую формулу: $\text{BaCe}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{3-x/2}$. Область гомогенности данных соединений составляет 20 %, что является одним из ограничений при использовании этих материалов. Стратегия «со-допирования» (замещение церия несколькими элементами) была использована для расширения области гомогенности.

Нами получены «со-допированные» оксидами редкоземельных элементов и индия цераты бария следующих составов: $\text{BaCe}_{1-x}(\text{R}, \text{Y})_x\text{O}_{3-x/2}$ ($R = \text{Gd, Eu, Lu}$), $\text{BaCe}_{1-x}(\text{R}, \text{In})_x\text{O}_{3-x/2}$ ($R = \text{Er, Ho}$). Приготовление образцов проводили методом твердофазного синтеза из бинарных оксидов и карбоната бария. Область гомогенности в данных соединениях расширена до 30 %. Соединения имеют орторомбическую структуру.

Впервые с использованием метода калориметрии растворения проведены экспериментальные исследования по определению стандартных энтальпий образования вышеуказанных замещенных цератов бария, энергий стабилизации, энтальпий реакций и др. Рассчитаны энергии решетки с использованием цикла Борна-Габера. Выявлены направления изменения термодинамических свойств, в частности, экспериментально показано, что «со-допирование» элементами с малыми радиусами (иттрий и индий) приводит к увеличению энергии стабилизации и энергии решетки. Выработаны рекомендации по наиболее перспективным с термодинамической точки зрения материалам. Построены зависимости термодинамических величин от структурных характеристик (радиусы РЗЭ, объемы элементарных ячеек и др.).

Работа выполнена при финансовой поддержке ФАНО России, РФФИ (проект 16-08-00226), Karlsruhe Institute of Technology (Germany), Birmingham University (United Kingdom).

Литература

1. *Punn R., Feteira A.M., Greaves C. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2006. Vol. 128. P. 15386.*
2. *Matskevich N.I., Wolf Th., Greaves C. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2015. Vol. 91. P. 234.*
3. *Matskevich N.I., Wolf Th., Greaves C. et al. // J. Alloys Compd. 2014. Vol. 582. P. 253.*

**ВИЗУАЛИЗАЦИЯ РАСЧЕТОВ МАТЕРИАЛЬНЫХ БАЛАНСОВ
И РАСШИФРОВКИ МИКРОСТРУКТУРЫ СПЛАВОВ
НА ОСНОВЕ 3D КОМПЬЮТЕРНЫХ МОДЕЛЕЙ $T-x-y$ ДИАГРАММ**

Э. Р. Насрулин, В. П. Воробьева, В. И. Луцык

Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ

e-mail: vvorobjeva@mail.ru

Фазовые диаграммы концентрируют в себе важную информацию для понимания и прогнозирования превращения фаз. Они помогают искать методы совершенствования микроструктуры и, соответственно, свойств материалов. Этому же способствуют 3D компьютерные модели $T-x-y$ диаграмм [1]. При этом в программах, с помощью которых строятся 3D модели, предусмотрены дополнительные возможности построения диаграмм материального баланса для заданного состава во всем температурном диапазоне его кристаллизации или для заданного политепмического разреза при фиксированной температуре [2]. Такой способ визуализации результатов кристаллизации позволяет отслеживать качественное и количественное изменение фазового и конгломератного составов при охлаждении гетерогенной смеси, наблюдать за изменением количества каждой фазы с учетом ее происхождения (первичные или эвтектические кристаллы, продукты перитектических реакций, полиморфная модификация).

Например, $T-x-y$ диаграмма системы $Ag-Au-Sb = A-B-C$ с бинарными соединениями $R1 = HCP_A3$, $R2 = AgSb_ORTHO$, $R3 = AuSb_2$, построенная по данным [3–9], затем была перепроверена и согласована после дополнительно проведенных экспериментов [10]. Однако полученная в итоге информация ограничена $x-y$ проекцией ликвидуса, четырьмя изо- и тремя политепмическими разрезами. А вот сконструированная по тем же данным 3D компьютерная модель $T-x-y$ диаграммы, помимо воспроизведения тех же самых разрезов и возможностей построения любых других разрезов, позволяет понимать ход кристаллизации конкретного расплава. Так, если исходный состав расплава G (0.45, 0.20, 0.35), то выделение первичных кристаллов $R1^1$ начинается при 443.2°C (таблица, рисунок) и заканчивается при 401.8°C соотношением фаз L и $R1$ как 0.819 и 0.181. Далее следует эвтектическая моновариантная кристаллизация $R1^e$ и C^e , которая при 388.6°C переходит в эвтектическую же, но невариантную реакцию выделения, кроме $R1$ и C , соединения $R3$. Далее с понижением температуры до 30°C доля $R1$ и C снижается, а $R3$ – повышается. При 30°C в невариантной квазиперитектоидной реакции $C + R1 \rightarrow R2 + R3$ перегруппировка фаз завершается уменьшением количества $R1$, увеличением доли $R3$ и появлением новой фазы $R2$ (фрагменты для обеих невариантных реакций на рисунке выведены отдельно). Дальнейшее субсолидусное превращение носит, судя по диаграмме материального баланса, перитектоидный характер: $R1 + R3 \rightarrow R2$, так что окончательно в составе микроструктуры остаются, кроме $R1^1$, конгломерат кристаллов $R2 + R3$ различного субсолидусного происхождения.

Материальные балансы на границах фазовых областей для центра масс $G(0.45, 0.20, 0.35)$ (рисунок)

T	Фазовая область	Массовые доли фаз
443.2	$L \rightarrow R1^1$	$L = 1, R1 = 0$
401.8		$L = 0.819, R1^1 = 0.181$
401.8	$L \rightarrow C^e + R1^e$	$L = 0.819, R1^1 = 0.181$
388.6		$L = 0.182, R1(R1^1 = 0.181, R1^e = 0.460) = 0.641, C^e = 0.177$
388.6	$L \rightarrow C^{E2} + R1^{E2} + R3^{E2}$	$L = 0.182, R1(R1^1 = 0.181, R1^e = 0.460) = 0.641, C^e = 0.177$
		$L = 0, R1(R1^1 = 0.181, R1^e = 0.460, R1^{E2} = 0.106) = 0.747,$ $C(C^e = 0.177, C^{E2} = 0.012) = 0.189, R3^{E2} = 0.064$
30	$C + R1 \rightarrow R2^{Q2} + R3^{Q2}$	$R1(R1^1 = 0.181, R1^e = 0.430) = 0.611, C^e = 0.075,$ $R3(R3^{E2} = 0.064, R3^{s1} = 0.250) = 0.314$
		$C = 0, R1(R1^1 = 0.181, R1^e = 0.430) = 0.209, R2^{Q2} = 0.420,$ $R3(R3^{E2} = 0.064, R3^{s1} = 0.250, R3^{Q2} = 0.057) = 0.371$
0	$R1 + R3 \rightarrow R2^{s2}$	$R1^1 = 0.161, R2(R2^{Q2} = 0.420, R2^{s2} = 0.056) = 0.476,$ $R3(R3^{E2} = 0.064, R3^{s1} = 0.250, R3^{Q2} = 0.049) = 0.363$

СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В МОНОКРИСТАЛЛАХ $\text{Ti}_{4.86}\text{Fe}_{0.83}\text{Hf}_{1.17}(\text{MoO}_4)_6$ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 85–800 К

Н. Е. Новикова¹, А. П. Дудка¹, В. Г. Гроссман², Б. Г. Базаров², И. А. Верин¹,
В. В. Гребенев¹, С. Ю. Стефанович³, Ж. Г. Базарова²

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва

²Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

e-mail: natnov@ns.crys.ras.ru

Монокристаллы $\text{Ti}_{4.86}\text{Fe}_{0.83}\text{Hf}_{1.17}(\text{MoO}_4)_6$ выращены методом раствор-расплавной кристаллизации при спонтанном зародышеобразовании в системе $\text{Ti}_2\text{MoO}_4\text{--Fe}_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Hf}(\text{MoO}_4)_2$. Синтезированные кристаллы идентифицировали методом рентгенофазового анализа на порошковом автоматическом дифрактометре D8 Advance Bruker (CuK_α -излучение, $2\theta = 90^\circ$, шаг $0.01\text{--}0.02^\circ$, экспозиция 1 с в каждой точке) и исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). В интервале температур $50\text{--}70^\circ\text{C}$ ($323\text{--}343\text{ K}$) и при $T \sim 428^\circ\text{C}$ (701 K) на кривой ДСК наблюдаются эндотермические пики, которые указывают на фазовые переходы, протекающие в кристаллах. При $T \sim 608^\circ\text{C}$ (881 K) кристаллы разрушаются.

Результаты теста на генерацию второй оптической гармоники (ГВГ) (рис. 1) показали, что при комнатной температуре в кристаллах отсутствует центр инверсии – сигнал ГВГ превышает сигнал эталона кварца почти в 3 раза. В диапазоне температур $50\text{--}70^\circ\text{C}$ ($323\text{--}343\text{ K}$) интенсивность сигнала ГВГ уменьшается почти в 3 раза, а при $T \sim 440^\circ\text{C}$ (713 K) она падает до нуля, что свидетельствует о переходе кристалла из полярной фазы в неполярную, описываемую centrosymmetric пространственной группой симметрии.

Строение монокристаллов исследовано методом рентгеноструктурного анализа (дифрактометр Xcalibur E, CCD-детектор, MoK_α -излучение), изначально при комнатной температуре. Полученные в ходе эксперимента параметры элементарной ячейки ($a = 10.5550(3)$, $c = 37.7824(9)\text{ \AA}$, $\gamma = 120^\circ$) однозначно определили R-ячейку. Наилучшие результаты усреднения получены в пр. гр. R32. Структура расшифрована в этой группе и уточнена до $R = 0.029$, $R_w = 0.0305$.

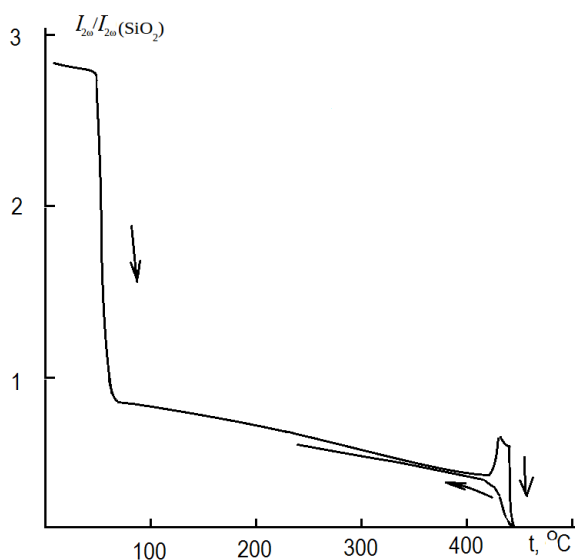


Рис. 1. Зависимость сигнала ГВГ в кристалле $\text{Ti}_{4.86}\text{Fe}_{0.83}\text{Hf}_{1.17}(\text{MoO}_4)_6$ от температуры.

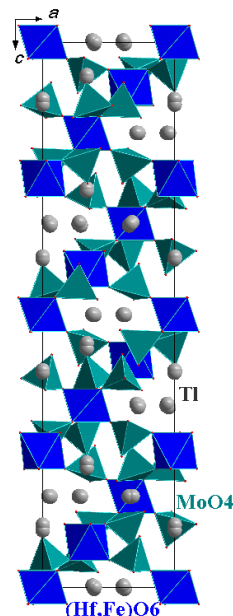


Рис. 2. Проекция структуры кристалла $\text{Ti}_{4.86}\text{Fe}_{0.83}\text{Hf}_{1.17}(\text{MoO}_4)_6$ на плоскость ac .

Атомная структура кристаллов $\text{Ti}_{4.86}\text{Fe}_{0.83}\text{Hf}_{1.17}(\text{MoO}_4)_6$ представляет собой каркас, состоящий из чередующихся $(\text{Hf, Fe})\text{O}_6$ -октаэдров, соединенных друг с другом MoO_4 -тетраэдрами (рис. 2). При комнатной температуре атомы гафния и железа заселяют три смешанные позиции с разной

вероятностью: Hf1 : Fe1 – 0.76 : 0.24, Hf2 : Fe2 – 0.49 : 0.51, Hf3 : Fe3 – 0.32 : 0.68. Координационные полиэдры атомов молибдена искажены. В полостях каркаса располагаются катионы таллия. Таллиевая решетка разупорядочена, в ней обнаружены вакансии. Вблизи каждого атома таллия локализовано по одной дополнительной позиции. Наличие полостей (каналов) в каркасе создает предпосылки для ионного транспорта. Проанализированы его возможные направления. Оценена энергия, необходимая для преодоления потенциального барьера на пути миграции катионов таллия между позициями, которая соответствует энергии активации проводимости 0.62 эВ. Показано, что ток ионов наиболее вероятен в плоскости *ab*.

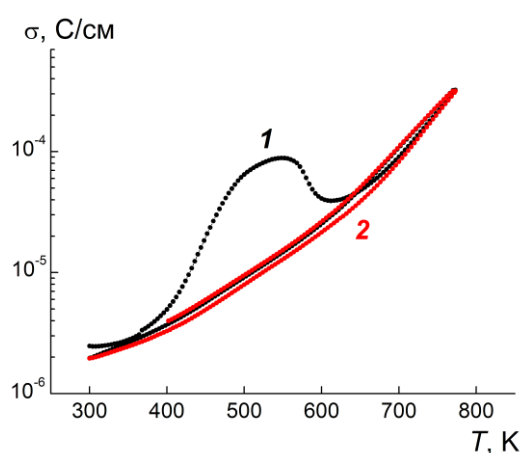


Рис. 3. Зависимость проводимости кристалла $Tl_{4.86}Fe_{0.83}Hf_{1.17}(MoO_4)_6$ от температуры: 1 – первое циклирование; 2 – второе.

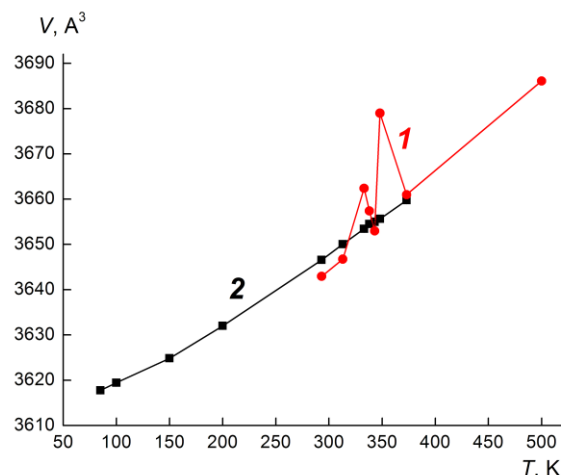


Рис. 4. Зависимость объема элементарной ячейки кристалла $Tl_{4.86}Fe_{0.83}Hf_{1.17}(MoO_4)_6$ от температуры: 1 – нагревание кристалла; 2 – охлаждение.

Для проверки существования ионного транспорта в исследуемом кристалле измерена проводимость керамической таблетки в диапазоне температур 293–800 К (частота 1 МГц) (рис. 3). В указанном температурном интервале она составила $2 \times 10^{-6} - 4 \times 10^{-4}$ См/см, что соответствует величине проводимости известных таллиевых соединений. При нагревании на кривой проводимости в области 350–650 К наблюдалась аномалия, которая отсутствовала при охлаждении. При повторном нагревании и охлаждении образца никаких особенностей на кривой проводимости выявлено не было. Аналогичная ситуация наблюдалась и при измерении диэлектрической проницаемости. Обнаруженные особенности на кривых ДСК, температурных зависимостях сигнала ГВГ, проводимости и диэлектрической проницаемости вызвали необходимость исследования структуры кристалла $Tl_{4.86}Fe_{0.83}Hf_{1.17}(MoO_4)_6$ в широком диапазоне температур.

Проведено 19 температурных экспериментов на дифрактометре Xcalibur E с использованием температурной приставки Cobra Plus. Монокристалл сначала нагревали от комнатной температуры до 500 К (293, 313, 333, 338, 343, 348, 373, 500 К), затем охлаждали до 85 К (373, 348, 343, 338, 333, 313, 293, 200, 150, 100, 85 К) и снова нагревали до комнатной температуры. Построены температурные зависимости параметров и объема элементарной ячейки кристалла. В области 320–400 К на всех кривых наблюдались аномалии (рис. 4). При нагревании в этой же области температур кристалл изменил цвет – был желто-рыжий, стал винно-красный. Это цвет сохранился при охлаждении до 85 К и последующем нагревании до комнатной температуры. В ходе расшифровки и уточнения структуры при 500 К установлено, что строение кристалла описывается пр. гр. $R3c$. Таким образом, можно предположить, что при $T \sim 700$ К на температурной зависимости сигнала ГВГ и кривой ДСК наблюдается переход из полярной фазы в неполярную $R3c \rightarrow R\bar{3}c$. В диапазоне 320–400 К реализуется переход между полярными фазами, механизм которого требует дополнительного исследования.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН при поддержке Минобрнауки РФ, РФФИ (проекты №№ 18-03-00557, 18-08-00779), а также в рамках госзаданий БИП СО РАН (проект № 0339-2016-0007) и ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ $\text{La}_2\text{Zn}\Theta^{3+}\text{O}_{5.5}$

А. В. Обрубова, Г. Р. Салихова, И. Е. Анимица

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург
e-mail: OAV-hn@yandex.ru

Оксидные керамические материалы имеют множество применений в промышленности из-за широкого спектра физико-химических свойств. Среди них новые соединения, имеющие особые электрические свойства, представляют большой интерес. Например, в течение последних двух десятилетий интенсивные исследования были посвящены высокотемпературным протонным проводникам с целью разработки топливных элементов, работающих в средних температурах (500–700°C). Перспективными электролитами для таких устройств являются протонные проводники на основе перовскитоподобных соединений ABO_3 , которые достаточно подробно описаны в литературе. Хотя такие соединения характеризуются высокими значениями H^+ -электропроводности в области средних температур, однако они проявляют низкую химическую стойкость к кислотным газам, в частности, к CO_2 . Это стимулирует поиск новых протонных проводников. В последнее время в литературе обсуждаются вопросы о формировании высокотемпературной протонной проводимости в новых структурных типах, например, в блочных структурах, а также в структурах с тетраэдрической координацией B -катиона.

В ряде исследований [1, 2] приводится описание структуры соединения $\text{La}_2\text{BaZnO}_5$ (рис. 1), в котором ионы La^{3+} координированы 8, а Zn^{2+} – четырьмя ионами кислорода. Полиэдры $[\text{LaO}_8]$ связаны между собой и образуют La-O слои, цинк формирует изолированные тетраэдры $[\text{ZnO}_4]$. Однако комплексного изучения его физико-химических свойств ранее не проводилось. В связи с этим целью данной работы является синтез, уточнение структуры и комплексная аттестация электрических свойств сложного оксида $\text{La}_2\text{BaZnO}_5$, а также исследование возможности получения соединений с аналогичной структурой, но с трехзарядным элементом в B -подрешетке $\text{La}_2\text{Zn}\Theta^{3+}\text{O}_{5.5}$, и изучение их физико-химических свойств.

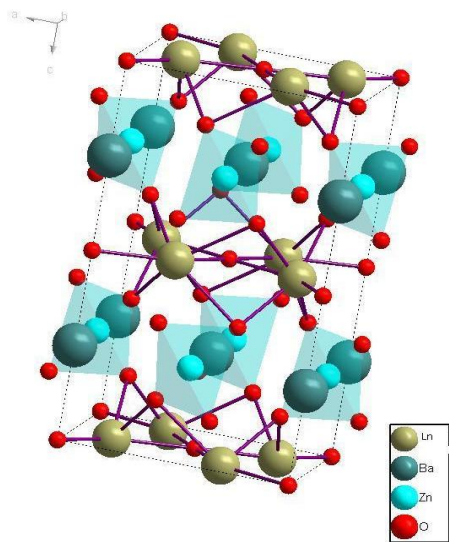


Рис. 1. Структура $\text{La}_2\text{BaZnO}_5$ [1].

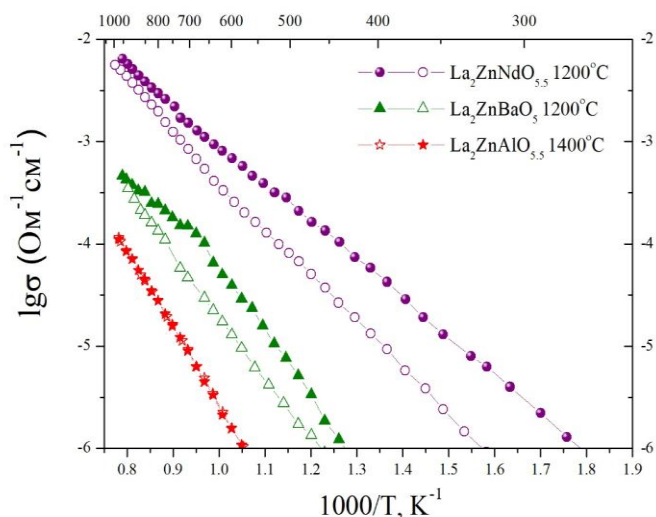


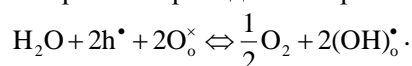
Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности $\text{La}_2\text{BaZnO}_5$ и $\text{La}_2\text{Zn}\Theta\text{O}_5$ ($\Theta = \text{Nd}, \text{Al}$) (закрытые значки – сухая атмосфера, открытые – влажная).

В настоящей работе был осуществлен синтез новых фаз $\text{La}_2\text{Zn}\Theta^{3+}\text{O}_{5.5}$ ($\Theta = \text{Nd}, \text{Al}$) по стандартной керамической технологии из предварительно прокаленных оксидов и карбонатов соответствующих металлов. Синтез проводился в температурном режиме 700–1200°C с промежуточными перетирами в среде этилового спирта после каждого этапа отжига.

Образцы аттестованы методом РФА на дифрактометре Bruker D8 Advance в CuK_α -излучении, напряжение 40 кВ, ток 40 мА. Уточнение структуры проводилось методом полнопрофильного анализа Ритвельда с использованием программного обеспечения FullProf Suite и графического инструментария WinPLOTR.

Установлено, что $\text{La}_2\text{BaZnO}_5$ кристаллизуется в тетрагональной сингонии с пр. гр. $I4/mcm$, определены параметры элементарной ячейки: $a = 6.91 \text{ \AA}$, $c = 11.58 \text{ \AA}$. Рентгенограмма $\text{La}_2\text{ZnNdO}_{5.5}$ проиндифицирована в моноклинной симметрии (пр. гр. $P2/m$, параметры решетки $a = 11.02 \text{ \AA}$, $b = 5.71 \text{ \AA}$, $c = 10.24 \text{ \AA}$, $\beta = 93.06^\circ$). Для образца $\text{La}_2\text{ZnAlO}_{5.5}$ структура определена как кубическая с пространственной группой $Pm\bar{3}m$ и параметром решетки $a = 3.78 \text{ \AA}$.

Исследование электрических свойств фаз $\text{La}_2\text{BaZnO}_5$ и $\text{La}_2\text{Zn}\text{ЭO}_5$ ($\text{Э} = \text{Nd}, \text{Al}$) проводилось методом импедансной спектроскопии. Изучена электропроводность образцов как функция температуры (200–900°C), парциального давления кислорода и влажности воздуха (рис. 2). Установлено, что сложные оксиды обладают смешанным типом проводимости, электронный вклад (р-тип проводимости) увеличивается с увеличением температуры. Во влажной атмосфере наблюдается появление протонного переноса как следствие диссоциативного растворения воды из газовой фазы и формирования протонных дефектов. Это сопровождается уменьшением общей проводимости, так как снижается электронная проводимость р-типа в соответствии с уравнением:



Литература

1. *Hoque Md.K.* Ionic conducting oxide materials for clean energy applications: synthesis, structure and conductivity : thesis... master of biotechnology in communication. Chalmers Univ. of Technology. Gothenburg. 2012. 74 p.
2. *Hoque Md.Kh., Haugsrud R., Knee C.S.* // Solid State Ionics. 2015. Vol. 272. P. 160.
3. *Taikar D.R., Joshib C.P., Moharil S.V.* // J. Lumin. 2012. Vol. 132. P. 1112.

КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЙ ПРОГНОЗ СОСТОЯНИЯ И ЛОКАЛИЗАЦИИ ПРИМЕСИ АЗОТА В ZnS

И. С. Попов, А. Н. Еняшин

Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург

e-mail: popov@ihim.uran.ru

Сульфид цинка (ZnS) используется как фотокатализатор разложения органических загрязнителей, компонент пленок для солнечных элементов, люминофор. Недостатком ZnS как фотоактивного соединения является активация только под действием ультрафиолетовой области спектра, поскольку ZnS имеет широкую запрещенную зону ($E_g \sim 3.60\text{--}3.80$ эВ). Кроме того, наблюдается фотодеградация катализаторов на основе ZnS в процессе их использования [1, 2].

Допирование является одним из способов модификации свойств полупроводников, изменения ширины их запрещенной зоны. В различных работах описаны результаты допирования ZnS атомами Mo, Ni, Sn, Cu, Mn, N, C. Внедрение этих допантов вело к уменьшению ширины запрещенной зоны ZnS. Допирование таким элементом, как азот, может приводить к повышению фотокоррозионной стойкости [2], при этом предполагается, что он входит в кристаллическую решетку кристалла в атомарной форме, как примесь замещения S. Образование других химических форм азота (аммоний, аммиак) не рассматривалось, хотя, именно эти молекулярные формы азота представляются наиболее вероятными типами допанта в составе ZnS, получаемого гидрхимически из водных растворов [3].

Цель данной работы – прогноз наиболее стабильных дефектов примеси азота в сфалерите и вюрците ZnS. В качестве метода использовался квантовохимический метод функционала электронной плотности в приближении сильной связи (DFTB) [4], реализованный в программных пакетах DeMon и Dylax со стандартным набором параметров Слейтера-Костера ЗОВ-3-1. Для проверки ряда результатов проводились дополнительные DFT GGA-PBE расчеты

с использованием пакета SIESTA 4.0. Исходные модели расширенных ячеек сфалерита и вюрцита состояли из 216 атомов. Примесь азота рассматривалась в одной из трех форм: атомарный азот, аммиак, ион аммония. Замещение производилось по позициям атомов Zn, S или в тетраэдрическую полость, образованную атомами Zn или S (в случае вюрцита дополнительно рассмотрено внедрение в октаэдрические полости, которых нет в сфалерите). Также рассматривалась возможность образования вакансии рядом с примесью азота и замещение соседнего аниона S^{2-} на SH^- . Учтена возможность разной пространственной ориентации групп NH_3 и NH_4 относительно главных осей кристалла. Всего рассмотрено порядка 200 моделей дефектов. Структуры исходных моделей ZnS были полностью оптимизированы, а в случае моделей дефектного ZnS осуществлялась только релаксация позиций атомов внутри ячейки.

В качестве характеристики термодинамической устойчивости примесного азота использовалась энергия образования, рассчитанная как разница между полной энергией модели с примесью азота и суммой полных энергий исходного кристалла ZnS (сфалерита), молекул S_8 , NH_3 и H_2 . Четыре типа наиболее стабильных форм азота в ZnS приведены в таблице и оказываются одинаковыми для сфалерита и вюрцита. 5-ая возможная форма в ряду устойчивости различается: в сфалерите это внедрение NH_3 в тетраэдрическую полость, образованную атомами Zn, в то время как в вюрците это внедрение NH_3 в октаэдрическую полость, образованную атомами S. Самое устойчивое состояние азота в обоих полиморфах ZnS – замещение одного иона Zn^{2+} на NH_4^+ и одного соседнего аниона S^{2-} на SH^- . Его энергия образования в сфалерите на 0.54 эВ ниже, чем в вюрците. Следующие по устойчивости формы (табл.) демонстрируют ту же закономерность: появление примесного азота в сфалерите энергетически более выгодно, чем в вюрците. Однако различие составляет уже порядка 1 эВ. Данная разность энергий образования больше, чем энергия фазового перехода вюрцит-сфалерит (0.05 эВ на расширенную ячейку из 216 атомов). Вероятно, разница в энергиях образования таких примесных дефектов обусловлена их разным окружением, начиная со второй координационной сферы.

Наши расчеты показывают, что внедрение атомарного азота в ZnS требует значительно больших энергий, чем образование дефектов, перечисленных в таблице. Так, энергия образования дефекта замещения атома S на N составляет 6.33 и 7.35 эВ в сфалерите и вюрците, соответственно.

Наиболее стабильные формы существования примесного азота в кристаллах ZnS

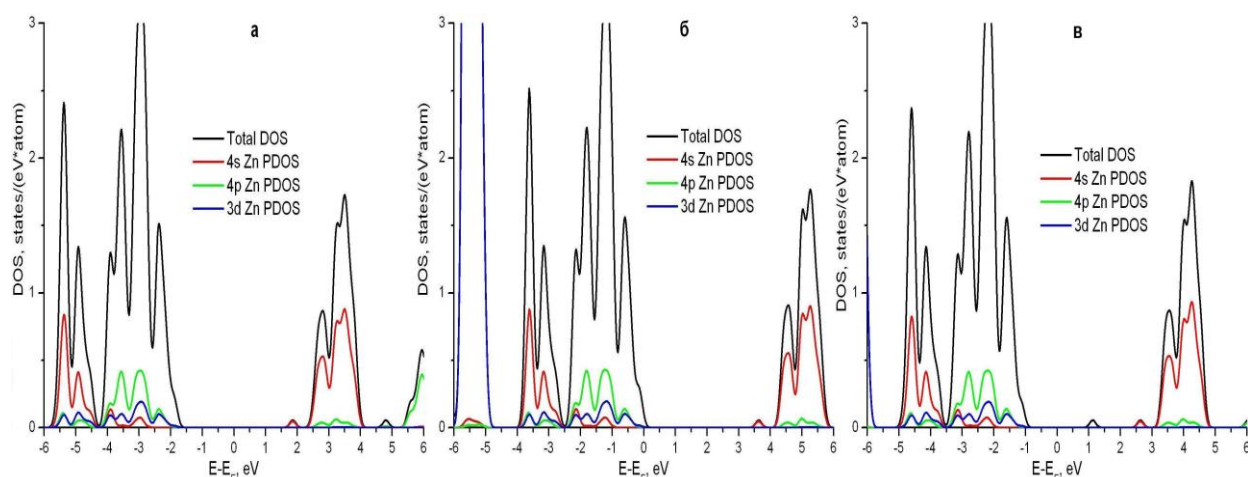
№	Описание дефекта	Энергия образования дефекта, эВ	
		сфалерит	вюрцит
1	Замещение атома Zn на NH_4 и ближайшего атома S на SH-группу	-0.19	+0.35
2	Замещение атома Zn на NH_4	+0.72	+1.75
3	Удаление ZnS-единицы и внедрение в образовавшуюся полость NH_3	+1.82	+2.86
4	Замещение атома Zn на NH_3	+1.82	+2.88

DFTB метод позволяет получить информацию о том, какие изменения происходят в электронной структуре ZnS с внедрением примеси азота. Согласно нашим оценкам, ширина запрещенной зоны идеального кристалла сфалерита ZnS составляет 3.73 эВ. Валентная зона образована $S3p$ состояниями, дно зоны проводимости – $Zn4s$ состояниями. На рисунке отображены полные и парциальные плотности состояний (DOS) моделей сфалерита ZnS с различными вариантами примеси N. Рисунок *a* соответствует DOS модели 1 (табл.). Единственное наблюдаемое изменение вблизи уровня Ферми – отщепление части $Zn4s$ состояний от зоны проводимости. Этот эффект может немного уменьшить ширину запрещенной зоны. Примесные энергетические уровни вблизи запрещенной зоны не наблюдаются. Подобные диаграммы DOS характерны и для моделей 3 и 5 (табл.).

Замещение атома Zn на NH_4 (модель 2 табл.) приводит к смещению уровня Ферми к краю $S3p$ состояний (рис., *б*), что характерно для полупроводников *p*-типа. Среди прифермиевских $S3p$ состояний обнаруживается и незначительное количество $N2p$ состояний. Весьма похожий вид имеет картина DOS для модели дефекта замещения атома S на атом N.

Картина DOS для модели 4 таблицы напоминает DOS модели 1, но имеет дополнительный узкий пик внутри запрещенной зоны (рис., *в*). Этот пик образован $S3p$ и $N2p$ состояниями.

Прифермиевская DOS для моделей на основе вюрцита, имеющих аналогичные дефекты, почти не отличаются от DOS моделей на основе сфалерита.



Полные и парциальные плотности состояний сфалерита ZnS, допированного азотом:
 а) замещение ZnS-единицу на NH_4SH ; б) замещение Zn на NH_4 ; в) замещение Zn на NH_3
 (модели 1, 2 и 4 в таблице, соответственно).

Работа поддержана РНФ (проект № 17-79-20165).

Литература

1. Chen X., Shen S., Guo L., Mao S.S. // Chem. Rev. 2010. Vol. 110. P. 6503.
2. Zhou Y., Chen G., Yu Y. et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. Vol. 17. P. 1870.
3. Popov I.S., Kozhevnikova N.S., Melkozerova M.A. et al. // Mater. Chem. Phys. (submitted).
4. Seifert G. // J. Phys. Chem. A. 2007. Vol. 111. P. 5609.

МИКРОПОРИСТЫЕ МИНЕРАЛЫ НОВОЙ ПОЛИСОМАТИЧЕСКОЙ СЕРИИ ШЛЫКОВИТ-РОДЕЗИТ-ГЮНТЕРБЛАССИТ

Р. К. Расцветаева, С. М. Аксенов

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва

e-mail: rast@ns.crys.ras.ru

Слоистые силикаты широко распространены в природе и характеризуются большим структурным разнообразием, что приводит к разнообразию физических и химических свойств. Особый интерес представляют минералы со структурами на основе топологии апофиллитовых сеток $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$ [1], состоящих из четырех- и восьмичленных колец тетраэдров в отношении 1 : 1 (рис. 1, a, b) и различающихся ориентацией тетраэдров. Полиморфизм этих силикатов детально рассмотрен Ф. Либау, который описал 17 топологически различных способов объединения четырехчленных колец с различной ориентацией тетраэдров в 29 типах одинарных слоев [2]. Расшифровка структуры шлыквитта и криптофиллита [3] показала, что в их сетках свободная вершина только одного из четырех тетраэдров каждого кольца обращена в противоположную сторону по отношению к плоскости сетки и что эта ориентация четырехчленных колец одинакова в обоих направления (рис. 1, c) (в отличие от маунтинита, где она различается вдоль осей b и c [4] (рис. 1, d). Полимеризация таких сеток (рис. 2, a) приводит к образованию сдвоенных $[\text{Si}_8\text{O}_{19}]^{6-}$ слоев (рис. 2, b) в минералах родезитовой группы (родезит, макдональдит, монтереджианит-(Y), дельхайелит, фивегит, гидродельхайелит). При дальнейшей полимеризации образуются минералы группы гюнтерблассита (гюнтерблассит, умбрианит, хиллесхаймит) с тройными $[\text{Si}_{13}\text{O}_{29}]^{6-}$ слоями (рис. 2, c). Строго говоря, гюнтербласситовый слой не является результатом формального утроения одинарного слоя [5, 6]. Внешние слои блока $[\text{T}_4\text{O}_{10}]$ топологически идентичны слоям в структурах шлыквитта-криптофиллита и родезита-дельхайелита. Внутренний же слой содержит

дополнительный тетраэдр, через который объединяются внешние слои, и таким образом он имеет состав $[\text{Si}_5\text{O}_{11}]^{2-}$.

Мы обобщили последние данные о структурах и кристаллохимических особенностях гетерополиэдрических силикатов, объединенных в серию шлыковит–родезит–гюнтерблассит с увеличением числа силикатных слоев от единичного (группа шлыковита) через двойные (группа родезита) к тройным (группа гюнтерблассита).

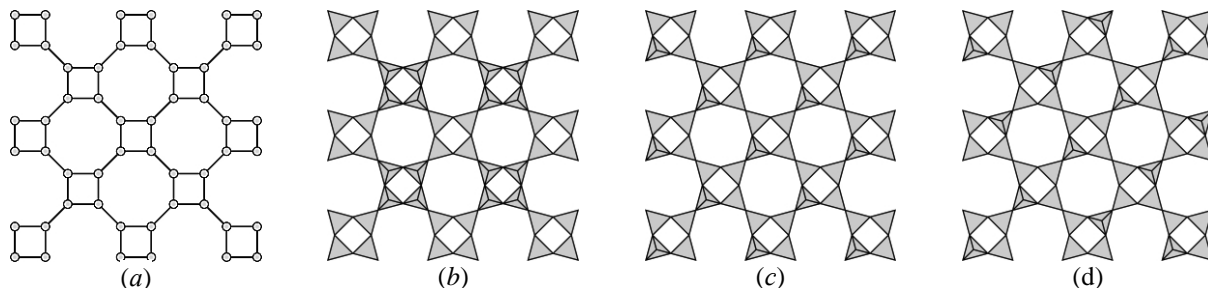


Рис. 1. Схематическое изображение сетки с топологией $4^1 8^1$ (a) и геометрические изомеры $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ -слоев в структурах апофиллита (b), шлыковита-криптофиллита (c) имаунтинита (d).

Слоистые минералы этой серии являются микропористыми и находят применение благодаря важным технологическим свойствам (сорбционным, ионообменным и каталитическим) в промышленности и сельском хозяйстве [7, 8].

Так, двойной слой $[\text{Si}_{16}\text{O}_{38}]$ содержит две системы взаимно проникающих каналов, идущих вдоль двух коротких параметров ячейки. В сечении эти каналы образуют восьмичленные кольца. Первый тип (канал I) характеризуется эллипсоидальным сечением с эффективной шириной канала в пределах 2.7–4.3 Å (рис. 3, a) в то время как канал второго типа (канал II) имеет довольно правильную форму в сечении с размерами 3.5–3.8 Å (рис. 3, b) [9].

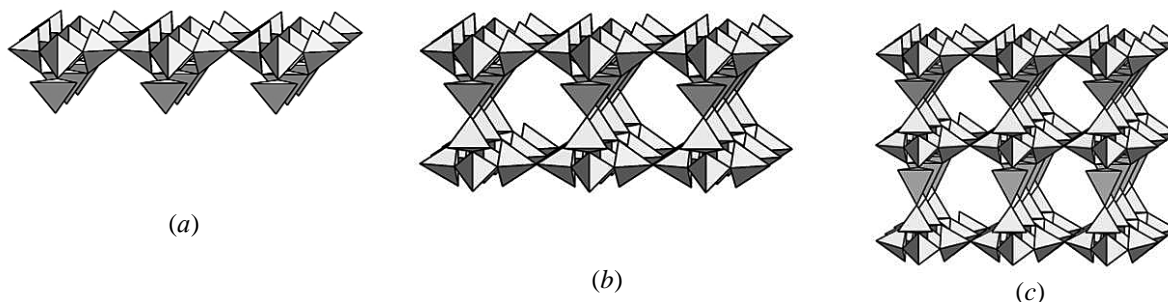


Рис. 2. Тетраэдрические слои в структурах: (a) однослойных шлыковита и криптофиллита, (b) двухслойных родезита и дельхайелита, (c) трехслойных гюнтерблассита и умбрианита.

В каналах размещаются ионы K^+ и молекулы воды. Экспериментально показано, что дегидратированные синтетические монтереджианит и родезит могут быть снова гидратированы [10]. Эти же соединения использовались как катализаторы для изомеризации D-глюкозы в D-фруктозу [11]. Родезитовая серия соединений с редкоземельными элементами характеризуется наличием фотолуминесцентных свойств [7, 12]. (Na, Ca)-двухслойные минералы рассматриваются как потенциальный компонент цементов и конкреций [13].

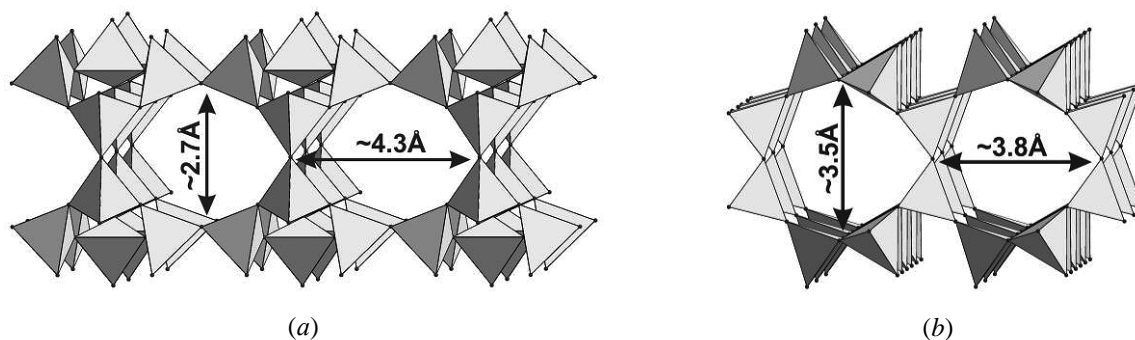


Рис. 3. Системы взаимопроникающих каналов из восьмичленных колец в двухслойных структурах родезитового типа: канал I (a) и канал II (b).

Можно предположить, что дальнейшее увеличение числа слоев приведет к образованию каркасных структур, подобных структурам классических тетраэдрических цеолитов [TO₂].

Литература

1. *Marriner G. F., Tarney J., Ian Langford J.* // Miner. Mag. 1990, Vol. 54. P. 567.
2. *Либану Ф.* Структурная химия силикатов. М., 1988.
3. *Zubkova N.V., Filinchuk Y.E., Pekov I.V. et al.* // Eur. J. Mineral. 2010. Vol. 22. P. 547.
4. *Zubkova N.V., Pekov I.V., Pushcharovsky D.Yu., Chukanov N.V.* // Z. Kristallogr. 2009. Vol. 224. P. 389.
5. *Расцветаева Р.К., Аксенов С.М., Чуканов Н.В.* // Докл. РАН. 2012. Т. 442, № 6. С. 766.
6. *Чуканов Н.В., Расцветаева Р.К., Аксенов С.М. и др.* // ЗРМО. 2012. Т. 141, № 1. С. 71.
7. *Rocha J., Ananias D., Paz F.A.A.* // Molecular Sciences and Chemical Engineering, from Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition). 2013. P. 87.
8. *Чуканов Н.В., Пеков И.В., Расцветаева Р.К.* // Успехи химии. 2004. Т. 73, № 3. С. 227.
9. *McCusker L.B., Liebau F., Engelhardt G.* // Micropor. Mesopor. Mater. 2003. Vol. 58, P. 3.
10. *Rocha J., Ferreira P., Lin Z. et al.* // J. Phys. Chem. B. 1998. Vol. 102. P. 4739.
11. *Lima S., Dias A.S., Lin Z. et al.* // Appl. Catal. A-Gen. 2008. Vol. 339. P. 21.
12. *Rocha J., Carlos L.D., Ferreira P. et al.* // Mater. Sci. Forum. 2004. Vol. 455–456. P. 527.
13. *Richardson I.G.* // Cement Concrete Res. 2008. Vol. 38. P. 137.

STUDIES OF SOME PRUSSIAN BLUE ANALOGUES

G. Svensson¹, D. Ojwang¹, K. Edström², V. Renman², M. Valvo², J. Grins¹

¹ *Department of Materials and Environmental Chemistry, Stockholm University, Sweden*

² *Department of Chemistry, Ångström Laboratory, Uppsala University, Sweden*

Prussian blue (PB) and Prussian blue analogues (PBAs) are attractive for both fundamental studies and industrial use. They are cheap, easy to synthesize and environmental friendly. PB and PBAs may be applied within a wide field including gas storage, pigment for paints, electrochromism, electrocatalysis, ionic and electronic conductivity, molecular magnets, optics and batteries. PB and PBA compounds therefore have been extensively investigated with respect to synthesis, structure characterization, properties and applications. However, different methods of preparation, handling procedures and storage conditions may lead to products with ambiguous compositions and structures.

The crystal structures of PB/PBA are both simple and complex. They often have cubic structures consisting of a perovskite like three-dimensional $-\text{NC}-M'-\text{CN}-M-\text{NC}-$ ($M = M' = \text{Fe}$ for PB) cubic framework that forms eight cavities per unit cell. In the cubic framework, often a number of $M'(\text{CN})_6$ octahedra are vacant, and CN units are filled by water molecules that bind to the neighbouring M ions through their oxygen atoms. In addition, water/alkali ions also occupy voids or cavities formed by the framework (Fig. 1). Our neutron and X-ray powder diffraction studies of $\text{K}_{2x/3}\text{Cu}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_{1-x}(\text{CN})_6]_{2/3} \cdot n(\text{H,D})_2\text{O}$ with $x = 0.0$ and 1.0 has confirmed this picture and also indicated exact positions and occupancy of the coordinated and zeolitic waters as well as inserted potassium ions [1, 2]. $\text{Cu}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{2/3} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (s) was obtained by simultaneously adding 1:1 of aqueous solutions of $0.08 \text{ M Cu}(\text{NO}_3)_2$ and $0.04 \text{ M K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ to of distilled water under constant stirring. A tawny brown precipitate formed instantaneously. K^+ ions were inserted into the $\text{Cu}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_{2/3} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (s) structure by reducing Fe^{III} with $0.1 \text{ M K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (aq), giving samples with nominal compositions $\text{K}_{2x/3}\text{Cu}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_{1-x}(\text{CN})_6]_{2/3} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $0.0 \leq x \leq 1.0$, and $\Delta x = 0.2$.

The PBAs are known have been found to have CO_2 capacities of upto $\sim 3.0 \text{ mmol g}^{-1}$ at 1 bar and 298 K, which is in close range with other well-established CO_2 adsorbents, e.g., AC activated carbon and MIL-101 MOF. We have studied this for $\text{K}_{2x/3}\text{Cu}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_{1-x}(\text{CN})_6]_{2/3} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $0.0 \leq x \leq 1.0$, and $\Delta x = 0.2$ with $0 \leq x \leq 1$, which upon drying at 90°C become a good CO_2 adsorbent. The adsorption and its kinetics have been studied by both volumetric and thermogravimetric measurements, see Fig. 2. The activation energy for sorption and desorption are between $7\text{--}17 \text{ kJ mol}^{-1}$, typical for a physisorption.

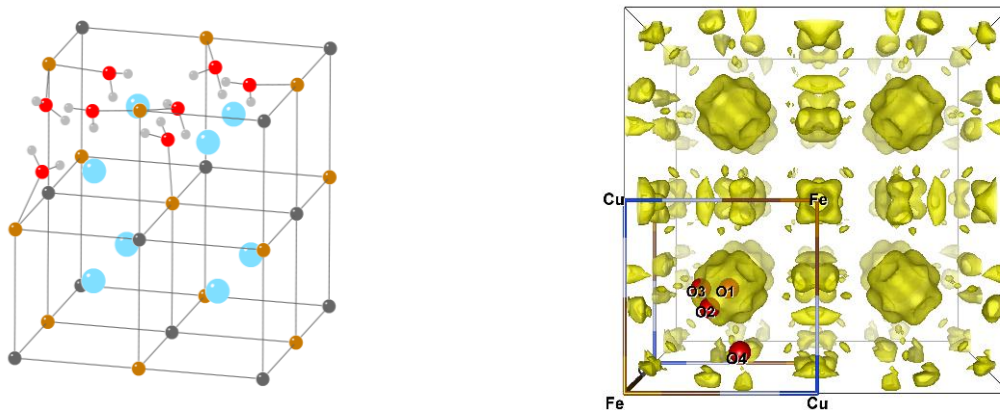


Fig. 1. Right: Schematic representation of $K_{2x/3}Cu^{II}[Fe^{II}_xFe^{III}_{1-x}(CN)_6]_{2/3} \cdot nH_2O$, space group $Fm\bar{3}m$ and unit-cell axis $a \approx 10.1 \text{ \AA}$. Two $Fe(CN)_6$ vacancies at the top left corner and top face center are shown. Here coordinated water (O – red, H – light gray) complete the coordination sphere of the surrounding Cu atoms. The framework atoms and zeolitic water are marked as follows: Fe (dark gray), Cu (bronze), and H_2O (light blue). The CN groups are omitted for clarity. Left: Difference Fourier map from a NPD study of $Cu^{II}[Fe^{III}(CN)_6]_{2/3} \cdot nD_2O$ generated with a model including only the framework atoms (Cu, Fe, C and N). The three positions of zeolitic water (O1, O2, O3), and coordinated water (O4) are marked as red spheres.

The sorption and desorption kinetics can be described with a double exponential function, having one fast and one slow component. The fast component dominates for $x = 0$ and the slow one for $x = 1$. The fraction of the slow component increases with the loading of CO_2 for $x = 0$, while it is constant for $x = 1$. The stability upon cycling is very high and the samples do not show any signs of degradation after 50 cycles, see Fig. 2

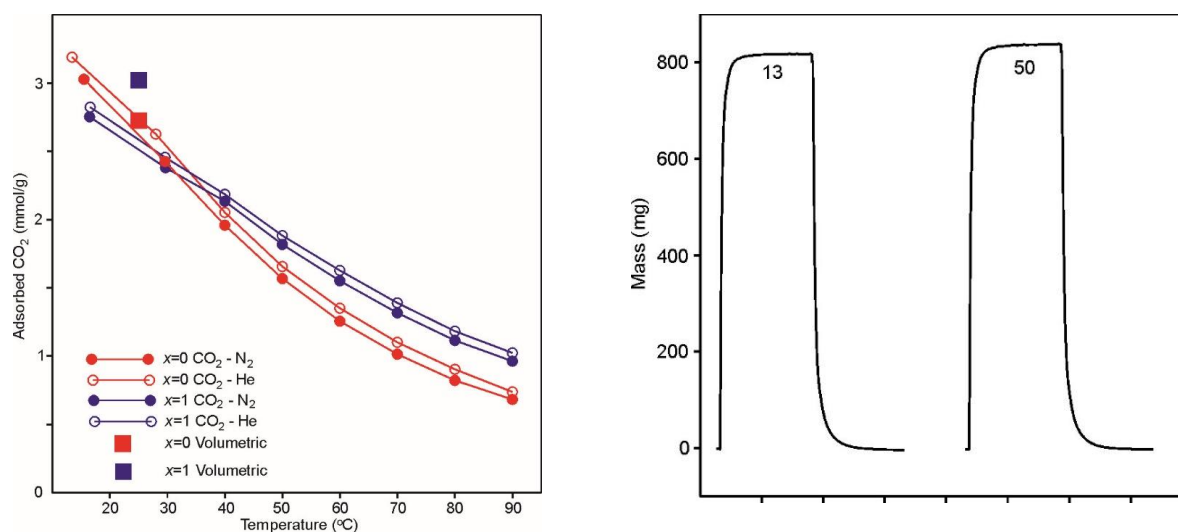


Fig. 2. Right: TG determined adsorbed amount of CO_2 , when switching from N_2 to CO_2 and from He to CO_2 Left: Mass change for the 13th and 50th adsorption/desorption cycle on $x = 0.0$ at $30 \text{ }^\circ\text{C}$. The x -axis tic spacing corresponds to a time of 10 min.

PBA have also been given significant interest due to their interesting electrochemical properties as cheap and stable electrode materials. $K_2Mn[Mn(CN)_6]$ (MnHCM) has been synthesized, characterized and evaluated as a possible positive electrode material in non-aqueous Li-, Na- and K-ion batteries [4]. Using galvanostatic cycling and cyclic voltammetry tests in non-aqueous alkali metal half cells, it is demonstrated that the material is able to reversibly host Li^+ , Na^+ and K^+ via electrochemical insertion within a wide voltage range. The general electrochemical features are similar for all three chemistries. An *in operando* XRD investigation indicates that the structure transitions from a monoclinic structure to a cubic one during charging (removal of cations from the host framework) and that this process reversible, see Fig. 3.

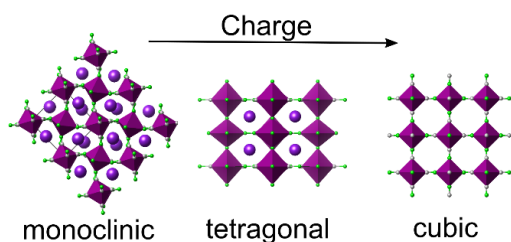


Fig. 3. The phase transitions which occur in the MnHCM framework upon electrochemical cycling can be represented by a series of structural transitions starting from an initial monoclinic structure and ending with a cubic one and the intermediate appearance of a tetragonal phase [4, 5].

The authors acknowledge the Consortium for Crystal Chemistry, C3 within the Röntgen Ångström cluster, Swedish Research Council VR, diary number: 2011-6512 for financial support.

Reference

1. Wardecki D., Ojwang D.O., Grins J., Svensson G. // Cryst. Growth Des. 2017. Vol. 17. P. 1285.
2. Ojwang D.O., Grins J., Wardecki D. et al. // Inorg. Chem. 2016. Vol. 55. P. 5924.
3. Ojwang D.O., Grins J., Svensson G. // Submitted.
4. Renman V., Ojwang D.O., Valvo M. et al. // Submitted.
5. Bie X., Kubota K., Hosaka T. et al. // J. Mater. Chem. A. 2017. Vol. 5. P. 4325.

МЕХАНИЗМ ВЯЗКОГО ТЕЧЕНИЯ И КРИТЕРИЙ СТЕКЛОВАНИЯ ЖИДКОСТЕЙ

Д. С. Сандитов^{1,2}, А. А. Машанов¹, М. В. Дармаев¹, В. В. Мантатов¹

¹ Бурятский государственный университет, Улан-Удэ

² Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ

e-mail: Sanditov@bsu.ru

В настоящей работе в рамках развиваемой нами модели делокализованных атомов [1] предлагается приближенное условие перехода жидкость-стекло.

Элементарный акт вязкого течения силикатного стекла [2] состоит, как мы считаем, из двух этапов: (1) делокализации мостикового атома кислорода (в мостике Si–O–Si) и (2) переключения валентной связи (рис. 1).

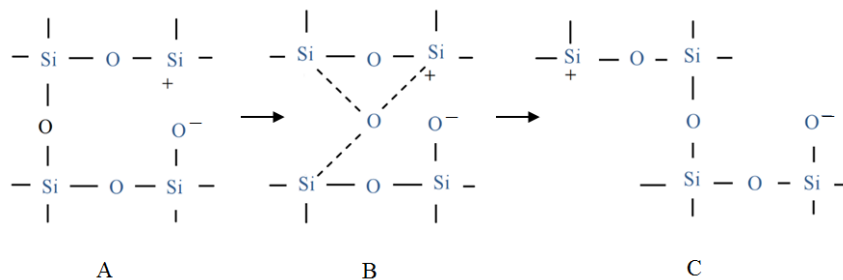


Рис. 1. Схема делокализации мостикового атома кислорода (А–В) [1] и переключения валентной мостиковой связи (В–С) [2] в силикатном стекле.

Полагаем, что делокализация атома – предельное смещение мостикового атома кислорода – служит необходимым условием переключения валентной связи и, следовательно, самого вязкого течения. Без делокализации атома («пускового механизма» текучести) невозможно вязкое течение. Поэтому замораживание процесса делокализации активного атома в области стеклования приводит к прекращению вязкого течения и к переходу расплава в стеклообразное состояние.

Этот момент наступает тогда, когда энергия тепловых колебаний решетки $(i/2)kT$, отнесенная к атому, становится равной или меньше энергии делокализации атома $\Delta\varepsilon_e$, что приводит к следующему приближенному условию стеклования

$$\frac{i}{2}kT_g \cong \Delta\varepsilon_e, \quad (1)$$

где i – число степеней свободы кинетической единицы, ответственной за стеклование.

Как и следовало ожидать, в соответствии с формулой (1) энергия $\Delta\varepsilon_e$, определенная независимым способом (R – газовая постоянная),

$$\Delta\varepsilon_e = RD, \quad (2)$$

линейно зависит от температуры стеклования T_g (рис. 2). Здесь D – эмпирический параметр уравнения Енкеля (см. [3])

$$\eta = A \exp\left[\frac{B}{T} + \frac{C}{T} \exp\left(\frac{D}{T}\right)\right], \quad (3)$$

успешно описывающего температурную зависимость вязкости $\eta(T)$ стеклообразующих расплавов в широком интервале температур.

При выводе этого уравнения в рамках модели делокализованных атомов и активационной теории вязкости величина RD приобретает смысл энергии делокализации атома $\Delta\varepsilon_e$, а RB – смысл высокотемпературного предела свободной энергии активации вязкого течения $\Delta F_\infty = RB$ ($v = V/N$ – атомный объем, Δv_e – объем делокализации атома) [4]

$$\eta = \eta_0 \exp\left\{\frac{\Delta F_\infty}{RT} + \frac{\Delta v_e}{v} \left[\exp\left(\frac{\Delta\varepsilon_e}{RT}\right) - 1\right]\right\}. \quad (4)$$

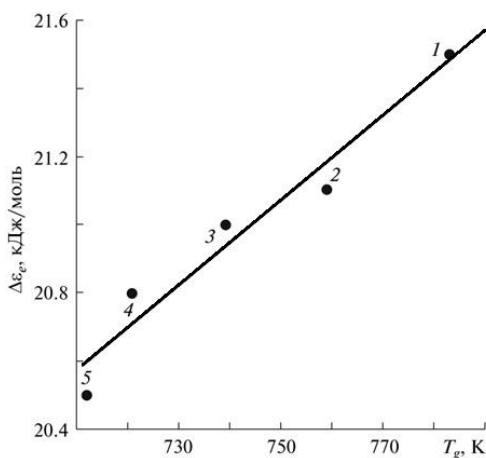


Рис. 2. Энергия делокализации атома $\Delta\varepsilon_e = RD$ и температура стеклования T_g натриево-силикатных стекол при различных содержаниях окисла натрия. D – параметр уравнения Енкеля (3).

Если за величину i в первом приближении принять число степеней свободы частиц ионной кубической решетки (как иногда полагают), коэффициент $i/2$ в соотношении (1) должен быть близок к трём: $\Delta\varepsilon_e \approx 3kT_g$. В соответствии с этим равенством и формулой модели делокализованных атомов [1]:

$$\Delta\varepsilon_e = kT_g \cdot \ln(1/f_g)$$

доля флуктуационного объема f_g , замороженная при температуре стеклования, должна быть постоянной величиной, причём логарифм $\ln(1/f_g)$ должен быть близок к трём. В самом деле, у аморфных полимеров, неорганических стекол и металлических аморфных сплавов он оказывается практически постоянным и по порядку величины близким к трём: $\ln(1/f_g) \approx const \approx 3.6$ [5].

При охлаждении стеклообразующего расплава относительное число делокализованных (мостиковых) атомов (N_e/N), ответственных за вязкое течение выше T_g , в интервале стеклования уменьшается до ничтожно малого значения, порядка 3 %,

$$\left(\frac{N_e}{N}\right)_{T=T_g} \approx \exp\left(-\frac{\Delta\varepsilon_e}{kT_g}\right) \approx const \approx 0.03, \quad (5)$$

что равносильно их замораживанию. При $T = T_g$ замораживается процесс делокализации атома (переход активной частицы из основного в возбужденное). В процессе размягчения стекла при нагревании постепенно размораживается процесс делокализации мостикового атома и количество делокализованных атомов возрастает до концентрации, соответствующей жидкому состоянию [6].

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проект № 3.5406.2017/8.9).

Литература

1. Сандитов Д.С. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 2012. Т. 142, № 1(7). С. 123.
2. Немилев С.В. // Физ. и хим. стекла. 1978. Т. 4, № 6. С. 662.
3. Сандитов Д.С., Бартенев Г.М. Физические свойства неупорядоченных структур. Новосибирск: Наука, 1982. 259 с.
4. Сандитов Д.С. // Докл. АН. 2013. Т. 451, № 6. С. 650.
5. Сандитов Д.С. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 2016. Т. 150, № 3(9). С. 501.
6. Sanditov D.S., Ojovan M.I. // Physica B. 2017. Vol. 523. P. 96.

КАТИОННОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В КРИСТАЛЛАХ-СУПЕРПРОТОНИКАХ: ФОРМИРОВАНИЕ И СТАБИЛИЗАЦИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ФАЗ

Е. В. Селезнева¹, И. П. Макарова¹, И. А. Малышкина², В. В. Гребенев¹,
Н. Д. Гаврилова², В. А. Коморников¹

¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
e-mail: msdmitricheva@yandex.ru

Кристаллы-суперпротоники в значительно меньшей степени зависят от влажности в сравнении с полимерными материалами, что в сочетании с высокой проводимостью (10^{-3} – 10^{-1} Ом⁻¹см⁻¹) в умеренном диапазоне рабочих температур 70–200°C выгодно отличает их от других известных материалов. В связи с этим суперпротоники являются перспективными материалами для создания различных электрохимических устройств, например, мембран топливных элементов, и активно изучаются на протяжении последних десятилетий.

Проведены комплексные исследования кристаллов $(K_{1-x}(NH_4)_x)_mH_n(SO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$, впервые выращенных в системе $K_3H(SO_4)_2$ – $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ – H_2O . Установлена структурная обусловленность изменения их физико-химических свойств, а также влияние изоморфного замещения на кинетику переходов в суперпротонную фазу. Показано, что в зависимости от исходных растворов происходит кристаллизация суперпротонных соединений с различными структурными типами с отличающимися физическими свойствами (рис. 1, а).

По результатам структурного анализа кристаллов $(K, NH_4)_3H(SO_4)_2$ определено замещение калия аммонием и показано, что даже при небольшой концентрации NH_4 -групп (~ 3 %) и появлении дополнительных водородных связей между слоями тетраэдров SO_4 кинетика фазовых переходов существенно изменяется (рис. 1, б) [1, 2].

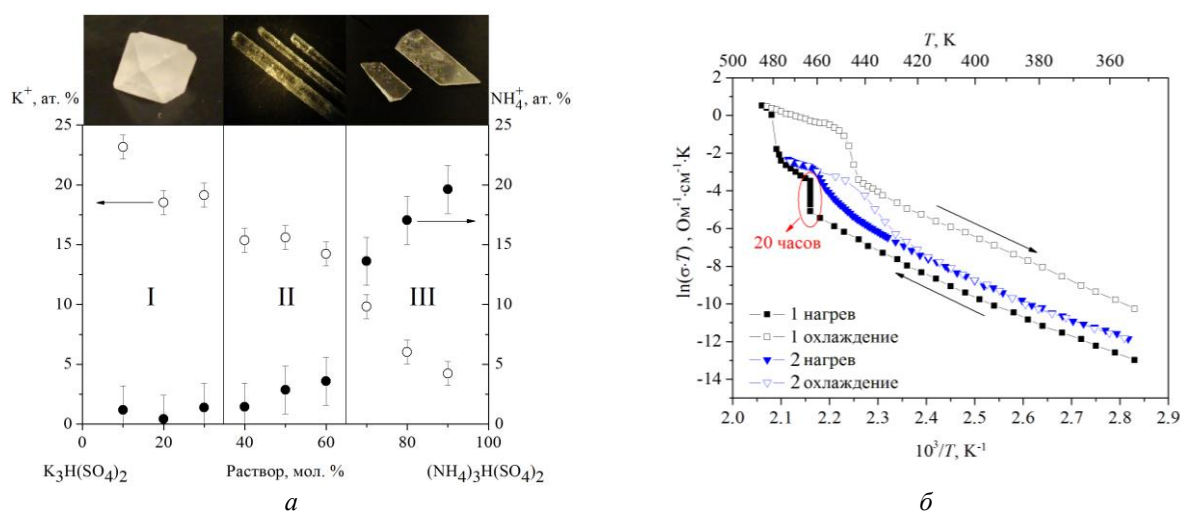


Рис. 1. Содержание К и N в монокристаллах $(K_{1-x}(NH_4)_x)_mH_n(SO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$ в зависимости от соотношения исходных растворов (а).

Температурная зависимость проводимости (б) монокристаллов $K_3H(SO_4)_2$ (1) и $(K, NH_4)_3H(SO_4)_2$ с малой концентрацией аммония (2).

При соотношении калия и аммония ~ 43 : 57 в кристаллах $(K_{1-x}(NH_4)_x)_3H(SO_4)_2$ формируемое координационное окружение групп NH_4 соответствует тройной оси и симметрии $R\bar{3}$ [3, 4]. В результате наблюдается разупорядочение позиций атомов кислорода, участвующих в водородных связях, и образуется динамически разупорядоченная система водородных связей (рис. 2, а). Таким образом, соединение кристаллизуется в фазе, изоструктурной высокотемпературной тригональной фазе $(NH_4)_3H(SO_4)_2$, с высокой протонной проводимостью уже при комнатной температуре (рис. 2, б).

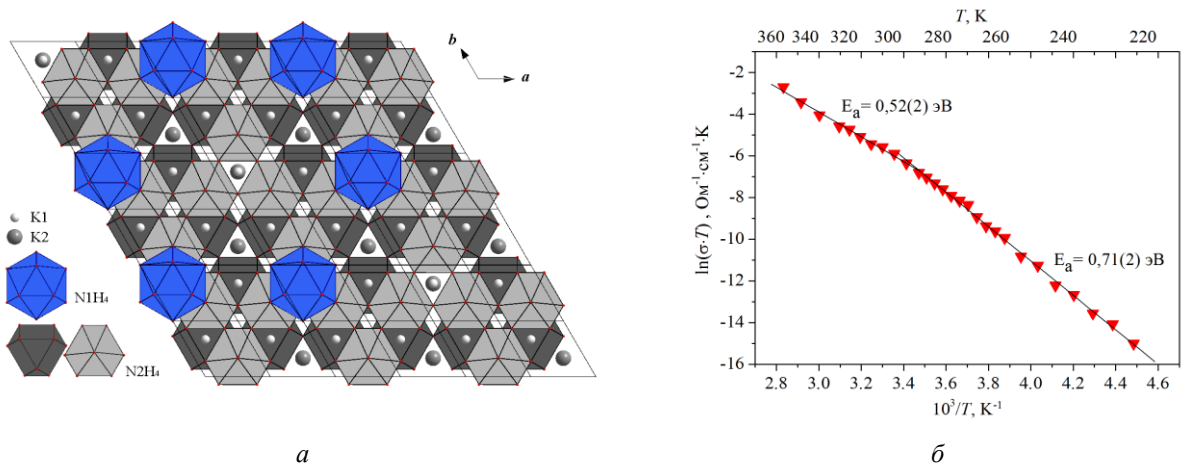


Рис. 2. Систематическое расположение атомов К и N (а) и температурная зависимость проводимости (б) в кристаллах $(\text{K},\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ с соотношением калия и аммония $\sim 43 : 57$.

По результатам исследований кристаллов $(\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x)_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ установлено, что появление в них высокой проводимости при повышении температуры, как и в кристаллах $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$, связано с диффузией кристаллизационной воды, перестройкой системы водородных связей и формированием каналов для движения ионов калия [5, 6] (рис. 3, а). Полученные структурные данные показали, что замещение калия на аммоний приводит к появлению дополнительных водородных связей, блокирующих каналы проводимости ионов калия, и уменьшению проводимости на 4 порядка (рис. 3, б). Уникальностью кристаллов данного структурного типа является участие двух типов носителей заряда в проводимости.

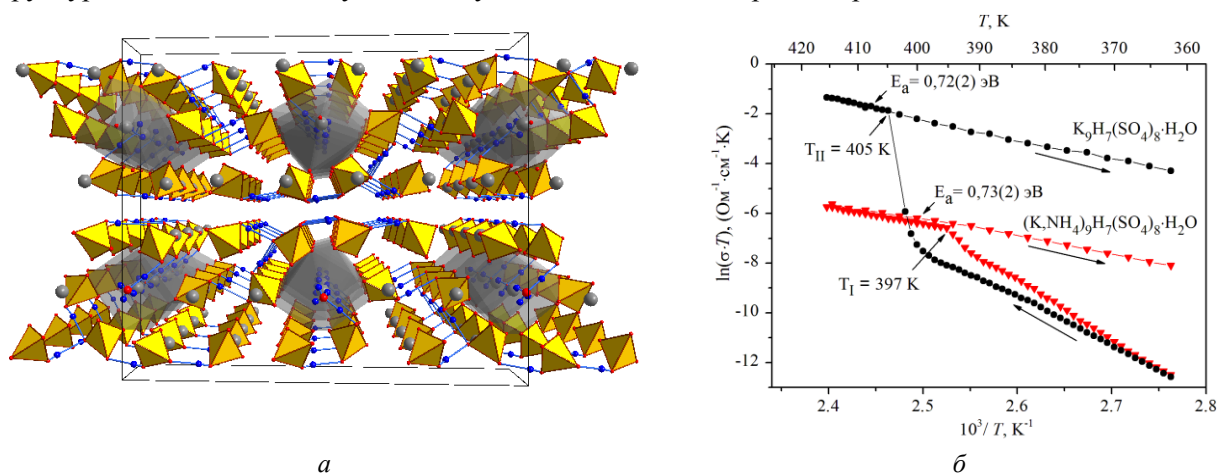


Рис. 3. Структура (а) и температурная зависимость проводимости (б) монокристаллов $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $(\text{K},\text{NH}_4)_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Е.В. Селезнева благодарит за финансовую поддержку Совет по грантам Президента РФ (стипендия молодым ученым СП-1445.2016.1). Экспериментальные данные получены в рамках гранта РФФИ (проект № 17-53-45107).

Литература

1. Дмитричева Е.В., Макарова И.П., Гребенев В.В. и др. // Кристаллография. 2014. Т. 59, № 6. С. 966
2. Селезнева Е.В., Макарова И.П., Гребенев В.В. и др. // Кристаллография. 2018. В печати.
3. Дмитричева Е.В., Макарова И.П., Гребенев В.В. и др. // Кристаллография. 2015. Т. 60, № 6. С. 880
4. Selezneva E.V., Makarova I.P., Malysheva I.A. et al. // Acta Cryst B. 2017. V. 73. P. 1105
5. Дмитричева Е.В., Макарова И.П., Гребенев В.В. и др. // Кристаллография. 2014. Т. 59, № 3. С. 387
6. Dmitricheva E.V., Makarova I.P., Grebenev V.V. et al. // Solid State Ionics. 2014. V. 268. P. 68

МИКРОТВЕРДОСТЬ И ТЕМПЕРАТУРА СТЕКЛОВАНИЯ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКОЛ МЫШЬЯК – ТЕЛЛУР – АЛЮМИНИЙ

Д. С. Сандитов^{1,2}, С. С. Бадмаев¹, С. Ш. Сангадиев¹

¹ Бурятский государственный университет, Улан-Удэ

² Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ

e-mail: sanditov@bsu.ru

Настоящее сообщение посвящено интерпретации линейной корреляции между микротвердостью и температурой стеклования аморфных веществ на основе стекол системы As–Te–Al в рамках модели делокализованных атомов [1, 2].

При вдавливании алмазной пирамидки Виккерса в стекла образуется пластическая лунка – микроотпечаток (при 20°C). При этом микротвердость H_V совпадает с пределом текучести σ_y , выше которого наблюдается пластичность стекол. В свою очередь, величина σ_y совпадает с внутренним давлением $p_i = \Delta\varepsilon_e / \Delta v_e$, против которого совершается работа делокализации атома – его предельного смещения из равновесного положения. Принимая во внимание $H_V \cong p_i$ и соотношение для энергии делокализации атома $\Delta\varepsilon_e = RT_g \ln(1/f_g)$ [1], приходим к следующей связи между H_V и T_g

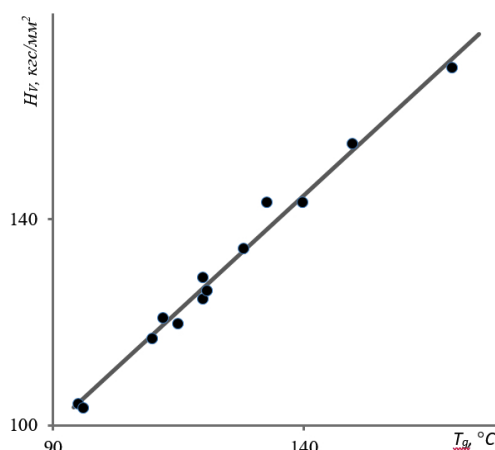
$$H_V \cong \frac{R \ln(1/f_g)}{\Delta v_e} T_g, \quad (1)$$

где Δv_e – объем делокализации атома, представляющий собой элементарный флуктуационный объем, необходимый для делокализации атома (кинетической структурной единицы), $f_g = (\Delta V_e/V)_{T_g}$ – доля флуктуационного объема, замороженная при температуре стеклования T_g , R – газовая постоянная.

Флуктуационный объем аморфных веществ $\Delta V_e = \Delta v_e N_e$ обусловлен тепловыми смещениями атомов (N_e – число делокализованных атомов). Примечательно то обстоятельство, что величина f_g у стекол одного класса является практически универсальной величиной: $f_g \approx const$ [1, 2]. В неорганических стеклах в качестве кинетических единиц, способных к делокализации, выступают мостиковые «шарнирные» атомы типа мостикового атома кислорода в мостике Si–O–Si. В нашем случае в стеклах системы As–Te–Al атом теллура Te оказывается мостиковым атомом. Объем делокализации атома Δv_e определяется природой мостикового атома, и у стекол одного класса фактически одинаков: $\Delta v_e \approx const$ [1, 2].

В соответствии с формулой (1) при $f_g \approx const$ и $\Delta v_e \approx const$ у стекол одного типа должна наблюдаться линейная корреляция между H_V и T_g . Действительно, как видно из рисунка, микротвердость (предел текучести) халькогенидных стекол As–Te–Al при различных содержаниях компонентов линейно зависит от температуры стеклования T_g . Используются данные работы [3].

При увеличении содержания Al в стеклах системы As–Te–Al от 2 до 15 ат. % H_V и T_g линейно возрастают, причем симбатно. Возрастание микротвердости и температуры стеклования с ростом концентрации Al объясняется переходом от цепочечной линейной структуры теллура к непрерывной трехмерной сетке, образованной теллуридами мышьяка и алюминия.



Линейная корреляция между микротвердостью H_V и температурой размягчения (температурой стеклования) T_g халькогенидных стекол мышьяк–теллур–алюминий при различных содержаниях компонентов.

Можно показать, что оценка объема делокализации атома Δv_e из экспериментальных данных о величинах H_V и T_g по формуле (1) находится в удовлетворительном согласии с расчетом Δv_e по формуле модели делокализованных атомов [1]

$$\Delta v_e = \frac{3(1-2\mu)RT_g}{f_g E}, \quad (2)$$

где μ – коэффициент Пуассона, E – модуль упругости (модуль Юнга).

Таким образом, модель делокализованных атомов предсказывает наличие линейной корреляции между микротвердостью (пределом текучести) и температурой стеклования аморфных твердых тел. Можно предположить, что пластическая деформация стекол, реализуемая под действием механического напряжения при 20°C, и их размягчение при нагревании в области температур вблизи T_g характеризуются одним и тем же молекулярным механизмом, а, именно, делокализацией мостикового атома.

Линейная зависимость между микротвердостью и температурой стеклования означает, что они определяются, по видимому, одними и теми же химическими связями. Микротвердость и температура стеклования халькогенидных стекол оказываются однозначными функциями среднего числа ковалентных связей, приходящихся на один атом [4, 5]; данное число называется средней ковалентной увязанностью атомов. Она подсчитывается как полусумма произведений валентностей элементов на их содержание в стекле в атомных процентах. «Стекла с одинаковой ковалентной увязанностью атомов имеют одинаковые значения свойств в пределах ошибки опыта» [4].

В дальнейшем представляет интерес установление определенной связи параметров модели делокализованных атомов с ковалентной увязанностью атомов, с числом и характером химических связей в стеклах.

Литература

1. Сандитов Д.С. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 2012. Т. 142, № 1. С. 123.
2. Sanditov D.S., Ojovan M.I. // Phisica B. 2017. Vol. 523. P. 96.
3. Дунаев А.А., Борисова З.У., Михайлов М.Д., Братов А.В. // Физ. и хим. стекла. 1980. Т. 6, № 2. С. 174.
4. Кокорина В.Ф. // В кн.: Стеклообразное состояние. Тр. V Всес. совещ. Л.: Наука, 1971. С. 87.
5. Немилев С.В. // Журн. прикл. химии. 1964. Т. 37. С. 1452.

СТРУКТУРНЫЙ И МАГНИТНЫЙ ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ФЕРРОБОРАТАХ $RFe_3(BO_3)_4$ ($R = Ho, Y, Gd$)

**Е. С. Смирнова¹, О. А. Алексеева¹, А. П. Дудка¹, И. А. Верин¹, В. В. Артемов¹,
И. А. Гудим², Л. Н. Безматерных², К. В. Фролов¹, И. С. Любугин¹**

¹ *Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова*

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва

² *Институт физики СО РАН им. Л.В. Киренского, Красноярск*

e-mail: esmi@ns.crys.ras.ru

Редкоземельные ферробораты $RFe_3(BO_3)_4$ ($R = PЗЭ$) относят к классу мультиферроиков из-за наличия спонтанной поляризации, магнитоэлектрических и магнитоупругих свойств, коррелирующих между собой. В соединениях с большим ионным радиусом PЗЭ ($R = La, Ce, Pr, Nd, Sm$) структура $RFe_3(BO_3)_4$ принадлежат пр. гр. $R32$ и остается неизменной вплоть до 3 К. В соединениях с меньшим ионным радиусом PЗЭ ($R = Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Y, Er$) существует структурный фазовый переход в пр. гр. $P3_121$. Ниже 40–30 К в кристаллах $RFe_3(BO_3)_4$ наблюдается магнитное упорядочение [1, 2].

В данной работе методами рентгеноструктурного анализа и мессбауэровской спектроскопии в диапазоне температур 30–500 К исследованы особенности строения монокристаллов $RFe_3(BO_3)_4$ ($R = Ho, Y, Gd$). Кристаллы получены методом кристаллизации из раствора в расплаве

в присутствии $\text{BiMo}_3\text{O}_{12}$. Химический состав кристаллов уточнен методом рентгеновского энергодисперсионного элементного анализа.

Параметры элементарной ячейки монокристаллов $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($R = \text{Ho}, \text{Y}, \text{Gd}$) измерены в интервале температур 30–500 К с использованием рентгеновских дифрактометров: HUBER-5042 с криостатом замкнутого цикла DISPLEX DE-202 (APD Cryogenics inc), CCD Xcalibur E (Oxford Diffraction) с температурной приставкой Cobra Plus и PILATUS@SNBL с температурной приставкой Oxford Cryostream700+ [3]. Установлено, что характер температурной зависимости параметров элементарной ячейки аналогичен для трех кристаллов (рис. 1). При понижении температуры наблюдается резкое уменьшение a, b на 0.005–0.02 Å, что говорит о наличии структурного фазового перехода (СФП). Параметр c плавно уменьшается с понижением температуры, претерпевая небольшой резкий скачок в области СФП. Резкое уменьшение параметров a, b наблюдалось для кристалла с Gd при $T_s = 155$ К, для кристалла с Ho при $T_s = 165$ –170 К, а для кристалла с Y зависимость параметров элементарной ячейки от температуры носит более размытый характер и уменьшение a, b происходит в интервале 350–380 К.

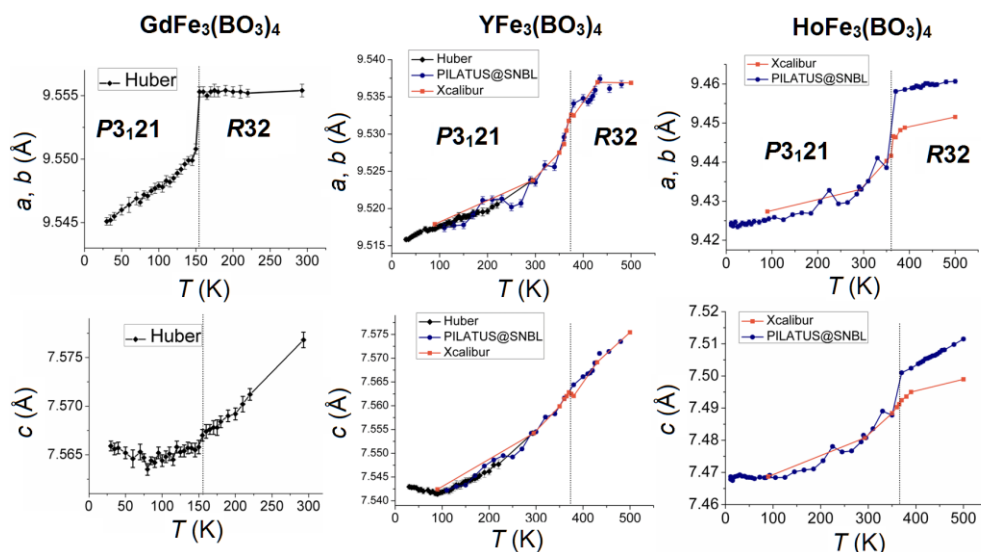


Рис. 1. Зависимость параметров элементарной ячейки монокристаллов $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($R = \text{Ho}, \text{Y}, \text{Gd}$) от температуры.

Для уточнения температуры структурного фазового перехода T_s и анализа структурных изменений в кристаллах получены полные наборы рентгеновских дифракционных данных при нескольких температурах выше и ниже T_s . Проведен анализ количества ($n_{\text{obs}}, I > 3\sigma(I)$) и интенсивности рефлексов, являющихся разрешенными симметрией пр. гр. $P3_121$ и в то же время запрещенными в пр. гр. $R32$. Установлено, что их количество и интенсивность резко увеличивается при снижении температуры. Для кристалла с Ho резкий рост числа и интенсивности запрещенных в пр. гр. $R32$ рефлексов наблюдается ниже 365 К, а для кристалла с Y происходит в интервале 380–350 К вблизи 370 К (рис. 2). Таким образом, температура СФП составила $T_s = 155$ К для $\text{GdFe}_3(\text{BO}_3)_4$, $T_s = 365$ К для $\text{HoFe}_3(\text{BO}_3)_4$ и $T_s = 370$ К для $\text{YFe}_3(\text{BO}_3)_4$.

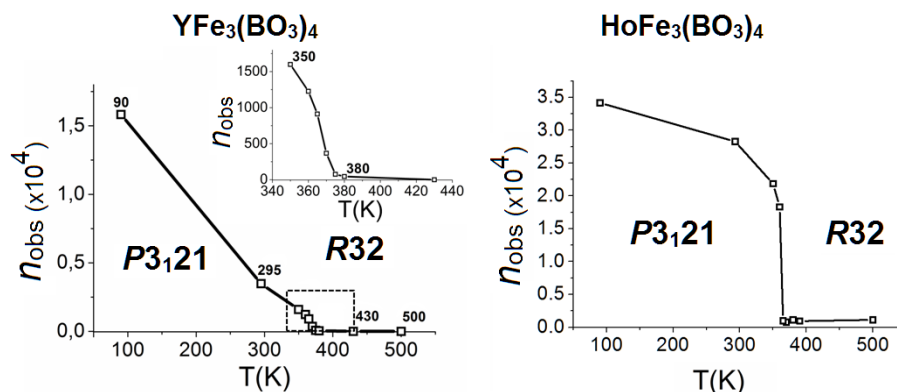


Рис. 2. Температурная зависимость количества рефлексов, запрещенных симметрией пр. гр. $R32$.

Структура монокристаллов $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($R = \text{Ho}, \text{Y}, \text{Gd}$) уточнена при нескольких температурах выше и ниже T_s . Установлено, что примесные атомы Bi , обнаруженные в структуре методом рентгеновского энергодисперсионного элементного анализа, частично замещают атомы РЗЭ. Структура кристаллов состоит из слоев искаженных тригональных призм RO_6 и октаэдров FeO_6 , чередующихся со слоями треугольников BO_3 . Характерной особенностью кристаллической структуры являются геликоидальные цепочки октаэдров FeO_6 , направленные вдоль оси c . При переходе из пр. гр. $R32$ в пр. гр. $P3_121$ исчезает ось третьего порядка, на которой находятся атомы R и B1 , появляется два независимых типа цепочек Fe1O_6 и Fe2O_6 , позиция B2 разделяется на две независимые позиции B2 и B3 . Установлено, что при переходе в низкотемпературную пр. гр. $P3_121$ и дальнейшем понижении температуры в кристаллах наблюдается искажение координационных полиэдров RO_6 , FeO_6 , $\text{B}(2, 3)\text{O}_3$. Расстояния между атомами в геликоидальных цепочках Fe1-O-Fe1 при понижении температуры уменьшаются, а расстояния в цепочках Fe2-O-Fe2 увеличиваются. Углы Fe-O-Fe в цепочках изменяются неоднородно. В месте наибольшего сближения атомов Fe из разных цепочек при понижении температуры расстояние между атомами уменьшается, а в месте наибольшего удаления цепочек атомы Fe удаляются друг от друга в большей степени.

Методом мессбауэровской спектроскопии на ядрах ^{57}Fe изучены структурные, электронные и спиновые состояния ионов железа в кристаллах $R\text{Fe}_3(\text{BO}_3)_4$ ($R = \text{Ho}, \text{Y}, \text{Gd}$). Для соединений уточнена температура Нееля магнитного фазового перехода. Анализ величины изомерного сдвига δ и квадрупольного расщепления Δ показал, что мессбауэровские спектры в низкотемпературной парамагнитной фазе с пр. гр. $P3_121$ не различают двух структурных положений Fe1 и Fe2 и представлены только одним дублетом. Параметры δ и Δ соответствуют высокоспиновому состоянию трехвалентных ионов железа Fe^{3+} в октаэдрическом кислородном окружении. Температурное поведение квадрупольного расщепления Δ коррелирует с полученными в работе структурными данными.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН при поддержке Минобрнауки и при частичной поддержке РФФИ (проекты № 17-02-00766 А, № 18-32-00537 мол_а).

Литература

1. *Vasiliev A.N., Popova E.A. // Low Temp. Phys. 2006. Vol. 32. P. 735.*
2. *Кадомцева А.М., Попов Ю.Ф., Воробьев Г.П. и др. // Физика низких температур. 2010. Т. 36, № 6. С. 640.*
3. *Dyadkin V., Pattison P., Dmitriev V. & Chernyshov D. // J. Synchrotron Rad. 2006. Vol. 23. P. 825.*

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА НОНВАРИАНТНЫХ ТОЧЕК СИСТЕМЫ K, Ca || CO₃, HCO₃, F-H₂O ПРИ 25°C

Л. Солиев, Л. Имомова, Дж. Мусоджонова, И. Джабборов

*Таджикский государственный педагогический университет им. С. Айни, Душанбе, Таджикистан
e-mail: Soliev.Lutfullo@yandex.com*

Основным приемом исследования водно-солевых систем является изучение растворимости с последующим построением их диаграмм состояния [1]. Такой прием возможен только для изучения химических систем, содержащих не более четырех компонентов из-за ограниченности размерности геометрических фигур реального трехмерного пространства, используемых для построения диаграмм состояния исследуемых систем. Кроме того, экспериментальное изучение многокомпонентных систем (содержащих пять и более компонентов) затруднено идентификацией многообразия фазовых равновесий, большими материальными и временными затратами. Для решения вышеперечисленных проблем важную роль играет предварительное прогнозирование возможных фазовых равновесий на геометрических образах исследуемой многокомпонентной системы.

В настоящей работе рассмотрены результаты прогнозирования фазовых равновесий в невариантных точках пятикомпонентной системы $K, Ca \parallel CO_3, HCO_3, F-H_2O$ при $25^\circ C$ методом трансляции [2], который признан специалистами [3] одним из наиболее универсальных методов исследования многокомпонентных систем. Метод трансляции базируется на принципе совместимости геометрических образов n и $n+1$ компонентных систем в одной диаграмме [4]. Согласно методу трансляции, при переходе химической системы из n в $n+1$ компонентное состояние геометрические образы n -компонентных систем увеличивают свою размерность на единицу и трансформируются (невариантные точки превращаются в моновариантные кривые, а моновариантные кривые – в дивариантные поля и т.д.). Трансформированные геометрические образы, транслируясь на уровень $n+1$ компонентного состава, согласно своим топологическим свойствам и требованиям правил фаз Гиббса [1], образуют геометрические образы этого уровня компонентности.

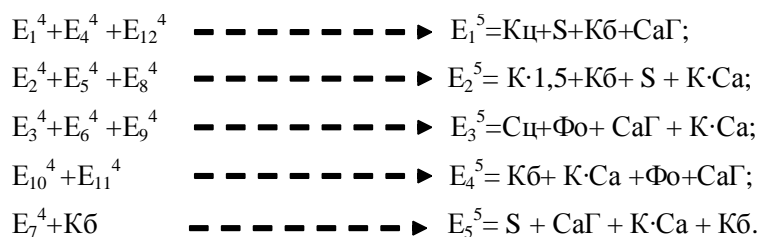
Пятикомпонентная система $K, Ca \parallel CO_3, HCO_3, F-H_2O$ включает четырехкомпонентные системы: $K_2CO_3-KHCO_3-KF-H_2O$; $CaCO_3-Ca(HCO_3)_2-CaF_2-H_2O$; $K, Ca \parallel CO_3, HCO_3-H_2O$; $K, Ca \parallel CO_3, F-H_2O$ и $K, Ca \parallel HCO_3, F-H_2O$. Они частично изучены методом растворимости [5] и частично нами методом трансляции [6, 7]. Для перечисленных четырехкомпонентных систем установлены невариантные точки с характерными для них равновесными твердыми фазами, представленными в таблице.

Равновесные твердые фазы невариантных точек системы $K, Ca \parallel CO_3, HCO_3, F-H_2O$ при $25^\circ C$ на уровне четырехкомпонентного состава

Невариантные точки	Равновесные твердые фазы	Невариантные точки	Равновесные твердые фазы
Система $K_2CO_3-KHCO_3-KF-H_2O$		Система $K, Ca \parallel CO_3, F-H_2O$	
E_1^4	$Kц + S + Kб$	E_8^4	$K \cdot 1.5 + Kб + K \cdot Ca$
E_2^4	$S + K \cdot 1.5 + Kб$	E_9^4	$K \cdot Ca + \Phi_0 + Cц$
Система $CaCO_3-Ca(HCO_3)_2-CaF_2-H_2O$		E_{10}^4	$K \cdot Ca + Kб + \Phi_0$
E_3^4	$Cц + \Phi_0 + CaГ$	Система $K, Ca \parallel HCO_3, F-H_2O$	
Система $K, Ca \parallel CO_3, HCO_3-H_2O$		E_{11}^4	$\Phi_0 + Kб + CaГ$
E_4^4	$Kц + S + CaГ$	E_{12}^4	$Kб + Kц + CaГ$
E_5^4	$S + K \cdot 1.5 + K \cdot Ca$		
E_6^4	$CaГ + K \cdot Ca + Cц$		
E_7^4	$S + K \cdot Ca + CaГ$		

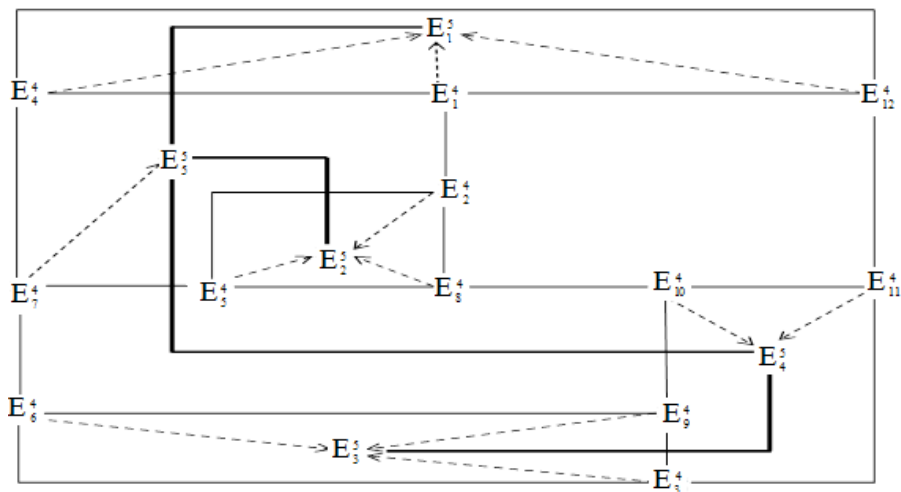
В таблице и далее E обозначает невариантную точку с верхним индексом, указывающим на компонентность системы, и нижним индексом, указывающим на порядковый номер точки. Приняты следующие условные обозначения равновесных твердых фаз: $Kц$ – калицитинит $KHCO_3$; $K \cdot 1.5$ – $K_2CO_3 \cdot 1.5H_2O$; $Kб$ – кароббиит KF ; $K \cdot Ca$ – $K_2CO_3 \cdot CaCO_3$; $Cц$ – кальцит $CaCO_3$; Φ_0 – флюорит CaF_2 ; $CaГ$ – гидрокарбонат кальция $Ca(HCO_3)_2$; S – $K_2CO_3-KHCO_3-H_2O$.

При добавлении пятого компонента в каждой из приведенных в таблице четырехкомпонентных систем четверные невариантные точки, трансформируясь в моновариантные кривые, транслируются на уровень пятикомпонентного состава. Образовавшиеся моновариантные кривые, взаимно пересекаясь (в соответствии с требованиями правил фаз Гиббса), образуют соответствующие пятерные невариантные точки. Математически это можно выразить так:



Схематическая диаграмма [8] фазовых равновесий системы $K, Ca \parallel CO_3, HCO_3, F-H_2O$ при $25^\circ C$, построенная на основании данных, полученных методом трансляции, приведена на рисунке.

Таким образом, установлено, что для системы $K, Ca \parallel CO_3, HCO_3, F-H_2O$ при $25^\circ C$ характерно наличие 5 нонвариантных точек, образованных «сквозной» ($E_1^5, E_2^5, E_3^5, E_4^5$) и односторонней (E_5^5) [2] трансляцией.



Схематическая диаграмма фазовых равновесий системы $K, Ca \parallel CO_3, HCO_3, F-H_2O$ при $25^\circ C$, построенная методом трансляции.

Литература

1. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. 503 с.
2. Солиев Л. Прогнозирование строения диаграмм фазовых равновесий многокомпонентных водно-солевых систем методом трансляции. М., 1987. 28 с. Деп. в ВИНТИ АН СССР 20.12.87г., № 8990-В87.
3. Горощенко Я.Г., Солиев Л. // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32, № 7. С. 1676.
4. Горощенко Я.Г. Массцентрический метод изображения многокомпонентных систем. Киев: Наукова думка, 1982. 264 с.
5. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. Т. II, кн. 1, 2. СПб.: Химиздат, 2004. 1247 с.
6. Солиев Л., Мусоджонова Дж., Худоербекова З., Имомова Л. // Вестник Таджикского национального университета (сер. естественных наук). 2015. № 1/6 (191). С. 108.
7. Солиев Л., Мусоджонова Дж., Имомова Л., Джабборов И. // Вестник Таджикского национального университета (сер. естественных наук). 2016. № 1/1 (192). С. 240.
8. Солиев Л. // Журн. неорган. химии. 1988. Т. 33, № 5, С. 1305.

СУБСОЛИДУСНЫЕ ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $Li_2MoO_4-K_2MoO_4-MgMoO_4$, СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА $K_{3+x}Li_{1-x}Mg_4(MoO_4)_6$

З. А. Солодовникова¹, С. Ф. Солодовников¹, Т. Ю. Кардаш², Е. С. Золотова¹,
О. А. Гуляева¹, Н. Ф. Уваров³

¹ Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

² Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

³ Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск

e-mail: zoya@niic.nsc.ru

Проведено рентгенографическое исследование субсолидусных фазовых равновесий в системе $Li_2MoO_4-K_2MoO_4-MgMoO_4$, образцы которой отжигали при $480-570^\circ C$ в течение 200 ч. Найдено, что на квазибинарном разрезе $K_2Mg_2(MoO_4)_3-Li_2Mg_2(MoO_4)_3$ образуется нестехиометрический

тройной молибдат $K_{3+x}Li_{1-x}Mg_4(MoO_4)_6$ ($0 \leq x \leq 0.30$), который изоструктурен натрий-ионному проводнику II- $Na_3Fe_2(AsO_4)_3 = (Na_5\Box)(Na)(Fe)(Fe)_3(AsO_4)_6$ [1]. При $730^\circ C$ соединение распадается в твердом состоянии на смесь β - $K_2Mg_2(MoO_4)_3$ и $Li_2Mg_2(MoO_4)_3$. С учетом данных об образовании тройного молибдата установлено субсолидусное строение системы Li_2MoO_4 – K_2MoO_4 – $MgMoO_4$ при $550^\circ C$, которое представлено на рис. 1.

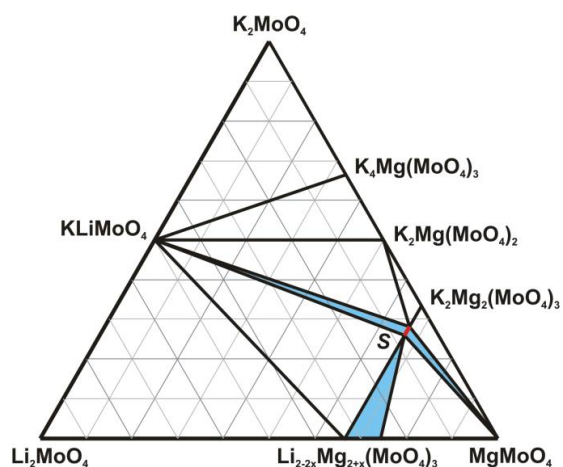


Рис. 1. Триангуляция системы Li_2MoO_4 – K_2MoO_4 – $MgMoO_4$ при $550^\circ C$; голубым выделены двухфазные области; S – область гомогенности тройного молибдата $K_{3+x}Li_{1-x}Mg_4(MoO_4)_6$.

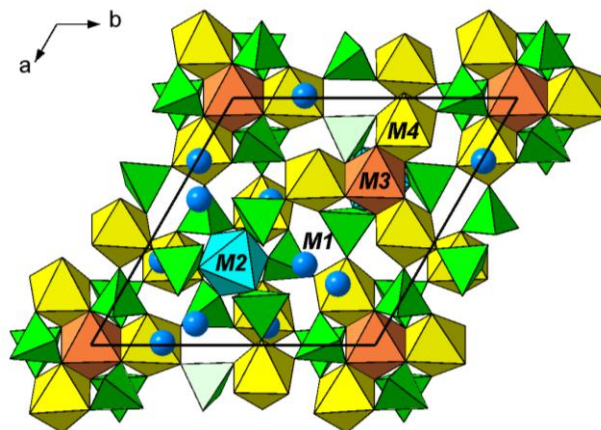


Рис. 2. Проекция структуры $K_{3.11}Li_{0.89}Mg_4(MoO_4)_6$ на плоскость (001). Распределение катионов в позициях: M1 – $K_{0.5}\Box_{0.5}$; M2 – $Mg_{0.89}K_{0.11}$; M3 – $Li_{0.89}Mg_{0.11}$; M4 – Mg.

Бесцветные кристаллы тройного соединения, полученные спонтанной кристаллизацией расплава смеси $Li_2MoO_4 + 2 K_2MoO_4 + 2 MgMoO_4 + 2 K_2Mo_2O_7$, охлажденного от $610^\circ C$, изучены методом РСА. В структуре $K_{3.11}Li_{0.89}Mg_4(MoO_4)_6$ ($a = 14.3541(2)$, $c = 19.7338(4)$ Å, пр. гр. $R\bar{3}c$, $Z = 6$, $R = 0.0191$) присутствует трехмерный каркас из тетраэдров MoO_4 и кислородных октаэдров вокруг трех Mg-содержащих позиций, где каждый $(Li, Mg)O_6$ -октаэдр делит общие ребра с тремя MgO_6 -октаэдрами, тогда как $(Mg, K)O_6$ -октаэдры остаются изолированными. Большие пустоты каркаса наполовину заняты ионами калия. Необычная особенность структуры – изоморфное замещение (Mg, K) , аналогичное изоморфизму (Mn, K) и (Co, K) , ранее выявленному в изоструктурных тройных молибдатах $K_{3.07}Li_{0.93}Mn_4(MoO_4)_6$ и $K_{3.30}Li_{0.70}Co_4(MoO_4)_6$ [2]. Измерения электропроводности $K_3LiMg_4(MoO_4)_6$ показали, что ее величина при $400^\circ C$ составляет $5 \cdot 10^{-7}$ См/см, а энергия активации 1.10 эВ.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФАНО России и частичной финансовой поддержке РФФИ (проект № 17-03-00333).

Литература

1. D'Yvoire F., Bretey E., Collin G. // Solid State Ionics. 1988. Vol. 28–30. P. 1259.
2. Солодовников С.Ф., Хайкина Е.Г., Солодовникова З.А. и др. // Докл. РАН. 2007. Т. 416. С. 60.

ИЗУЧЕНИЕ РАСТВОРИМОСТИ СИСТЕМЫ Na, Ca || CO₃, HCO₃–H₂O ПРИ 25°C

Л. Солиев, М. Т. Джумаев, Б. Б. Джабборов, З. П. Худоёрбекова

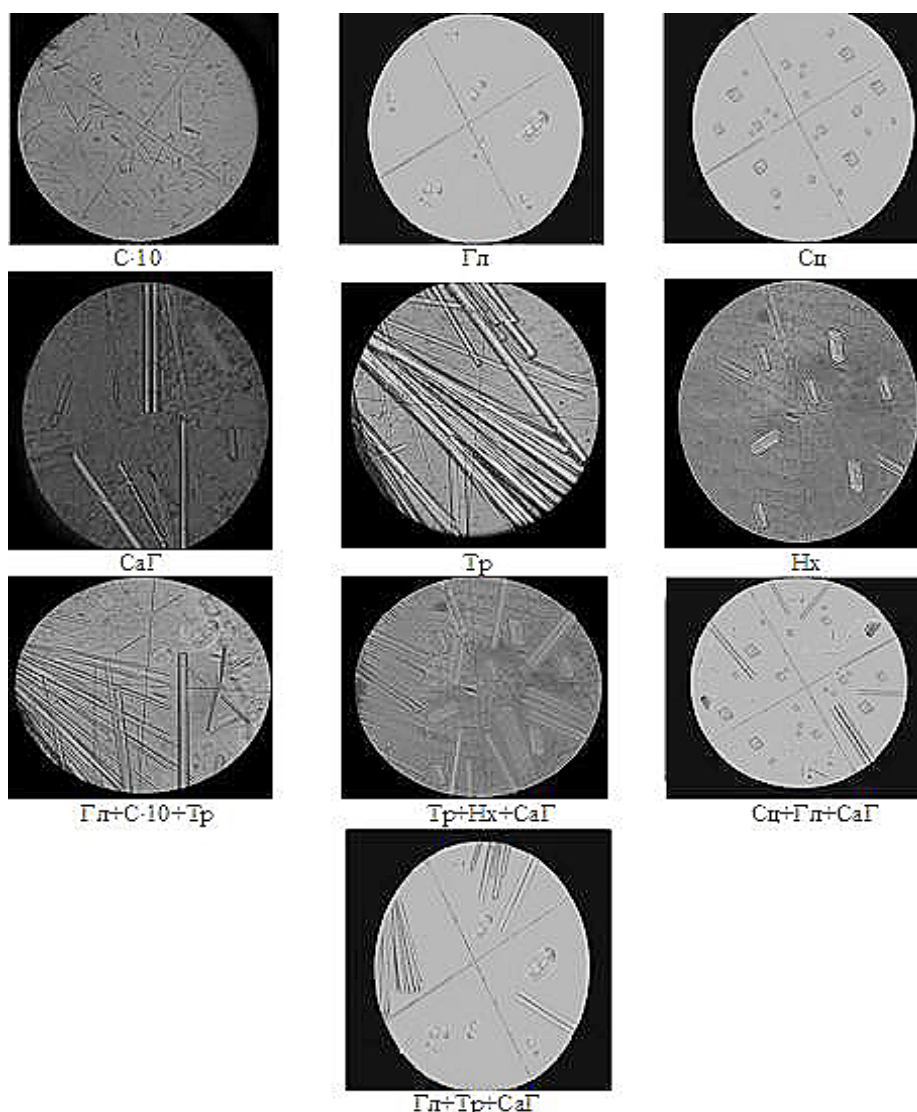
Таджикский государственный педагогический университет им. С. Айни, Душанбе, Таджикистан
e-mail: Soliev.Lutfullo@yandex.com, Jumaev_m@bk.ru

Изучение растворимости химических систем необходимо для создания оптимальных условий галургической переработки природного и технического (отходы производства) сырья. Карбонаты и гидрокарбонаты натрия и кальция являются составными частями жидких отходов промышленного производства алюминия [1, 2], и поэтому знание концентрационных параметров их образования (кристаллизации) необходимо для утилизации этих отходов.

В настоящей работе обсуждены результаты изучения растворимости системы $\text{Na, Ca} \parallel \text{CO}_3, \text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 25°C с целью установления концентрационных параметров отдельной или совместной кристаллизации характерных для этой системы при данной температуре солей. Рассматриваемая система ранее [3] была исследована методом трансляции [4] и построена ее замкнутая фазовая диаграмма.

Для системы $\text{Na, Ca} \parallel \text{CO}_3, \text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 25°C , согласно [5], характерны следующие равновесные твердые фазы: CaCO_3 – кальцит (Сц); $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – гейлюссит (Гл); NaHCO_3 – нахколит (Нх); $\text{NaHCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – трона (Тр); $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ – кальций гидрокарбонат (СаГ) и $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – С·10.

Для опытов использованы NaHCO_3 (х.ч.), Na_2CO_3 (ч.), CaCO_3 (ч.), $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ (х.ч.). Исходя из данных растворимости в трехкомпонентных системах $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{NaHCO}_3\text{-Ca}(\text{HCO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ и $\text{CaCO}_3\text{-Ca}(\text{HCO}_3)_2\text{-H}_2\text{O}$ при 25°C [5] и схемы трансляции неинвариантных точек этих трехкомпонентных систем на уровень четырехкомпонентного состава [3], были приготовлены смеси насыщенных растворов с соответствующими равновесными твердыми фазами. Приготовленные смеси перемешивая термостатировали при 25°C до достижения равновесия, которое устанавливалось по неизменности фазового состава осадков наблюдением с помощью микроскопа «ПОЛАМ-Р 311». После достижения равновесия жидкая фаза (насыщенный раствор) подвергалась химическому анализу, а твердая фаза – кристаллооптическому анализу, результаты которых представлены в таблице и на рисунке.



Микрофотографии равновесных твердых фаз системы $\text{Na, Ca} \parallel \text{CO}_3, \text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 25°C .

Растворимость системы Na, Ca || CO₃, HCO₃–H₂O при 25°C

Состав жидкой фазы, мас. %					Фазовый состав осадков
Na ₂ CO ₃	CaCO ₃	NaHCO ₃	Ca(HCO ₃) ₂	H ₂ O	
22.95	–	–	–	77.05	C·10
–	0.0048	–	–	99.9952	Сц
–	–	9.39	–	90.61	Нх
–	–	–	0.0160	99.984	СаГ
20.80	–	2.50	–	76.70	Тр
20.30	0.0042	м	–	79.69	Гл
7.85	0.00336	3.72	–	88.4266	С·10 + Тр + Гл
9.83	–	4.682	0.0229	85.4651	Тр + Нх + СаГ
–	0.00423	4.415	0.0215	95.5592	Сц + СаГ + Гл
8.674	–	3.918	0.0198	87.3882	Тр + Гл + СаГ

Литература

1. Морозова В.А., Ржещицкий Э.П. // Журн. прикл. химии. 1976. Т. 49, № 5. С. 1152.
2. Морозова В.А., Ржещицкий Э.П. // Журн. неорганической химии. 1977. Т. 22, № 3. С. 873.
3. Солиев Л., Джумаев М.Т., Икбол Г., Низомов И. // ДАН Республики Таджикистан. 2012. Т. 55, № 3. С. 220.
4. Солиев Л. Прогнозирование строения диаграмм фазовых равновесий многокомпонентных водно-солевых систем методом трансляции. М., 1987. 28 с. Деп. А ВИНТИ АН СССР 20.12.87 г. № 8990-В87.
5. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. Т. I, кн. 1–2. СПб.: Химиздат, 2003. 1152 с.

СТРОЕНИЕ ФАЗОВОГО КОМПЛЕКСА СИСТЕМЫ K₂SO₄–MgSO₄–CaSO₄–H₂O ПРИ 0 И 25°C

Л. Солиев, С. Умарали, А. Тошов

Таджикский государственный педагогический университет им. С. Айни, Душанбе, Таджикистан
e - mail: Soliev.Lutfullo@yandex.com

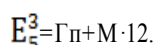
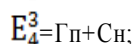
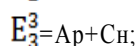
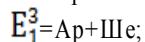
Четырехкомпонентная система K₂SO₄–MgSO₄–CaSO₄–H₂O является составной частью более сложной пятикомпонентной системы K, Mg, Ca || SO₄, Cl–H₂O, закономерности фазовых равновесий в которой определяют оптимальные условия галлурической переработки природного и технического (отходы производство) минерального сырья, содержащего сульфаты и хлориды калия, магния и кальция. Как показывает анализ литературы [1], исследуемая четырехкомпонентная система достаточно хорошо изучена методом растворимости при 25 и 0°C, но отсутствуют данные о строении ее фазового комплекса.

Так как экспериментальное изучение подобных систем требует значительных временных и материальных затрат, нами предпринята попытка предварительного прогнозирования строения фазового комплекса системы K₂SO₄–MgSO₄–CaSO₄–H₂O при 0°C. Для этой цели использован метод трансляции [2], который вытекает из принципа совместимости элементов n и $n+1$ компонентных систем в одной диаграмме [3] и признан одним из универсальных и эффективных методов исследования многокомпонентных систем [4].

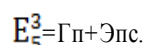
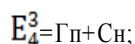
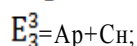
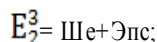
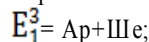
Согласно методу трансляции, увеличение компонентности системы с n до $n+1$ сопровождается трансформацией геометрических образов n компонентных систем с последующей трансляцией их на уровень $n+1$ компонентного состава. Трансформированные и транслированные на уровень $n+1$ компонентного состава геометрические образы, согласно своим топологическим свойствам и требованиям правил фаз Гиббса [5], образуют элементы строения фазового комплекса исследуемой системы.

Исследуемая четырехкомпонентная система характеризуется наличием следующих равновесных твердых фаз при 0 и 25°C: Гп – гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; Ар – арканит K_2SO_4 ; Ше – шенит $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и Сн – сингенит $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ для изотермы 0°C, а также $\text{MgSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ для изотермы 0°C, Эпс – эпсомит $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и Пг – полигалит $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – для изотермы 25°C: Для них на уровне трехкомпонентного состава характерны следующие невариантные точки с соответствующими равновесными твердыми фазами:

Изотерма 0°C:

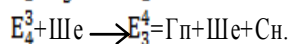
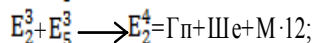
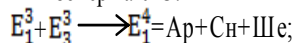


Изотерма 25°C:

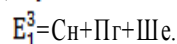
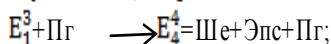
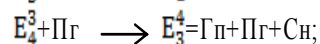
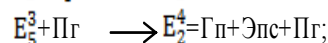
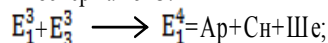


При добавлении четвертого компонента и образованием при 25°C фазы полигалита $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ эти тройные невариантные точки трансформируются (превращаются в моновариантные кривые). Образовавшиеся моновариантные кривые участвуют в формировании следующих четверных невариантных точек с характерными для них равновесными твердыми фазами.

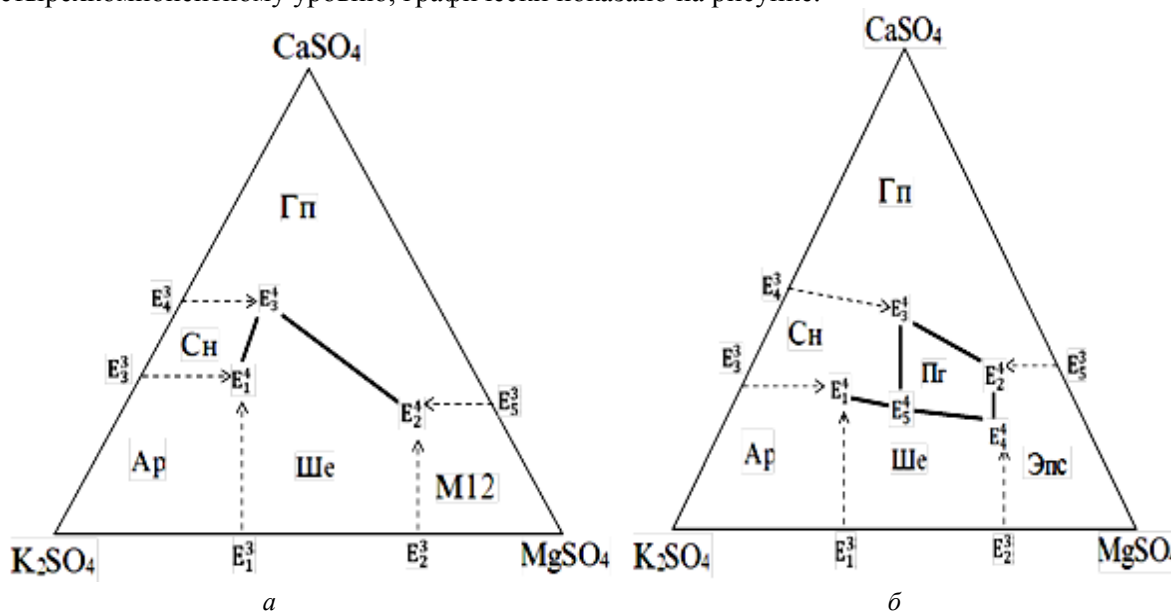
Изотерма 0°C:



Изотерма 25°C:



Формирование геометрических образов и фазового комплекса системы $\text{K}_2\text{SO}_4\text{--MgSO}_4\text{--CaSO}_4\text{--H}_2\text{O}$ при 0 и 25°C, установленные методом трансляции при переходе от трехкомпонентного к четырехкомпонентному уровню, графически показано на рисунке.



Строение фазового комплекса системы $\text{K}_2\text{SO}_4\text{--MgSO}_4\text{--CaSO}_4\text{--H}_2\text{O}$ при 0 (а) и 25°C (б), установленные методом трансляции.

Литература

1. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. Т. 2, кн. 1–2. СПб.: Химиздат, 2004. 1248 с.

2. Солиев Л. Прогнозирование строения диаграмм фазовых равновесий многокомпонентных водно-солевых систем методом трансляции. М., 1987. 28 с. Деп. А ВИНТИ АН СССР 20.12.87 г., № 8990-B87.
3. Горощенко Я.Г. Масцентрический метод изображения многокомпонентных систем. Киев: Наукова думка, 1982. 264 с.
4. Горощенко Я.Г., Солиев Л. // Журн. неорган. химии. 1987. Т. 32, № 7. С. 1976.
5. Аносов В.Я., Озерова М.Н., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука, 1976. 503 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ СИСТЕМЫ Na, Ca || SO₄, F–H₂O ПРИ 0 И 25°C

Л. Солиев, М. Усмонов, А. Холмуродов

Таджикский государственный педагогический университет им. С. Айни, Душанбе, Таджикистан
e-mail: Soliev.lutfullo@yandex.com; usmonov.86@mail.

Исследуемая четырехкомпонентная система Na, Ca || SO₄, F–H₂O является составной частью более сложной шестикомпонентной системы Na, Ca || SO₄, CO₃, HCO₃, F–H₂O, закономерности фазовых равновесий в которой определяют условия утилизации жидких отходов алюминиевого производства. Сточные воды отделений регенерации криолита алюминиевых заводов содержат фториды, карбонаты, гидрокарбонаты и сульфаты натрия и кальция [1, 2].

В настоящей работе рассмотрены результаты исследования системы Na, Ca || SO₄, F–H₂O при 0 и 25°C методом растворимости с целью установления концентрационных параметров положения ее геометрических образов и соотношения полей кристаллизации индивидуальных равновесных твердых фаз. Ранее данная система была исследована методом трансляции и построена диаграмма ее фазового комплекса при 0 и 25°C [3, 4].

Равновесными твердыми фазами исследуемой системы при 0 и 25°C являются: Na₂SO₄·10H₂O – мирабилит (Мб); CaSO₄·2H₂O – Гипс (Гп); NaF – вильомит (Во); CaF₂ – флюорит (Фо); Na₂SO₄·CaSO₄ – глауберит (Гб); Na₂SO₄·NaF – шейерит (Шр).

Исходя из данных, полученных методом трансляции [3, 4], а также литературных данных [5, 6], нами предварительно были приготовлены смеси осадков с насыщенными растворами, соответствующими неинвариантным точкам составляющих исследуемую четырехкомпонентную систему трехкомпонентных систем: NaF–CaF₂–H₂O; Na₂SO₄–CaSO₄–H₂O; NaF–Na₂SO₄–H₂O и CaF₂–CaSO₄–H₂O при 0 и 25°C для которых характерны следующие неинвариантные точки с равновесными твердыми фазами:

	Изотерма 0 °C	Изотерма 25 °C
Система Na ₂ SO ₄ –CaSO ₄ –H ₂ O:	$E_1^3 = \text{Мб} + \text{Гб}$.	$E_{1,2}^3 = \text{Гб} + \text{Мб}$; $E_{2,3}^3 = \text{Гб} + \text{Гп}$.
Система NaF–CaF ₂ –H ₂ O:	$E_2^3 = \text{Во} + \text{Фо}$.	$E_{3,4}^3 = \text{Во} + \text{Фо}$.
Система NaF–Na ₂ SO ₄ –H ₂ O:	$E_3^3 = \text{Во} + \text{Мб}$.	$E_{4,5}^3 = \text{Во} + \text{Шр}$; $E_{5,6}^3 = \text{Мб} + \text{Шр}$.
Система CaF ₂ –CaSO ₄ –H ₂ O:	$E_4^3 = \text{Гп} + \text{Фо}$.	$E_6^3 = \text{Гп} + \text{Фо}$.

Приготовленные насыщенные растворы с соответствующими равновесными твердыми фазами перемешивая термостатировали при 0 и 25°C до достижения равновесия. Термостатирование проводили в ультратермостате U-8, заполненном тающим льдом для 0°C. Перемешивание смеси осуществляли с помощью магнитной мешалки PD-09 в течение 50–100 ч. Температура поддерживалась с точностью ±0.1°C с помощью контактного термометра. За кристаллизацией твердых фаз наблюдали с помощью микроскопа «ПОЛАМ-Р 311». После достижения равновесия в системе равновесные твердые фазы сфотографировали цифровым фотоаппаратом «SONY-DSC-S500». Достижение равновесия устанавливалось по неизменности фазового состава осадков. Отделение жидкой и твердой фаз осуществляли с помощью вакуумного насоса через обеззоленную (синяя лента) фильтровальную бумагу на воронке Бюхнера. Осадок после фильтрации промывали 96 %-м этиловым спиртом и высушивали при 120°C. Химический анализ продуктов проводили по известным методикам.

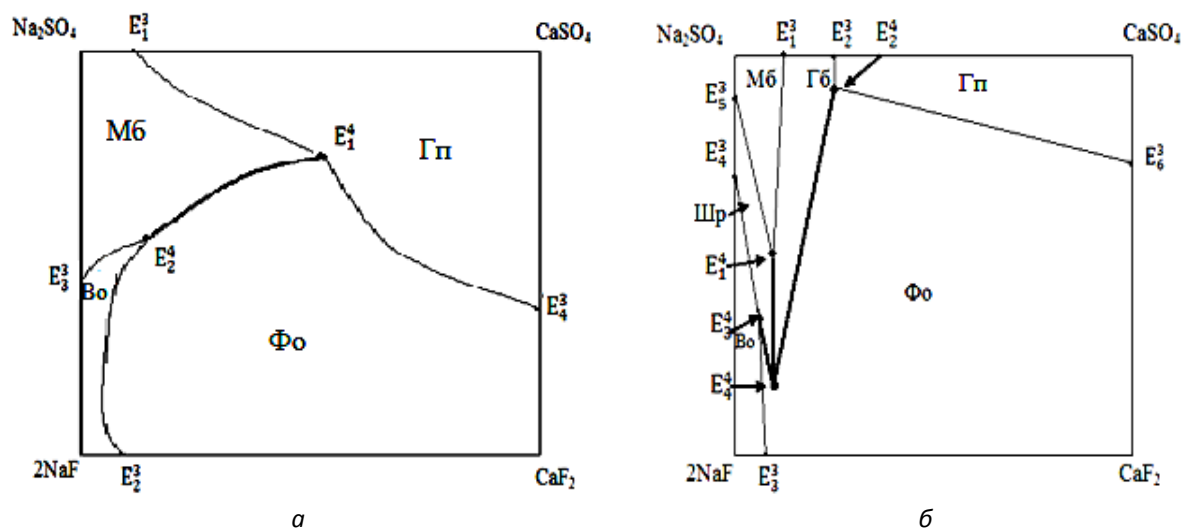
Результаты анализа равновесных жидких фаз для тройных невариантных точек взяты из [5], а для четверных невариантных точек, выполненных нами, представлены в таблице.

На основании литературных данных (для тройных невариантных точек) и полученных нами (для четверных невариантных точек) массцентрическим методом [7] построена диаграмма растворимости системы Na, Ca || SO₄, F–H₂O при 0 и 25 °С (рисунок).

В таблице и на рисунке E – обозначение невариантной точки, верхний индекс – компонентность системы, нижний индекс – порядковый номер невариантной точки. Как видно, флюорит (CaF₂) обладает наименьшей растворимостью, поэтому поле его кристаллизации занимает значительную часть диаграммы.

Химический состав равновесных жидких фаз четверных невариантных точек системы Na, Ca || SO₄, F–H₂O при 0 и 25 °С

Невариантная точка	Состав равновесной жидкой фазы, мас. %					Равновесные твердые фазы
	Na ₂ SO ₄	NaF	CaSO ₄	CaF ₂	H ₂ O	
Изотерма 0 °С						
E ₁ ⁴	4.9	2.51	–	0.8	91.8	Во + Мб + Фо
E ₂ ⁴	4.2	–	2.9	1.6	91.3	Гп + Мб + Фо
Изотерма 25 °С						
E ₁ ⁴	2.84	1.74	0.123	–	95.27	Гб + Мб + Шпр
E ₂ ⁴	1.87	–	0.024	0.080	98.026	Гб + Гп + Фо
E ₃ ⁴	1.12	2.31	–	0.020	96.55	Во + Шпр + Фо
E ₄ ⁴	2.83	5.18	0.107	0.029	91.85	Гб + Шпр + Фо



Солевая часть диаграммы растворимости системы Na, Ca || SO₄, F–H₂O:
а – при 0 °С; б – при 25 °С.

Литература

1. Морозова В.А., Ржечицкий Э.П. // Журн. прикл. химии. 1976. Т. 49, № 5. С. 1152.
2. Морозова В.А., Ржечицкий Э.П. // Журн. неорган. химии. 1977. Т. 22, № 3. С. 873.
3. Солиев Л., Усмонов М. // ДАН РТ. 2011. Т. 54, № 9. С. 754.
4. Солиев Л., Усмонов М. // ДАН РТ. 2010. Т. 53, № 8. С. 612.
5. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. Т. 1, кн. 1–2. СПб.: Химиздат. 2003. 1151 с.
6. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. Т. II, кн. 1–2. СПб.: Химиздат. 2004. 1247 с.
7. Горощенко Я.Г. Массцентрический метод изображения многокомпонентных систем. Киев: Наукова думка, 1982. 264 с.

СЕМЕЙСТВО СОЕДИНЕНИЙ $\text{Na}_9\text{R}(\text{XO}_4)_6$ КАК ОСНОВА ДЛЯ СОЗДАНИЯ НОВЫХ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

А. А. Савина¹, В. А. Морозов², А. Л. Бузлуков³, Н. И. Медведева⁴, Я. В. Бакланова⁴,
Е. Г. Хайкина^{1,5}, Т. А. Денисова⁴, Б. И. Лазорьяк²

¹ Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

³ Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург

⁴ Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург

⁵ Бурятский государственный университет, Улан-Удэ

e-mail: Alex551112@mail.ru

В работе представлены результаты изучения семейства изоформульных соединений $\text{Na}_9\text{R}(\text{XO}_4)_6$ ($X = \text{Mo}, R = \text{In}, \text{Sc}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Al}; X = \text{W}, R = \text{Sc}$), сформированного нами ранее. Методом Ритвельда по порошковым данным уточнено кристаллическое строение большинства этих фаз (табл.) и подтверждена их изоструктурность (кроме $\text{Na}_9\text{Al}(\text{MoO}_4)_6$) ранее синтезированному и охарактеризованному нами соединению $\text{Na}_9\text{Fe}(\text{MoO}_4)_6$ [1], структурно родственному натрий-ионному проводнику $\text{II-Na}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$ [2]. В случае алюминиевой фазы наблюдается моноклинное искажение, подтвержденное с помощью метода электронной дифракции [3].

Кристаллографические и термические характеристики соединений $\text{Na}_9\text{R}(\text{XO}_4)_6$

Соединение	Пр.гр.	Параметры элементарной ячейки	$V, \text{Å}^3$	$T_{\text{пл.}}, \text{°C}$
$\text{Na}_9\text{Sc}(\text{WO}_4)_6^*$	$R\bar{3}$	$a = 14.9995(5), b = 19.3327(6) \text{ Å}$	3766.8	668
$\text{Na}_9\text{In}(\text{MoO}_4)_6^*$	$R\bar{3}$	$a = 15.0827(6), b = 19.1638(9) \text{ Å}$	3775.5	653
$\text{Na}_9\text{Sc}(\text{MoO}_4)_6^*$	$R\bar{3}$	$a = 15.0087(3), b = 19.1943(4) \text{ Å}$	3744.5	673
$\text{Na}_9\text{Fe}(\text{MoO}_4)_6^{**}$	$R\bar{3}$	$a = 14.8264(2), b = 19.2402(3) \text{ Å}$	3662.8	632
$\text{Na}_9\text{Ga}(\text{MoO}_4)_6^*$	$R\bar{3}$	$a = 14.7638(4), b = 19.2591(6) \text{ Å}$	3635.5	579
$\text{Na}_9\text{Al}(\text{MoO}_4)_6^*$	$C2/c$	$a = 15.4067(3), b = 14.6428(3), c = 10.6250(2) \text{ Å},$ $\beta = 93.9910(17)^\circ$	2391.2	600

* данные, полученные при уточнении структуры методом Ритвельда;

** данные РСА монокристалла.

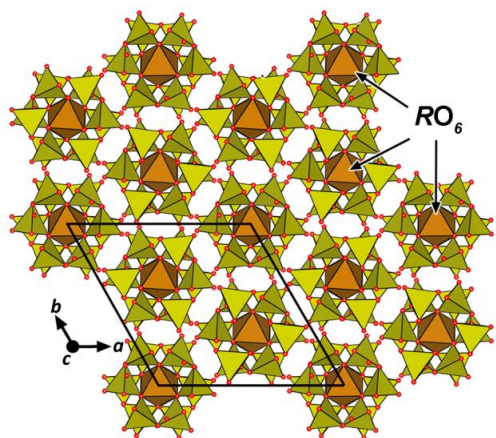


Рис. 1. Общий вид структуры $\text{Na}_9\text{R}(\text{XO}_4)_6$
($X = \text{Mo}, R = \text{In}, \text{Sc}, \text{Fe}; X = \text{W}, R = \text{Sc}$).

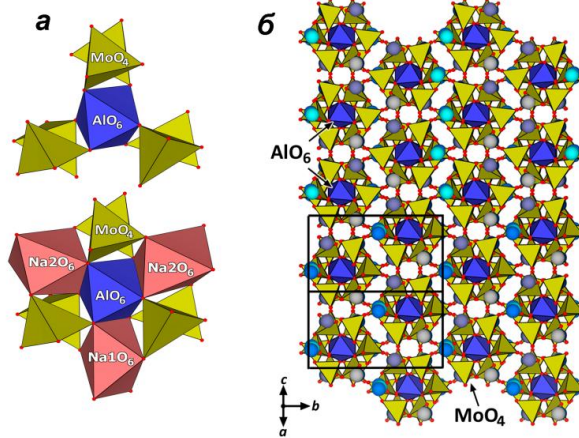


Рис. 2. Кластер $[\text{Al}(\text{MoO}_4)_6]^{9-}$ (сверху) и фрагмент, составленный из $[\text{Al}(\text{MoO}_4)_6]^{9-}$ кластера и трех NaO_6 -октаэдров (а) в структуре $\text{Na}_9\text{Al}(\text{MoO}_4)_6$; общий вид структуры $\text{Na}_9\text{Al}(\text{MoO}_4)_6$ (б) (большими сферами обозначены атомы Na).

В структурах изученных соединений все катионы упорядочены, атомы Мо координированы тетраэдрически, катионы R^{3+} – октаэдрически. Атомы Na1 и Na2 (Na1, Na2 и Na3 для $R = \text{Al}$) имеют весьма искаженную октаэдрическую координацию; Na3 (в случае $R = \text{Al}$ – Na4 и Na5) координированы пятью атомами кислорода (координационный полиэдр – квадратная пирамида или тригональная бипирамида) (рис. 1, 2). Основу структур $\text{Na}_9\text{R}(\text{XO}_4)_6$ составляют полиэдрические кластеры, образованные центральным RO_6 -октаэдром и присоединенными к нему

ребрами тремя Na1O_6 -октаэдрами (для $R = \text{Al}$ – одним Na1O_6 -октаэдром и двумя Na2O_6 -октаэдрами) (рис. 2а). Такие кластеры объединяются между собой через общие вершины с мостиковыми MoO_4 -тетраэдрами в трехмерный каркас. В пустотах каркаса размещаются атомы Na2 и Na3 (в случае $R = \text{Al}$ – Na3 , Na4 и Na5) (рис. 2, б).

Изучены электрофизические свойства большинства фаз рассматриваемой серии (в качестве примера на рис. 3, а приведены результаты, полученные для $\text{Na}_9\text{Al}(\text{MoO}_4)_6$). Установлено, что соединения обладают высокой ионной проводимостью по катионам Na^+ , величина которой достигает значений порядка 10^{-2} – 10^{-3} См/см, что превышает проводимость $\text{II-Na}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$ и близко к соответствующим характеристикам соединений типа NASICON. Для ионных проводников $\text{Na}_9R(\text{MoO}_4)_6$ проведен анализ спектров ЯМР ^{23}Na в интервале температур 300–750 К в сочетании с *ab initio* расчетами электронной структуры и параметров градиента электрического поля, что позволило идентифицировать наблюдающиеся ЯМР сигналы и соотнести их с определенными кристаллографическими позициями ионов натрия в структуре соединения. Схема ионного транспорта для $\text{Na}_9\text{Al}(\text{MoO}_4)_6$, полученная из совокупности структурных, ЯМР-результатов и электрофизических характеристик, приведена на рис. 3, б.

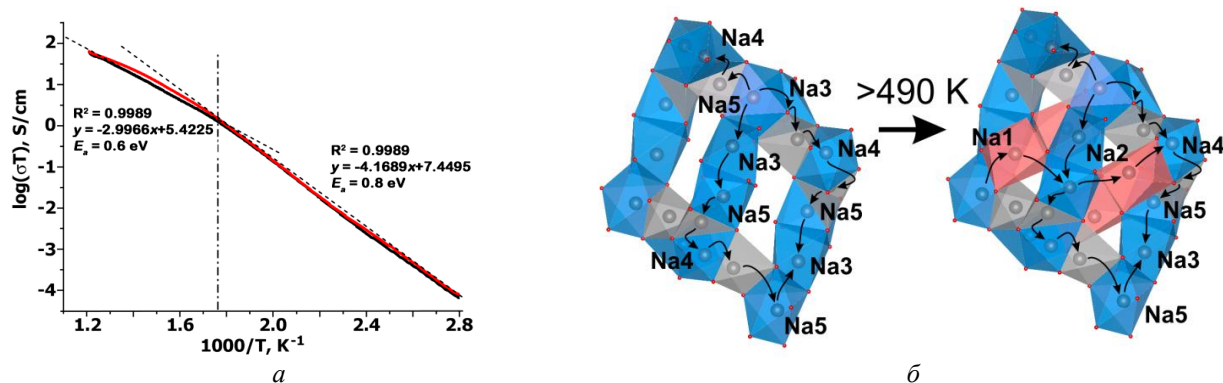


Рис. 3. Температурная зависимость проводимости (а) и схема транспорта ионов Na^+ (б) в $\text{Na}_9\text{Al}(\text{MoO}_4)_6$.

Установлено, что в интервале температур $300 < T < 490$ К движение ионов Na^+ происходит исключительно по позициям Na3 – Na5 , что обусловлено более короткой длиной скачка иона Na^+ ; при этом скачки в подрешетке Na3 – Na5 происходят через некоторые промежуточные узлы. Кроме того, наличие корреляционных эффектов, замедляющих диффузию ионов Na^+ в подрешетке позиций Na3 – Na5 при $T < 575$ К, обусловлено взаимодействием диффундирующего иона со «статическими» ионами Na1 – Na2 . Ионы натрия в узлах Na1 и Na2 «активируются» только при $T \geq 490$ К, но не путем прямых перескоков $\text{Na1} \leftrightarrow \text{Na2}$, а через химический обмен с подсистемой узлов Na3 – Na5 (рис. 2, б). В отличие от подсистемы узлов Na3 – Na5 , формирующих непрерывные пути для диффузии на далекие расстояния, позиции Na1 и Na2 локализованы друг относительно друга, и прямые скачки между этими узлами невозможны. Сделано заключение, что корреляционные эффекты в движении по позициям Na3 – Na5 исчезают тогда, когда ионы Na1 – Na2 вовлекаются в диффузионные процессы. Сочетание этих эффектов приводит к уменьшению эффективного значения E_a , что согласуется с данными электрофизических измерений.

Структура двойных молибдатов $\text{Na}_9R(\text{MoO}_4)_6$ ($R = \text{In}, \text{Sc}$) предполагает заполнение трех типов позиций. Ионы Na1 и Na2 находятся в позициях с октаэдрическим анионным окружением, тогда как Na3 – в 5-координированных узлах; причем соотношение заселенности 6- и 5-координированных позиций составляет 2:1. Особенностью диффузии ионов натрия в молибдатах Sc и In в отличие от аналога Al является отсутствие корреляционных эффектов. Показано, что при переходе $\text{In} \rightarrow \text{Sc} \rightarrow \text{Al}$ динамические характеристики в целом возрастают, что находится в соответствии с измерениями проводимости соединений $\text{Na}_9R(\text{MoO}_4)_6$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 16-03-00510 и 16-03-00164).

Литература

1. Savina A.A., Solodovnikov S.F., Basovich O.M. et al. // J. Solid State Chem. 2013. Vol. 205. P. 149.
2. d'Yvoire F., Pintard-Screpel M., Bretey E. // Solid State Ionics 1986. Vol. 18/19. P. 502.
3. Savina A.A., Morozov V.A., Buzlukov A.L. et al. // Chem. Mater. 2017. Vol. 29. P. 8901.

КРИСТАЛЛОХИМИЯ И ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ АЛЛЮОДИТОПОДОБНЫХ МОЛИБДАТОВ И ВОЛЬФРАМАТОВ

С. Ф. Солодовников^{1,2}, А. А. Савина³, В. Н. Юдин^{1,2}, О. А. Гуляева¹, З. А. Солодовникова¹,
Е. С. Золотова¹, Е. Г. Хайкина^{3,4}, С. Ю. Стефанович⁵

¹ Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

² Новосибирский национальный исследовательский государственный университет

³ Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ

⁴ Бурятский государственный университет, Улан-Удэ

⁵ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва
e-mail: solod@niic.nsc.ru

Ортофосфаты и сульфаты переходных металлов с каркасной структурой типа аллюодита $(\text{Na}, \text{Ca})(\text{Mn}, \text{Mg}, \text{Fe}^{2+})(\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+})_2(\text{PO}_4)_3$ [1] в последние годы активно изучаются как перспективные катодные материалы для Li- и Na-ионных батарей [2]. В этой же структуре кристаллизуются некоторые арсенаты и ванадаты, а также ряд двойных молибдатов и вольфраматов натрия, двух- и трехвалентных металлов [3]. Общая структурная формула фаз типа аллюодита $X(2)X(1)M(1)M(2)_2(\text{TO}_4)_3$ [1], где X – крупные катионы Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Rb^{2+} и др. с КЧ = 8; M – октаэдрические катионы, $T = \text{P}, \text{As}, \text{V}, \text{S}, \text{Mo}, \text{W}$. Катионы $M(1)$, X и катионные вакансии размещаются в идущих вдоль оси c каналах 3D каркаса $[M(2)_2(\text{TO}_4)_3]_{3\infty}$, которые обеспечивают натрий-ионный транспорт по позициям $X(2)$. Состав, структуру и ионную проводимость фаз этого типа можно изменять, замещая натрий на более крупные щелочные ионы.

При исследовании фазообразования в системах $\text{Na}_2\text{ЭO}_4\text{--A}_2\text{ЭO}_4\text{--R}_2(\text{ЭO}_4)_3$ ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $R = \text{In}, \text{Sc}, \text{Fe}$; $\text{Э} = \text{Mo}, \text{W}$), $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--Cs}_2\text{MoO}_4\text{--MMoO}_4$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) и $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{--K}_2\text{MoO}_4\text{--MMoO}_4$ ($M = \text{Mn}, \text{Ni}$) нами изучено строение более 20 аллюодитоподобных фаз, что позволило выявить неизвестные ранее типы модификации структуры аллюодита. Кристаллографические данные для некоторых изученных фаз приведены в таблице.

Кристаллографические характеристики некоторых изученных аллюодитоподобных фаз

Соединение	Пр. гр., Z	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\alpha, \beta, \gamma, ^\circ$
$\text{Na}_{8,63}\text{In}_{1,125}(\text{MoO}_4)_6$	$C2/c, 2$	12.8294(5)	13.8906(5)	7.2961(3)	112.729(1)
$\beta\text{-Na}_{3,68}\text{Zn}_{1,16}(\text{MoO}_4)_3$	$C2/c, 4$	12.5716(3)	13.6505(3)	7.1646(2)	112.395(1)
$\alpha\text{-Na}_{3,96}\text{Zn}_{1,02}(\text{MoO}_4)_3$	$P\bar{1}, 2$	7.2162(3)	9.2170(3)	9.3572(3)	94.751(2), 105.740(2), 104.177(2)
$\text{Na}_{3,21}\text{Cs}_{0,37}\text{Co}_{1,21}(\text{MoO}_4)_3$	$C2/c, 4$	13.0917(8)	13.5443(8)	7.1217(4)	112.331(2)
$\text{Na}_{2,60}\text{K}_{0,94}\text{Ni}_{1,23}(\text{MoO}_4)_3$	$C2/c, 4$	12.9519(7)	13.3681(7)	7.1324(3)	111.610(2)
$\text{Na}_{8,72}\text{In}_{1,09}(\text{MoO}_4)_6$	$P2_1/n, 4$	12.0563(3)	13.8875(3)	14.5987(3)	101.256(1)
$\text{Na}_{3,13}\text{K}_{1,07}\text{Fe}_{0,60}(\text{MoO}_4)_3$	$P2_1/n, 8$	12.2329(7)	13.6563(9)	14.5087(8)	100.987(2)
$\text{Na}_{3,24}\text{Rb}_{0,79}\text{Fe}_{0,66}(\text{MoO}_4)_3$	$P2_1/n, 8$	12.3375(7)	13.6748(8)	14.4999(8)	100.258(1)
$\text{Na}_{3,22}\text{Cs}_{0,28}\text{Ni}_{1,25}(\text{MoO}_4)_3$	$C2/c, 12$	36.0642(13)	13.4106(5)	7.0956(3)	90.633(1)
$\text{Na}_{17,48}\text{Rb}_{4,24}\text{Sc}_{3,22}(\text{WO}_4)_{15}$	$C2/c, 4$	27.3176(9)	13.8490(5)	17.4518(5)	108.213(1)
$\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Co}_5(\text{MoO}_4)_{12}$	$Pbca, 4$	13.6572(3)	12.5063(3)	27.9898(5)	–
$\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Mn}_5(\text{MoO}_4)_{12}$	$P2_1/c, 4$	13.8597(2)	12.5719(2)	28.4209(3)	90.097(1)
$\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{Fe}_5(\text{MoO}_4)_{24}$	$P\bar{1}, 2$	12.5814(5)	13.8989(5)	28.4386(9)	90.108(2); 90.064(2); 90.020(2)
$\text{Na}_9\text{Cs}_3\text{In}_2(\text{MoO}_4)_9$	$P2_1/c, 4$	12.6392(2)	21.4601(4)	14.0313(3)	90.017(1)

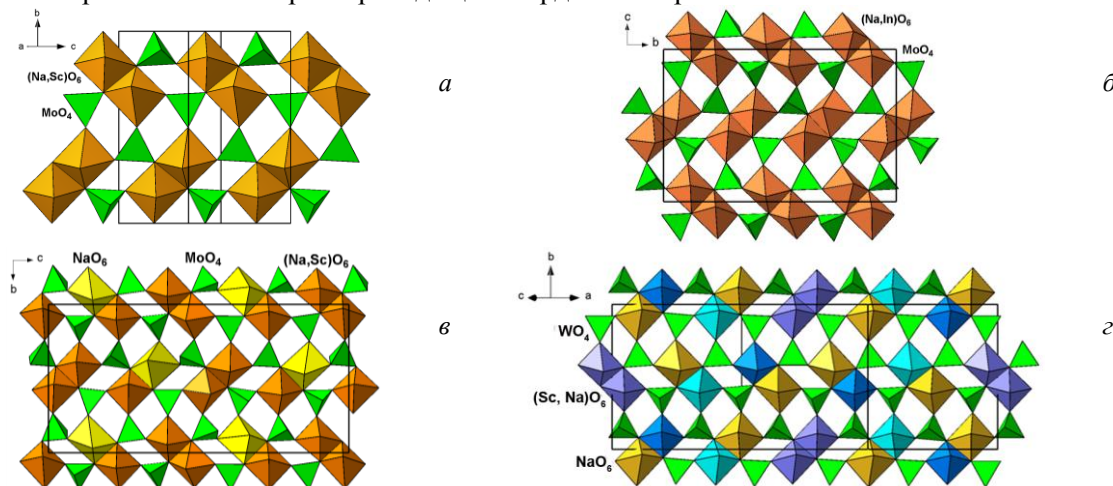
Первая группа фаз, изоструктурных аллюодиту, представлена двойными молибдатами и тройными твердыми растворами на их основе. Нами уточнены структуры и состав двойных молибдатов натрия-скандия и натрия-индия, установлено их отклонение от стехиометрии согласно формулам $\text{Na}_{9-3x}\text{R}_{1+x}(\text{MoO}_4)_6$ ($R = \text{Sc}, \text{In}$), а также обнаружена низкотемпературная форма двойного молибдата $\text{Na}_{4-2x}\text{Zn}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ с триклинно искаженной структурой аллюодита. Ионная проводимость двойных молибдатов типа аллюодита при 400°C превышает 10^{-3} См/см [3], что примерно на два порядка больше, чем у изоструктурных фосфатов. Установлено, что в структурах тройных твердых растворов катионы K^+ и Cs^+ замещают ионы Na^+ в позициях $X(2)$

с наибольшими средними расстояниями Na–O. Это приводит к существенному увеличению параметра a , ширины каналов и объема элементарной ячейки. Однако измерения электропроводности твердых растворов $\text{Na}_{4-2x-y}\text{Cs}_y\text{M}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Mg}, \text{Co}$) показывают, что такое замещение может приводить к снижению ионной проводимости ввиду блокирования каналов транспорта крупными щелочными ионами.

Во вторую группу аллюодитоподобных фаз входят $\text{Na}_{8.72}\text{In}_{1.09}(\text{MoO}_4)_6$ и изоструктурные ему $\text{Na}_{3.13}\text{K}_{1.07}\text{Fe}_{0.60}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Na}_{3.24}\text{Rb}_{0.79}\text{Fe}_{0.66}(\text{MoO}_4)_3$ с удвоенными параметрами c по сравнению с аллюодитом. Поскольку натрий-железный молибдат типа аллюодита неизвестен, последние две фазы представляют собой структуры соответствующих тройных молибдатов переменного состава, в которых крупные катионы, располагающиеся в позициях, аналогичных $X(2)$, стабилизируют аллюодитоподобную структуру.

Новые типы аллюодитоподобных сверхструктур с увеличением объема ячейки аллюодита в 3 и 5 раз соответственно найдены для фаз $\text{Na}_{3.22}\text{Cs}_{0.28}\text{Ni}_{1.25}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Na}_{17.48}\text{Rb}_{4.24}\text{Sc}_{3.22}(\text{WO}_4)_{15}$. Модуляция структуры аллюодита здесь, очевидно, связана с ее приспособлением к замещению ионов натрия крупными катионами цезия и рубидия, что при определенных условиях может привести к качественной перестройке структурных фрагментов.

Именно это наблюдается в семействе родственных, но разных по симметрии и отличающихся по строению от аллюодита тройных молибдатов $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{M}_5(\text{MoO}_4)_{12}$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}$) и $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{R}_5(\text{MoO}_4)_{24}$ ($R = \text{Sc}, \text{In}, \text{Fe}$), к которым близко примыкает $\text{Cs}_3\text{Na}_9\text{In}_2(\text{MoO}_4)_9$. Их структурное сходство хорошо видно при сравнении слоистых фрагментов (см. рис.), которые отличаются способами упорядочения катионов Na^+ и R^{3+} (или M^{2+}) в октаэдрических позициях. Одна из трансляций такого слоя во всех структурах примерно одинакова (13.6–14.0 Å), а другая трансляция, примерно перпендикулярная первой, увеличена втрое (в структуре с $\text{Na}_9\text{Cs}_3\text{In}_2(\text{MoO}_4)_9$) или вчетверо (в структурах других тройных молибдатов) по сравнению с аллюодитом, да и сами слои состыкованы иначе. Кристаллохимический анализ показывает, что транспорт ионов Na^+ в этих соединениях может иметь двумерный характер, в отличие от одномерного в фазах типа аллюодита. Тройные молибдаты этого семейства претерпевают обратимые фазовые переходы I рода со скачкообразным увеличением проводимости до 10^{-2} – 10^{-3} См/см, что позволяет рассматривать эти фазы как перспективные натрий-проводящие твердые электролиты.



Полиэдрические фрагменты (слои) структуры $\text{Na}_{8.04}\text{Sc}_{1.32}(\text{MoO}_4)_6$ (а); $\text{Na}_9\text{Cs}_3\text{In}_2(\text{MoO}_4)_9$ (б); $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{Sc}_5(\text{MoO}_4)_{24}$ (в); $\text{Na}_{17.48}\text{Rb}_{4.24}\text{Sc}_{3.22}(\text{WO}_4)_{15}$ (г).

Работа выполнена при финансовой поддержке ФАНО России и частично поддержана РФФИ (проекты №№ 16-03-00510 и 17-03-00333).

Литература

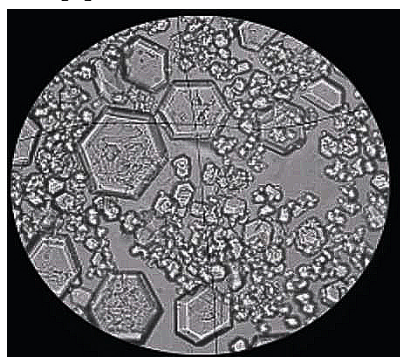
1. Moore P.B. // Amer. Miner. 1971. Vol. 56. P. 1955.
2. Masquelier C., Croguennec L. // Chem. Rev. 2013. Vol. 113, № 8. P. 6552.
3. Solodovnikov S.F., Solodovnikova Z.A., Zolotova E.S. et al. // J. Solid State Chem. 2017. Vol. 253. P. 121.

КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ПАРАМЕТРЫ ОБРАЗОВАНИЯ РАВНОВЕСНЫХ ТВЕРДЫХ ФАЗ СИСТЕМЫ $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ПРИ 50°C

Л. Солиев, М. Т. Джумаев, Р. О. Тураев, Х. Р. Махмадов

Таджикский государственный педагогический университет им. С. Айни, Душанбе, Таджикистан
e-mail: Soliev.Lutfullo@yandex.com , Jumaev_m@bk.ru

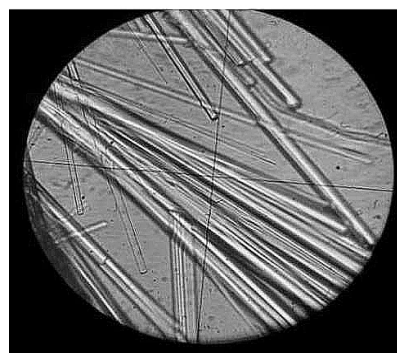
Знание закономерностей, определяющих условия кристаллизации солей в системе $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$, необходимо для разработки оптимальных способов утилизации жидких отходов промышленного производства алюминия [1, 2]. В настоящей работе рассмотрены результаты изучения растворимости системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ при 50°C для определения концентрационных параметров образования ее равновесных твердых фаз. Ранее [3] методом трансляции [4] были установлены возможные фазовые равновесия на геометрических образах исследуемой системы и построена ее фазовая диаграмма, исходя из того, что равновесными твердыми фазами при 50°C являются: Na_2SO_4 – тенардит (Те); NaHCO_3 – нахколит (Нх); $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – трона (Тр); $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ – беркеит (Бр); $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – С·1 [5].



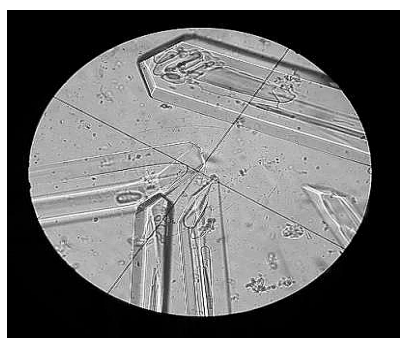
Бр



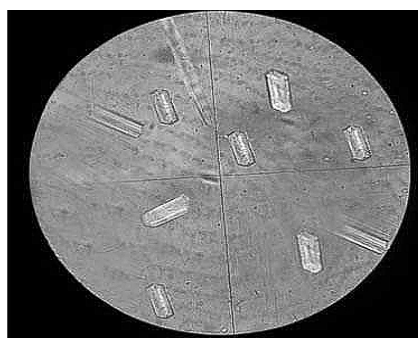
Сх1



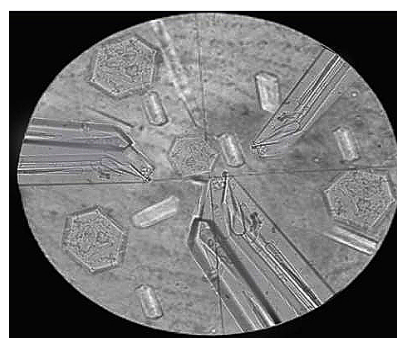
Тр



Те



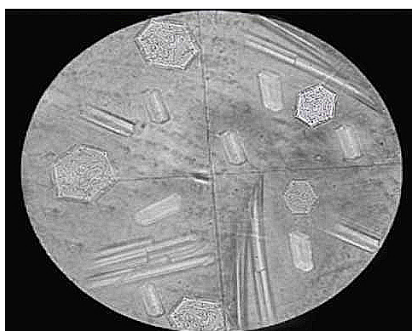
Нх



Те + Нх + Бр



С·1 + Тр + Бр



Нх + Тр + Бр

Микрофотографии равновесных
твердых фаз системы
 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-NaHCO}_3\text{-H}_2\text{O}$
при 50°C .

Для проведения экспериментальных исследований использованы $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.); Na_2CO_3 (ч.); NaHCO_3 (ч.). Приготовленные насыщенные растворы с равновесными твердыми фазами, соответствующие тройным инвариантным точкам [5], смешивали согласно схемы трансляции [3] и термостатировали при 50°C в ультратермостате U-8 до достижения равновесия. Достижение равновесия устанавливали по неизменности фазового состава осадков, за которыми наблюдали с помощью микроскопа «ПОЛАМ-Р 311». Равновесные твердые фазы сфотографировали цифровым фотоаппаратом «SONY-DSC-S500». Насыщенный раствор подвергли химическому анализу по известным методикам. Результаты химического анализа насыщенного раствора приведены в таблице, микрофотографии равновесных твердых фаз – на рисунке.

Растворимость системы $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--Na}_2\text{CO}_3\text{--NaHCO}_3\text{--H}_2\text{O}$ при 50°C

Состав жидкой фазы, мас. %				Фазовый состав осадков
Na_2SO_4	Na_2CO_3	NaHCO_3	H_2O	
31.80	–	–	68.20	Te
–	32.10	–	67.90	C·1
–	–	12.7	87.30	Hx
16.8	15.0	–	68.28	Br
–	4.3	20.0	75.7	Tr
12.64	21.31	2.51	54.76	Te + Hx + Br
4.30	24.36	0.64	58.03	Br + Tr + C·1
7.52	9.14	3.24	60.08	Tr + Hx + Br

Литература

1. Морозова В.А., Ржещицкий Э.П. // Журн. прикл. химии. 1976. Т. 49, № 5. С. 1152.
2. Морозова В.А., Ржещицкий Э.П. // Журн. неорг. химии. 1977. Т. 22, №3. С. 873.
3. Солиев Л., Джумаев М., Тураев Р.О. // Вестник национального университета (серия естественных наук). 2016. № 1/3(200). С. 200.
4. Солиев Л. Прогнозирование строения диаграмм фазовых равновесий многокомпонентных водно-солевых систем методом трансляции. М, 1987. 28 с. Деп. А ВИНТИ АН СССР 20.12.87 г. № 8990-B87.
5. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. Т. I, кн. 1–2. СПб.: Химиздат, 2003. 1152 с.

ТРОЙНЫЕ МОЛИБДАТЫ $M'_2M''R(\text{MoO}_4)_3$ ($M' = \text{Tl, Rb, Cs}$; $M'' = \text{Na, Ag}$; $R = \text{Bi, In}$): СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА

**Т. С. Спиридонова^{1,2}, А. А. Савина¹, С. Ф. Солодовников^{3,4}, Ю. М. Кадырова¹,
В. Н. Юдин^{3,4}, З. А. Солодовникова³, О. М. Басович¹, Е. Г. Хайкина^{1,2}**

¹ Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ

² Бурятский государственный университет, Улан-Удэ

³ Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

⁴ Новосибирский национальный исследовательский государственный университет
e-mail: spiridonova-25@mail.ru

Активное развитие современной техники и высоких технологий во многом обусловлено разработками новых высокоэффективных функциональных материалов, значительная часть которых относится к числу сложных оксидов. Среди них важное место занимают простые, двойные и тройные молибдаты, которые известны как ионные проводники, нелинейно-оптические, сегнетоэлектрические, лазерные и другие материалы. Поиск таких материалов среди молибдатов был бы невозможен без интенсивных исследований соответствующих физико-химических систем, изучения структуры и свойств новых соединений.

В настоящей работе представлены результаты изучения четырех тройных молибдатов состава $M'_2M''R(\text{MoO}_4)_3$ ($M' = \text{Tl, Rb, Cs}$; $M'' = \text{Na, Ag}$; $R = \text{Bi, In}$), выявленных при изучении систем $M'_2\text{MoO}_4\text{--}M_2''\text{MoO}_4\text{--}R_2(\text{MoO}_4)_3$ ($M'M''R = \text{CsNaBi, CsAgBi, TlAgIn, RbAgIn}$). Установлено, что указанные соединения принадлежат к двум структурным типам, строение которых определено по монокристалльным данным на примерах $\text{Cs}_2\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_3$ (пр. гр. $R\bar{3}c$, $Z = 12$) [1] и $\text{Rb}_2\text{NaIn}(\text{MoO}_4)_3$ (пр. гр. $R\bar{3}c$, $Z = 12$). Кристаллографические данные полученных фаз представлены в таблице.

Кристаллографические характеристики $M'M''R(\text{MoO}_4)_3$ ($M' = \text{Na, Ag}$; $M'' = \text{Tl, Rb, Cs}$; $R = \text{Bi, In}$)

Соединение	Структурный тип	a , Å	c , Å	R
$\text{Cs}_2\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_3$	собственный	10.6435(2)	40.9524(7)	0.020
$\text{Cs}_2\text{AgBi}(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Cs}_2\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_3$	10.665(6)	41.33(3)	–
$\text{Rb}_2\text{AgIn}(\text{MoO}_4)_3$	собственный	10.3982(9)	38.858(4)	0.028
$\text{Tl}_2\text{AgIn}(\text{MoO}_4)_3$	$\text{Rb}_2\text{AgIn}(\text{MoO}_4)_3$	10.4737(9)	39.123(4)	–

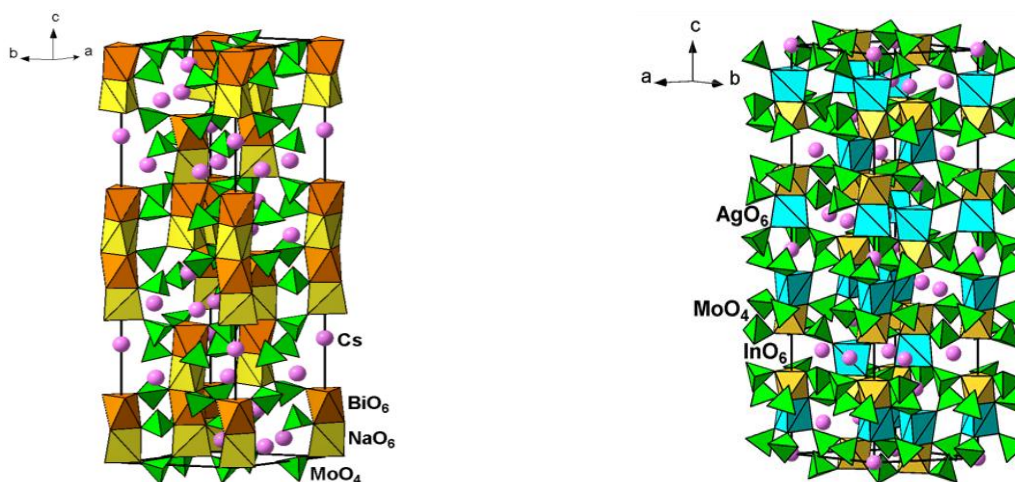


Рис. 1. Общий вид структур $\text{Cs}_2\text{NaBi}(\text{MoO}_4)_3$ (слева) и $\text{Rb}_2\text{AgIn}(\text{MoO}_4)_3$ (справа).

Несмотря на то, что симметрия и параметры элементарных ячеек всех соединений близки, координационные числа соответствующих катионов одинаковы, а в основе строения лежат упорядоченные каркасы из тетраэдров MoO_4 , октаэдров $M''\text{O}_6$, тригональных призм NaO_6 или AgO_6 , два типа структур заметно отличаются (рис. 1). Полиэдры катионов в структурах тройных молибдатов с висмутом собраны в четверки, а в тройных молибдатах с индием – в пары. Кроме того, в отличие от $M'_2\text{AgIn}(\text{MoO}_4)_3$ ($M' = \text{Rb, Tl}$) тройные молибдаты $\text{Cs}_2M''\text{Bi}(\text{MoO}_4)_3$ ($M'' = \text{Na, Ag}$) обладают нецентросимметричным строением, о чем свидетельствуют как данные РСА, так и результаты их исследования методом ГВГ. По-видимому, различие в строении обусловлено как присутствием более крупных катионов Cs^+ и Bi^{3+} в $\text{Cs}_2M''\text{Bi}(\text{MoO}_4)_3$ ($M'' = \text{Na, Ag}$), так и спецификой электронной структуры висмута (наличием у него неподеленной электронной пары).

Изучены ионопроводящие свойства $M_2\text{AgR}(\text{MoO}_4)_3$ ($MR = \text{TlIn (I), RbIn (II), CsBi (III)}$). На рис. 2 приведены температурные зависимости проводимости для $\text{Tl}_2\text{AgIn}(\text{MoO}_4)_3$ и $\text{Cs}_2\text{AgBi}(\text{MoO}_4)_3$. Соединения претерпевают фазовые превращения при 626 (I), 535 (II), 603 (III) К, которые, исходя из наличия температурных гистерезисов на зависимостях $\lg(\sigma T)\text{--}(10^3/T)$ в цикле нагревание – охлаждение, можно интерпретировать как размытые фазовые переходы первого рода. После перехода значения проводимости достигают порядка $10^{-2}\text{--}10^{-4}$ См/см при $E_a = 0.3\text{--}0.5$ эВ, что позволяет рассматривать эти фазы как перспективные объекты для разработки высокопроводящих твердых электролитов.

Довольно высокая подвижность катионов Ag^+ в изученных соединениях I–III обусловлена, очевидно, относительной легкостью их выхода из тригональных призм AgO_6 через боковые четырехугольные грани и возможностью передвижения во внутрикаркасном пространстве тройных молибдатов.

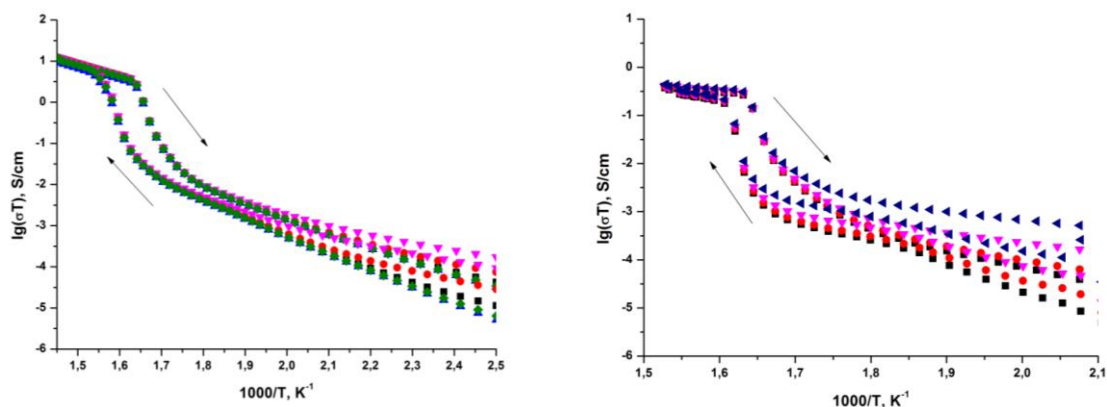


Рис. 2. Температурные зависимости проводимости $\text{Tl}_2\text{AgIn}(\text{MoO}_4)_3$ (слева), $\text{Cs}_2\text{AgBi}(\text{MoO}_4)_3$ (справа).

Исследование выполнено в соответствии с государственным заданием БИП СО РАН (проект № 339-2016-0007) и при частичной поддержке РФФИ (проект № 17-03-00333).

Литература

1. Savina A.A., Atuchin V.V., Solodovnikov S.F. et al. // J. Solid State Chem. 2015. Vol. 225. P. 53.

ПОЛИТИПИЗМ И СТРУКТУРА МОНОКРИСТАЛЛОВ ОКСИВОЛЬФРАМАТА ЛАНТАНА

Т. А. Сорокин¹, А. М. Антипин^{1,2}, И. А. Верин¹, Н. И. Сорокина¹, В. И. Воронкова³

¹ ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва

² НИЦ «Курчатовский институт», Москва

³ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

e-mail: tim29@inbox.ru

Система $\text{La}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$ исследовалась неоднократно, однако существующие в ней соединения не были правильно и всесторонне охарактеризованы. Особенно это касается соединений вблизи оксивольфрамата лантана La_2WO_6 с составом 1:1 [1–3]. В настоящее время установлено, что La_2WO_6 имеет фазовый переход при температуре порядка 1500°C и две полиморфные ромбические фазы. При небольшом увеличении оксида вольфрама появляется область существования гексагонального соединения с составом, близким к $\text{La}_2\text{W}_{1.25}\text{O}_{6.75}$, по одним данным [4], и с составом $\text{La}_{18}\text{W}_{10}\text{O}_{57}$ (9:10) – по другим [5]. Структура последнего была изучена на порошках. Монокристаллы этого соединения, впервые полученные кристаллизацией из раствора в расплаве [6], отличаются политипизмом. В работе [7] установлено, что в основе слоистой гексагональной структуры этих кристаллов лежат элементарные слои толщиной $c_0 \approx 5.47 \text{ \AA}$, а параметр c у разных кристаллов соответствует наложению нескольких таких слоев и равен nc_0 , где $n = 4, 5, 6, 7, 10$ и т.д.

В настоящей работе сообщается о результатах рентгеноструктурного исследования монокристаллов оксивольфрамата лантана двух составов с параметрами элементарной ячейки: $a = b = 9.0138(5)$, $c = 32.6499(20) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90$, $\gamma = 120^\circ$ (шестислойная модификация) и $a = b = 9.0361(2)$, $c = 27.3393(4) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90$, $\gamma = 120^\circ$ (пятислойная модификация).

Полные наборы интенсивностей дифракционных отражений при комнатной температуре получены на двухкоординатных CCD-дифрактометрах: Xcalibur S (ЦКП ИК РАН) и BRUKER Smart APEX 2 (ЦКП ИОНХ РАН). Для расшифровки уточнения структур использована программа JANA2006.

Элементарная ячейка решетки гексагональной шестислойной модификации монокристалла оксивольфрамата лантана содержит 20 кристаллографически независимых атомов, шесть из которых атомы вольфрама, четыре – атомы лантана и десять атомов кислорода. На этапе уточнения координат и значений тепловых параметров атомов в анизотропном приближении для всех атомов структуры в рамках пр. гр. $P\bar{6}2c$ были уточнены значения заселенности атомами

своих кристаллографических позиций. Согласно полученным значениям заселенности позиций атомов в структуре химическая формула исследованного монокристалла – $\text{La}_{18}\text{W}_{10}\text{O}_{57}$. Следует отметить, что полученная в работе структурная модель согласуется со структурной моделью, полученной в результате комплексного исследования порошкообразного образца состава $\text{La}_{18}\text{W}_{10}\text{O}_{57}$ [5] (рис. 1). На данном этапе уточнения были построены разностные синтезы электронной плотности вблизи всех неокислородных атомов структуры и локализованы пики остаточной электронной плотности ($\Delta\rho_{\text{max}}$ от 10.090 до 2.926 $\text{э}\text{\AA}^{-3}$) на расстояниях $\sim 0.57 \text{ \AA}$ от атомов W, что указывает на наличие в структуре дополнительных позиций, в которых, возможно, размещаются атомы вольфрама. Однако попытка расщепления позиций атомов вольфрама не привела к успеху в связи с близостью к основным позициям атомов пиков остаточной электронной плотности. Обращает на себя внимание завышенное значение теплового параметра для атома W4, вблизи которого находятся самые большие значения $\Delta\rho_{\text{max}}$, равные 10.090 $\text{э}\text{\AA}^{-3}$. Учет ангармонизма теплового движения для атома W4 разложением функции плотности вероятности смещения атомов из равновесного положения в ряд Грамма-Шарлье до 6-го порядка привел к фактору расходимости экспериментальных и вычисленных структурных амплитуд $R1(|F|) / wR2(|F|) = 2.96 / 5.28$, $\Delta\rho_{\text{min}} / \Delta\rho_{\text{max}} = -3.16 / 4.21 \text{ э}\text{\AA}^{-3}$.

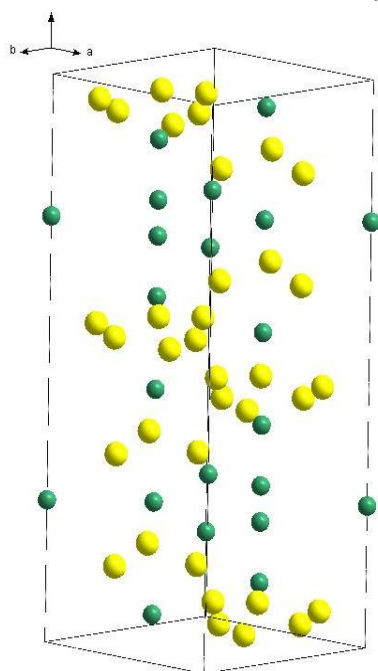


Рис. 2. Катионная модель гексагональной пятислойной модификации структуры оксивольфрамата лантана.

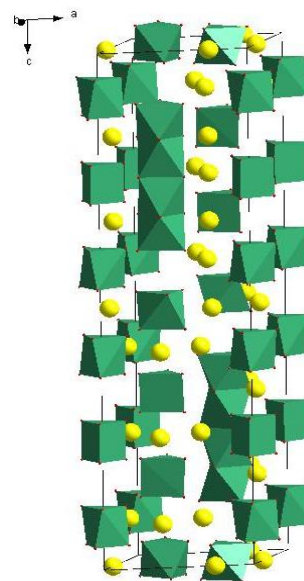


Рис. 1. Структура гексагональной шестислойной модификации $\text{La}_{18}\text{W}_{10}\text{O}_{57}$.

В структуре $\text{La}_{18}\text{W}_{10}\text{O}_{57}$ все атомы вольфрама окружены шестью атомами кислорода. Два из шести кристаллографически независимых WO_6 -полиэдра (W4O_6 - и W6O_6 -полиэдры) соединены в структуре $\text{La}_{18}\text{W}_{10}\text{O}_{57}$ по граням с образованием цепочек $\text{W4O}_6\text{-W6O}_6\text{-W6O}_6\text{-W4O}_6$, в которых чередуются заполненный и пустой W6O_6 -полиэдры. Следствием этого чередования является выявленная в работе возможность расщепления позиции атома W4, который должны подстраиваться под конкретную ситуацию с W6O_6 -полиэдрами. Четыре кристаллографически независимых WO_6 -полиэдра не соединены в структуре $\text{La}_{18}\text{W}_{10}\text{O}_{57}$ друг с другом ни по вершинам, ни по граням, они являются отдельными фрагментами структуры (рис. 1).

При исследовании методом рентгеноструктурного анализа строения монокристалла оксивольфрамата лантана с параметрами элементарной ячейки: $a = b = 9.0361(2) \text{ \AA}$, $c = 27.3393(4) \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$, удалось проиндексировать только порядка 60 % всех снятых рефлексов, что свидетельствует о невысоком качестве самого кристалла и качестве проведенного эксперимента. Модель атомной структуры кристалла, состоящая из пяти атомов вольфрама и трех атомов лантана (рис. 2.) была получена методом Charge flipping по программе SUPERFLIP [8]. Восемь атомов кислорода локализованы из разностных синтезов электронной плотности, построенных на этапе

уточнения координат и значений тепловых параметров атомов в анизотропном приближении для атомов лантана и вольфрама, в рамках пр. гр $P\bar{6}2c$. В гексагональной структуре пятислойной модификации оксивольфрамата лантана, аналогично структуре шестислойной модификации, выявлены два кристаллографически независимых WO_6 -полиэдра, которые соединены в структуре по граням с образованием четырехчленных цепочек, в которых чередуются заполненный и пустой

WO₆-полиэдры. Однако количество кристаллографически независимых WO₆-полиэдров, которые не соединены в структуре друг с другом ни по вершинам, ни по граням, уже не четыре, а три.

Таким образом, разница между шестислойным и пятислойным политипами гексагонального монокристалла оксидвольфрамата лантана с составом 9:10 состоит в разном количестве связанных друг с другом WO₆-полиэдров, которые являются достаточно свободными фрагментами структуры и которые способны формировать дополнительные слои в структуре.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН при частичной финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ.

Литература

1. Роде Е.Я., Балагина Г.М., Иванова М.М. и др. // Журн. неорган. химии. 1968. Т. 13. С. 1451.
2. Yoshimura R., Rouanet A. // Mater. Res. Bull. 1976. Vol. 11. P. 151.
3. Яновский В.К., Воронкова В.И. // Неорган. материалы. 1983. Т. 19. С. 416.
4. Яновский В.К., Воронкова В.И. // Кристаллография. 1975. Т. 20. С. 579.
5. Chambrier M., Le Bail A., Kodjikian S. et al. // Inorg. Chem. 2009. Vol. 48. P. 6566.
6. Воронкова В.И., Яновский В.К. // Кристаллография. 1976. Т. 21. С. 235.
7. Яновский В.К., Воронкова В.И. // Кристаллография. 1981. Т. 26. С. 604.
8. Petricek V., Dusek M., Palatinus L. // Z. Kristallogr. 2014. V. 229. S. 345.

ВЛИЯНИЕ ОДНОВРЕМЕННОГО ГОМО- И ГЕТЕРОГЕННОГО ДОПИРОВАНИЯ НА ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА Ba₂In₂O₅

Н. А. Тарасова, И. Е. Анимица, А. О. Галишева, Н. А. Кочетова

Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,

Екатеринбург

e-mail: Natalia.Tarasova@urfu.ru

Традиционно для модифицирования структуры и физико-химических свойств сложнооксидных материалов применяется метод гомогенного катионного допирования. Однако гомогенное анионное допирование является новым перспективным способом получения материалов с улучшенными свойствами. Так, F-допирование кислородной подрешетки индата бария Ba₂In₂O₅ приводит к росту кислородно-ионной и протонной проводимости. Другим перспективным способом модификации является гетерогенное допирование. Композиты на основе Ba₂In₂O₅ с химически инертной оксидной фазой Ba₂InNbO₆ в качестве гетерогенного допанта демонстрируют существенный рост проводимости. Максимальными значениями электропроводности характеризуется состав с соотношением компонентов 0.7 : 0.3. В настоящей работе впервые осуществлено одновременное гомогенное и гетеровалентное допирование индата бария. Выполнен синтез композита методом *in situ* Ba_{1.95}In₂O_{4.9}F_{0.1}·0.3Ba₂InNbO₆ и изучены его физико-химические свойства. Синтез осуществлялся на воздухе при ступенчатом повышении температуры (800–1300°C) и перетираниях после каждой стадии.

Согласно результатам порошковой рентгеновской дифракции, полученный образец является двухфазным. Основная фаза – фторзамещенный индат бария Ba_{1.95}In₂O_{4.9}F_{0.1}, структура которого описывается тетрагональной симметрией, что соответствует высокотемпературной модификации с разупорядоченным расположением дефектов. Второй фазой является сложный оксид Ba₂InNbO₆, имеющий структуру одинарного перовскита.

Морфология композита изучена методом сканирующей электронной микроскопии. Образец характеризуется неоднородной морфологией, содержит округлые зерна основной фазы Ba_{1.95}In₂O_{4.9}F_{0.1} (5–10 мкм) и меньшие по размеру зерна неправильной формы, относящиеся к фазе Ba₂InNbO₆. Элементный состав подтвержден энергодисперсионным рентгенографическим анализом. Также методом сканирующей электронной микроскопии изучен композит с финальной стадией отжига при температуре 1400°C (выше температуры эвтектики). Установлено, что зерна основной фазы покрыты частично аморфизованным слоем, появившимся вследствие

кристаллизации эвтектики. Изменение морфологии сопровождалось уменьшением зерен фазы $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{F}_{0.1}$, что может служить объяснением стабилизации разупорядоченной модификации структуры.

Возможность взаимодействия с парами воды изучена с помощью метода термогравиметрии. Показано, что исследуемый композит обратимо изменяет массу во влажной атмосфере ($p\text{H}_2\text{O} = 0.02$ атм.) в интервале температур 300–500°C, что соответствовало процессу интеркаляции воды из газовой фазы. Максимальная степень гидратации образца пропорциональна содержанию некомплектной по кислородной подрешетке фазы $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{F}_{0.1}$ и составляет 0.60 моль H_2O на формульную единицу. Номинально комплектная по кислородной подрешетке фаза $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ способна к поглощению лишь небольших количеств воды, что обусловлено незначительным изменением их стехиометрии в ходе синтеза. То есть, основные количества протонных дефектов сосредоточены в зернах фазы $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{F}_{0.1}$, а также в покрывающем их слое.

Электрические свойства композита $0.7\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{F}_{0.1}\cdot 0.3\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ изучены методом импедансной спектроскопии в условиях варьирования температуры и влажности атмосферы. Установлено, что исследуемый композит характеризуется более высокими значениями электропроводности как относительно фторзамещенного индата бария $\text{Ba}_{1.95}\text{In}_2\text{O}_{4.9}\text{F}_{0.1}$, так и относительно композита $0.7\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5\cdot 0.3\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$, не содержащего фторид-ионы в кислородной подрешетке.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-33-60018).

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--}R_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Hf}(\text{MoO}_4)_2$ (R – ТРЕХВАЛЕНТНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ)

Ю. Л. Тушинова¹, Б. Г. Базаров¹, Ж. Д. Ангархаев², Б. Э. Оюн², Ж. Г. Базарова¹

¹*Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ*

²*Бурятский государственный университет, Улан-Удэ*

e-mail: tushinova@binm.ru

Создание новых функциональных материалов является одной из актуальных задач материаловедения. Молибдаты давно зарекомендовали себя как перспективный класс соединений с большим потенциалом практического применения. Синтез соединений с сочетаниями разновалентных катионов открывает перспективы создания неорганических материалов с широко варьируемым спектром свойств. В последние годы группа тройных молибдатов с различной комбинацией катионов быстро пополняется благодаря планомерным исследованиям многокомпонентных систем. Эти исследования позволяют получить большой фактический материал для проведения детального анализа закономерностей фазообразования в тройных молибдатных системах.

Целью данной работы являлось установление субсолидусного строения тройных солевых систем $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--}R_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Hf}(\text{MoO}_4)_2$ (R = трехвалентные элементы).

Для изучения фазовых равновесий в тройных солевых системах $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--}R_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Hf}(\text{MoO}_4)_2$ (R = трехвалентные элементы) методом рентгенофазового анализа (дифрактометр Advance D8 фирмы Bruker AXS, CuK_α -излучение, графитовый монохроматор) в качестве модельных объектов выбраны системы с $R = \text{Al, Cr, Fe, In, La, Nd, Sm, Tb, Dy, Er, Bi}$.

Исследования фазовых равновесий в тройных солевых системах $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--}R_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Hf}(\text{MoO}_4)_2$ ($R = \text{Al, Cr, Fe, In, Bi}$) позволили расширить представительство обширного семейства тройных молибдатов $\text{Me}_3\text{RHf}(\text{MoO}_4)_6$ [1]. Кроме того, в этих системах были получены тройные молибдаты составов $\text{Cs}(\text{RHf}_{0.5})(\text{MoO}_4)_3$ ($R = \text{Al, Fe, Cr}$) и $\text{Cs}_2\text{RHf}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}$ ($R = \text{In, Bi}$).

В ранее исследованных рубидийсодержащих системах $\text{Rb}_2\text{MoO}_4\text{--}Ln_2(\text{MoO}_4)_3\text{--Hf}(\text{MoO}_4)_2$ ($Ln = \text{La--Lu}$) [2] было обнаружено образование тройных молибдатов формульных составов $\text{Rb}_5Ln\text{Hf}(\text{MoO}_4)_6$ и $\text{Rb}_2Ln\text{Hf}_2(\text{MoO}_4)_{6.5}$ ($Ln = \text{Ce--Lu}$). В отличие от них, в системах $\text{Cs}_2\text{MoO}_4\text{--}$

$Ln_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$ наблюдается формирование фаз одного состава $Cs_2LnHf_2(MoO_4)_{6.5}$ ($Ln = Nd-Lu$), изоструктурных между собой.

На кривых ДСК (прибор NETZSCH STA 449 F1) помимо эффекта, соответствующего плавлению, зафиксированы эффекты, обусловленные полиморфными переходами.

В результате экспериментов синтезированы серии тройных молибдатов, кристаллизующиеся в различных структурных типах. С учетом образования новых тройных молибдатов и особенностей фазообразования в ограничивающих системах проведена триангуляция систем $Cs_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$.

Таким образом, в исследованных системах выявлены квазибинарные разрезы, построены субсолидусные фазовые диаграммы $Cs_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$ и прослежено их изменение при смене трехвалентного катиона. Получен достаточно большой фактический материал для выявления закономерностей фазообразования, значимых для прогнозирования и оценки тройных солевых систем.

Исследование выполнено в соответствии с государственным заданием БИП СО РАН (проект № 339-2016-0007) и при частичной поддержке РФФИ (проекты №№ 18-03-00557 и 18-08-00799).

Литература

1. Базарова Ж.Г., Чимитова О.Д., Гроссман В.Г. и др. // Успехи современного естествознания. 2016. № 10. С. 14.
2. Чимитова О.Д. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Улан-Удэ: Изд-во ИХХТ СО РАН, 2008. 22 с.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СИСТЕМ РАЗНОЙ КОМПОНЕНТНОСТИ КАК ОСНОВА РАЗРАБОТКИ НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

И. А. Успенская

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
e-mail: ira@td.chem.msu.ru*

Современные материалы представляют собой, как правило, сложные многокомпонентные системы. «Слепой синтез», основанный на интуиции синтетика, позволяет оперативно решить задачу получения нового вещества или материала. Однако успешный синтез – только первый шаг на пути создания материала. Далее необходимо убедиться, что требуемый материал с заданным набором свойств можно получать, воспроизводя условия синтеза и допуская их не очень значительные изменения (что важно при масштабировании методики синтеза в промышленных условиях). Отдельная и непростая задача – доказать сохранение функциональных свойств в процессе эксплуатации материала. Иными словами, после того, как синтез получился, начинается кропотливая и весьма трудоемкая работа по оптимизации методики и проверке устойчивости продукта по отношению к разного рода воздействиям. При этом исследователи и производители материалов вкладывают разный смысл в понятия «эффективность» и «оптимальность». Химик оценивает эффективность способа получения вещества, ориентируясь на его выход, доступность реагентов и практическую возможность реализации условий синтеза. Для производителей решающим фактором является прибыль, поэтому синтетики должны предлагать не один, а несколько способов получения интересующего материала для последующей оценки экономической целесообразности его производства. В этой связи традиционный экстенсивный способ изучения многокомпонентных систем может оказаться неадекватным затраченным усилиям.

Чтобы теоретически рассчитывать результаты химических и фазовых превращений веществ, оптимальные условия проведения соответствующих процессов или устойчивость системы при заданных условиях, надо знать характеристическую функцию равновесной системы, например, ее энергию Гиббса в зависимости от давления, температуры, химического состава, $G(T, p, x)$. В гетерогенной системе такая функция является выпуклой оболочкой энергий Гиббса всех возможных фаз системы. Конкретное аналитическое выражение (формулу) характеристической функции называют *термодинамической моделью фазы* или *системы*. Численные значения

параметров термодинамических моделей находят при аппроксимации выбранной формулой имеющихся данных о термодинамических свойствах фаз системы, включая и данные о составах равновесных фаз. Создание термодинамической модели интересующей системы – это начальный этап термодинамического моделирования. С его помощью можно решить несколько проблем, таких как сглаживание и согласование данных, их интерполяция, экстраполяция. Но наиболее существенной является возможность использовать термодинамические модели для расчетов равновесий в интересующих системах, основываясь на экстремальных свойствах характеристических функций.

В докладе представлен краткий обзор термодинамических моделей фаз переменного состава, используемых при описании свойств систем разной природы (полиномиальные и квазихимические модели, модели локального состава, групповые модели, уравнения состояния реальных систем и т.п.), сформулированы требования к таким моделям, области их применимости, отмечены достоинства и недостатки разных видов моделей. Особое внимание уделено параметризации термодинамических моделей на основе имеющихся экспериментальных данных в случае решения корректных и некорректных задач термодинамики фазовых равновесий [1, 2].

В заключение приведен перечень открытых и коммерческих баз данных для расчетов фазовых диаграмм систем разной компонентности и природы, а также современных учебных пособий, в которых представлены теоретические основы и методология термодинамических расчетов.

Литература

1. Воронин Г.Ф., Дегтярев С.А. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61, № 3. С. 611.
2. Decterov S.A., Pelton A.D., Seifert H.-J. et al. // Z. Metallkd. 2001. Vol. 92, № 6. P. 533.

КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ МЕТАЛЛ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ НА ОСНОВЕ ФТОРИДОФОСФАТОВ СО СТРУКТУРНЫМ ТИПОМ КАЛИЙ ТИТАНИЛ ФОСФАТА

**С. С. Федотов^{1,2}, А. Ш. Самарин², Н. Д. Лучинин², В. А. Никитина^{1,2},
Н. Р. Хасанова², А. М. Абакумов¹, Е. В. Антипов²**

¹ Сколковский институт науки и технологий, Москва

² Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова
e-mail: s.fedotov@skoltech.ru

Основным компонентом, лимитирующим удельную энергоемкость металл-ионного аккумулятора (МИА), является катодный материал. В связи с этим актуальна задача поиска новых катодных материалов с более привлекательными энергетическими характеристиками. Фторидофосфаты состава $AVPO_4F$ ($A = Li, Na, K, Rb$), кристаллизующиеся в структурном типе калий титанилфосфата (КТФ), позиционируются как перспективный класс высокоэнергоемких катодных материалов [1–3]. Они характеризуются быстрой кинетикой и способны работать на высоких скоростях циклирования ввиду особенностей кристаллической структуры, обеспечивающих быстрый транспорт ионов.

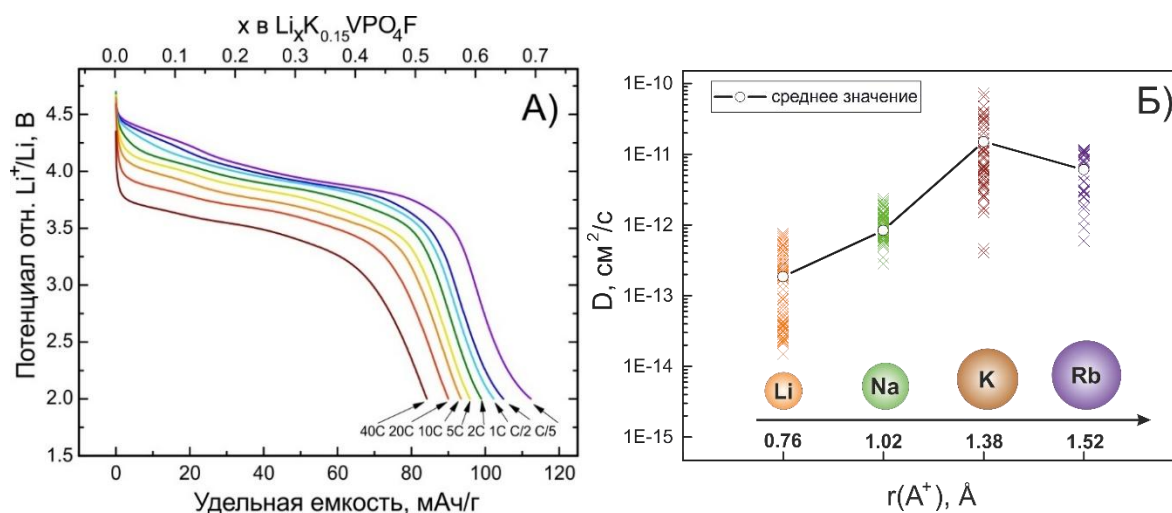
Целью настоящей работы является синтез и исследование электрохимических свойств фторидофосфатов $AVPO_4F$ ($A = Li, Na, K, Rb$) в качестве катодных материалов для МИА.

Фторидофосфаты $KVPO_4F$ и $RbVPO_4F$ со структурой КТФ получены впервые. В качестве метода синтеза выбран двухстадийный твердофазный метод с привлечением сублимационной сушки на стадии гомогенизации реагентов. По данным рентгенофазового анализа (РФА) образцы фторидофосфатов являются однофазными. Химический состав подтвержден локальным рентгеноспектральным анализом на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ-ЛРСА). Соотношение $K:V:P$ в материале составляет $0.33(1):0.32(1):0.35(2)$, $Rb:V:P = 1.02(3):1.03(6):0.95(5)$, что в пределах допустимой погрешности соответствует приписываемым химическим формулам. Морфология частиц материала изучена методом растровой электронной

микроскопии (РЭМ). $KVPO_4F$ и $RbVPO_4F$ представляют собой частицы продолговатой округлой формы с линейными размерами 100–400 нм.

Кристаллическая структура $AVPO_4F$, уточненная методом Ритвельда (пр. гр. $Pna2_1$; $KVPO_4F$: $a = 12.8221(4) \text{ \AA}$, $b = 6.3966(2) \text{ \AA}$, $c = 10.6114(3) \text{ \AA}$, $V = 870.10(3) \text{ \AA}^3$; $R_p = 5.11\%$, $R_{wp} = 6.69\%$; $RbVPO_4F$: $a = 12.9954(3) \text{ \AA}$, $b = 6.51130(13) \text{ \AA}$, $c = 10.56877(19) \text{ \AA}$, $V = 894.30(3) \text{ \AA}^3$; $R_p = 4.09\%$, $R_{wp} = 5.37\%$) и подтвержденная методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), образована цепочками октаэдров VO_4F_2 , связанных тетраэдрами PO_4 в прочный трехмерный каркас, в образующихся пустотах и протяженных каналах которого располагаются атомы калия (рубидия). С помощью метода инфракрасной спектроскопии показано отсутствие адсорбированной и/или кристаллизационной H_2O , а также гидроксильных групп, которые могут находиться в позициях фторид-иона. Степень окисления ванадия (+3) в обоих соединениях, доказана методом спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ) и расчетом сумм валентных усилий на основании полученных структурных параметров.

Перед изучением электрохимических свойств исходный $KVPO_4F$ окисляли в гальваностатическом режиме с выдерживанием при потенциале 4.8 В в течение 5 ч для извлечения ионов K^+ . Кристаллическая структура электрохимически модифицированных материалов: деинтеркалированного, $K_{0.17}VPO_4F$, и литированного $Li_{0.70}K_{0.06}VPO_4F$, уточнена методом электронной томографии (ЭТ). В отличие от исходного $KVPO_4F$, полученные $AVPO_4F$ имеют centrosymmetrichную пр. гр. $Pnan$. Разница в объемах элементарной ячейки для всех трех соединений не превышает 3%. $AVPO_4F$ демонстрирует стабильное циклирование в интервале потенциалов 2.0–4.7 В отн. Li/Li^+ , низкую поляризацию и высокие скорости разряда (вплоть до 40С) с сохранением более 75% от первоначальной удельной емкости (рис., А).



А) Гальваностатические разрядные кривые $(Li, K)VPO_4F$ при разных скоростях циклирования.

Б) Коэффициенты диффузии ионов щелочных металлов в каркасе $AVPO_4F$, рассчитанные по данным потенциостатического прерывистого титрования.

Фторидофосфат $KVPO_4F$ также демонстрирует обратимую де/интеркаляцию ионов K^+ в интервале потенциалов 3.0–5.1 В отн. K^+/K с удельной разрядной емкостью ~ 80 мАч/г, что позволяет рассматривать его как возможный катодный материал для калий-ионных аккумуляторов (КИА). На данный момент $KVPO_4F$ является самым высоковольтным катодом для КИА.

$RbVPO_4F$ представляет собой первый пример полианионного соединения, проявляющего обратимую де/интеркаляцию ионов Rb^+ , которая характеризуется крайне низкими энергетическими барьерами (менее 0.2 эВ), рассчитанными согласно методу DFT-NEB.

Таким образом, важной особенностью $AVPO_4F$ со структурным типом КТФ является возможность обратимого циклирования четырех катионов щелочных металлов: Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , что считается уникальным и весьма редким свойством для полианионных материалов. При этом наилучшими транспортными характеристиками отличается де/интеркаляция ионов K^+ ,

что, в частности, объясняется наибольшими значениями химических коэффициентов диффузии (рис., Б).

В докладе будут подробно представлены особенности синтеза фторидофосфатов $AVPO_4F$, уделено особое внимание особенностям кристаллической структуры и их влиянию на электрохимические свойства катодных материалов на их основе.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 16-19-00190) и Сколковского центра по электрохимическому хранению энергии (проект № 2016-1/NGP).

Литература

1. Fedotov S.S., Khasanova N.R., Samarin A.S. et al. // Chem. Mater. 2016. Vol. 28. P. 411.
2. Chihara K., Katogi A., Kubota K. et. al. // Chem. Comm. 2017. Vol. 53. P. 5208.
3. Nikitina V.A., Fedotov S.S., Vassiliev S.Yu. et. al. // J. Electrochem. Soc. 2017. Vol. 164. P. A6373.
4. Nikitina V.A., Kuzovchikov S.M., Fedotov S.S. et al. // Electrochim. Acta 2017. Vol. 258. P. 814.

АПРОКСИМАЦИЯ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЕЩЕСТВ КОМБИНАЦИЕЙ ФУНКЦИЙ ПЛАНКА-ЭЙНШТЕЙНА

А. Л. Восков, Т. С. Бабкина, Н. А. Коваленко, И. Б. Куценко, И. А. Успенская

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

e-mail: ira@td.chem.msu.ru

Требование самосогласованности термодинамических функций предполагает наличие единого набора параметров для описания свойств фаз, в связи с чем при создании современных термодинамических баз данных особое внимание уделяется выбору температурных зависимостей теплоемкости веществ ($C_p(T)$), в результате интегрирования которых можно восстановить и температурные зависимости энтропии, энтальпии и энергии Гиббса. Одним из наиболее распространенных способов аппроксимации результатов измерений $C_p(T)$ является использование полиномов. При этом основная проблема, с которой приходится сталкиваться при таком подходе – большое число параметров или «кусочечное» описание отдельных участков кривой $C_p(T)$ с последующим сглаживанием функций в узловых точках. Для корректного предельного поведения функций $C_p(T)$ в области низких температур вводят дополнительные слагаемые в виде функций Дебая или Эйнштейна [1]. В работе [2] для аппроксимации результатов калориметрических измерений ($C_p(T)$ и $H(T_1) - H(T_2)$) в широком интервале температур предложено использовать комбинированные функции Планка-Эйнштейна:

$$C_p(T) = 3R \sum_i \alpha_i \frac{(\Theta_i/T)^2 e^{\Theta_i/T}}{(e^{\Theta_i/T} - 1)^2}, \quad S^\circ(T) = 3R \sum_i \alpha_i \left(\frac{\Theta_i/T}{e^{\Theta_i/T} - 1} - \ln(1 - e^{-\Theta_i/T}) \right),$$
$$H_T^\circ(T) - H_0^\circ = 3R \sum_i \alpha_i \Theta_i (e^{\Theta_i/T} - 1)^{-1},$$

где α_i , Θ_i – варьируемые параметры, которые определяют при обработке имеющихся экспериментальных данных, полученных методами адиабатической калориметрии, калориметрии сброса и дифференциальной сканирующей калориметрии. Таким образом, удастся получить адекватное, физически корректное и единообразное описание температурных зависимостей $C_p(T)$ в интервале от 0 К до высоких температур с относительно небольшим числом параметров (от 4 до 12-и).

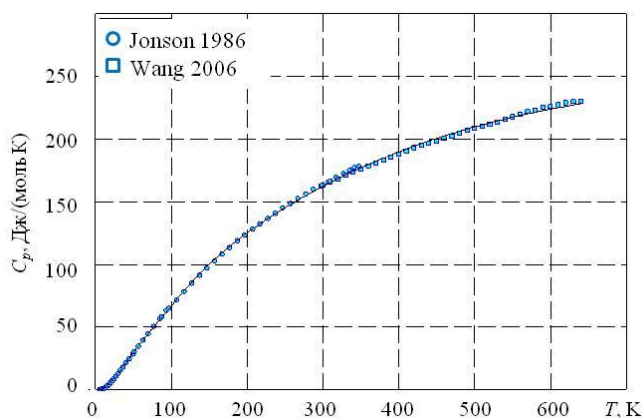
Целью настоящей работы было продемонстрировать возможности и преимущества такого способа описания температурных зависимостей термодинамических функций на примере различных классов соединений: простых веществ, простых и смешанных оксидов (в т.ч., цеолитов) и солей (в т.ч., гидратов). При расчете параметров использовано оригинальное программное обеспечение, разработанное в лаборатории химической термодинамики; программа CrFit доступна для общего пользования по адресу <http://td.chem.msu.ru>.

В таблице в качестве примера приведены характеристики описания термодинамических функций отдельных представителей различных классов рассмотренных соединений, не имеющих аномалий на кривых $C_p(T)$. На рисунке изображены данные адиабатических измерений теплоемкости анальцима [3, 4] и результаты их аппроксимации с помощью комбинации функций Планка-Эйнштейна.

**Характеристики описания теплоемкости и стандартной энтропии при 298.15 К
цеолитов, сложных оксидов и селенидов (теллуридов, сульфидов)
с помощью комбинированных функций Планка-Эйнштейна**

Вещество	Количество параметров	Относительная разница (%) в значениях $S_{298.15}^{\circ}$ *	Погрешность определения $S_{298.15}^{\circ}$ (%)	Источник
$\text{Na}_{0.965}\text{Al}_{0.965}\text{Si}_{2.035}\text{O}_6$ (analcime)	10	0.03	0.15	[3, 4]
$\text{Na}_{0.36}\text{Ca}_{0.29}\text{Al}_{0.94}\text{Si}_{5.06}\text{O}_{12} \cdot 3.47\text{H}_2\text{O}$ (mordenite)	10	0.44	–	[3]
$\text{Na}_{0.03}\text{K}_{0.01}\text{Sr}_{0.65}\text{Ba}_{0.33}\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 5.05\text{H}_2\text{O}$ (brusterite)	10	0.005	0.09	[5]
$\text{KAlSi}_{1.81}\text{O}_{5.62} \cdot 1.69\text{H}_2\text{O}$ (merlinoite)	8	0.62	4.8	[6]
$\text{Na}_{0.13}\text{K}_{0.006}\text{Ca}_{1.019}\text{Al}_{2.18}\text{Si}_{6.82}\text{O}_{18} \cdot 7.33\text{H}_2\text{O}$ (stilbite)	12	0.02	0.2	[7]
CaUO_4	6	0.43	1.4	[8]
SrUO_4	6	0.07	0.13	[8]
Na_2UO_4	6	0.25	0.20	[9]
Cs_2UO_4	6	0.30	0.20	[10]
$\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$	6	0.31	0.30	[11]
MgAl_2O_4	6	0.12	0.74	[12]
SrZrO_3	6	0.09	0.87	[13]
BaZrO_3	6	0	0.79	[13]
MoS_2	6	0.11	1.29	[14]
MoSe_2	6	0.20	0.56	[14]
Ga_2Se_3	6	0.27	0.22	[15]
WTe_2	4	0.08	0.23	[16]
WS_2	6	0.12	0.44	[17]

* разность между значениями стандартной энтропии при 298.15 К, приведенными в оригинальных работах, и рассчитанных с помощью комбинации функций Планка-Эйнштейна



Теплоемкость анальцима $\text{Na}_{0.965}\text{Al}_{0.965}\text{Si}_{2.035}\text{O}_6$.
Символы – экспериментальные данные работ [3, 4],
линия – результат аппроксимации.

В работе рассмотрены также возможности развития метода (аппроксимация результатов адиабатических измерений при наличии λ -переходов и описание температурных зависимостей объемных свойств фаз).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-03-00677).

Литература

1. Dinsdale A.T. // Calphad. 1991. Vol. 15, № 4. P. 317.
2. Voronin G.F., Kutsenok I. B. // J. Chem. & Eng. Data. 2013. Vol. 58, № 7. P. 2083.

3. Johnson G.K. et al. // American Mineralogist. 1992. Vol. 67. P.736.
4. Wang J. Thermodynamics of dehydration and hydration in natrolite and analcime. PhD thesis. 2006.
5. Пауков И.Е. и др. // Геохимия. 2001. Т. 4. С. 461.
6. Donahoe R.J. et al. // American Mineralogist. 1990. Vol. 75. P. 188.
7. Howell D.A. et al. // Zeolites. 1990. Vol. 10. P. 525.
8. Konings R.J.M. et al. // J. Chem. Thermodyn. 2008. Vol. 40. P. 220.
9. Osborne D.W. et al. // J. Chem. Thermodyn. 1974. Vol. 6. P. 751.
10. Osborne D.W. et al. // J. Chem. Thermodyn. 1974. Vol. 6. P. 361.
11. Cordfunke E.H.P. et al. // J. Chem. Thermodyn. 1982. Vol. 14. P. 313.
12. Klemme S., Ahrens M. // J. Phys. Chem. Min. 2007. Vol. 34. P. 59.
13. Kurosaki K. et al. // J. Alloys Compd. 2006. Vol. 424. P. 1.
14. McBride J.J., Westrum E.F. Jr. // J. Chem. Thermodyn. 1976. Vol. 8. P. 37.
15. Тюрин А.В. и др. // Неорганические материалы. 2005. Т. 41. С. 1139.
16. Callanan J.E. et al. // J. Chem. Thermodyn. 1992. Vol. 24. P. 627.
17. O'Hare P.A.G. et al. // J. Chem. Thermodyn. 1984. Vol. 16. P. 45.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СИНТЕЗА МОЛИБДАТА СВИНЦА $PbMoO_4$ ПРИ РАСПЫЛЕНИИ ИОННЫМИ ПУЧКАМИ

В. М. Халтанова^{1,2}, Н. Н. Смирнягина¹, А. В. Михаэлис¹

¹ *Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ*

² *Бурятский государственный университет, Улан-Удэ*

e-mail: haltanovavm@mail.ru

Среди существующих методов формирования тонких пленок особое внимание привлекает метод распыления ионными пучками. К настоящему времени недостаточно полно изучено строение тонких пленок $PbMoO_4$, что требует продолжения исследований в этой области.

Термодинамическое моделирование в тройной системе $Pb-Mo-O_2$ выполнено с использованием программного комплекса TERRA [1]. Расчеты проведены в температурном интервале 73–2073 К для общего давления в диапазоне 10^5-10^{-3} Па. Исследование стехиометрических составов, в которых образуются молибдаты свинца, осуществляли в этих же условиях.

Расчеты состава фаз и характеристик равновесия проводили с использованием справочной базы данных по свойствам индивидуальных веществ. Поскольку в банке данных программы отсутствовали сведения о термодинамических свойствах молибдатов свинца, то они были внесены [2]. Образование твердых растворов в конденсированном состоянии не учитывали.

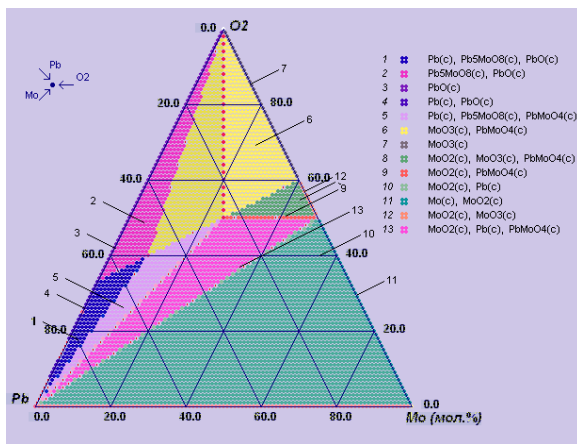
В расчетах учитывали следующие конденсированные фазы: оксиды PbO , Pb_3O_4 , PbO_2 , MoO_2 и MoO_3 ; молибдаты Pb_5MoO_8 , Pb_2MoO_5 , $PbMoO_4$. В состав газовой фазы включали: O , O_2 , Pb , PbO , PbO_2 , Mo , MoO_2 , MoO_3 , Mo_2O_6 , Mo_3O_9 .

Исследование двойной системы $PbO-MoO_3$ с помощью интерфейса Rectangle комплекса TERRA позволило выявить влияние общего давления на температуры устойчивости конденсированных фаз. Вероятно, значительное снижение температур фазовых равновесий в системе $PbO-MoO_3$ в условиях высокого вакуума связано с термическим поведением оксидов PbO и MoO_3 при пониженном давлении. Были исследованы фазовые равновесия в конденсированном состоянии в стехиометрической смеси $Pb:Mo:O=1:1:4$ в диапазоне давлений $10^{-3}-10^5$ Па. Появление оксида молибдена MoO_2 и Pb связано с выносом в газовую фазу паров оксидов MoO_2 , MoO_3 , Mo_2O_6 , Mo_3O_9 , Mo_4O_{12} , PbO , Pb_2O_2 , PbO_2 и атомарного кислорода O , свинца и молибдена.

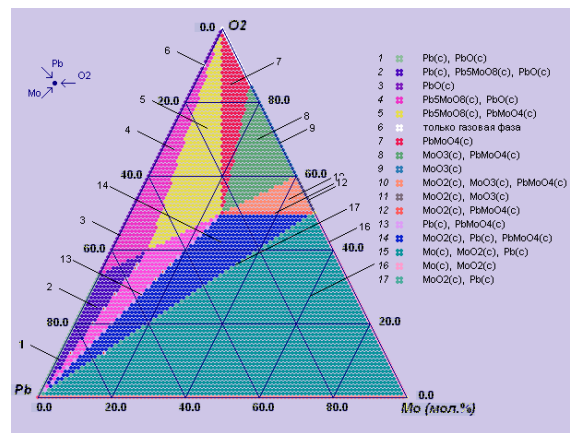
Исследование фазовых равновесий в системе $Pb-Mo-O_2$ показало, что оксиды Pb_3O_4 и PbO_2 устойчивы при низких температурах и образуют квазибинарные разрезы с молибдатов Pb_5MoO_8 (до 673 К).

Молибдат $PbMoO_4$ образует квазибинарные разрезы с Pb , MoO_2 , MoO_3 и кислородом, он устойчив до 1973 К. Снижение давления до 10^{-3} Па приводит к уменьшению температуры устойчивости до 1073 К (поле 1, изотермы 1073 К на рисунке).

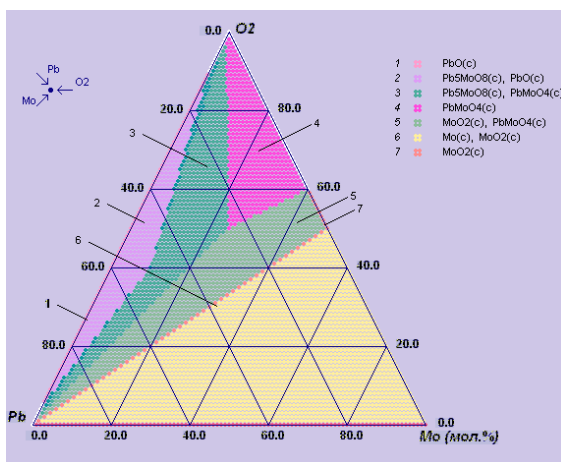
Синтезированы слои $PbMoO_4$ с использованием различных методик распыления [4]. Слои $PbMoO_4$ выращивали на подложках из плавленого кварца при температуре 293 К. Энергии распыляющих ионов аргона для мишеней MoO_3 и PbO составляли 4 и 5 кэВ. Затем осуществляли стадийный отжиг пленок на воздухе. Рентгенофазовый анализ пленок (дифрактометр D2 Phaser фирмы Bruker, CuK_{α} -излучение), полученных при различных температурах отжига, показал, что свежеразращенные пленки содержат триоксид молибдена и низкотемпературную тетрагональную модификацию оксида свинца. Отжиг при температуре 723 К приводит к укрупнению зерен MoO_3 и постепенному переходу оксида свинца в высокотемпературную ромбическую модификацию. При температуре отжига 823 К наряду с рефлексами оксидов, появляются линии молибдата свинца. При данной температуре идет процесс интенсивного образования $PbMoO_4$. Однофазные пленки молибдата свинца формируются при температуре 923 К. Увеличение температуры отжига до 973 К приводило к формированию однофазного молибдата свинца $PbMoO_4$. Выращенные слои $PbMoO_4$ были текстурированными (зондовый сканирующий микроскоп MultiMode 8).



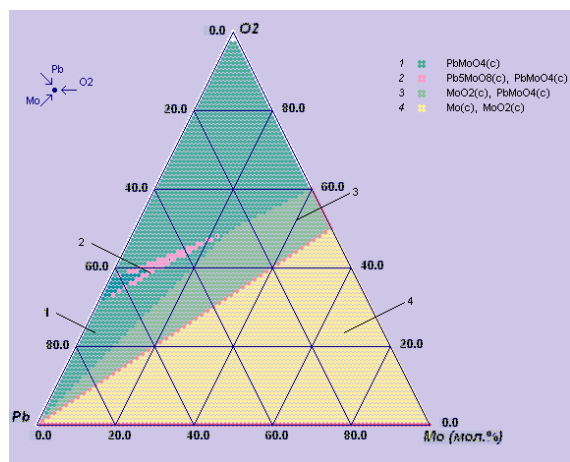
673 К



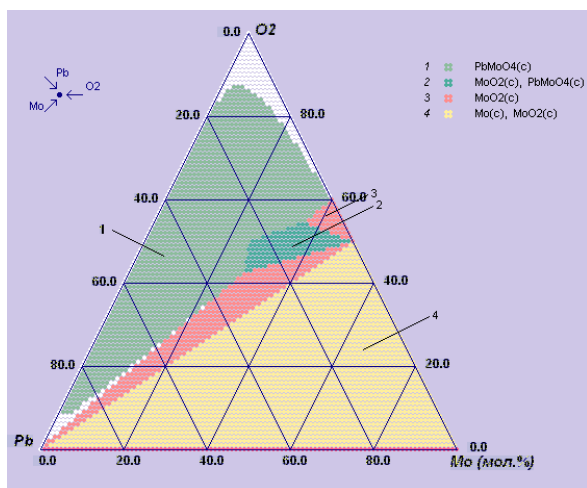
773 К



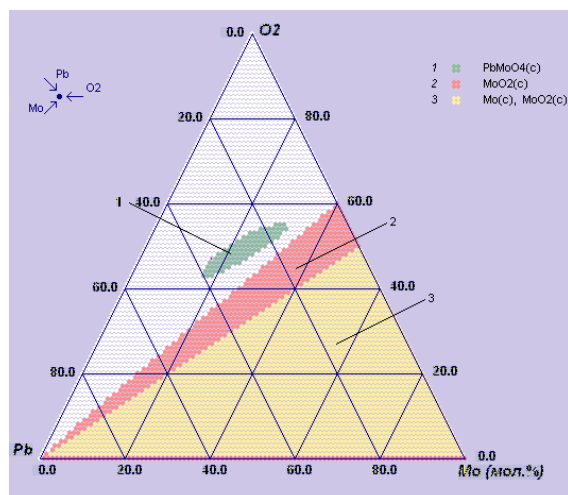
873 К



973 К



1023 К



1073 К

Изотермические разрезы в системе Pb–Mo–O₂ при давлении $P = 10^{-3}$ Па.

Литература

1. Трусов Б.Г. Московский государственный технический университет Н.Э. Баумана. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://engbul.bmstu.ru/doc/483186>. Инженерный вестник.77-48211/48318608, август 2012.
2. Binnewies M., Milke E. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH. 2002. 928 p.
3. Vassilev P., Nihitjanova D. //Acta Crystallogr. 1998. Vol. C54. P. 1062.
4. Халтанова В.М., Смирнягина Н.Н., Михаэлис А.В. и др. // Вестник Бурятского госуниверситета. 2017. № 2–3. С. 49.

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ, ПОЛИМОРФИЗМ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КИСЛОРОДПРОВОДЯЩИХ СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМЕ $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Pr}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3$

Е. П. Харитонов, Е. И. Орлова, В. И. Воронкова

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

e-mail: harit@polly.phys.msu.ru

Соединения на основе оксида висмута Bi_2O_3 привлекают внимание как кислородные проводники с проводимостью по кислороду, близкой к 0.1–1 См/см. Бесприменный оксид висмута Bi_2O_3 обладает сложным полиморфизмом. В литературе выделяют четыре основные полиморфные модификации Bi_2O_3 [1]: 1) моноклинная фаза $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, стабильная при комнатной температуре; 2) тетрагональная фаза $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$; 3) кубическая фаза $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$; 4) высокотемпературная кубическая фаза $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, существующая в узком интервале температур 700–780°C и обладающая экстремально высокой кислородной проводимостью, порядка 3 См/см [2]. Основное внимание в литературе уделяется вопросу стабилизации высокотемпературной кислородпроводящей кубической фазы $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ путем допирования оксида висмута различными примесями. Хорошо изучены двойные системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La--Yb}$), $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--WO}_3$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3$, в которых получить стабильную кубическую фазу $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ при комнатной температуре не удалось. Однако успеха удалось достичь при содопировании оксида висмута двумя примесями, например, вольфрамом и редкоземельным элементом (обычно La, Dy, Er) [3–5]. Широкие области стабильности кубической фазы $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ наблюдались также при содопировании La, Nd и Mo [6, 7]. Использование катионов Pr и Mo в качестве содопантов остается практически неизученным.

Цель настоящей работы – изучение фазообразования соединений на основе Bi_2O_3 в тройной системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Pr}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3$, исследование полиморфизма диэлектрических и проводящих свойств синтезированных соединений.

Поликристаллические образцы в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Pr}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3$ получены методом твердофазного синтеза на воздухе. Максимальная температура синтеза образцов изменялась в интервале $820\text{--}1300^\circ\text{C}$ в зависимости от состава керамики. Чтобы избежать формирования метастабильных фаз, все образцы охлаждались медленно со скоростью 5 K/мин . Рентгеновский фазовый анализ измельченных поликристаллических препаратов проводили с использованием дифрактометра ДРОН-2.0 (CuK_α -излучение, диапазон $2\theta = 20\text{--}60^\circ$ с интервалом 0.05°). Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) проводили на оборудовании NETZSCH STA 449C в интервале температур $30\text{--}1200^\circ\text{C}$ при скорости нагрева и охлаждения 10 K/min в воздушной среде в платиновых тиглях. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости и электропроводности образцов в интервале температур $30\text{--}1000^\circ\text{C}$ измерены на частоте 1 МГц с помощью моста TESLA BM 431E.

В системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Pr}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3$ обнаружены поля кристаллизации двух тетрагональных фаз (фаза β в образцах, содержащих $90\text{--}96\text{ мол. \% Bi}_2\text{O}_3$; фаза β_1 в области $40\text{--}60\text{ мол. \% Bi}_2\text{O}_3$ при избытке MoO_3), а также двух кубических фаз (фаза δ при концентрациях $60\text{--}90\text{ мол. \% Bi}_2\text{O}_3$; фаза δ_1 в области $40\text{--}60\text{ мол. \% Bi}_2\text{O}_3$ при избытке Ln_2O_3). Обнаруженные поля кристаллизации оказались необычно широкими. Моноклинная фаза со структурой $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ формируется в узкой области $98\text{--}100\text{ мол. \% Bi}_2\text{O}_3$. Помимо описанных выше фаз в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Pr}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3$ получены твердые растворы на основе $\text{Bi}_{14}\text{MoO}_{24}$ с тетрагональной структурой, а также моноклинные соединения структурного типа $\text{Bi}_{3.24}\text{La}_2\text{W}_{0.76}\text{O}_{10.14}$, образующиеся при избытке празеодима в узкой области вблизи поля стабильности кубической фазы δ .

РФА показал, что тетрагональные фазы β - и $\beta_1\text{-Bi}_2\text{O}_3$ могут быть получены искажением кубической структуры δ -фазы, однако они не являются изоструктурными друг другу, имеют различную геометрию элементарной ячейки и разный полиморфизм при изменении температуры. Так, у тетрагональной фазы $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, образующейся при высоких концентрациях висмута, при нагреве наблюдается последовательность, состоящая из двух фазовых переходов $\beta \rightarrow \alpha$ ($630\text{--}640^\circ\text{C}$) и $\alpha \rightarrow \delta$ ($700\text{--}720^\circ\text{C}$), где α – это моноклинная фаза $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, δ – кубическая высокотемпературная фаза $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, при охлаждении наблюдается один переход $\delta \rightarrow \beta$ ($500\text{--}550^\circ\text{C}$). Все эти фазовые переходы сопровождаются скачками электропроводности суперионного типа на $1\text{--}2$ порядка величины. В случае тетрагональной фазы $\beta_1\text{-Bi}_2\text{O}_3$, образующейся в области с низкой концентрацией висмута ($40\text{--}60\text{ мол. \% Bi}_2\text{O}_3$), при нагреве и охлаждении наблюдается единственный фазовый переход $\beta_1 \leftrightarrow \delta$ в области температур $900\text{--}1100^\circ\text{C}$, который сопровождается интенсивным λ -пиком диэлектрической проницаемости, характерной для сегнето- или антисегнетоэлектрических фазовых переходов. Аномалия проводимости при фазовом переходе $\beta_1 \leftrightarrow \delta$ проявляется слабо.

Обе кубические фазы $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и $\delta_1\text{-Bi}_2\text{O}_3$ по данным рентгеновского анализа имеют структуру флюорита, однако наблюдаются различия в электрических свойствах этих фаз и в поведении параметра кубической элементарной ячейки при изменении содержания висмута. При увеличении концентрации висмута параметр кубической элементарной ячейки возрастает для фазы δ_1 и убывает для фазы δ .

Что касается проводящих свойств, то кубические образцы со структурой $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ во всей исследованной области температур демонстрируют высокую электропроводность, которая возрастает при увеличении концентрации висмута. Наивысшие значения кислородной проводимости ($0.4\text{--}0.6\text{ См/см}$ при 800°C) получены для кубических образцов, содержащих $75\text{--}85\text{ \% Bi}_2\text{O}_3$. Для образцов, содержащих менее $80\text{ мол. \% Bi}_2\text{O}_3$, электропроводность подчинялась закону Аррениуса с энергией активации $0.7\text{--}0.8\text{ эВ}$ во всей исследованной температурной области. В случае более высокой концентрации висмута, закон Аррениуса для проводимости выполнялся только в низкотемпературной области. В области температур выше 400°C проводимость кубических образцов подчинялась закону Фогеля-Фулчера-Таммана, что может свидетельствовать о наличии массового переноса носителей заряда – ионов кислорода.

Для образцов в кубической фазе $\delta_1\text{-Bi}_2\text{O}_3$ проводимость подчиняется закону Аррениуса, при этом наблюдается понижение энергии активации проводимости в два раза ($0.5\text{--}0.6\text{ эВ}$) по сравнению с описанными выше кубическими $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ образцами. На температурной

зависимости проводимости наблюдается аномалия вблизи 450°C, которая обратимо проявляется при нагреве и охлаждении и, возможно, связана с фазовым переходом, однако следует отметить, что аномалии на кривых ДСК у этих образцов не наблюдаются. В области низких температур (50–250°C) проводимость образцов в фазе δ_1 превышает электропроводность образцов в фазе δ , при 800°C она близка к 10^{-2} См/см. Описанные эффекты могут быть обусловлены наличием в образце празеодима со степенью окисления +4, что может приводить к появлению электронного вклада в проводимость. Отметим, что образцы с празеодимом в фазе δ_1 имеют характерную для присутствия Pr^{4+} темно-коричневую окраску в противоположность образцам в фазах δ и β_1 , которые были окрашены в желтый и зеленый цвет.

Литература

1. Kharton V.V., Naumovich E.N., Yaremchenko A.A., Marques F.M.B. // J. Solid State Electrochem. 2001. Vol. 5. P. 160.
2. Takahashi T., Iwahara H., Nagai Y. // J. Appl. Electrochem. 1972. Vol. 2. P. 97.
3. Jiang N., Wachsmann E.D., Jung S.H. // Solid State Ionics. 2002. Vol. 150. P. 347.
4. Borowska-Centkowska A., Krok F., Abrahams I., Wrobel W. // Solid State Ionics. 2011. Vol. 203. P. 22.
5. Watanabe A., Sekita M. // Solid State Ionics. 2005. Vol. 176. P. 2429.
6. Kharitonova E.P., Voronkova V.I., Belov D.A., Orlova E.I. // Int. J. Hydrogen Energy. 2016. Vol. 41. P. 10053.
7. Orlova E.I., Kharitonova E.P., Gorshkov N.V. et al. // Solid State Ionics. 2017. Vol. 302. P. 158.

PHOSPHATES AND FLUORIDE-PHOSPHATES OF TRANSITION METALS AS ELECTRODE MATERIALS FOR METAL-ION BATTERIES

N. R. Khasanova¹, S. S. Fedotov^{1,2}, R. V. Panin¹, O. A. Drozhzhin^{1,2}, V. N. Nikitina^{1,2},
A. Sh. Samarin¹, A. M. Abakumov², E. B. Antipov¹

¹ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

² Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, Russia

e-mail: nelkh77@gmail.com

The development of rechargeable batteries for large scale applications (electric vehicles, energy storage systems) requires exploration of new safe, low-cost electrode materials with high specific energy and power. Polyanion-type materials based on phosphates and fluoride-phosphates have received much attention as alternative cathodes for metal-ion batteries due to their high thermal stability and the inductive effect of polyanion-groups. These compounds exhibit rich crystal chemistry: the linking of $M(\text{O},\text{F})_6$ octahedra and PO_4 tetrahedra arranges polyhedra networks of different dimensionality with channels and voids occupied by alkali ions, which determine size and metrics of formed cavities. One of the ways towards the enhancement of electrode characteristics is to use multi-electron systems by exploring materials that could cycle more than one alkali ion per active transition metal. In this sense, vanadium and molybdenum containing materials are worthwhile because V and Mo are known to easily adopt a wide range of oxidation states preserving a stable octahedral environment.

Structural and electrochemical properties of pyrophosphates AMoP_2O_7 ($A = \text{Li}$ and Na) and the NASICON-structured $\text{NaMo}_2(\text{PO}_4)_3$ were investigated. According to the bond valence energy landscapes (BVLE) analysis, the AMoP_2O_7 structures possess 3D alkali migration pathways with the different activation energies (0.8 eV for LiMoP_2O_7 and 4.5 eV for NaMoP_2O_7) proving LiMoP_2O_7 to exhibit superior electrochemical characteristics compared to NaMoP_2O_7 . This observation was supported by electrochemical measurements which revealed the remarkable electrochemical activity of LiMoP_2O_7 towards reversible de/intercalation of both Li^+ and Na^+ ions [1].

The introduction of large potassium into the AVPO_4F system gave rise to a new cathode material with a KTP structure. It exhibits excellent capacity retention in Li-cell, maintaining more than 75 % of the initial capacity at 40C discharge rate [2]. The material can reversibly de/intercalate K^+ and Na^+ ,

unveiling rapid kinetic and preserving the host structure [2, 3], that makes it suitable positive electrode material for Na-ion and novel K-ion batteries [3].

Structural peculiarities and their impact on electrochemical activity of these materials will be discussed. A special attention will be given to structure transformations upon cycling investigated by *in-situ* and *ex-situ* X-ray.

The work was partly supported by Russian Science Foundation (grant 16-19-00190), Skoltech Center for Electrochemical Energy Storage and Moscow State University Development Program.

References

1. Panin R.V. et al. // Mat. Res.Bull. 2018.
2. Fedotov S.S. et al. // Chem. Mater. 2016. Vol. 28. P. 411.
3. Nikitina V.A. et al. // J. Electrochem. Soc. 2017. Vol. 164. P A6373.

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ БОРИДОВ

О. Н. Хрыкина¹, Н. Б. Болотина¹, А. П. Дудка¹, Н. Ю. Шицевалова², Н. Е. Случанко³

¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия

²Институт проблем материаловедения им. И.М. Францевича НАНУ, Киев, Украина

³Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

e-mail: kvarkpower@gmail.com

Высшие бориды RB_6 и RB_{12} ($R = \text{La-Lu, Y, Zr}$) обладают уникальным многообразием физических свойств, зависящих от состава и внешних условий. Эти соединения представляют интерес для исследований в качестве модельных объектов и последующих практических применений из-за уникальной комбинации проводящих, магнитных, термических и механических свойств и простоты атомного строения.

Основу кристаллической структуры высших боридов образует ковалентно связанный борный каркас, полости которого центрируют атомы редкоземельных элементов. Эти кристаллы при комнатной температуре традиционно относят к кубической сингонии, пр. гр. $Fm\bar{3}m$ (RB_{12}) и $Rm\bar{3}m$ (RB_6).

При исследовании физических свойств кристаллов высших боридов различными методами [1–5] обнаружены особенности в температурном диапазоне ниже 150 К, которые могут быть следствием нарушения высокой структурной симметрии. Немногочисленные структурные исследования предыдущих лет посвящены в основном изучению структур при комнатной температуре. В работах [6, 7] рассмотрено искажение кубической симметрии в кристаллах LuB_{12} , ZrB_{12} , но это не объяснило найденную анизотропию свойств.

Настоящая работа посвящена особенностям строения высших боридов редкоземельных элементов и связи структуры с физическими свойствами в широком диапазоне температур.

Структура монокристаллов гекса- (LaB_6 , YB_6 , GdB_6) и додекаборидов (LuB_{12} , ZrB_{12} , $\text{Yb}_x\text{Tm}_{1-x}\text{B}_{12}$, HoB_{12}) исследовалась методами дифракционного анализа с использованием рентгеновского и синхротронного излучений в диапазоне температур 85–500 К. Наилучшее уточнение структуры, основанное на R -факторе расходимости структуры в качестве критерия, было получено в рамках кубической сингонии.

Наш подход состоит в более глубокой интерпретации экспериментальных данных, измеренных с высокой точностью и достоверностью. Это позволяет предложить методики синтеза электронной плотности, основанные преимущественно, или только, на экспериментальных данных, т.е. без опоры на симметрию структурной модели. В настоящей работе реализованы два подхода. Первый подход – разностный синтез Фурье электронной плотности по особой методике. Второй подход – метод максимальной энтропии. Результаты обработки данных обоими методами подтвердили наличие особого направления в реальном распределении электронной плотности в исследуемых кристаллах, что коррелирует с исследованиями различных физических свойств в широком диапазоне температур.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (проекты № 16-02-00171а, № 18-32-00537 мол_а), РФФ (проект «Магниторезистивный эффект и спиновая динамика в нанонеоднородных магнитных материалах»), с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН при частичной поддержке Министерства образования и науки РФ.

Литература

1. Случанко Н.Е., Богач А.В., Глушков В.В. и др. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 2009. № 135. С. 766.
2. Случанко Н.Е., Азаревич А.Н., Богач А.В. и др. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 2010. № 138. С. 315.
3. Alekseev P.A., Nefedova E. V., Staub U. et al. // Phys. Rev. B. 2001. Vol. 63. P. 064411.
4. Czopnik A., Shitsevalova N., Krivchikov A. et al. // J. Sol. St. Chem. 2004. Vol. 177. P. 507.
5. Czopnik A., Shitsevalova N., Pluzhnikov V. et al. // J. Phys. Condens. Matter. 2005. Vol. 17. P. 5971.
6. Werheit H., Paderno Yu., Filippov V. et al. // J. Sol. St. Chem. 2006. Vol. 179. P. 2761.
7. Pietraszko A., Czopnik A., Shitsevalova N. et al. // Acta Crystallogr. A Supplement. 2000. Vol. 56. P. 421.

ТЕРМОДИНАМИКА ОКИСЛЕНИЯ И ХИМИЯ ДЕФЕКТОВ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Д. С. Цветков, В. В. Середа, Д. А. Малышкин, И. Л. Иванов,
Н. С. Цветкова, Р. Е. Яговитин, А. Ю. Зуев**

*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Екатеринбург
e-mail: Dmitry.Tsvetkov@urfu.ru*

Оксиды привлекают внимание исследователей как материалы для самых передовых технологий и устройств, в том числе, связанных с получением и преобразованием энергии. В этом контексте оксидные материалы интенсивно изучаются для использования в топливных элементах, мембранах для парциального окисления углеводорода, разделения газов и электрохимического синтеза, устройствах для расщепления воды, основанных на термохимических циклах, и во многих других приложениях.

Наибольший интерес для отмеченных практических приложений представляют оксидные материалы, обладающие высокой смешанной (ионно-электронной) электропроводностью и способные к обратимому поглощению-выделению кислорода. Последнее свойство обуславливает, как непосредственное применение оксидных материалов, например, в термохимическом цикле расщепления воды, так и сильную зависимость их состава, а, значит, и других характеристик, от условий (температура, состав окружающей атмосферы) эксплуатации. Изучение термодинамики процессов окисления-восстановления оксидных материалов, таким образом, приобретает особое значение как с практической точки зрения, так и с фундаментальной, поскольку является источником информации о реальной (дефектной) структуре.

Чаще всего термодинамические характеристики окисления-восстановления оксидных материалов определяют через анализ зависимости различных свойств оксидов от внешних параметров (например, зависимости общей электропроводности или кислородной нестехиометрии от парциального давления кислорода и температуры). Такой путь можно назвать непрямой или косвенным определением. На этом пути, однако, имеется ряд «подводных камней», препятствующих надежному определению искомым термодинамических характеристик. Вторым способом является прямое определение искомым величин термохимическими методами. Этот путь применяется значительно реже как в силу объективной трудоемкости самого метода, так и некоторой ограниченности круга соединений, пригодных для исследования. Необходимо

также отметить, что анализ результатов, полученных как первым, так и вторым методами, основан на привлечении представлений о точечных дефектах и их равновесии в твердом теле.

Таким образом, в докладе на ряде практических примеров будут продемонстрированы возможности обоих указанных методов определения термодинамических параметров процесса окисления-восстановления и приложение этих методов к анализу реальной (дефектной) структуры оксидных материалов.

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА СТРОНЦИЯ, ДОПИРОВАННОГО АТОМАМИ ЖЕЛЕЗА

Н. В. Чежина, А. В. Падерина

Санкт-Петербургский государственный университет

e-mail: chezhina.natalia@gmail.com

В настоящее время одним из наиболее перспективных способов решения проблемы нехватки электроэнергии видится в использовании SOFC (solid oxides fuel cells). Среди таких материалов для катодов SOFC широко исследуется титанат стронция, допированный *d*-элементами и способный проявлять смешанную электронно-ионную проводимость [1–3]. Однако титанат стронция, допированный железом, изучают, главным образом, эмпирически, в основном, достаточно концентрированные твердые растворы. Проблеме электронного строения таких систем не уделяется достаточного внимания. Поэтому настоящая работа посвящена исследованию именно разбавленных твердых растворов $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0.01 \leq x \leq 0.10$), в которых можно выяснить особенности электронного строения и сопоставить их с наблюдаемыми электрохимическими характеристиками.

Твердые растворы, полученные керамическим способом, имеют структуру кубического перовскита. Измерены магнитная восприимчивость растворов и намагниченность в широком интервале температур. Магнитная восприимчивость (χ_{Fe}) всех исследованных твердых растворов зависит от напряженности магнитного поля. На зависимости $1/\chi_{\text{Fe}}-T$ наблюдается отчетливый перегиб в области температур $\sim 200-220$ К. Рентгеноструктурное исследование в интервале температур 180–300 К не выявило структурных фазовых переходов в этой области, что позволяет предположить изменение характера обменных взаимодействий между атомами железа. Зависимости χ_{Fe} от содержания железа в твердом растворе характеризуются двумя особенностями. При низких концентрациях ($x = 0.0085, 0.0120, 0.0145$) парамагнитная составляющая магнитной восприимчивости не зависит от содержания железа. Увеличение концентрации атомов железа приводит к резкому росту χ_{Fe} (рис. 1), что свидетельствует о сильных взаимодействиях ферромагнитного типа. Значения эффективного магнитного момента ($\mu_{\text{эф}}$), полученные путем экстраполяции χ_{Fe} на бесконечное разбавление твердого раствора ($x \rightarrow 0$), а по сути дела равные $\mu_{\text{эф}}$ трех наиболее разбавленных твердых растворов, в интервале температур 77–220 К несколько возрастают, оставаясь ниже чисто спинового значения для Fe (III) (5.92 МБ, ${}^6\text{A}_{1g}$), что характерно для наличия антиферромагнитного обмена между атомами железа. С повышением температуры эффективный магнитный момент начинает резко возрастать, что связано с ферромагнитным обменом в кластерах (рис. 2). Очевидно, изменение характера обмена обусловлено переходом электрона, находящегося в потенциальном ящике в пределах кислородной вакансии, на более высокие энергетические уровни, допускающие участие в ферромагнитном обмене [4].

Измерения намагниченности в интервале температур 4–300 К показали, что зависимость намагниченности образцов от напряженности магнитного поля характеризуется пренебрежимо малой коэрцитивной силой (рис. 3), что позволяет говорить о близком к суперпарамагнитному поведении исследованных твердых растворов. Очевидно, речь идет об увеличивающихся в размерах кластерах из атомов железа, включающих вакансии. В пользу такого предположения говорит и отсутствие зависимости параметра структуры от содержания атомов железа, размер которых существенно превышает размер атомов титана (IV).

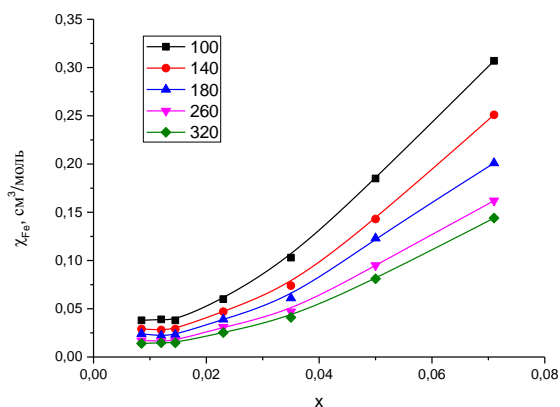


Рис. 1. Зависимость парамагнитной составляющей магнитной восприимчивости от содержания допирующего элемента для температур $T = 100, 140, 180, 260, 320$.

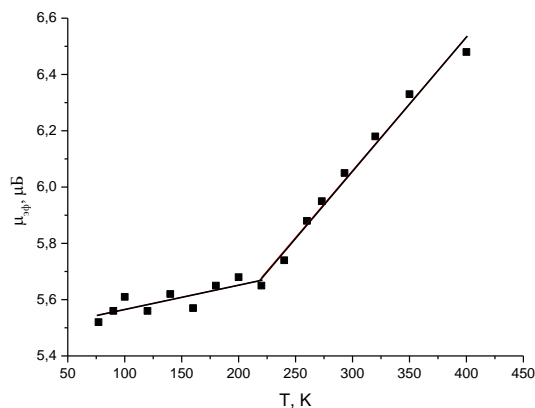


Рис. 2. Зависимость эффективного магнитного момента от температуры для твердого раствора $\text{SrTi}_{0,988}\text{Fe}_{0,012}\text{O}_{3-\delta}$.

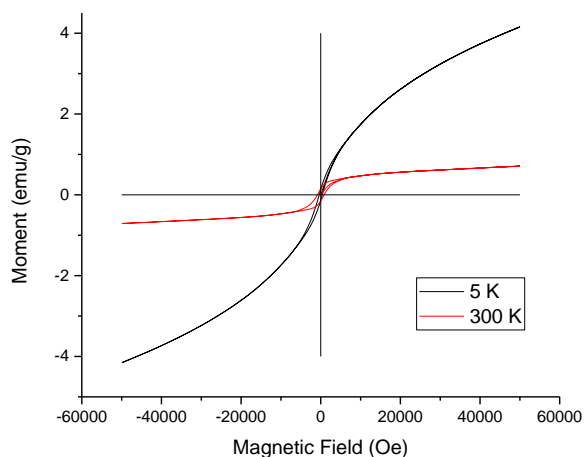


Рис. 3. Зависимость намагниченности образца состава $\text{SrTi}_{0,92}\text{Fe}_{0,08}\text{O}_{3-\delta}$ от напряженности магнитного поля.

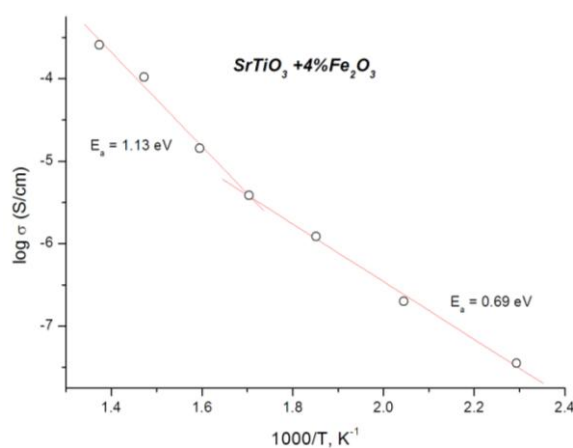


Рис. 4. Зависимость электропроводности от обратной температуры для образца состава $\text{SrTi}_{0,96}\text{Fe}_{0,04}\text{O}_{3-\delta}$.

Исследование электропроводности образцов методом импедансной спектроскопии в интервале температур $20\text{--}900^\circ\text{C}$ показало, что на зависимости электропроводности от обратной температуры наблюдается излом при $\sim 700^\circ\text{C}$ (рис. 4) с изменением энергии активации. Можно полагать, что это вызвано появлением ионной проводимости при высоких температурах. Дальнейшие исследования будут связаны с изучением влияния природы допирующего элемента на электронное строение и электрофизические характеристики титаната стронция, в качестве которого в первую очередь выбран хром.

Работа выполнена при поддержке Ресурсных Центров СПбГУ «Рентгено-дифракционные методы исследования», «Методы исследования состава вещества» и «Диагностика функциональных материалов для медицины, фармакологии и нанoeлектроники».

Авторы благодарят О.В. Глумова за проведение электрохимических исследований.

Литература

1. Pikalova E.Yu., Murashkina A.A., Medvedeva D.A. et al. // Solid State Ionics. 2014. Vol. 262. P. 640.
2. Wang, J.J., Huang, H.B., Bayer, T. J. M. et al. // Acta Materialia. 2016. Vol. 108, P. 229.
3. Kharton V., Kovalevsky A., Tsipis E. et al. // J. Solid State Electrochem. 2002. Vol. 7, № 1, P. 30.
4. Coey J.M.D., Douvalis A.P., Fitzgerald C.B. et al. // Appl. Phys. Lett. 2004. Vol. 84, № 8. P. 1332.

NOBLE AND PRECIOUS: STRUCTURAL AND ELECTRONIC INSTABILITIES IN HEXAGONAL IRIDATES

A. A. Tsirlin

*Experimental Physics VI, Center for Electronic Correlations and Magnetism, University of Augsburg,
Germany
e-mail: altsirlin@gmail.com*

Hexagonal iridates with the general formula $A_2\text{IrO}_3$ ($A = \text{Li}, \text{Na}$) received renewed attention in the last decade due to their unusual electronic properties and potential insights into improved operation of Li battery materials. In this talk, I will stay away from the second aspect and address the former one by reviewing recent activity on the magnetic behavior [1] as well as structural and electronic instabilities in the hexagonal iridates, including both layered monoclinic (Na_2IrO_3 and $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$) and three-dimensional orthorhombic ($\beta, \gamma\text{-Li}_2\text{IrO}_3$) polymorphs.

Magnetic behavior of $A_2\text{IrO}_3$ reveals strong connections to the Kitaev model of anisotropic magnetism [2], albeit with additional interaction terms that prevent the formation of the anticipated quantum spin liquid and produce different flavors of the magnetic order, including complex non-coplanar spin configurations observed in different polymorphs of Li_2IrO_3 . Pressure effect on the magnetic behavior will be further discussed. Using magnetization measurements and local muon probes, we establish that magnetic order in $\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ vanishes around 1.4 GPa giving way to a disordered spin state. Partial spin freezing is also observed, suggesting classical nature of the resulting spin liquid, which may be caused by the increased off-diagonal terms in the spin Hamiltonian.

Further compression of $\beta\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ leads to a collapse of local magnetism following structural dimerization around 4 GPa with the formation of a monoclinic structure containing short Ir-Ir distances of about 2.6 Å. Such metal-metal bonds turn out to be generic for $4d$ and $5d$ honeycomb oxides. Their formation is also observed in $\alpha\text{-Li}_2\text{IrO}_3$ around 3.5 GPa and anticipated in Na_2IrO_3 , albeit at a much higher pressure of about 40 GPa [3]. In contrast, Li_2RuO_3 is dimerized already at ambient pressure. We discuss microscopic parameters that control this dimerization and analyze its relation to structural parameters, such as the A -cation size.

References

1. Winter S.M., Tsirlin A.A. *et al.* // Review in J. Phys: Condens. Matter. 2017. Vol. 29. P. 493002.
2. Kitaev A. // Ann. Phys. 2006. Vol. 321. P. 2.
3. Hermann V. *et al.* // Phys. Rev. B. 2018. Vol. 97. P. 020104(R).

СТРОЕНИЕ И ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ АЛЛЮДИТОПОДОБНЫХ ФАЗ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-Cs}_2\text{MoO}_4\text{-M}\text{MoO}_4$ ($M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$)

В. Н. Юдин^{1,2}, Е. С. Золотова¹, З. А. Солодовникова¹, С. Ф. Солодовников^{1,2}

¹ Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

² Новосибирский национальный исследовательский государственный университет
e-mail: yuvasilij@yandex.ru

Натрийсодержащие фосфаты и сульфаты типа аллюодита $(\text{Na}, \text{Ca})(\text{Mn}, \text{Mg}, \text{Fe}^{2+})(\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+})_2(\text{PO}_4)_3$ [1] представляют интерес как твердые электролиты и катодные материалы. Недавно найдено, что аллюодитоподобный двойной молибдат $\text{Na}_{2.67}\text{Mn}_{1.67}(\text{MoO}_4)_3$ является перспективным катодным материалом для натрий-ионных аккумуляторов, его емкость достигает 92 мА·ч/г при рабочем напряжении 3.45 В [2]. Для поиска новых фаз с подобной структурой и свойствами нами предпринято исследование систем $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{-Cs}_2\text{MoO}_4\text{-M}\text{MoO}_4$ ($M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$).

Во всех изученных системах обнаружены тройные твердые растворы $\text{Na}_{4-2x-y}\text{Cs}_y\text{M}_{1+x}(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$), изоструктурные аллюодиту. Определены области гомогенности и изучены структуры некоторых твердых растворов, соответствующие данные приведены в таблице. Основой

структур является трехмерный каркас из тетраэдров MoO_4 и спаренных по ребру октаэдров $(M, \text{Na})\text{O}_6$, пустоты каркаса представляют собой каналы, заполненные катионами цезия и натрия с КЧ = 6 и 8 (рис. 1, *a*). Структуры можно разделить на два вида слоев, параллельных (100): слой из пар октаэдров $(M, \text{Na})\text{O}_6$ и MoO_4 тетраэдров (рис. 1, *b*) и слой, содержащий ленты из соединенных ребрами октаэдров $\text{Na}(1)\text{O}_6$, которые обрамлены октаэдрами $\text{Na}(2)\text{O}_6$ и чередуются с лентами $(\text{Na}, \text{Cs})(3)\text{O}_8$ полиэдров (рис. 1, *в*). В двойных молибдатах для данной позиции характерны почти плоско-квадратная координация с дополнительными удлиненными расстояниями $\text{Na}(3)\text{—O}$ вплоть до 3.80 Å, что создает пространство для вхождения более крупных катионов цезия. Объемы элементарных ячеек твердых растворов возрастают при увеличении содержания натрия или цезия в образце, что согласуется с последовательным увеличением ионных радиусов от M^{2+} к Na^+ и Cs^+ .

Кристаллографические данные изученных аллюодитоподобных фаз

Соединение	Пр. гр., Z	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	β , °	<i>R</i>
$\text{Na}_{3,36}\text{Co}_{1,32}(\text{MoO}_4)_3$	<i>C2/c</i> , 4	12.6381(3)	13.4888(4)	7.1244(2)	112.127(1)	0.0207
$\text{Na}_{3,95}\text{Cs}_{0,03}\text{Mg}_{1,01}(\text{MoO}_4)_3$	<i>C2/c</i> , 4	12.6609(5)	13.5966(5)	7.1646(3)	112.284(1)	0.0233
$\text{Na}_{2,52}\text{Cs}_{0,50}\text{Mn}_{1,49}(\text{MoO}_4)_3$	<i>C2/c</i> , 4	13.3659(3)	13.6897(3)	7.1692(2)	112.727(1)	0.0147
$\text{Na}_{3,21}\text{Cs}_{0,37}\text{Co}_{1,21}(\text{MoO}_4)_3$	<i>C2/c</i> , 4	13.0917(8)	13.8443(8)	7.1217(4)	112.331(2)	0.0367
$\text{Na}_{3,22}\text{Cs}_{0,28}\text{Ni}_{1,25}(\text{MoO}_4)_3$	<i>C2/c</i> , 12	36.0642(13)	13.4106(5)	7.0956(3)	90.633(1)	0.0383
$\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Co}_5(\text{MoO}_4)_{12}$	<i>Pbca</i> , 4	13.6572(3)	12.5063(3)	27.9898(5)	—	0.0295
$\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Mn}_5(\text{MoO}_4)_{12}$	<i>P2_1/c</i> , 4	13.8597(2)	12.5719(2)	28.4209(3)	90.097(1)	0.0397

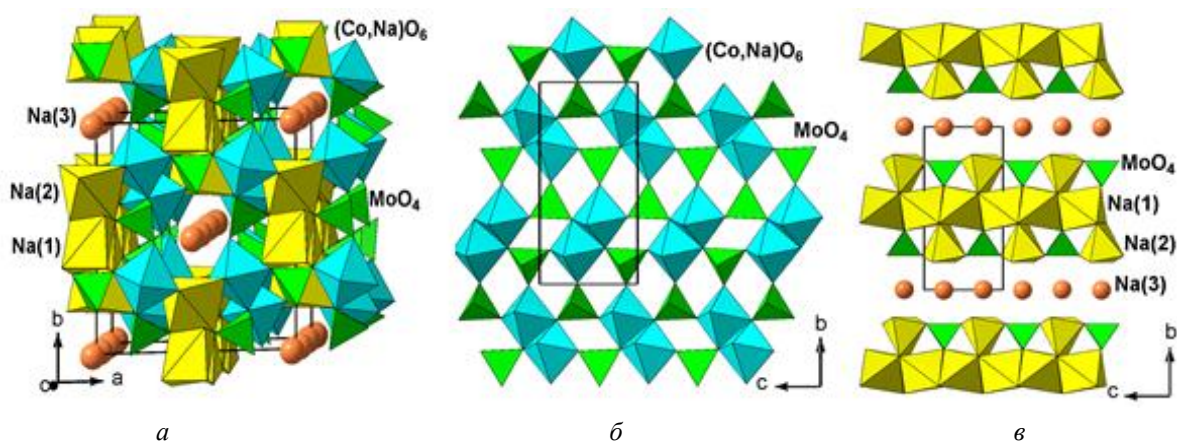


Рис. 1. Структура $\text{Na}_{3,21}\text{Cs}_{0,37}\text{Co}_{1,21}(\text{MoO}_4)_3$: *a* – общий вид; *b*, *в* – два вида слоев полиэдров вдоль оси *a*.

Наличие каналов и вакансий в позициях $\text{Na}(1)$ и $\text{Na}(3)$ структур двойных молибдатов типа аллюодита создает благоприятные условия для транспорта ионов натрия, что подтверждается данными по электропроводности $\text{Na}_{3,6}M_{1,2}(\text{MoO}_4)_3$ ($M = \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}$), которая достигает $5 \cdot 10^{-3}$ См/см при 400°C [3]. Электропроводность тройных твердых растворов в системах с магнием и кобальтом снижается в два-три раза с ростом содержания цезия, что говорит о препятствовании крупных катионов цезия натрий-ионному транспорту. Напротив, замещение части катионов натрия на более мелкие ионы лития способствует заметному повышению электропроводности (замена литием 1 % натрия приводит к повышению электропроводности на 60 %, а 2 % – на 120 %).

В системах $\text{Na}_2\text{MoO}_4\text{—Cs}_2\text{MoO}_4\text{—}M\text{MoO}_4$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$) введение крупных катионов цезия в структуру аллюодита может приводить к ее существенной перестройке с образованием новых тройных молибдатов $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4M_5(\text{MoO}_4)_{12}$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}$) и $\text{Na}_{3,22}\text{Cs}_{0,28}\text{Ni}_{1,25}(\text{MoO}_4)_3$ (таблица). Структура $\text{Na}_{3,22}\text{Cs}_{0,28}\text{Ni}_{1,25}(\text{MoO}_4)_3$ наиболее близка по строению к аллюодиту и является его утроенной по объему сверхструктурой, отличаясь некоторым упорядочением катионов натрия и цезия, занимающих одну позицию в структуре твердых растворов типа аллюодита. Связь структуры $\text{Na}_{3,22}\text{Cs}_{0,28}\text{Ni}_{1,25}(\text{MoO}_4)_3$ с аллюодитом имеет вид: $a = (a' - 2c)/3$, $b = b'$, $c = c'$, где a' , b' и c' – векторы ячейки $\text{Na}_{3,22}\text{Cs}_{0,28}\text{Ni}_{1,25}(\text{MoO}_4)_3$; a , b , c – векторы ячейки аллюодита. Приведенные к ячейке аллюодита параметры тройного молибдата: $a = 12.870$, $b = 13.411$, $c = 7.096$ Å, $\beta = 111.56^\circ$.

Структуры $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{M}_5(\text{MoO}_4)_{12}$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}$) также родственны аллюодиту, однако по сравнению с двойными аллюодитоподобными молибдатами и твердыми растворами на их основе претерпевают ряд изменений. В структурах типа аллюодита имеются два вида каналов: ленты из соединенных ребрами $\text{Na}(\text{O})_6$ -октаэдров и цепочки более крупных полостей,

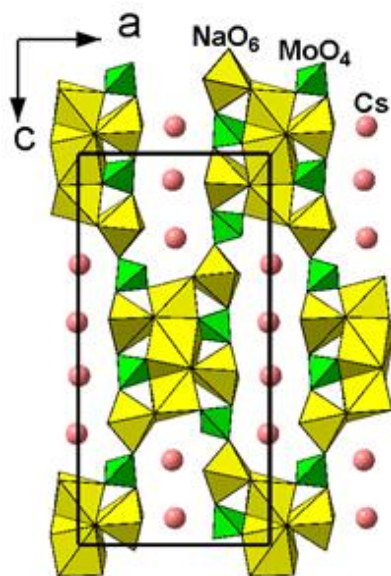


Рис. 2. Слой катионов натрия и цезия в структуре $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Co}_5(\text{MoO}_4)_{12}$.

заполненных катионами натрия или цезия в позиции Na(3) (рис. 1, в). В структурах тройных молибдатов $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{M}_5(\text{MoO}_4)_{12}$ ($M = \text{Mn}, \text{Co}$) эти каналы «усредняются», образуя единый слой, содержащий тройки из соединенных ребрами октаэдров NaO_6 , которые чередуются с четверками полиэдров CsO_8 (рис. 2).

Чередование крупных полиэдров цезия с более мелкими октаэдрами натрия придает волнообразную форму этому слою вдоль плоскости (010), такое искажение также сопровождается небольшими разворотами тетраэдров MoO_4 относительно их положения в исходной структуре. Описанные изменения приводят к увеличению параметра c приблизительно в 4 раза (c 7 до 28 Å), в то время как параметры a и b остаются примерно постоянными. Аналогичной структурой обладают тройные молибдаты $\text{Na}_{25}\text{Cs}_8\text{R}_5(\text{MoO}_4)_{24}$ ($R = \text{Fe}, \text{Sc}, \text{In}$) [4, 5], которые образуют семейство фаз, родоначальником которого является наиболее симметричный $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Co}_5(\text{MoO}_4)_{12}$. Для тройных молибдатов с марганцем и кобальтом обнаружены фазовые переходы при температурах 515 и 385°C, соответственно.

Изучение ионопроводящих свойств данных тройных молибдатов показало, что в результате фазового перехода происходит скачкообразное увеличение натрий-ионной проводимости. Так, при 500°C электропроводность $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Mn}_5(\text{MoO}_4)_{12}$ составляет $1.6 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}/\text{см}$, а для $\text{Na}_{10}\text{Cs}_4\text{Co}_5(\text{MoO}_4)_{12}$ электропроводность достигает $1.1 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1}/\text{см}$ при той же температуре.

Подводя итог, можно заключить, что обнаруженные в данной работе аллюодитоподобные фазы перспективны в качестве натрий-проводящих твердых электролитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФАНО России и частично поддержана РФФИ (проекты № 16-33-50140, 17-03-00333).

Литература

- Moore P.B. // Amer. Miner. 1971. Vol. 56, № 11–12. P. 1955.
- Gao J., Zhao P., Feng K. // Chem. Mater. 2017. Vol. 29. P. 940.
- Solodovnikov S.F., Solodovnikova Z.A., Zolotova E.S. et al. // J. Solid State Chem. 2017. Vol. 253. P. 121.
- Savina A.A., Solodovnikov S.F., Belov D.A. et al. // J. Solid State Chem. 2014. Vol. 220. P. 217.
- Savina A.A., Solodovnikov S.F., Belov D.A. et al. // New J. Chem. 2017. V. 41. P. 5450.

ВЕРИФИКАЦИЯ T - x - y ДИАГРАММ ДЛЯ БЕССВИНЦОВЫХ ПРИПОЕВ 3D КОМПЬЮТЕРНЫМИ МОДЕЛЯМИ

С. Я. Шодорова, В. П. Воробьева, В. И. Луцык

Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ

e-mail: vvorobjeva@mail.ru

Трехмерные (3D) компьютерные модели T - x - y диаграмм являются эффективным инструментом для анализа фазовых равновесий и верификации. По результатам проведенного критического анализа опубликованных данных (в основном, по [1, 2] и другим публикациям

последних лет) построены 3D модели T - x - y диаграмм 26-ти металлических систем, представляющих практический интерес при разработке бессвинцовых припоев. Их достоверность подтверждается отсутствием противоречий между модельными разрезами и литературными данными. При этом с их помощью обнаружены противоречия в результатах, полученных разными авторами, или некорректная интерпретация эксперимента:

- На опубликованных изо- и политермических разрезах системы Au–Bi–Sb пропущены две поверхности и две фазовые области.
- Инконгруэнтно плавящееся соединение Sb_2Sn_3 по одним данным разлагается при $242.4^\circ C$ на $SbSn$ и Sn , а по другим – существует вплоть до $300 K$. Так как разложение подтверждается, например, в системе Ni–Sb–Sn [2], то с помощью двух версий (с разложением Sb_2Sn_3 и без него) 3D модели T - x - y диаграммы системы Ag–Sb–Sn найдены ошибки и неточности при построении изотермических сечений в [2].
- С помощью двух вариантов (с разложением и без разложения Au_2Bi) 3D модели T - x - y диаграммы системы Ag–Au–Bi показано, что опубликованные экспериментальные и рассчитанные CALPHAD-методом изоплеты в низкотемпературной части не учитывают разложение Au_2Bi .
- При сравнении модельного политермического разреза 17 мол. % Ge T - x - y диаграммы системы Au–Ge–Sb с опубликованным в [2, с. 160] имеет место недопустимое пересечение линий ликвидуса Ge и линейчатой поверхности – верхней границы фазовой области $L + Ge + Sb$. При этом, в посвященной этой системе статье, которую цитируют в [2], приведен аналогичный разрез, но не 17, а 15 мол. % Ge. На нем эти две линии проходят близко, но не пересекаются.
- При описании системы Ag–Bi–Sn в [1, с. 150] неинвариантное взаимодействие жидкости (L), Ag, Bi и инконгруэнтно плавящегося соединения в системе Ag–Sn (R1) имеет противоречивый характер: согласно таблице неинвариантных фазовых реакций – квазиперитектическое $L + R1 \rightarrow Ag + Bi$; в соответствии с температурным рядом – перитектическое $L + Ag + R1 \rightarrow Bi$; с учетом приведенных в [1] координат взаимодействующих фаз – эвтектическое $L \rightarrow Ag + Bi + R1$.
- На одном из изотермических и одном из политермических разрезов T - x - y диаграммы системы Ag–Cu–Sn в [1] изображены «лишние» фазовые области, которых на этих разрезах быть не может. На другой изоплете нарушается правило о соприкасающихся пространствах состояния (две двухфазные области разделены линией), и еще три неточности. На остальных трех изоплотах противоречий не выявлено.
- Система Ag–Cu–Pb характеризуется расслаиванием жидкости и тройной эвтектикой при температуре $138.5^\circ C$ – в [1] и при $302.7^\circ C$ в [3]. Температура эвтектики в Ag–Pb равна $302^\circ C$ [1] и не может быть ниже температуры, указанной в [3] тройной эвтектики. Возможно, корректной следовало бы считать значение $138.5^\circ C$, но в [1, с. 174] сечение эвтектической плоскости показано при $302.5^\circ C$.

Исследование выполнено в соответствии с государственным заданием ФГБУН ИФМ СО РАН (проект № 0336-2016-0006) и при частичной поддержке РФФИ (проект № 17-08-00875_a).

Литература

1. Dinsdale A., Watson A., Kroupa A. et al. Atlas of Phase Diagrams for Lead-Free Soldering. Eur. Science Foundation, Brno, Czech Republic: «Vydavatelství KNIHAR», 2008. Vol. 1. 289 pp.
2. Dinsdale A., Kroupa A., Watson A. et al. Handbook of High-Temperature Lead-Free Solders – Atlas of Phase Diagrams, 2012. Vol. 1. 218 pp.
3. <https://www.metallurgy.nist.gov/phase/solder/agcupb.html>

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВОГО БОРОФОСФАТА $\text{Na}\{\text{Cr}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]\}$: СРАВНИТЕЛЬНАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ И ОСОБЕННОСТИ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ

Н. А. Ямнова¹, С. М. Аксенов², А. С. Волков¹, О. А. Гурбанова¹,
О. В. Димитрова¹, П. К. Бёрнс²

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

²Университет Нотр-Дам, Саут-Бенд, США

e-mail: natalia-yamnova@yandex.ru

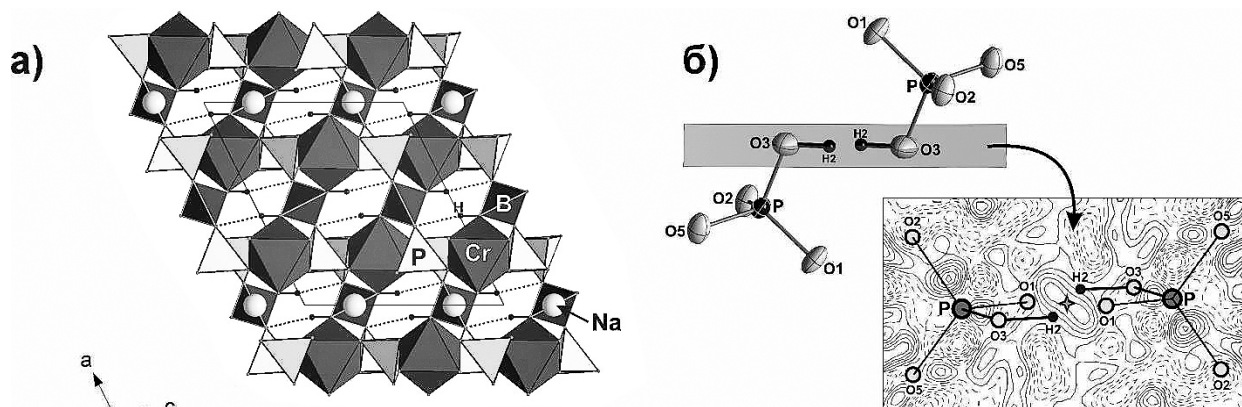
Борофосфаты представляют собой обширный класс соединений, который насчитывает более 250 представителей. Активное изучение борофосфатов в последнее десятилетие послужило стимулом к разработке современной систематики данного класса, в основе которой лежит степень полимеризации структурных блоков (олигомеров) [1, 2]. В настоящее время борофосфаты рассматриваются как перспективный класс материалов для применения их в современных технологиях. Так, соединения переходных элементов привлекают интерес, в первую очередь благодаря потенциальным магнитным свойствам. В отличие от боратов и фосфатов, борофосфаты хрома изучены плохо и к настоящему времени известно всего четыре фазы, в трех из которых – $\text{Cr}_2(\text{B}^{\Delta}\text{P}_3\text{O}_{12})$, $\text{Cs}_2\text{Cr}_3(\text{B}^{\Delta}\text{P}_4\text{O}_{14})(\text{P}_4\text{O}_{13})$ и $\text{Na}_{10}\text{K}_5\{\text{Na}[\text{Cr}_8\text{O}_4(\text{B}^{\Delta}\text{P}_2\text{O}_{10})_4(\text{P}(\text{O},\text{OH})_4)_4]\} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (Δ – треугольная координация атома бора; t – тетраэдрическая), – установлены сильные антиферромагнитные взаимодействия между Cr^{3+} – Cr^{3+} -центрами при низких температурах.

Монокристаллы новой фазы $\text{Na}\{\text{Cr}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]\}$ темно-зеленого цвета размером ~ 0.1 – 0.5 мм, имеющие форму утолщенных пластинок, получены гидротермальным методом в системе Na_2O – P_2O_5 – B_2O_3 – Cr_2O_3 – H_2O при равном соотношении компонент [3]. Синтез проводился при температуре 270–280°C и давлении 80 атм. Химический состав подтвержден с помощью сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM6480LV, оснащенного энергодисперсионным спектрометром INCA Wave 500.

Кристаллическая структура определена методом рентгеноструктурного анализа с использованием дифрактометра Xcalibur Oxford Diffraction, оснащенного двухкоординатным CCD-детектором. Параметры моноклинной ячейки: $a = 10.4220(3)$, $b = 8.2468(2)$, $c = 9.2053(3)$ Å, $\beta = 116.568(4)^\circ$, $V = 707.63(4)$ Å³, пр. гр. $C2/c$. Структура расшифрована и уточнена до итогового $R_1 = 2.23$ % в анизотропном приближении с использованием $1311 I > 2\sigma I$ [3].

Новый борофосфат натрия и хрома изоструктурен соединениям семейства $A\{M[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]\}$ и характеризуется кристаллохимической формулой ($Z = 4$) $\text{Na}\{\text{Cr}[\text{B}^{\Delta}\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]\}$, где квадратными скобками выделен состав борофосфатного аниона, а фигурными – состав микропористого открытого (т.е. характеризующегося наличием «висячих» вершин) гетерополиэдрического каркаса, в формировании которого участвуют $\text{CrO}_4(\text{OH})_2$ -октаэдры, $\text{PO}_{3.5}(\text{OH})_{0.5}$ -тетраэдры и $\text{VO}_2(\text{OH})_2$ -тетраэдры (рис., а). Общий отрицательный заряд каркаса компенсируется катионами натрия, которые заполняют каналы, располагаясь в крупных NaO_8 -восьмивершинниках.

В кристаллической структуре $\text{Na}\{\text{Cr}[\text{BP}_2\text{O}_7(\text{OH})_3]\}$ нами установлено частичное замещение «висячей» O3-вершины P-тетраэдров на OH-группу, образованную с участием H1-атома водорода, статистически заселенного на 50 %. Данные атомы водорода занимают расщепленную позицию вокруг центра симметрии с расстоянием между статистическими позициями $\text{H1} - \text{H1}i = 0.7(1)$ Å. Таким образом, в структуре присутствуют две альтернативные системы водородных связей $\text{O3} - \text{H1} \cdots \text{O3}i$ (расстояние $\text{O3} - \text{O3}i = 2.489(3)$ Å), в которых атом O3 одновременно является и донором, и акцептором. Анализ распределения электронной плотности показал (рис., б), что водородные связи в структуре частично разупорядочены и характеризуются наличием «дополнительного» пика электронной плотности (с координатами $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{2})$), располагающегося непосредственно в центре симметрии с расстоянием до O3-кислорода ~ 1.24 Å. Наличие дополнительного максимума электронной плотности позволяет нам предположить статистическое присутствие протона H^+ . Ранее нами показано [4], что это хорошо согласуется с теоретическими и экспериментальными данными и может быть объяснено как результат частичного переноса протона H^+ от одного O3-атома кислорода к соседнему по схеме: $\text{H1} - \text{O3} - \text{H} \cdots \text{O3}i - \text{H1} \leftrightarrow \text{H1} - \text{O3} \cdots \text{H}^+ \cdots \text{O3}i - \text{H1} \leftrightarrow \text{H1} - \text{O3} \cdots \text{H} - \text{O3}i - \text{H1}$.



Общий вид кристаллической структуры Na{Cr[BP₂O₇(OH)₃] } (а);
симметричные водородные связи и карта распределения электронной плотности (б).

Симметричные водородные связи достаточно редки. Среди минералов можно отметить бораты преображенскит Mg₃[B₁₁O₁₅(OH)₉] и калиборит KMg₂H[B₆O₈(OH)₅]₂·4H₂O, а также недавно изученный представитель группы миксита – агардит (Ce) CeCu₆(AsO₄)₃(OH)₆·3H₂O. Кроме того, симметричные водородные связи установлены в синтетических соединениях со структурным типом кренкита: K[Mg(H_{0,5}SO₄)₂(H₂O)₂], CsM³⁺(H_{1,5}AsO₄)(H₂AsO₄) (M = Ga, Cr). В семействе кристаллов с общей формулой M_mH_n(XO₄)_{(m+n)/2}·yH₂O (M = K, Rb, Cs; X = S, Se, P) наличие протонов H⁺, связанных с двумя кислородами-акцепторами, при отсутствии кислородов-доноров, создает предпосылки к суперпротонной проводимости.

Олигомеры состава [BP₂O₁₀] являются основной строительной единицей для ряда борофосфатов [1, 2]. Наиболее близкой к описанному выше семейству является кристаллическая структура Mg₂[BP₂O₇(OH)₃], в которой зигзагообразные колонки реберносвязанных MgO₆-октаэдров совместно с изолированными борофосфатными группами образуют гетерополиэдрический каркас со сквозными каналами. Подобные каркасы характерны также для двух полиморфных модификаций LiCu₂[BP₂O₈(OH)₂]. В структуре Cs{(V₃(H₂O)₂)[B₂P₄O₁₆(OH)₄] в формировании плотного каркаса участвуют изолированные VO₆-октаэдры, связанные по общим вершинам с тримерами [BP₂O₈(OH)₂]. Пустоты каркаса заполнены катионами Cs⁺. В структуре BiNi₂[BP₂O₁₀] в гетерополиэдрический каркас объединяются цепочки из [BP₂O₁₀]-групп и реберносвязанных NiO₆-октаэдров. Основу структуры Na₁₀K₅{Na[Cr₈O₄(BP₂O₁₀)₄(P(O,OH)₄)₄]·10H₂O составляет изолированный гетерополиэдрический кластер (состав которого выделен фигурными скобками), образованный из четырех тримеров [BP₂O₁₀], каждый из которых связан по вершинам с двумя четверными кольцами CrO₆-октаэдров. «Внешние» вершины октаэдров связаны PO₄-тетраэдрами. В центре кластера расположен атом Na.

Таким образом, методом рентгеноструктурного анализа изучен борофосфат натрия и хрома Na{Cr[BP₂O₇(OH)₃] } – новый представитель семейства A{M[BP₂O₇(OH)₃]}. Анализ распределения электронной плотности позволил по новому взглянуть на особенности водородных связей в структурах семейства. В частности, установлено смещение атома водорода из centrosymmetric позиции с образованием альтернативных симметричных водородных связей. Обнаруженный дополнительный пик электронной плотности в центре симметрии указывает на статистическое присутствие протона H⁺, которое может являться результатом частичного его переноса от одного O(3)-атома кислорода к соседнему O(3i)-атому. Это свидетельствует о том, что исследованный борофосфат натрия и хрома, как и другие представители семейства A{M[BP₂O₇(OH)₃]}, может обладать протонной проводимостью.

Литература

1. Ewald B., Huang Y.-X., Knip. R. // Z. Anorg. Allg. Chem. 2007. В. 663. S. 1517.
2. Li M., Verena-Mudring A. // Cryst. Growth Des. 2016. Vol. 16. P. 2441.
3. Ямнова Н.А., Аксенов С.М., Волков А.С. и др. // Кристаллография. 2018. В печати.
4. Aksenov S.M., Chukanov N.V., Göttlicher J. et al. // Phys. Chem. Minerals. 2017.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТОНКИХ ПЛЕНОК SiN_x :H И VO_2

Л. В. Яковкина¹, Т. П. Смирнова¹, В. Р. Шаяпов¹, С. В. Мутилин²

¹ Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

² Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск

e-mail: yakovk@niic.nsc.ru

В семидесятые годы в производстве интегральных схем памяти широко использовались пленки нитрида кремния. Прекурсорами являлись 4 % смесь силана (SiH_4) в аргоне и аммиак. В то время в большинстве публикаций утверждалось, что независимо от способа получения, состав слоев соответствует стехиометрическому нитриду кремния Si_3N_4 . В таком случае невозможно было объяснить, почему химические и электрофизические свойства слоев могут существенно изменяться в зависимости от температуры синтеза, состава газовой среды и последующих термических обработок. Решение этих задач стимулировалось заинтересованностью промышленных организаций в установлении причин деградации свойств слоев нитрида кремния, поэтому в ИНХ СО РАН была разработана методика синтеза слоев нитрида кремния путем химического осаждения из газовой фазы и проведены исследования химического строения пленок и причин деградации их электрофизических свойств.

Был разработан новый подход к исследованию химического строения пленок нитрида кремния, включающий применение метода ИК-спектроскопии многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) [1], позволивший повысить чувствительность метода ИКС на 2 порядка. С использованием МНПВО в пленках нитрида кремния был зафиксирован водород, образующий химические связи с кремнием и азотом [2]. Связи N–H и Si–H по энергетике в 1.5 раза слабее связей Si–N и могут являться причиной деградации свойств данного материала.

Разработка метода определения концентрации водородосодержащих групп была вторым важным направлением наших исследований. Применение статического тензиметрического метода с использованием мембранного нуля-манометра [3] позволило измерять давление смеси газов ($\text{H}_2 + \text{N}_2$), выделяющихся из пленки в процессе отжига (рис. 1). На следующем этапе определялось давление азота путем поглощения водорода губчатым титаном, запаянным в палладиевую трубку. Сопоставление интенсивности ИК-полосы поглощения с количеством выделяющегося водорода позволило определить коэффициент экстинкции N–H групп (в эксперименте использовались слои, содержащие водород, связанный лишь с азотом) и применять метод ИК-спектроскопии в качестве экспрессного для определения их концентрации. Достоверность полученных данных позднее дополнительно подтверждена методом ядер отдачи [4].

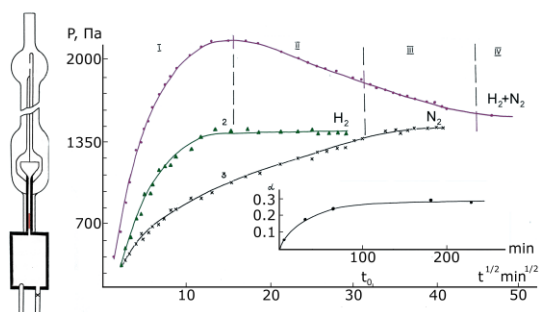


Рис. 1. Зависимость давления выделившихся газов от времени отжига в камере мембранного нуля-манометра.

Рис. 2 иллюстрирует влияние концентрации N–H групп на величину встроенного заряда в $\text{Al-SiO}_2\text{-Si}$ структурах. Одним из объяснений может быть следующее: термическая диссоциация азот-водородных связей с ростом температуры и времени термообработки увеличивается. Это может приводить к возникновению в объеме слоя электрически активных дефектов и, как следствие, увеличению встроенного заряда плоских зон в структурах $\text{Al-Si}_3\text{N}_4\text{-Si}$ [5].

Таким образом, показано, что в состав аморфных пленок нитрида кремния, получаемых

аммонолизом силана, всегда входит химически связанный водород, который определяет их электрофизические свойства.

С 2014 года в лаборатории ведутся исследования взаимосвязи состава и структуры пленок VO_2 с их физическими свойствами. Пленки VO_2 в настоящее время являются активно

исследуемым материалом благодаря тому, что при температуре, близкой к комнатной (68°C), диоксид ванадия испытывает фазовый переход 1 рода $\text{VO}_2(\text{M}) \leftrightarrow \text{VO}_2(\text{R})$, который сопровождается изменением структуры, и характеризуется резким скачком свойств.

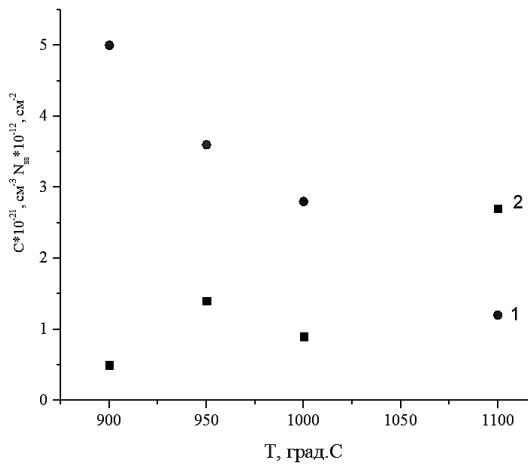


Рис. 2. Зависимость концентрации групп N–H (1) в слоях нитрида кремния и встроенного заряда плоских зон Al–Si₃N₄–Si-структур (2) от температуры синтеза.

Зависимость температуры фазового перехода ($T_{\text{ф.п.}}$) и ширины петли гистерезиса от температуры синтеза пленок, показана на рис. 4, а, б. Как видно, рост температуры синтеза приводит к увеличению $T_{\text{ф.п.}}$. Ранее нами показано [4], что фазовый состав пленок зависит от температуры их синтеза, изменяясь от метастабильной В-фазы до V_2O_5 . Установлено, что изменения фазового состава сопровождаются изменением морфологии поверхности пленок. Таким образом, обе эти характеристики влияют на параметры фазового перехода в пленках VO_2 . Из рис. 3 следует, что в области температур, где в пленках наблюдается единственная фаза $\text{VO}_2(\text{M})$, отмечается максимальная температура фазового перехода, равная 64–66°C [6].

На рис. 5, а, б приводятся зависимости изменения удельного сопротивления пленок VO_2 от давления кислорода. Как видно, максимальный скачок удельного сопротивления наблюдается при различных потоках кислорода в процессе синтеза слоев VO_2 . На подложках SiO_2/Si максимум скачка удельного сопротивления, равный 3000, происходит при $F_{\text{O}_2} = 60 \text{ см}^3/\text{мин}$, тогда как на керамических подложках (S-6124) – при $30 \text{ см}^3/\text{мин}$, и достигает величины 7000. Таким образом, показано, что параметры фазового перехода определяются условиями синтеза. Полученные значения скачка удельного сопротивления соответствуют лучшим значениям, известным из литературы.

По причине многообразия фаз и валентных состояний оксидов ванадия, проведено исследование взаимосвязи условий их синтеза (T подложки и поток кислород) с оптическими и электрическими свойствами. Пленки VO_2 синтезированы на подложках Si (100) и керамики в интервале температур 390°C–490°C методом CVD. В качестве прекурсора использовался ацетилацетонат ванадила $(\text{VO})\text{acac}_2$. Для исследования состава, структуры и морфологии пленок применялись методы рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии, ИК- и Раман-спектроскопии. Электропроводность пленок измерялась двухконтактным методом в диапазоне температур 20–150°C.

На рис. 3 показано изменение структуры и морфологии поверхности пленок в зависимости от температуры их синтеза.

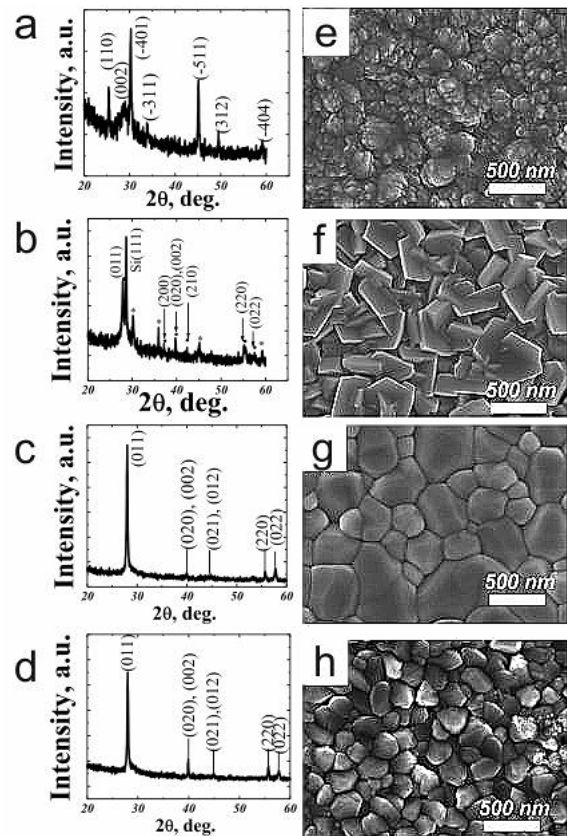


Рис. 3. Рентгеновская дифракция и морфология пленок VO_2 , выращенных на SiO_2/Si подложках: (а, е) – 390°C, (б, ф) – 410°C, (с, г) – 440°C, (д, h) – 470°C. Рефлексы (•) и (*) относятся к $\text{VO}_2(\text{M})$ и В фазам.

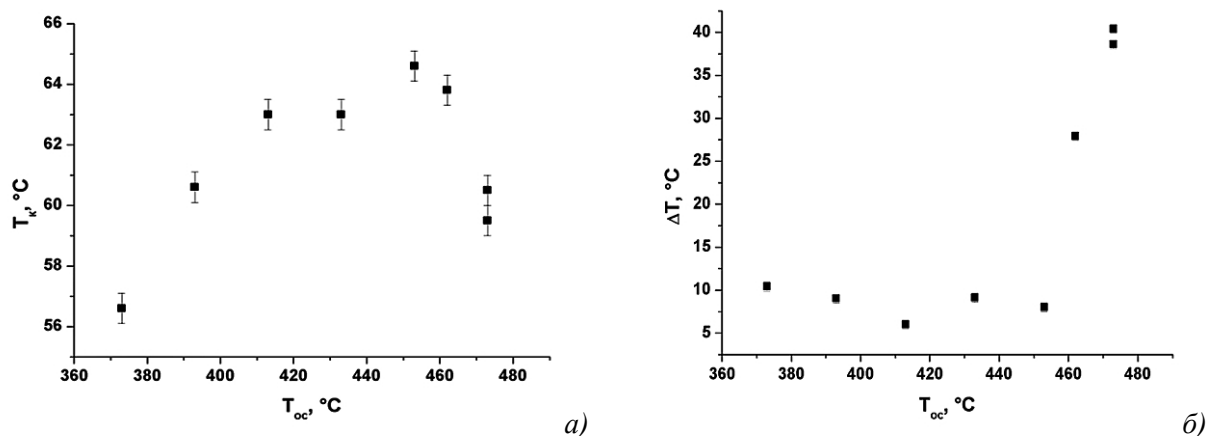


Рис. 4. Зависимость критической температуры фазового перехода (а) и ширины петли гистерезиса (б) от температуры осаждения пленок VO_2 .

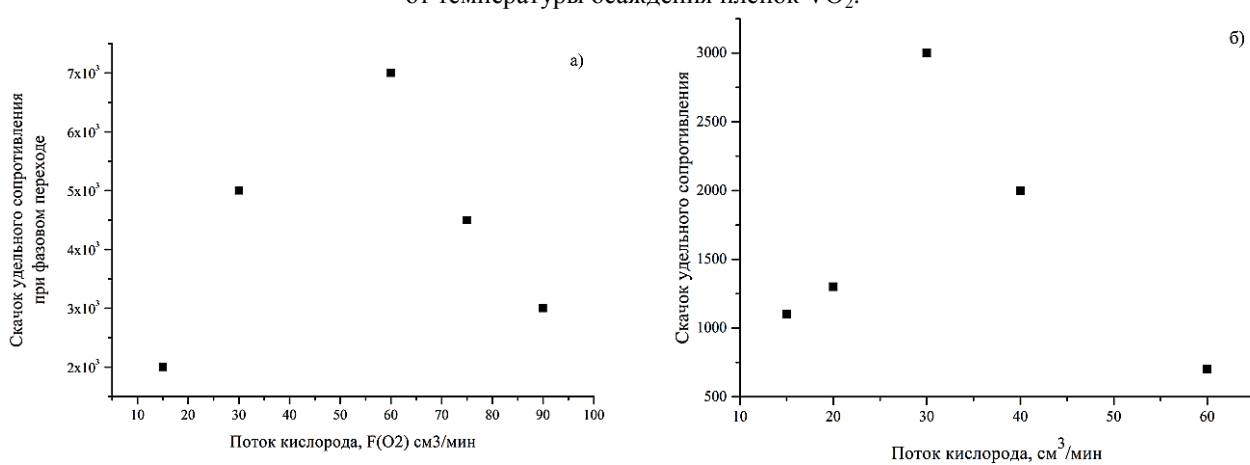


Рис. 5. Зависимость скачка удельного сопротивления пленок VO_2 , синтезированных на подложке SiO_2/Si (а) и на керамической подложке (б).

Литература

1. Харрик Н. Спектроскопия внутреннего отражения. М.: Мир, 1970. 336 с.
2. Смирнова Т.П., Белый В.И., Ковалевская Т.И., Тимофеев В.С. // Микроэлектроника. 1975. Т. 4, № 3. С. 263.
3. Смирнова Т.П., Белый В.И., Храмова Л.В. и др. // Физика полупроводников и микроэлектроника. 1976. С. 19.
4. Chratova L.V., Chusova T.P., Kokovin G.A. // Thin solid films. 1987. Vol. 147. P. 267.
5. Chernov I.P., Shadrin V.N., Cherdantsev Ju.P. et al. // Thin Solid Films. 1982. Vol. 88, № 1. P. 48.
6. Yakovkina L.V., Mutilin S.V., Prinz V.Ya. et al. // J. Mater. Sci. 2017. Vol. 52. P. 4061.
7. Шаяпов В.Р., Яковкина Л.В., Булина Н.В., Черникова Н.А. // Журн. структ. химии. 2017. Т. 58, № 8. С. 1566.

Секция 2

КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕН/ОКСИФТОРИДНАЯ СТЕКЛОКЕРАМИКА

О. Ж. Аюрова¹, О. В. Ильина¹, Н. М. Кожевникова¹, М. С. Дашицыренова¹,
Д. М. Могнонов¹, В. Н. Корнопольцев¹, А. В. Номоев^{2,3}

¹ Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ

² Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ

³ Бурятский государственный университет, Улан-Удэ

e-mail: chem88@mail.ru

Проблема долговечности и надежности машин и механизмов является одним из приоритетных направлений в науке и экономике страны, т.к. продление сроков их эксплуатации обеспечивает значительную экономию материальных и финансовых ресурсов.

При производстве композиционных материалов (КМ) на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ) в качестве неорганических наполнителей используются твердые порошковые материалы. Основным критерием применения наполнителей является их термостойкость и возможность устранения присущих ПТФЭ недостатков (низкая износостойкость, хладотекучесть, слабая адгезия) [1]. В промышленности широко применяются кокс, дисульфид молибдена, стекловолокно, углеграфитовые нити. С этих позиций в качестве неорганического наполнителя представляет интерес оксифторидная стеклокерамика [2].

В настоящей работе получены композиционные материалы на основе ПТФЭ и оксифторидной стеклокерамики состава (мас. %) $18 \text{ LiF} - 31 \text{ SiO}_2 - 19 \text{ B}_2\text{O}_3 - 24 \text{ BaO} - 8 \text{ TiO}_2$.

Образцы для исследований готовили прессованием под давлением 50 МПа с последующей термообработкой при $370 \pm 5^\circ\text{C}$.

В ходе работы изучены состав и микроструктура полученных композиционных материалов методом растровой электронной микроскопии на микроскопе JSM-6510 LVJEOL с системой микроанализа INCAEnergy 350. Образец исходного ПТФЭ представляет собой монолитную массу. Образец, полученный смешением ПТФЭ и стеклокерамики, в своей массе также состоит из монолитной части, на фоне которой видны вкрапления отдельно расположенных частиц размером от 2 до 20 мкм. Дальнейшее увеличение содержания стеклокерамики в смеси до мас. 15–30 % приводит к образованию агломератов из этих частиц размерами 20–50 мкм.

Рентгенофазовый анализ ПТФЭ (дифрактометр D8 ADVANCE, Bruker) показал наличие в образце как аморфной составляющей, так и кристаллической. Добавление неорганического наполнителя не приводит к изменению фазового состояния полимера. По данным рентгенофазового анализа композиционного образца, появление ряда рефлексов в области $2\theta = 20\text{--}30^\circ$ можно отнести к рефлексам частично закристаллизованной стеклокерамики. Следует отметить, что в этой области наблюдается гало на дифрактограмме оксифторидной стеклокерамики. При этом проявляющиеся рефлексы на рентгенограмме композиционного образца, вероятно, обусловлены образованием новых соединений. Аморфная фаза полимера, характеризующаяся наличием гало в областях $2\theta = 13\text{--}17^\circ$ и $2\theta = 30\text{--}55^\circ$, сохраняется.

ИК-спектры образцов композиционных материалов (ИК-спектрометр ALPHA, Bruker) свидетельствуют, что появившиеся полосы поглощения в образце относятся к спектру неорганического компонента. Появление поглощения при 1250, 1509 и 1543 см^{-1} , которое в спектре стекла не наблюдается, позволяет предположить образование новых соединений, возможно за счет частичной кристаллизации стекла [3, 4]. Устойчивость композиционного материала ПТФЭ/оксифторидная стеклокерамика к термоокислительной деструкции определяли методами термогравиметрии (ТГА) и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) на синхронном термическом анализаторе STA 449C (NETZSCH, Германия). Кривая ДСК композиционного материала характеризуется наличием эндо- и экзотермических эффектов в интервале 20–1000°C. В интервале температур 325–330°C наблюдается эндотермический пик, связанный с плавлением ПТФЭ. Основной период потери массы (по данным ТГА) протекает за 30–35 минут и сопровождается сложным экзотермическим эффектом с характеристическими температурами 490–520 и 540–580°C. Термографические исследования показали, что термостойкость полученных композиционных материалов не ухудшается.

Исследование деформационно-прочностных характеристик показало стандартное уменьшение прочности при разрыве и относительного удлинения композитов с увеличением концентрации наполнителя. При введении в полимер оксифторидной стеклокерамики наблюдается повышение износостойкости полученных композиционных материалов. Так, износостойкость композита, содержащего 20 и 30 мас. % оксифторидной керамики увеличивается почти в 4 и 5 раз соответственно в сравнении с чистым ПТФЭ. Величина коэффициента трения для всех образцов композиционных материалов составляет величину порядка 0.21–0.22.

Таким образом, разработка композиционных материалов на основе ПТФЭ, содержащих в каркасе цепи неорганический компонент – оксифторидную стеклокерамику – перспективна для улучшения трибологических свойств композитов.

Работа выполнена в рамках государственного задания (проекты № 0339-2016-0006 и 0339-2016-0007) и при частичной поддержке гранта Министерства образования и науки РФ по госзаданию №16.8168.2017/8.9.

Литература

1. Бейдер Э.Я., Донской А.А., Железина Г.Ф. и др. // Рос. хим. журнал. 2008. Т. 52. № 3. С. 30.
2. Полищук С.А., Игнатьева Л.Н., Марченко Ю.В. и др. // Физика и химия стекла. 2011. Т. 37, № 1. С. 3.
3. Еремяшев В.Е., Миронов А.Б. // Неорган. материалы. 2015. Т. 51, № 2. С. 218.
4. Еремяшев В.Е., Осипов А.А., Осипова Н.Л. // Стекло и керамика. 2011. № 7. С. 3.

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ УПРАВЛЕНИЯ ПИРОФОРНОСТЬЮ И УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ НАНОЧАСТИЦ НИКЕЛЯ, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДАМИ ХИМИЧЕСКОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

М. И. Алымов, Н. М. Рубцов, Б. С. Сеплярский

*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения
им. А.Г. Мерджанова РАН, Черноголовка
e-mail: alymov@ism.ac.ru*

Два последних десятилетия значительное внимание уделялось синтезу металлических наночастиц из-за их возможного применения в качестве оптических, электронных, каталитических и магнитных материалов. Наночастицы никеля широко применяются при изготовлении постоянных магнитов, магнитных жидкостей, магнитных носителей записи, в области использования солнечной энергии, электродов топливных элементов, катализаторов и т.д. Наночастицы никеля пирофорны. Для последующего использования нанопорошков они должны храниться под слоем инертной жидкости или быть защищены методом пассивации при сохранении их уникальных свойств.

Целью настоящего исследования являлся синтез наночастиц никеля с помощью одной из модификаций метода химической металлургии, который позволяет управлять пирофорностью и удельной поверхностью наночастиц, установление условий пассивации для предотвращения окисления этих частиц.

Для получения наночастиц Ni использовали разложение формиата никеля в потоке аргона или водорода при 209°C и последующую обработку полученных наночастиц в потоке водорода в течение заданного времени. Реактор с насыпками формиата никеля толщиной 1, 2, 3, 4 и 5 мм в кварцевой лодочке помещали в печь и выдерживали 70 мин при 209°C в потоке Ar; затем образцы помещали в поток H₂ на различное время (до 30 мин). После этого реактор охлаждали до 20°C в потоке Ar. Для пассивации нанопорошка Ni к потоку Ar добавляли 3 % воздуха при 20°C. Пассивация длилась 10–15 мин. Затем лодочку с нанопорошком извлекали. Для определения температуры поверхности образца при взаимодействии наночастиц с воздухом использовали ИК камеру Flir 60. Состав образцов определяли с помощью дифрактометра DRON 3M (Россия). Измерения удельной поверхности образцов S проводили методом БЭТ

с помощью анализатора Sorbi-M. Микроструктуру исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (Zeiss Ultra Plus / INCA 350 Oxford Instruments).

Было показано, что выдержка формиата никеля в трубчатой печи при 209°C в течение 70 мин в потоке Ar не приводит к образованию пирофорного нанопорошка Ni. В этом случае удельная поверхность порошка существенно больше, чем при синтезе в потоке H₂. Причина пирофорности наночастиц Ni, получаемых в H₂, заключается в том, что обработка формиата никеля водородом вместо аргона предотвращает отравление активного никеля CO, т.к. в потоке водорода CO реагирует с H₂ на поверхности Ni. Для получения наночастиц Ni с промежуточными значениями удельной поверхности синтез проводили следующим образом: из формиата никеля в течение 70 мин в потоке Ar получали нанопорошок Ni и затем его обрабатывали в потоке H₂ от 10 до 30 мин. Если полученный таким образом образец воспламенялся на воздухе, то его пассивировали 15 минут в смеси Ar + 3 % воздуха. Значения удельной поверхности для такого двухстадийного варианта синтеза находятся между значениями, полученными для синтеза в потоках Ar или H₂. Итак, наночастицы Ni, синтезированные в потоке Ar, становятся пирофорными при последующей обработке в потоке H₂. Отметим, что наночастицы Ni с контролируемой удельной поверхностью, полученные в потоке Ar и затем обработанные в потоке H₂, должны быть пассивированы (10 минут в потоке Ar + 3% воздуха) для дальнейшего хранения. Пассивация нанопорошков, полученных в Ar, не требуется.

Проведенные исследования показали, что синтез нанопорошка Ni в Ar и дальнейшая обработка в водороде в течение различного времени обеспечивают как контроль удельной поверхности, так и регулирование химической активности нанопорошка. Установлено, что регулирование величины удельной поверхности нанопорошка возможно изменением толщины образца формиата никеля.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ (проект № 16-13-00013).

РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

А. Г. Аргунова

*Институт проблем нефти и газа СО РАН, Якутск
e-mail: ag_argunova@mail.ru*

Известно [1–3], что углеродные наполнители широко применяются в качестве модификатора политетрафторэтилена (ПТФЭ). В настоящее время промышленностью выпускается небольшой ассортимент углеродсодержащих композитов на основе ПТФЭ (Ф4К20, Ф4К15М5, Ф4Г15, Флувис, Суперфлувис, Криолон-3 и др.), зарекомендовавших себя как материалы с высокой износостойкостью. Однако развитие машиностроения, ужесточение условий эксплуатации техники предъявляют все большие требования к эксплуатационным характеристикам полимерных материалов. В связи с этим стоит необходимость расширения ассортимента триботехнических и уплотнительных материалов на основе ПТФЭ.

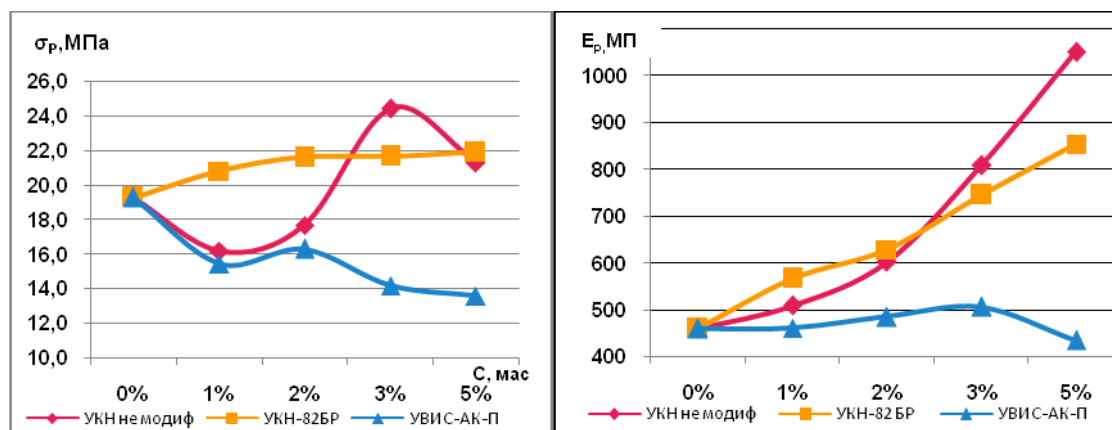
Целью данной работы являлась разработка антифрикционных материалов на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ) с повышенными прочностными и триботехническими характеристиками.

В качестве полимерной матрицы использован политетрафторэтилен (ГОСТ 10007-80). В качестве наполнителей ПТФЭ были использованы измельченное углеродное волокно (УВ), полученное на основе гидратцеллюлозных волокон «УВИС-АК-П», волокно углеродное немодифицированное на основе полиакрилонитрильного волокна «УКН-М», углеродное наномодифицированное волокно на основе УКН – «УКН-82 БР».

Наноструктурирование УВ осуществлено в Институте катализа им. Г.К. Борескова (г. Новосибирск). Модификацию поверхности рубленых волокон УКН проводили каталитическим разложением углеводородов на их поверхности, в результате чего преобладающая часть исходных волокон покрывается «шубой» из углеродных нановолокон

диаметром 20–150 нм [4]. За счет развитой удельной поверхности и наличия прочной связи микроволоконно-нановолоконно дисперсно-армирующей наполнитель может выполнять функцию упрочняющего элемента полимерного композита.

Результаты исследования деформационно-прочностных свойств при растяжении представлены на рисунке. Показано, что деформационно-прочностные свойства композитов, содержащих измельченное волокно УВИС-АК-П, уменьшаются, а введение наполнителей УКН и УКН-82БР в ПТФЭ привело к улучшению прочностных свойств композитов с экстремумом при содержании 3 мас. % волокна. Это связано с армирующим действием волокон. При сравнении композитов с исходным ПТФЭ выявлено увеличение прочности и модуля упругости на 25 %.



Зависимость предела прочности при растяжении (δ_p , слева) и модуля упругости (E , справа) от концентрации углеродного наполнителя (C).

В таблице представлены результаты трибологических исследований. Установлено, что при введении УВ скорость массового изнашивания уменьшается в 150–200 раз по сравнению с ненаполненным ПТФЭ. Зарегистрировано уменьшение коэффициента трения композитов, что может быть обусловлено ориентационными эффектами на поверхности трения.

Трибологические характеристики композитов на основе ПТФЭ и углеродных волокон

Материал	I , мг/ч	f , МПа
ПТФЭ исходный	97.5	0.24
ПТФЭ 99 % + УВИС-АК-П 1 %	6.3	0.19
ПТФЭ 98 % + УВИС-АК-П 2 %	4.8	0.19
ПТФЭ 97 % + УВИС-АК-П 3 %	3.2	0.20
ПТФЭ 95 % + УВИС-АК-П 5 %	0.8	0.20
ПТФЭ 99 % + УКН немодиф 1 %	3.1	0.14
ПТФЭ 98 % + УКН немодиф 2 %	2.5	0.16
ПТФЭ 98 % + УКН немодиф 3 %	0.5	0.18
ПТФЭ 95 % + УКН немодиф 5 %	0.5	0.18
ПТФЭ 99 % + УКН-82БР 1 %	2.6	0.16
ПТФЭ 98 % + УКН-82БР 2 %	1.4	0.18
ПТФЭ 98 % + УКН-82БР 3 %	0.7	0.18
ПТФЭ 95 % + УКН-82БР 5 %	0.6	0.18

Снижение коэффициента трения также обусловлено уменьшением площади контакта с металлической поверхностью за счет выступающих из полимерной матрицы волокон. Очевидно, дополнительный эффект снижения сил трения обеспечивает упругая деформация волокон. Зарегистрировано, что углеродные волокна преимущественно ориентированы вдоль направления скольжения, а выступающие над поверхностью части углеродных волокон частично разрушаются. Таким образом, трение происходило по механизму «волосяной щетки», при этом

УВ брали на себя основную нагрузку, предотвращая материал от изнашивания. Это объясняет значительное улучшение триботехнических характеристик ПКМ с волокнами УКН и УКН-82БР.

Таким образом, установлено, что износостойкость ПКМ во всех случаях введения углеродных наполнителей повышается в 160–200 раз по сравнению с ненаполненным ПТФЭ. Это обусловлено формированием износостойкой ориентированной структуры на поверхности трения и протеканием трибохимических реакций. Разработаны композиционные материалы на основе ПТФЭ и углеродных волокон, обладающие высоким комплексом эксплуатационных характеристик.

Работа выполнена в рамках Госзаказа ФАНО РФ (проект № АААА-А17-117040710038-8 от 07.04.2017 г.).

Литература

1. Машков Ю.К., Овчар З.Н., Байбарацкая М.Ю., Мамаев О.А. Полимерные композиционные материалы в триботехнике. М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2004. 262 с.
2. Гракович П.Н., Шелестова В.А., Данченко С.Г. и др. // Технические газы. 2013. № 3. С. 68.
3. Кропотин О.В., Машков Ю.К., Егорова В.А., Кургузова О.А. // Журн. технической физики. 2014. Т. 84, № 5. С. 66.
4. Мишаков И.В., Буянов Р.А., Чесноков В.В. и др. // Катализ в промышленности. 2008. № 2. С. 26.

СВЕРХПЛАСТИЧНОСТЬ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Е. В. Бобрук^{1,2}, М. Ю. Мурашкин^{1,2}, А. Е. Медведев¹, В. У. Казыханов¹, Р. З. Валиев^{1,2}

¹ Уфимский государственный авиационный технический университет

² Санкт-Петербургский государственный университет

e-mail: e-bobruk@yandex.ru

За последние 20 лет сделан большой прорыв в области получения ультрамелкозернистых и нанокристаллических состояний в алюминиевых сплавах, используя методы интенсивной пластической деформации (ИПД). Помимо высокой механической прочности и даже «сверхпрочности», алюминиевые сплавы с такой микроструктурой могут демонстрировать целый ряд привлекательных эксплуатационных свойств, таких как повышенная усталостная прочность, вязкость разрушения, сопротивление ползучести, повышенная электропроводность и др. Также алюминиевые сплавы с ультрамелкозернистой структурой могут демонстрировать сверхпластическое поведение (СП) при пониженных температурах ($0.4-0.5 T_{пл}$) и необычно высоких скоростях деформации (до 10^{-1} с^{-1}). Такие значительные изменения характеристик СП, как правило, связывают с уменьшением размера зерна, с увеличением доли высокоугловых границ и однородностью микроструктуры. Эти структурные особенности облегчают движение зернограницных дислокаций в процессе пластической деформации. Очень высокое удлинение до разрушения в условиях низкотемпературной и/или высокоскоростной СП, часто превышающее 1000 %, связано с процессом зернограницного проскальзывания (ЗГП).

Целью этой работы является оценка СП поведения УМЗ алюминиевых сплавов Al–30Zn и 7475, которые демонстрируют сверхпрочное состояние в температурном интервале, где не претерпевают заметного разупрочнения.

В процессе интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК) при комнатной температуре сформирована УМЗ структура с размером зерен 350 ± 10 нм в модельном сплаве Al–30Zn. Распад пересыщенного твердого раствора во время ИПДК приводит к зарождению цинковой фазы как внутри зерен, так и в тройных стыках алюминиевых зерен, и в виде сегрегаций на границах алюминиевых зерен. Судя по данным РСА, распад пересыщенного твердого раствора прошел практически полностью, значение параметра кристаллической решетки близки к значениям чистого алюминия.

Проведены статические испытания при комнатной температуре и при 100°C в интервале скоростей 10^{-2} – 10^{-4} с⁻¹ для определения значений пластичности и коэффициента скоростной чувствительности.

Алюминиевый сплав Al–30Zn продемонстрировал необычно высокую пластичность при пониженных температурах испытания. Максимальные удлинения до разрушения образца составили 235 % (при КТ) и 265 % (при 100°C) при скорости испытания 10^{-4} с⁻¹. Напряжения течения монотонно увеличиваются с увеличением скорости деформации.

Результаты исследований, проведенных на высокопрочном сплаве 7475, свидетельствуют о том, что обработка ИПДК, осуществленная при КТ, позволяет сформировать УМЗ структурное состояние со средним размером зерна 130 ± 8 нм и коэффициентом формы 1.3.

Формирование такого УМЗ состояния привело к повышению микротвердости сплава 7475 до 256 ± 12 Нv.

Выявлено, что после ИПДК и дополнительного отжига в температурном интервале 80...200°C твердость материала изменяется незначительно. Заметное разупрочнение УМЗ сплава начинается лишь после отжига при 200°C; при 250°C его твердость снижается до уровня 164 ± 8 Нv.

Проведены статические испытания в области низких температур в интервале скоростей 10^{-2} – 10^{-4} с⁻¹ для определения высоких значений пластичности и коэффициента скоростной чувствительности.

Максимальные удлинения 500 % достигаются при температуре испытания 170°C и скорости деформации 10^{-3} с⁻¹ и при температуре 200°C и скорости деформации 5×10^{-4} с⁻¹ – 700 %.

Данная работа выполнена при поддержке ФЦП (проект № 14.586.21.0061, уникальный идентификационный номер RFMEFI58618X0038).

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ АНТИОКСИДАНТОВ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ ПЕРИКЛАЗОУГЛЕРОДИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Д. А. Бражник, Г. Д. Семченко, В. В. Повшук, Е. Е. Старолат, И. Н. Рожко,
Р. О. Хартюнов, Л. В. Руденко, В. В. Макаренко**

*Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,
Харьков, Украина
e-mail: dina-brazhnik@ukr.net*

Периклазоуглеродистые материалы нашли широкое применение в сталеплавильном производстве благодаря высокой механической и коррозионной стойкости, высокой стойкости к проникновению шлака, термостойкости. Технологической особенностью применения углеродсодержащих материалов является малая стойкость графита к окислению, и для ее увеличения применяют различные антиоксидантные добавки – Al, B₄C, SiC, Mg и другие, а для повышения прочности и износостойкости [1] наиболее часто реализуют возможности синтеза при повышении температуры новообразований шпинели, образование которой идет с увеличением объема. Также известен метод [2] упрочнения периклазоуглеродистых материалов путем оптимизации шихтового состава и времени его перемешивания.

Развитие и внедрение новых технологий в условиях современных промышленных высокотемпературных агрегатов требует поиска прогрессивных материаловедческих решений по конструированию огнеупорных материалов, в т. ч. периклазоуглеродистых.

Нами [3] было предложено совершенствование периклазоуглеродистых материалов путем самоармирования связующего, а, именно, модифицирования фенолформальдегидной смолы введением элементоорганического соединения. Кремнийорганическое соединение в процессе карбонизации модифицированной фенолформальдегидной смолы внедряется в резинную структуру сшивающихся фенольных групп, взаимодействует с образующимся углеродом, что приводит к образованию SiC.

Цель данной работы состояла в исследовании влияния модифицирования фенолформальдегидной смолы путем совместного введения органо-неорганических комплексов никеля (оксалатов и цитратов) и элементоорганического соединения на физико-механические свойства периклазоуглеродистых материалов.

Никелевый антиоксидант синтезирован на основе карбоновых кислот (лимонной и щавелевой) и сульфата никеля, в случае использования лимонной кислоты дополнительно вводили оксалат аммония. По данным рентгенофазового анализа органо-неорганические комплексы никеля представлены солями оксалата никеля и смешанной соли оксалата никеля и цитрата аммония.

В шихтовом составе использовали спеченный периклаз фракций от 2 до 0.063 мм в количестве 95 мас. %, уротропин, графит, жидкую и сухую фенолформальдегидные смолы. Комплексный антиоксидант состоял из алюминиевого порошка, органических солей никеля и этилсиликата. Изготовление образцов проводили по методике, изложенной в [4], а термообработку – при температуре 180°C в течение 2 часов.

Составы композиций с синтезированным антиоксидантом и результаты физико-механических свойств термообработанных образцов представлены в таблице.

Наилучшим сочетанием показателей физико-механических свойств – высоким значением предела прочности при сжатии (62.18 МПа) и наименьшим значением открытой пористости (5.53 %), характеризуются образцы состава № 14, содержащие оксалат никеля в количестве 0.5 мас. %. Образцы состава № 12, содержащие оксалат никеля с примесями цитрата аммония, мало чем отличаются от приведенных значений показателей свойств, – у них предел прочности при сжатии достигает 58.79 МПа, а открытая пористость 5.89 %.

Исходя из результатов показателей физико-механических свойств образцов № 10 и № 16, следует отметить, что на увеличение предела прочности при сжатии влияет в большей степени присутствие элементоорганического вещества, которое вводят в фенолформальдегидную смолу, чем введение прекурсоров синтезированного цитрата. Следует отметить, что введение заранее синтезированных цитратов в количестве 0.2 мас. % (образец состава № 16) почти не влияет на изменение показателей физико-механических свойств (образец состава СК), а также, что все образцы, содержащие антиоксидант Al (составы № 10, 12, 14, 19), являются более прочными по сравнению с образцами, в которые его не вводили (составы СК, № 16).

Составы композиций с синтезированным антиоксидантом

Антиоксиданты и модификаторы фенолформальдегидной смолы	Номер состава образца					
	СК	10	12	14	16	19
Al	–	1.0	1.0	1.0	–	1
Оксалат никеля	–	–	–	0.5	–	1.5
Оксалат никеля с добавкой цитрата аммония	–	–	0.5	–	0.2	–
ЭТС-40	–	1	1	1	–	1
Физико-механические свойства материалов с комплексным антиоксидантом:						
Открытая пористость, %	8.7	7.29	5.89	5.53	8.32	7.46
Кажущаяся плотность, г/см ³	2.89	2.89	2.9	2.9	2.84	2.87
Предел прочности при сжатии, МПа	39.37	53.14	58.79	62.18	39.5	50.8

Представленные результаты показывают, что наиболее эффективным является модифицирование фенолформальдегидной смолы этилсиликатом ЭТС-40 в количестве 1 мас. %, что позволяет уже после термообработки при 200°C получать значительную прочность материалов, которые формируются за счет создания каркасной ризитной структуры фенолформальдегидной смолы с силоксановыми связями. Дальнейшая термодеструкция приводит к созданию этильных, этоксильных групп, а также SiO, с синтезом в дальнейшем β-SiC. Введение оксалатов, в т. ч. с примесями цитратов аммония, также способствует уплотнению материала, вероятно, за счет лучших возможностей распределения частиц органо-неорганических комплексов никеля, которые были синтезированы химическим методом, и вследствие этого характеризуются морфологическими особенностями образованных солей, разветвленностью структуры осадков, как в связующем – фенолформальдегидной смоле, так и между зерен матрицы (периклаза).

Таким образом, одновременное введение фенолформальдегидной смолы, ЭТС-40 и органо-неорганических комплексов никеля в шихтовые смеси периклазоуглеродистых материалов способствует росту их прочности после термообработки при температуре 180–200°C за счет образования каркасной резитной структуры фенолформальдегидной смолы во всем объеме материала, а также лучшего распределения частиц NiO, образующихся при разложении органических комплексов. Это в дальнейшем (при подъеме температуре до 1000°C) приводит к самоармированию структуры материала, формирующегося в процессе эксплуатации, наночастицами Ni (NiO) и β -SiC. Последний образуется при росте температуры при коксовании углерода из резитной структуры фенолформальдегидной смолы и его взаимодействии с продуктами разложения этилсиликата, а также одновременно служит дополнительным антиоксидантом. Также существенным является введение Al вместе с органо-неорганическими комплексами никеля, который защищает связи резитной структуры фенолформальдегидной смолы, особенно на первых этапах формирования периклазоуглеродистого материала.

Литература

1. *Kashcheev I.D., Pomortsev S.A. // Refract. Ind. Ceram. 2012. Vol. 53. P. 238.*
2. *Aksel'rod L.M. // Refract. Ind. Ceram. 2011. Vol. 52. P. 95.*
3. *Семченко Г.Д., Шутеева И.Ю., Бутенко А.Н. и др. Золь-гель композиции полифункционального назначения. Харьков: Радуга, 2011. 240 с.*
4. Патент Украины № 79197. Способ изготовления магнезиальноуглеродистых огнеупоров / Семченко Г.Д., Слеченко О.Н., Соловей Т.В. МПК7 C04B 35/035, C04B 35/622, C04B 35/04, C04B 35/63. Оpubл. 25.05.2007.

ПОВЫШЕННАЯ АДГЕЗИОННАЯ ПРОЧНОСТЬ ПОКРЫТИЙ НА УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОМ ТИТАНОВОМ СПЛАВЕ ВТ6

Р. Р. Валиев, К. С. Селиванов, Ю. М. Дыбленко, Ю. М. Модина, И. П. Семенова
Уфимский государственный авиационный технический университет
e-mail: rovaliev@gmail.com

Развитие современных отраслей машиностроения предъявляет все более высокие требования к качеству и эксплуатационным свойствам конструкционных материалов и изделий. При этом во многих случаях весьма важным является сочетание различных свойств, например, при малом удельном весе высокой механической и усталостной прочности, коррозионной и эрозионной стойкости, термостабильности. Это актуально для титановых сплавов, применяемых для изготовления таких ответственных изделий как лопатки газотурбинного двигателя, работающих в экстремально сложных условиях термических и циклических нагрузок в агрессивной среде. Как известно, лопатки ГТД испытывают высокие эрозионные и коррозионные воздействия в процессе эксплуатации, поэтому защита поверхности деталей необходима для повышения ресурса и надежности изделий.

В данной работе использован комбинированный подход к упрочнению сплава ВТ6, который заключается в последовательном воздействии интенсивной пластической деформацией с целью формирования объемной УМЗ структуры, с последующим нанесением на поверхность защитного покрытия (Ti + V) N вакуумно-плазменным методом. С целью оценки адгезионной прочности покрытия проведены исследования методом царапания индентором типа Роквелла на установке Micro Scratch-test. Микроструктура сплава изучена с помощью оптической микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием микроскопа JEM-200B с разгоняющим напряжением 200 кВ. Тонкие фольги для ПЭМ подготовлены путем электроэрозионной вырезки дисков толщиной 0.8–1 мм, механического утонения с последующим электролитическим полированием при отрицательной температуре. Вакуумно-плазменные покрытия (Ti + V) N напыляли на образцы в виде дисков толщиной 5 мм одновременно с двух электродуговых испарителей, используя установку ВАТТ-900 ЗД. Структуру покрытия формировали путем чередования времени нанесения каждого слоя и количества напыляемого

материала с каждого из катодов. Архитектура покрытия (Ti + V) N состояла из двух основных функциональных слоев (Ti + V) N и двух тонких подслоев, один из которых Ti (BT 1-0), напыляемый непосредственно на подложку, и подслоя TiV, напыляемый между функциональными слоями. На сплаве с УМЗ структурой установлено повышение адгезионной прочности покрытия к подложке, и обсуждается природа этого явления.

**Адгезионные характеристики вакуумно-плазменного покрытия (Ti + V) N
на КЗ и УМЗ титановом сплаве BT6**

Образец	Нагрузка на индентор при начале пластической деформации, Lc_0 , N	Нагрузка на индентор при когезионном разрушении, Lc_1 , N	Нагрузка на индентор при адгезионном разрушении Lc_2 , N
КЗ	0.4 ± 0.05	3.8 ± 0.12	6.8 ± 0.18
УМЗ	0.7 ± 0.01	4.4 ± 0.05	14.1 ± 0.32

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 16-19-10356).

**НОВЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ
ПЕНТАГОНАЛЬНЫХ КРИСТАЛЛОВ
(СТРУКТУРА, СВОЙСТВА, ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ)**

А. А. Викарчук, Н. Н. Грызунова

*Тольяттинский государственный университет
e-mail: fti@tltsu.ru*

Металлические материалы широко используются в различных отраслях промышленности. В настоящее время различают несколько классов металлических материалов: кристаллические, аморфные, нанокристаллические, квазикристаллы и т.п. [1–4].

Все эти металлические системы являются реальными и типичными представителями перспективных конструкционных и функциональных материалов и представляют большой научный интерес для исследователей [1–4], они уже нашли широкое применение в технике и производстве.

В настоящее время все большее внимание стал привлекать еще один весьма перспективный класс материалов [5], которые по своему строению, свойствам, особенностям поведения под нагрузкой, под воздействием температуры занимают промежуточное положение между нанокристаллическими и кристаллическими материалами – это малые частицы и дефектные кристаллы с осями симметрии 5-го порядка и массивные материалы из них.

Металлические пентагональные малые частицы и дефектные кристаллы, полученные методом электроосаждения металла, имеют размеры от 0.1 до 50 мкм, вырастают из одного центра кристаллизации, разделены двойниковыми границами на кристаллические сектора, имеют специфическую огранку и оси симметрии 5-го порядка (одну или шесть), содержат частичные дисклинации, двойниковые прослойки или вставки. Электронограммы от центра таких объектов демонстрируют пентагональную симметрию, от отдельных секторов – ГЦК-решетку, а от областей вблизи двойниковых границ – ГПУ-решетку.

Наиболее яркими представителями этого класса материалов являются: а) декаэдрические малые частицы; б) икосаэдрические малые частицы; в) звездчатые многогранники; г) нитевидные пентагональные кристаллы; д) пентагональные пирамиды.

Как показали наши исследования, материалы на основе пентагональных объектов обладают уникальными механическими, физическими и химическими свойствами, в частности высокой каталитической активностью [6].

На их основе нами разработаны и изготовлены образцы катализаторов и фотокатализаторов: специального, промышленного и экологического назначения, например, нанокатализаторы на основе никеля для выращивания из растворов готовых микроизделий (проводов, стержней, цепочек, микротрубок), низкотемпературные катализаторы на основе медных икосаэдрических

частиц и пентагональных пирамид, предназначенных для синтеза анилина и очистки сточных вод от различных загрязнений, фотокатализаторы на основе оксида цинка, предназначенные для деструкции органических загрязнений, находящихся в воде, активные уже при видимом свете. Созданные катализаторы и фотокатализаторы апробированы на практике. Исследованию этих перспективных материалов, на основе металлических пентагональных кристаллов посвящена данная работа.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, гос. задание №16.2314.2017/4.6.

Литература

1. Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы. М.: Металлургия, 1987. 328 с.
2. Gleiter H. // Phys. 1991. Вl. 47, № 8. P. 753.
3. Глезер А.М. Шурыгина Н.А. Аморфно-нанокристаллические сплавы. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2013. 452 с.
4. Shechtman D., Blech I., Gratias D., Cahn J.W. // Phys. Rev. Lett. 1984. Vol. 53, № 20. P. 1951.
5. Викарчук А.А. Структурообразование в наночастицах и микрокристаллах с пентагональной симметрией, формирующихся при электрокристаллизации металлов. Тольятти: изд-во Тольяттинского государственного университета, 2006. 206 с.
6. Викарчук А.А. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2014. Т. 11. № 1. С. 87.

ПРЕЦИЗИОННЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ СОСТОЯНИЙ В СТАЛЯХ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДАМИ ИПД

А. В. Ганеев¹, К. Саваж², Ю. Иванисенко³, Р. З. Валиев¹, Р. К. Исламгалиев¹

¹ Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа, Россия

² Руанский университет, Франция

³ Институт нанотехнологий, Карлсруевский институт технологий, Германия
e-mail: artur_ganeev@mail.ru

Формирование наноструктурного состояния в сталях и сплавах позволяет создавать уникальную комбинацию механических свойств. Одним из эффективных способов получения объемных наноструктурированных материалов является кручение под высоким давлением (КВД) – интенсивная пластическая деформация (ИПД) путем кручения при высоком квазигидростатическом давлении. В сталях при такой деформации происходит растворение цементитной фазы, образование сегрегаций на границах зерен и осаждение дисперсных фаз. Эти процессы играют большую роль в формировании микроструктуры в сталях при обработке ИПД. В последние годы широко используются новые методы структурного исследования. Особое внимание уделяется развитию методов просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Нанозондовый энергодисперсионный спектральный (ЭДС) анализ позволяет получать информацию об элементном составе фаз размером десятков нанометров. Автоматическое картографирование кристаллографической ориентации (АСОМ), используя информацию о дифракции электронов в ПЭМ, дает возможность получать данные о фазовом и кристаллографическом строении. Трехмерная атомная зондовая томография (3D АТР) позволяет реконструировать объем исследуемого материала на атомном уровне. Сочетание этих методов позволяет получить новую информацию о механизмах образования наноструктурных образцов в углеродистых сталях ИПД.

В данной работе на примере различных наноструктурированных сталей показаны возможности использования прецизионных методов анализа структуры для выявления взаимосвязи структуры и свойств. Структура и состояние границ зерен проанализированы с помощью обычных методов электронной микроскопии, АСОМ и 3D АТР. На высокохромистых мартенситных сталях, подвергнутых КВД, методом нано ЭДС получены данные о карбонитридах

и карбидах размером менее 50 нм. На углеродистых сталях показано, что после интенсивной пластической деформации, вдоль границ зерен в исследуемых материалах образуются сегрегации углерода, а на границах зерен обнаружены наноразмерные карбиды (3–5 нм). Установлена корреляция между дисперсными выделениями и формой зерен в образцах, полученных интенсивной пластической деформацией. На основе результатов структурного анализа рассчитан вклад различных механизмов упрочнения, а теоретические данные сопоставлены с экспериментальными результатами.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования России в рамках проекта № 16.2061.2017/4.6.

ТРАНСФОРМАЦИЯ СТРУКТУРЫ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ РАЗЛИЧНЫХ СОСТАВОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ИПД

**Д. В. Гундеров^{1,2}, Е. В. Болтынюк¹, Е. В. Убыйвовк¹, А. В. Лукьянов³,
А. А. Чуракова^{1,2,3}, Г. Е. Абросимова⁴**

¹ Санкт-Петербургский государственный университет

² Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН, Уфа

³ Уфимский государственный авиационный технический университет

⁴ Институт физики твердого тела РАН, Черногловка

e-mail: dimagun@mail.ru

Интенсивная пластическая деформация кручением (ИПДК) является эффективным способом трансформации структуры аморфных материалов при сохранении их метастабильности. В настоящей работе ИПДК подвергали аморфные сплавы (БЗС) $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ (ат. %) и $Zr_{62}Cu_{22}Al_{10}Fe_5Dy_1$ (ленты), полученные по технологии быстрой закалки расплава со скоростью охлаждения 10^6 К/с, и объемное металлическое стекло (ОМС) аналогичного состава $Zr_{62}Cu_{22}Al_{10}Fe_5Dy_1$ (диаметром 5 мм, длиной 50 мм, скорость охлаждения расплава 10^2 К/с).

Структурные исследования свидетельствуют о том, что исходные сплавы являются преимущественно аморфными. После ИПДК по данным просвечивающей микроскопии во всех сплавах формируется высокая плотность полос сдвига, в БЗС $Ti_{50}Ni_{25}Cu_{25}$ происходит частичная нанокристаллизация, а в аморфных областях формируется специфическая аморфная кластерная структура с размером кластеров 20–40 нм (в зависимости от режимов ИПДК).

В БЗС и ОМС $Zr_{62}Cu_{22}Al_{10}Fe_5Dy_1$ после воздействия ИПДК формирование кластерной структуры не обнаружено. Однако анализ РСА показывает, что ИПДК ОМС и БЗС $Zr_{62}Cu_{22}Al_{10}Fe_5Dy_1$ приводит к росту уширения (FWHM) основного гало, сдвигу центра тяжести гало, что свидетельствует о росте первой координационной сферы R, росте свободного объема и неравновесности аморфной фазы. Аналогично о росте неравновесности аморфной фазы в результате ИПДК свидетельствуют данные ДСК.

Отметим, что в связи с большей скоростью охлаждения расплава степень неравновесности исходной БЗС ленты $Zr_{62}Cu_{22}Al_{10}Fe_5Dy_1$ заметно выше, чем ее ОМС аналога. Однако относительный прирост R и FWHM БЗС ленты в результате ИПДК несколько меньше, чем их относительный ОМС в результате ИПДК. В результате уширение и размер первой координационной сферы в ОМС и БЗС $Zr_{62}Cu_{22}Al_{10}Fe_5Dy_1$, подвергнутых ИПДК, становятся довольно близки.

Работа выполнена при поддержке гранта Санкт-Петербургского государственного университета № 6.65.43.2017 и проекта РФФИ № 17-08-00974.

ДИСКРЕТНЫЕ БРИЗЕРЫ В КРИСТАЛЛАХ: ПОЧЕМУ О НИХ РАНЬШЕ НЕ СЛЫШАЛИ?

С. В. Дмитриев, Е. А. Корзникова, О. В. Бачурина
Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа
e-mail: dmitriev.sergey.v@gmail.com

Дискретные бризеры (ДБ) – это пространственно локализованные колебания большой амплитуды в нелинейных дискретных системах с трансляционной симметрией, например, в кристаллах. ДБ были открыты математиками около 30 лет назад, но в физике кристаллов они активно исследуются лишь в течение последнего десятилетия [1]. Существующие экспериментальные методы не позволяют напрямую наблюдать ДБ в кристаллах ввиду их малого пространственного размера (порядка 1 нм) и относительно небольшого времени жизни (от 10^{-12} до 10^{-11} с). Основным экспериментальным методом идентификации ДБ на сегодняшний день является измерение колебательных спектров кристаллов методами неупругого рассеяния рентгеновского излучения или нейтронов. Однако вклад ДБ в плотность фононных состояний может быть невелик и замаскирован тепловыми колебаниями кристаллической решетки. Все это затрудняет экспериментальное обнаружение ДБ в кристаллах, делая методы компьютерного эксперимента наиболее эффективными при их исследовании.

Несмотря на то, что возможная роль ДБ в физике кристаллов стала обсуждаться совсем недавно, существует целый ряд явлений, для которых именно ДБ могут дать наиболее простое толкование. Особенно существенной роль ДБ может быть в процессах, далеких от термодинамического равновесия, например, при пластической деформации, облучении и т.п.

В докладе будут представлены последние достижения в исследовании ДБ в кристаллах и названы нерешенные проблемы.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 16-12-10175).

Литература

1. Дмитриев С.В., Корзникова Е.А., Баимова Ю.А., Веларде М.Г. // Успехи физ. наук. 2016. Т. 186. С. 471.

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАЛЛОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ В СИСТЕМЕ Al–X (X = Cu, Nb)

В. Н. Даниленко
Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа
e-mail: vdan@anrb.ru

Получение новых материалов – одна из ключевых проблем физического материаловедения, обеспечивающая развитие современной техники. Композиционные материалы позволяют существенно улучшать свойства готовых изделий различного назначения и поэтому играют важную роль в развитии многих отраслей современной промышленности.

По способу получения композитные материалы можно разделить на искусственные и естественные композиты. Получение искусственных композитов основано на соединении отдельно готовых структурных составляющих. В естественных или *in situ* композитах две или более упрочняющие фазы формируются в матрице в результате естественных процессов, например, при термическом воздействии. В результате такого способа получения композита упрочняющие фазы имеют хорошее сопряжение с матрицей. Как правило, естественные композиты получают, управляя процессом структурообразования на этапе кристаллизации и/или термической обработки.

В настоящее время в нашей стране и за рубежом развиваются деформационные методы получения естественных композитов. В работах [1, 2] приведены результаты получения естественных композитов в системе Al–Cu, в [3] – системе Al–Nb, в [4] – системе Al–Mg.

В данной работе показана возможность получения естественных композитов в системах Al–Cu и Al–Nb с помощью интенсивной пластической деформации сдвигом под давлением в наковальне Бриджмена стопок тонких пластин: медь–алюминий и ниобий–алюминий. Тонкие пластины укладываются в наковальне Бриджмена в виде стопки медь–алюминий–медь и алюминий–ниобий–алюминий, затем деформируются при различных условиях. С целью определения степени превращения тонких пластин медь–алюминий и ниобий–алюминий в естественный композит, полученные образцы отжигались при различных значениях температуры

На основе данных оптической микроскопии, рентгеноструктурного анализа, растровой электронной микроскопии с энергодисперсионным и EBSD анализом, а также по результатам измерения микротвердости образцов определены условия получения естественных композитов в исследованных двухкомпонентных системах. В матрице на основе меди и алюминия образуются соединения Cu_9Al_4 и CuAl_2 , а в матрице на основе ниобия и алюминия – Al_3Nb и AlNb_2 . Объемную долю получаемых интерметаллидных соединений можно изменять.

Обсуждается определяющая роль внутренних поверхностей раздела при твердофазном образовании естественных композитов в процессе деформации сдвигом под давлением и последующего отжига.

Данная работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 18-12-00440).

Литература

1. Даниленко В.Н., Мазитов Р.М. // Сб. науч. тр. «Нанотехнология и физика функциональных нанокристаллических материалов». Екатеринбург: Изд-во УрО РАН. 2005. Т. 1. С. 280.
2. Oh-ishi K., Egalati K., Kim H.S. et al. // Acta Materialia. 2013. Vol. 61. P. 3482.
3. Даниленко В.Н., Гальшиев С.Н., Мулюков Р.Р. // Перспективные материалы. 2009. Спец. вып. 7. С. 94.
4. Ahn B., Zhilyaev A.P., Lee H.-J. et al. // Mat. Sci. Eng. A. 2015. Vol. 635. P. 109.

ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЕ БОРИРОВАНИЕ НИЗКОУГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ И ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СФОРМИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ

Д. Э. Дашеев, Н. Н. Смирнягина

Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ

e-mail: dasheevdorzho@gmail.com

Поверхностное электронно-лучевое борирование применяется для повышения качественных характеристик поверхностных слоев, таких как прочность, износостойкость, твердость, пластичность, коррозионная стойкость и т.д. В работе исследованы условия образования, структура и свойства слоев на основе боридов железа на низкоуглеродистых сталях Ст3 и Ст20 под воздействием электронного пучка в условиях высокого вакуума (10^{-3} Па). Электронно-лучевое борирование изучалось поэтапно: термодинамическое моделирование условий процесса формирования боридов железа в результате взаимодействия оксида Fe_2O_3 , бора и углерода.

Использование электронного нагрева с высокой ($> 10^9$ Вт/м²) удельной мощностью в вакууме имеет преимущества благодаря быстрому безынерционному достижению предельно высоких температур и легкости регулирования нагрева в широком диапазоне температур. [1] Высокий вакуум обеспечивает чистоту эксперимента, позволяет снизить температуру образования боридов. Для этой технологии характерно использование терморегулирующих порошковых смесей, в которых возможна реализация самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) и процесс жидкофазного спекания с использованием продуктов синтеза. Электронный пучок использовался также для иницирования СВС. В работе применялись реакционные обмазки, содержащие оксид железа Fe_2O_3 , углерод и бор. Использовались обмазки составов $\text{Fe}_2\text{O}_3 : 3\text{B} : 3\text{C}$ для получения преимущественно боридов Fe_2B и $\text{Fe}_2\text{O}_3 : 2\text{B} : 3\text{C}$, соответственно для получения боридов FeB . Термодинамическое моделирование в системе Fe–B–C–O выполнено с применением

программного комплекса TERRA. Расчеты проведены в температурном интервале 673–1813 К для общего давления в системе в диапазоне 10^5 – 10^{-4} Па. [2] Термодинамические расчеты показали, что для синтеза боридов предпочтительно использовать В или V_4C . Наибольшие энергозатраты наблюдаются для составов с участием B_2O_3 , наименьшие для V_4C , а затем для бора. Установлены поля кристаллизации сосуществующих фаз, а также влияние температуры и давления на их поведение (рис. 1).

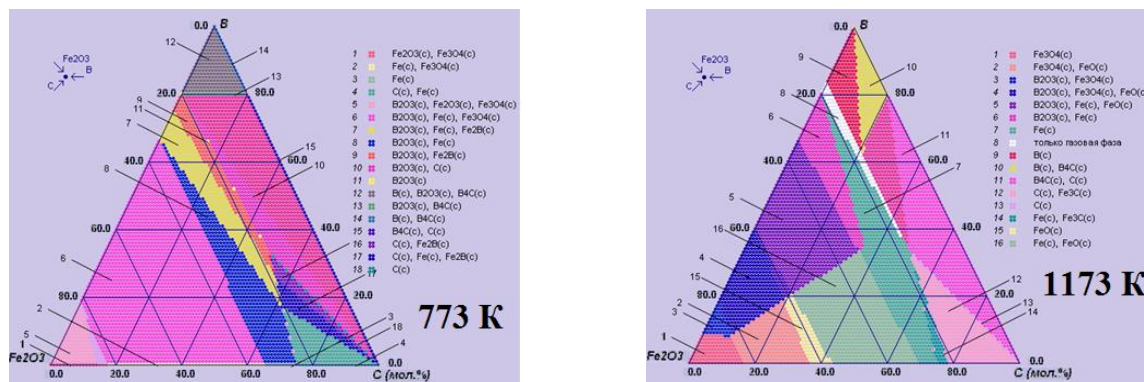


Рис. 1. Изотермические разрезы в системе Fe_2O_3 -B-C при давлении 10^{-3} Па.

Смоделированы термические свойства и характер диссоциации боридов Fe_2V и FeV в зависимости от общего давления в системе. Установлено влияние температуры и давления на их поведение. Показано, что температура начала образования боридов зависит от общего давления в системе. Так, при давлении 10^5 Па взаимодействие Fe_2O_3 с различными боридующими компонентами (B_2O_3 , V_4C , В) начинается при температурах 1300–1600 К, а при давлении 10^{-2} – 10^{-3} Па температура снижается до 800 К (рис. 2).

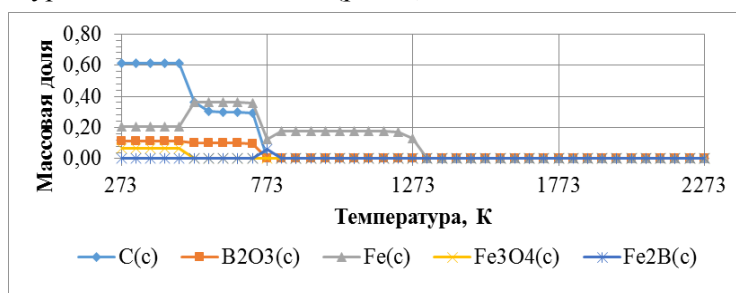


Рис. 2. Состав конденсированной фазы в составе Fe_2V ($4Fe : 2V : 6C : 3O_2$) при давлении 10^{-3} Па.

Обработку электронным пучком проводили на электровакуумной установке с аксиальной электронной пушкой на термокатадах мощностью 60 кВт. В эксперименте использовались стальные образцы в виде цилиндров диаметром 15 мм и высотой 7 мм. На поверхность образца наносились реакционные обмазки. При воздействии на реакционную обмазку высококонцентрированных потоков энергии (20 КэВ) инициируется процесс СВС, который сопровождается выделением большого количества тепла, вследствие чего на поверхности образца образуется тонкий слой расплава толщиной до 10 мкм. В данный расплав внедряются твердые частицы боридов и равномерно распределяются по всему объему расплава. Затем происходит процесс кристаллизации и формирование дендритной структуры боридного слоя (рис. 3).

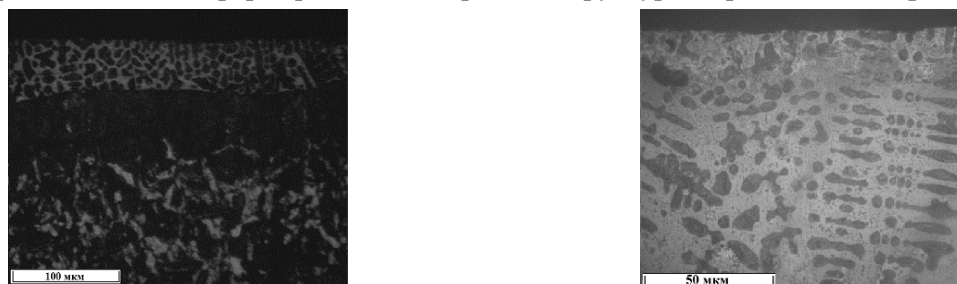


Рис. 3. Микроструктура сформированных боридных слоев Fe_2V из реакционных смесей $Fe_2O_3 : 3B : 3C$.

Исследование микротвердости полученных слоев показывает, что наибольшей твердостью отличаются бориды FeB: их микротвердость по Виккерсу составляет в среднем 1200–1500 МПа. Микротвердость боридов Fe₂B – 1100–1300 МПа. Отдельные частицы, расположенные на поверхности слоя наиболее твердые, микротвердость которых достигает 3000–3500 МПа.

Работа выполнена в рамках проекта программ фундаментальных исследований СО РАН (№ 0336-2016-0005, Проект II.9.3.1).

Литература

1. Дашеев Д.Э., Семенов А.П., Смирнягина Н.Н. // Химическая физика и мезоскопия. 2012. Т. 14, № 3. С. 417.
2. Dasheev D.E., Smirnyagina N.N., Khaltanova V.M. et al. // J. Phys.: Conf. Ser. 2015. Vol. 652. 012002.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭВОЛЮЦИИ ГЛОБУЛЯРНО-ПЛАСТИНЧАТОЙ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ТИТАНОВОГО СПЛАВА ВТ8М-1 ПРИ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Г. С. Дьяконов, И. П. Семенова, Ю. Ф. Гришина, И. А. Мелемчук, Г. И. Рааб
Уфимский государственный авиационный технический университет
e-mail: dgr84@mail.ru

Титановые сплавы широко применяются в качестве конструкционных материалов в авиастроении благодаря их высокой удельной прочности, малому удельному весу и коррозионной стойкости [1, 2]. Сплав ВТ8М-1 используется для изготовления ряда ответственных деталей и узлов авиационных двигателей, в том числе дисков и лопаток компрессора, которые работают в сложных эксплуатационных условиях высоких статических и динамических нагрузок, эрозионных, коррозионных и температурных воздействий. Исследования последних десятилетий показали, что эффективным способом повышения механических свойств титановых сплавов является формирование в них ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры [3]. Формирование УМЗ структуры при пластической деформации титановых сплавов представляет собой сложный процесс структурных преобразований. Полнота протекания процессов трансформации исходной структуры двухфазных титановых сплавов при пластической деформации определяется рядом факторов, среди которых наиболее важными являются температура, скорость, величина накопленной деформации, а также тип исходной структуры [4, 5]. В связи с этим, целью данной работы являлось исследование закономерностей трансформации глобулярно-пластинчатой структуры сплава ВТ8М-1 в ходе интенсивной пластической деформации методом РКУП.

В качестве материала исследования был взят пруток двухфазного титанового сплава ВТ8М-1 диаметром 25 мм производства ВСМПО-АВИСМА. Заготовки деформированы на установке РКУП с углом пересечения каналов 120° по маршруту ВС. Микроструктурные исследования сплава проводили при помощи оптической, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Механические испытания на растяжение проводили при скорости деформации $1 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ на испытательной машине Instron.

Исходная структура сплава ВТ8М-1, представляла собой типичную глобулярно-пластинчатую структуру, которая состоит из первичных зерен α -фазы глобулярной морфологии и $\alpha + \beta$ областей пластинчатой морфологии (рис. 1). Доля глобулярной α -фазы составила около 25 %, средний размер глобулей 2.7 мкм (рис. 1, а), а средняя толщина пластин α -фазы – 0.12 мкм (рис. 1, б).

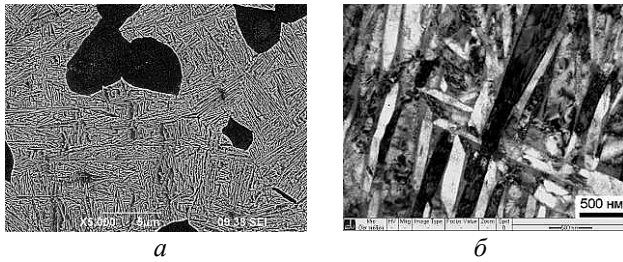


Рис. 1. Исходная глобулярно-пластинчатая структура сплава VT8M1: *a* – сканирующая электронная микроскопия (SEM); *б* – просвечивающая электронная микроскопия (ТЕМ).

С повышением числа до четырех проходов РКУП пластинчатая составляющая практически полностью трансформируется в глобулярную. Средний размер глобулярных частиц составил 0.48 мкм. Внутри первичной глобулярной α -фазы формируются отдельные фрагменты размером от 1 мкм и более. После шести проходов РКУП средний размер глобулярных частиц возрос до 0.7 мкм (рис. 2, *в, з*), за счет развития рекристаллизации в ходе промежуточных отжигов заготовки (при $T = 750^\circ\text{C}$) между проходами РКУП.

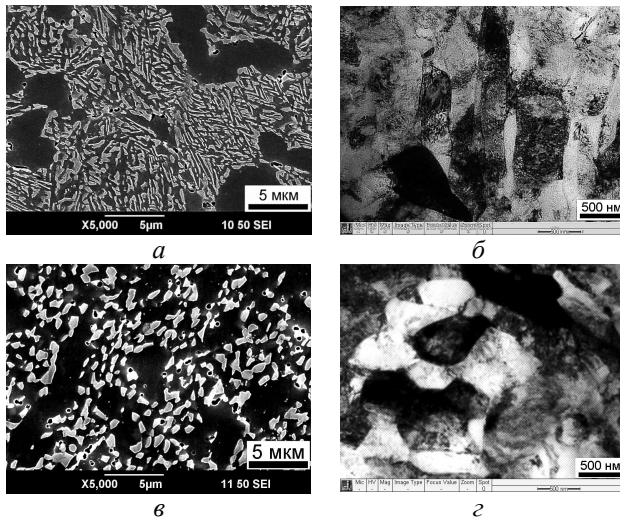


Рис. 2. Микроструктура сплава VT8M-1 после двух проходов (*a, б*) и шести проходов (*в, з*).

Установлено, что в результате шести проходов РКУП исходная пластинчатая составляющая сплава трансформировалась в глобулярную, а зерна первичной α -фаз фрагментировались.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФ в ФГБОУ ВО «УГАТУ», проект №16-19-10356 (раздел по термомеханической обработке), микроструктурные исследования проводились при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в области научных исследований № 11.1235.2017/ПЧ.

«Исследовательская часть работы выполнена с использованием оборудования ЦКП «Нанотех» ФГБОУ ВО «УГАТУ».

Литература

1. Ильин А.А., Колачев Б.А., Польшкин И.С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. Справочник. М.: ВИЛС-МАТИ, 2009. 520 с.
2. Гецов Л.Б. Материалы и прочность деталей газовых турбин. Л.: Машиностроение, 1973. 296 с.
3. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства. М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. 398 с.
4. Weiss I., Froes F. H., Eylon D., Welsch G. E. // Met. Trans A. 1986. Vol. 17. P. 1935.
5. Жеребцов С.В. // Деформация и разрушение материалов. 2012. № 10. С. 16.
6. Bieler T.R., Semiatin S.L. // Int. J. Plasticity. 2002. Vol. 18. P. 1165.

МИКРОСТРУКТУРА И СВОЙСТВА ГРАДИЕНТНЫХ, БИМОДАЛЬНЫХ И ГЕТЕРОГЕННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

А. П. Жиляев

*Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова
Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа
e-mail: alex.zhilyaev@hotmail.com*

Уже пятнадцать лет многие исследователи пытались обнаружить металлические материалы с необычными сочетаниями прочности и пластичности: с высокой прочностью и повышенной пластичностью. Эта комбинация может быть достигнута различными путями: легированием, наноструктурированием и т.д. Данная работа представляет собой попытку проанализировать влияние неоднородности различных типов (структурной, фазовой и пространственной) на механические свойства коммерчески чистого титана (объемного и порошкообразного), подвергнутого кручению под высоким давлением. Экспериментальные результаты для объемного и порошкового титана НРТ продемонстрировали, что механическое поведение титана сильно зависит от фазовой (альфа и омега фаз), структурной (распределение зерен по размерам) и пространственной неоднородности (остаточная пористость) в случае холодного консолидированного порошка Ti. Обнаружена высокая прочность в объемном титане НРТ за счет образования твердой омега-фазы при КГД при комнатной температуре. Твердая омега-фаза превращается обратно в нанозерна альфа-фазы при коротком отжиге < 200°C. КГД консолидация титанового порошка при комнатной температуре приводит к созданию хрупких образцов, обладающих высокой прочностью, но показывающих почти нулевую пластичность.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (грант № 14.Z50.31.0043).

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ НАНОФАЗНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ В СТАЛИ 20X13, ОБЛУЧЕННОЙ ИНТЕНСИВНЫМ ИМПУЛЬСНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ

Ю. Ф. Иванов, Е. А. Петрикова, О. В. Крысина, А. Д. Тересов, В. В. Шугуров

*Институт сильноточной электроники СО РАН, Томск
e-mail: yufi55@mail.ru*

Формирование наноструктурированного поверхностного слоя с целенаправленно измененным фазовым и элементным составом, состоянием дефектной субструктуры является одним из наиболее эффективных способов управления служебными характеристиками деталей машин и механизмов. В ряде случаев это позволяет отказаться от разработки и использования новых материалов специального назначения [1–3].

Цель настоящей работы – анализ результатов и выявление закономерностей, полученных при исследовании структуры и свойств стали, подвергнутой облучению интенсивным импульсным электронным пучком.

Материалом исследования являлись образцы высокохромистой стали 20X13 (ГОСТ 5632-72) [4]. Образцы имели форму пластинок толщиной 5 мм и размерами (15×15) мм². Плавление поверхностного слоя стали и системы «пленка (Zr–Ti–Cu)/(20X13) подложка» осуществляли на установке «СОЛО» [5, 6] (плотность энергии пучка электронов (10–40) Дж/см²; длительность импульса 50 и 200 мкс; количество и частота следования импульсов 3 и 0.3 с⁻¹). Формирование системы «пленка/подложка» осуществляли на установке «КВИНТА» при электродуговом распылении соответствующего катода [7, 8]. Исследование элементного и фазового составов, состояния дефектной субструктуры осуществляли методами рентгенофазового анализа, сканирующей и просвечивающей дифракционной электронной микроскопии. Свойства модифицированного слоя характеризовали величиной микротвердости и износостойкости.

Выполненные исследования стали 20X13, облученной интенсивным импульсным электронным пучком, выявили, во-первых, формирование поверхностного сплава, твердый раствор которого обогащен атомами хрома вследствие растворения исходно присутствовавших в стали частиц карбида на основе хрома состава $(Cr, Fe)_{23}C_6$, во-вторых, образование структуры ячеистой кристаллизации (рис.), в-третьих, формирование подслоя с закалочной структурой (пакетный мартенсит с аномально малым поперечным размером реек), в-четвертых, протекание распада твердого раствора с формированием в структуре ячеистой кристаллизации частиц интерметаллида FeCr, а в структуре пакетного мартенсита частиц карбида железа (цементита) и карбида хрома состава Cr_3C_2 .

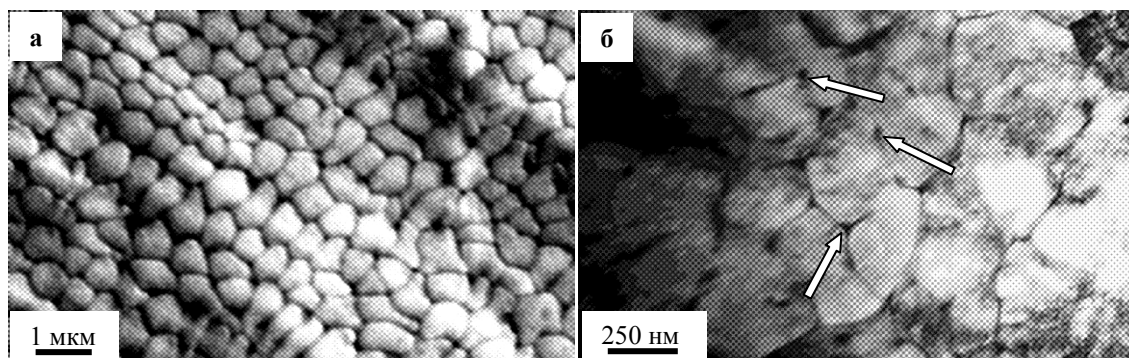


Рис. 1. Структура поверхности образцов стали 20X13, облученных интенсивным импульсным электронным пучком при длительности импульса 200 мкс и плотности энергии пучка электронов 40 Дж/см^2 ; *а* – сканирующая электронная микроскопия; *б* – просвечивающая электронная микроскопия (стрелками указаны частицы FeCr).

Средний размер ячеек увеличивается с ростом плотности энергии пучка электронов (E_S) и изменяется в пределах от (150–200) нм при $E_S = 20 \text{ Дж/см}^2$ до (500–600) нм при $E_S = 40 \text{ Дж/см}^2$. На границах ячеек располагаются частицы интерметаллида FeCr и, реже, карбида хрома. Размеры частиц при $E_S = 20 \text{ Дж/см}^2$ изменяются в пределах (20–25) нм; при $E_S = 40 \text{ Дж/см}^2$ достигают (35–40) нм. В совокупности это позволило увеличить твердость поверхностного слоя стали в 1.5 раза, снизить коэффициент износа (повысить износостойкость) в 3.2 раза; снизить коэффициент трения в 2.3 раза.

Выполнены исследования системы «пленка (сплав Zr–Ti–Cu) / (сталь 20X13) подложка», облученной интенсивным импульсным электронным пучком. Выявлено, во-первых, формирование поверхностного сплава, концентрация легирующих элементов (Zr, Ti, Cu) которого снижается с ростом плотности энергии пучка электронов; во-вторых, образование структуры ячеистой кристаллизации, в-третьих, формирование подслоя с закалочной структурой (пластинчатый низкотемпературный мартенсит), в-четвертых, протекание распада твердого раствора с формированием частиц карбида циркония ZrC и карбидов хрома $Cr_{23}C_6$ (рис. 2).

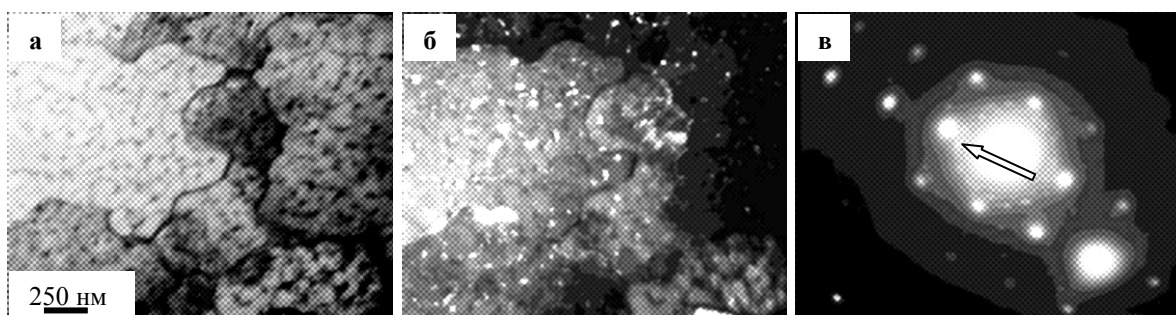


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение структуры ячеистой кристаллизации, формирующейся при облучении системы «пленка (сплав Zr–Ti–Cu) / (сталь 20X13) подложка» интенсивным импульсным электронным пучком при $E_S = 20 \text{ Дж/см}^2$; *а* – светлое поле; *б* – темное поле, полученное в рефлексе [111] ZrC; *в* – микроэлектронограмма (стрелкой указан рефлекс, в котором получено темное поле).

Показано, что наиболее хорошие результаты получены при кратном облучении образцов интенсивным импульсным электронным пучком ((40 Дж/см², 200 мкс, 3 имп.) + (40 Дж/см²,

50 мкс, 1 имп.)) – твердость поверхностного слоя повышается в 1.5 раза; износостойкость – в 2.7 раза; коэффициент трения снижается в 2 раза. Это обусловлено, как показали представленные выше результаты структурно-фазовых исследований, (1) формированием поверхностного сплава, твердый раствор которого обогащен атомами пленки (цирконий, титан, медь) и хрома, вследствие растворения исходно присутствовавших в стали частиц карбида на основе хрома состава $(Cr, Fe)_{23}C_6$, (2) образованием структуры ячеистой кристаллизации, (3) формированием подслоя с закалочной структурой (пластинчатый низкотемпературный мартенсит), (4) протеканием распада твердого раствора с образованием частиц карбида циркония ZrC и карбида хрома состава $Cr_{23}C_6$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №16-43-700659-р_а).

Литература

1. Poate J.M., Foti G., Jacobson D.C. Surface Modification and Alloying by Laser, Ion and Electron Beams. New York and London: Plenum Press, 1983. 424 p.
2. Берлин Е.В., Коваль Н.Н., Сейдман Л.А. Плазменная химико-термическая обработка поверхности стальных деталей. М.: Техносфера, 2012. 464 с.
3. Будилов В.В., Коваль Н.Н., Киреев Р.М., Рамазанов К.Н. Интегрированные методы обработки конструкционных и инструментальных материалов с тлеющих и вакуумно-дуговых разрядов. М.: Машиностроение, 2013. 320 с.
4. Сорокин В.Г., Волосникова А.В., Вяткин С.А. и др. Марочник сталей и сплавов / под общ. ред. В. Г. Сорокина. М.: Машиностроение, 1989. 640 с.
5. Коваль Н.Н., Иванов Ю.Ф. // Изв. ВУЗов. Физика. 2008. Т. 51, № 5. С. 60.
6. Grigoriev S.V., Koval N.N., Devjatkov V.N., Teresov A.D. // Proc. 9th Intern. Conf. on Modification of Materials with Particle Beams and Plasma Flows. Tomsk. 2008. P. 19.
7. Электронно-ионно-плазменная модификация поверхности цветных металлов и сплавов. Томск: Изд-во НТЛ, 2016. 312 с.
8. Эволюция структуры поверхностного слоя стали, подвергнутой электронно-ионно-плазменным методам обработки. Томск: Изд-во НТЛ, 2016. 304 с.

КОМБИНИРОВАННАЯ ДЕФОРМАЦИОННАЯ ОБРАБОТКА КОНСТРУКЦИОННЫХ СТАЛЕЙ

А. М. Иванов, Н. Д. Коваленко, Д. Д. Левина

Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН, Якутск

e-mail: a.m.ivanov@iptpn.ysn.ru

Применение комбинированных методов обработки материалов позволяет изготавливать детали машин с высокими служебными характеристиками, так как в машиностроении возможности традиционных методов исчерпаны. Служебные и функциональные характеристики изделий определяются физико-механическими свойствами их материалов. В зависимости от назначения металлические изделия должны иметь определенные прочность, пластичность, твердость, вязкость и т. д. Для обеспечения высоких физико-механических свойств металлов и сплавов широко применяют методы интенсивной пластической деформации (ИПД) [1–3 и др.], каждый из которых имеет определенные ограничения при достижении накопленной деформации в результате обработки материала.

Для повышения прочности, обеспечения большей накопленной деформации, разных режимов обработки и других эффектов используют комбинированные методы: последовательную термическую обработку (ТО) и методы ИПД; сочетание разных схем сдвиговой деформации и др. [4, 5 и др.].

В рамках реализации концепции развития комбинированных методов деформационной обработки металлических материалов в работе представлен комбинированный метод экструзии и винтового прессования (ЭВП), разработанный на основе изобретения [5].

ЭВП выполняется с помощью гидравлического пресса «ПСУ 125» типа ЗИМ усилием 1250 кН и реализуется в одном устройстве [6]. При выполнении ЭВП в один проход заготовка $\varnothing 11.7 \times 60$ мм вставляется во входной канал $\varnothing 12$ мм и с помощью пуансона выпрессовывается в выходной канал квадратного сечения 8×8 мм с правым винтовым вращением на участке длиной 12 мм. При этом угол конуса составляет $22^\circ 38'$, а угол наклона винтовой линии – 10° . Поперечное сечение размером 8×8 мм вращается по правой винтовой линии с шагом 32 мм на угол 90° . Для уменьшения трения поверхности заготовки о стенки канала матрицы используется технологическая смазка «РОСОЙЛ-АНГЕЛИНА» с добавками чешуйчатого графита. Результатом ЭВП является металлический профиль.

В работе приводятся примеры обработки конструкционных сталей – низкоуглеродистой СтЗсп и низколегированной 09Г2С. Приведены данные по их механическим свойствам, а также выполнен анализ механизма разрушения образцов из упрочненных сталей методом растровой электронной микроскопии.

Работа выполнена в рамках научного проекта № III.28.1.1 по программе III.28.1 Сибирского отделения Российской академии наук.

Литература

1. Бриджмен П.В. Исследование больших пластических деформаций и разрыва. М.: Изд-во ИЛ, 1955. 444 с.
2. Сегал В.М. // Металлы. 2004. № 1. С. 5.
3. Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства. М.: Академкнига, 2007. 398 с.
4. Stolyarov V.V. // Rev. on Adv. Mater. Science. 2010. Vol. 25. P. 194.
5. Пат. 2570271 Рос. Федерация: МПК В21J5/06. Способ комбинированной интенсивной пластической деформации заготовки.
6. Иванов А.М., Петрова Н.Д., Ленов В.В. // Наука и образование. 2015. № 4(80). С. 87.

ТИПЫ ЗЕРЕН, ПЛОТНОСТЬ ДИСЛОКАЦИЙ И КРИВИЗНА-КРУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ В НИКЕЛЕ, ИЗГОТОВЛЕННОМ РКУП

Н. А. Конева, Н. А. Попова, Е. Л. Никоненко

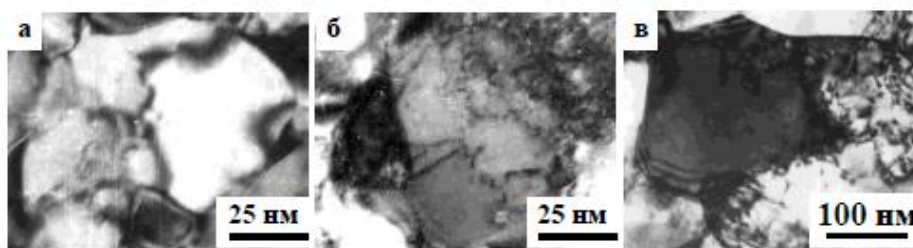
Томский государственный архитектурно-строительный университет

e-mail: vilatomsk@mail.ru

Настоящая работа посвящена описанию основных элементов, формирующих структуру ультрамелкозернистого (УМЗ) никеля, полученного путем деформации равноканальным угловым прессованием (РКУП). При РКУП образцы подвергались сдвиговой деформации путем сжатия по двум пересекающимся под углом 120° каналам равного диаметра при температуре $T = 400^\circ\text{C}$ без промежуточных отжигов. Число проходов соответствовало $N = 4$.

Структурные исследования проводились методом просвечивающей дифракционной электронной микроскопии на тонких фольгах с помощью электронного микроскопа ЭМ-125 К, настроенного на высокое разрешение, при ускоряющем напряжении 125 кВ. Среднее увеличение в колонне микроскопа было 40 000–60 000 крат. Статистическая обработка результатов проводилась по непрерывным участкам образца площадью $\sim 80 \text{ мкм}^2$, содержащих 500–1000 зерен.

В работе проведено изучение зеренной структуры. Установлено, что после РКУП в никеле в соответствии с характером дислокационной структуры, которая в них наблюдается, зерна можно классифицировать на три типа: 1) бездислокационные зерна – самые мелкие зерна, не обладающие субструктурой (в них нет дислокаций), 2) более крупные зерна, содержащие хаотически распределенные дислокации или сетчатую субструктуру, и 3) самые крупные зерна с фрагментированной субструктурой (рис.). Зерна анизотропны. Определена объемная доля каждого типа зерен в материале. Установлено, что самым высоким значением скалярной плотности дислокаций обладают зерна с фрагментированной субструктурой.



Электронно-микроскопические изображения зеренной структуры УМЗ-никеля:
a – бездислокационное зерно; *б* – зерно с дислокациями; *в* – фрагментированное зерно.

Структура УМЗ-никеля не является равновесной и поэтому содержит различные источники внутренних напряжений. Показано, что одним из источников внутренних полей напряжений в УМЗ-никеле является дислокационная структура. Второй, и основной, источник – границы зерен. Третьим источником являются дисклинации, расположенные в стыках зерен. С измельчением зерна мощность дисклинаций, пропорциональная кривизне-кручению кристаллической решетки χ , возрастает. Установлено, что присутствуют два типа полей, источниками которых являются дисклинации: чисто упругие и упругопластические. В первом случае амплитуда поля максимальна, во втором – поле экранировано дислокационной структурой, и амплитуда значительно ниже. Измерены величины χ в различных типах зерен в обоих случаях (упругом и упругопластическом). Показано, что поля, образованные дисклинациями, в основном носят упругий характер. Четвертым источником внутренних напряжений являются частицы вторых фаз. Установлено, что частицы вторых фаз имеют нанометрический размер и локализованы, как правило, в стыках границ зерен и на самих границах. Поля напряжений от частиц, независимо от места их нахождения, являются, в основном, упругими, а их амплитуда имеет наибольшее значение. В работе проанализировано влияние типа (*a*, значит, и размера) зерен на амплитуду внутренних напряжений. Оказалось, что наибольшим значением χ обладают бездислокационные зерна, наименьшим – зерна с фрагментированной субструктурой.

ДИСКРЕТНЫЕ БРИЗЕРЫ В МЕТАЛЛАХ И УПОРЯДОЧЕННЫХ СПЛАВАХ

Е. А. Корзникова¹, П. В. Захаров², С. В. Дмитриев¹

¹ *Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа*

² *Алтайская государственная академия образования им. В.М. Шукшина, Бийск*
e-mail: elena.a.korznikova@gmail.com

В течение последних лет активно ведутся исследования возможности существования нелинейных локализованных мод – дискретных бризеров (ДБ) в кристаллических твердых телах. Исследования ДБ экспериментальными методами ограничены серьезными методологическими трудностями, т.к. их вклад в плотность фоновых состояний маскируется тепловыми колебаниями кристаллической решетки. Ввиду вышеописанного, наиболее эффективным методом исследования ДБ на сегодняшний день является метод компьютерного эксперимента. В частности, это моделирование методом молекулярной динамики с использованием эмпирических потенциалов. Исследования ДБ проводятся в различных материалах, включая ионные и ковалентные кристаллы, углеродные материалы различной размерности. Начиная с работы [1], где впервые были успешно возбуждены подвижные ДБ в ГЦК Ni и ОЦК Nb, ведутся активные исследования ДБ в чистых металлах.

Ранее проведенные исследования показали, что легко могут быть возбуждены щелевые ДБ в моделях упорядоченных сплавов с большой разницей масс компонент, обеспечивающей наличие широкой щели в фотонном спектре, например, в Pt₃Al [2]. Щелевой ДБ локализован преимущественно на одном атоме алюминия и является немобильным. В отличие от него, ДБ с частотой выше фоновонного спектра локализован преимущественно на четырех-пяти атомах алюминия и может двигаться вдоль плотноупакованного ряда. Проведенные в последнее время компьютерные эксперименты показали, что существует возможность возбуждения ДБ

в биатомных структурах посредством воздействия импульсного тока [2]. Данный эффект может быть использован для объяснения так называемого эффекта электропластичности, физика которого в настоящем момент достоверно не известна. Роль ДБ в этом процессе заключается в аккумуляции энергии носителей заряда. Кинетической энергии одного электрона недостаточно для того, чтобы возбудить ДБ на атоме, однако несколько последовательных столкновений в одном направлении, при совпадении их по фазе, могут индуцировать возбуждение бризеров, которые в свою очередь снижают потенциальные барьеры миграции дефектов решетки, тем самым внося свой вклад в снижение значений напряжения течения в моменты воздействия электрического тока на деформируемый металл.

Обнаруженные к настоящему времени ДБ во всех чистых металлах имеют одинаковую структуру. Колебания локализованы примерно на десятке атомов, расположенных в одном плотноупакованном ряду. Атомы колеблются в противофазе с соседями, на частоте выше фононного спектра, растущей с ростом амплитуды ДБ. ДБ практически во всех чистых металлах могут перемещаться вдоль плотноупакованных атомных рядов, в которых они возбуждены на сотни и тысячи межатомных расстояний со скоростью от 0 до некоторого максимального значения, которое для различных металлов составляет от 0.1 до 0.5 скорости звука [1].

В работе [3] исследовано взаимодействие таких ДБ в металлах с дефектами решетки. Было показано, что движущийся ДБ, приближаясь к вакансии, снижает потенциальный барьер ее миграции примерно на 10 %. Аналогичный эффект наблюдался при взаимодействии движущейся локализованной моды с атомом, расположенном на поверхности

В докладе обсуждаются полученные за последние годы результаты исследований ДБ различного типа в металлах и сплавах, а также их возможная роль в эволюции структуры и свойств металлических материалов.

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 16-12-10175).

Литература

1. Haas M. et al. // Phys. Rev. B. 2011. Vol. 84. P. 144303
2. Захаров П.В., Старостенков М.Д., Ерёмин А.М. и др. // Физика тв. тела. 2017. Т. 59, № 2. С. 217.
3. Murzaev R.T., Kistanov A.A., Dubinko V.I. et al. // Comp. Mat. Sci. 2015. Vol. 98. P. 88.

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ ТРЕНИЯ И ИЗНАШИВАНИЯ МЕТАЛЛОФТОРОПЛАСТОВОГО МАТЕРИАЛА

**В. Н. Корнопольцев, Д. М. Могнонов, О. Ж. Аюрова, М. С. Дашицыренова,
А. К. Субанакон, О. В. Ильина**

*Байкальский институт природопользования СО РАН, Улан-Удэ
e-mail: kompo@mail.ru*

Одной из актуальных задач триботехнического материаловедения является разработка самосмазывающихся материалов путем создания на стальной подложке пористого бронзового слоя толщиной в допустимый износ. Заполнение пор бронзового слоя композициями на основе политетрафторэтилена (ПТФЭ) с различными наполнителями позволяет создавать материалы, способные работать без смазки в широком диапазоне температур (от -200 до $+280^{\circ}\text{C}$) при высоких давлениях (> 100 МПа) [1, 2]. При повышении скорости скольжения долговечность подшипников из таких материалов значительно снижается, а по мере изнашивания рабочего слоя на допустимую глубину существующие конструкции листовых металлофторопластовых материалов (ЛМФМ) имеют неравномерный коэффициент трения.

Установлено, что длительную работу ЛМФМ при трении без смазочного материала при факторе pV выше 1 МПа \times м/с можно обеспечить только при наличии в рабочем слое высокой объемной доли ПТФЭ-композиции, которая является основным источником образования антифрикционного слоя. Правило Шарпи для ЛМФМ в полной мере соблюдается тогда, когда содержание твердых включений на поверхности трения (в данном случае бронзового каркаса) на порядок меньше содержания более мягкой и податливой окружающей их ПТФЭ-композиции.

На основании проведенных исследований разработан способ получения ЛМФМ, который позволяет регулировать pV -фактор материалов [3]. Так, при испытаниях [4] установлено, что длительную работу ЛМФМ, содержащих в бронзовом каркасе рабочего слоя композицию ПТФЭ со свинцом, в полной мере обеспечивает образующееся новое химическое соединение, обладающее иными физико-механическими свойствами, чем материалы рабочего слоя ЛМФМ.

В настоящей работе представлены результаты исследования продуктов износа ЛМФМ методами ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа (РФА), оптической микроскопии, термогравиметрии (ТГ) и дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) с целью объяснения процессов трения и изнашивания металлофторопластовой системы.

Нами предложен способ получения ЛМФМ кассетным методом [5]. В результате получен металлофторопластовый ЛМФМ [3], имеющий столбчатую структуру пористого слоя. В зависимости от рисунка рифленой поверхности, при помощи которого создается каркас пористого слоя, можно регулировать объем свободного пространства пористого слоя, содержащего антифрикционную ПТФЭ-композицию. Для триботехнических испытаний использовали ЛМФМ, у которого объемная доля бронзового каркаса по мере износа составляет около 15 об. %.

Длительные сравнительные испытания [4] нового ЛМФМ показали, что он имеет значительное отличие по износостойкости и параметрам изменения температуры трения в сравнении с промышленными аналогами DU и ЛМФМ с пористым слоем из сетки. Износ основного рабочего слоя для нового материала в режиме трения при факторе $pV = 3$ МПа \times м/с за 100 часов испытания составлял менее 15 мкм. Температура с обратной стороны вкладыша имела более низкие и стабильные значения в пределах 440 К. Главным фактором стабильного трения является образующееся третье тело между сопряженными поверхностями, имеющее желтый цвет.

Кратковременные трибоиспытания показали, что кривые зависимостей коэффициентов трения от нагрузки имеют минимумы. Увеличение коэффициента трения можно связать только с переходом от условий трения сопряженных поверхностей от упругой деформации к пластической, о чем свидетельствует исчезновение желтого налета на трущихся поверхностях, т.е. образующееся промежуточное вещество, выполняющее роль смазки, выносится из зоны трения.

Термогравиметрические исследования продуктов трибоизноса желтого цвета показывают, что 10 % потеря массы образца наблюдается при 513–523 К. ИК-спектры продуктов износа, собранных с поверхности контр-тела, наряду с интенсивными пиками, соответствующими валентным колебаниям групп CF_2 (1208 и 1152 cm^{-1}), содержат новую размытую область пиков, смещенных в область 1480–1300 cm^{-1} , характерных для колебаний C–O в образующихся при трении перфторкарбокислотно-солях [6, 7]. Возможно, при трении происходят изменения молекулярной структуры ПТФЭ с образованием перфторкарбоновых кислот, которые при взаимодействии со свинцом образуют соли $Pb(R_f-COO)_2$. Можно утверждать, что повышение коэффициента трения связано с тем, что образующееся фторорганическое соединение, входящее в состав промежуточного тела, обладает вязкотекучими свойствами в разогретом состоянии, и выносится из зоны трения при температуре выше 523 К.

Так, при трибоиспытаниях показано, что после снятия горячего образца с машины трения на его поверхности желтый слой обладает вязкотекучими свойствами, а после охлаждения – становится твердым. Этим обусловлен высокий пусковой коэффициент трения, достигающий значения 0.23–0.25. Только после разогрева системы коэффициент трения снижается до минимального значения.

Результаты РФА показали большое содержание оксифторидов, фторидов и оксидов свинца, обуславливающих желтый цвет продуктов износа. В продуктах массопереноса, собранных с поверхности трения контр-тела, наиболее интенсивный пик наблюдается для ПТФЭ. Во всех случаях можно отметить гало, характерное для аморфной фазы ПТФЭ в области $2\theta = 33-35^\circ$.

При исследовании поверхности трения контр-тела с помощью металлографического микроскопа наблюдается рисунок из тонких, прозрачных, наложенных друг на друга лент, возможно, обусловленный высокоориентированными ламелями ПТФЭ. Учитывая, что тонкие пленки из ПТФЭ имеют прочность на сжатие, сравнимую с металлами, можно объяснить отсутствие контактного схватывания металлов каркаса ЛМФМ и контр-тела при повышенных

нагрузочно-скоростных параметрах трения. В продуктах износа, выносимых из зоны трения, наблюдается незначительное количество фторорганических соединений. Выносимая пыль состоит из смеси оксифторидов, фторидов и оксидов свинца, что согласуется с простым механическим выносом частиц, не обладающих высокой активностью и антифрикционными свойствами. Состав слоя на поверхности трения ЛМФМ может свидетельствовать о переносе композиции свинца и ПТФЭ, вырываемых их рабочего слоя ЛМФМ небольшими фрагментами.

Таким образом, результаты исследования процессов трения в представленной конструкции ЛМФМ со свинцом при работе в паре с контр-телом из углеродистой стали с упроченной поверхностью показали, что продукты износа состоят из фторорганических соединений, выполняющих роль смазки, с включением смеси оксифторидов, фторидов и оксидов свинца.

Наряду с перенесенным слоем ПТФЭ на поверхность контр-тела в виде высокоориентированных кристаллических лент, обладающих высокой несущей способностью, а также высокой поверхностной твердостью контр-тела, образующееся третье тело обеспечивает новому ЛМФМ увеличение фактора pV при предельно-допустимой температуре 500–520 К до 5 МПа×м/с.

Литература

1. *Braitwaite E.R.* Solid Lubricants and Surfaces. London, Oxford: Pergamon press, 1964.
2. *Корнопольцев В.Н., Корнопольцев Н.В., Могнонов Д.М.* // Трение и износ. 2009. Т. 30, № 4. С. 385.
3. *Корнопольцев В.Н.* // Трение и износ. 2010. Т. 31, № 5. С. 479.
4. *Корнопольцев В.Н., Корнопольцев Н.В., Могнонов Д.М. и др.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. № 13. С. 757.
5. *Корнопольцев Н.В.* Пат. 1418999 Российская Федерация В22F7/04. 1993.
6. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М: Мир, 1991. 336 с.
7. *Harris K.L., Pitenis A.A., Sawyer W.G. et al.* // Macromol. 2015. Vol. 48. P. 3739.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ КЛИНКЕРОВ АЛЮМОХРОМИТНЫХ ЦЕМЕНТОВ

**А. Н. Корогодская¹, Г. Н. Шабанова¹, С. М. Логвинков², Е. В. Христин³,
А. О. Нагорный¹, Н. Б. Девятова¹**

¹ *Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»,
Харьков, Украина*

² *Харьковский национальный экономический университет им. С. Кузнеця, Харьков, Украина*

³ *Национальный университет гражданской защиты Украины, Харьков, Украина
e-mail: alla-korogodskaya@ukr.net*

В настоящее время неотъемлемой частью неформованных огнеупоров является вяжущий материал, который обеспечивает прочность после затвердевания и формирует износостойкую структуру. Наиболее часто в огнеупорных неформованных материалах в качестве связки используют цементы, имеющие более низкую стоимость и повышенные технологические свойства по сравнению с органическими или другими неорганическими вяжущими материалами. Возможность вариации фазового состава вяжущего материала позволяет достичь матричного сродства с наполнителем, придает готовому материалу повышенную прочность, низкую пористость, огнеупорность, пониженное разупрочнение при высоких температурах, термостойкость, устойчивость к воздействию агрессивных сред. Одним из основных направлений создания новых видов огнеупорных вяжущих материалов является частичная или полная замена составляющих глиноземистого цемента на другие виды оксидов. К такому типу модификации может быть отнесена замена оксида кальция на другие оксиды щелочноземельных элементов с более высокой температурой плавления, а также частичная замена оксида алюминия на оксид хрома (III), что позволит придать получаемым вяжущим материалам повышенную коррозионную устойчивость к действию расплавов шлаков и металлов.

Формирование структуры клинкеров таких цементов возможно целенаправленным синтезом заданного фазового состава, включающего алюминат и хромит щелочноземельного элемента, причем алюминат отвечает за гидравлическую, а хромит – за высокотемпературную составляющую. Установлено, что в условиях твердофазного синтеза во всех клинкерах в качестве первичной фазы образуется моносоединение, причем хромит образуется намного быстрее алюмината. При синтезе в составе клинкера трехосновного соединения (алюмината или хромита) оно образуется медленнее вне зависимости от характера кислотной составляющей. Для проверки адекватности полученных экспериментальных результатов проведен термодинамический расчет вероятности образования данных бинарных соединений. Установлено, что монокромиты начинают образовываться при более низких температурах, чем моноалюминаты, что подтверждается термодинамическими расчетами. Это объясняется более высокой активностью хрома вследствие слабой связи внешних электронов с ядром по сравнению с алюминием. При наличии трехосновных соединений алюминаты образуются при более низких температурах, чем хромиты. Таким образом, последовательность образования фаз в кальциевом алюмохромитном клинкере $CCr \rightarrow CA \rightarrow C_3A$, в стронциевом алюмохромитном клинкере $SrCr \rightarrow SrA \rightarrow Sr_3A$, в бариевом алюмохромитном клинкере $BCr \rightarrow BA \rightarrow B_3Cr \rightarrow B_3A$. При образовании тройных соединений алюминаты образуются быстрее хромитов. При этом образование тройных соединений протекает медленнее, чем образование моносоединений. Для подтверждения полученных результатов рассчитаны энергии кристаллических решеток с использованием формулы А.Ф. Капустинского. Как известно, стабильность кристалла тем выше, чем больше энергия кристаллической решетки и тем труднее он образуется. Таким образом, исходя из значений энергии кристаллической решетки, в клинкере кальциевого алюмохромитного цемента первоначально будет кристаллизоваться монокромит, а затем – моноалюминат кальция; в клинкере стронциевого алюмохромитного цемента последовательность образования фаз: монокромит – моноалюминат – трехстронциевый алюминат; в клинкере бариевого алюмохромитного цемента: моноалюминат – трехбариевый хромит. Данные закономерности согласуются с кристаллографическим строением соединений, входящих в состав клинкеров.

ФТОРИДНЫЙ ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТОГО ВОЛЬФРАМА

А. В. Косухин, Е. Г. Колесников, А. В. Черенков

*Научно-исследовательский институт Научно-производственное объединение «ЛУЧ», Подольск
e-mail: kosuhin_artem@mail.ru*

Процесс осаждения вольфрама методом водородного восстановления его гексафторида (CVD-метод) изучен в широком интервале давлений, температуры подложки и состава газовой фазы [1, 2]. Однако подавляющая часть результатов касается вольфрама, полученного из технического гексафторида при температурах 500–800°C в реакционных аппаратах с горячей стенкой. В аппаратах данного типа помимо протекания гетерогенной реакции на нагретой поверхности происходит реакция гомогенная, т.е. протекающая в объеме с образованием значительной доли мелкодисперсного порошка.

В данной работе уточнены кинетические зависимости процесса осаждения вольфрама при атмосферном давлении и исследован процесс осаждения вольфрама при пониженном давлении в реакционной камере с холодной стенкой. Изучены некоторые свойства полученных осадков.

Исследована зависимость скорости роста W осадка от концентрации гексафторида вольфрама в газовой смеси в области температур 600–1300°C при атмосферном давлении. При содержании WF_6 30–35 мол. % эта зависимость близка к линейной. В диапазоне концентраций фторида вольфрама 35–55 мол. % скорость роста изменяется слабо, а ее максимальное значение достигает 4,8–5 мм/ч. При содержании более 55 мол. % скорость роста линейно уменьшается до нуля и принимает отрицательные значения при 85–90 мол. %, что связано как с убылью водорода в смеси, так и с травлением вольфрама его гексафторидом. Скорость травления в чистом WF_6 изменяется от 1 до 2,5 мм/ч при температурах от 600 до 1300°C. Рост фторидного вольфрама в этих условиях сопровождается незначительным образованием порошка (гомогенное

зародышеобразование), который оседает на холодных стенках камеры. Его доля в общей осадке повышается с температурой, что объясняет наряду с травлением слабую зависимость скорости роста вольфрама от температуры.

Изучены кинетические характеристики процесса восстановления гексафторида вольфрама водородом при давлении 1–2 кПа в интервале температур 500–1200°C и концентрации гексафторида в газовой смеси от 0 до 100 мол. %. Энергия активации процесса в кинетической области составила 54.5 ± 2.1 кДж/моль.

Определена зависимость скорости осаждения вольфрама от парциального давления его гексафторида при температурах 500–1200°C, показано, что с повышением содержания гексафторида вольфрама в газовой смеси скорость осаждения вольфрама растет и достигая максимума, уменьшается до нуля и далее до отрицательных значений, где проходит травление вольфрама его гексафторидом. Максимальная скорость осаждения вольфрама – 2.6 мм/ч реализуется при температуре 1200°C и концентрации гексафторида вольфрама 30–40 мол. %.

Определены температуры перехода процесса из кинетической области в диффузионную. Показано, что с понижением давления в реакционном объеме расширяется кинетическая область протекания реакции и, как следствие, область образования плотных осадков.

Определены некоторые структурно-физические свойства осадков вольфрама. Микротвердость вольфрама в зависимости от режимов получения составляет 340–470 кг/мм². Средний размер зерна в кинетической области протекания процесса возрастает от 10–20 мкм при 600°C до 100–150 мкм при температуре 1000–1200°C.

Литература

1. *Королев Ю.М., Столяров В.И.* // Восстановление фторидов тугоплавких металлов водородом. М.: Металлургия, 1981. 184 с.
2. *Красовский А.И., Чужко Р.К., Трегулов В.Р., Балаховский О.А.* // Фторидный процесс получения вольфрама. М.: Наука, 1981. 261 с.

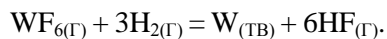
ГАЗОФАЗНЫЙ ФТОРИДНЫЙ ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ ВОЛЬФРАМОВЫХ ПОКРЫТИЙ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ

А. В. Косухин, Е. Г. Колесников, А. В. Черенков

*Научно-исследовательский институт Научно-производственное объединение «ЛУЧ», Подольск
e-mail: kosuhin_artem@mail.ru*

В ФГУП «НИИ НПО «ЛУЧ» разработан газофазный процесс получения вольфрамовых покрытий методом водородного восстановления гексафторида вольфрама (CVD-метод).

Сущность метода заключается в гетерогенном осаждении вольфрама на нагретой поверхности по реакции:



Фторидная технология получения вольфрамовых покрытий имеет ряд существенных достоинств:

- низкие температуры осаждения (500–750°C);
- возможность получения вольфрамовых осадков высокой чистоты;
- возможность получения осадков с практически теоретической плотностью;
- возможность регулирования структуры осадка по его толщине;
- возможность формирования покрытий на изделиях сложной геометрической формы.

Для получения высокочистого вольфрама необходима очистка исходных компонентов (WF_6 и H_2) от примесей.

Очистка водорода от кислорода, паров воды и частиц пыли проводится на очистителе баллонных газов (точка росы –75°C).

Глубокая очистка гексафторида вольфрама от сопутствующих примесей осуществляется методом ректификации.

Для получения вольфрамовых покрытий методом водородного восстановления разработана аппаратура, представлена принципиальная технологическая блок-схема установки.

В качестве подложки для нанесения используются следующие материалы: молибден, графит, медь, никель, окись алюминия, кремний и т.д. Одной из важнейших характеристик биметаллических композиций является прочность сцепления ее элементов. В работе рассмотрены вопросы подготовки поверхности подложки. Разработана методика подготовки образцов и их испытаний для определения прочности сцепления материала подложки и покрытий из фторидного вольфрама. Исследовано влияние на прочность сцепления температуры отжига и температуры осаждения вольфрама. Проведено исследование структуры подложки и покрытия в зависимости от параметров процесса осаждения и термообработки.

В результате осаждения формируется осадок, обладающий столбчатой структурой, высокой плотностью и наличием определенной текстуры роста. Начальные слои осажденного покрытия состоят из мелких зерен (≤ 1 мкм), что свидетельствует о наличии множества центров кристаллизации. При дальнейшем осаждении происходит преимущественное развитие тех зародышей, ориентация которых оказалась термодинамически наиболее выгодной – вершинами в направлении роста.

В результате исследований проведена оптимизация параметров осаждения для различных типов материалов подложки.

Проведенные исследования легли в основу разработки технологии производства биметаллических анодов и графитовых анодов с вольфрамовым покрытием. Аноды рентгеновских трубок, полученные таким способом, обладают более высокой теплопроводностью и, что важно – высокой пластичностью, что позволяет добиться более высоких нагрузочных характеристик и большего ресурса по сравнению с аналогами.

МИКРОСТРУКТУРА, МЕХАНИЧЕСКИЕ И КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА МАГНИЕВОГО СПЛАВА Mg–2 % wt Sr, ПОДВЕРГНУТОГО ИПДК

О. Б. Кулясова, Р. К. Исламгалиев, В. А. Янкин

*Уфимский государственный авиационный технический университет
e-mail: elokbox@mail.ru*

Магний и магниевые сплавы имеют большой потенциал среди других металлов, поскольку являются легкими и биорезорбируемыми, и могут быть использованы в качестве материала для изготовления винтов, штифтов и пластин, если будут обладать высоким уровнем механических свойств и низкой скоростью коррозии [1, 2]. Чистый магний не удовлетворяет таким требованиям в первую очередь в связи с его низкой прочностью. Таким образом, для эффективного использования магния в качестве биоматериала, необходимо повысить его прочностные характеристики легированием. Также известно, что деформированные магниевые сплавы обладают повышенным, по сравнению с литейными сплавами, уровнем механических свойств. В последнее время активно развиваются методы управления структурой путем измельчения зерна и создания равномерного распределения избыточных фаз, основанные на применении деформационно-термической обработки, включающей интенсивную пластическую деформацию. С помощью таких методов, и в частности метода интенсивной пластической деформации кручением, достигают глубоких структурных изменений, а также сильного измельчения и частичного растворения избыточных фазовых компонент. В настоящей работе исследовали влияние интенсивной пластической деформации кручением и дополнительной термической обработки на структурно-фазовые, механические и коррозионные изменения магниевых сплавов Mg – 2 % Sr.

В качестве исходного материала использован сплав Mg – 2 % Sr, гомогенизированный при 430°C в течение 24 часов с последующей закалкой в воду. Для получения наноструктурного состояния в магниевом сплаве Mg–2 % Sr, диски диаметром 20 мм и толщиной 1 мм подвергали интенсивной пластической деформации кручением под высоким давлением (6 ГПа) при комнатной температуре. Для проработки структуры выполнялось 10 оборотов со скоростью деформирования 1 об/мин. Макроструктуру изучали на оптическом микроскопе Olympus GX51.

Микроструктуру исследовали на растровом и просвечивающем электронных микроскопах. Механические испытания на растяжение были выполнены на испытательном динамометре Instron 5982. Образцы с поперечным сечением рабочей базы $0.6 \times 1 \text{ мм}^2$ имели длину базы 4.5 мм. Испытания на растяжение проводили при комнатной температуре и скорости растяжения 10^{-3} с^{-1} .

Исследования показали, что структура сплава Mg–2 % Sr после гомогенизации представляет собой твердый раствор (α -Mg) с выделением эвтектики (α -Mg + Mg₁₇Sr₂) по границам зерен (рис. 1, а). Средний размер зерна составил $252 \pm 42 \text{ мкм}$. Объемная доля эвтектики составила $17 \pm 1 \%$. В результате интенсивной пластической деформации кручением под высоким давлением в сплаве сформирована ультрамелкозернистая структура со средним размером зерен $432 \pm 52 \text{ нм}$ (рис. 1, б). В микроструктуре образцов, подвергнутых ИПДК и дополнительному отжигу при температуре 150°C , наблюдали небольшой рост среднего размера зерен до значений $530 \pm 37 \text{ нм}$ за счет соседних путем миграции границ зерен (рис. 1, в). В структуре зерен также наблюдали высокую плотность дислокаций. Исследования тонкой структуры образцов после ИПДК и дополнительного отжига при температуре 200°C выявили сильное снижение плотности дислокаций (рис. 1, г). В структуре этого состояния были обнаружены и мелкие зерна порядка $0.8 \pm 0.2 \text{ мкм}$, и крупные с размером $4 \pm 1 \text{ мкм}$. По мнению нескольких авторов [3] создание такой бимодальной структуры должно привести к высоким значениям прочности за счет мелких зерен и большой пластичности за счет крупных. При дополнительных отжигах при температурах 250 и 300°C образцов, подвергнутых ИПДК, установлено дальнейшее интенсивное развитие рекристаллизационных процессов и формирования бимодальной структуры.

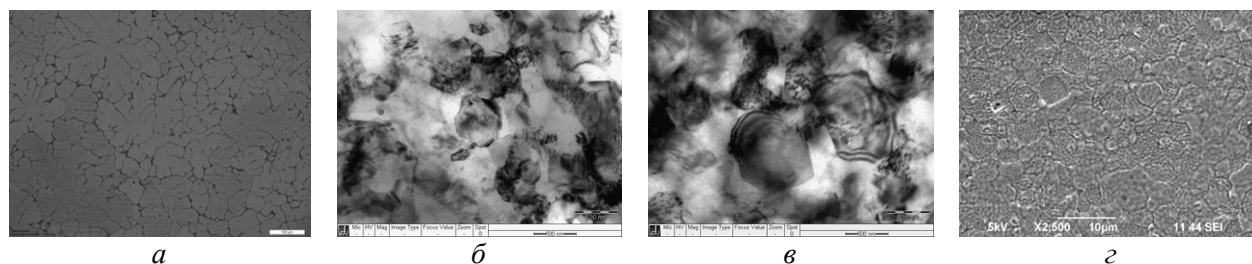


Рис. 1. Структура сплава Mg–2 % Sr: (а) гомогенизированное состояние; (б) после ИПДК; (в) после ИПДК и дополнительной термической обработки при температуре 150°C , после ИПДК и дополнительной термической обработки при температуре 200°C .

На рис. 2, а представлены диаграммы растяжения образцов сплава Mg–2Sr в исходном состоянии и после деформационно-термической обработки. В исходном состоянии образцы не обладают привлекательными механическими свойствами по сравнению с другими магниевыми сплавами, разрабатываемыми в последнее время для медицинского назначения [4]. После ИПДК и ИПДК и дополнительного отжига при температуре 150°C образцы обладают высокими значениями микротвердости, что предполагает и высокие значения пределов прочности и текучести при механических испытаниях на растяжение. Однако, из-за высоконапряженного состояния в этих состояниях образцы проявили хрупкое разрушение, не достигнув даже предела текучести. После дополнительного отжига при температурах 200 , 250 и 300°C образцы продемонстрировали высокие значения прочности и одновременно высокие значения пластичности за счет формирования бимодальной структуры.

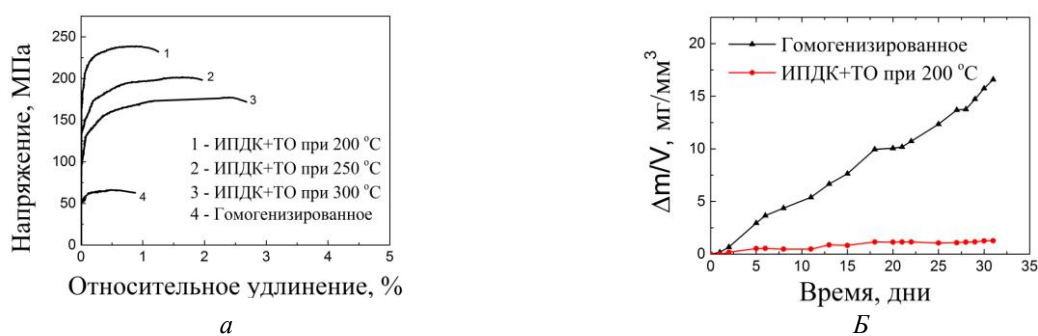


Рис. 2. (а) Механические испытания сплава Mg–2Sr. (б) Зависимость убыли веса КЗ и УМЗ состояний магниевого сплава Mg–Sr в физрастворе от времени.

Исследования коррозионной стойкости (рис. 2, б) сплава Mg–2Sr проведены на наиболее прочном состоянии и образцов исходного состояния для сравнения. Установлено, что скорость потери массы в исходном состоянии выше, чем после ИПДК и дополнительного отжига. За 31 день образец в исходном состоянии потерял 72 % исходной массы, а образец, подвергнутый ИПДК и дополнительному отжигу, только 2 %. Снижение скорости коррозии в образцах с уменьшением среднего размера зерен в магниевых сплавах наблюдали в работах [5].

Исследовательская часть работы выполнена с использованием оборудования ЦКП «Нанотех» ФГБОУ ВО «УГАТУ».

Литература

1. Zheng Y. Magnesium Alloys as Degradable Biomaterials. CRC Press (Taylor and Francis Group), 2016. 578 с.
2. Li H., Zheng Y., Qin L. // Progress in Natural Science. 2014. Т. 24. С. 414.
3. Ma E. // JOM. 2006. Т. 58, № 4. С. 49.
4. Kulyasova O.B., Islamgaliev R.K., Zhao Y., Valiev R.Z. // Adv. Eng. Mater. 2015. Vol. 17. P. 12.
5. Argadea G. R., Panigrahi S. K., Mishra R. S. // Corros. Sci. 2012. Vol. 58. P. 145.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАТОРОВ НА ОТВЕРДИТЕЛЬНУЮ СПОСОБНОСТЬ КАНИФОЛЕТЕРПЕНОМАЛЕИНОВОГО АДДУКТА

**И. А. Латышевич¹, Е. И. Гапанькова¹, А. Ю. Ключев¹, Н. Г. Козлов¹,
Н. Р. Прокопчук², О. О. Витковская²**

¹ *Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси,
Минск, Республика Беларусь*

² *Белорусский государственный технологический университет
Минск, Республика Беларусь*

e-mail: irinalatyshevitch@gmail.com

Термоотверждаемые лаковые покрытия широко применяются в машиностроительной промышленности, электроизоляционной и кабельной технике, в производстве электрических машин, турбо- и гидрогенераторов, трансформаторов, распределительных устройств, в высокочастотной технике.

Актуальной является разработка термоотверждаемых композиций на основе эпоксидных смол, которые могли бы полностью или частично заменить существующие импортные (Франция, Германия) и для приготовления которых использовались бы отвердители, вырабатываемые лесохимическими предприятиями Республики Беларусь, и эпоксидные смолы – предприятиями Российской Федерации, что, в свою очередь, делало бы эти лаки более дешевыми по сравнению с импортными.

Использование эпоксидных смол в термоотверждаемых композициях обусловлено следующими преимуществами: эпоксидные смолы в отвержденном состоянии имеют небольшое количество шивок, и сегменты цепей между шшивками обладают некоторой подвижностью; менее хрупкие; обладают высокой прочностью при изгибе; переход из плавкого в неплавкое состояние не связан с выделением летучих продуктов, которые отрицательно влияют на поверхность получаемого лакового покрытия; обладают низкой усадкой, хорошими пленкообразующими свойствами и диэлектрикой; наличие двух типов функциональных групп позволяет отверждать эпоксидные смолы различными отвердителями.

Благодаря своим разнообразным пленкообразующим, физико-химическим свойствам и наличию карбоксильной и ангидридной групп канифолетерпеномалеиновые аддукты (КТМА) [1] могут быть использованы в качестве отвердителей при разработке новых термоотверждаемых лаковых композиций. Однако лаковые покрытия, полученные с использованием таких отвердителей, не полностью соответствуют требованиям электротехнической промышленности. Поэтому нами были синтезированы исходный аддукт КТМА_{30/70} [1] и ряд продуктов на его основе с использованием ацетата цинка. Изучены физико-химические свойства полученных продуктов (табл. 1).

Таблица 1

Физико-химические свойства полученных продуктов

Аддукт	Физико-химические свойства		Модифицированный КТМА	Условия реакции		Физико-химические свойства	
	$T_p, ^\circ\text{C}$	КЧ, мг КОН/г		$T_p, ^\circ\text{C}$	КЧ, мг КОН/г		
КТМА _{30/70} *	67.3	277.4	МКТМА _{30/70} ^{Zn} ₁	КТМА _{30/70}	100	75.6	244.21
				Zn(CH ₃ COO) ₂	1		
			МКТМА _{30/70} ^{Zn} ₃	КТМА _{30/70}	100	76.4	233.96
				Zn(CH ₃ COO) ₂	3		
			МКТМА _{30/70} ^{Zn} ₅	КТМА _{30/70}	100	89.1	189.67
				Zn(CH ₃ COO) ₂	5		

* КТМА_{30/70} – терпентин состава 30/70 (30 % - смоляные кислоты, 70 % - терпеновые углеводороды), химически модифицированный малеиновым ангидридом.

Из данных табл. 1 видно, что при увеличении глубины модифицирования КТМА_{30/70} ацетатом цинка (от 1.0 до 5.0 мас. %) происходит снижение кислотного числа (КЧ, мг КОН/г) и увеличение температуры размягчения ($T_p, ^\circ\text{C}$) у полученных продуктов. В результате модифицирования происходит частично образование резинатов, которые позволяет снизить температуру и время отверждения лаковых покрытий.

Далее были впервые получены лаковые композиции с использованием следующего сырья: эпоксидная смола Э-40 (ТУ 2225-154-05011907-97), этиловый эфир уксусной кислоты (ГОСТ 22300-76), аддукт КТМА_{30/70} и аддукт, модифицированный ацетатом цинка. Покрытие наносили с использованием аппликатора КА 1 на медную пластину.

Взаимодействие эпоксидной смолы и аддукта КТМА_{30/70} предположительно происходит в три стадии и представлено в работе [1] (на примере одного из аддуктов, входящих в состав КТМА_{30/70}). Медные пластины с нанесенными на них термоотверждаемыми композициями помещали в термошкаф и при температуре $160 \pm 5^\circ\text{C}$ отверждали в течение 30 мин. При использовании в данных композициях МКТМА происходило снижение температуры отверждения до $110 \pm 5^\circ\text{C}$ и времени – до 15 мин. Толщина лакового покрытия 12–15 мкм. Нами изучены физико-механические свойства полученных термоотверждаемых лаковых покрытий. Данные представлены в табл. 2.

Таблица 2

Рецептуры экспериментальных образцов термоотверждаемых композиций и физико-механические свойства лаковых покрытий

Образец	Рецептура, мас. ч.						Физико-механические свойства		
	КТМА _{30/70}	МКТМА _{30/70} ^{Zn} ₁	МКТМА _{30/70} ^{Zn} ₃	МКТМА _{30/70} ^{Zn} ₅	Эпоксидная смола Э-40	Растворитель	Адгезия, балл	Прочность при ударе, см	Твердость, отн. ед.
1	2	–	–	–	3	1.25	3	20	0.382
2	–	2	–	–	3	1.25	1	100	0.610
3	–	–	2	–	3	1.25	1	100	0.606
4	–	–	–	2	3	1.25	1	100	0.586

Из данных табл. 2 видно, что химическое модифицирование аддукта КТМА_{30/70} ацетатами металлов приводит к росту физико-механических характеристик полученных лаковых покрытий. При этом с увеличением глубины модифицирования наблюдается рост прочности при ударе (ГОСТ 4765-73) с 20 до 100 см, твердости (ГОСТ 5233-89) с 0.3 до 0.6 отн. ед. и адгезии (ГОСТ 31149-2014).

Таким образом, использование в качестве модификатора ацетата цинка приводит к снижению температуры (на 50.0°C) и времени (в два раза) отверждения лакового покрытия. С увеличением глубины модифицирования КТМА_{30/70} происходит рост физико-механических характеристик: прочность при ударе увеличивается в 5 раз, твердость – в 2 раза, адгезия – до 1 балла.

Однако разработка таких композиций требует глубоких и всесторонних исследований. Для создания лаковых покрытий с широким диапазоном эксплуатационных свойств данные исследования целесообразно проводить по трем основным взаимосвязанным направлениям:

- изучение влияния состава аддуктов КТМА на физико-механические и диэлектрические свойства получаемых лаковых покрытий;
- разработка высокоэффективных отвердителей на основе аддуктов КТМА, обладающих повышенными диэлектрическими, физико-химическими свойствами и термостабильностью, которые улучшают эксплуатационные свойства лаковых покрытий;
- разработка технологии термоотверждаемых лаковых композиций и расширение областей их применения.

Разрабатываемые композиции являются экспортоориентированными.

Литература

1. Латышев И.А., Ключев А.Ю., Козлов Н.Г. и др. // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. 2017. Вып. 221. С. 294.

ОСЕСИММЕТРИЧНЫЕ УСТАНОВИВШИЕСЯ ИДЕАЛЬНЫЕ ТЕЧЕНИЯ СРЕДЫ, ПОДЧИНЯЮЩЕЙСЯ МОДЕЛИ ДВОЙНОГО СДВИГА, И ИХ РОЛЬ В ПОЛУЧЕНИИ ОДНОРОДНОЙ МИКРОСТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛА

Е. А. Лямина

Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, Москва

e-mail: lyamina@inbox.ru

Идеальные течения составляют класс решений теории пластичности, который определяется условием, что траектории максимального главного напряжения являются материальными линиями [1]. В случае установившихся течений это условие эквивалентно условию, что траектории максимального главного напряжения совпадают с линиями тока. Теория идеальных течений применяется для дизайна технологических процессов обработки материалов давлением. В частности, при установившихся течениях в изделии получается однородное распределение деформаций, что должно приводить к однородной микроструктуре материала. Дизайн таких процессов состоит в определении формы инструмента, которая обеспечивает выполнение условия идеальности течения. В случае осесимметричных установившихся течений существование идеальных течений доказано только для условия текучести Треска. С другой стороны, существует широкий класс металлических материалов, условие текучести которых зависит от гидростатического давления [2]. Поведение таких материалов может быть описано моделью двойного сдвига [3]. Определяющие уравнения этой модели состоят из условия текучести Кулона-Мора и закона течения, который постулирует, что деформация происходит путем сдвига вдоль характеристических линий статических уравнений. В настоящей работе показано, что достаточно широкий класс осесимметричных установившихся идеальных течений для такой модели материала существуют. Доказательство основано на представлении системы уравнений в ортогональной системе координат (ξ, θ, η) , координатные линии которой совпадают с траекториями главных напряжений. В частности, уравнения равновесия в такой системе координат имеют вид

$$(\sigma_{\xi} - \sigma_{\theta}) \frac{\partial \ln r}{\partial \xi} + (\sigma_{\xi} - \sigma_{\eta}) \frac{\partial \ln h_{\eta}}{\partial \xi} + \frac{\partial \sigma_{\xi}}{\partial \xi} = 0, \quad (\sigma_{\eta} - \sigma_{\theta}) \frac{\partial \ln r}{\partial \eta} - (\sigma_{\xi} - \sigma_{\eta}) \frac{\partial \ln h_{\xi}}{\partial \eta} + \frac{\partial \sigma_{\eta}}{\partial \eta} = 0. \quad (1)$$

Здесь σ_{ξ} , σ_{θ} и σ_{η} – главные напряжения, r – полярный радиус, h_{ξ} и h_{η} – параметры Ламэ соответствующих координатных линий. Поскольку главные напряжения связаны двумя линейными соотношениями в соответствии с условием текучести Кулона-Мора (предполагается, что напряжения соответствуют ребру поверхности текучести), то уравнения (1) интегрируются аналитически, давая связь между главными напряжениями и параметрами Ламэ. Непосредственная подстановка этих соотношений в закон течения приводит к аналитическому

соотношению между величиной вектора скорости и главными напряжениями, при выполнении которого реализуется идеальное течение. При этом, вектор скорости направлен по касательной к траектории напряжения σ_ξ (или σ_η). Предлагается дизайн процесса осесимметричного выдавливания или волочения, основанный на теории идеальных течений. Выполняется параметрический анализ решения.

Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 16-49-02026).

Литература

1. Chung K., Alexandrov S. // Appl. Mech. Rev. 2007. Vol. 60. P. 316.
2. Kao A.S., Kuhn H.A., Spitzig W.A., Richmond O. // Trans. ASME J. Eng. Mater. Technol. 1990. Vol. 112. P. 26.
3. Spencer A.J.M. Deformation of ideal granular materials. Mechanics of Solids. The Rodney Hill 60th Anniversary Vol. Oxford: Pergamon Press, 1982. P. 607.

КЕРАМОМАТРИЧНЫЙ КОМПОЗИТ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, АРМИРОВАННЫЙ НАНОВОЛОКНАМИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

А. А. Леонов, О. Л. Хасанов

*Национальный исследовательский Томский политехнический университет
e-mail: laa91@tpu.ru*

Оксидная керамика имеет широкое распространение в современных высокотехнологичных областях за счет сочетание таких свойств, как твердость, огнеупорность, устойчивость к агрессивным средам и т.д. [1, 2]. Керамика из оксида алюминия (Al_2O_3) и диоксида циркония (ZrO_2) заняла ведущие позиции среди изученных оксидных материалов. Стоит отметить, что керамика ZrO_2 и композит ZrO_2/Al_2O_3 интенсивно изучаются уже более 40 лет, и интерес исследователей не угасает к данному виду материала вследствие исключительного комплекса свойств и перспективой его дальнейшего расширения [3–5].

Однако в большинстве работ в матрицу композита ZrO_2/Al_2O_3 в качестве наполнителя добавляют Al_2O_3 в виде тонкодисперсных частиц. Исследований, в которых используются волокна оксида алюминия для армирования керамики ZrO_2 , крайне мало [6, 7]. В таких волокнистых композитах ZrO_2/Al_2O_3 (волокна) будет реализоваться не только присущий диоксиду циркония механизм трансформационного упрочнения, но и армирующие механизмы упрочнения, которые включают в себя: разрыв волокна, вытягивание волокна и соединение трещин в композите «мостиками» [8, 9]. Кроме того, армирование волокнами керамической матрицы может вызывать эффект синергетического упрочнения по различным механизмам. Целью данной работой являлся анализ влияния относительного содержания армирующих нановолокон Al_2O_3 на физико-механические свойства и микроструктуру композита ZrO_2/Al_2O_3 .

В качестве исходных материалов использовали нанопорошок частично стабилизированного иттрием диоксида циркония (TZ-3YS) коммерческой марки Tosoh (Япония) и нановолокнистый оксид алюминия Fibrall, предоставленный группой компаний OCSiAl (Россия). Нановолокна Fibrall получены методом жидкофазного каталитического окисления алюминия молекулярным кислородом при температуре 820°C. Смешивание нанопорошка и нановолокон (НВ) проводили в среде этилового спирта с использованием ультразвуковой ванны и магнитной мешалки. Относительное содержание нановолокон Al_2O_3 в композиционном порошке составляло: 1, 5, 10 мас. %. Приготовленную суспензию высушивали в сушильном шкафу, после чего полученный композиционный порошок измельчали в ступке.

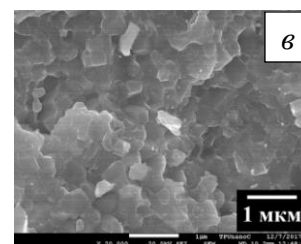
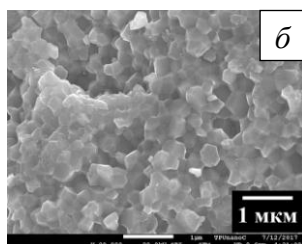
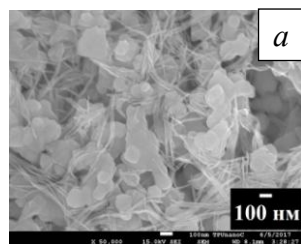
Синтез композитов ZrO_2/Al_2O_3 осуществляли электроимпульсным плазменным спеканием на установке SPS 515S (SPS Syntex, Япония) при следующих параметрах: температура спекания 1500°C, скорость нагрева 100°C/мин, время выдержки 10 мин и давление прессования 40 МПа. Для сравнения при тех же условиях спекалась неармированная керамика ZrO_2 . Плотность ρ спеченных образцов определяли методом обмера и взвешивания, затем рассчитывали относительную плотность $\rho_{отн}$, %. Измерения микротвердости H_V проводились на приборе

ПМТ-3М (ЛОМО, Россия) с помощью алмазной пирамиды Виккерса при нагрузке 500 г. Трещиностойкость K_{IC} композитов определяли методом индентирования с помощью твердомера модели ТП-7Р-1 при нагрузке 5 кг. Критический коэффициент интенсивности напряжений K_{IC} определялся по линейным размерам радиальных трещин, возникающих вблизи места приложения нагрузки, и оценивался по методу Antis, в котором учитываются упругие и прочностные характеристики исследуемого материала. Микроструктура композитов ZrO_2 / Al_2O_3 исследовалась на сканирующем электронном микроскопе JSM 7500FA (JEOL, Япония).

Относительная плотность $\rho_{отн}$, микротвердость H_V , трещиностойкость K_{IC} исследуемых образцов представлены в таблице. На рисунке (а) приведено СЭМ-изображение композиционного порошка $ZrO_2 / 5$ мас. % НВ Al_2O_3 . Из рисунка видно, что нановолокна спонтанно ориентированы и достаточно равномерно распределены в объеме матрицы диоксида циркония. Однородность смешанных высокодисперсных компонентов, как правило, достигается при длительном перемешивании в жидкой фазе. Микроструктура керамики ZrO_2 (рис., б) складывается из кристаллитов диоксида циркония, одинаковых по форме и близких по размерам. На рисунке (в) представлен общий вид микроструктуры композита, армированного 5 мас.% нановолокнами Al_2O_3 . Межзеренные границы и сами зерна практически неразличимы на снимке, зерна находятся в тесном контакте друг с другом. Наблюдается транскристаллитное разрушение материала.

Свойства исследуемых образцов

	ZrO_2	$ZrO_2 / 1$ мас. % НВ	$ZrO_2 / 5$ мас. % НВ	$ZrO_2 / 10$ мас. % НВ
$\rho_{отн}$, %	99.3	99.8	99.2	98.7
H_V , ГПа	14.7	15.3	16.8	16.3
K_{IC} , МПа·м ^{1/2}	3.5	-	3.9	3.9



СЭМ-изображения: а) композиционный порошок $ZrO_2 / 5$ мас. % НВ; б) скол керамики ZrO_2 без НВ, в) скол композита $ZrO_2 / 5$ мас. % НВ.

Поскольку компоненты, формирующие микроструктуру композита, различаются по морфологии, размерам и свойствам, то такие структуры, как правило, способствуют повышению прочностных характеристик материала. Кроме того, известно, что упрочнение ZrO_2 нановолокнами Al_2O_3 приводит к тому, что свойства композита, упрочненного твердыми наполнителями, становятся менее зависимыми и от размера зерна керамики и от эффекта мартенситного превращения. Полученная микроструктура в композите $ZrO_2 / 5$ мас. % НВ Al_2O_3 позволяет повышать значения микротвердости и трещиностойкости на 14 и 11 %, соответственно, по сравнению с неармированной керамикой (табл.).

Показано, что при использовании электроимпульсного плазменного спекания получены высокоплотные (~99 % от теоретической плотности) образцы ZrO_2 / Al_2O_3 с улучшенными механическими свойствами.

Литература

1. Ye Y., Li J., Zhou H., Chen J. // Ceram. Int. 2008. Vol 34. P. 1797.
2. Maneshian M.H., Banerjee M.K. // J. Alloys Compd. 2010. Vol. 493. P. 613.
3. Ghaemi M.H., Reichert S., Krupa A. et al. // Ceram. Int. 2017. Vol. 43. P. 9746.
4. Wang J., Stevens R. // J. Mater. Sci. 1989. Vol. 24. P. 3421.
5. Подзорова Л.И., Ильичева А.А., Пенькова О.И. и др. // Стекло и керамика. 2017. № 6. С. 16.
6. Hussainova I., Drozdova M., Pérez-Coll D. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2017. Vol. 37. P. 3713.
7. Abdullah M., Ahmad J., Mehmood M. // Composites Part B. 2012. Vol. 43. P. 1785.
8. Tamura Y., Moshtaghioun B.M., Gomez-Garcia D., Rodriguez A.D. // Ceram. Int. 2017. Vol. 43. P. 658.
9. Leonov A.A., Khasanov A.O. et al. // IOP Conference Series: Mater. Sci. Eng. 2017. Vol. 286. P. 012.

EFFECT OF PRIOR- AND POST-SPD HEAT TREATMENT ON NANOSTRUCTURING AND STRENGTHENING OF AGE-HARDENABLE ALUMINUM ALLOYS

**M. V. Markushev, E. V. Avtokratova, S. V. Krymskiy, R. R. Ilyasov, Yu. L. Burdastykh,
Yu. I. Atanova, O. Sh. Sitdikov**

*Institute for Metals Superplasticity Problems RAS, Ufa, Russia
e-mail: mvmark@imsp.ru*

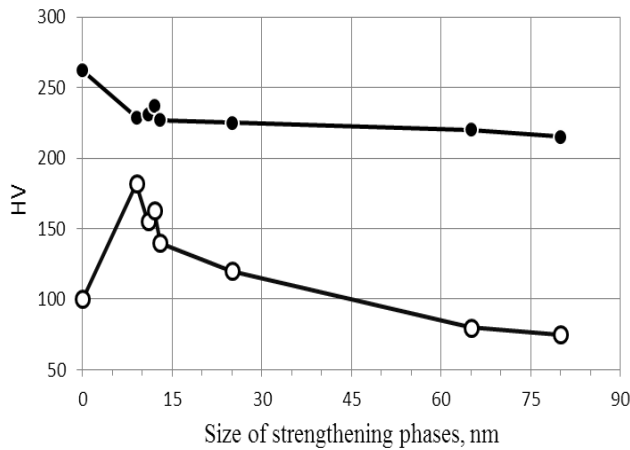
Since 70-th of the last century, the optimization of heterogeneity of structure became the basing principle of thermomechanical processing (TMP) of age-hardenable aluminum alloys to imparting fine-grained structure with the grain size up to $1\ \mu\text{m}$ [1–3]. It is originated on precipitate stimulated nucleation (PSN) effect [4] and aimed to giving the alloy before straining a regular, more often bimodal distribution of secondary phases by size. As a rule, the first mode is formed by precipitates with sizes from tens to hundreds an angstrom, being the products of decomposition of the supersaturated by the transition metals (TM) aluminum solid solution under homogenization and further hot deformation of an ingot. The second mode – precipitates of the main strengthening phases with sizes up to several microns, are the products of heterogenization heat treatment of pre-quenched cast or wrought billets under annealing at temperatures below solvus. During the subsequent low-temperature deformation at neighboring to such phases regions the developed cellular structure is formed and play the role of the centers of static recrystallization under further annealing. Simultaneously, TM aluminides of the first mode stabilize fine grain structure by suppressing dislocation rearrangement and migration of grain boundaries.

In recent years the TMP resulting in nanostructuring (NS) of widely used commercial alloys are actively developed. NS is commonly means reduction in size of the alloy phase components or even one of their structural parameters up to hundreds of nanometers or less. One of the potentially industrial processes was realized in a number of deformation methods of metals and alloys on different bases and collected under the term of «severe plastic deformation» (SPD) [5–8].

The effect of precipitates on nanostructuring under TMP involving ambient temperature high pressure torsion (HPT) and heat treatment was analyzed for middle- and high-strength wrought alloys [9–12]. For instance, the high-strength 1965 alloy (Al–8 Zn–2 Mg–2 Cu–0.3 Sc–0.1 Zr–0.1 Mn) was severely deformed in pre-quenched, aged and overaged conditions. Unlike the first state with coherent $\text{Al}_3(\text{Zr}, \text{Sc})$ precipitates of $\sim 25 \pm 2\ \text{nm}$ in size and $\sim 2 \times 10^4\ \mu\text{m}^{-3}$ density, the heterogenized alloy also contains precipitates of the main strengthening η -type phases from 6 to 70 nm in equivalent diameter and with a densities in the range of 2×10^5 – $6 \times 10^2\ \mu\text{m}^{-3}$.

TEM analysis has shown formation under HPT the most developed nanostructure with the matrix crystallite size of $\sim 80\ \text{nm}$ in the pre-quenched alloy. Meanwhile, in aged at 170°C for 1–10 hrs states the structure was highly work-hardened with high densities of homogeneously distributed dislocations and free of any features of recrystallization, polygonization or even cell formation. Such an alloy behavior was reasoned by an order increase in density of nanosized precipitates at aging, leading to increased homogeneity of macro- and microplastic deformation and to strong suppression of dislocation rearrangement. However, the alloy nanostructuring under HPT had been also found in the overaged samples. At that the nanostructure differs from the one in the pre-quenched alloy by a predominantly non-equiaxed shape of crystallites and their somewhat larger size. This testifies that the dynamic recrystallization could occur in the matrix with densities of precipitates of the same order or less, than the secondary TM aluminides in conventionally treated billets, and, consequently, with equal or larger precipitate size. It should almost be noted that the nanostructure formed in the overaged alloy was quite similar to that found in pre-aged 7475 alloy [9] and can be also associated with the development of a spatial net of microshear bands, intersecting in different directions the elongated cellular substructures with high densities of lattice dislocations. Such a shearing leads to an apparent cell bending and to a character wavy substructure.

The 1965 alloy static tensile strength and hardness parameters are summarized in fig. and table. Hardness of near 100 Hv in the initial pre-quenched alloy was conditioned by three main factors: *a* – strength of a pure aluminum, *b* – the aluminum solution hardening by main alloying elements and *c* –dispersion strengthening of the matrix by TM aluminides.



1965 alloy hardness vs η-phase diameter before (○) and after (●) HPT

Further aging at 170°C increased it up to ~180 Hv owing to η-phase dispersion hardening and overaging resulted in practical complete loss of the effects of solution and disperse hardening on η-phases, decreasing the alloy strength to minimum values. It should be claimed that the initial heterogeneity of structure significantly affected the SPD-ed alloy strength despite the low temperature deformation to actual high strains. Their levels were in a good agreement with the structure processed. Thus the most nanostructured pre-quenched alloy demonstrates the highest strength values and the pre-annealed conditions showed the lesser ones.

Under HPT the pre-quenched alloy possessed strain and structure strengthening with maximum impact of ~170 Hv, giving the alloy hardness of ~270 Hv. The first is mainly reasoned by increase in dislocation density and the latter by grain boundary strengthening. The NS suppression at SPD because of the alloy pre-aging to maximum strength led to its minimum work and structural hardening. Further activation of recrystallization with precipitate size increase at overaging resulted only in subsequent alloy strength stabilization. That means that the alloy structural strengthening owing to the matrix nanostructuring cannot completely compensate drop in strength due to the lost in dispersion hardening.

The alloy tensile strength and hardness

Condition	Hv	YS, MPa	UTS, MPa	El, %
T6 rod	210	690	720	>4
Quenching	270 ± 10	990 ± 40	1030 ± 35	2.1 ± 0.5
+ aging 170°C, 5 hrs	235 ± 15	745 ± 25	800 ± 25	7.6 ± 2.1
+ aging 170°C, 10 hrs	225 ± 15	750 ± 40	795 ± 40	7.4 ± 2.0
+ anneal. 200°C, 5 hrs	225 ± 10	820	880	0–2.5
+ anneal. 250°C, 5 hrs	220 ± 10	780	840	0–2.5
Condition	Hv	YS, MPa	UTS, MPa	El, %
T6 rod	210	690	720	>4
Quenching	270 ± 10	990 ± 40	1030 ± 35	2.1 ± 0.5
+ aging 170°C, 5 hrs	235 ± 15	745 ± 25	800 ± 25	7.6 ± 2.1
+ aging 170°C, 10 hrs	225 ± 15	750 ± 40	795 ± 40	7.4 ± 2.0
+ anneal. 200°C, 5 hrs	225 ± 10	820	880	0–2.5
+ anneal. 250°C, 5 hrs	220 ± 10	780	840	0–2.5

However, the both effects were realized in the overaged conditions with some lost in the alloy strength, conditioned by less developed nanostructure and a bit coarser crystallites than in pre-quenched alloy. The comparison of the data obtained gives an easy estimation that the «pure» hardening effect on the formation of nanosized net of grain boundaries is not exceeding the effect on dispersion hardening.

The effect of post-SPD aging on strength was not found in high-strength alloys, but was quite effective for middle-strength 2024 type alloys. The nature of such a behavior is discussed in details.

The study was funded by Russian Scientific Funding under the grant № 16-19-10152.

References

1. Wert J.A., Paton N.E., Hamilton C.H., Mahoney M.W. // Metall. Trans. 1981. Vol. 12A. P. 1267.
2. Nes E., Wert J.A. // Scr. Metall. 1984. Vol. 18. P. 1433.
3. Markushev M.V. // Phys. Met. Metallogr. 2009. Vol. 108. P. 43.
4. Humphreys F.J., Hatherly M. Recrystallization and Related Annealing Phenomena. Pergamon, Oxford, 1996.
5. Valiev R.Z., Korznikov A.V., Mulyukov R.R. // Mat. Sci. Eng.: A. 1993. Vol. 168. P. 141.
6. Valiev R.Z., Langdon T.G. // Prog. Mater. Sci. 2006. Vol. 51. P. 881.
7. Markushev M.V. // Phys. Met. Metallogr. 2009. Vol. 108. P. 161.
8. Markushev M.V. // Let. Mater. 2011. Vol. 1. P. 36.
9. Sitdikov O., Krymskiy S., Markushev M., Avtokratova E., Sakai T. // Rev. Adv. Mater. Sci. 2012. Vol. 31. P. 62.
10. Markushev M., Avtokratova E., Sitdikov O. // Let. Mater. 2017. Vol. 7. P. 459.
11. Markushev M., Avtokratova E., Krymskiy S., Sitdikov O. // J. Al. Comp. 2018. Vol. 743. P. 773.
12. Markushev M., Burdastykh Yu., Krymskiy S., Sitdikov O. // Let. Mater. 2017. Vol. 7. Vol. 101.

INFLUENCE OF RARE-EARTH (Ce, La) CONCENTRATION ON MICROSTRUCTURE, MECHANICAL AND PHYSICAL PROPERTIES OF ALUMINIUM ALLOYS SUBJECTED TO SEVERE PLASTIC DEFORMATION

**A. E. Medvedev^{1,2}, M. Yu. Murashkin^{2,3}, E.V. Bobruk^{2,3}, N. A. Enikeev^{2,3},
R. Lapovok¹, R. Z. Valiev^{2,3}**

¹*Institute for Frontier Materials, Deakin University, Uoern Ponds, Australia*

²*Institute of physics of advanced materials, Ufa state aviation technical university, Russia*

³*Laboratory for mechanics of bulk nanostructured materials, Saint Petersburg state university, Russia*
e-mail: medvedevandreyrf@gmail.com

The Al alloys alloyed with rare earth (RE) elements have recently attracted attention of electrical engineering industry [1]. Introduction of RE elements into Al with the content up to 10 wt. % can lead, first, to significant reduction of grain size of the Al matrix and, second, to higher thermal stability of the material up to 250°C. The RE elements typically have very low solubility in the Al matrix and form intermetallic compounds stable in a wide temperature range [2, 3]. It was also demonstrated that alloying by RE elements does not lead to significant reduction of electrical conductivity of pure Al, whereas its mechanical strength is increased, though it is still lower compared to the Al–Mg–Si alloys [3, 4]. Very recent investigations have clearly shown that grain refinement down to ultra-fine scale via severe plastic deformation (SPD) can be a very efficient approach to increase dramatically mechanical strength of the Al-based alloys without degradation of their electrical conductivity [5]. This is related to the fact that grain boundary hardening is the most efficient strengthening mechanism, whereas electron scattering at the grain boundaries is not significant. The major electrical resistivity contribution, which is caused by presence of supersaturated solid solution, is neglected due to immiscible nature of Al–Ce–La alloys.

The main objective of this work is to study the effect of SPD processing on the microstructure of the Al–RE alloys, thermal stability of the ultra-fine grained (UFG) Al–RE alloys and their mechanical and electrical properties.

Three alloys with RE concentrations of 2.5, 4.5 and 8.5 wt. %, were chosen for this investigation. The high-pressure torsion (HPT) at room temperature (RT) was used for the forming the UFG structure in the samples. Further annealing at 230, 280 and 400°C for 1 h had two goals: firstly, it waste thermostability test, and secondly, it was the way to increase the deformed alloy's electrical conductivity [6].

Formation of UFG structured due to SPD by high-pressure torsion at room temperature and precipitation of $Al_{11}(Ce, La)_3$ intermetallic phases substantially increase the alloy's mechanical strength and thermal stability, but reduce its electrical conductivity. It was confirmed that increasing RE concentration has a positive effect on mechanical strength and negative effect on electrical conductivity. Short, one hour, annealing at temperatures below 280°C restores conductivity without significant effect on strength. It was shown that the optimal combination of electrical conductivity (more than 52 % IACS) and mechanical strength (more than 420 MPa) could be obtained in Al – (3.5–4.5) RE alloy after HPT at RT and subsequent annealing at 250°C for one hour.

E.V. Bobruk and M.Yu. Murashkin would like to acknowledge the Russian Science Foundation for financial support under Grant Agreement 17-19-01311.

References

1. *Matveeva I., Dovzhenko N., Sidelnikov S. et al.* In book: Light Metals. 2013. P. 443.
2. *Jin L., Kang Y., Chartrand P., Fuerst C.* // CALPHAD. 2011. Vol. 35. P. 30.
3. *Inoe A., Zhang T., Kita K., Masumoto T.* // Mater. Trans. JIM. 1989. Vol. 11. P. 870.
4. EN 50183:2002 Overhead Power Line Conductors-Bare Conductors of Aluminium Alloy with Magnesium and Silicon Content.
5. *Murashkin M.Yu., Sabirov I., Sauvage X., Valiev R.Z.* // J. Mater. Sci. 2016. Vol. 51. P. 33.
6. IEC 62004:2007 Thermal resistant aluminum alloy wire for overhead line conductors.

СОЗДАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ НА ШТАМПОВЫЕ СТАЛИ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЭЛЕКТРОННЫХ ПУЧКОВ В ВАКУУМЕ

А. С. Милонов, Б. А. Данжеев, Н. Н. Смирнягина

Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ

e-mail: terwer81@mail.ru

В настоящей работе рассмотрены особенности электронно-лучевой наплавки продуктов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) боридов ванадия на поверхности штамповой стали X12МФ непрерывным и импульсным пучком в вакууме.

Металлографическим анализом установлено, что структуры поверхностных слоев, полученных в результате борирования импульсным и непрерывным электронными пучками на стали X12МФ отличаются (рис. 1).

После ЭЛБ переходной зоны нет, видна четкая граница между слоем и основным металлом. Слой состоит из округлых кристаллов, располагающихся на поверхности или в объеме, и эвтектики (рис. 1). Толщина слоя составляет: после борирования импульсным электронным пучком 20–30 мкм, после непрерывного пучка достигает 250–300 мкм. Малая толщина слоя после борирования импульсным электронным пучком объясняется тем, что пучок выбивает получившиеся СВС продукты до оплавления поверхности стали X12МФ.

Разное строение слоев обусловлено тем, что при формировании боридов ванадия протекают сложные физико-химические процессы, связанные с фазовыми превращениями и непременной последовательностью их осуществления.

Формирование боридов V_3B_4 происходит через стадию синтеза карбида VC, а затем при температуре 833 К образуется V_3B_4 .

Образование боридов VB_2 происходит через стадии формирования карбида VC и боридов V_3B_4 . Температура начала образования боридов зависит от давления в системе. Так, при давлении 10^5 Па взаимодействие оксида V_2O_3 с различными борировочными компонентами (B_2O_3 , B_4C , B) и C начинается при температурах 2400–2450 К, а при давлении $10^{-2} \times 10^{-4}$ Па температура начала образования снижается до 825–900 К. Образование боридов V_3B_4 при давлении 10^5 Па происходит при температурах 1600–1620 К, а уменьшение давления до 10^{-3} Па приводит к получению его при 830–850 К.

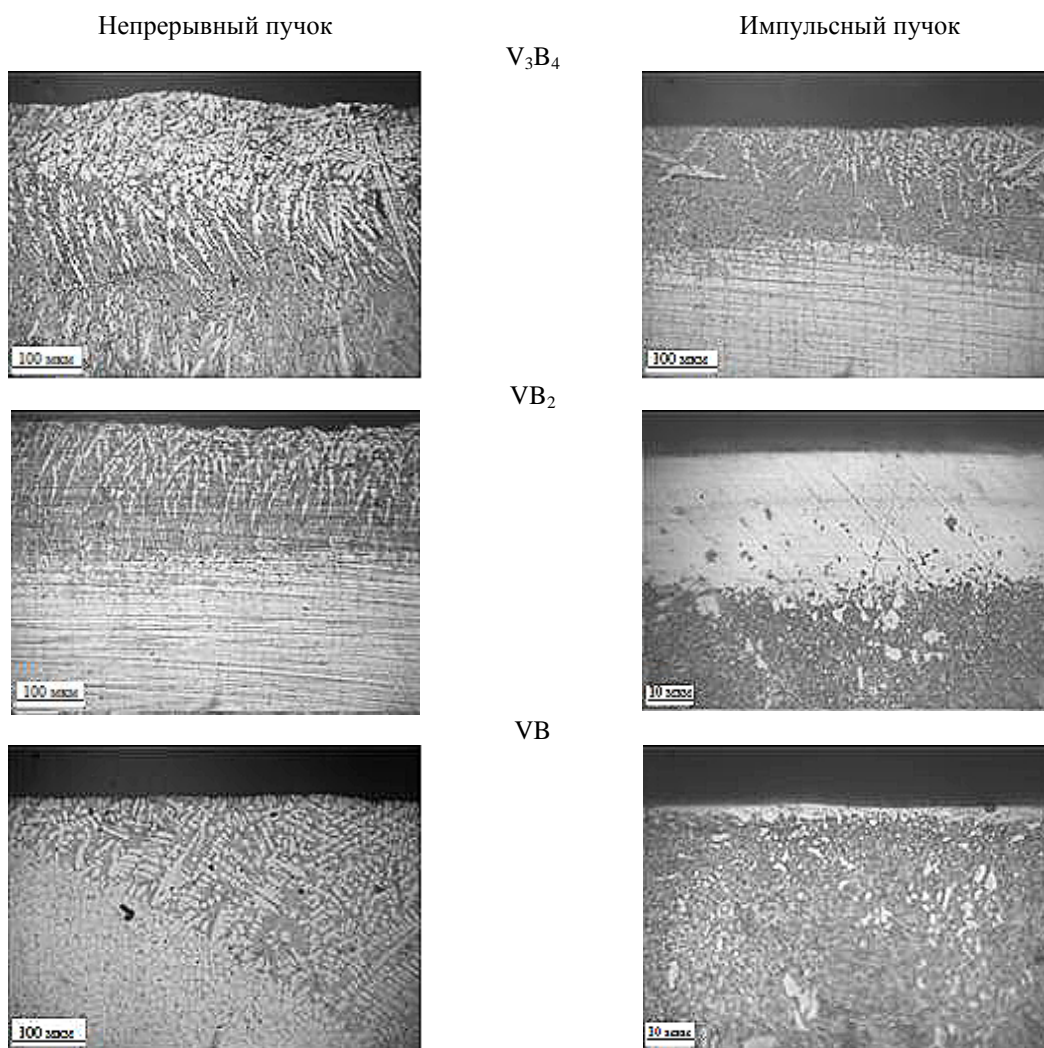


Рис. 1. Микроструктура слоев на стали X12МФ.

Образование борида VB протекает очень сложно, с участием карбида VC , борида V_3B_4 и оксидов B_2O_3 и VO .

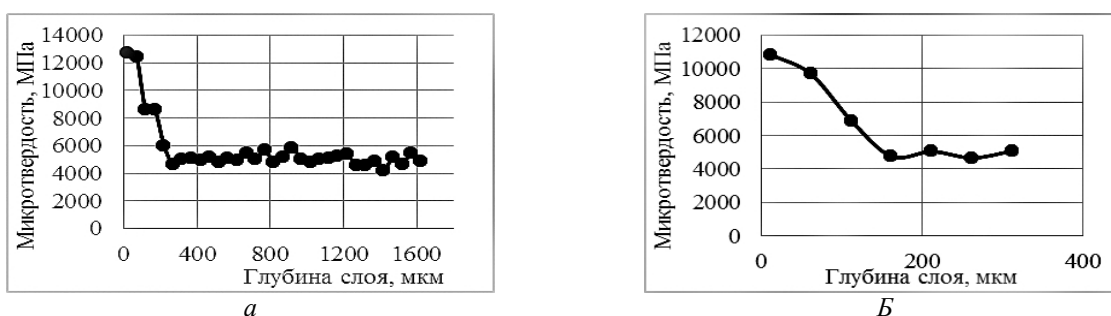


Рис. 2. Микротвердость слоев VB_2 на стали X12МФ: *а* – непрерывный пучок, *б* – импульсный пучок.

При измерении микротвердости слоев боридов ванадия с шагом 30–50 мкм обнаружено неравномерное распределение ее по толщине (рис. 2). Однако, во всех исследованных образцах наблюдалось закономерное распределение микротвердости в зависимости от толщины слоя. Отдельные очень редкие включения имеют $HV \approx 20000$ МПа и располагаются в приповерхностных зонах слоя. Слои характеризуются наиболее сложной неупорядоченной структурой. Увеличение микротвердости основы до $HV \approx 5000$ МПа объясняется тем, что она прошла закалку электронным пучком.

Исследования позволяют сделать вывод об использовании ЭЛБ для упрочнения режущих инструментов и др., испытывающих разогрев в процессе работы до высоких температур без существенного снижения эксплуатационных свойств.

Работа выполнена в рамках проекта программ фундаментальных исследований СО РАН № 0336-2016-0005 «№ II 9.3.1. Разработка пучковых и плазменных вакуумных неравновесных процессов получения наноструктурированных материалов полифункционального назначения, моделирование структурных и фазовых превращений»

РАЗРАБОТКА НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Е. В. Марянина, Ю. П. Мошкова, М. А. Пыренкова

ПАО «Казаньоргсинтез»

e-mail: maryanina@kos.ru

Углеродные нанотрубки (УНТ) играют важную роль в современных инновационных технологиях, вследствие чего в ближайшие годы прогнозируется значительный рост производственных возможностей данной отрасли. В последнее время вызывает большой интерес применение УНТ в качестве модификатора полимерных материалов. Цель создания полимерных нанокompозитов заключается в достижении прогнозируемого улучшения свойств при внесении минимального количества наноматериала. Однако при создании нанонаполненных полимеров необходимо учитывать не только исходные свойства компонентов: полимерной основы и наполнителя, но и эффективность их взаимодействия друг с другом. На свойства наполненного материала может оказывать влияние морфология частиц наполнителя, химическая природа, степень дисперсности и предварительная обработка (модификация).

В настоящей работе изложены результаты разработки нанокompозитов на основе полиэтилена высокого и низкого давления. В качестве объектов исследовались многослойные углеродные нанотрубки со следующими параметрами: наружный диаметр от 8 до 80 нм, внутренний диаметр от 4 до 20 нм, длиной от 2 мкм и более, и однослойные углеродные трубки длиной более 5 мкм и диаметром 1.8 нм. Нанотрубки были представлены как в чистом виде, так и модифицированные различными функциональными группами.

В ходе испытаний установлено, что эффективность нанотрубок в составе готовых композиций зависит как от способа их введения и предварительной обработки самих наноматериалов, так и от параметров нанотрубок.

Сравнивая результаты испытаний полимерных нанокompозитов по показателям: плотность, показатель текучести расплава, предел текучести при растяжении, прочность и относительное удлинение при разрыве, стойкость к растрескиванию под напряжением, ударная вязкость (сопротивление удару) по Шарпи (с надрезом), твердость по Бринеллю, стойкость к фотоокислительному старению, установлено, что использование однослойных УНТ, как в чистом виде, так и модифицированных карбоксильными группами не привело к улучшению свойств полимеров. Несмотря на то, что наполнитель в виде однослойных УНТ имеет более высокую дисперсность за счет меньшего размера трубок, в данном случае это привело к агрегации частиц наполнителя в полимерной матрице. При этом произошло снижение равномерности распределения УНТ в полимере, что вызвало ухудшение его свойств.

При использовании многослойных нанотрубок, напротив, достигнут положительный эффект даже при введении минимальных количеств УНТ (до 0.1 % мас.) в полимерную матрицу. Улучшение прочностных и эксплуатационных характеристик полиэтилена произошло за счет однородного и равномерного распределения в полимерной матрице.

Таким образом, в результате проведенной работы показана возможность улучшения прочностных и эксплуатационных характеристик полиэтилена путем введения многослойных нанотрубок.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ ДОМЕННЫХ ГРАНИЦ БЫСТРОЗАКАЛЕННЫХ ФЕРРОМАГНИТНЫХ ПРОВОЛОК, ОБРАБОТАННЫХ ПОСТОЯННЫМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ТОКОМ

Н. В. Морозова, И. Л. Морозов, А. Л. Семенов, А. А. Гаврилюк

Иркутский государственный университет

e-mail: natek@mail.ru

Проведено исследование влияния условий предварительной обработки быстрокаленных ферромагнитных проволок на основе переходных металлов на их динамические магнитные параметры, в частности, основные параметры петли магнитного гистерезиса и скорость продвижения доменных границ. В качестве исследуемых образцов выбраны быстрокаленные проволоки с различным значением магнитострикции λ_s составов $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ ($\lambda_s \approx 3 \cdot 10^{-5}$, диаметра $d \approx 120$ мкм), $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Nb}_{2.5}\text{Si}_{12.5}\text{B}_{15}$ ($\lambda_s \approx 10^{-8}$, $d \approx 160$ мкм) и $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Ta}_{2.5}\text{Si}_{12.5}\text{B}_{15}$ ($\lambda_s \approx -10^{-8}$, $d \approx 110$ мкм), полученные методом вытягивания из расплава в ЦНИИ ЧЕРМЕТ им. Л.П. Бардина. Проволоки обрабатывались постоянным электрическим током различной плотности $j = 0 \div 50$ МА/м² на воздухе в течение 2 минут. Выбор интервала j определялся необходимостью как снятия внутренних закалочных напряжений в исследованных образцах, препятствующих процессу намагничивания, так и недопущением перехода проволок в кристаллическое состояние. Измерение скорости V доменных границ от величины магнитного поля H в проволоках осуществлялось методом Сикстуса-Тонкса [1]. Для анализа полученных результатов индукционным методом измерены динамические петли гистерезиса [2]. Магнитное поле в процессе измерения V и параметров петли гистерезиса проволок прикладывалось вдоль их длины. Как следует из полученных результатов (рис. 1), зависимости $V(H)$ в проволоках при всех j могут быть описаны соотношением:

$$V = S(H - H_{\text{см}}),$$

где S – подвижность доменной границы в ядре проволоки, H – внешнее магнитное поле, $H_{\text{см}}$ – поле смещения доменной границы в ядре проволоки. Величина V изменяется с изменением j . На рисунке, *a–в* приведены зависимости $V(H)$ для проволок, прошедших обработку при различных j . Подвижность S доменных границ в ядре проволок зависит от величины j . Так наибольшая подвижность S доменных границ у проволок состава $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ наблюдается в образцах, прошедших обработку при $j \approx 40$ МА/м². Вместе с тем, измерить V при таком значении j можно только при относительно низких значениях H . Аналогичные результаты получены и для проволок составов $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Nb}_{2.5}\text{Si}_{12.5}\text{B}_{15}$ и $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Ta}_{2.5}\text{Si}_{12.5}\text{B}_{15}$.

Наибольшее влияние величина j оказывает на петли гистерезиса проволок состава $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$. В проволоках составов $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Nb}_{2.5}\text{Si}_{12.5}\text{B}_{15}$ и $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Ta}_{2.5}\text{Si}_{12.5}\text{B}_{15}$ влияние плотности обработки постоянным электрическим током на динамические петли гистерезиса значительно меньше. Минимальное значение остаточной индукции B_r в проволоках $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$ достигается при плотности тока электрической обработки $j \approx 40$ МА/м², т.е. у образцов с максимальной подвижностью доменных границ. При дальнейшем увеличении j величина B_r возрастает.

Полученные из петель гистерезиса значения остаточной индукции B_r и индукции насыщения B_s позволяют оценить размер r ядра проволоки из зависимости

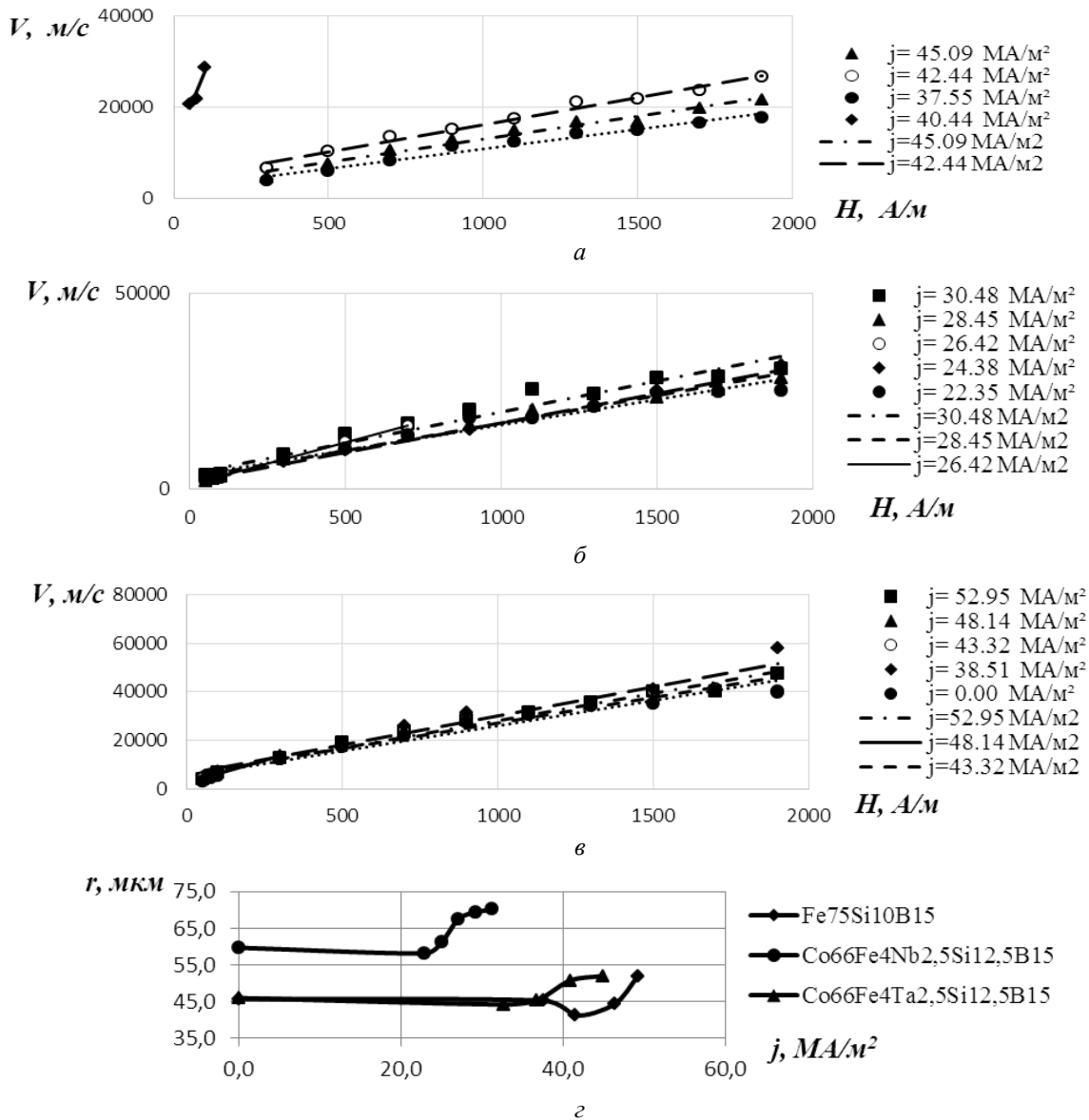
$$r = R(B_r/B_s)^{1/2}$$

где B_s – индукция насыщения проволоки, R – радиус проволоки. Представленные зависимости $r(j)$ для проволок трех составов проволок приведены на рис., *г*.

Полученные результаты можно объяснить на основе следующих представлений. Доменные границы, разделяющие противоположно намагниченные домены в ядре проволок, являются «заряженными», т.е. на них происходит разрыв нормальной составляющей намагниченности соседних доменов. В связи с этим, плотность энергии таких доменных границ значительно выше, чем плотность энергии 180°-ных доменных границ. В результате смещения «заряженных» доменных границ возникает дополнительное магнитное поле, перемагничивающее близко расположенные участки проволоки. Такое поле тем больше, чем выше S и чем меньше r . Создается так называемая диффузная доменная граница, не имеющая определенной локализации.

При этом в измерительной катушке методом Сикстуса-Тонкса не удается получить выраженный электрический сигнал, а, следовательно, и наблюдать зависимость $V(H)$.

На основании проведенных исследований установлено, что магнитополевые зависимости скорости движения доменных границ в быстрозакаленных ферромагнитных проволоках на основе переходных металлов имеют линейный характер, а подвижность доменных границ зависит от величины плотности постоянного электрического тока предварительной обработки. Предложена модель возникновения диффузной доменной границы в ядре быстрозакаленных проволок. Возникновение диффузной доменной границы приводит к неопределенностям измерения ее скорости распространения в проволоках в области относительно высоких магнитных полей.



Магнитополевые зависимости $V(H)$ скорости движения доменных границ в быстрозакаленных проволоках составов (а) – $\text{Fe}_{75}\text{Si}_{10}\text{B}_{15}$, (б) – $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Nb}_{2.5}\text{Si}_{12.5}\text{B}_{15}$, (в) – $\text{Co}_{66}\text{Fe}_4\text{Ta}_{2.5}\text{Si}_{12.5}\text{B}_{15}$, прошедших обработку постоянным электрическим током различной плотности j ; (г) – зависимость радиуса ядра проволоки от плотности электрического тока обработки j .

Выполнение работы поддержано Государственным заданием РФ (проект № 3.1941.2017/ПЧ).

Литература

1. Varga R. // Acta Phys. Slovaca. 2012. Vol. 62, № 5. P. 411.
2. Колотов О.С., Погожев В.А., Телеснин Р.В. // Успехи физ. наук. 1974. Т. 113, № 4. С. 569.

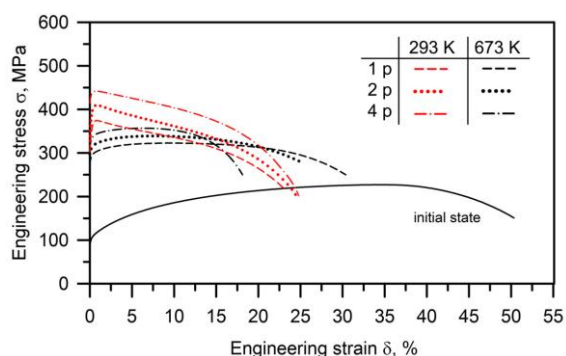
EFFECT OF ECAP-PROCESSING TEMPERATURE ON PROPERTIES OF A LOW ALLOYED COPPER ALLOY

A. Morozova, Y. Olkhovikova, A. Belyakov

Belgorod State University, Belgorod, Russia

e-mail: morozova_ai@bsu.edu.com

The mechanical properties of a low alloyed copper alloy subjected to the solution treatment at a temperature of 1193 K 1 h with subsequent aging at 823 K for 4 h (initial state) and then processed by 1 to 4 equal channel angular pressing (ECAP) passes at temperatures of 293 and 673 K via route B_C were examined. The tensile tests were carried out at room temperature using an Instron 5882 tensile machine with an initial strain rate of $2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Fig. shows typical engineering stress – strain curves obtained by tensile tests of the initial and ECAP samples. The initial sample is characterized by conventional type of stress – strain curve. Namely, following a relatively low yield point at about 100 MPa, the strain hardening takes place until the ultimate tensile strength is reached at a large engineering strain of about 35 %.



Engineering stress–strain curves obtained by tensile tests of a Cu–Cr–Zr in the initial state and after ECAP (1–4 passes) at 293 and 673 K.

The temperature of ECAP processing affects significantly the shape of stress – strain curves and the mechanical properties. ECAP results in significant strengthening, the ultimate tensile strength (UTS) increases from 220 MPa in the initial state to 450 MPa or 350 MPa after 4 ECAP passes at 293 or 673 K, respectively. The strain hardening in the ECAP samples rapidly decreases to zero at relatively small engineering strains of about 1 % and 5 % for the ECAP temperature of 273 and 673 K, respectively, leading to UTS being quite close to the yield strength. Correspondingly, the total elongation rapidly decreases from 50 % in the initial state to 23 and 17 % as the number of ECAP passes increases to 4 at 273 and 673 K, respectively.

The financial support received from the Ministry of Science and Education of Russia under the Grant No. 14.575.21.0135 (ID RFMEFI517X0135) and the assistance of the Joint Research Center, «Technology and Materials», Belgorod National Research University, are gratefully acknowledged.

ХИМИЧЕСКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВО ВРЕМЯ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ

В. Г. Мягков, Л. Е. Быкова, В. С. Жигалов

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск

e-mail: miagkov@iph.krasn.ru

Диффузия – одно из уникальных явлений. Она контролирует основные процессы в природе, лежит в основе объяснений химических реакций и структурных превращений в твердых телах. Изучение твердофазных реакций на наномасштабе особенно важно, так как эти реакции должны быть начальными стадиями всех видов твердофазного синтеза (твердофазный синтез на порошках, механосинтез, СВС, трибосинтез, синтез под действием ударных волн, пластического течения и при энергетическом воздействии различного вида мощных излучений). Отсутствие ясного понимания движущих сил разрыва химических связей, атомного переноса через продукт реакции сдерживает использование твердофазного синтеза для создания наноматериалов различного функционального назначения. Согласно диффузионным

представлениям, твердофазные реакции в наноструктурах, в том числе в двухслойных пленках и мультислоях, включают протекание трех последовательных стадий:

1. разрыв химических связей реагентов,
2. диффузионный перенос атомов реагентов через продукт реакции,
3. перегруппировка и образование новых связей.

Стадия 2 является основной и определяет скорость реакции. Классический диффузионный механизм предполагает, что реакции в твердой фазе идут при любой температуре и толщина слоя продуктов реакции на интерфейсе зависит только от времени и температуры (параболический закон). В диффузионном механизме миграция атомов в зоне реакции, разрыв и формирование химических связей являются независимыми явлениями. Пренебрегается или недостаточно учитывается роль химических взаимодействий между реагирующими атомами.

Однако существуют три фундаментальные особенности, сильно отличающие твердофазные реакции в нанослоях от массивных порошков:

- а) Формирование на интерфейсе пленочных реагентов при некоторой температуре T_{in} (температуре инициирования) только одной (первой) фазы. Далее с повышением температуры отжига могут возникать и другие фазы с образованием фазовой последовательности.
- б) Низкие температуры инициирования T_{in} первой фазы, которые могут быть ниже комнатной. Ярким примером является реакция в Zn/Cu слоях, имеющая температуру инициирования ниже комнатной температуры. Твердофазная реакция между Sn и Cu стартует во время осаждения пленки с формированием η -Cu₆Sn₅ фазы.
- с) Миграция атомов только одного из реагентов (the dominant diffusing species) во время низкотемпературных реакций.

Формирование среди множества равновесных фаз только одной первой фазы, низкие температуры инициирования и миграция только одних атомов являются уникальными и необъяснимыми явлениями твердофазного синтеза в тонких пленках. Различные правила для предсказания первой фазы и фазовой последовательности предлагались и предлагаются разными авторами, однако ни одно из них не может объяснить многообразие экспериментальных данных. Большинство твердофазных реакций в наноматериалах проходят при низких (< 400°C) температурах, которые на 400–800°C меньше, чем на массивных образцах. Однако на некоторых диффузионных парах эта температура может быть ниже комнатной (например, в Sn/Cu, Zn/Cu пленках) или быть вблизи жидкого азота. При этих температурах даже верхнее значение коэффициента диффузии крайне мало ($D < 10^{-25}$ см²/сек). Принимая характерный масштаб наноструктур $d \sim 100$ нм нетрудно оценить время реакции, следуя формуле Эйнштейна $t \sim d^2/D = 10^{15}$ сек $\sim 10^7$ лет. Однако экспериментальные данные показывают, что большинство твердофазных реакций проходят за 10–30 мин (или быстрее). Различные попытки объяснить ультрабыструю диффузию миграцией атомов по границам зерен не учитывают миграцию вглубь зерна. Детальный анализ показывает, что диффузионный механизм не объясняет атомный перенос во время реакции в твердой фазе [1–3].

В работах авторов [1–3] показано, что не диффузия, а химические взаимодействия являются движущей силой, контролирующей атомную миграцию во время твердофазных реакций и превращений на наномасштабе. Изучение и анализ многих низкотемпературных реакций обосновали правило первой фазы [1–3]:

- а) *Первой фазой, образующейся на границе раздела нанослоев, является фаза, которая по диаграмме состояния имеет наименьшую температуру T_K структурного фазового превращения.*
- б) *Температура инициирования T_{in} твердофазной реакции совпадает с температурой твердофазного структурного превращения первой фазы ($T_{in} = T_K$).*

Равенство $T_{in} = T_K$ указывает на общую природу химических взаимодействий, контролирующих как твердофазные превращения, так и твердофазные реакции в тонких пленках.

В частности, температуры инициирования T_{in} (Cu/Au) и T_{in} (Ni/Fe) реакций в Cu/Au и Ni/Fe пленках совпадают, соответственно, с минимальной температурой 240°C фазового перехода порядок–беспорядок в Cu–Au и с температурой 350°C эвтектоидного распада в Fe–Ni системе. В Ni/Al и Cd/Au пленках реакции стартуют при температурах 180 и 67°C обратного

мартенситного превращения, соответственно, в бинарных системах Ni–Al и Cd–Au. Равенство $T_{in} = T_K$ также найдено для эвтектических реакций, суперионного перехода и спинодального распада, соответственно, в In / Ga и Al / Ge (420°C), Se / Cu (150°C) и Mn / Ge (120°C) пленках и других фазовых превращений. Из этого следует, что низкотемпературные реакции проходят только между реагирующими слоями, продукты реакции которых имеют низкотемпературные твердофазные превращения [1–3].

Используя правило первой фазы, мы предсказали в Co–Pt, Mn–Bi, Mn–Ge и других бинарных металлических системах существование твердофазных низкотемпературных превращений [3–6]. Другим важным свойством химических взаимодействий является их дальное действие, заключающееся в том, что атомы в реакционном состоянии химически взаимодействуют на расстоянии более 2.5 мкм, которое более чем в 10000 раз больше длины обычной химической связи [1–3]. Нахождение новых характеристик и свойств химических взаимодействий является крайне важным для фундаментального понимания химической связи в твердой фазе. Несомненно, что замена диффузионного механизма реакции на механизм химических взаимодействий приведет к радикальному пересмотру природы атомной миграции в реакционном состоянии и даст возможность предсказывать фазы, формирующиеся в продуктах реакции.

Наши исследования предполагают, что химические взаимодействия в тонких пленках есть скорее кооперативное явление, чем индивидуальные действия каждого атома и химическая связь в твердых телах есть более сложное явление, чем в данное время оно представлено в науке.

Твердофазные реакции в нанопленках являются лишь незначительной частью реакций в целом, поэтому экспериментальные доказательства того, что химические взаимодействия лежат в основе твердофазных реакций в нанопленках, будут обосновывать решающую роль химических взаимодействий в любой химической реакции.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-03-00069).

Литература

1. Myagkov V.G., Bykova L.E., Zhigalov V.S. et al. // J. Solid State Chem. 2017. Vol. 246. P. 379.
2. Myagkov V.G., Zhigalov V.S., Bykova L.E. et al. // Phil. Mag. 2014. Vol. 94, № 23. P. 2595.
3. Myagkov V.G., Zhigalov V.S., Bykova L.E. et al. // Inter. J. SHS. 2009. Vol. 18. P. 117.
4. Myagkov V.G., Bykova L.E., Zhigalov V.S. et al. // J. Alloys Compd. 2017. Vol. 706. P. 447.
5. Мягков В.Г., Быкова Л.Е., Яковчук В.Ю. и др. // Письма в ЖЭТФ. 2016. Vol. 103. С. 280.
6. Myagkov V.G., Zhigalov V.S., Matsynin A.A. et al. // Thin Solid Films. 2014. Vol. 552. P. 86.

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ УЛЬТРАЗВУКОВОМ ВОЗДЕЙСТВИИ: ЭКСПЕРИМЕНТ И МОДЕЛИРОВАНИЕ

А. А. Назаров¹, А. П. Жилиев¹, Р. Т. Мурзаев¹, А. А. Самигуллина¹, А. А. Мухаметгалина^{1,2}

¹ Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, г. Уфа

² Башкирский государственный университет, г. Уфа

e-mail: aanazarov@imsp.ru

Еще в экспериментальных работах начала 1990-х годов было показано, что в ультрамелкозернистых (УМЗ) материалах, полученных методом интенсивной пластической деформации (ИПД), границы зерен находятся в неравновесном состоянии, характеризуемом наличием внесенных зернограницных дислокаций (ВЗГД), дальнедействующего поля напряжений и избыточной энергии [1, 2]. Эксперименты также показали, что при умеренном отжиге происходит возврат структуры границ зерен, приводящий к снятию внутренних напряжений и релаксации энергии без роста зерен. Были предложены дислокационно-дисклинационные структурные модели, позволившие рассчитать поля напряжений и энергии границ зерен в УМЗ материалах, а также исследовать кинетику возврата в границах зерен при отжиге [2].

В недавних исследованиях обнаружено, что релаксация структуры и внутренних напряжений в УМЗ металлах может происходить также при ультразвуковой обработке (УЗО) [3, 4]. В связи с этими результатами большой интерес представляет исследование механизмов релаксации неравновесных границ зерен под воздействием ультразвука и возможности использования УЗО для контролируемого воздействия на структуру и свойства УМЗ материалов, полученных ИПД.

В настоящей работе приведены результаты теоретического и экспериментального исследования воздействия УЗО на структуру УМЗ металлов.

Теоретические исследования проведены путем моделирования на двух уровнях – дислокационном и атомном. Методом молекулярной динамики рассмотрен модельный нанокристалл никеля, состоящий из зерен столбчатой формы, имеющих кристаллографическое направление $\langle 112 \rangle$, направленное вдоль оси столбца, так что система содержит границы наклона $\langle 112 \rangle$. Для создания неравновесной структуры границ зерен, то есть для внесения в них ВЗГД, использован оригинальный метод, состоящий в создании «прекурсоров» ВЗГД путем сдвигового деформирования выбранных зерен на заданную величину и последующей релаксации при ограничениях, препятствующих аннигиляции этих прекурсоров [5]. Проведен анализ зависимости энергии границ зерен от степени неравновесности, результаты моделирования сопоставлены с результатами расчетов в дисклинационной модели. Молекулярно-динамическое моделирование показало, что при воздействии на нанокристалл знакопеременных напряжений сжатия-растяжения неравновесные границы испускают решеточные дислокации, которые скользят через зерна и поглощаются противоположными границами. При этом процесс асимметричен и всегда направлен на компенсацию поля напряжений, связанных с ВЗГД. После ряда циклов нагружения, количество которых уменьшается с увеличением амплитуды напряжений, происходит полное очищение границы зерен от дефектов и возврат ее равновесной структуры. При этом значительно снижается энергия границ зерен, практически исчезают дальнедействующие напряжения (рис. 1).

В рамках двумерной дислокационной динамики рассмотрено поведение системы хаотически расположенных дислокаций трех некопланарных систем скольжения в поле внутренних напряжений, создаваемых квадруполем стыковых дисклинаций, в модельном зерне квадратной формы (рис. 2, а). Границы зерна считаются непроницаемыми барьерами, захватывающими все дислокации, которые в них попадают в процессе движения. Моделирование показывает, что при воздействии периодического поля напряжений на поликристалл, границы зерен которого находятся в неравновесном состоянии и создают дальнедействующие поля внутренних напряжений, происходит перестройка системы внутризеренных дислокаций, состоящая в формировании дислокационных субграниц и поглощении дислокаций границами (рис. 2, б–г), которая приводит к экранировке внутренних напряжений. При этом эффект зависит от исходной плотности дислокаций в решетке и амплитуды напряжений.

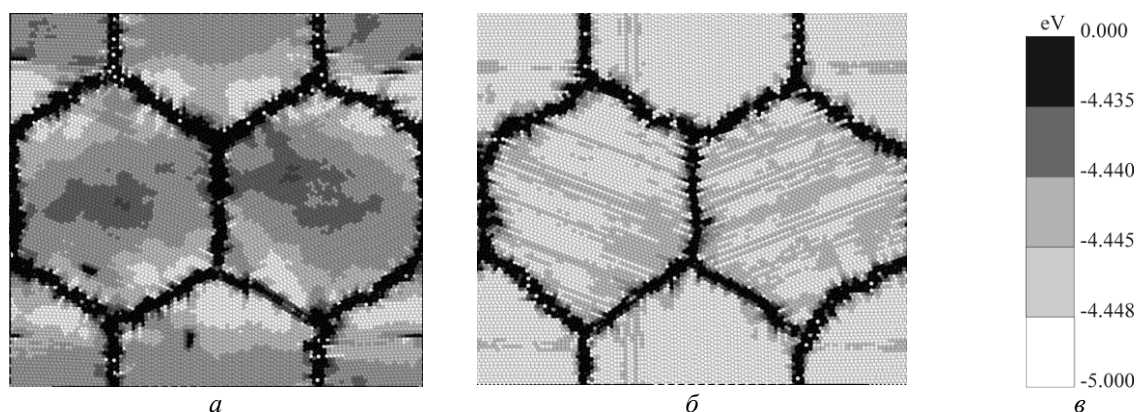


Рис. 1. Карты атомных энергий в нанокристалле с неравновесными границами зерен до (а) и после (б) УЗО и шкала атомных энергий (в). Поскольку энергии атомов зависят от напряжений, энергетические карты позволяют судить также об уровне дальнедействующих напряжений.

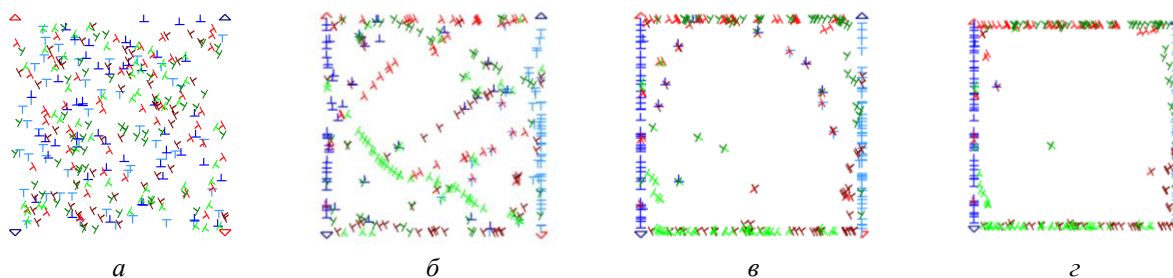


Рис. 2. Распределение 300 дислокаций в исходном состоянии (а), после 5000 циклов УЗО с безразмерной амплитудой $K = 0.2$ (б), 0.6 (в) и 1.0 (з). Треугольниками обозначены стыковые дисклинации.

При низких амплитудах ультразвукового воздействия большая часть дислокаций образует субструктуру, а число дислокаций, поглощаемых границами и таким образом компенсирующих стыковые дисклинации, невелико. С повышением амплитуды ультразвука все меньше дислокаций остается в элементах субструктуры и все больше дислокаций попадает в границы. То есть, снижение внутренних напряжений имеет место только при достижении некоторой амплитуды ультразвука. Величина амплитуды, при которой наблюдается релаксация, повышается с увеличением исходной плотности дислокаций.

Результаты моделирования находятся в хорошем согласии с результатами экспериментов. Экспериментальные исследования воздействия УЗО на структуру и микротвердость УМЗ никеля, полученного методом кручения под высоким давлением, показывают, что при амплитуде напряжений до 60 МПа происходит повышение внутренних напряжений (микроискажений решетки), микротвердости материала, а при амплитуде около 60 МПа наблюдается снижение этих характеристик. При этом наблюдается изменение дифракционного контраста границ зерен, свидетельствующее о релаксации их неравновесного состояния, без значительного изменения среднего размера зерен.

Работа поддержана РФФ (проект № 16-19-10126).

Литература

1. Valiev R.Z., Zhilyaev A.P., Langdon T.G. Bulk nanostructured materials: fundamentals and applications. Hoboken: Wiley. 2013. 440 pp.
2. Nazarov A.A., Mulyukov R.R. Handbook of nanoscience, engineering, and technology. Boca Raton: CRC Press. 2002. P. 22–1.
3. Назарова А.А., Мулюков Р.Р., Рубаник В.В. и др. // ФММ. 2010. Т.110, № 6. С. 600.
4. Мухаметгалина А.А., Самигуллина А.А., Сергеев С.Н. и др. // Письма о материалах. 2017. Т. 7, № 2. С. 85.
5. Nazarov A.A., Murzaev R.T. // Lett. Mater. 2018. Vol. 8, № 1. P. 5.

IRRADIATION OF TITANIUM, ZIRCONIUM, AND HAFNIUM NITRIDES WITH HIGH-ENERGY XENON IONS

**A. I. Ogarkov¹, S. V. Shevtsov¹, I. A. Kovalev¹, A. N. Nechaev²,
S. V. Kannykin³, A. V. Shokodko¹, A. A. Konovalov¹, D. V. Prosvirnin¹,
E. A. Shokodko⁴, A. S. Chernyavskii¹, V. M. Ievlev^{3,5}, K. A. Solntsev^{1,5}**

¹ Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

² Joint Institute for Nuclear Research, Moscow region, Dubna, Russia

³ Voronezh State University, Voronezh, Russia

⁴ Moscow State University of Civil Engineering (National Research University), Moscow, Russia

⁵ Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

e-mail: imet@imet.ac.ru

The purpose of this work is to assess the structural and morphological changes produced in Ti, Zr, and Hf nitrides by irradiation with high-energy xenon ions.

Titanium was nitrided at 1700°C, and zirconium and hafnium, at 2000°C for 60 min [1]. The starting materials used were ribbons 60 mm in length and 3.0×0.5 mm in cross section.

Samples of the Ti, Zr, and Hf nitrides were irradiated with 167-MeV²⁴Xe¹³⁶ ions to a fluence of 5.3×10¹⁴ cm⁻² at a temperature of 20–25°C for a total of ten days. The samples were irradiated at the ITs-100 accelerator, Cyclotron Facility, Flerov Laboratory of Nuclear Reactions, Joint Institute for Nuclear Research (Moscow region, Dubna, Russia). The use of xenon ions with this energy, which are not radioactive, makes it possible to simulate the formation of uranium fission fragments.

Phase composition. Irradiation produced no changes in the phase composition and lattice parameter of the nitrides.

Morphology of free surfaces and transverse fracture surfaces. Figure 1 presents SEM images of a free surface of the TiN_x sample before (Fig. 1, a) and after (Fig. 1, b) ion-beam irradiation and a cross section of graphic faceting of the pores, it is reasonable to conclude that the radiation-initiated structural relaxation has reached completion.

SEM images of a transverse fracture surface of the HfN_x sample after irradiation (Fig. 2) demonstrate a similar irradiation effect: radiation-induced vacancy generation, vacancy coalescence, and subsequent pore faceting. The surface of open pores has more perfect faceting. The pore size characteristic of HfN_x is an order of magnitude greater than that of TiN_x.

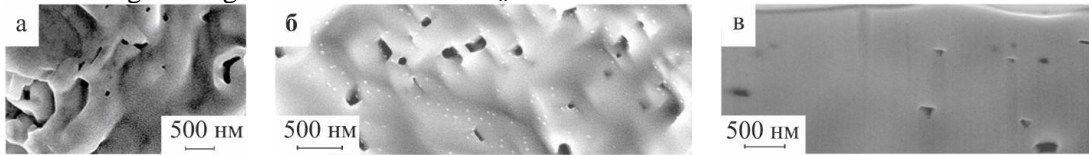


Fig. 1. SEM images of a free surface of the TiN_x sample before (a) and after (b) ion-beam irradiation and a cross section of the surface layer after irradiation (c).

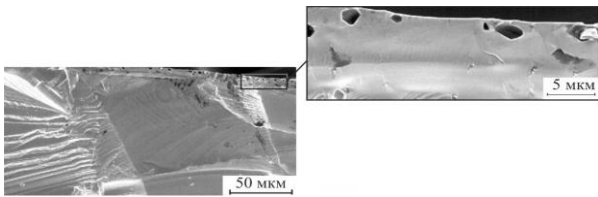


Fig. 2. SEM images of a transverse fracture surface of the HfN_x sample after irradiation.

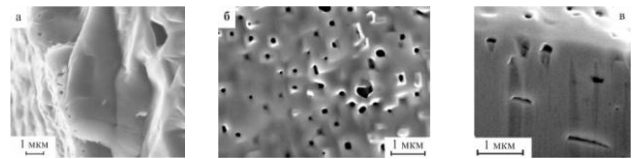


Fig. 3. SEM images of a transverse fracture surface of the ZrN_x sample before irradiation (a), a free surface after ion-beam irradiation (b), and a cross section of the surface layer after irradiation (c).

Figure 3 presents SEM images of a transverse fracture surface of the ZrN_x sample before irradiation (Fig. 3, a), a free surface after ion-beam irradiation (Fig. 3, b), and a cross section of the surface layer after irradiation (Fig. 3, c). It follows from Fig. 3 that the pore density in the irradiated sample is roughly the same as in the unirradiated sample. The pore size characteristic of the irradiated ZrN_x is greater than that in the unirradiated sample. This can be accounted for by the fact that the irradiation-induced vacancies diffuse to pores already present in the material, without formation of additional pores.

Figure 4 shows a cross-sectional TEM image of the ZrN_x sample after irradiation. The selected area electron diffraction pattern indicates that the {110} orientation of the crystallite is perpendicular to the sample surface ((001) plane of the image). The pores are largely concentrated near the free surface of the sample. Bent extinction contours point to a stressed state.

In the near-surface region of the sample (Fig. 5) we observed grain boundaries (Fig. 5, a) and linear arrays of dislocations forming subgrain boundaries (Fig. 5, b).

Figure 6 presents a high-resolution TEM image of the irradiated ZrN_x sample. The observed local translational symmetry distortions seem to result from irradiation. With the sample thickness in the range 5–10 nm, the density of such distortions is on the order of 10¹¹ cm⁻². The fact that the observed distortions are unrelated to dislocations, in contrast to those observed in unirradiated ZrN_x samples [2], suggests that they were produced by high-energy xenon ions.

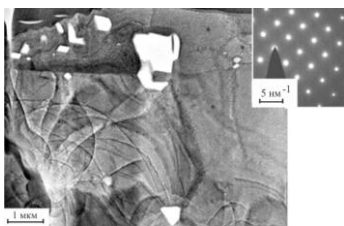


Fig. 4. Cross-sectional TEM image of the ZrN_x sample after irradiation.

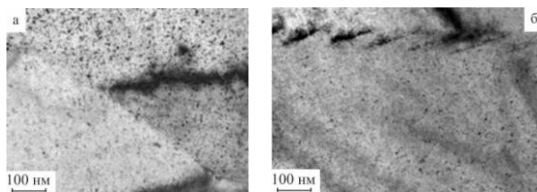


Fig. 5. Cross-sectional TEM images of the near-surface region of the ZrN_x sample after irradiation.

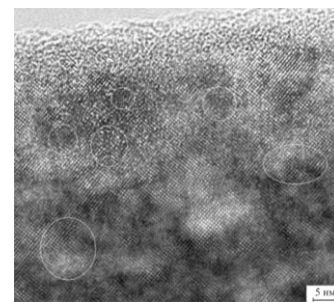


Fig. 6. High-resolution TEM image of the irradiated ZrN_x sample. (The circles mark distorted translational symmetry regions).

Conclusions

Ion-beam irradiation of titanium and hafnium nitrides leads to the formation of nano- and micropores in the surface layer of the samples.

The surface layer of zirconium nitride samples contains nanopores both before and after irradiation. The presence of pores in the unirradiated ZrN_x samples probably ensures the possibility of structural relaxation without further pore formation under irradiation. The pore size characteristic of irradiated ZrN_x is greater than that of the unirradiated material.

High-resolution TEM of the irradiated ZrN_x samples revealed local crystal structure distortions unrelated to dislocations and attributable to the impact of high-energy xenon ions.

This work was supported by the Russian Science Foundation, project no. 14-13-00925 (Federal state budget funded science institution Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences).

References

1. Kuznetsov K.B., Solntsev K.A., Chernyavskii A.S. RF Patent 2 337 058. 2008.
2. Kuznetsov K.B., Shashkeev K.A., Shevtsov S.V. et al. // Inorg. Mater. 2015. Vol. 51, № 8. P. 820.

ВЛИЯНИЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Al-Mg-Mn СПЛАВА

А. Н. Петрова¹, И. Г. Бродова¹, Е. В. Бобрук², С. В. Разоренов³

¹ Институт физики металлов УрО РАН им. М.Н. Михеева, Екатеринбург

² Санкт-Петербургский государственный университет

³ Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

e-mail: petrovanastya@yahoo.com

В работе проведено сравнение механических свойств алюминиевого сплава А5083, предварительно полученного в двух структурных состояниях кручением под высоким давлением (КВД) и динамическим канально-угловым прессованием (ДКУП), при статических и динамических нагрузках. При ДКУП источником внешней нагрузки является давление пороховых газов на поршень, что обеспечивает повышение скорости деформации на 4–5 порядков (до 10^4 – 10^5 с⁻¹), по сравнению с РКУП. Принципиальное преимущество динамического прессования состоит в том, что к деформации простого сдвига, свойственной РКУП, добавляется высокоскоростная ударно-волновая деформация, которая увеличивает общий результат воздействия.

Исследовали образцы сплава, полученные одним циклом ДКУП и после 1, 5, 10 оборотов наковальни при КВД. После КВД в сплаве формируется фрагментированная субмикроструктурная структура. Средний размер зерен уменьшается с 150–200 нм (после 1 и 5 оборотов наковальни) до нануровня 100 нм (после 10 оборотов наковальни). После одного

цикла ДКУП формируется субмикроструктурная структура со средним размером зерен-субзерен 240 нм.

Статическое растяжение проводили при скорости деформации 10^{-3} с^{-1} на стандартных плоских образцах для исходного крупнокристаллического сплава и для материала после ДКУП и на микро образцах для сплава после КВД. Для исследования динамических механических свойств образцы в виде дисков толщиной 1–2 мм нагружались ударом плоской алюминиевой пластины толщиной ~ 0.4 мм, разогнанной до скорости 620 ± 30 м/с с помощью взрывных устройств. Скорость деформации в этом случае варьировалась в пределах $(1.2 \div 3) 10^5 \text{ с}^{-1}$. В процессе нагружения с помощью лазерного Доплеровского измерителя скорости VISAR регистрировались профили скорости свободной поверхности, по которым затем рассчитывали динамический предел упругости (σ_{HEL}), динамический предел текучести (Y), и откольную прочность (σ_{SP}).

По сравнению с крупнокристаллическим сплавом, значения динамического предела упругости и динамического предела текучести СМК образцов, полученных КВД, выше. Так, при $n = 1$ и 5 динамические пределы упругости и текучести выше в 2 раза. Измельчение структуры до нануровня (при $n=10$) приводит к дополнительному росту σ_{HEL} и Y приблизительно еще на 10 %. Таким образом, полученные значения σ_{HEL} и Y коррелируют с изменением размера зерна. В отличие от этого, величина критического разрушающего напряжения σ_{SP} однозначно не связана с масштабом структуры, полученной КВД. Сплав после ДКУП также обладает повышенными относительно КК аналога динамическими свойствами, а именно $\sigma_{HEL} = 0.56$ ГПа, $Y = 0.31$ ГПа, но прирост этих характеристик меньше, только в 1.5 раза. Следовательно, по сравнению с образцами, деформированными КВД, образцы после ДКУП демонстрируют более низкие динамические свойства. Откольная прочность сплава после ДКУП соответствует откольной прочности КК сплава и составляет 1.5 ГПа.

При статических испытаниях предел текучести и предел прочности сплава после ДКУП превышают предел текучести и предел прочности крупнокристаллического сплава ($\sigma_m = 160$ МПа и $\sigma_B = 280$ МПа) на 160 и 75 %, соответственно. Образцы после КВД показали более значительное упрочнение. По сравнению с крупнокристаллическим сплавом предел текучести увеличился на 360–390 %, а предел прочности на 160–180 % в зависимости от степени накопленной деформации и размера зерна субмикроструктурной структуры.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема «Структура», № 01201463331).

ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ И ДИСПЕРСНОСТИ НА СВОЙСТВА ТРУБНЫХ МАРК ПОЛИЭТИЛЕНОВ

Е. С. Петухова

Институт проблем нефти и газа СО РАН, Якутск

E-mail: evgspar@rambler.ru

Рассматривая возможности разработки полимерных композиционных материалов с заданными свойствами для различных областей применения, необходимо оценить особенности воздействия наполнителей различной природы и дисперсности на полимерную матрицу. Воздействовать на свойства полиэтилена (ПЭ), который является аморфно-кристаллическим полимером, возможно путем регулирования его надмолекулярной структуры. В данном случае, эффективным приемом регулирования свойств будет применение нанонаполнителей в концентрациях, обеспечивающих проявление эффекта микромодифицирования. Для повышения таких свойств полимерного материала, как жесткость, трещино- и морозостойкость следует применять волокнистые наполнители, так как волокна выполняют каркасную функцию, а также обеспечивают остановку роста морозобойных трещин, схватывая их концы.

В данной работе рассмотрены особенности влияния наполнителей различной природы и дисперсности на свойства трубных марок ПЭ. В качестве объектов исследования использовали:

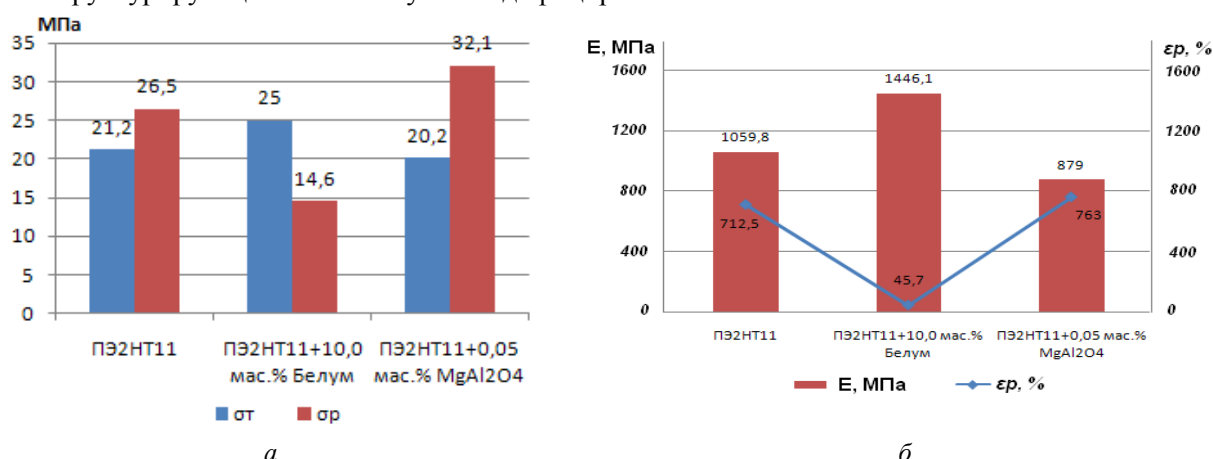
ПЭ марки ПЭ2НТ11 (ОАО «Казаньоргсинтез»); нанонаполнители: синтетическая шпинель магния (Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, г. Новосибирск) и природные цеолиты Хонгурин Кемпейдяйского месторождения Республики Саха (Якутия). В качестве волокнистых наполнителей были выбраны углеродные волокна (УВ) марки ЛО-1-12Н/40 («Светлогорскимволокно», Беларусь), УВ марок УКН-М и УВИС АК-П (ООО НПЦ «УВИКОМ») и базальтовые волокна (БВ) марки СВ-Б-13-4С (ООО «Технология базальтовых материалов», Республика Саха (Якутия)). Также для интенсификации взаимодействия в системах волокно/полимер использовали поверхностно-модифицированные путем наращивания на их поверхности углеродных нановолокон базальтовые и углеродные волокна (наноструктурирование производилось на базе лаборатории Мембранных каталитических процессов Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН), а также УВ, модифицированные путем нанесением слоя фторорганических соединений (Институт механики металлополимерных систем имени В.А. Белого, Беларусь, промышленное наименование таких УВ - «Белум»).

Исследованы физико-механические характеристики полиэтиленовых композиционных материалов (рис.). Установлено, что при использовании в качестве модифицирующих добавок шпинели магния и цеолитов в концентрациях, не превышающих 1 мас. %, существенно возрастает прочность композитов при разрыве и улучшаются деформационные характеристики полиэтилена. Применение БВ как в исходном, так и в модифицированном состоянии являлось неэффективным. Применение необработанных УВ позволяет в некоторой степени повысить такие характеристики материала как модуль упругости и прочность при пределе текучести. Поверхностная модификация УВ обеспечила более существенный рост данных показателей. Наиболее высокие значения прочности при пределе текучести и модуля упругости достигнуты путем введения 10 мас.% поверхностно-обработанных, как путем плазмохимической обработки, так и путем наращивания углеродных наноструктур, УВ.

Общие закономерности в изменении физико-механических свойств ПЭ композитов различного состава отражены на рисунке.

Закономерности, выявленные при исследовании физико-механических свойств полиэтиленовых нанокомпозитов, объясняются эффектом микромодифицирования надмолекулярной структуры полимера, обеспечивающим частичный переход аморфной составляющей полимера в кристаллическую фазу, что сопровождается ростом прочности и удлинения при разрыве полимера.

Ухудшение физико-механических свойств полиэтилена, содержащего в качестве наполнителя БВ, объясняется слабой адгезионной связью между компонентами, вызванной наличием технологической смазки в случае исходного БВ и слабой закрепленностью наноструктурирующего слоя в случае модифицированных БВ.



Физико-механические характеристики полиэтиленовых композиционных материалов:

а – прочность при разрыве (σ_p) и прочность при пределе текучести ($\rightarrow \sigma_T$);

б – модуль упругости (E) и удлинение при разрыве (ϵ_p).

Высокие показатели модуля упругости, прочности при пределе текучести, а также низкие значения деформационных характеристик полиэтиленовых углепластиков обусловлены

формированием прочной адгезионной связи между компонентами композита, обеспечиваемой исходной технологической рельефностью волокна. В случае УВ марки «Белум» дополнительный вклад в прочность взаимодействия компонентов вносит гидрофобное фторорганическое покрытие, характеризующееся низкой поверхностной энергией, что обеспечивает лучшее смачивание поверхности волокна расплавом полимера при изготовлении композитов. Более высокие значения физико-механических характеристик композитов, содержащих УВ, модифицированных путем наращивания на их поверхности углеродных нановолокон, объясняются формированием развитого переходного слоя, состоящего из углеродных нановолокон, прочно закрепленных на волокнах-подложке, пропитанных полиэтиленом.

Таким образом, установлены различные закономерности в изменении основных физико-механических показателей полиэтиленовых композитов, определяющиеся природой и дисперсностью наполнителей. Нанонаполнители обеспечивают переход аморфной фазы полимера в кристаллическую, что обеспечивает рост эластичности полимера и его прочности при разрыве. Эффективность волокнистых наполнителей определяется поверхностными характеристиками волокон, обеспечивающими высокий уровень адгезии между компонентами, что сопровождается ростом прочности при пределе текучести и модуля упругости, а также снижением деформационных характеристик. Исследован широкий спектр полиэтиленовых композиционных материалов, выявлены эффективные наполнители полиэтилена, позволяющие в широком диапазоне изменять свойства полиэтиленовых композиционных материалов.

Работа выполнена в рамках Госзаказа ФАНО РФ (проект № АААА-А17-117040710038-8 от 07.04.2017 г.).

Литература

1. Белая книга по нанотехнологиям: Исследования в области наночастиц, наноструктур и нанокомпозитов в Российской Федерации (по материалам Первого Всеросс. совещания ученых, инженеров и производителей в области нанотехнологий). М.: ЛКИ, 2008. 344 с.
2. *Охлопкова А.А., Адрианова О.А., Попов С.Н.* Модификация полимеров ультрадисперсными соединениями. Якутск: ЯФ Изд-ва СО РАН, 2003. 224 с.
3. *Зеленский Э.С., Куперман А.М., Горбаткина Ю.А. и др.*// Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2001. Т. XLV, № 2. С. 56.
4. Углеродные волокна и углекомпозиты: Пер. с англ./Под ред. Э. Фитцера. М.: Мир, 1988. Глава 1. С. 85.

ИССЛЕДОВАНИЕ СМАЧИВАЕМОСТИ ПЛЕНОК CdS, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ СВД ИЗ ТИОМОЧЕВИНЫ И ХЛОРИДА КАДМИЯ НА РАЗЛИЧНЫХ ПОДЛОЖКАХ

Е. В. Полеева, А. Н. Колодин

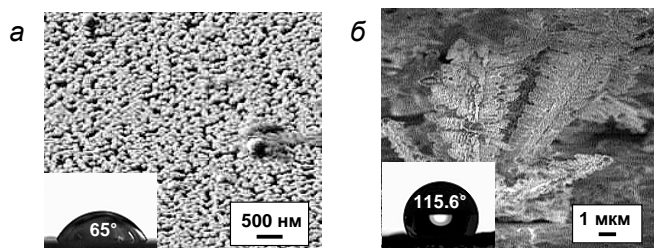
Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

E-mail: e.poleeva@g.nsu.ru

Возможности практического применения пленочных наноматериалов во многом обусловлены их взаимодействием с различными жидкими средами. В фотовольтаических преобразователях солнечной энергии с жидкостным контактом предпочтительно использование хорошо смачиваемых пленок с развитой поверхностью – в процессах разделения и очистки более предпочтительно использование гидрофобных поверхностей.

Эффективным инструментом характеристики смачиваемости пленок является метод определения краевых углов. Однако для теоретического анализа смачиваемости пленочных наноматериалов в зависимости от их структуры и морфологии по известным классическим уравнениям: Юнга, Вентцеля-Дерягина и Касси-Бакстера, – необходимы значения краевых углов на идеально гладких химически однородных поверхностях. Для многих материалов (в том числе и для CdS) подобные значения в литературе отсутствуют, а получить для них абсолютно гладкие химически однородные поверхности является сложной технической задачей.

В данной работе на примере пленок CdS предложен оригинальный подход расчета краевых углов для идеально гладкой химически однородной поверхности. Искомые значения краевых углов были рассчитаны из краевых углов и коэффициента шероховатости реальных шероховатых пленок CdS по уравнению Вентцеля-Дерягина. Новизна данного подхода заключалась в способе определения коэффициента шероховатости пленок CdS путем исследования смачиваемости металлизированных поверхностей CdS. В соответствии с разработанным подходом рассчитаны значения краевых углов ($76\pm 2^\circ$, $70\pm 2^\circ$ и $69\pm 2^\circ$ для воды, формамида и диэтиленгликоля, соответственно) для идеально гладкой, химически однородной поверхности CdS. По найденным значениям краевых углов определены энергетические параметры гладкой пленки CdS: удельная свободная поверхностная энергия (28 ± 2 мДж/м²), работа когезии (56 ± 4 мДж/м²), а также работа адгезии гладкой пленки CdS к различным растворителям ($61\text{--}87$ мДж/м²) и твердым подложкам ($61\text{--}69$ мДж/м²). Информация о смачиваемости гладкой пленки CdS позволяет оценить параметры смачивания любой шероховатой пленки CdS в условиях гомогенного и гетерогенного смачиваний, а также возможность создания гидрофильных и гидрофобных материалов на основе CdS. Поскольку гладкая поверхность CdS является гидрофильной, то, согласно теории Вентцеля-Дерягина, в условиях гомогенного смачивания увеличение шероховатости пленки способствует снижению краевого угла. Таким образом, в условиях гомогенного смачивания можно создать только гидрофильные системы CdS. Для подтверждения проведенных оценок получены шероховатые пленки CdS (рис., а), для которых экспериментально определенный краевой угол составил 65° , что очень близко к расчетному значению 63° .



Гидрофильная (а) и гидрофобная (б) пленки CdS.

Согласно теории Мармура гидрофобные системы из гидрофильного материала можно получить в гетерогенном режиме смачивания при создании воздушных карманов сложной «бутылочной формы». Результаты проведенных оценок подтверждены получением гидрофобных (рис., б) пленок CdS.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (проекты № 15-13-00080), а также Федерального агентства научных организаций.

ПРИНЦИПЫ ЛЕГИРОВАНИЯ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

А. А. Попов, Н. Г. Россина

*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н.Ельцина, Екатеринбург
e-mail: a.a.popov@urfu.ru*

Проведен анализ влияния легирования титана элементами замещения с учетом их электронного строения. Показано, что переходные элементы типа Mo, V, Nb, Ta приводят к возрастанию энергии α -титана, что способствует потере устойчивости α -фазы и способствуют $\alpha \rightarrow \beta$ превращению. Стабилизирующее воздействие переходных элементов на ОЦК структуру тем сильнее, чем «дальше» от титана этот элемент находится в Периодической системе в пределах каждого периода. Введение β -стабилизаторов повышает электронную концентрацию и при значениях $e/a = 4.12 \dots 4.20$ наблюдается потеря устойчивости β -твердого раствора и происходит $\beta \rightarrow \omega$ превращение, которое реализуется сдвигом в направлении $\langle 111 \rangle_\beta$. Сохранение однофазного β -состояния при закалке возможно только при $e/a \geq 4.20$.

Непрерывные твердые растворы с β -титаном дают только переходные элементы с электронной концентрацией от 4 до 6 за исключением хрома, а если у атома легирующего элемента на внешней электронной оболочке становится больше 6, то непрерывная растворимость отсутствует, несмотря на благоприятные размерные факторы. В тех случаях, когда электронная концентрация превышает 6, т.е. Mn, Fe, Co, Ni, Cu и др., то на диаграммах состояния титана

с этими элементами наблюдается эвтектоидное превращение. Температура эвтектоидного превращения монотонно повышается с увеличением числа валентных электронов. В результате протекания эвтектоидного превращения образуется интерметаллическое соединение, формирование которого, как правило, неблагоприятно сказывается на комплексе механических свойств.

Добавки простых металлов, преимущественно 3-ей и 4-ой групп Периодической системы, основным из которых для титановых сплавов является алюминий, уменьшают плотность электронных состояний на уровне Ферми, что обуславливает усиление любой направленности связи Ti–Ti. Эти металлы уменьшают электронный и решеточный вклады в величину внутренней энергии и стабилизируют гексагональную решетку.

В общем случае при введении в титан простых металлов области стабильности α -твердого раствора ограничиваются образующимися интерметаллическими соединениями типа Ti_3Me , которые, как правило, также имеют гексагональную решетку. Так, например, введение алюминия способствует упрочнению α -титана и при повышении его концентрации выше 6 мас. % реализуется реакция упорядочения, и образуется фаза $Ti_3Al(\alpha_2)$ со структурным типом DO_{19} . Образующиеся дисперсные частицы когерентны с матрицей и имеют ярко выраженный размер (узкая гистограмма распределения частиц по размерам), что не способствует процессам их коалесценции при длительных выдержках. Как следствие, формирующаяся структура типа $(\alpha + \alpha_2)$ обладает повышенной хрупкостью вследствие блокировки дислокаций дисперсными частицами, но хорошей термической стабильностью.

Показано, что для получения высоких комплексов требуемых свойств необходимо многокомпонентное легирование как α -, так и β -стабилизаторами, причем если для получения высокопрочного состояния желательное достижение электронной концентрации порядка 4.05...4.10 при наличии 6...10 ат. % алюминия, то для жаропрочных сплавов электронная концентрация должна быть не выше 3.90...3.95. Установлено, что высокопрочное состояние получается за счет управления процессами распада метастабильного β -твердого раствора, а термическая стабильность сплава достигается за счет подавления этих процессов. При этом в качестве основных легирующих элементов для жаропрочных сплавов помимо алюминия являются элементы 4-ой группы Периодической системы: цирконий, олово, кремний при небольшом количестве тугоплавких β -стабилизаторов (Mo, Nb). Концентрация последних не должна превышать 2 ат. %, если температура эксплуатации ниже 550°C, и 1 ат. % для рабочих температур до 600°C. Приведены примеры наиболее перспективных высокопрочных и жаропрочных сплавов, режимы их обработки и получаемые комплексы механических свойств.

РАЗРАБОТКА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ОБЛАСТЕЙ ПРИМЕНЕНИЯ

М. А. Пыренкова, Е. В. Марянина, Г. И. Мингазутдинова

ПАО «Казаньоргсинтез»

e-mail: pyrenkova@kos.ru

Современная мировая тенденция развития любого вида продукции – это создание на ее основе широкого ассортимента моделей, типов, марок, модификаций. Цель – обеспечить эффективное развитие быстро растущей современной экономики, удовлетворить индивидуальные требования различных потребителей, расширить области применения продукции, увеличить объем ее выпуска [1]. Эффективное расширение марочного ассортимента пластических масс (ПМ) достигается за счет их направленной модификации, что позволяет существенно улучшить технологические и эксплуатационные свойства материала, создать новые виды продукции для различных областей применения без разработки и эксплуатации новых технологий, расширить сырьевую базу и использовать отходы производства, включающие вредные и токсичные продукты.

Серийное производство композиций полиэтилена низкого давления (ПНД) в ПАО «Казаньоргсинтез» осуществляется компаундированием базового порошкообразного ПНД

со стабилизаторами, добавками, полиэтиленовыми концентратами с последующей грануляцией. В производственной практике, в ряде случаев, возникает необходимость изменения свойств готовой композиции полиэтилена (ПЭ) какой-либо марки с целью удовлетворения запросов потребителей в полимерном сырье определенного качества.

В настоящей работе показана возможность применения бимодального полиэтилена типа ПЭ100 для тонкой регулировки свойств ПНД различного назначения. В ходе исследований в лабораторных условиях проведены наработка и испытания мономодальных композиций ПНД для переработки методом литьевого формования марки ПЭ2НТ22-12, методом экструзионно-раздувного формования марки ПЭ2НТ76-17, методом экструзии в пленку марки 293-285Д с замещением до 10 % мас. в композиции базовой марки бимодальным полимером марки ПЭ2НТ11. Бимодальный полиэтилен высокой плотности марки ПЭ2НТ11, обладающий двумя ярко выраженными группами молекул – длинноцепных и короткоцепных, сочетает высокие прочностные характеристики на уровне материалов, характеризующихся минимальной длительной прочностью MRS 10.0 Мпа, и высокую технологичность при переработке. Кроме того для бимодального ПЭ характерна уникальная химическая стойкость и стойкость к внешним воздействиям различной природы: свету, радиации, теплу, влаге и т.п. Модифицированные композиции получены путем предварительного механического перемешивания ПЭ разных марок с последующей гомогенизацией в расплаве и грануляцией на лабораторной экструзионно-гранулирующей установке. Стабилизация композиций проводилась по утвержденным рецептурам КОС. По результатам испытаний полученных полимеров отмечено, что введение до 10 % ПЭ2НТ11 в полиэтилен марки 293-285Д улучшает прочностные свойства конечной композиции, добавка до 7 % мас. ПЭ2НТ11 в ПЭ марки ПЭ2НТ76-17 не выводит качество композиции за рамки требований нормативной документации, но увеличивает в 1.5 раза стойкость к растрескиванию, при модификации марки ПЭ2НТ22-12 бимодальным полимером в пределах 5 % мас. показатели качества композиции меняются незначительно, но при этом стойкость к растрескиванию полиэтилена увеличивается в 2 раза.

Таким образом, в результате проведенной работы показана возможность улучшения эксплуатационных свойств ПНД различного назначения путем их модификации бимодальным полиэтиленом высокой плотности при сохранении всех технологических показателей полимерных композиционных материалов.

Литература

1. *Калинчев Э.Л., Саковцева М.Б., Павлова И.В. и др. // Полимерные материалы. 2008. № 2. С. 4.*

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ РЕЖИМОВ СПЕКАНИЯ НА СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ОКСИНИТРИДА АЛЮМИНИЯ

**Д. В. Просвирнин, А. Г. Колмаков, В. И. Антипов, М. Д. Ларионов,
М. Е. Пруцков, Е. Д. Ковалева**

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва

e-mail: imetran@yandex.ru

Керамические материалы имеют широкий спектр применения от строительной до авиационной промышленности. Оптимальным сочетанием оптических и высоких прочностных свойств обладает керамика на основе оксинитрида алюминия $Al_{23}O_{27}N_5$ [1–4].

Материалом для создания керамических образцов послужили порошковые материалы Al_2O_3 и AlN, полученные методом плазмохимического синтеза [5–7]. Параметры порошков приведены в таблице.

Характеристики исходных порошков

Исходный образец	Чистота, %	Средний размер частиц, μm
Al_2O_3	98.0	0.1
AlN	98.0	10.0

Прочностные характеристики полученных образцов определяли на универсальной испытательной машине INSTRON 3382 по схеме трехточечного изгиба. Измерения скорости продольных ультразвуковых волн проводили по стандартной методике с помощью ультразвукового дефектоскопа фирмы «Panametrics» EPOCH-4 на частоте 10 МГц по схеме совмещенных преобразователей. Скорость продольных ультразвуковых волн V вычисляли по формуле $V = 2d/t$, где d – толщина образца, t – время распространения ультразвукового сигнала в точке измерения, а коэффициент затухания продольных ультразвуковых волн рассчитывали по соотношению $\alpha = [1/(2d)] \ln(A1/A2)$, где $A1$ и $A2$ значения амплитуд двух последовательных ультразвуковых импульсов.

Получены образцы керамики размером 65 мм в диаметре и 10–15 мм в высоту (рис. 1).

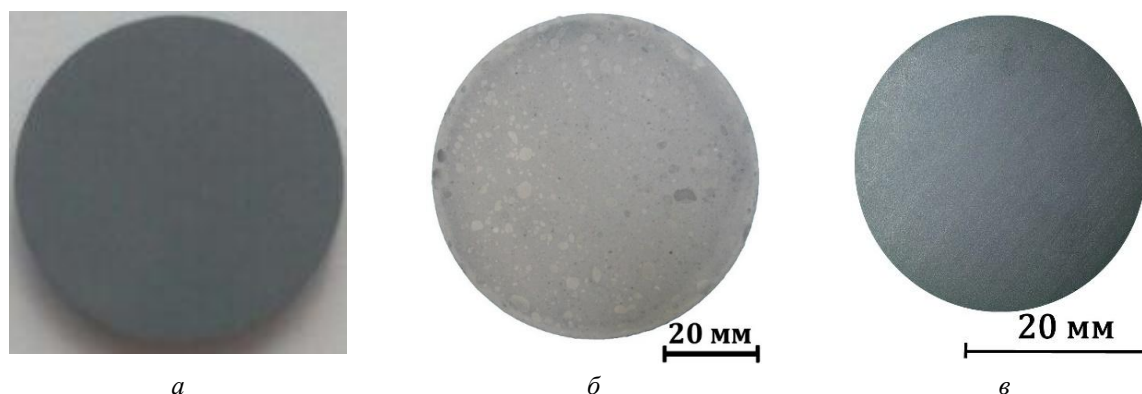


Рис.1. Образцы керамики, полученные по технологии реакционного спекания – *тип I* (а), по технологии горячего прессования при температуре 1700°C – *тип II* (б), при температуре 1900°C – *тип III* (в).

Образцы, полученные при температуре 1900°C показали неплохие механические свойства: предел прочности на изгиб $\sigma_{и} = 138.52 \pm 11.17$ МПа, среднее значение критического коэффициента интенсивности напряжений KIC составило 4.51 ± 0.21 МПа·м^{1/2}, значения микротвердости $H_V = 700...1200$, значение скорости звука в образце $V_{average} = 10127 \pm 506$ м/с. Если сравнивать с показателями, обычно приводимыми для керамики типа ALON, то оказывается, что полученный материал в 2...2.4 раза превосходит его по значениям KIC, сопоставим с ним по твердости и скорости звука и примерно в 2 раза уступает по прочности на изгиб.

Образцы, полученные методами реакционного спекания (I) и горячего прессования (II) показали наличие фаз $Al_{23}O_{27}N_5$, небольшое количество фаз Al_2O_3 , оксикарида алюминия и карбонитрида алюминия. Присутствие данных фаз свидетельствует о том, что процесс преобразования фазы оксинитрида не был завершен, и это в итоге не привело к ожидаемым оптическим свойствам. Полученная микроструктура и прочностные данные указывают на наличие неоднородной структуры, дефектов структуры и, возможно, связано с недостаточной температурой спекания (1700–1900°C) и временем выдержки.

Поверхность разрушенного образца показывает наличие пор и разность размеров некоторых кристаллов, порядка 1–5 мкм (рис. 2).

При температуре 1900°C достигается лишь область гомогенности, тогда как для «затягивания» пор требуется наличие жидкой фазы, что коррелирует с диаграммой состояния этой системы.

Возможным путем решения данной проблемы является добавление оксида иттрия Y_2O_3 (порядка 1.5 мас. %) или увеличение температуры спекания и выдержки.

Для достижения требуемых характеристик можно использовать способ жидкофазного спекания.

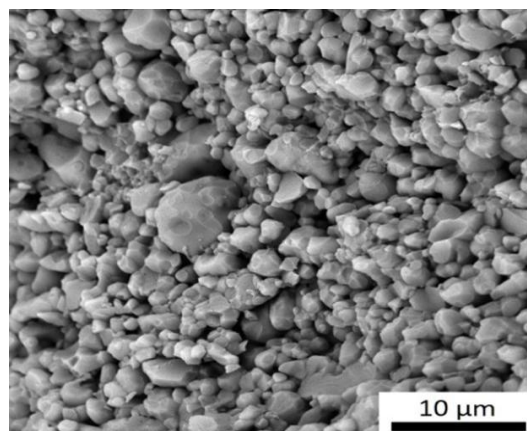


Рис. 2. Поверхность разрушения образца после испытания трехточечного изгиба.

Спекание производится в два этапа: нагрев до температуры существования жидкой фазы и спекание при температуре на 50–100°C ниже температуры существования жидкой фазы, в области гомогенности.

Работа выполнена по государственному заданию №007-00129-18-00 и, частично, при поддержке РФФИ (проект № 16-08-00815 а).

Литература

1. *Arzhakov M.S., Zhirnov A.E., Arzhakov S.A. et al. // Metally. 2015. № 10. P. 800.*
2. *Колмаков А.Г., Просвирнин Д.В., Алиханян А.С. и др. // Перспективные материалы. 2016. № 11. С.77.*
3. *Yasumasa Takao, Mutsuo Sando // J. Am.Ceram.Soc. 2005. Vol. 88. № 2. P. 450.*
4. *Bakas M. P., Lillo T. M., Chu H. S. Method of forming aluminum oxynitride material and bodies formed by such methods. Патент США № 7833922. 2010.*
5. *Huang S. et al. // J. Alloys Compd. 2016. Vol. 685. P. 309.*
6. *Алексеев Н. В., Самохин А. В., Цветков Ю. В. Плазменная установка для получения нанопорошков. Патент РФ № 2311225. МПК В 01 J 19/00. 27.11.2007.*
7. *Самохин А.В., Синайский М.А., Алексеев Н.В. и др. // Перспективные материалы. 2015. № 4. С. 49.*

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНОГО ПОКРЫТИЯ SnO₂–Ag

Д. А. Романов, С. Ю. Пронин, Е. А. Гаевой, М. А. Степиков, В. Е. Громов

Сибирский государственный индустриальный университет, Новокузнецк

e-mail: romanov_da@physics.sibsiu.ru

Объектом исследований являлись медные контакты контактора КПВ-605, на контактных поверхностях которых электровзрывным методом было сформировано покрытие системы SnO₂–Ag. В качестве взрывающего токопроводящего материала использована фольга серебра массой 250 мг, на поверхность которой в область взрыва помещалась навеска порошка SnO₂ массой 50 мг. Время воздействия плазмы на поверхность образца ~100 мкс, поглощаемая плотность мощности на оси струи ~5.5 ГВт/м², давление в ударно-сжатом слое вблизи облучаемой поверхности ~12.5 МПа, остаточное давление газа в рабочей камере ~100 Па; температура плазмы на срезе сопла ~10⁴ К, толщина зоны термического влияния ~50 мкм. Элементный и фазовый состав, морфологию и дефектную субструктуру покрытия анализировали методами просвечивающей электронной дифракционной микроскопии (прибор JEM-2100F, JEOL). Фольги для исследования материала методами просвечивающей электронной дифракционной микроскопии изготавливали методом ионного утонения тонких (~100 мкм) пластинок, расположенных в поперечном сечении образца. Это позволяло исследовать структуру покрытия и переходного слоя, разделяющего покрытие и подложку.

Слой меди, прилегающий к покрытию, имеет фрагментированную структуру, что может свидетельствовать о высоком уровне деформации поверхности образца при формировании покрытия. Формирующееся покрытие обладает нанокристаллической структурой с размером кристаллитов, изменяющихся в пределах (20–40) нм. В результате выполненных таким образом исследований установлено, что анализируемое покрытие является многоэлементным материалом, основные металлические элементы которого – медь, серебро и олово. Следовательно, при электровзрывном формировании покрытия наблюдается перемешивание элементов подложки и покрытия.

В системе Ag–Sn–Cu могут быть сформированы соединения на основе Ag–Sn и Sn–Cu; так же возможно присутствие твердых растворов на основе серебра, олова и меди. Не следует исключать присутствие в покрытии и окисных фаз указанных элементов. Микроэлектронограмма имеет кольцевое строение, что однозначно свидетельствует о принадлежности покрытия к классу нанокристаллических материалов. Учитывая неравновесные условия превращений, имеющих место при электровзрывном формировании покрытия, и возможное присутствие одновременно

нескольких фаз на исследуемом участке фольги, индицирование микроэлектроннограмм осуществляли путем определения фазовой принадлежности по отдельности каждого из пяти ближайших дифракционных колец.

Индицирование микроэлектроннограммы выявило рефлексы следующих фаз: SnO_2 , Ag_3Sn , $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$, Cu_3Sn , Cu_6Sn_5 , Ag_4Sn и CuO . Частицы оксида олова SnO_2 имеют округлую форму; размер частиц изменяются в пределах от 15 до 40 нм. Частицы соединений Ag_3Sn , Ag_4Sn и Cu_6Sn_5 являются более крупными (20–50 нм) и часто формируют области размерами (80–120) нм.

Методами электронной дифракционной микроскопии проведены исследования элементного и фазового состава, дефектной субструктуры и морфологии фаз покрытия, сформированного на поверхности образцов меди электровзрывным методом. Выявлено образование многоэлементного многофазного покрытия, имеющего нанокристаллическую структуру. Путем индицирования микроэлектроннограмм установлено, что основными фазами покрытия являются SnO_2 , Ag_3Sn , $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$, Cu_3Sn , Cu_6Sn_5 , Ag_4Sn и CuO . Обнаружено, что объем меди, прилегающий к покрытию, имеет фрагментированную структуру, что может свидетельствовать о высоком уровне деформации поверхностного слоя образца при электровзрывном способе формирования покрытия.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-32-60032 мол_а_дк и при финансовой поддержке Гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук МК-1118.2017.2.

ИССЛЕДОВАНИЕ БИОИНЕРТНЫХ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНЫХ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ Ti–Nb ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ ИМПЛАНТАТОВ

Д. А. Романов, К. В. Соснин

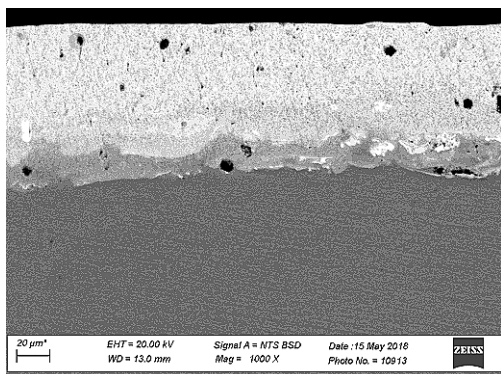
*Сибирский государственный индустриальный университет, Новокузнецк
e-mail: romanov_da@physics.sibsiu.ru*

Современная медицина широко использует искусственные материалы для замены поврежденных тканей и органов. В зависимости от их назначения вводимые в организм имплантаты должны функционировать в течение длительного периода времени, противодействуя эрозионному износу поверхности и, в тоже время, не содержать в себе токсичных элементов. Применение объемного легирования биоинертных материалов для достижения необходимых требований часто является неэкономичным, а в некоторых случаях технически невозможным. С другой стороны, необходимые технические требования могут быть достигнуты путем модификации поверхностного слоя материала, в частности, нанесением на рабочую поверхность многофункциональных покрытий системы Ti–Nb–Zr. Разработка новых биоконпозиционных материалов для медицины и исследование их структурных, морфологических и физико-химических свойств является одной из приоритетных задач медицинского материаловедения, включающей основные аспекты физики конденсированного состояния. В настоящее время в качестве материала основы для имплантатов используют металлы и сплавы, не содержащие токсичные легирующие элементы Al и V, с высоким уровнем прочностных и антикоррозионных свойств – титан, титановые сплавы, сталь определенных марок, кобальто-хромовые сплавы и др. Новым направлением в медицинском материаловедении стала разработка биосовместимых низкомолекулярных β -сплавов, в частности, системы Ti–Nb. Данные сплавы характеризуются схожим с живой костью гистерезисным деформационным поведением, благодаря чему улучшается их биомеханическая совместимость. Легирование титана ниобием в количестве 40–55 мас. % позволяет уменьшить модуль упругости сплава до 55–60 ГПа, в то время как для титана и титановых сплавов модуль упругости составляет 100–120 ГПа, что значительно выше модуля упругости костной ткани 15–30 ГПа.

Современные тенденции в области нанесения биопокровов на поверхность металлических имплантатов заключаются в поиске оптимального набора параметров покрытий, обеспечивающего наибольшую механическую и биологическую совместимость или инертность с костной тканью.

В последнее время активно развивается подход получения композиционных покрытий с применением перспективной и технологичной методики электровзрывного напыления, позволяющей формировать композиционные покрытия с различной структурой. Варьируя электрофизические параметры электровзрывного напыления и изменяя материал обрабатываемого изделия, можно управлять свойствами, структурой и составом формируемых покрытий. В настоящем исследовании реализован новый подход, заключающийся в синтезе биоинертных электровзрывных покрытий систем Ti–Nb, свойства которых отвечают эксплуатационным требованиям, на поверхности экономических медицинских имплантатов. Электровзрывные покрытия обладают уникальным комплексом физико-химических и биологических свойств.

Получение биоинертных покрытий системы Ti–Nb реализовано при помощи перспективной методики электровзрывного напыления. Выбраны такие режимы электровзрывного напыления, которые позволят получить минимальную степень шероховатости их поверхности, гомогенизацию и наноструктурирование, повысить износостойкость и получить модуль упругости, сопоставимый с костной тканью человека. Наноструктурирование (размер кристаллитов до 100 нм) поверхностного слоя толщиной в десятки микрометров осуществляется в условиях импульсного переплавления поверхности тартановых имплантатов и покрытия с последующим высокоскоростным охлаждением путем отвода тепла в объем интегрально холодного образца – имплантата. Биоинертные покрытия выбранной системы Ti–Nb нанесены на титановые имплантаты (сплав BT1-0) методом электровзрывного напыления на электровзрывной установке ЭВУ 60/10М (Сибирский государственный индустриальный университет, г. Новокузнецк) с использованием титановой фольги (сплав BT1-0), а также порошка ниобия с размером частиц 0.1...1.0 мкм. Биоинертные покрытия (рис.) нанесены в условиях, когда поверхность облучения испытывает оплавление и перемешивание материала имплантата с компонентами многофазной плазменной струи, сформированной из продуктов электрического взрыва фольг и частиц порошковых навесок. Подход получения биоинертных покрытий является экологически чистым (все процессы протекают в вакуумной камере установки), новым и реализован благодаря использованию перспективной методики электровзрывного напыления, позволяющей формировать покрытия с различной структурой. Исследование физической природы и свойств биоинертных покрытий проведено на современном оборудовании.



Структура биоинертного электровзрывного покрытия системы Ti–Nb.

В настоящем исследовании решены следующие основные задачи:

1. В рамках математического моделирования на основе решения граничных задач для системы уравнений Навье-Стокса установлены критические значения параметров напыления, обеспечивающие формирование структуры биоинертных покрытий системы Ti–Nb. Создана математическая модель сформированных биоинертных покрытий системы Ti–Nb в условиях эксплуатации титановых имплантатов в костной ткани.
2. С позиций физики плазмы и электрофизики, опираясь на результаты математического моделирования, проведена оптимизация режимов работы электрофизической установки, генерирующей потоки плазмы с параметрами, обеспечивающими термокинетические условия для получения биоинертных покрытий системы Ti–Nb с регламентированной структурой.
3. В рамках физического материаловедения выявлены и проанализированы закономерности электровзрывного напыления биоинертных покрытий системы Ti–Nb, проведены исследования структурно-фазовых состояний покрытий, формирующихся в широком интервале значений параметров внешнего воздействия (поглощаемой плотности мощности и состава напыляемого покрытия). Методами металлографии, сканирующей и просвечивающей электронной

микроскопии, рентгеноструктурного анализа проведены исследования фазового и элементного состава, дефектной субструктуры покрытий и переходного слоя между покрытиями и имплантатом.

4. С позиций механики деформируемого твердого тела проведен комплексный анализ физико-механических и трибологических свойств композиционных покрытий (микро- и нанотвердость, модуль Юнга, коэффициент трения, износостойкость в условиях сухого трения), обоснованы критерии выбора практически значимых композиций на основе системы металлов Ti–Nb и оптимизированы режимы электровзрывного напыления.

Полученные покрытия имеют низкий модуль упругости, сопоставимый с костной тканью ~ 15–30 ГПа, что позволит успешно эксплуатировать имплантат длительное время. Кроме того покрытие имеет физико-механические свойства, существенно (в 3–5 раз) превышающие соответствующие свойства материала основы и размытую границу раздела с ней.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-32-00075 мол_а.

СВС ЛИТЫХ ЗАГОТОВОК ИЗ СПЛАВА НА ОСНОВЕ NiAl, ПОСЛЕДУЮЩИЙ ПЕРЕПЛАВ И РАЗЛИВКИ В СТАЛЬНУЮ ТРУБУ

**В. В. Санин¹, М. Р. Филонов¹, Е. А. Левашов¹, Ю. С. Погожев¹,
В. И. Юхвид², Д. М. Икорников²**

¹ *Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва*

² *Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка
e-mail: sanin@misis.ru*

В настоящее время высоколегированные сплавы на основе Ni, Co или Fe являются базовой основой при разработке многих материалов, эксплуатируемых в экстремальных (повышенных температурах и нагрузках) условиях, применяемых в таких областях промышленности как: авиационное и морское двигателестроение, технологии создания ракетно-космических аппаратов, специальной техники, технологии создания атомных силовых установок и т.п. Значительное число работ в данной области направлено на решения проблемы, связанной с разработкой новых сплавов с повышенным уровнем физико-химических характеристик и технологий их производства. Особое внимание уделяется сплавам на основе эквиатомного алюминид никеля, которые обладают уникальным сочетанием химических, физических и эксплуатационных свойств, таких как: высокая температура плавления (1640 °С), химическая стабильность, низкая плотность, высокая жаростойкость и коррозионная стойкость. Несмотря на вышеперечисленные достоинства, данные сплавы до сих пор не получили широкой промышленной реализации, что связано с их недостаточной технологичностью, низкой пластичностью и прочностью при комнатной температуре.

Известные технологии получения таких материалов зачастую не позволяют достичь требуемого набора свойств и, кроме того, сложны, многостадийны, энергозатратны. Совокупность этих факторов не позволяет внедрять данные материалы на коммерческом уровне. Одним из эффективных направлений в решении проблемы гарантированного повышения потребительских свойств указанных материалов при одновременном снижении энергетических и материальных затрат на их изготовление является разработка комплексной технологии получения литых материалов на основе NiAl.

В данной работе предложена комплексная технология получения шихтовых заготовок (ЛШЗ) на основе алюминид никеля, включающая: 1 – синтез литых шихтовых материалов (ЛШМ) с регламентированным химическим составом методом центробежного СВС-литья [1], 2 – одностадийную металлургическую обработку (индукционный переплав в вакууме или инертной среде) синтезированных СВС-материалов (ЛШМ) с последующей заливкой в изложницу для формирования ЛШЗ с заданной геометрией.

Первоначально была проведена серия экспериментов по оптимизации условий синтеза многокомпонентного интерметаллидного сплава. Анализ образцов в исследуемом интервале значений g показал, что слитки сплава, синтезированные при 50–150 ($\pm 5g$), обладали массой, близкой к расчетной (~ 98 мас. %), а ее потеря (разброс) в процессе горения не превышала 1.5 мас. %. Все образцы, полученные при заданной перегрузке, имели литой вид, и наблюдалось четкое разделение на 2 слоя – целевой сплав и оксидный слой (Al_2O_3). Видно, что на поперечном сколе слитка при условии синтеза более 50 g остаточная пористость не обнаружена (рис. 1).

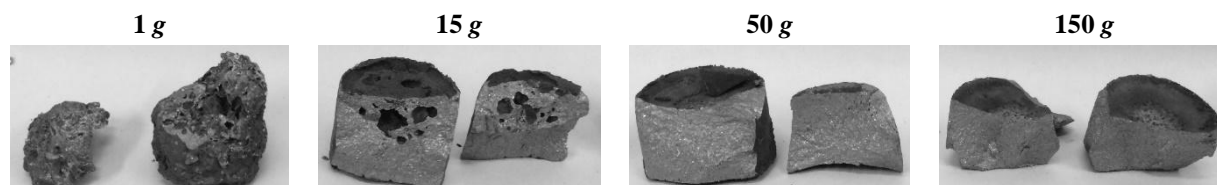


Рис. 1. Внешний вид полученных при различных перегрузках (g) образцов после поперечного скола.

На второй стадии исследований произведен переплав синтезированных ранее ЛШМ в высокотемпературном вискозиметре ВИК-ВРМ с целью поиска точного значения температуры плавления исследуемого сплава, которая составила 1570°C. Плавка производилась в атмосфере Ar с избыточным давлением 0.3 атм.

Следующим этапом был вакуумно индукционный переплав (ВИП) полученных СВС-заготовок сплава и разливка металла в трубу, с последующей кристаллизацией и сохранением данного сплава в этой цилиндрической форме.

Основываясь на полученных данных в проведенных ранее работах по исследованию $T_{пл}$ рассматриваемых сплавов [2], основной задачей было определение необходимого диаметра цилиндрического кристаллизатора, а также состава. Была проведена серия плавов и разливка в различные диаметры и составы сталей. Оптимальным вариантом был выбран цилиндрический кристаллизатор из стали марки Сталь10 с толщиной стенки 6 мм. На рис. 2, *а* представлен полученный длинномерный образец. Химического взаимодействия сплава на основе NiAl с внутренней частью стенки трубы нет. Удержание сплава в трубе происходит только за счет коэффициента термического расширения (КТР) и механического взаимодействия с помощью предварительно нанесенных на внутреннюю часть трубы насечек (рис. 2, *б*).

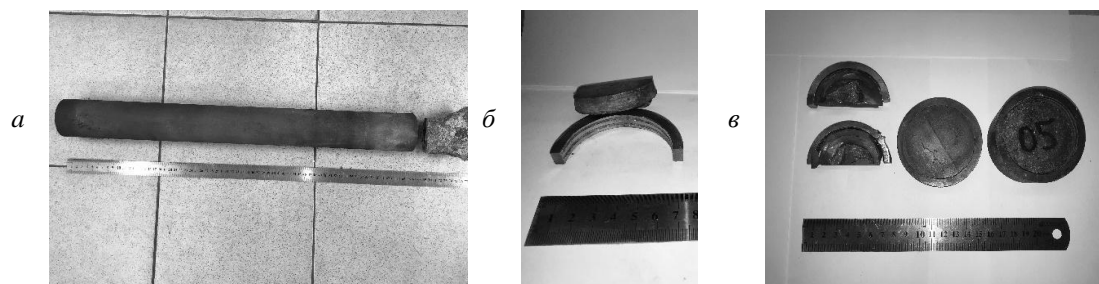


Рис. 2. Полученный NiAl-сплав в трубе (*а*); разрез NiAl-сплава (*б*, *в*).

После разливки и кристаллизации не происходит оплавление стенок трубы. На рис. 2, *в* представлены образцы, взятые с основания, средней и верхней части длинномера. Отсутствие химического взаимодействия на границе NiAl-сплав-труба дает возможность последующей токарной обработки по всей поверхности.

Таким образом был получен цельный длинномерный ($L = 600$ мм) цилиндрический образец ($d = 70$ мм) из сплава на основе NiAl для последующего плазменно-центробежного распыления и получения сферических гранул на основе Fe + сплав NiAl с повышенными эксплуатационными характеристиками.

Литература

1. Sanin V.N., Ikornikov D.M., Andreev D.E., Yukhvid V.I. // Russ. J. Non-Ferr. Met. 2014. Vol. 55, № 6. P. 613.
2. Sanin V.V., Anikin Yu.A., Yukhvid V.I., Filonov M.R. // Int. J. of Self-Propagating High-Temp. Synthesis. 2015. Vol. 24, № 4. P. 210.

РАЗРАБОТКА ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ КОМПОЗИТОВ

М. Д. Соколова¹, П. Н. Петрова¹, А. Г. Аргунова¹, Е. С. Петухова¹,
А. Л. Федоров¹, Д. А. Груненко²

¹ *Институт проблем нефти и газа СО РАН, Якутск*

² *АО «Саханефтегазбыт», Якутск*

e-mail: ag_argunova@mail.ru

В настоящее время существует проблема обеспечения топливом небольших сельских поселений, особенно в больших регионах с низкой плотностью населения, где постройка АЗС в большинстве случаев нерентабельна. Так, например, из более чем 700 сельских поселений в Якутии, сетью АЗС охвачены только около 80 сел, и треть из них – районные центры. Период полного бездорожья в таких районах достигает четырех месяцев. В Республике Саха (Якутия) предложен способ поставок моторных топлив, фасованных в специальную мелкоштучную многооборотную полимерную канистру с целью создания сети розничных продаж фасованных моторных топлив на малых рынках. Остро стоит проблема сырьевой базы для производства таких канистр: сейчас все сырье закупается за рубежом, и проблема импортозамещения является актуальной для создания масштабного производства.

Основным свойством, которым должен обладать материал для топливных канистр, является его способность нейтрализовать статический заряд для исключения возгорания. Объемное электрическое сопротивление материала канистры должно быть не более 10^6 Ом·м для рассеивания статического электричества в материале канистры, что обеспечит главное потребительское свойство – возможность безопасного использования изделия [1–2]. С этой целью традиционно применяют технический углерод (сажа). Для снижения цены, к сожалению, чаще всего используют технические углероды промышленных марок, которые применяют массово для изготовления резино-технических изделий. Однако в настоящее время российские ученые создали целый ряд перспективных специальных марок электропроводящего технического углерода [3], в Новосибирском технопарке освоили самое крупное в мире производство нанотрубок [4], в Москве в научно-производственной фирме ООО «АкКоЛаб» выпускают графен [5]. Все эти современные инновационные материалы обладают уникальными электропроводящими свойствами. Для обеспечения электропроводимости в материалах необходимо минимальное количество этих добавок благодаря чрезвычайно высоко развитой поверхности; это и должно являться основой экономической рентабельности их использования.

На основании анализа отечественного рынка полиэтиленов выбраны следующие марки ПЭ для экструзионно-выдувного формования канистр: ПЭ283-73, ПЭНТ74-15, ПЭНТ74-17 (ПАО «Казаньоргсинтез»), РЕ 6252J (ПАО «Нижекамскнефтехим»). В качестве электропроводящих добавок использованы сажепроводящие компаунды ПН-Э/01 (НПФ «Барс») и Томполен ПЭЭС-22 (ООО «Полимер-Трейддинг»).

Образцы для исследования изготавливали с использованием пластикордера «Brabender». Физико-механические характеристики полиэтиленов, компаундов и смесей определяли согласно ГОСТ 11262-80 на образцах лопатках типа 5. Испытания проводили на универсальной разрывной машине UTS-2. Удельное объемное электрическое сопротивление определяли по ГОСТ 20214-74. В качестве образцов использовали плоские бруски типа 1.

Для уточнения температурных диапазонов переработки материалов произведено измерение теплофизических параметров методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с применением прибора NETZSCH DSC 204 F1 Phoenix при скорости нагревания 20°С/мин. В качестве образцов послужили гранулы исследуемых материалов.

Изучение влияния соотношения компаунд/полимер на примере смеси ПН-Э/01/РЕ6252J показало, что с увеличением содержания базовой марки полиэтилена прочность при пределе текучести и модуль упругости материала постепенно снижаются, а деформационные характеристики улучшаются. Следует отметить, что наиболее близким к запрашиваемым в техническом задании данным обладает смесь 60 мас. % компаунда и 40 мас. % полимера. Компаунд марки ПН-Э/01, обладая большей прочностью, придает полиэтилену необходимые

по техническому заданию прочность при пределе текучести. Вследствие высокой вязкости компаунда П2ЭС-22 образцы удалось получить лишь в узком диапазоне концентраций.

Деформационно-прочностные и электрические свойства материалов

№ п/п	Материал	σ_p , МПа	σ_T , МПа	ε_p , %	ε_T , %	E , МПа	ρ , Ом·см
1	ПЭНТ74-15	25.4	25.8	858.8	8.0	1316.0	–
2	273-83	24.6	24.0	785.9	8.1	1231.9	–
3	PE6252J	27.1	25.8	708.5	7.8	1263.5	–
4	ПЭНТ-17	–	28.6	638.5	7.7	1485.3	–
5	П2ЭС-22	9.2	10.6	481.7	10–15	15–80	14.5
	Смеси ПН-Э/01/PE6252J						
6	100/0	–	29.3	16.1	4.9	1835.6	$1.81 \cdot 10^3$
7	90/10	–	28.4	25.0	5.4	1687.6	$3.95 \cdot 10^3$
8	85/15	–	27.5	63.5	5.8	1607.0	$2.10 \cdot 10^4$
9	80/20	–	28.5	24.3	5.6	1649.5	$2.35 \cdot 10^5$
10	75/25	–	27.9	106.6	6.1	1563.4	–
11	70/30	–	27.2	185.6	6.4	1553.9	–
12	65/35	–	27.6	137.7	6.4	1534.9	–
13	60/40	–	27.0	354.9	6.6	1495.8	–
14	50/50	–	26.0	259.6	6.9	1421.9	–
15	40/60	–	24.7	618.9	7.9	1305.2	–

Примечание: σ_p – прочность при разрыве, σ_T – прочность при пределе текучести, ε_p – относительное удлинение при разрыве, ε_T – относительное удлинение при пределе текучести, E – модуль упругости, ρ – удельное объемное электрическое сопротивление.

Электропроводящий компаунд ПН-Э/01 имеет удельное сопротивление ($1.81 \cdot 10^3$ Ом·см), значение которого само по себе превышает значение, указанное в техническом задании (160–170 Ом·см). Таким образом, используя компаунд ПН-Э/01 нельзя получить смеси с удовлетворительными показаниями по электрическому сопротивлению. Из таблицы видно, что с уменьшением содержания компаунда ПН-Э/01 в смесях сопротивление постепенно повышается, вплоть до значений, которые нельзя измерить использованным методом.

Электропроводящий компаунд П2ЭС-22 имеет довольно низкое удельное сопротивление, равное 14.5 Ом·см. Однако, получить образцы с высоким содержанием этого компаунда не удалось, поскольку расплав компаунда обладает очень высокой вязкостью и переработка его с использованием экструдера невозможна. Удалось получить лишь смеси с этим компаундом в соотношении 30:70 и ниже, которые демонстрируют отсутствие проводимости.

На данный момент саженатолненных компаундов, которые были бы способны полностью заменить используемый в производстве финский компаунд, не существует. Для того, чтобы решить эту проблему, необходимо разработать новый состав саженатолненного компаунда на основе отечественных марок ПЭНД.

Работа выполнена в рамках Госзаказа ФАНО РФ (проект № АААА-А17-117040710038-8 от 07.04.2017 г.).

Литература

1. Сивухин Д.В. Общий курс физики. В 5 т. Том III. Электричество. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2004. 656 с.
2. Правила защиты от статического электричества в производствах химической, нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности, Физические основы электростаики и ЭСП (https://www.hse.ru/pubs/share/direct/demo_document/63787566).
3. <http://www.omskcarbongroup.com/products/omcarb/>
4. <http://ocsial.com/ru/>
5. <http://www.akkolab.ru/ru/>

СВС СИНТЕЗ БОРИДОВ И КАРБИДОВ ХРОМА, МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА И ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВАЯ НАПЛАВКА ДЛЯ ПОВЕРХНОСТНОГО УПРОЧНЕНИЯ ЛЕГИРОВАННЫХ УГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ

Н. Н. Смирнягина¹, В. М. Халганова^{1,2}, Д. Э. Дашеев¹, А. Н. Белоусов¹

¹ Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ

² Бурятский государственный университет, Улан-Удэ

e-mail: smirnyagina09@mail.ru

Электронно-лучевые технологии занимают видное место среди принципиально новых технологий, подлежащих широкому внедрению в народное хозяйство. При оптимизации и отработки технологии электронно-лучевого борирования (насыщения поверхности бором) очень важно не только проведение экспериментальных работ, но и численное моделирование процесса формирования боридного покрытия, поскольку оно предшествует экспериментам и позволяет сократить время и средства при выборе режимов получения слоев с максимальными функциональными свойствами. Использование термодинамических расчетов для состояния равновесия позволяет моделировать фазовые превращения, протекающие при синтезе боридов и карбидов, выбирать условия формирования (температуру, давление), борлирующие компоненты с учетом наименьших энергетических затрат. Это важно для исследования процессов получения композиционных покрытий на основе боридов хрома, вольфрама, железа по принципу СВС процессов. В результате термодинамического моделирования возможен более детальный анализ механизмов фазо- и структурообразования при СВС синтезе порошков и электроннолучевой наплавки продуктов.

В докладе обсуждаются результаты моделирования СВС-процессов восстановления многокомпонентных систем, содержащих оксиды хрома / молибдена / вольфрама, бор и углерод.

Расчеты проводили с использованием программы TERRA (разработка МГТУ им. Н.Э. Баумана), включающей базу данных неорганических соединений [1]. Расчет СВС-процесса осуществляли в адиабатических условиях при давлении в диапазоне от 10^5 Па до 10^{-3} Па. При расчетах определяли адиабатические температуры горения T_{ad} и оценивали равновесные составы реагирующих веществ при T_{ad} и охлаждении ниже точек кристаллизации продуктов, которые имеются в жидком состоянии.

Например, процессы образования карбидов и боридов хрома протекают с выделением значительного количества энергии, тем самым повышая температуру в системе до 2000–2150 К ($P = 10^5$ Па) и 1600–1725 К ($P = 10^{-3}$ Па).

Установлена последовательность химических превращений, протекающих при синтезе боридов, а именно, «оксиды→ карбиды→низшие бориды→высшие бориды». Установлено, что в системе Cr_2O_3 –В–С температура начала образования боридов (Cr_2B , Cr_5B_3 , CrB , Cr_3B_4 , CrB_2) зависит от общего давления в системе. Так, при давлении 10^5 Па взаимодействие Cr_2O_3 с различными борлирующими компонентами (B_2O_3 , B_4C , В) начинается при температурах 1500–1600 К, а при давлении 10^{-2} – 10^{-3} Па температура снижается до 600–800 К.

При синтезе боридов хрома протекают сложные физико-химические процессы. На первом этапе взаимодействия наблюдается образование карбидов хрома. Процесс взаимодействия оксида хрома с углеродом очень чувствителен к давлению газовой среды, роль которой на разных этапах взаимодействия существенно меняется. В начальный период восстановления лимитирующей стадией является кристаллохимическая перестройка оксида в низший, металл или карбид. Затем, протекает с относительно небольшой скоростью этап регенерации оксида углерода СО. В последующем возрастает роль газификации углерода, поэтому процесс взаимодействия становится чувствительным к давлению газовой среды. К концу взаимодействия, когда заметно уменьшается поверхность реакционной зоны, при наличии избытка углерода вновь лимитирующей становится кристаллохимическая стадия.

В докладе рассмотрены фазовые превращения, протекающие в стехиометрических составах, соответствующих образованию различных карбидов: $3 Cr_2O_3 : 13 C$ (Cr_3C_2), $7 Cr_2O_3 : 27 C$ (Cr_7C_3) и $23 Cr_2O_3 : 81 C$ ($Cr_{23}C_6$), боридов: $Cr_2O_3 : 4 B : 3 C$ (CrB_2), $Cr_2O_3 : B : C$ (CrB). Кроме того, построены фазовые диаграммы систем Cr_2O_3 –С, Cr_2O_3 –В, Cr_2O_3 –В–С при различном давлении.

Установлены температурные и концентрационные интервалы существования однофазных карбидов, обсуждены фазовые равновесия и характер термического поведения соединений различного состава в присутствии газовой среды, содержащей оксиды углерода (СО и СО₂).

Композиционные слои боридов синтезировали и формировали на поверхности образцов из углеродистой стали 20, изготовленных в форме цилиндров с диаметром \varnothing 15 мм и высотой 7 мм. Образцы готовили путем нанесения реакционных обмазок на предварительно подготовленную (хорошо обезжиренную) поверхность стали. В состав обмазки входили 1:1 по объему стехиометрическая смесь оксида, борсодержащего компонента и углерода, и органическое связующее – раствор 1 : 10 клея БФ-6 в ацетоне. В качестве исходных веществ использовали В (технический), древесный уголь (березовый), оксид Cr₂O₃–«х.ч.». Обработку образцов проводили в течение 2–5 минут при мощности электронного пучка 150–300 Вт. Давление в вакуумной камере не превышало 2×10^3 Па.

Наиболее интересно строение слоев на основе борида CrB₂ из реакционных обмазок Cr₂O₃ : 4 В : 3 С с защитой оксида бора В₂O₃ и без (рис. 1). Получены однородные по толщине (400–750 мкм) слои эвтектического типа, без больших областей включений. Имеются небольшие овальные серые включения дендритного типа, которые располагаются в определенном порядке, и содержание хрома в них не превышает 0.19 мас. % (рис. 1, б).

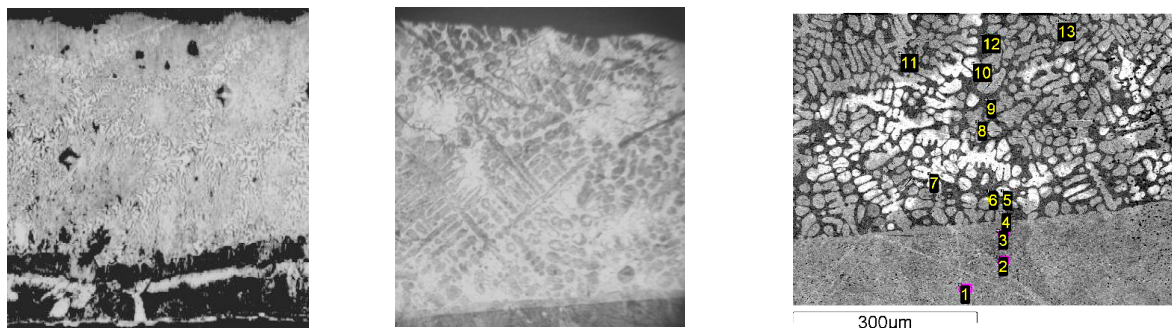


Рис. 1. Строение боридных слоев на поверхности стали 20:
а) CrB₂, б) CrB₂ + V₂O₃, а) $\times 250$, б) $\times 300$.

Исследование строения и определение химического состава слоя CrB₂, сформированного под защитным слоем оксида В₂O₃, выявило его сложное строение. Особенности строения слоя CrB₂ + В₂O₃ проявляются в упорядоченном расположении светлых, светло-серых овальных включений в темно-сером эвтектическом поле слоя. Включения неоднородны по всему объему и содержат разные количества хрома. Металлическая основа (сталь 20) и боридный слой отделены друг от друга переходной тонкой зоной, в которой находятся атомы Fe и Cr. В светлых и светло-серых включениях обнаруживается присутствие 2.3–2.7 мас. % Cr. В светлых включениях не фиксируется присутствие атомов Mn.

Фазовый состав слоев боридов хрома сложен, можно определить присутствие следующих фаз: хромированный феррит α -Cr_{0.03}Fe_{0.97} (PDF 03-065-4607, пр. гр. *Im3m*, с объемно-центрированной кубической ячейкой $a = 0.286920$ нм, $Z = 2$), (Cr, Fe)B (PDF 00-051-1410, пр. гр. *Fddd*, параметры ромбической элементарной ячейки $a = 1.45349$, $b = 0.7303$, $c = 0.42149$ нм, $Z = 16$).

Таким образом, в результате электроннолучевого борирования формируются дисперсно-упорядоченные структуры, представляющие большой практический интерес. Кроме того, исследования системы Fe–Cr–В (в слое) показали, что в неравновесных условиях могут образовываться метастабильные, термодинамически устойчивые фазы и аморфные сплавы.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта программ фундаментальных исследований СО РАН № 0336-2016-0005, № II 9.3.1.

Литература

1. Трусев Б.Г. Компьютерное моделирование фазовых и химических равновесий // Московский государственный технический университет Н.Э. Баумана. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://engbul.bmstu.ru/doc/483186>. Инженерный вестник.77-48211/48318608. 12.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ И СОСТАВА ШВА СТАЛИ 30ХГСА, ВЫПОЛНЕННОГО АРГОНОДУГОВОЙ СВАРКОЙ С ПРИСАДОЧНОЙ ПРОВОЛОКОЙ

О. В. Титова, И. С. Гареев, М. В. Блинов, С. А. Собко

*Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики им. академика Е.И. Забабахина, Снежинск
e-mail: avva@ted.ch70.chel.su*

Конструкционная высокопрочная среднелегированная сталь 30ХГСА предназначена для работы в тяжелых условиях (при ударных и знакопеременных нагрузках, при низких температурах и давлениях [1]). Сталь относится к перлитному классу, обладает высокой прочностью, достаточной пластичностью и вязкостью.

Сталь 30ХГСА в ответственных конструкциях подвергается различным видам сварки, в частности, аргонодуговой с присадочной проволокой. Металлургические и фазовые процессы, протекающие при этом в сварочной ванне и пограничной зоне, влияют на структуру и свойства шва, приводя к существенной неоднородности сварного соединения.

Структура и свойства самой стали 30ХГСА в различном термическом состоянии достаточно глубоко изучены, однако однозначно применять эти данные к сварным соединениям, с отличающимися по составу швами от основного металла и с наилучшим сочетанием прочности и пластичности, не всегда представляется возможным.

Устранение структурных неоднородностей и придание сварным соединениям необходимых механических свойств может быть достигнуто выбором оптимальных режимов послесварочной термической обработки.

Цель работы заключалась в изучении соответствия структуры и состава шва и основного металла для обоснованного выбора режима оптимальной термической обработки сварного равнопрочного соединения.

Экспериментальные исследования проводили на плоских образцах-пластинах, изготовленных из листа толщиной 4 мм, состояние поставки – нормализация.

На рис. 1 представлена конструкция сварного соединения с разделкой кромок. Пластины сваривали аргонодуговой сваркой.

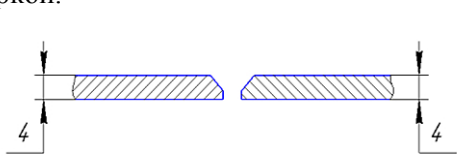


Рис. 1. Конструкция сварного соединения с разделкой кромок.

Сварку выполняли за два прохода. Первый проход – без сварочной проволоки с формированием корня шва на подложке. Второй проход для заполнения разделки – с применением сварочной проволоки отличающегося от стали 30ХГСА состава (повышенным содержанием марганца и хрома).

Результаты анализа химического элементного состава методом рентгеноспектрального микроанализа подтвердили большее количество марганца и хрома в сварном шве по сравнению с основным металлом при несколько меньшем содержании кремния, как и в присадочной проволоке (на 0.1 масс. %).

После сварки образцы подвергали отпуску для снижения сварочных напряжений и предотвращения трещин в сварных швах, а также полной перекристаллизационной обработке, включающей закалку с высоким отпуском в широком температурном интервале.

На рис. 2, а и 2, б показано распределение твердости HV₂ по основным зонам сварных соединений (в поперечном сечении образцов) после закалки и отпуска при температурах 450 и 650°C, соответственно. По характеру распределений выявляются зоны упрочнения и разупрочнения основного металла и шва. Отмечается отличие твердости металла шва от основного металла, что связано, в том числе, с дополнительным легированием основного металла материалом присадочной проволоки. Наиболее равнопрочная структура в исследованном температурном интервале соответствует высокому отпуску при температуре 650°C (рис. 2, б).

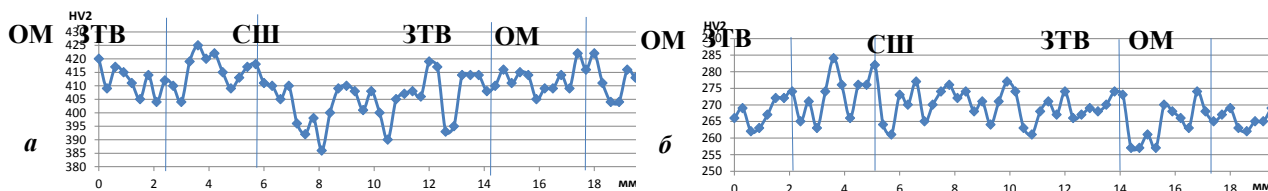


Рис. 2. Распределение твердости HV2 по основным зонам сварных соединений.

На снимках, представленных на рис. 3, показана трансформация структуры основного металла и шва после закалки и после отпуска. Структуры отпуска характеризуются разориентированными пластинками распада неравновесных составляющих со следами колоний чередующихся тонкодисперсных выделений цементита и феррита [2].

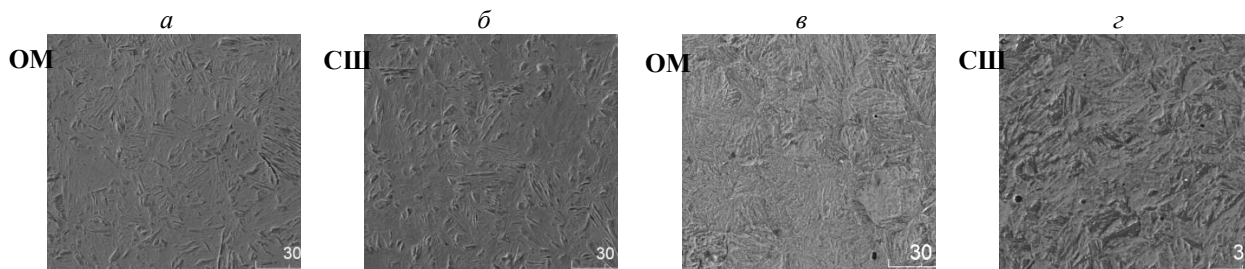


Рис. 3. Снимки во вторичных электронах микроструктуры материала образцов после термической обработки: а, б – закалка, в, г – высокий отпуск при 650°C.

На рис. 4 показаны частицы карбидных выделений, подтвержденных спектрами с высоким содержанием углерода и хрома.

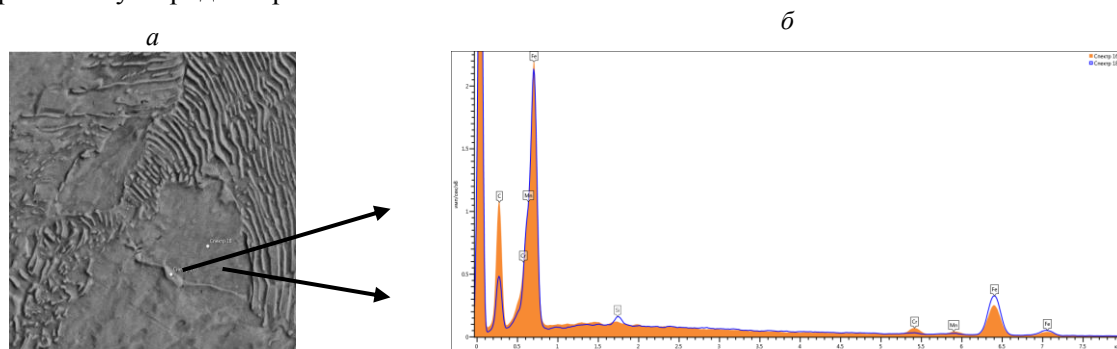


Рис.4. Снимок в отраженных электронах микроструктуры основного материала образца (а) и рентгеновские спектры с различных структурных составляющих (б).

Как известно [3], карбиды всех легирующих элементов содержат в растворе железо, а при наличии нескольких карбидообразующих элементов – и эти элементы. Поэтому в хромомарганцевой стали типа 30ХГСА вместо чистого карбида хрома $Cr_{23}C_6$ образуется карбид $(Cr, Mn, Fe)_{23}C_6$, содержащий в растворе железо и марганец. Морфология карбидной фазы чувствительна к режиму термообработки и при перекристаллизации стали (закалка-отпуск) приводит к образованию частиц микронного размера.

Результаты исследований, включающих механические испытания и сравнительный анализ структуры характерных зон сварного соединения, позволили рекомендовать оптимальные режимы упрочняющей термообработки с обеспечением равнопрочности сварных соединений деталей из конструкционной стали марки 30ХГСА.

Литература

1. Николаев Г.А. Сварка в машиностроении: Справочник. В 4-х т. Т. 1. М.: Машиностроение, 1978. 504 с.
2. Теплухин Г.Н. // Металловедение и термическая обработка металлов. 1993. № 7. С. 23.
3. Гуляев А.П. Металловедение. М.: Металлургия, 1967. 671 с.

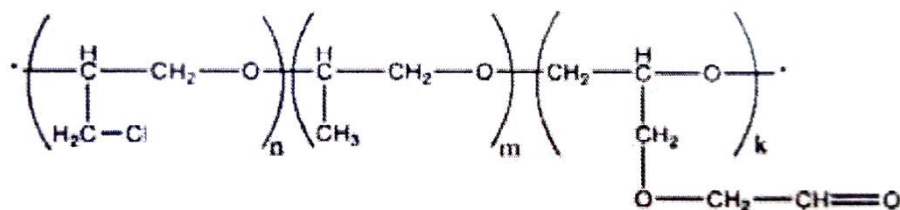
ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЗИНОВОЙ СМЕСИ НА ОСНОВЕ ЭПИХЛОРИДРИНОВОГО КАУЧУКА МАРКИ HYDRIN T6000

А. Р. Халдеева, М. Л. Давыдова, М. Д. Соколова
Институт проблем нефти и газа СО РАН, Якутск
e-mail: haldeeva-anna@mail.ru

В настоящее время сложные задачи по переработке и изготовлению резинотехнических изделий с улучшенными эксплуатационными свойствами невозможно решить без использования новых каучуков специального назначения (эпихлоргидриновые, гидрированные бутадиен-нитрильные, фторкаучуки и др.) [1]. Эпихлоргидриновые каучуки (ЭХГК) занимают особое место в ряду топливо- и термостойких каучуков специального назначения, обладают сочетанием таких свойств, как бензо-, термо- и озоностойкость, газонепроницаемость, высокая эластичность. Свойства ЭХГК определяются природой структурных звеньев, входящих в состав макромолекул. Отсутствие непредельных связей в основной цепи придает этим каучукам стойкость к действию тепла, кислорода, озона и других агентов.

В настоящее время крупнейшим производителем ЭХГК является «ZeonChemicalsL.P.» (США), а на территории России ЭХГК выпускаются ОАО «Синтез-Каучук» (г. Стерлитамак), а также существует возможность их промышленного производства в ФГУП НИИСК им. С.В. Лебедева.

Эпихлоргидриновый каучук марки Hydrin T6000 (ZeonChemicalsL.P.) представляет собой тройной сополимер эпихлоргидрина, оксида пропилена и аллилглицидилового эфира [2], является каучуком с небольшой ненасыщенностью ввиду наличия звеньев аллилглицидилового эфира. Особенность структуры ЭХГК марки Hydrin T6000 заключается в замене этиленоксида на пропиленоксид, что обеспечивает сополимеру высокую морозостойкость (рис.).



Структурная формула тройного сополимера.

Hydrin T6000 с температурой стеклования -60°C обладает наилучшим балансом теплостойкости и низкотемпературных характеристик при хороших динамических свойствах, что делает его перспективным каучуком для создания морозостойких резин из всего ассортимента ЭХГК, производимых корпорацией ZeonChemicalsL.P.

В данной работе представлены результаты исследований опытной резины по рецептуре, составленной на базе стандартной смеси [3] с добавлением дибутилсебацата (ДБС) в качестве пластификатора и заменой активного технического углерода марки П324 на технический углерод марки N774 средней активности.

Обоснованием подобного рецептуростроения является необходимость создания в рамках работы морозостойких резин, для которых должны применяться пластификаторы и наполнители со средней или низкой структурной активностью.

Для анализа свойств эпихлоргидриновых резин проведены следующие виды испытаний: упругопрочностные по ГОСТ 270-75, накопление остаточной деформации сжатия по ГОСТ 9.029-74, определение коэффициента морозостойкости по эластическому восстановлению после сжатия по ГОСТ 13808-79, определение твердости по Шору А по ГОСТ 263-75. Результаты представлены в таблице в сравнении с показателями для резины, разработанной в Научно-исследовательском институте синтетического каучука им. С.В. Лебедева (г. Санкт-Петербург) [4].

Видно, что опытная смесь обладает повышенными относительным удлинением и морозостойкостью, остальные показатели остаются на уровне известной смеси. Некоторое снижение показателя прочности резины, учитывая область применения опытной резины для уплотнений, не повлияет на работоспособность изделий (по нормативным требованиям этот

показатель должен быть не менее 9.5 МПа). Повышение морозостойкости опытной смеси достигнуто за счет добавления в рецептуру пластификатора ДБС.

Таким образом, в результате проведенных исследований составлена рецептура на основе ЭХГК марки Hydrin T6000. Установлена перспективность применения пластификатора ДБС для повышения морозостойкости резин и возможность замены технического углерода с высокой активностью на среднюю. В дальнейшем планируется разработка рецептуры резиновых смесей промышленного назначения с тщательным подбором других сопутствующих ингредиентов (вулканизирующей группы, противостарителей и др.).

Свойства резин на основе ЭХГК марки Hydrin T6000

Показатель	Известная смесь [4]	Опытная смесь
Условная прочность при разрыве, МПа	15.6	10.24
Относительное удлинение при разрыве, %	330	413
Твердость, у.е.	75	71
Коэффициент морозостойкости при температуре -60°C	0.06	0.15

Работа выполнена при финансовой поддержке ФАНО РФ (проект № 0377-2016-0004).

Литература

1. *Ваниев М.А., Сидоренко Н.В., Демидов Д.В., Соловьева Ю.В.* Каучуки для изготовления резинотехнических изделий с повышенным ресурсом работоспособности. Волгоград: Изд-во ВолгГТУ, 2013. 76 с.
2. Патент РФ №2016117516, 04.05.2016 Курналева Т.А., Ушмарин Н.Ф., Сандалов С.И., Кольцов Н.И. Резиновая смесь. // Патент России №2630562, 2016. Бюл. №26.
3. *Корнев А.Е., Буканов А.М., Шевердяев О.Н.* Технология эластомерных материалов. М.: НППА «Истек», 2009. 504с.
4. *Румянцева А.В., Клочков В.И., Курлянд С.К., Хвостик Г.М.* // Молодой ученый. 2014. № 14.1 (73.1). С. 39.

ПРОЦЕСС ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕДИ ИЗ ОКСИДА МЕДИ ПРИ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ОБРАБОТКЕ

Э. Ч. Хартаева^{1,2}, А. В. Номоев^{1,2}

¹ *Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ*

² *Бурятский государственный университет, Улан-Удэ*

e-mail: erzhenahar@mail.ru

Исследования медных слитков и порошков, полученных на установке с замкнутым циклом во время эксперимента по изучению формирования полостей в медном слитке при воздействии на него релятивистским пучком электронов [1, 2], показали, что время воздействия влияет на содержание кислорода в слитках и порошках.

В медном слитке с образовавшимися полостями содержание кислорода по металлографическому методу [3] показало 0.06 мас. % (рис. 1) (без учета кислорода, сконцентрированного вокруг полости). Оксиды меди перераспределились и сконцентрировались по краям полости, обнаружена область эвтектики. Такое происходит вследствие движения твердых частиц оксидов, обладающих более высокой температурой плавления по сравнению с медью, в жидкой меди. Длительность воздействия электронным пучком на этот слиток составляла 15 мин. По данным РФА медных порошков, полученных в этом запуске, содержание Cu – 48.53 %, Cu₂O – 47.38 %, CuO – 4.09 %.

Исследуя металлографическим методом медный слиток, на который воздействовали электронным пучком в течение 30 мин. (в 2 раза дольше, чем на слиток с полостью), определили содержание кислорода, равное 0.015 % (рис. 2). Фазовый состав порошка показал: Cu – 98.14 %, Cu₂O – 1.86 %.

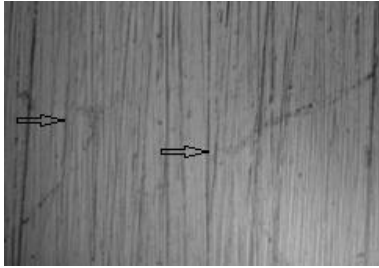


Рис. 1. Оптическое изображение образца меди М1 (вдали от полости).
Длительность воздействия электронным пучком 15 мин. Увеличение 100. Стрелками обозначены следы оксидов меди на границах фаз.

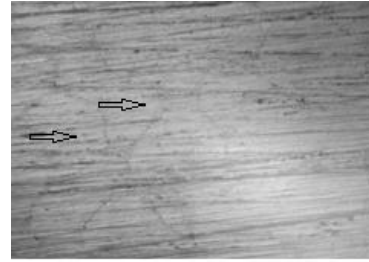
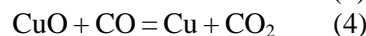
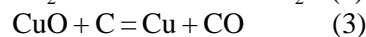
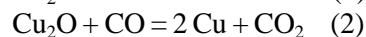
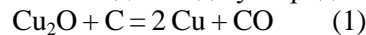


Рис. 2. Оптическое изображение образца меди М1. Длительность воздействия электронным пучком 30 мин. Увеличение 100. Стрелками обозначены следы оксидов меди на границах фаз.

На рис. 1, 2 видны темные тонкие следы-линии оксидов меди в виде паутины на границах фаз, причем их количество больше на рис. 1, что свидетельствует о большей концентрации этих соединений. Таким образом, увеличение длительности воздействия электронного пучка на медный слиток в 2 раза привело к уменьшению содержания кислорода в застывшем слитке в 4 раза.

Предполагается, что при воздействии электронного пучка на медный слиток марки М1 (содержание кислорода до облучения менее 0.03 мас. %) в местах контакта металла с графитовым тиглем происходит восстановление меди из оксидов меди углеродом и монооксидом углерода.



Регенерация монооксида углерода происходит за счет реакции Будуара [4].



Из литературных источников известно [5], что восстановление меди твердым углеродом из кислородных соединений реализуется, начиная от 160°C, и активно протекает при температурах выше 700°C.

На основе программного комплекса ПК «Терра» проведено термодинамическое моделирование фазовых равновесий в системе Cu–Cu₂O–CuO–C в температурном интервале 273–3273 К и $P = 0.1$ МПа (рис. 3). Результаты моделирования показали, что процесс восстановления меди из оксидов в присутствии углерода начинает протекать при достаточно низких температурах и при температуре выше 800°C происходит интенсивное образование монооксида углерода.

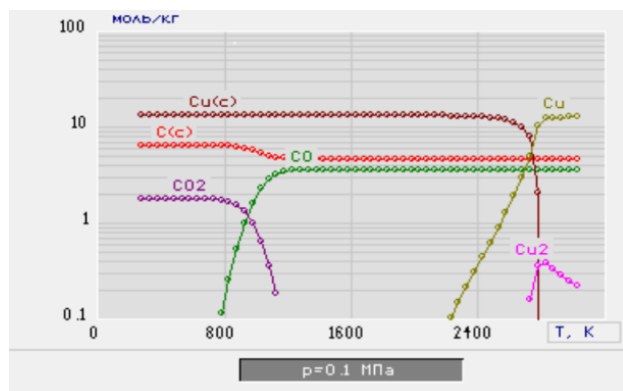


Рис. 3. Моделирование высокотемпературных процессов в системе Cu–Cu₂O–CuO–C.

Вероятность процессов восстановления меди из оксидов достаточно высока. Процесс идет практически до полного восстановления меди даже при низкой (сотые доли процента) концентрации CO, что объясняется относительно трудной окисляемостью металлической меди углекислым газом.

В результате реакций (1) и (4) в местах контакта металла с графитовым тиглем образуются углеродосодержащие газы, за счет которых происходит формирование пустот на нижней поверхности медных слитков, до тех пор, пока в системе присутствует достаточное для протекания реакций (1–4) количество атомов кислорода.

Литература

1. Bardakhanov S.P., Nomoev A.V., Schreiber M. et. al. // Metals. 2015. Vol. 5. P. 428.

2. *Завьялов А.П., Зобов К.В., Чакин И.К. и др.* // Российские нанотехнологии. 2014. Т. 9. С. 660.
3. ГОСТ 13938.13-93. Медь. Методы определения кислорода.
4. *Чекушин В.С., Олейникова Н.В.* // Изв. вузов. Цветная металлургия. 2008. Т 3. С. 21.
5. *Морачевский А.М., Цемехман Л.Ш., Цимбулов Л.Б.* Термодинамика системы медь–кислород. СПб.: Изд-во Политехнического университета, 2009. 148 с.

ЭКСТРУЗИОННО-ПРОКАТНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

М. А. Литвинова¹, В. В. Хахинов², В. М. Сысуев¹

¹ *Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления, Улан-Удэ*

² *Бурятский государственный университет, Улан-Удэ*

e-mail: khakhinov@mail.ru

За последние годы потребление композиционных материалов на основе полимеров в сфере строительной индустрии возросло в несколько раз. Такие материалы относительно дешевы, что стимулирует производство данного промышленного сектора. Дальнейшее широкое применение этих материалов зависит от улучшения технологии их производства и переработки [1–3].

Изделия из таких композиционных материалов используются в качестве волокон, пленок, покрытий к различным основаниям, что значительно удешевляет конечный продукт. При этом на долю термостойких полимеров приходится более половины всего мирового объема материалов строительного назначения. Такие композиты отличаются высокой прочностью, хорошей износостойкостью и влагостойкостью. Перспективным направлением является производство из них изделий кровельного и облицовочного назначения, которые более устойчивы к воздействию атмосферы, перепадам температур. Препятствием для дальнейшего увеличения объемов выпуска подобных материалов является низкая технологичность и относительно высокая стоимость конечного изделия [4].

В настоящее время для устранения недостатков традиционных промышленных методов используют технологию экструзионно-прокатно-формовочного (ЭПФ) литья, решая одновременно экологические аспекты. В данной технологии можно применять переработку отходов полимерных изделий (пластиковые бутылки, полиэтиленовые изделия, обычная пластмасса и т.д.).

Проведены экспериментальные исследования получения полимер-песчаной черепицы из отходов промышленных полимерных продуктов. Изучены пленочные покрытия на основе полибензимидазолов (ПАБИ) с использованием в качестве подложки кровельной металлической черепицы. Как наполнитель использовали деревянные опилки, угольный шлак, песок. Покрытия на поверхность соответствующих подложек (черепиц) получали путем нагревания исходных компонентов в экструдере с последующим выдавливанием расплава. Композиционные материалы изготовлены методом прямого прессования порошков при температуре и давлении.

Для получения композиционных материалов создана лабораторная автоматизированная установка экструзионного литья с конструкцией, позволяющей получить регулируемые по толщине покрытия. Установка состоит из загрузочного бункера и горизонтального червячного вала в корпусе с нагреваемыми элементами. Рабочая полость для исходного сырья перемещается по оси шнека через бункер и внутри рабочей полости корпуса с валом. Контроль температуры проводится на нескольких этапах движения массы. В конце корпуса установлен второй червячный вал с продольной щелью, через которую вытекает расплавленная масса. Для того, чтобы расплав вытекал не сразу, а равномерно распределялся по всей длине прорези, установлена диафрагма, позволяющая контролировать объем вытекающей смеси.

В отличие от подобных технологических линий, данная установка позволяет равномерно прогревать исходное сырье по сечению полости и избегать пригаров и налипания на стенки полости контейнера. Расплав выдавливается на подложку, где с помощью гладильного каландра

выравнивается поверхность и далее поступает на специальные валы, формирующие поперечную форму изделия. Нужную длину изделия автоматически регулирует устройство поперечной резки.

Техническим результатом эксперимента является изготовление плоских и профильных плит различной длины и формы. Получена полимер-песчаная черепица из отходов промышленных полимерных продуктов в виде рулонов композиционных материалов с регулируемым по толщине слоем не менее 300 мк. Состав композита: полимерные отходы, древесные опилки (10–20 % от общей массы), песок (5–10 %) и краситель. Продукция соответствует всем эксплуатационным и экологическим требованиям. Предполагаемая производительность выпускаемых изделий выше при существенно меньшей стоимости изделия [5–6].

Получены термостойкие полимерные покрытия, при температуре экструдера 250–300°C, что позволило полностью расплавить исходный полимер и получить пленочные покрытия на подложках различной поверхности. Образцы имели высокую твердость до 500 МПа, показатель разрушающего напряжения при изгибе аналогичен промышленным полиамидам. При повышении температуры свыше 500°C пленки на поверхности быстро коксуются, обеспечивая пониженную горючесть и огнестойкость. Значения кислородного индекса исследованных пресс-изделий превышают показатели промышленных полиамидных изделий на 25–30 %. Исследования пожарной безопасности показали, что образцы относятся к самозатухающим, по значению максимального приращения температуры и потере массы их можно отнести к трудногорючим.

Прочность материалов при растяжении не ухудшилась в сравнении с данными [7–8], немного ниже оказался показатель модуля упругости. Испытания показали, что покрытия предложенных полимеров обладают защитными свойствами, обеспечивающими их длительную сохранность в различных условиях эксплуатации. Они не подвержены гидролизу, устойчивы к действию агрессивных сред в широком диапазоне температур.

Изучение водопоглощения показало, что водопоглощение пленки на подложке мало зависит от материала черепицы, а также незначительно отличается от водопоглощения свободной пленки.

Определена прочность адгезии пленок через показатель разрушающего напряжения при сдвиге, которые показали, что адгезионная прочность полимера к черепице на основе алюминия и оцинкованного железа при комнатной температуре сопоставима с промышленными полиамидами, а при повышении температуры, также как и при экспозиции практически не изменяется (табл.).

Адгезия полимеров к черепице

Черепица	Разрушающее напряжение при сдвиге, МПа		
	20°C	50°C	экспозиция*
Алюминий	14.1	13.9	14.3
Оцинкованное железо	12.6	12.2	12.7

* экспозиция при температуре +20°C в течение 24 ч

Таким образом, проведенные экспериментальные исследования показали, что технология ЭПФ литья является перспективной для строительной индустрии. Показана возможность применения данной технологии для получения новых композитных материалов.

Литература

1. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. СПб.: Научные основы и технологии, 2010. 822 с.
2. Funck A., Kaminsky W. // Nanotechnology. 2007. Vol. 4. P. 906.
3. Хозин В.Г. // Полимеры в строительстве. Научный интернет-журнал. 2014. № 1 <http://polymer.kgasu.ru/files/n1-1-2014-vypusk-17.03.pdf> (дата обращения 27.04.2018).
4. Генис А.В., Якушенко Г.Н., Коннова Н.Ф. // Пластикс. 2009. № 1–2 (71–72). С. 26.
5. Сысуев В.М., Литвинова М.А., Итигилов Г.Б. // Техника и технология: новые перспективы развития. 2014. С. 176.
6. Литвинова М.А., Сысуев В.М., Ширапов Д.Ш. // Новые задачи технических наук и пути их решения. 2014. С. 29.
7. Хахинов В.В., Ильина О.В. // Строительные материалы. 2014. № 12. С. 65.
8. Хахинов В.В., Ильина О.В. // Пластические массы. 2016. № 11–12. С. 39.

МОДИФИКАЦИЯ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОМОДИФИКАТОРАМИ МИНЕРАЛЬНЫХ СВЯЗУЮЩИХ ДЛЯ СОЗДАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Б. О. Цыренов¹, Н. Н. Смирнягина¹, А. П. Семенов¹, Д. Э. Дашеев¹,
Л. А. Урханова^{2,1}, С. А. Лхасаранов²

¹ Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ

² Восточно-сибирский государственный университет технологий и управления, Улан-Удэ
e-mail: bulatzsk@gmail.com

В настоящей работе рассмотрены особенности плазмохимического синтеза углеродного наномодификатора (УНМ) при атмосферном давлении и модифицирование УНМ минеральных связующих в строительных материалах для улучшения их физико-механических свойств и эксплуатационных характеристик. В качестве УНМ использованы фуллеренсодержащие смеси, которые содержат 10–12 % фуллеренов в долевом соотношении – 0.8 C₆₀, 0.15 C₇₀, 0.04 высших фуллеренов и 0.01 оксидов C₆₀O и C₇₀O.

Синтез УНМ проводился на высокопроизводительной установке для синтеза нанодисперсных веществ на основе углерода (плазмохимическом реакторе) разработки Института физики им. Л.В. Киренского СО РАН (Красноярск) [1]. Выполнено исследование влияния параметров синтеза и вида добавочного вещества на выход и состав углеродного наномодификатора. При повышении давления буферного газа гелия, увеличивается выход высших фуллеренов C₇₀ (рис. 1).

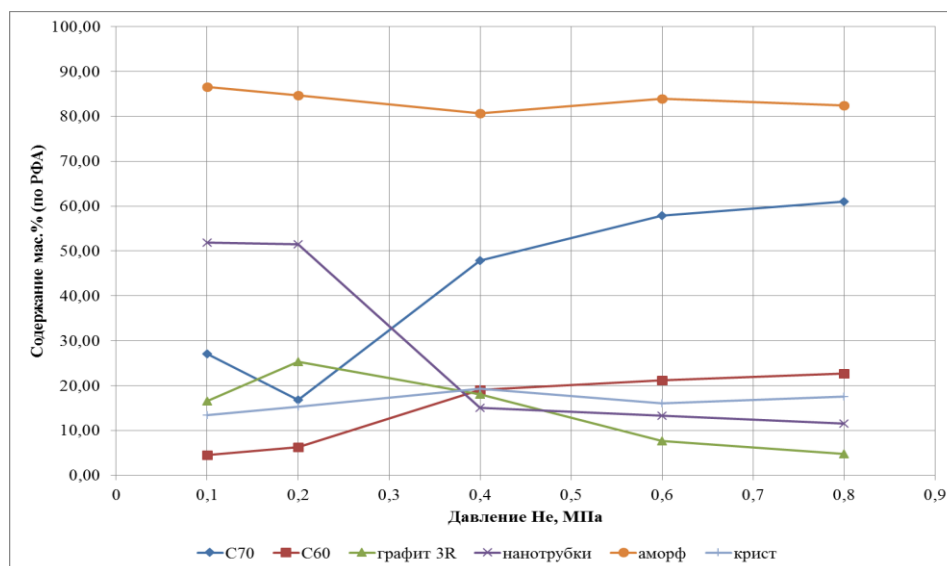


Рис. 1. Зависимость выхода фуллеренов от давления.

Для выявления изменения фазового состава цементных композитов модифицированных УНМ реализован комплексный подход физико-химических исследований, включающий рентгенофазовый и электронно-микроскопический анализы. Результаты РФА исходного и гидратного цемента, цемента с УНМ и цемента с УНМ и суперпластификатором С-3® показали, что в гидратном цементе снижается интенсивность пиков, характерных для фаз исходного цемента, появляются пики, характерные для Ca(OH)₂ и гидросульфалюминатов кальция в низкосульфатной форме Ca₃Al₂O₆(SO₄)·14H₂O ($d = 0.4729$ нм) с выраженной интенсивностью пика. Введение добавок УНМ в состав цемента вызывает в гидратированных образцах изменение в межплоскостном расстоянии от $d = 0.4682$ нм до $d = 0.4833$ нм. Содержание алюминатов Ca₂(FeAl_{0,9}Mg_{0,1})O₅ и Ca₃Al₂O₆ в затвердевших образцах снижается, что свидетельствует об интенсивной гидратации этих фаз, особенно в присутствии УНМ. При введении углеродного наномодификатора в цементную матрицу происходит изменение фазового состава, структуры и физико-механических свойств цементного камня.

Углеродный наномодификатор изменяет свойства воды затворения, создавая вокруг своих частиц направленно ориентированные гидратные оболочки, которые приводят к изменению реологических характеристик цементной пасты. Кроме того, частицы углеродного наномодификатора служат в качестве центров кристаллизации продуктов гидратации цемента, что ускоряет процессы гидратации и твердения цемента, особенно в начальные сроки твердения (рис. 2).

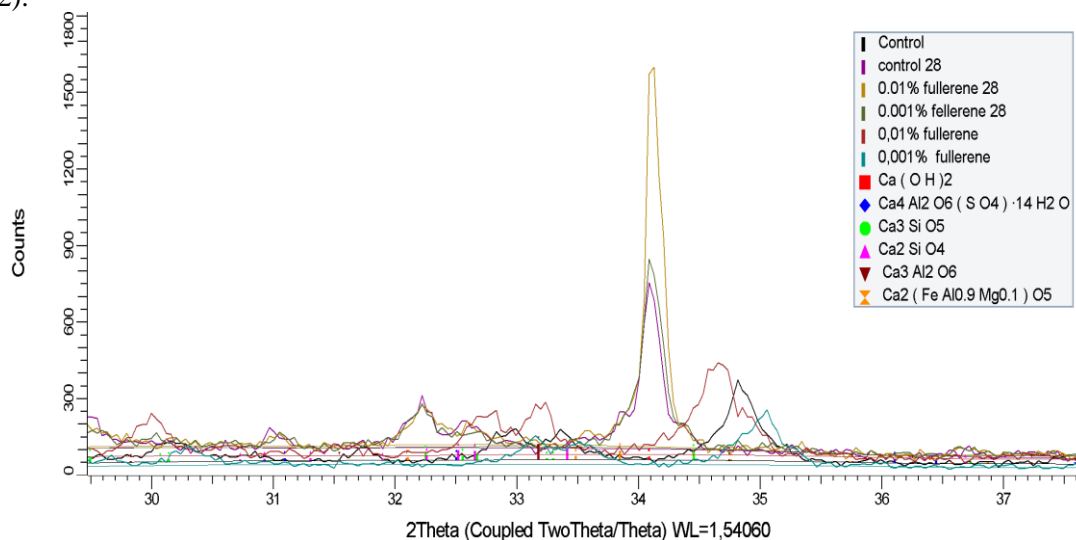


Рис. 2. Рентгенограммы портландцемента после гидратации (3, 28 суток): контрольный; 0.001 мас. % УНМ; 0.01 мас. % УНМ.

Термодинамические расчеты с использованием программного комплекса Терра [2] показали, что при введении УНМ происходит изменение фазового состава гидратных новообразований. Изменение качественного состава гидратных новообразований приводит к изменению свойств конечного композита. Введение углеродного наномодификатора (УНМ) в количестве 0.01 % от массы цемента приводит к увеличению прочности на 10 %, а в количестве 0.001 % – на 35 % [3].

Литература

1. Чурилов Г.Н., Булина Н.В., Федоров А.С. Фуллерены: синтез и теория образования. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2007. 229 с.
2. Трусов Б.Г. // III Международный симпозиум «Горение и плазмохимия». Алматы: Изд-во Казахского национального ун-та, 2005. С. 52.
3. Semenov A.P., Smirnyagina N.N., Urkhanova L.A. et al. // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2017. Vol. 168. С. 012059.

КОМПОЗИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ НИТРИДА ТИТАНА, ПОЛУЧАЕМЫЕ МЕТОДОМ ВАКУУМНО-ДУГОВОГО ИСПАРЕНИЯ И МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА

Д. Б-Д. Цыренов, А. П. Семенов, Н. Н. Смирнягина
Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ
e-mail: dmitriyazak@mail.ru

В работе исследованы условия образования, структура и свойства композитных слоев на основе TiN, полученных путем совмещения разных ростовых процессов в камере вакуумной установки. Процесс формирования покрытия происходит в условиях вакуумно-дугового испарения в азотсодержащей плазме мишени из тугоплавкого металла (Ti) и магнетронного распыления мишени из легирующего материала (Cu) с образованием твердого износостойкого композитного покрытия TiN–Cu. Осаждение слоев композита проводили на модернизированной установке с вакуумно-дуговым испарителем и планарным магнетроном. Отличительная

особенность вакуумной установки – присутствие разделительной диафрагмы внутри вакуумной камеры. Диафрагма, во-первых, не допускает взаимного влияния разных форм разрядов – вакуумно-дугового и магнетронного на их устойчивое стационарное горение, во-вторых, препятствует попаданию паров титана на медный катод магнетрона.

Получены некоторые результаты по синтезу композитных покрытий TiN–Cu. Для исключения влияния материала подложки на структуру композитного слоя TiN–Cu, в качестве подложек использовались пластины плавленого кварца (аморфный SiO₂) толщиной 1 мм. Во время экспериментов по нанесению слоев композита TiN–Cu менялся состав реакционного газа (смесь азота и аргона или азот), давление в камере, время нанесения. В ходе ранее проведенных исследований определены оптимальные значения тока дуги ($I_d = 80$ А) и тока разряда магнетрона ($I_m = 0.9$ А), и их значения не менялись. Исходя из конструктивных особенностей, определены оптимальные расстояния катод испарителя – подложка (230 мм.) и катод магнетрона – подложка (190 мм.) [1], которые позволяют добиться равномерного распределения осажденных слоев по подложке. Толщина слоев композита TiN–Cu составила 5–7 мкм. (рис. 1).

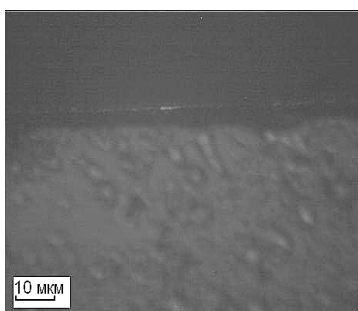


Рис. 1. Толщина слоя композита TiN–Cu.

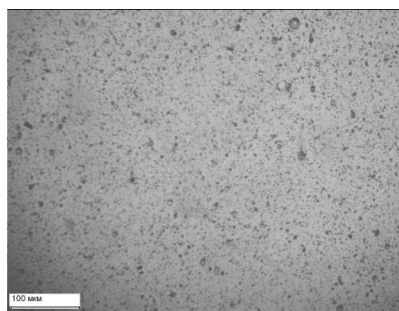


Рис. 2. Строение поверхности покрытия TiN–Cu.

По данным рентгенофазового анализа, в слое композита присутствуют рефлексы отражений нитрида титана и наблюдаются рефлексы меди с интенсивностью около 1–2 %. Как видно из рис. 2, поверхность композита имеет достаточно однородное строение с минимальными включениями капельной фазы. Измерение микротвердости показало достаточно равномерное распределение ее по поверхности образцов. Максимальные значения микротвердости составили в среднем 270 МПа.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФАНО России (проект № 0336-2014-0001).

Литература

1. *Tsyrenov D.B.-D., Semenov A.P., Smirnyagina N.N. // J. Phys.: Conference Series. 2017. Vol. 830. P. 012091.*

МИКРОСТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИТА АМg2/ Cu / Mg, ПОЛУЧЕННОГО ГИДРОЭКСТРУЗИЕЙ

**И. Г. Ширинкина, В. В. Астафьев, И. Г. Бродова, А. Ю. Волков,
А. А. Калонов, Л. В. Елохина**

*Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург
e-mail: brodova@imp.uran.ru*

Исследована эволюция структуры и свойств тройного композита АМg2/ Cu / Mg в процессе деформационно-термических обработок, включающих экструзию, прокатку и отжига. Технология изготовления образцов включала следующие операции. Сначала гидроэкструзией получали прутки одножильного композита Cu / Mg, который механически вставлялся в матрицу из сплава АМg2. Далее трехкомпонентная сборка была проэкструдирована до прутков диаметром 3 мм. С помощью сканирующих электронных микроскопов «Quanta-200» и «Superprobe JСХА-773» изучены фазовый состав, толщина и структура слоев на границах раздела по поперечному

сечению композитного провода после различных этапов его изготовления, а также отжигов по разным режимам.

Измерены удельное сопротивление образцов при комнатной температуре с использованием стандартного четырехкомпонентного метода и плотность, а также проведены механические испытания на растяжение на разрывной машине «Instron» на проволочных образцах диаметром 1.5 мм и длиной рабочей части 30 мм.

По данным измерения микротвердости и локального рентгеноструктурного анализа установлено, что в процессе деформации на интерфейсах AMg2/Cu и Cu/Mg идут твердотельные реакции. В частности, на границе AMg2/Cu формируется тонкий (1.5–2 мм) слой алюминида меди AlCu, а со стороны алюминия формируется 3 мм диффузионный слой, содержание Cu в котором достигает 11 %. Наличие хрупкого слоя на гладком интерфейсе AMg2/Cu приводит к появлению несплошностей и пор, переходящих в микротрещины. Граница Cu/Mg – более шероховатая с микротрещинами, распространяющимися в медный слой. На интерфейсе Cu/Mg в деформированном состоянии интерметаллидных фаз не обнаружено.

На основании сравнения результатов локального рентгеноспектрального анализа деформированных и отожженных композитов, а также резистометрического исследования показано, что в процессе нагрева на обоих интерфейсах AMg2/Cu и Cu/Mg протекают диффузионные процессы, приводящие к возрастанию ширины переходных слоев относительно деформированного состояния в несколько раз. Наиболее энергично процессы разупрочнения протекают в матрице AMg2 и в Mg слое. В последнем формируется рекристаллизованная структура.

Рост электросопротивления в интервале температур 300–450°C подтверждает изменение фазового состава на границах раздела составляющих композита. Исследования показали, что отжиги экструдированного Al/Cu/Mg композита в интервале температур 350–450°C приводят к снижению предела текучести от 270 до 100 МПа, однако последующая деформация на 75 % восстанавливает высокие значения этой характеристики

Основной способ упрочнения тройного композита заключается в формировании интерметаллических фаз на границах его составляющих. Предел прочности экструдированного композита в отожженном состоянии составляет 250 МПа, что на 60 МПа выше, чем прочность проволоки из сплава AMg2, а показатели пластичности практически одинаковы – 19–20 %.

Проведенные исследования могут послужить основой для создания многожильных композитов на алюминиевой основе.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (темы «Структура», № 01201463331 и «Деформация» № 01201463327).

KINETICS OF ZIRCONIUM SATURATION WITH NITROGEN DURING HIGH-TEMPERATURE NITRIDATION

**A. S. Chernyavskii¹, I. A. Kovalev¹, V. Yu. Zufman¹, A. I. Ogarkov¹,
S. V. Shevtsov¹, S. V. Kannykin², A. V. Shokodko¹, A. A. Konovalov¹,
D. V. Prosvirnin¹, E. A. Shokodko³, V. M. Ievlev^{2,4}, K. A. Solntsev^{1,4}**

¹ *Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

² *Voronezh State University, Voronezh, Russia*

³ *Moscow State University of Civil Engineering (National Research University), Moscow, Russia*

⁴ *Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

e-mail: imet@imet.ac.ru

The purpose of this work is to understand general trends of the variation in the amount of nitrogen absorbed by zirconium during high-temperature nitridation.

Zirconium samples in the form of ribbons 60 mm in length and 3.0×0.5 mm in cross section were heated in an extrapure-grade nitrogen atmosphere at temperatures of 1500, 1800, 1965, and 2400°C. The possibility of direct nitridation above the melting point of zirconium was demonstrated previously [1]. The nitridation time at each temperature was 4, 6, 11, 21, 30, 40, 50, and 60 min.

The kinetics of zirconium saturation with nitrogen were experimentally evaluated from the weight gain of the samples over a period of 60 min. The samples were weighed with an accuracy of ± 0.0001 g. During heating at each temperature, we measured the resistivity of the sample.

Figure 1 shows plots of the sample weight gain against nitridation time at different temperatures. Our results demonstrate that zirconium saturation with nitrogen involves two stages: the first stage can be described by an exponential rate law and the second stage is well represented by a linear rate law. The transition from the exponential to linear behavior depends on synthesis temperature and occurs after heating for 40, 35, 30, and 18 min at 1500, 1800, 1965, and 2400°C, respectively. At the transition from the exponential to linear behavior, the fraction of absorbed nitrogen with respect to the stoichiometric composition of ZrN is 0.24, 0.36, 0.39, and 0.63 at temperatures of 1500, 1800, 1965, and 2400°C, respectively.

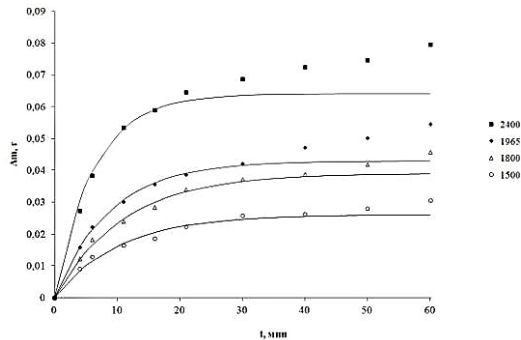


Fig. 1. Weight gain against nitridation time at different temperatures. The solid lines represent calculation results and the points represent the experimental data.

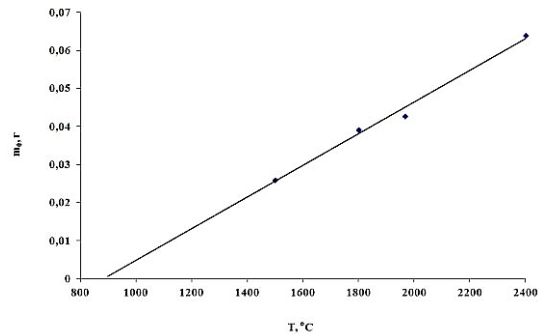


Fig. 2. Maximum weight gain as a function of nitridation temperature for the exponential stage of the process.

From the slope of Arrhenius plots, the effective activation energy was determined to be 22.8 kJ/mol in the exponential stage and 37.4 kJ/mol in the linear stage.

Figure 2 shows the maximum weight gain (m_0) as a function of nitridation temperature for the exponential stage of the process. The maximum amount of absorbed nitrogen (m_0) was found to increase with increasing temperature. A least squares extrapolation to the abscissa yields the lowest temperature ($\sim 900^\circ\text{C}$) above which zirconium saturation with nitrogen can be described by an exponential rate law.

The data presented in Figure 3 demonstrates that the synthesis process is accompanied by a decrease in conductance, down to 24 S. This corresponds to a resistivity of $21.1 \mu\Omega \text{ cm}$ and correlates with data obtained at 1500°C for zirconium nitride containing 40.3 at % nitrogen [2]. The time taken for the minimum conductance to be reached decreases with increasing reaction temperature (16 min at 1500°C and 4 min at 2400°C), which correlates with the observed sample weight gain in the nitridation process. This is also evidenced by SEM images of transverse fracture surfaces (Fig. 4). Whereas after nitridation for 16 min at 2400°C zirconium nitride is present throughout the thickness of the sample (Fig. 4, a), at 1500°C the metallic phase persists in the central part of the sample (Fig. 4, b).

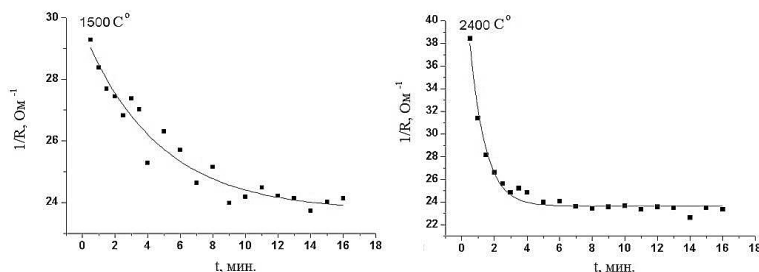


Fig. 3. Electrical conductance as a function of heating time at temperatures of (a) 1500 and (b) 2400°C .

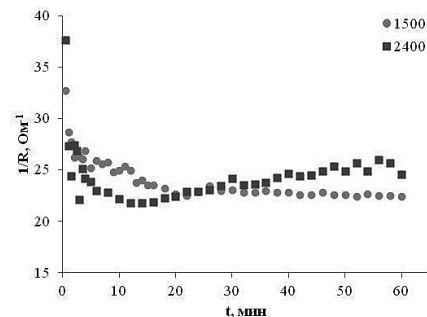


Fig. 5. Conductance as a function of synthesis time at 1500 and 2400°C .

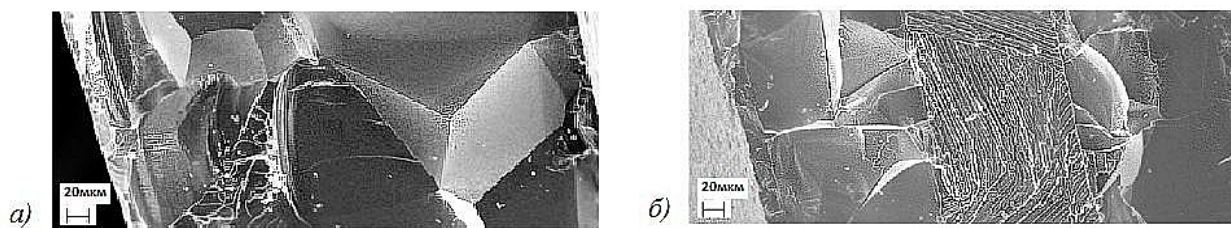


Fig. 4. SEM images of samples prepared by nitridation at (a) 2400 and (b) 1500°C for 16 min.

Increasing the nitridation time at 2400°C to 60 min increases the conductance of the material (Fig. 5). This can be accounted for by the increase in the percentage of nitrogen in the zirconium nitride up to the stoichiometric composition of ZrN.

According to the X-ray diffraction data for powder samples, both the near-surface region and the bulk of the samples are free of the metallic phase after 21 min of nitridation at 1500°C and after 16 min at 2400°C.

Conclusions

The present results demonstrate that, at all of the temperatures studied (1500, 1800, 1965, and 2400°C), the saturation of Zr ribbons with nitrogen involves two stages: the first stage (in which the metallic phase disappears) can be represented by an exponential rate law, and the second stage (corresponding to an increase in nitrogen content up to the stoichiometric composition of ZrN) has a linear rate law.

The lowest synthesis temperature above which zirconium saturation with nitrogen can be described by an exponential rate law is 900°C.

This work was supported by the Russian Science Foundation, project no. 14-13-00925 (Federal state budget funded science institution Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences).

References

1. Kuznetsov K.B., Shashkeev K.A., Shevtsov S.V. et al. // Inorg. Mater. 2015. Vol. 51, № 8. P. 820.
2. Samsonov G.V. Nitridy (Nitrides). Kiev: Naukova Dumka, 1969.

THE NATURE OF STRUCTURAL INHOMOGENEITY IN CERAMICS PRODUCED BY ZIRCONIUM NITRIDATION

**A. V. Shokodko¹, S. V. Shevtsov¹, A. I. Ogarkov¹, I. A. Kovalev¹, S. V. Kannykin²,
A. A. Konovalov¹, D. V. Prosvirnin¹, E. A. Shokodko³, A. S. Chernyavskii¹,
V. M. Ievlev^{2,4}, K. A. Solntsev^{1,4}**

¹*Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

²*Voronezh State University, Voronezh, Russia*

³*Moscow State University of Civil Engineering (National Research University), Moscow, Russia*

⁴*Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia*

e-mail: imet@imet.ac.ru

The purpose of this work is to understand the origin of the morphological inhomogeneity observed on transverse fracture surfaces of ceramics produced by oxidizing one-dimensional (1D) zirconium samples in a nitrogen atmosphere.

The starting material used had the form of ribbons 60 mm in length and 3.0×0.5 mm in cross section, produced from zirconium foil. Zirconium was nitrided at a temperature of 1500°C in an extrapure-grade nitrogen atmosphere [1]. The synthesis duration was 4, 6, 11, 16, 21, and 60 min. As a result of the nitridation, we obtained pore-free bulk ZrN ceramic samples ≤ 100 mm³ in volume.

Figure 1 shows X-ray diffraction patterns of the surface layer of the starting zirconium sample (Fig. 1, a) and samples nitrided for 4 and 60 min (Figs. 1, b, c). It follows from the diffraction pattern in Fig. 1, a that the starting zirconium had an (0001) texture. After heat treatment, only polycrystalline zirconium nitride (ZrN) was detected. Increasing the process duration caused no phase changes in the

surface layer. Comparison of the intensities of the strongest reflections in the X-ray diffraction pattern in question with those in a reference diffraction pattern of a random polycrystal [17] indicated that the ZrN grains were orientationdisordered after 4 min of nitridation, whereas after 60 min of nitridation the ZrN ceramic had a strong $\langle 110 \rangle$ texture.

Figure 2 shows SEM images of a transverse fracture surface of our samples. Zirconium nitridation for 4 min leads to the formation of a layered structure (Fig. 2, *a*). Two polycrystalline nitride layers and one layer of a nitrogen solid solution in zirconium can be distinguished morphologically with certainty according to their thickness and grain size. The surface nitride layer formed as a steady-state synthesis temperature was approached is 4 to 10 μm in thickness, with a grain size of 5 μm . In the 35- to 40- μm -thick nitride layer formed at a constant temperature, the grain size approaches its thickness. The layer of the nitrogen solid solution in zirconium consists of grains up to 15 μm in length and up to 2.5 μm in width. Synthesis for 6 min (Fig. 2, *b*) increases the thickness of both the surface and inner nitride layers (to 20 and 100 μm , respectively), which is accompanied by an increase in the grain size of the polycrystalline phase of the nitrogen solid solution in zirconium to 150–170 μm . At synthesis times from 6 to 16 min, the thickness of the solid solution layer decreases, whereas its surface morphology experiences no significant changes. After 21 min of synthesis, no nitrogen solid solution in zirconium was detected in the central part of the sample in an SEM image (Fig. 2, *c*). The surface nitride layer grows slowly, reaching 40 μm . The inner nitride occupies the entire residual volume of the sample. The central part of the sample has a sharp interface, which resulted from coalescence of two reaction fronts that moved across the flow direction. Heating for 60 min (Fig. 2, *d*) is only accompanied by the growth of the surface nitride layer, which reaches 80 μm in thickness. Note that the grain size in this layer remains smaller than that in the inner nitride layer. The disappearance of the sharp interface in the central part of the sample is caused by recrystallization processes in the bulk of the nitride and also possibly by the sintering of grains similar in orientation.

The thickness of the inner nitride layer increases linearly with time up to 21 min, that is, as long as the solid solution of nitrogen in zirconium persists in the bulk of the sample. The surface nitride layer grows over a period of 6 min. At synthesis times from 6 to 16 min, its thickness varies little. Subsequently (after 21 min), the thickness of this layer increases linearly on account of the depletion of the inner nitride layer.

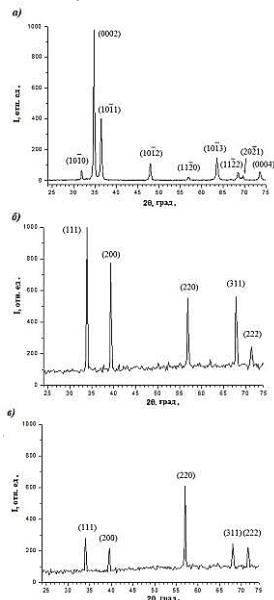


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the surface of samples: (a) starting zirconium metal; (b) ZrN, nitridation for 4 min; (c) ZrN, nitridation for 60 min.

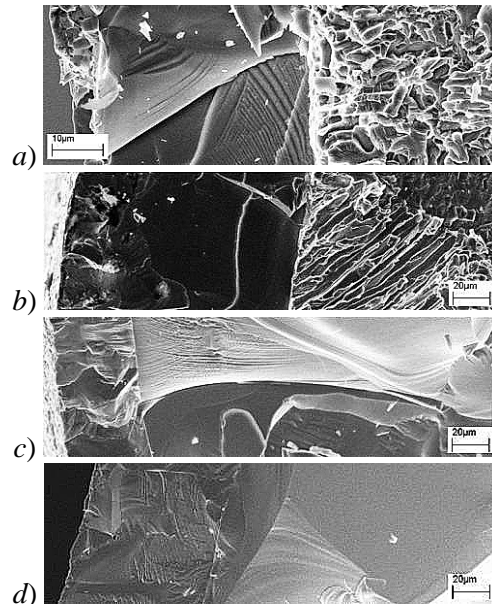


Fig. 2. SEM images of a transverse fracture surface of the samples after nitridation for (a) 4, (b) 6, (c) 21, and (d) 60 min.

The key features of the grain structure of the nitride can be accounted for by the fact that three-orientation endotaxy with equivalent orientation relationships is favorable for the nucleation of a nitride

layer, initially at the surface, with a smaller grain size in comparison with the starting metal. It should be taken into account that the formation of a fine-grained structure of zirconium nitride is favored by the fact that it nucleates at a temperature of 1500°C and also by the less perfect structure of the surface layer of the starting metal. When the desired temperature (1500°C) is reached, the starting metal undergoes recrystallization ($T > T_{SL}/3$), so nitride formation takes place within larger grains of the nitrogen solid solution in α -Zr, which favors the formation of a coarse-grained structure of the inner nitride layer. Increasing the heat treatment time leads to recrystallization and selective grain growth with $\langle 110 \rangle$ preferential orientation in the surface nitride layer. As shown earlier [2], at a temperature of 2400°C ZrN has both textures: $\langle 100 \rangle$ and $\langle 110 \rangle$. Inner pores are then predominantly faceted by the (100) and (110) planes as well.

Conclusions

Nitridation of one-dimensional zirconium samples produces compact zirconium nitride-based ceramics in which the inner and surface nitride layers differ drastically in grain structure.

The observed texture of the nitride layer correlates well with the texture of the starting zirconium samples and is caused by ZrN endotaxy with respect to the nitrogen solid solution in α -Zr.

This work was supported by the Russian Science Foundation, project no. 14-13-00925 (Federal state budget funded science institution Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences).

References

1. Kuznetsov K.B., Solntsev K.A., Chernyavskii A.S. RF Patent 2 337 058. 2008.
2. Kuznetsov K.B., Shashkeev K.A., Shevtsov S.V. et al. // Inorg. Mater. 2015. Vol. 51, № 8. P. 820.

ВЛИЯНИЕ ПОСТОЯННОГО СЛАБОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ РАЗЛИЧНОЙ ИНДУКЦИИ НА ПЛАСТИЧНОСТЬ ТЕХНИЧЕСКИ ЧИСТОГО ТИТАНА МАРКИ ВТ1-0

В. В. Шляров, Д. В. Загуляев, В. Е. Громов

*Сибирский государственный индустриальный университет, Новокузнецк
e-mail: shlyarov@mail.ru*

В последние годы коллективы ученых озадачены разработкой новых материалов с уникальными физическими и механическими характеристиками. Разработка физико-химических основ создания новых материалов – объективная необходимость технического и социального развития общества.

В настоящее время с целью повышения качества отливок активно разрабатываются новые способы обработки расплавов, в том числе, различные способы физического воздействия. Известен ряд внешних электромагнитных способов воздействий на жидкие металлические расплавы, например, облучение расплавов наносекундными электромагнитными импульсами (НЭМИ) [1], электрогидроимпульсная (ЭГИО) обработка. В работах [2, 3] показано положительное влияние магнитно-импульсной обработки (МИО) жидких расплавов на основе алюминия на структуру и свойства литых сплавов. Однако в большинстве работ речь идет именно об импульсном воздействии электромагнитного поля на различного рода немагнитные материалы, тогда как влияние постоянных слабых полей на поликристаллические немагнитные материалы изучено недостаточно.

В данной работе исследовано влияние постоянных магнитных полей с индукцией 0.5 и 0.6 Тл на пластические характеристики технически чистого титана марки ВТ1-0.

В работе использовались образцы размерами $5 \times 15 \times 5$ мм³. Пробоподготовка для образцов из титана заключалась в отжиге при температуре 800 К в течение 2 часов с последующим охлаждением в печи, последующей механической полировкой, химическом травлении раствором, составленным из плавиковой и азотной кислот с добавлением воды в соотношении 1:1:6 (по объему).

Источником магнитного поля служил электромагнит с регулированием индукции магнитного поля путем изменения тока в катушках. Индукция магнитного поля измерялась миллитесламетром с точностью до 0.01 мТл.

Об изменении пластичности материала судили по изменению микротвердости образцов при различных параметрах обработки магнитным полем. Измерение микротвердости проводили с помощью микротвердомера «HVS-1000» по методу микро-Виккерса. Твердость по Виккерсу определяется как отношение приложенной нагрузки к площади полученного отпечатка, использовали в работе стационарный твердомер «HVS-1000». Измерения микротвердости проводились для трех вариантов: без воздействия магнитного поля, сразу после выдержки в магнитном поле и после определенных интервалов времени; при этом варьировалось значение индукции магнитного поля и время выдержки в нем.

Известно, что характеристика пластичности, определенная методом микроиндентирования по Виккерсу, имеет вид:

$$\delta = 1 - 14,3(1 - \nu - 2\nu^2)HV/E,$$

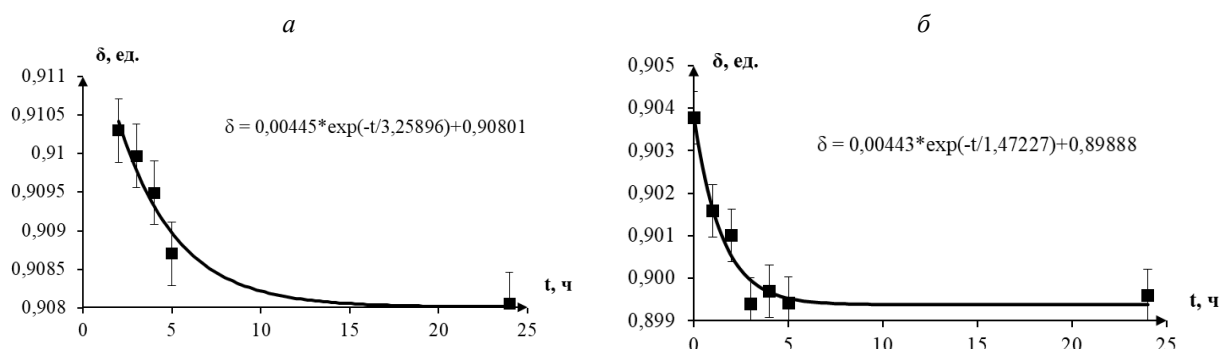
где HV – значение микротвердости, E – модуль Юнга, ν – коэффициент Пуассона исследуемого материала.

Режимы обработки технически чистого титана в магнитном поле были следующие: 0.5 Тл и 1.25 часа выдержки в поле; 0.6 Тл и 1.25 часа выдержки. На рисунке представлены зависимости релаксации параметра пластичности δ после выдержки в магнитном поле в течение 1.25 часа с индукцией 0.5 и 0.6 Тл.

Можно заметить, что релаксация поликристаллического технически чистого титана марки ВТ1-0 после экспозиции из магнитного поля до исходного значения происходит за время порядка 25 часов, по экспоненциальной зависимости.

С индукцией магнитного поля 0.6 Тл аналогичная ситуация, полная релаксация пластичности титана наступает через 25 часов после экспозиции образца из поля.

Подводя итог, можно констатировать, что магнитное поле оказывает влияние на пластичность технически чистого титана марки ВТ1-0, приводя к его увеличению, что коррелирует с нашими экспериментальными данными по снижению микротвердости в магнитном поле у технически чистого титана [4]. Релаксация параметра пластичности титана, до первоначального значения, происходит за время порядка 25 часов после экспозиции образцов из поля, для индукции магнитного поля 0.5 и 0.6 Тл, что говорит об обратимости эффектов влияния магнитного поля на параметр пластичности.



Релаксация δ после одного часа выдержки в магнитном поле 0.5 (а) и 0.6 Тл (б) при времени выдержки 1.25 часа.

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания, номер заявки 3.1283.2017/ПЧ.

Литература

1. Ри Э.Х., Ри Хосен, Дорофеев С.В., Якимов В.И. Влияние облучения наносекундными электромагнитными импульсами жидкой фазы литейных сплавов на ее строение, процессы кристаллизации и структурообразования и свойства. Владивосток: Дальнаука, 2008. 177 с.
2. Глушченков В.А., Гречников Ф.В., Никитин В.И. // Литейщик России. 2010. № 7. С. 34.

3. *Y.J. Li, W.Z. Tao, Y.S. Yang. // J. Mater. Process. Technol. 2012. Vol. 212. P. 903.*
4. *Шляров В.В., Анучина Е.А., Загуляев Д.В., Коновалов С.В. // VIII Межд. конф. «Микромеханизмы пластичности, разрушения и сопутствующих явлений» (MPFP-2016). г. Тамбов, 2016. С. 1444.*

РЕЗУЛЬТАТЫ МАТЕРИАЛОВЕДЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ КОРРОЗИОННО-СТОЙКИХ МАТЕРИАЛОВ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ ПО ТЕХНОЛОГИИ SLM

О. С. Юрченко, С. А. Собко, И. В. Нижегородцев, О. И. Горбоконина

*Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт
технической физики им. академика Е.И. Забабахина, Снежинск
e-mail: avva@ted.ch70.chel.su*

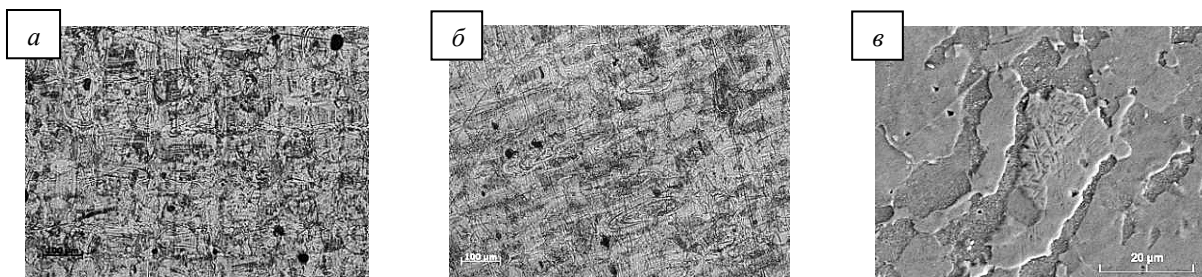
Известно [1, 2], что в результате применения технологии SLM можно получить функциональные прототипы пластмассовых деталей, стержни для металлургии, формы для литья по выплавляемым моделям, а также металлические и керамические детали сложной пространственной формы. Тем не менее, в Российской Федерации 99 % деталей изготавливается по традиционным технологиям, а технология SLM используется в основном для получения единичных функциональных прототипов, либо как альтернатива тиражированию в силиконовых формах для получения партии деталей в несколько десятков экземпляров. Ограниченность использования данного метода, особенно для деталей из металлов, объясняется малым числом исследований [3], демонстрирующих преимущества получаемых изделий, гарантию свойств материала деталей, а также их реакцию на внешние технологические или эксплуатационные воздействия, включая климатические.

Цель данной работы – оценка влияния термического воздействия на микроструктуру и свойства металлических цилиндрических образцов, полученных по SLM технологии при вертикальной 3D-печати с применением в качестве инструмента для наплавки лазерного луча, а в качестве материала – порошковую фракцию с составом, эквивалентным стали 12X18H10T. Соответствие состава подтверждено рентгеноспектральным микроанализом полученных образцов.

Известно, что для хромоникелевых сталей, изготовленных традиционным способом (литьем), применяют закалку (нагрев выше температуры растворения карбидов хрома (T_p) от 1000 до 1100°C и быстрое охлаждение, фиксирующее гомогенный γ -твердый раствор), а также нормализацию для повышения механических свойств. При воздействии отрицательной температуры (обработка холодом) в данной стали возможен фазовый переход. Для оценки свойств материала образцов, полученных по аддитивной технологии, применены три режима термической обработки, имитирующих технологическое и эксплуатационное воздействие: 1 – нормализация (800°C, 6 часов 30 минут, охлаждение с печью); 2 – обработка холодом (-70°C, 1 час) из исходного состояния; 3 – двойное термическое воздействие – закалка (1050°C, 30 минут, охлаждение на воздухе) с последующей обработкой холодом (-70°C, 1 час).

Микроструктура SLM-образца в исходном состоянии отличается структурными образованиями чешуйчатой (овальной) формы, что сопутствует процессу наплавления металла под воздействием сканирующего лазерного луча (рис., а). После нормализации (рис., б) признаков рекристаллизации (характерной для деформированного металла) в виде полиэдрических зерен не обнаружено; в структуре материала выявлены турбулентные завихрения, которые сосредоточены внутри образований овальной формы. Наличие данных образований, согласно [4], зависит от скорости сканирования лазерного луча при изготовлении образцов и может приводить к повышению уровня прочностных свойств материала.

Видимых отличий в микроструктуре образцов после обработки холодом в сравнении с исходным состоянием не выявлено. Однако после закалки с последующей обработкой холодом на снимках, полученных на электронном микроскопе, выявлены пластинчатые выделения микронного размера (рис., в). В таблице приведены результаты измерения твердости по Виккерсу HV5 в поперечном сечении образцов до и после термического воздействия.



Микроструктура образцов до и после термического воздействия:

a – исходное состояние; *б* – после нормализации; *в* – после закалки и обработки холодом.

Снижение твердости исходного материала после термического воздействия свидетельствует о релаксации достаточно высокого напряженного состояния вследствие фазовых превращений и перераспределения остаточных упругих напряжений, вызванных процессом SLM.

Твердость материала образцов из стали 12X18H10T, изготовленных по технологии SLM

Режим	Состояние	Средняя твердость, HV5
–	исходное	300
1	нормализация	241
2	обработка холодом	226
3	закалка + обработка холодом	199

По результатам рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов установлено, что все образцы имеют двухфазную структуру (аустенит с некоторым количеством α -фазы), и во всех образцах присутствует текстура в направлении плоскости (220). Текстура (в поперечном сечении относительно вертикального «роста» образца), обусловленная направленным характером 3D-печати, определяет и анизотропию прочностных свойств образцов.

Также отмечено, что у образцов как после нормализации, так и двойного термического воздействия несколько уменьшился параметр решетки аустенита по сравнению с исходным образцом. Это вызвано термически активируемым выделением вторичных фаз. При этом параметр решетки образца после обработки холодом практически не изменился.

По уширению интерференционной линии с индексами hkl (222) методом аппроксимации установлено, что и при нормализации, и при двойном термическом воздействии происходит рост областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения и релаксация напряжений. В образце, обработанном по режиму 2 (холодом), релаксации напряжений не отмечено.

Таким образом, проведенные исследования показали, что термическое воздействие на образцы, изготовленные по технологии SLM, не приводит к видимым изменениям в микроструктуре материала образцов по сравнению с исходным состоянием, за исключением проявления фазового перехода в виде микропластинчатых выделений от двойной обработки (режим 3). Вместе с тем, любое термическое воздействие (например, нагрев до 800°C или охлаждение до –70°C) снижает достаточно высокую исходную твердость образца (300HV5), а обработка «закалка-холод» приводит к значительному снижению твердости (до 199HV5).

Наличие текстуры в поперечном сечении относительно «роста» образца, характерной для вертикальной 3D-печати, определяет анизотропию механических свойств материала детали и, в то же время, позволяет целевым образом управлять через процесс направленной кристаллизации градиентными прочностными характеристиками материала.

Литература

1. Зленко М.А., Нагайцев М.В., Довбыш В.М. Аддитивные технологии в машиностроении. 2015. 220 с.
2. Неруш С.В. Перспективы развития аддитивных технологий в Российской Федерации и за рубежом. 2017. 26 с.
3. Орлова Н.Ю. Исследование возможности применения аддитивных технологий для изготовления конструктивных элементов из керамических и полимерсодержащих материалов. 2016. 40 с.
4. Барахтин Б.К., Бобырь В.В., Вознюк А.В. и др. // Вопросы материаловедения. 2017. № 2. С. 146.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Abakumov A.M. 5, 27, 73, 132
 Aksonov D.A. 73
 Antipov E.V. 27, 132
 Arakcheeva A. 29
 Atanova Yu.I. 182
 Avtokratova E.V. 182

 Batbileg S. 19
 Batkhishig D. 19
 Batuk M. 83
 Bazarov B.G. 19
 Bazarova J.G. 19
 Belyakov A. 190
 Blanton T.N. 5
 Bobruk E.V. 184
 Bolotov V.A. 38
 Burdastykh Yu.L. 182

 Cherepanov V.A. 21
 Chernyavskii A.S. 194, 223, 225
 Chernyshov D. 29
 Chitra R. 79
 Choudhury R.R. 79

 Decterov S.A. 57
 Dorjieva S.G. 19
 Drozhzhin O.A. 27, 132
 Dybtsev D.N. 38

 Edström K. 94
 Enikeev N.A. 184

 Fedin V.P. 38
 Fedotov S.S. 132
 Forro L. 29

 Gilev A.R. 21
 Girit G. 29
 Glushkova A. 29
 Gornostyrev Yu.N. 8
 Greaves C. 84
 Grins J. 94

 Hadermann Joke 83
 Henry L. 29
 Horvath E. 29

 Ievlev V.M. 194, 223, 225
 Ilyasov R.R. 182
 Ivanisenko Yu. 18

 Kannykin S.V. 194, 223, 225
 Kazykhanov V.U. 18
 Khasanova N.R. 132

 Kirsanova M.A. 73
 Kiselev E.A. 21
 Kollar M. 29
 Konovalov A.A. 194, 223, 225
 Kovalenko K.A. 38
 Kovalev I.A. 194, 223, 225
 Krymskiy S.V. 182
 Kulagin R. 18

 Lapovok R. 184

 Markushev M.V. 182
 Maximova O.V. 73
 Medvedev A.E. 184
 Morozova A. 190
 Murashkin M.Yu. 18, 182, 184

 Nafradi B. 29
 Naimark O.B. 16
 Nechaev A.N. 194
 Nikitina V.N. 132

 Ogarkov A.I. 194, 223, 225
 Ojwang D. 94
 Olkhovikova Y. 190

 Panin R.V. 132
 Polini E. 29
 Presnyakov I.A. 27
 Prosvirnin D.V. 194, 223, 225
 Purevsuren B. 19

 Renman V. 94

 Samarin A.Sh. 132
 Sapchenko S.A. 38
 Sapiyanik A.A. 38
 Shevtsov S.V. 194, 223, 225
 Shokodko A.V. 194, 223, 225
 Shokodko E.A. 194, 223, 225
 Shvanskaya L.V. 73
 Sienkiewicz A. 29
 Sirotin A.A. 18
 Sitdikov O.Sh. 182
 Sobolev A.V. 27
 Solntsev K.A. 194, 223, 225
 Sumanov V.D. 27
 Svensson G. 94
 Svitlyk V. 29

 Tereshchenko I.V. 27
 Tsirlin A.A. 137

 Valiev R.Z. 6, 18, 184

Valvo M. 94
Vasiliev A.N. 73

Wolf Th. 84

Zakharkin M.V. 27
Zufman V.Yu. 223

Абакумов А.М. 81, 124
Абдуллаев М.М. 83
Абросимова Г.Е. 159
Аветисов И.Х. 25
Аветисов Р.И. 25
Аккузина А.А. 25
Аксенов С.М. 53, 92, 141
Александрова Г.П. 27
Алексеева О.А. 101
Алиханян А.С. 49, 51
Алтыбаева М.А. 58
Алымов М.И. 150
Ангархаев Ж.Д. 122
Анимица И.Е. 89, 121
Антипин А. М. 119
Антипов В.И. 202
Антипов Е.В. 83, 124
Аргунова А.Г. 151, 209
Артемов В.В. 101
Архипов Д.И. 30
Асеев А.Л. 5
Астафьев В.В. 222
Ахроров А.Ю. 31
Аюрова О.Ж. 149, 170

Бабкина Т.С. 126
Бадмаев С.С. 100
Базаров Б.Г. 50, 87, 122
Базарова Ж.Г. 50, 87, 122
Бакланова Я.В. 33, 34, 112
Балсанова Л.В. 37
Барышникова О.В. 11
Басович О.М. 81, 117
Бачурина О.В. 160
Безматерных Л.Н. 101
Белоусов А. Н. 211
Бердоносков П.С. 31
Бёрнс П.К. 141
Биккулова Н.Н. 35
Блинов М.В. 213
Бобрук Е.В. 153, 196
Болотина Н.Б. 133
Болтынюк Е.В. 159
Бражник Д.А. 154
Бродова И.Г. 196, 222
Брюзгина А.В. 39

Бузлуков А.Л. 33, 112
Быкова Л.Е. 190

Валиев Р.З. 153, 158
Валиев Р.Р. 156
Васильев А.А. 30
Васильев В.П. 78
Васильева И.Г. 61
Васильченко Д.Б. 72
Верин И.А. 87, 101, 119
Викарчук А.А. 157
Витковская О.О. 177
Волков А.С. 141
Волков А.Ю. 222
Волков Н.В. 7
Волкова Н.Е. 45
Воробьева В.П. 40, 85, 139
Воронкова В.И. 42, 119, 130
Воронов В.Н. 43
Восков А.Л. 126
Востротина Е.Л. 47, 76
Втюрин А.Н. 43

Гаврилова Л.Я. 45
Гаврилова Н.Д. 79, 98
Гаврилюк А.А. 188
Гаевой Е.А. 204
Галайда А.П. 45
Галишева А.О. 121
Ганеев А.В. 158
Гапанькова Е.И. 177
Гареев И.С. 213
Гельфонд Н.В. 84
Герасимов Е.Ю. 44
Горбоконица О.И. 229
Горленко Л.Е. 78
Гребенев В.В. 79, 87, 98
Грибов Б.Г. 9
Грибченкова Н.А. 49, 51
Гришина Ю.Ф. 163
Громов В.Е. 204, 227
Гроссман В.Г. 50, 87
Груненко Д.А. 209
Грызунова Н.Н. 157
Гудим И.А. 101
Гуляева О.А. 55, 105, 114
Гундеров Д.В. 159
Гурбанова О.А. 141
Гусева А.Ф. 47, 76
Гутник В.А. 59

Давыдова М.Л. 215
Данжеев Б.А. 185
Даниленко В.Н. 160

- Дармаев М.В. 96
 Дашеев Д.Э. 161, 211, 220
 Дашицыренова М.С. 149, 170
 Девятова Н.Б. 172
 Дейнеко Д.В. 53, 60, 81
 Денисова Т.А. 33, 34, 112
 Джабборов Б.Б.
 Джабборов И. 103, 106
 Джумаев М.Т. 106, 116
 Дзидзигури Э. Л. 30
 Дидоренко Е.Г. 71
 Димитрова О.В. 141
 Дмитриев С.В. 160, 169
 Долгих В.А. 31
 Дудка А.П. 87, 101, 133
 Дыбленко Ю.М. 156
 Дьяконов Г.С. 163
 Дюсекеева А.Т. 58, 65
- Елохина Л.В. 222
 Еняшин А.Н. 90
- Жегайло А.О. 69
 Жигалов В.С. 190
 Жилиев А.П. 165, 192
 Жуковская Е.С. 60
- Загуляев Д.В. 227
 Захаров П.В. 169
 Зеленая А.Э. 63, 65
 Зеленина Л.Н. 61
 Золотова Е.С. 55, 67, 105, 114, 137
 Зубков В.Г. 34
 Зуев А.Ю. 134
 Зырянов А.М. 65
- Иванисенко Ю. 158
 Иванов А.М. 167
 Иванов И.Л. 134
 Иванов Ю.Ф. 165
 Игнатов А.В. 69, 71
 Икорников Д.М. 207
 Ильина О.В. 149, 170
 Имомова Л. 103
 Исламгалиев Р.К. 158, 175
 Истомин С.Я. 83
 Исупова Л.А. 44
- Кадырова Ю.М. 117
 Казаков С.М. 83
 Казыханов В.У. 153
 Калмыков С.Н. 9
 Калонов А.А. 222
 Кардаш Т.Ю. 105
- Кездикбаева А.Т. 58, 65
 Кидяров Б.И. 70
 Ключев А.Ю. 177
 Ковалева Е.Д. 202
 Коваленко Н.А. 126
 Коваленко Н.Д. 167
 Кожевникова Н.М. 149
 Козлов Н.Г. 177
 Козлова Н.Н. 25
 Колесников Е.Г. 173, 174
 Колмаков А.Г. 49, 202
 Колодин А.Н. 199
 Коморников В.А. 79, 98
 Конева Н.А. 168
 Коренев С.В. 72
 Корзникова Е.А. 160, 169
 Корнопольцев В.Н. 149, 170
 Корогодская А.Н. 75, 172
 Корольков И.В. 67
 Косухин А.В. 173, 174
 Кочетова Н.А. 121
 Крылов А.С. 43
 Крылова С.Н. 43
 Крысина О.В. 165
 Кузнецова Е.С. 31
 Кузнецова С.А. 59
 Кулясова О.Б. 175
 Куценко И.Б. 126
- Лавренова Л.Г. 74
 Лаврентьев И.В. 71
 Лазорьяк Б.И. 11, 53, 60, 112
 Ларионов М.Д. 202
 Латышев И.А. 177
 Левашов Е.А. 207
 Левина Д.Д. 167
 Леонов А.А. 180
 Литвинова М.А. 218
 Логвинков С.М. 75, 172
 Лопатин Д.А. 47, 76
 Лукьянов А.В. 159
 Луцык В.И. 63, 65, 85, 139
 Лучинин Н.Д. 124
 Лхасаранов С.А. 220
 Лысенко В.А. 78
 Любутин И.С. 101
 Лямина Е.А. 179
- Макаренко В.В. 154
 Макарова И.П. 79, 98
 Максимова Л.Г. 34
 Малышкин Д.А. 134
 Малышкина И.А. 79, 98
 Мантатов В.В. 96

- Мартъянов О.Н. 12
 Марянина Е.В. 187, 201
 Махмадов Х.Р. 116
 Мацкевич Н.И. 84
 Машанов А.А. 96
 Медведев А.Е. 153
 Медведева Н.И. 33, 112
 Мелемчук И.А. 163
 Милонов А.С. 185
 Мингазутдинова Г.И. 201
 Михаэлис А.В. 128
 Могнонов Д.М. 14, 149, 170
 Модина Ю.М. 156
 Морозов А.В. 83
 Морозов В.А. 11, 81, 112
 Морозов И.Л. 188
 Морозова Н.В. 188
 Мошкова Ю.П. 187
 Мурашкин М.Ю. 153
 Мурзаев Р.Т. 192
 Мусоджонова Дж. 103
 Мутилин С.В. 143
 Мухаметгалина А.А. 192
 Мягков В.Г. 190
- Нагорный А.О. 172
 Назаров А.А. 192
 Насрулин Э.Р. 85
 Нигматуллина Г.Р. 35
 Нижегородцев И.В. 229
 Никифоров И.В. 53
 Никоненко Е.Л. 168
 Новикова Н.Е. 50, 87
 Номоев А.В. 149, 216
 Никитина В.А. 124
- Обрубова А.В. 89
 Орешонков А.С. 43
 Орлова Е.И. 42, 130
 Осмоловская О.М. 30
 Осмоловский М.Г. 30
 Остапенко И.А. 75
 Отческих Д.Д. 47, 76
 Оюн Б.Э. 122
- Падерина А.В. 135
 Пестерева Н.Н. 47, 76
 Петрикова Е.А. 165
 Петрова А.Н. 196
 Петрова Д.А. 53
 Петрова П.Н. 209
 Петухова Е.С. 197, 209
 Повшук В.В. 154
 Погожев Ю.С. 207
- Полеева Е.В. 199
 Попов А.А. 200
 Попов И.С. 90
 Попова Н.А. 168
 Пресняков И.А. 83
 Прокопчук Н.Р. 177
 Пронин С.Ю. 204
 Просвирнин Д.В. 202
 Пруцков М.Е. 202
 Пыренкова М.А. 187, 201
- Рааб Г.И. 163
 Разоренов С.В. 196
 Расцветаева Р.К. 92
 Рожко И.Н. 154
 Романов Д.А. 204, 205
 Россина Н.Г. 200
 Рубцов Н.М. 150
 Руденко Л.В. 154
- Саваж К. 158
 Савина А.А. 33, 112, 114, 117
 Салихова Г.Р. 89
 Самарин А.Ш. 124
 Самигуллина А.А. 192
 Сангадиев С.Ш. 100
 Сандитов Д.С. 96, 100
 Санин В.В. 207
 Сапожников А.Н. 27
 Сафаргалиев Д.И. 35
 Селезнева Е.В. 79, 98
 Селиванов К.С. 156
 Семенов А.Л. 188
 Семенов А.П. 220, 221
 Семенова И.П. 156, 163
 Семченко Г.Д. 154
 Сеплярский Б.С. 150
 Середа В.В. 134
 Сидорова Е.Н. 30
 Скачков А.В. 33
 Случанко Н.Е. 133
 Смирнов А.С. 51
 Смирнова Е.С. 101
 Смирнова Т.П. 143
 Смирнягина Н.Н. 128, 161, 185, 211, 220, 221
 Сморгачев К.Г. 49
 Собко С.А. 213, 229
 Соколов А.В. 83
 Соколов М.Н. 20
 Соколова М.Д. 209, 215
 Солиев Л. 103, 106, 108, 110, 116
 Солодовников С.Ф. 33, 55, 67, 105, 114, 117, 137
 Солодовникова З.А. 55, 67, 105, 114, 117, 137

- Сорокин Т.А. 119
Сорокина Н.И. 119
Соснин К.В. 205
Спасский Д.А. 53
Спиридонова Т.С. 117
Старолат Е.Е. 154
Степиков М.А. 204
Стефанович С.Ю. 11, 60, 87, 114
Ступников В.А. 78
Субанаков А.К. 170
Сухов Б.Г. 27
Сысуев В.М. 218
- Тарасова Н.А. 121
Татеева А.Б. 65
Тересов А.Д. 165
Титова О.В. 213
Тошов А. 108
Трофимов Б.А. 27
Тураев Р.О. 116
Тушинова Ю.Л. 122
Тютюнник А.П. 34
- Убийвовк Е.В. 159
Уваров Н.Ф. 105
Умарали С. 108
Урусова А.С. 39
Урханова Л.А. 220
Усмонов М. 110
Успенская И.А. 123, 126
- Федоров А.Л. 209
Федотов С.С. 124
Филатова И.Ю. 67
Филонов М.Р. 207
Фролов К.В. 101
- Хайкина Е.Г. 33, 81, 112, 114, 117
Халдеева А.Р. 215
Халтанова В.М. 128, 211
Харитоновна Е.П. 42, 130
Хартаева Э.Ч. 216
Хартюнов Р.О. 154
Хасанов О.Л. 180
Хасанова Н.Р. 124
Хахинов В.В. 218
Холмуродов А. 110
Христич Е.В. 172
Хрыкина О.Н. 133
Худоёрбекова З.П. 106
- Цапко Н.С. 75
Цветков Д.С. 134
Цветкова Н.С. 134
- Цыбуля С.В. 44
Цыганкова Л.В. 35
Цыренов Б.О. 220
Цыренов Д.Б-Д. 221
- Чежина Н.В. 135
Черенков А.В. 173, 174
Черепанов В.А. 39, 45
Чуракова А.А. 159
Чусова Т.П. 61
- Шабанова Г.Н. 75, 172
Шаяпов В.Р. 143
Ширинкина И.Г. 222
Шицевалова Н.Ю. 133
Шляров В.В. 227
Шодорова С.Я. 139
Шугуров В.В. 165
- Юдин В.Н. 67, 114, 117, 137
Юрченко О.С. 229
Юхвид В.И. 207
- Яблочкова Н.В. 71
Яговитин Р.Е. 134
Яковкина Л.В. 143
Ямнова Н.А. 141
Янкин В.А. 175

СОДЕРЖАНИЕ

ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ	3
<i>Abakumov A.M.</i> Oxygen coordination and charge mechanism of polyanion cathodes for metal-ion batteries	5
<i>Aseev A.L.</i> Наноструктурированные материалы для современной электроники	5
<i>Blanton T.N.</i> Advanced materials characterization using powder diffraction techniques and the powder diffraction File™	5
<i>Valiev R.Z.</i> Bulk nanostructured metals with multifunctional properties.....	6
<i>Волков Н.В.</i> Материалы спиновой электроники.....	7
<i>Gornostyrev Yu.N.</i> Microstructure and properties from first principles. Atomistic modeling of advanced materials	8
<i>Грибов Б.Г.</i> Современное состояние и проблемы электронного материаловедения	9
<i>Калмыков С.Н.</i> Современные ядерные и радиационные технологии	9
<i>Лазоряк Б.И., Барышникова О.В., Морозов В.А., Стефанович С.Ю.</i> Перспективные группы материалов со структурой минерала витлокит.....	11
<i>Мартьянов О.Н.</i> Особенности применения сверхкритических флюидов для синтеза катализаторов, сорбентов и других функциональных материалов с заданными свойствами	12
<i>Могнонов Д.М.</i> Ароматические полиазометины: матрицы перспективных функциональных материалов	14
<i>Naimark O.B.</i> Multiscale defects induced criticality under plastic deformation and damage–failure transition in advanced materials	16
<i>Murashkin M.Yu., Sirotin A.A., Kazykhanov V.U., Kulagin R., Ivanisenko Yu., Valiev R.Z.</i> Microstructure, mechanical properties and electrical conductivity of the Al alloy, subjected to the novel SPD method – high pressure torsion extrusion	18
<i>Purevsuren B., Bazarova J.G., Batbileg S., Bazarov B.G., Batkhisig D., Dorjieva S.G.</i> Characterization of Shivee-Ovoo coal and it’s pyrolysis products	19
<i>Соколов М.Н.</i> Иодидные кластеры ранних переходных металлов – основа для новых функциональных материалов	20
<i>Cherepanov V.A., Gilev A.R., Kiselev E.A.</i> Oxygen nonstoichiometry and electrotransport in the La ₂ NiO ₄ -based solid solutions.....	21
Секция 1	
КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ. СВЯЗЬ СТРУКТУРЫ С ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ	23
<i>Аккузина А.А., Козлова Н.Н., Аветисов Р.И., Аветисов И.Х.</i> Область гомогенности кристаллического три-(8-оксихинолята) алюминия	25
<i>Antipov E.V., Drozhzhin O.A., Tereshchenko I.V., Sumanov V.D., Zakharkin M.V., Presnyakov I.A., Sobolev A.V., Abakumov A.M.</i> Non-equilibrium phase transitions in electrode materials of metal-ion batteries studied by operando diffraction and spectroscopic techniques.....	27
<i>Александрова Г.П., Сапожников А.Н., Сухов Б.Г., Трофимов Б.А.</i> Кристаллографические эффекты наночастиц золота при фазообразовании металлополимерных нанокомпозитов.....	27
<i>Arakcheeva A., Svitlyk V., Polini E., Henry L., Chernyshov D., Sienkiewicz A., Giriat G., Glushkova A., Kollar M., Nafradi B., Forro L., Horvath E.</i> Transformations of CH ₃ NH ₃ PBI ₃ induced by high pressure: the role of inert gas as a pressure transmitting medium	29
<i>Архипов Д.И., Сидорова Е.Н., Осмоловский М.Г., Васильев А.А., Дзидзигури Э.Л., Осмоловская О.М.</i> Исследование термической стабильности магнитных материалов на основе диоксида хрома с модифицирующими добавками соединений W, Sb, Mo, Sn, Te, Fe ...	30

<i>Ахроров А.Ю., Кузнецова Е.С., Бердонос П.С., Долгих В.А.</i> Сложные селениты железа: синтез, кристаллическая структура, магнитные свойства.....	31
<i>Бакланова Я.В., Медведева Н.И., Бузлуков А.Л., Солодовников С.Ф., Денисова Т.А., Савина А.А., Хайкина Е.Г., Скачков А.В.</i> Механизм ионной диффузии в сложных натриевых молибдатах: по данным ЯМР и первопринципных расчетов.....	33
<i>Бакланова Я.В., Максимова Л.Г., Денисова Т.А., Тютюнник А.П., Зубков В.Г.</i> Синтез и спектрально-люминесцентные свойства $\text{Li}_6\text{CaLa}_2\text{Ta}_2\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$	34
<i>Биккулова Н.Н., Нигматуллина Г.Р., Сафаргалиев Д.И., Цыганкова Л.В.</i> Зонная структура и динамика решетки суперионных проводников на основе халькогенидов меди и серебра.....	35
<i>Балсанова Л.В.</i> Особенности фазообразования в системе Ag-Fe-Mo-O : синтез, структура, свойства.....	37
<i>Bolotov V.A., Sapianik A.A., Sapchenko S.A., Kovalenko K.A., Dybtsev D.N., Fedin V.P.</i> Novel porous metal-organic framework materials and functional properties	38
<i>Брюзгина А.В., Урусова А.С., Черепанов В.А.</i> Твердые растворы на основе ферритов бария BaFeO_3 и иттрия YFeO_3	39
<i>Воробьева В.П.</i> Сборка компьютерных 4D моделей $T-x-y-z$ диаграмм, формирующих пяттерную систему Fe-Ni-Co-Cu-S	40
<i>Воронкова В.И., Харитонов Е.П., Орлова Е.И.</i> Особенности физических свойств флюоритоподобных оксифторидов $\text{NaLa}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$	42
<i>Втюрин А.Н., Крылов А.С., Воронов В.Н., Орешонков А.С., Крылова С.Н.</i> Динамика решетки и механизмы фазовых переходов в кристаллах фторидов со структурой эльпасолита: исследование методом комбинационного рассеяния света.....	43
<i>Герасимов Е.Ю., Исупова Л.А., Цыбуля С.В.</i> Микроструктурные особенности сложных оксидов $\text{LaMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ в средах с различным парциальным давлением кислорода	44
<i>Галайда А.П., Волкова Н.Е., Гаврилова Л.Я., Черепанов В.А.</i> Исследование кристаллической структуры и свойств твёрдых растворов $\text{SmCaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{4-d}$ и $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{1.1}\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{4-d}$	45
<i>Востротина Е.Л., Лопатин Д.А., Отческих Д.Д., Гусева А.Ф., Пестерева Н.Н.</i> Композитные кислород-ионные твердые электролиты состава $(100-\varphi)\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3 - \varphi\text{WO}_3$ ($\varphi = 0 \dots 0.7$)	47
<i>Грибченкова Н.А., Сморгачев К.Г., Колмаков А.Г., Алиханян А.С.</i> Термодинамические характеристики нестехиометрической шпинели $\text{MgAl}_2\text{O}_4\cdot 0.793\text{Al}_2\text{O}_3$ при 1900 К.....	49
<i>Гроссман В.Г., Базаров Б.Г., Новикова Н.Е., Базарова Ж.Г.</i> Фазообразование в системах $\text{Tl}_2\text{MoO}_4\text{-R}_2(\text{MoO}_4)_3\text{-A}(\text{MoO}_4)_2$ ($\text{R} = \text{Al, Cr, Fe, In}$; $\text{A} = \text{Hf, Zr}$): синтез и структура образующихся в них соединений.....	50
<i>Грибченкова Н.А., Смирнов А.С., Алиханян А.С.</i> Особенности парообразования в квазибинарных системах прозрачных проводящих оксидов по данным высокотемпературной масс-спектрометрии	51
<i>Дейнеко Д.В., Никифоров И.В., Петрова Д.А., Спасский Д.А., Аксенов С.М., Лазорак Б.И.</i> Влияния магния на полярные свойства в системе люминесцентных фосфатов $\text{Ca}_8\text{MgSm}_{1-x}\text{Eu}_x(\text{PO}_4)_7$	53
<i>Гуляева О.А., Солодовникова З.А., Солодовников С.Ф., Золотова Е.С.</i> Триангуляции субсолидных областей и строение твердых растворов в системах $\text{K}_2\text{MoO}_4\text{-Na}_2\text{MoO}_4\text{-MMoO}_4$ ($\text{M} = \text{Mn, Zn}$).....	55
<i>Decteron S.A.</i> Thermodynamic modeling and crystal structure of oxide phases	57
<i>Дюсекеева А.Т., Кездикбаева А.Т., Алтыбаева М.А.</i> Термодинамические и кристаллохимические характеристики висмутита неодима-бария	58
<i>Гутник В.А., Кузнецова С.А.</i> Кинетические и термодинамические аспекты формирования плёнкообразующих растворов на основе хлорида железа, тетрабутоксититана и салициловой кислоты.....	59

<i>Жуковская Е.С., Дейнеко Д.В., Стефанович С.Ю., Лазорак Б.И.</i> Люминесцентные свойства витлокитоподобных фосфатов $\text{Ca}_8\text{MEu}(\text{PO}_4)_7$	60
<i>Зеленина Л.Н., Чусова Т.П., Васильева И.Г.</i> Исследование фазовых равновесий и синтез индивидуальных фаз в системах $\text{MSe}_{2-\delta}-\text{MSe}_{1.5}$ ($\text{M} = \text{La}-\text{Nd}, \text{Y}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}$).....	61
<i>Зеленая А.Э., Луцык В.И.</i> Построение топологической модели фазовой диаграммы системы $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$	63
<i>Дюсекеева А.Т., Кездикбаева А.Т., Татеева А.Б.</i> Изучение рентгенографических свойств теллурита калия-церия	65
<i>Зырянов А.М., Зеленая А.Э., Луцык В.И.</i> 3D компьютерные модели $T-x-y$ диаграмм на огранении системы $\text{LiF}-\text{NaF}-\text{RbF}-\text{LaF}_3$	65
<i>Золотова Е.С., Солодовникова З.А., Юдин В.Н., Солодовников С.Ф., Корольков И.В., Филатова И.Ю.</i> Фазовая диаграмма разреза $\text{Cs}_3\text{LiZn}_2(\text{MoO}_4)_4-\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$ и структуры $\text{Cs}_3\text{LiZn}_2(\text{MoO}_4)_4$ и $\text{Cs}_6\text{Zn}_5(\text{MoO}_4)_8$	67
<i>Игнатов А.В., Жегайло А.О.</i> Влияние состава на электрофизические свойства твердых растворов системы $\text{Pb}_{4-x}\text{Ho}_x\text{Ca}_4\text{Na}_2(\text{PO}_4)_6\text{O}_{x/2}$	69
<i>Кидяров Б.И.</i> Структурно-физическая систематизация ацентричных кристаллов селенитов	70
<i>Игнатов А.В., Яблочкова Н.В., Дидоренко Е.Г., Лаврентьев И.В.</i> Синтез, кристаллическая структура и электропроводность твердых растворов $\text{Pb}_{7-x}\text{Nd}_x\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)_2(\text{VO}_4)_4\text{O}_{x/2}$	71
<i>Корнев С.В., Васильченко Д.Б.</i> Комплексы платиновых металлов с неорганическими o -донорными лигандами.....	72
<i>Kirsanova M.A., Aksyonov D.A., Maximova O.V., Shvanskaya L.V., Vasiliev A.N., Abakumov A.M.</i> Synthesis, crystal structure and magnetic properties of complex sodium nickel phosphate	73
<i>Лавренова Л.Г.</i> Спин-кроссовер и термохромизм в гомо- и гетеролигандных комплексах железа(II) с азотсодержащими лигандами	74
<i>Логвинков С.М., Шабанова Г.Н., Корогодская А.Н., Остапенко И.А., Цапко Н.С.</i> Термодинамика сопряженных твердофазных реакций в прогнозировании материалов с эффектом «памяти фазового состава»	75
<i>Лопатин Д.А., Востротина Е.Л., Отческих Д.Д., Пестерева Н.Н., Гусева А.Ф.</i> Процессы на границе $\text{WO}_3/\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3$ и электроповерхностный перенос в системе $\text{Sm}_2(\text{WO}_4)_3-\text{WO}_3$	76
<i>Лысенко В.А., Васильев В.П., Горленко Л.Е., Ступников В.А.</i> Термодинамическое моделирование фазовых равновесий в системе $\text{In}-\text{Sb}-\text{Sn}$	78
<i>Макарова И.П., Селезнева Е.В., Гребенев В.В., Коморников В.А., Малышкина И.А., Гаврилова Н.Д., Chitra R., Choudhury R.R.</i> Кристаллы-суперпротоны: структурные механизмы изменений физических свойств	79
<i>Морозов В.А., Дейнеко Д.В., Абакумов А.М., Басович О.М., Хайкина Е.Г.</i> Несоразмерно-модулированные структуры и люминесцентные свойства соединений со структурой шеелита.....	81
<i>Морозов А.В., Истомин С.Я., Абдуллаев М.М., Ватик М., Hadermann Joke, Казаков С.М., Соболев А.В., Пресняков И.А., Антипов Е.В.</i> Синтез и исследование новых Fe-содержащих перовскитов в качестве электродных материалов для симметричных твердооксидных топливных элементов.....	83
<i>Мацкевич Н.И., Гельфонд Н.В., Wolf Th., Greaves C.</i> Энергетика оксидных материалов на основе щелочноземельных, редкоземельных элементов и висмута.....	84
<i>Насрулин Э.Р., Воробьева В.П., Луцык В.И.</i> Визуализация расчетов материальных балансов и расшифровки микроструктуры сплавов на основе 3D компьютерных моделей $T-x-y$ диаграмм.....	85

<i>Новикова Н.Е., Дудка А.П., Гроссман В.Г., Базаров Б.Г., Верин И.А., Гребенев В.В., Стефанович С.Ю., Базарова Ж.Г.</i> Структура и фазовые переходы в монокристаллах $Tl_{4.86}Fe_{0.83}Hf_{1.17}(MoO_4)_6$ в интервале температур 85–800 К.....	87
<i>Обрубова А.В., Салихова Г.Р., Анимца И.Е.</i> Синтез, структура и транспортные свойства сложных оксидов $La_2Zn\Theta^{3+}O_{5.5}$	89
<i>Попов И.С., Еняшин А.Н.</i> Квантовохимический прогноз состояния и локализации примеси азота в ZnS	90
<i>Расцветаева Р.К., Аксенов С.М.</i> Микропористые минералы новой полисоматической серии шлыковит–родезит–гюнтерблассит.....	92
<i>Svensson G., Ojwang D., Edström K., Renman V., Valvo M., Grins J.</i> Studies of some prussian blue analogues.....	94
<i>Сандитов Д.С., Машанов А.А., Дармаев М.В., Мантатов В.В.</i> Механизм вязкого течения и критерий стеклования жидкостей.....	96
<i>Селезнева Е.В., Макарова И.П., Малышкина И.А., Гребенев В.В., Гаврилова Н.Д., Коморников В.А.</i> Катионное замещение в кристаллах-суперпротониках: формирование и стабилизация высокотемпературных фаз.....	98
<i>Сандитов Д.С., Бадмаев С.С., Сангадиев С.Ш.</i> Микротвердость и температура стеклования халькогенидных стекол мышьяк – теллур – алюминий.....	100
<i>Смирнова Е.С., Алексеева О.А., Дудка А.П., Верин И.А., Артемов В.В., Гудим И.А., Безматерных Л.Н., Фролов К.В., Любутин И.С.</i> Структурный и магнитный фазовые переходы в редкоземельных ферроборатах $RFe_3(BO_3)_4$ ($R = Ho, Y, Gd$).....	101
<i>Солиев Л., Имомова Л., Мусоджонов Д.Ж., Джабборов И.</i> Прогнозирование фазового состава невариантных точек системы $K, Ca \parallel CO_3, HCO_3, F-H_2O$ при 25 °С.....	103
<i>Солодовникова З.А., Солодовников С.Ф., Кардаш Т.Ю., Золотова Е.С., Гуляева О.А., Уваров Н.Ф.</i> Субсолидусные фазовые равновесия в системе $Li_2MoO_4-K_2MoO_4-MgMoO_4$, строение и свойства $K_{3+x}Li_{1-x}Mg_4(MoO_4)_6$	105
<i>Солиев Л., Джумаев М.Т., Джабборов Б.Б., Худоёрбекова З.П.</i> Изучение растворимости системы $Na, Ca \parallel CO_3, HCO_3-H_2O$ при 25 °С.....	106
<i>Солиев Л., Умарали С., Тошов А.</i> Строение фазового комплекса системы $K_2SO_4-MgSO_4-CaSO_4-H_2O$ при 0 и 25 °С.....	108
<i>Солиев Л., Усмонов М., Холмуродов А.</i> Исследование растворимости системы $Na, Ca \parallel SO_4, F-H_2O$ при 0 и 25 °С.....	110
<i>Савина А.А., Морозов В.А., Буздуков А.Л., Медведева Н.И., Бакланова Я.В., Хайкина Е.Г., Денисова Т.А., Лазорьяк Б.И.</i> Семейство соединений $Na_9R(XO_4)_6$ как основа для создания новых твердых электролитов.....	112
<i>Солодовников С.Ф., Савина А.А., Юдин В.Н., Гуляева О.А., Солодовникова З.А., Золотова Е.С., Хайкина Е.Г., Стефанович С.Ю.</i> Кристаллохимия и ионная проводимость аллюодитоподобных молибдатов и вольфраматов.....	114
<i>Солиев Л., Джумаев М.Т., Тураев Р.О., Махмадов Х.Р.</i> Концентрационные параметры образования равновесных твердых фаз системы $Na_2SO_4-Na_2CO_3-NaHCO_3-H_2O$ при 50 °С.....	116
<i>Спиридонова Т.С., Савина А.А., Солодовников С.Ф., Кадырова Ю.М., Юдин В.Н., Солодовникова З.А., Басович О.М., Хайкина Е.Г.</i> Тройные молибдаты $M'_2M''R(MoO_4)_3$ ($M' = Tl, Rb, Cs; M'' = Na, Ag; R = Bi, In$): синтез, строение, свойства.....	117
<i>Сорокин Т.А., Антипин А.М., Верин И.А., Сорокина Н.И., Воронкова В.И.</i> Политипизм и структура монокристаллов оксивольфрамата лантана.....	119
<i>Тарасова Н.А., Анимца И.Е., Галишева А.О., Кочетова Н.А.</i> Влияние одновременного гомо- и гетерогенного допирования на транспортные свойства $Va_2In_2O_5$	121
<i>Тушинова Ю.Л., Базаров Б.Г., Ангархаев Ж.Д., Оюн Б.Э., Базарова Ж.Г.</i> Фазовые равновесия в системах $Cs_2MoO_4-R_2(MoO_4)_3-Hf(MoO_4)_2$ (R – трехвалентные элементы).....	122

<i>Успенская И.А.</i> Термодинамическое моделирование систем разной компонентности как основа разработки новых материалов	123
<i>Федотов С.С., Самарин А.Ш., Лучинин Н.Д., Никитина В.А., Хасанова Н.Р., Абакумов А.М., Антипов Е.В.</i> Катодные материалы для металл-ионных аккумуляторов на основе фторидофосфатов со структурным типом калий титанил фосфата.....	124
<i>Восков А.Л., Бабкина Т.С., Коваленко Н.А., Куценко И.Б., Успенская И.А.</i> Аппроксимация температурных зависимостей термодинамических свойств веществ комбинацией функций Планка-Эйнштейна.....	126
<i>Халтанова В.М., Смирнягина Н.Н., Михаэлис А.В.</i> Моделирование синтеза молибдата свинца $PbMoO_4$ при распылении ионными пучками	128
<i>Харитонова Е.П., Орлова Е.И., Воронкова В.И.</i> Фазообразование, полиморфизм и электрические свойства кислородпроводящих соединений в системе $Bi_2O_3-Pr_2O_3-MoO_3$	130
<i>Khasanova N.R., Fedotov S.S., Panin R.V., Drozhzhin O.A., Nikitina V.N., Samarina A.Sh., Abakumov A.M., Antipov E.V.</i> Phosphates and fluoride-phosphates of transition metals as electrode materials for metal-ion batteries	132
<i>Хрыкина О.Н., Болотина Н.Б., Дудка А.П., Шицевалова Н.Ю., Случанко Н.Е.</i> Особенности строения и свойств редкоземельных боридов	133
<i>Цветков Д.С., Середа В.В., Малышкин Д.А., Иванов И.Л., Цветкова Н.С., Яговитин Р.Е., Зуев А.Ю.</i> Термодинамика окисления и химия дефектов оксидных материалов.....	134
<i>Чежина Н.В., Падерина А.В.</i> Электронное строение материалов на основе титаната стронция, допированного атомами железа	135
<i>Tsirlin A.A.</i> Noble and precious: structural and electronic instabilities in hexagonal iridates	137
<i>Юдин В.Н., Золотова Е.С., Солодовникова З.А., Солодовников С.Ф.</i> Строение и ионная проводимость аллюодитоподобных фаз в тройных системах $Na_2MoO_4-Cs_2MoO_4-MMoO_4$ ($M = Mg, Mn, Co, Ni$).....	137
<i>Шодорова С.Я., Воробьева В.П., Луцык В.И.</i> Верификация $T-x-y$ диаграмм для бессвинцовых припоев 3D компьютерными моделями.....	139
<i>Ямнова Н.А., Аксенов С.М., Волков А.С., Гурбанова О.А., Димитрова О.В., Бёрнс П.К.</i> Синтез и кристаллическая структура нового борофосфата $Na\{Cr[BP_2O_7(OH)_3]\}$: сравнительная кристаллохимия и особенности водородных связей	141
<i>Яковкина Л.В., Смирнова Т.П., Шаяпов В.Р., Мутилин С.В.</i> Влияние состава и структуры на функциональные характеристики тонких пленок SiN_x : Н и VO_2	143
Секция 2	
КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ	147
<i>Аюрова О.Ж., Ильина О.В., Кожевникова Н.М., Дашицыренова М.С., Могнонов Д.М., Корнопольцев В.Н., Номоев А.В.</i> Свойства композиционного материала политетрафторэтилен/ оксифторидная стеклокерамика	149
<i>Альмов М.И., Рубцов Н.М., Сеплярский Б.С.</i> Разработка методов управления пирофорностью и удельной поверхностью наночастиц никеля, получаемых методами химической металлургии	150
<i>Аргунова А.Г.</i> Разработка композиционных материалов на основе политетрафторэтилена и углеродных волокон.....	151
<i>Бобрук Е.В., Мурашкин М.Ю., Медведев А.Е., Казыханов В.У., Валиев Р.З.</i> Сверхпластичность ультрамелкозернистых алюминиевых сплавов	153
<i>Бражник Д.А., Семченко Г.Д., Повишук В.В., Старолат Е.Е., Рожко И.Н., Хартюнов Р.О., Руденко Л.В., Макаренко В.В.</i> Использование органо-неорганических комплексов антиоксидантов при изготовлении периклазоуглеродистых материалов	154

<i>Валиев Р.Р., Селиванов К.С., Дыбленко Ю.М., Модина Ю.М., Семенова И.П.</i> Повышенная адгезионная прочность покрытий на ультрамелкозернистом титановом сплаве ВТ6	156
<i>Викарчук А.А., Грызунова Н.Н.</i> Новые функциональные металлические материалы на основе пентагональных кристаллов (структура, свойства, область применения)	157
<i>Ганеев А.В., Саваж К., Иванисенко Ю., Валиев Р.З., Исламгалиев Р.К.</i> Прецизионные методы исследования наноструктурных состояний в сталях, полученных методами ИПД.....	158
<i>Гундеров Д.В., Болтынюк Е.В., Убийвовк Е.В., Лукьянов А.В., Чуракова А.А., Абросимова Г.Е.</i> Трансформация структуры аморфных сплавов различных составов при воздействии ИПД.....	159
<i>Дмитриев С.В., Корзникова Е.А., Бачурина О.В.</i> Дискретные бризеры в кристаллах: почему о них раньше не слышали?	160
<i>Даниленко В.Н.</i> Получение металломатричных композитов в системе Al–X (X = Cu, Nb).....	160
<i>Дашеев Д.Э., Смирнягина Н.Н.</i> Электронно-лучевое борирование низкоуглеродистых сталей и исследование механических свойств сформированных покрытий	161
<i>Дьяконов Г.С., Семенова И.П., Гришина Ю.Ф., Мелемчук И.А., Рааб Г.И.</i> Исследование эволюции глобулярно-пластинчатой структуры и механического поведения титанового сплава ВТ8М-1 при интенсивной пластической деформации	163
<i>Жильев А.П.</i> Микроструктура и свойства градиентных, бимодальных и гетерогенных металлических наноматериалов.....	165
<i>Иванов Ю.Ф., Петрикова Е.А., Крысина О.В., Тересов А.Д., Шугуров В.В.</i> Закономерности формирования наноструктурных нанофазных поверхностных слоев в стали 20Х13, облученной интенсивным импульсным электронным пучком	165
<i>Иванов А.М., Коваленко Н.Д., Левина Д.Д.</i> Комбинированная деформационная обработка конструкционных сталей	167
<i>Конева Н.А., Попова Н.А., Никоненко Е.Л.</i> Типы зерен, плотность дислокаций и кривизна-кручение кристаллической решетки в никеле, изготовленном РКУП	168
<i>Корзникова Е.А., Захаров П.В., Дмитриев С.В.</i> Дискретные бризеры в металлах и упорядоченных сплавах.....	169
<i>Корнопольцев В.Н., Могнонов Д.М., Аюрова О.Ж., Дашицыренова М.С., Субанакоев А.К., Ильина О.В.</i> Особенности процессов трения и изнашивания металлофторопластового материала	170
<i>Корогодская А.Н., Шабанова Г.Н., Логвинков С.М., Христич Е.В., Нагорный А.О., Девятова Н.Б.</i> Закономерности формирования клинкеров алюмохромитных цементов	172
<i>Косухин А.В., Колесников Е.Г., Черенков А.В.</i> Фторидный процесс получения высокочистого вольфрама.....	173
<i>Косухин А.В., Колесников Е.Г., Черенков А.В.</i> Газофазный фторидный процесс получения вольфрамовых покрытий и исследование их свойств.....	174
<i>Кулясова О.Б., Исламгалиев Р.К., Янкин В.А.</i> Микроструктура, механические и коррозионные свойства магниевого сплава Mg–2 % wt Sr, подвергнутого ИПДК.....	175
<i>Латышев И.А., Гапанькова Е.И., Ключев А.Ю., Козлов Н.Г., Прокопчук Н.Р., Витковская О.О.</i> Влияние модификаторов на отвердительную способность канифолетерпеномалеинового аддукта.....	177
<i>Лямина Е.А.</i> Осесимметричные установившиеся идеальные течения среды, подчиняющейся модели двойного сдвига, и их роль в получении однородной микроструктуры материала.....	179
<i>Леонов А.А., Хасанов О.Л.</i> Керамоматричный композит на основе диоксида циркония, армированный нановолокнами оксида алюминия	180
<i>Markushev M.V., Avtokratova E.V., Krymskiy S.V., Ilyasov R.R., Burdastykh Yu.L., Atanova Yu.I., Sitdikov O.Sh.</i> Effect of prior- and post-spd heat treatment on nanostructuring and strengthening of age-hardenable aluminum alloys.....	182

<i>Medvedev A.E., Murashkin M.Yu., Bobruk E.V., Enikeev N.A., Lapovok R., Valiev R.Z.</i> Influence of rare-earth (Ce, La) concentration on microstructure, mechanical and physical properties of aluminium alloys subjected to severe plastic deformation	184
<i>Милонов А.С., Данжеев Б.А., Смирнягина Н.Н.</i> Создание наноструктурированных поверхностных слоев на штамповые стали при воздействии электронных пучков в вакууме ..	185
<i>Марянина Е.В., Мошкова Ю.П., Пыренкова М.А.</i> Разработка нанокomпозиционных полимерных материалов с применением углеродных нанотрубок	187
<i>Морозова Н.В., Морозов И.Л., Семенов А.Л., Гаврилюк А.А.</i> Исследование динамики доменных границ быстрозакаленных ферромагнитных проволок, обработанных постоянным электрическим током	188
<i>Morozova A., Olkhovikova Y., Belyakov A.</i> Effect of escap-processing temperature on properties of a low alloyed copper alloy.....	190
<i>Мягков В.Г., Быкова Л.Е., Жигалов В.С.</i> Химические взаимодействия во время твердофазных реакций в тонких пленках.....	190
<i>Назаров А.А., Жильев А.П., Мурзаев Р.Т., Самигулина А.А., Мухаметгалина А.А.</i> Изменение структуры и механических свойств ультрамелкозернистых материалов при ультразвуковом воздействии: эксперимент и моделирование	192
<i>Ogarkov A.I., Shevtsov S.V., Kovalev I.A., Nechaev A.N., Kannykin S.V., Shokodko A.V., Konovalov A.A., Prosvirnin D.V., Shokodko E.A., Chernyavskii A.S., Ievlev V.M., Solntsev K.A.</i> Irradiation of titanium, zirconium, and hafnium nitrides with high-energy xenon ions.....	194
<i>Петрова А.Н., Бродова И.Г., Бобрук Е.В., Разоренов С.В.</i> Влияние интенсивной пластической деформации на структуру и механические свойства Al–Mg–Mn сплава.....	196
<i>Петухова Е.С.</i> Влияние наполнителей различной природы и дисперсности на свойства трубных марок полиэтиленов.....	197
<i>Полеева Е.В., Колодин А.Н.</i> Исследование смачиваемости пленок CdS, полученных методом CBD из тиомочевины и хлорида кадмия на различных подложках	199
<i>Попов А.А., Россина Н.Г.</i> Принципы легирования титановых сплавов	200
<i>Пыренкова М.А., Марянина Е.В., Мингазутдинова Г.И.</i> Разработка композиционных полимерных материалов для различных областей применения	201
<i>Просвирнин Д.В., Колмаков А.Г., Антипов В.И., Ларионов М.Д., Пруцков М.Е., Ковалева Е.Д.</i> Оценка влияния режимов спекания на свойства керамического материала на основе оксинитрида алюминия.....	202
<i>Романов Д.А., Пронин С.Ю., Гаевой Е.А., Степиков М.А., Громов В.Е.</i> Структурно-фазовые состояния электровзрывного покрытия SnO ₂ –Ag	204
<i>Романов Д.А., Соснин К.В.</i> Исследование биоинертных электровзрывных покрытий системы Ti–Nb для медицинских имплантатов.....	205
<i>Санин В.В., Филонов М.Р., Левашов Е.А., Погожев Ю.С., Юхвид В.И., Икорников Д.М.</i> СВС литых заготовок из сплава на основе NiAl, последующий переплав и разливки в стальную трубу	207
<i>Соколова М.Д., Петрова П.Н., Аргунова А.Г., Петухова Е.С., Федоров А.Л., Груненко Д.А.</i> Разработка полиэтиленовых электропроводящих композитов.....	209
<i>Смирнягина Н.Н., Халтанова В.М., Дашеев Д.Э., Белоусов А.Н.</i> СВС синтез боридов и карбидов хрома, молибдена и вольфрама и электронно-лучевая наплавка для поверхностного упрочнения легированных углеродистых сталей.....	211
<i>Титова О.В., Гареев И.С., Блинов М.В., Собко С.А.</i> Исследование тонкой структуры и состава шва стали 30ХГСА, выполненного аргонодуговой сваркой с присадочной проволокой.....	213
<i>Халдеева А.Р., Давыдова М.Л., Соколова М.Д.</i> Получение и исследование резиновой смеси на основе эпихлоргидринового каучука марки HYDRIN T6000	215

<i>Хартаева Э.Ч., Номоев А.В.</i> Процесс восстановления меди из оксида меди при электронно-лучевой обработке.....	216
<i>Литвинова М.А., Хахинов В.В., Сысуев В.М.</i> Экструзионно-прокатная технология получения композиционных материалов.....	218
<i>Цыренов Б.О., Смирнягина Н.Н., Семенов А.П., Дашеев Д.Э., Урханова Л.А., Лхасаранов С.А.</i> Модификация углеродными наномодификаторами минеральных связующих для создания композиционных строительных материалов.....	220
<i>Цыренов Д.Б-Д., Семенов А.П., Смирнягина Н.Н.</i> Композитные покрытия на основе нитрида титана, получаемые методом вакуумно-дугового испарения и магнетронного распыления: синтез, структура, свойства.....	221
<i>Ширинкина И.Г., Астафьев В.В., Бродова И.Г., Волков А.Ю., Калонов А.А., Елохина Л.В.</i> Микроструктура и свойства композита АМг2 / Cu / Mg, полученного гидроэкструзией.....	222
<i>Chernyavskii A.S., Kovalev I.A., Zufman V.Yu., Ogarkov A.I., Shevtsov S.V., Kannykin S.V., Shokodko A.V., Kononov A.A., Prosvirnin D.V., Shokodko E.A., Ievlev V.M., Solntsev K.A.</i> Kinetics of zirconium saturation with nitrogen during high-temperature nitridation.....	223
<i>Shokodko A.V., Shevtsov S.V., Ogarkov A.I., Kovalev I.A., Kannykin S.V., Kononov A.A., Prosvirnin D.V., Shokodko E.A., Chernyavskii A.S., Ievlev V.M., Solntsev K.A.</i> The nature of structural inhomogeneity in ceramics produced by zirconium nitridation.....	225
<i>Шляров В.В., Загуляев Д.В., Громов В.Е.</i> Влияние постоянного слабого магнитного поля различной индукции на пластичность технически чистого титана марки ВТ1-0.....	227
<i>Юрченко О.С., Собко С.А., Нижегородцев И.В., Горбоконица О.И.</i> Результаты материаловедческих исследований коррозионно-стойких материалов, изготовленных по технологии SLM.....	229
АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ.....	231

**Материалы Всероссийской научной конференции
с международным участием
«III Байкальский материаловедческий форум»**

9–15 июля 2018 г., Республика Бурятия
г. Улан-Удэ – оз. Байкал

Научное издание

Статьи печатаются в авторской редакции

Утверждено к печати ученым советом
Федерального государственного бюджетного учреждения науки
«Байкальский институт природопользования
Сибирского отделения Российской академии наук»

Художник *Д. Т. Олоев*
Компьютерная верстка *А. А. Савиной, Т. С. Спиридоновой*

Подписано в печать 26.06.2018 г. Формат 60×84 1/8.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс.
Усл. печ. л. 28,8. Уч.-изд. л. 25,0. Тираж 280. Заказ № 23.

Отпечатано в типографии Издательства БНЦ СО РАН
670047 г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6.