ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК

ИНСТИТУТ ХИМИИ КОМИ НЦ УрО РАН

РОССИЙСКОЕ ХИМИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО им.Д.И.МЕНДЕЛЕЕВА

IX Всероссийская конференция

КЕРАМИКА И КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

23–26 мая 2016 г., г.Сыктывкар

г. Сыктывкар, 2016

УДК 546.830 055(02)7

Керамика и композиционные материалы: Доклады IX Всероссийской конференции. Сыктывкар, 2016. 476 с. (Коми научный центр УрО РАН).

В сборник включены доклады ведущих специалистов в области исследования керамических оксидных и бескислородных материалов; наносостояния, ультрадисперсных систем и материалов на их основе; композиционных материалов с керамической и полимерными матрицами; изучения нового и традиционного сырья для керамических материалов.

Все тексты печатаются в авторской редакции

Редакционная коллегия:
доктор химических наук Ю.И. Рябков,
кандидат химических наук П.В. Кривошапкин,
кандидат химических наук П.А. Ситников

ISBN 978-5-89606-556-2

© Коми научный центр УрО РАН, 2016

ОРГКОМИТЕТ КОНФЕРЕНЦИИ

Сопредседатели:

Кучин А.В. – чл.-корр. РАН, ИХ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Бамбуров В.Г. – чл.-корр. РАН, ИХТТ, Екатеринбург

Члены оргкомитета:

Авдин В.В. – д.х.н., ЮУрГУ, Челябинск

Асхабов А.М. – академик РАН, ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Брач Б.Я. – д.х.н., СыктГУ, Сыктывкар

Васильева И.Г. – д.х.н., ИНХ СО РАН, Новосибирск

Ведягин А.А., - к.х.н., ИК СО РАН, Новосибирск

Гусаров В.В. – чл.-корр. РАН, СПбГТИ (ТУ), Санкт-Петербург

Жиляев В.А. – д.т.н., ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург

Иванец А.И. – к.х.н., ИОНХ НАН Беларуси, Минск

Кецко В.А. – д.х.н., ИОНХ РАН, Москва

Комлев В.С. - д.т.н., ИМЕТ РАН, Москва

Ремпель А.А. – чл.-корр. РАН, ИХТТ, Екатеринбург

Рочев В.Я. - д.х.н., ИХФ РАН, Москва

Рябков Ю.И. - д.х.н., ИХ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Семченко Г.Д. - д.х.н, ХПИ, Харьков

Терешатов В.В. – д.т.н., ИТХ УрО РАН, Пермь

Чежина Н.В. – д.х.н., СПбГУ, Санкт-Петербург

Шилова О.А. – д.х.н., ИХС РАН, Санкт-Петербург

Щипунов Ю.А. - чл.-корр. РАН, ИХ ДВО РАН, Владивосток

ЛОКАЛЬНЫЙ ОРГКОМИТЕТ:

д.х.н. Рябков Ю.И. (председатель)

к.х.н. П.В. Кривошапкин

к.х.н. П.А. Ситников

АДРЕС ОРГКОМИТЕТА:

167982, Республика Коми, Сыктывкар, ул.Первомайская, 48

Институт химии Коми НЦ УрО РАН

Тел. (8212) 21-99-21, 21-99-16

Факс/тел. (8212) 21-84-77

Адрес электронной почты: kkkm16@bk.ru

www.chemi.komisc.ru

НАПРАВЛЕНИЯ РАБОТЫ КОНФЕРЕНЦИИ

Секция 1. Композиционные и наноматериалы

- Ультрадисперсные системы и новые материалы.
- Композиционные материалы на основе полимерных матриц.

Секция 2. Керамические материалы

- Функциональные и конструкционные оксидные керамические материалы на основе минерального и синтетического сырья.
- Конструкционные карбидные керамические материалы на основе минерального и синтетического сырья.

Школа молодых ученых:

«Наноструктурированные керамические и композиционные материалы».

Композиционные и наноматериалы

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СВЧ-ПОГЛОЩАЮЩИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Абубакаров А.Г.[1], Рейзенкинд Я.А.[1], Лерер А.М.[2], Резниченко Л.А.[1], Мануилов М.Б.[2], Нойкин Ю.М.[2], Клещенков А.Б.[2], Крутиев С.В.[2]

[1]*Научно-исследовательский институт физики ЮФУ, Ростов-на-Дону*

[2]*Физический факультет ЮФУ, Ростов-на-Дону,*

abubakarov12@mail.ru

Радиопоглощающие материалы (РПМ) – это материалы, состав и структура которых обеспечивает эффективное поглощение электромагнитной энергии в определённом диапазоне длин волн. РПМ применяются для решения проблем электромагнитной совместимости радиоэлектронных устройств, защиты компьютерных систем обработки информации от несанкционированного доступа, защиты биологических объектов от электромагнитного излучения, а также для снижения радиолокационной заметности объектов военного и гражданского назначения [1].

Принцип работы экранирующих и поглощающих электромагнитную энергию материалов заключается в том, что при прохождении энергии через материалы она преобразовывается. При этом имеют место явления поглощения, отражения, рассеивания, интерференции, дифракции электромагнитных волн.

Основными требованиями, предъявляемыми, к РПМ являются максимальное поглощение электромагнитных волн и минимальное их отражение в широком диапазоне длин волн.

При разработке поглощающих материалов, покрытий и конструкций необходимо использовать комплексный подход, обеспечивающий эксплуатационную эффективность и предполагающий проведение анализа физических явлений в материалах при действии на них электромагнитных полей и установление влияния состава и структуры материалов на показатели их диэлектрических и магнитных свойств.

Цель настоящей работы: определить параметры, характеризующие комплексное исследование СВЧ-поглощения новых композиционных материалов на основе сегнетоэлектриков и мультиферроиков.

В обобщенной диэлектрической проницаемости ($\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon''$) активная вещественная часть ε' обусловлена деформационной и ориентационной поляризацией, ε'' а (мнимая часть) характеризует кинетику процесса установления ориентационной дипольной поляризации. С макроскопической точки зрения (ε''и $\mathrm{tg}\delta_\varepsilon = \varepsilon''/\varepsilon'$) является мерой диэлектрических потерь, обеспечивает определённый уровень экранирования и поглощения электрической составляющей электромагнитного поля.

Для измерения параметров диэлектриков на СВЧ широко используются методы,

основанные на размещение материала внутри закрытой линии передачи Рис.1. Обычно линия передачи является отрезком прямоугольного волновода или воздушной коаксиальной линии. ε_r* вычисляется из результатов измерений отраженного сигнала (S_{11}) и прошедшего сигнала (S_{21}).

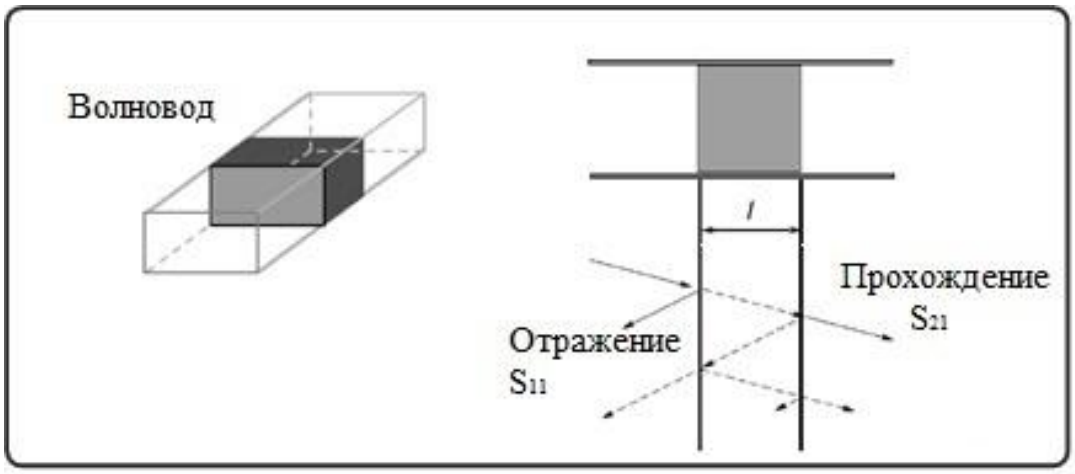


Рис. 1. Метод с использованием линии передачи; случай волновода.

Перед проведением измерений должна быть проведена калибровка измерительной линии, калибровка существенно уменьшает составляющие погрешности измерения. После калибровки соединяем измерительную линию и измеряем отраженный (S_{11}) и прошедший сигнал (S_{21}), без измерительного образца.

Образцы помещаются в волновод и с двух закрывается пенопластом для фиксации измерительного образца в тракте измерительной линии. Проводятся измерения в широком диапазоне частот модуля и фазы, с помощью векторного анализатора цепей (Р4М-18, Микран), S_{11} и S_{21}.

Комплексная диэлектрическая проницаемость ε ищется из условия минимума суммы квадратов отклонения измеренных и рассчитанных S_{11} и S_{21}. Расчеты проводятся с помощью коммерческой программы CSTMicrowaveStudio. Эта задача многопараметрическая, т.к. ε зависит от частоты.

Второй подход решения задачи - измерения при заданной частоте S_{11} и S_{21} при различных положениях и ориентациях образца в волноводе. Сопоставлением экспериментальных и расчетных данных определяем ε(f). Численная реализация этого способа проще. Возможно также сочетание этих двух методик.

В качестве дополнительных параметров для характеризации СВЧ-поглощения в материалах, воспользуемся следующими параметрами. в режиме линейной модуляции генератора измеряем коэффициенты отражения (S_{11}) и передачи (S_{21}) СВЧ-излучения для измерительной линии без исследуемого образца, записываем и сохраняем данные в формате *prn. Затем аналогичным образом измерялись частотные зависимости модулей $|S_{21}|$ и $|S_{11}|$ измерительной линии с измерительным образцом. При отсутствии в нем

диссипативных потерь, закон сохранения энергии даёт следующую связь между модулями коэффициентов матрицы рассеяния:$S_{11}^2 + S_{21}^2 = 1$; $S_{12}^2 + S_{22}^2 = 1$.Далее производим расчёты по следующим формулам:

Пусть элементы матрицы измерительной линии без образцаS_{ij}^0, а элементы матрицы рассеяния измерительной линии с образцомS_{ij};

Поглощение измерительной линии без образца$L_0 = 1 - \left|S_{11}^0\right|^2 - \left|S_{21}^0\right|^2$;

Поглощение измерительной линии с образцом $L_1 = 1 - |S_{11}|^2 - |S_{21}|^2$;

СВЧ-поглощение образца рассчитывается следующим образом:

$$L = L_1 - L_0 = (1 - |S_{11}|^2 - |S_{21}|^2) - \left(1 - \left|S_{11}^0\right|^2 - \left|S_{21}^0\right|^2\right) = |S_{11}|^2 - |S_{21}|^2 - \left|S_{11}^0\right|^2 - \left|S_{21}^0\right|^2;$$

Находим полное поглощение измеряемого образца:$1 - L$.

Переводим значения L – СВЧ поглощение, в логарифмический масштаб с помощью формулы$|L| = 10lg|L|^2 = 20|L|(dB)$.

Для комплексной характеризации СВЧ-поглощения в материалах, целесообразно, воспользоваться данной методикой.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики Южного федерального университета при поддержке Минобрнауки РФ: темы №№ 1927, 213.01-2014/012-ВГ и 3.1246.2014/К (базовая и проектная части гос. задания), СП – 3330.2016.3.

1. Г. Николайчук, В. Иванов, С. Яковлев Радиопоглощающие материалы на основе наноструктур. // Новые технологии. 2010. №1 С. 92-95.

2. Рекомендация Международного союза электросвязи ITU-R V.574-3. Use of the decibel and the neper in Telecommunications. Annex 1/2. Defenitionoftheneper.

ПРИМЕНЕНИЕ ПЕРОКСИДНОЙ СТАДИИ В ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПРОЦЕССАХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ МЕТАЛЛОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Кривцов И.В.[1,2], Илькаева М.В.[1,2], Авдин В.В.[2], Морозов Р.С.[2], Хайнаков С.А.[1], García J.R.[1], Díaz E.[1], Ordóñez S.[1]

[1]*University of Oviedo, Oviedo, Spain*

[2]*Южно-Уральский Государственный Университет, Челябинск*

avdinvv@susu.ru

Золь-гель технология является эффективным способом для получения в промышленных количествах металлоксидных функциональных материалов для многочисленных практических применений. Тщательный контроль процессов полимеризации и поликонденсации алкоксидов металлов приводит к формированию золей, гелей или осадков с заданными структурой и свойствами. Однако, алкоксиды металлов –

очень токсичные и нестабильные вещества, применение которых, как правило, требует специальных мер безопасности и тщательно обезвоженной атмосферы. Таким образом, в поиске лёгких, безопасных и экологичных способов синтеза металлоксидных систем был предложен новый тип прекурсоров, основанных на пероксидных комплексах металлов.

Водорастворимые пероксокомплексы показали себя как хорошая альтернатива для процессов золь-гель и гидротермального синтеза. В работе представлены новые способы получения для некоторых катализаторов на основе диоксида титана и циркония.

Одним из примеров является пероксоцитратный комплекс циркония-магния, который получен в результате растворения соответствующих смешанных гидроксидов в перекиси водорода в присутствии лимонной кислоты. Термическая деструкция полученных комплексов приводит к формированию чистых кристаллических наноразмерных материалов с высокой степенью гомогенности и распределения активных кислотных и основных центров. Данные материалы показали высокую активность в газовой фазе в реакциях автоконденсации ацетона с селективным получением мезителена [1].

Другой пример успешного применения пероксидной стадии – для синтеза кремний-титановых материалов для каталитических применений [2,3].

Пероксидный путь даёт возможность контролировать кристалличность диоксида титана. Обнаружено, что в определённых условиях аморфный диоксид кремния способствует кристаллизации диоксида титана в фазе анатаза. Молекулярная гомогенность в смешанных оксидах, подразумевающая образование и равномерное распределение связей Si–O–Ti, а также морфология данных соединений также хорошо регулируется при использовании пероксидной стадии. Наиболее активные фотокатализаторы синтезированы при небольшой степени внедрения атомов титана в силикатную матрицу, что получено при гидротермальной обработке единого молекулярного кремний-титанового прекурсора. Некоторые необычные свойства пероксокомплексов титана позволили развить коллоидную процедуру для получения наночастиц диоксида титана с использованием нового метода замены растворителя. С помощью предложенной методики могут быть получены разделённые небольшие наночастицы, сферические поры, а также непористая архитектура. Тип прекурсора также влияет на процессы роста и дефектность кристаллов наночастиц диоксида титана и позволяет достичь беспрецедентной термической стабильности недопированных частиц TiO_2 вплоть до 1000°C.

Предложенное введение пероксидной стадии в золь-гель технологию эффективно не только с точки зрения получения металлоксидных соединений с заданными свойствами, но и является экологически безопасной альтернативой существующим золь-гель методам, основанным на использовании алкоксидов металлов.

Работа выполнена в рамках проектной части Государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации (грант № 16.2674.2014/K).

1. Krivtsov I.V., Faba L., Díaz E., Ordóñez S., Avdin V.V., Khainakov S.A., García J.R. // Applied Catalysis A: General, 2014. Vol. 477. P. 26–33.
2. Krivtsov I., Ilkaeva M., Avdin V., Khainakov S., García J.R., Ordóñez S., Díaz E., Faba L. // Journal of Colloid and Interface Science, 2015. Vol. 444. P. 87–96.
3. Ilkaeva M., Krivtsov I., Avdin V., Khainakov S.A., García J.R. // Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2014. Vol. 456. P. 120–128

МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ: ЧАСТЬ 1. ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ДИАГНОСТИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ

Андрюшина И.Н., Андрюшин К.П., Резниченко Л.А., Шилкина Л.А.
Научно - исследовательский институт физики Южного федерального университета, г. Ростов-на-Дону
futur6@mail.ru

Создание сегнето - пьезокерамических материалов (СПКМ) с оптимальными свойствами для различных применений остаётся важной материаловедческой задачей, без решения которой невозможно удовлетворить растущие запросы электроники, медицинской техники, атомной энергетики, космической техники и др. В качестве основы для модифицирования наиболее часто используются твёрдые растворы (ТР) бинарной системы цирконата-титаната свинца $PbTiO_3$-$PbZrO_3$ (ЦТС), что объясняется их высокими пьезоэлектрическими параметрами, широким изоморфизмом, наличием в этой системе морфотропной области (МО) – области структурного фазового перехода, сопровождающегося экстремумами электрофизических параметров. Однако, при создании новых высокоэффективных пьезокерамических материалов необходимым является переход к многокомпонентным системам (МС). Это обусловлено тем, что с ростом числа компонентов растет мерность МО, а также прилегающих областей фазовой диаграммы, что значительно расширяет возможности выбора ТР с заданным сочетанием параметров; расширяется «ассортимент» композиций с различными свойствами; повышается эффективность ТР за счет оптимизации этих характеристик и, наконец, улучшается их технологичность за счет вовлечения в процессы синтеза дополнительных точечных дефектов, образующихся при гетеровалентных замещениях, обеспечивающих интенсификацию диффузионных механизмов.

Коллективом сотрудников НИИ физики ЮФУ разработаны высокоэффективные СПКМ с сочетаниями параметров, необходимыми для различных областей применений. Многие из них превосходят лучшие отечественные и зарубежные аналоги. В табл.1. представлена группа разработанных высокочувствительных материалов (ВЧ). Материалы этой группы

ПКР-1 и ПКР-3 принадлежат ромбоэдрической области вблизи ромбоэдрической границы МО и имеют пониженные значения диэлектрической проницаемости при достаточно высоких значениях коэффициента электромеханической связи K_p. Это приводит к высоким значениям коэффициента g_{ij}, характеризующего чувствительность к механическому напряжению. Этой величине пропорциональна чувствительность холостого хода приёмника ультразвука. Таким образом, материалы рассматриваемой группы следует назвать ВЧ. Однако из двух указанных материалов к истинно ВЧ можно отнести лишь ПКР-1, так как он принадлежит сегнетомягкой трёхкомпонентной системе. К подобной же системе относится материал ПКР-37, но состав его несколько сдвинут внутрь МО, что обеспечивает более высокие значения диэлектрической проницаемости и позволяет его использовать при более низких частотах. Чувствительность материала ПКР-37 к механическому напряжению достаточно велика. Стоит отметить, что получены они дорогостоящим методом горячего прессования (ГП) (одновременное приложение к заготовке из пресс - порошка высоких температур и давлений). Несмотря на преимущества этого метода (экспрессность, универсальность, управление микроструктурой), использование его сопряжено с применением дорогостоящей алундовой оснастки, которая обеспечивает небольшое (1-2 цикла) время эксплуатации, что определяет возможность использования этой технологии лишь в условиях штучного и мелкосерийного производства.

Таблица1 Параметры известных ВЧ материалов типа ПКР, полученных ГП

Материал	$T_К$, °С	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	K_p	$\|d_{31}\|$, пКл/Н	d_{33}, пКл/Н	$\|g_{31}\|$, мВ•м/Н	g_{33}, мВ•м/Н	$tg\delta \cdot 10^2$ (E=50 В/см)	$Q_М$
ПКР-3	280	350	0,38	37		12,0		0,5	2000
ПКР-1	355	650	0,62	95	220	16,5	38,0	2,0	90
ПКР-37	345	1400	0,68	170	375	13,7	30,3	1,6	10

(где $T_К$- температура Кюри, $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$-относительная диэлектрическая проницаемость поляризованных образцов,K_p- коэффициент электромеханической связи планарной моды колебаний, $|d_{31}|$- пьезомодуль, $|g_{31}|$- пьезоэлектрический коэффициент (пьезочувствительность), $tg\delta$ - угол диэлектрических потерь, $Q_М$- механическая добротность).

Попытки технологов перейти от ГП к технологиям массовым, недорогим и доступным при производстве вышеназванных материалов не увенчались успехом: потеря пьезосвойств в них составляла ~40%. В настоящее время смещение акцентов в экономике в сторону народнохозяйственного применения изделий пьезотехнической отрасли вынуждает заменить ГП на более доступную и дешевую технологию. В связи с этим **целью работы**

является создание высокочувствительных (ВЧ) СПКМ для диагностических устройств на основе ЦТС без применения ГП, но с сохранением свойств, присущих ГП- образцам.

В качестве объектов исследования выступили ТР на основе системы ЦТС: $PbTiO_3$-$PbZrO_3$-$PbNb_{2/3}Zn_{1/3}O_3$-$PbNb_{2/3}Mg_{1/3}O_3$+MnO_2 (1), $PbTiO_3$-$PbZrO_3$-$PbW_{1/2}Cd_{1/2}O_3$ (2), $PbTiO_3$-$PbZrO_3$-$PbW_{1/2}Cd_{1/2}O_3$+ Ta_2O_5(3), в которых могут быть реализованы ВЧ СПКМ. Образы получены по обычной керамической технологии (ОКТ), включающей двухстадийный твердофазный синтез (см. табл. 2). Оптимальные температуры синтеза выбирали минимальными, но достаточными для образования беспримесного конечного продукта. Это облегчает помол и способствует высокой активности свинецсодержащих оксидных порошков при спекании. Измерения пьезоэлектрических, диэлектрических и упругих характеристик проводились при комнатной температуре в соответствии с ОСТ 11 04487.

Таблица 2 Режимы синтеза и спекания материалов типа ПКР.

Материал	Температура и продолжительность обжигов шихты на 1-й и 2-й стадии				Температура спекания	Время изотермической выдержки
	t_1,°C	τ_1, час	t_2, °C	τ_2, час	$T_{сп}$, °C	τ, час
(1)	820	5	850	4	1180	2
(2)	850	5	870	4	1200	2
(3)	850	5	870	4	1240	2

Полученные результаты свидетельствуют о том, что полученный материал (1), изготовленный по ОКТ, имеет хорошую сопоставимость электрофизических параметров с образцом ПКР-3, полученным ГП. Как видно, значения $T_к$, $\varepsilon^T_{зз}/\varepsilon_o$, K_p, $|d_{31}|$, и $|g_{31}|$ практически совпадают, однако заниженная добротность говорит о том, что изготовление данного материала по ОКТ, скорее всего, приводит к повышению его сегнетомягкости, что подтверждается повышением tgδ почти в 3 раза. Данное явление, вероятно, связано с большей проводимостью объекта. В двух других материалах, полученных по ОКТ, потеря свойств составила около 30%, несмотря на очень высокие относительные плотности ($\rho_{отн(1)}$=93,40%; $\rho_{отн(2)}$=95,10%; $\rho_{отн(3)}$=92,81%), что, вероятнее всего, может быть объяснено недоработкой технологии адаптированной к этим двум конкретным составам.

Таблица 3 Параметры ВЧ материалов типа ПКР полученных по ОКТ.

Материал	$T_к$, °С	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	$K_р$	$\lvert d_{31}\rvert$, пКл/Н	d_{33}, пКл/Н	$\lvert g_{31}\rvert$, мВ•м/Н	g_{33}, мВ•м/Н	$tg\delta \cdot 10^2$ (Е = 50 В/см)	$Q_М$
3(1)	295	416	0,35	38	100	10,3	30,8	1,45	1224
1(2)	376	748	0,46	78	225	11,7	34	2,25	88
37(3)	363	1172	0,40	88	210	8,48	20,2	1,38	107

Полученные по ОКТ ВЧ материалы могут эффективно использоваться в акселерометрах, ультразвуковых дефектоскопах, приборах для ультразвуковой медицинской диагностики. Их низкая механическая добротность способствует подавлению ложных колебаний в соответствующих устройствах. Следует отметить, что материал (2) помимо применения в устройствах ультразвукового контроля изделий и оборудования (на металлургических заводах, атомных электростанциях) используется для генерации высокого напряжения в системах зажигания одноразового действия. Необходимо отметить высокую температуру Кюри материалов, обеспечивающую широкий интервал рабочих температур, а также высокую временную стабильность материала (2). Представляется перспективным дальнейшая доработка технологии с целью получения материалов (2) и (3) без применения ГП, но с сохранением свойств, присущих ГП- образцам.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП НИИФ ЮФУ при поддержке Минобрнауки РФ: темы №№ 1927, 213.01-2014/012-ВГ и 3.1246.2014/К (базовая и проектная части гос. задания). Стипендия Президента РФ № СП-3197.2016.3.

ТЕПЛОСТОЙКОЕ ЭПОКСИАНГИДРИДНОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ

Федосеев М.С. [1], Державинская Л.Ф.[1], Ситников П.А.[2], Шайдурова Г.И.[3], Антипин В.Е.[3]

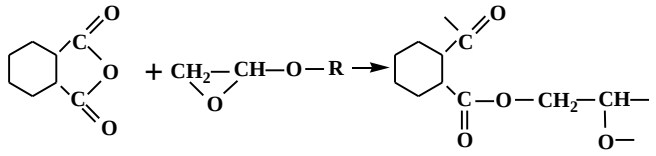
[1]*Институт технической химии УрО РАН, Пермь*

[2]*Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар*

[3]*ПАО НПО «Искра», Пермь,*

Эпоксиангидридные связующие горячего отверждения находят широкое применение в производстве композиционных материалов, в частности органо-, стекло-, угле-, базальтопластиковых изделий различного назначения. В отличие от связующих аминного отверждения и связующих, полученных по механизму катионной полимеризации, они обладают лучшими технологическими свойствами. Однако, несмотря на это, они надежно отверждаются только в присутствии катализатора третичных аминов, имидазолов,

комплексов фторида бора и других. Реакцию отверждения эпоксидной смолы ангидридом в общем виде можно представить следующей схемой:



Известно, что ангидрид без участия катализатора непосредственно с эпоксидной группой не взаимодействует и не образуют сетчатых полимеров. Реакция отверждения эпоксидных смол ангидридами кислот имеет довольно сложный характер и зависит от условий отверждения, природы катализатора. Определяющим фактором при выборе катализатора в данной работе было обеспечение высокой жизнеспособности композиций при низкой температуре и быстрого отверждения при высокой температуре с образованием сетчатого полимера (латентности).

В ангидридной системе отверждения использован изометилтетрагидрофталевый ангидрид и трехфункциональная эпоксидная смола УП-643 (полиглицидиловый эфир новолачной фенолформальдегидной смолы). В качестве катализаторов был исследован ряд известных соединений: третичный амин - 2,4,6-трис(диметиламинометил)фенол (УП-606/5), тетрабутиламмоний хлорид (ТБАХ), ацетил гидразид $CH_3CONHNH_2$, дихлоро[трис-(ацетогидразид)]марганец $[Mn(CH_3CONHNH_2)_3]Cl_2$ в разном количестве. Режимы отверждения выбранных композиций были нами установлены с учетом результатов исследования реакции взаимодействия компонентов связующего методом ДСК.

Реологические свойства составов связующих и жизнеспособность t^* (индукционный эффект) после смешения оценивали по изменению вязкости на ротационном вискозиметре « Rheotest-2» (Германия) с узлом конус - плита при постоянной скорости сдвига 180с$^{-1}$ при температуре 25±0,5^{0}С (рис.1).

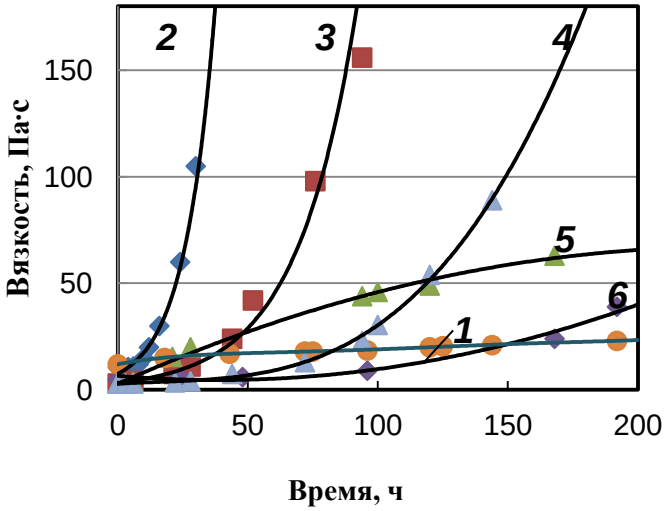


Рис. 1 Нарастание динамической вязкости при температуре 25°С для эпоксиангидридной композиции: ***1*** – связующее без катализатора; связующее с использованием катализаторов: **2** – УП 606/2 (1%); ***3*** – ТБАХ (1%); ***4*** - ТБАХ (0,1%); ***5*** - $[Mn(CH_3CONHNH_2)_3]Cl_2$ (1%); ***6*** - $CH_3CONHNH_2$ (1%).

Жизнеспособность эпоксиангидридных связующих определяется природой используемого катализатора и его количеством. Высокую жизнеспособность имеют связующие в которых использованы ТБАХ (0,1%) (5 суток), $[Mn(CH_3CONHNH_2)_3]Cl_2$ (1%) (5 суток), $CH_3CONHNH_2$ (1%) (около 7 суток). За величину жизнеспособности принято время достижения условной вязкости 50 Па·с, допускающее возможность переработки состава по существующей технологии.

Кинетику реакции взаимодействия компонентов эпоксиангидридных связующих изучали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на калориметре DSC 822^e в динамическом режиме при различных скоростях нагрева и в изотермическом режиме при различных температурах.

Уравнения описывающие кинетику процесса полимеризации с различными катализаторами для состава УП-643-ИМТГ ФА имеют вид:

1. Катализатор 1(n- бутил) имидазол

Q=280 Дж/г; $\frac{d\alpha}{d\tau}=5{,}160067\cdot10^{6}\, e^{-8219{,}2/T}\cdot(0{,}33+\alpha)(1-\alpha)$, c^{-1}

2. Катализатор УП 606/2

Q=240 Дж/г; $\frac{d\alpha}{d\tau}=9{,}169255\cdot10^{8}\, e^{-9910{,}2/T}\cdot(0{,}1+\alpha)(1-\alpha)$, c^{-1}

3. Катализатор тетрабутиламмоний хлорид (ТБАХ)

Q=285 Дж/г; $\frac{d\alpha}{d\tau}=1{,}954480\cdot10^{6}\, e^{-8419{,}6/T}\cdot(0{,}34+\alpha)(1-\alpha)$, c^{-1}

Температурные коэффициенты (E/R) рассчитаны по графику $\ell n\ H_{max1мг} = f(\frac{1}{T_{изот.}})$

Скорость отверждения эпоксиангидридов зависит от строения выбранного катализатора. В присутствии катализатора ТБАХ в количестве 0,1% эпоксидное связующее отверждается по ступенчатому режиму: 1,5 - 2 часа при 120°С + 4 часа при 160°С. Степень отверждения составляет 96,5 – 97,0%.

Исследование термомеханических свойств полимеров проводили на установке NETZSCH DMA 242C, которая позволяет определять такие характеристики материала как динамический модуль упругости, температуру стеклования, которую оценивали в данном случае по перегибу на кривой зависимости тангенсов углов механических потерь от температуры. Эксперимент проводили при частотах 0,167 и 0.50Гц и в диапазоне температур от 100-250^{0}С со скоростью нагрева 2 град/минуту. Физико-механические характеристики отвержденных полимеров (прочность σ, относительную критическую деформацию ε и модуль упругости при 2% удлинении $E_{2\%}$) определяли на сжатие на универсальной машине “Testometric - FS100CT” (Великобритания) при температурах 25 и 150°С при скорости 1мм/мин.

Результаты определения физико-механических свойств полимеров коррелируют с результатами термомеханических испытаний (табл. 1 и 2). За коэффициент термоустойчивости *К* эпоксидных связующих принимали: $K = \sigma_{150}/\sigma_{25}$, где σ - прочность при при 150°С и 25°С соответственно. При испытании полимеров на основе эпоксиангидридных связующих с разными катализаторами прочность на сжатие при 25°С и 150°С практически не меняется, что свидетельствует о высокой теплостойкости материалов.

Таблица 1. Термомеханические свойства полимеров при f = 0,5Гц

Эпоксиангидридное связующее	Модуль упругости *E*, МПа при 30°С	Температура стеклования, °С		Тангенс угла потерь при E=1000МПа
		расчет	эксперимент	
kat УП 606/2 1%	3160	208	165	0,37
kat ТБАХ 1%	3100	210	168	0,38
kat 1-(н-бутил)-имидазол 1%	2800	212	174	0,32
kat дихлоро[трис-(ацетогидразид)]марганец 1%	3290	209	163	0,37

Таблица 2. Физико-механические свойства полимеров при сжатии

Эпоксиангидридное связующее	Испытания при 25°С			Испытания при 150°С			К
	σ,МПа	Е,МПа	Ɛ,%	σ,МПа	Е,МПа	Ɛ,%	
kat УП 606/2 1%	135	1900	33	130	1400	46	0,96
kat ТБАХ 1%	128	1770	30	127	1850	27	0,99

По существующей технологии методом «мокрой намотки» на основе эпоксиангидридного связующего с катализатором ТБАХ (0,1%) был изготовлен полимерный композиционный материал - органопластик. Результаты испытаний образцов на разрыв на машине УТС 110 М100 при температуре 24°С и скорости испытаний 10 мм/мин приведены в таблице 3. Полученные материалы имеют высокий модуль упругости и разрушающее напряжение, что позволяет рекомендовать связующее для внедрения.

Таблица 3. Свойства кольцевых образцов органопластиков

Материал	Модуль упругости, кгс/мм^2	Разрывная нагрузка, кгс/мм^2
Русар – С600Р + связующее	12538 (среднее из 8 обр)	266

Разработано теплостойкое эпоксиангидридное связующее на основе эпоксидной новолачной смолы Уп-643, изометилтетрагидрофталевого ангидрида и латентных катализаторов отверждения, обладающее большой жизнеспособностью при низких температурах. Полимеры на его основе, отвержденные по установленным режимам, имеют высокие физико-механические и термомеханические характеристики. Связующее пригодно для изготовления композиционных материалов (органопластиков) по существующим технологиям.

СИНТЕЗ И АТТЕСТАЦИЯ НИЗКОСИММЕТРИЧНЫХ МОЛИБДАТОВ ВИСМУТА

Аришина К.В., Михайловская З.А., Буянова Е.С.
Уральский Федеральный университет им.Б.Н. Ельцина, г. Екатеринбург
arishina.ksenya@mail.ru

Работа посвящена исследованию возможности получения и установлению свойств кислородно-ионных проводников на основе молибдата висмута $Bi_{13}Mo_5O_{34\pm\delta}$: сложных оксидов $Bi_{13-x}Mn_xMo_5O_{34\pm\delta}$, $Bi_{13}Mo_{5-y}Fe_yO_{34\pm\delta}$ и $Bi_{13-x}Ba_xMo_{5-y}Fe_yO_{34\pm\delta}$. Матричное соединение $Bi_{13}Mo_5O_{34\pm\delta}$ содержит в своей структуре уникальные для твёрдых оксидов колончатые фрагменты $[Bi_{12}O_{14}]_n^{8n+}$, ориентированные вдоль оси y, и окруженные кислородно-молибденовыми полиэдрами и изолированными ионами висмута [1,2]. $Bi_{13}Mo_5O_{34\pm\delta}$ кристаллизуется в триклинной симметрии, переходя при 310°С в устойчивую моноклинную модификацию и проявляет себя как перспективный одномерный кислородно-ионный проводник: перенос заряда в структуре осуществляется анизотропно, вдоль колонок.

Целью направленного допирования молибдата висмута является увеличение его общей электропроводности и удаление критического для материала фазового перехода из

триклинной полиморфной модификации в моноклинную. Замещение $Bi_{13}Mo_5O_{34\pm\delta}$ в большинстве случаев возможно в позиции молибдена и изолированных атомов висмута. Таким образом, формулы твердых растворов замещения выглядят как $Bi_{13-x}A_xMo_{5-y}B_yO_{34\pm\delta}$ (в данной работе A-Ba, Mn; B-Fe).

Образцы были синтезированы по стандартной керамической технологии, фазовый состав контролировали методом РФА. Определены области гомогенности твердых растворов и области существования структурных модификаций. С возрастанием концентрации допанта во всех случаях происходит увеличение симметрии элементарной ячейки до моноклинной. Рассчитаны объём и параметры элементарной ячейки (рис. 1). При помощи высокотемпературной рентгенографии исследована зависимость параметров элементарной ячейки от температуры и установлены температуры полиморфных переходов для $Bi_{12.8}Mn_{0.2}Mo_5O_{34.5-\delta}$.

Методом ИК-спектроскопии обнаружена дополнительная линия поглощения (883 см$^{-1}$), присутствующая на спектрах составов $Bi_{13}Mo_{5-y}Fe_yO_{34.5\pm\delta}$ с триклинной модификацией. Соответствующая частота отнесена к вибрационным колебаниям искаженного полиэдра молибдена триклинной формы, наличие которого предположено в работе [3], и в состав которого входит добавочный атом кислорода. При появлении в структуре добавочного атома кислорода полиэдры молибдена образуют группировку O4Mo-O-MoO4, что может объяснить возникновение добавочного пика в коротковолновой области.

При помощи элементного анализа установлено соответствие состава полученных образцов номинальному соотношению, заложенному при синтезе. Полученные составы исследованы на наличие фазовых переходов методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

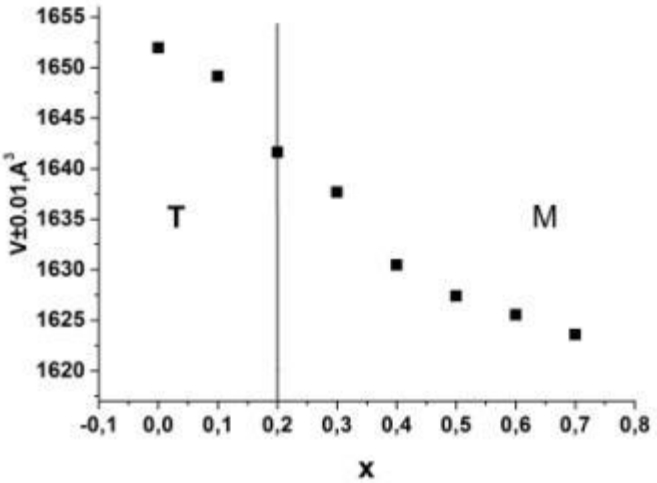


Рис. 1. Изменение объёма элементарной ячейки в зависимости от количества допанта для составов $Bi_{13-x}Mn_xMo_5O_{34.5\pm\delta}$. Обозначения в поле рисунка: *T - триклинная модификация, пр.гр P*-1, *M - моноклинная модификация, пр. гр. P*2/*c*

Методом лазерной дифракции определено, что размер частиц полученных порошков лежит в интервале от 0.1 до 20 мкм. Высокая плотность спекаемых из порошков керамических образцов доказана с использованием метода гидростатического взвешивания и сканирующей электронной микроскопии (рис.2) для серий $Bi_{13-x}Mn_xMo_5O_{34.5\pm\delta}$ и $Bi_{13}Mo_{5-y}Fe_yO_{34.5\pm\delta}$.

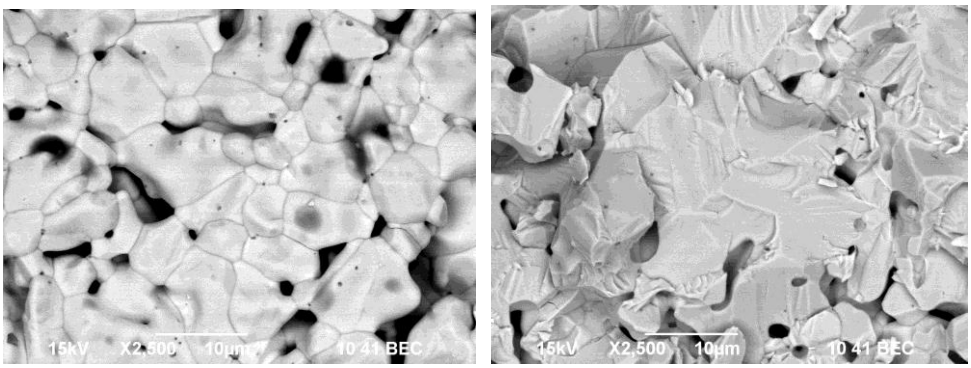


Рис. 2. СЭМ-изображения слева поверхности и справа скола брикета состава $Bi_{12.8}Ba_{0.2}Mo_{4.9}Fe_{0.1}O_{34.5}$

Избранные образцы были аттестованы методом импедансной спектроскопии. Показано существенное увеличение электропроводности по сравнению с матричным соединением (рис. 3). Наблюдается небольшое изменение угла наклона (энергии активации проводимости) при охлаждении, что говорит о наличии перехода из высокотемпературной моноклинной модификации в низкотемпературную моноклинную форму. Подобный эффект для колончатых структур описан в работе [3].

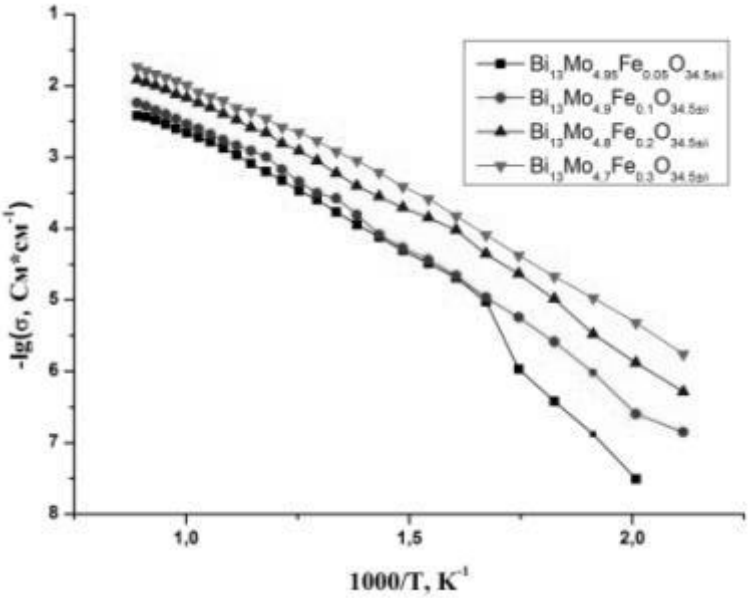


Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности для чистого и допированных железом молибдатов висмута

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №16-33-60026 и гранта Президента МК-7979.2016.3.

1. Buttrey, D. J The structure of $Bi_{26}Mo_{10}O_{69}$ / Buttrey D. J., T. Vogt, G. P. A Yapc [et al.] // Mater. Res. Bull. 1997. V. 32. № 7. P. 947-962.
2. Galy, J. Lone pair stereoactivity versus anionic conductivity. Columnar structures in the Bi_2O_3–MoO_3 system / J. Galy, R. Enjalbert, P. Rozier, [et al.] // Solid State Sci. 2003. V.5. № 1. P. 165–174.
3. Михайловская З. А. Низкосимметричные висмутсодержащие сложные оксиды с колончатой структурой: синтез, строение, свойства : дис… канд. хим. наук. – Екатеринбург, 2014. – 152 с.

СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ $LiMgV_{1-x}P_xO_4$

Барыкина Ю.А.[1,2] , Железников К.А.[2], Зубков В.Г.[2], Келлерман Д.Г.[2]
[1] *Уральский федеральный университет, Екатеринбург*
[2] *Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург*
barykina@ihim.uran.ru

Соединения с общей формулой $ABPO_4$ (A и B –одновалентный и двухвалентный катион, соответственно) вызывают большой интерес благодаря своим магнитным и электрохимическим свойствам. Кроме того, высокая прочность, химическая стабильность и прозрачность в широком диапазоне длин волн определяют их привлекательность для использования в качестве оптических матриц. В частности, $LiMgPO_4$, со структурой оливина, допированный редкоземельными элементами, рассматривается как перспективный материал для источников белого свечения, а также для дозиметров, основанных на оптически и термически стимулированной люминесценции [1].

Традиционно для воздействия на свойства соединений с структурой оливина, предназначенных как для катодных, магнитных и оптических материалов, применяют допирование по октаэдрическим позициям (A, B). При этом подрешетка фосфора остается неизменной. В данной работе впервые синтезированы и исследованы твердые растворы $LiMgV_{1-x}P_xO_4$ и проведена их структурная аттестация. Установлено, что около 17% фосфора в $LiMgPO_4$ может быть замещено на ванадий. Для рассматриваемых твердых растворов обнаружена широкополосная люминесценция с сине-зеленой доминантой. Интенсивность эмиссии возрастает с увеличением концентрации ванадия. Природа люминесценции та же, что и ванадатах и обусловлена зарядовым переносом в группировках VO_4^{3-} [2].

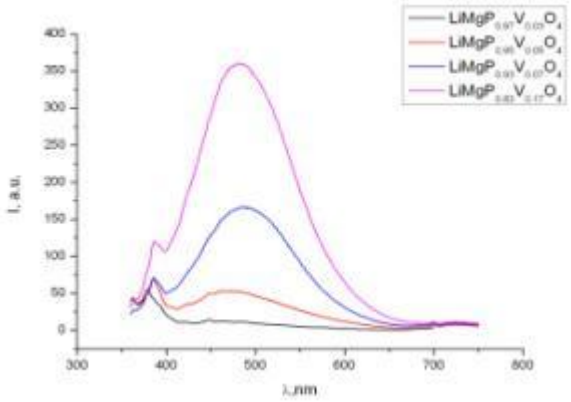


Рис.1 Спектры эмиссии $LiMgV_{1-x}P_xO_4$

1. Шульгин Б.В., Слободин Б.В., Зубков В.Г., Ищенко А.В., Черепанов А.Н., Сурат Л.Л. Люминесценция двойных ванадатов. Атлас спектров. ИХТТ УрО РАН, 2010. 217с.
2. Tanimizu S. Principal phosphor materials and their optical properties. LLC, 2006. 184p.

ОСОБЕННОСТИ ПОВЕДЕНИЯ ПОРОШКОВ АЛЮМИНИЯ, ЛЕГИРОВАННЫХ Gd, ПРИ ОКИСЛЕНИИ В ВОДЕ И НА ВОЗДУХЕ

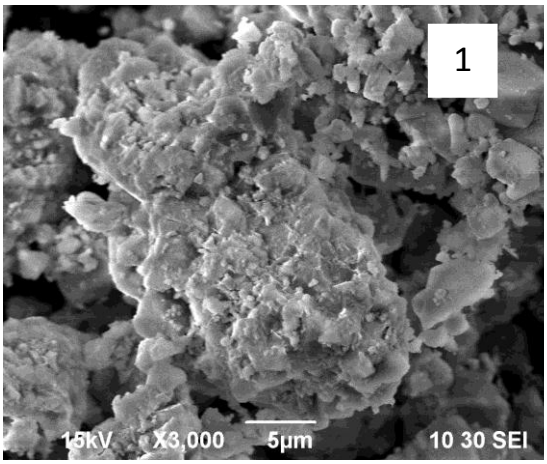
Бибанаева С.А. , Шевченко В.Г., Латош И.Н.

Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург

bibanaeva@mail.ru

Порошки сплавов Al-РЗЭ широко используются в различных отраслях промышленности и в медицине. При этом область применения зависит как от природы допанта [1], так от количества легирующего компонента. В литературе имеются сведения об исследованиях по окислению на воздухе порошков сплавов алюминия, легированных церием. Показано, что даже малые добавки церия увеличивают скорость окисления порошков при окислении [2]. В работе представлены результаты исследования кинетики окисления порошков сплавов алюминия, легированных 3 ат.% Gd с целью получения оксидных и металлоксидных порошков различной дисперсности. Порошки исследуемых образцов были получены механическим измельчением с последующим ситовым анализом, отобраны пробы крупностью < 63 мкм и исследованы различными физико-химическими методами. Изучали изменение кинетики окисления, удельной поверхности и особенности морфологии при окислении на воздухе и после обработки водой в течении 48ч (ГТС). На основании термогравиметрического анализа была изучена кинетика окисления выбранных объектов до 1300 ºС со скоростью 10 ºС /мин в неизотермических условиях. Существенное различие кривых ТГ состоит в том, что в случае порошков ГТС наблюдается снижение температуры начала интенсивного окисления, увеличение скорости окисления и, как следствие, различие в полноте прохождения реакции окисления.

При окислении сплавов алюминия на воздухе характерно увеличение удельной поверхности порошка при температурах выше температуры плавления за счет растрескивания оксидной оболочки и уменьшение удельной поверхности при T=1200°C в следствии спекания. В результате получаем твердый, хорошо спеченный, непористый продукт с малой площадью удельной поверхности.(рис. 1) Такая закономерность не прослеживается в случае с порошками ГТС. Удельная поверхность увеличивается при нагреве до T>900°C и немного уменьшается до T=1200°C. В результате получается спеченный, рыхлый, пористый продукт.(рис.2)



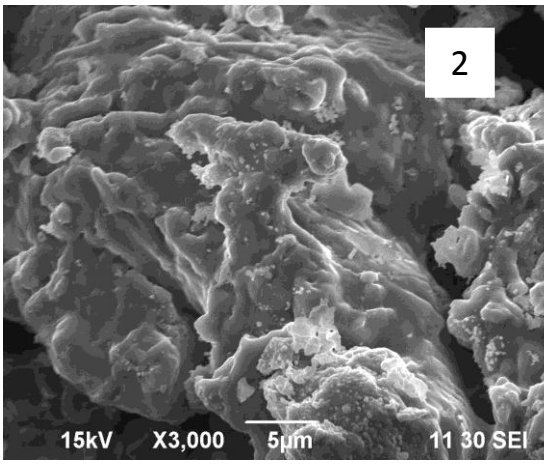


Рис. 1 Микрофотографии 1- 3,0 ат%Gd ГТС 1200°C , 2- 3,0 ат%Gd 1200°C. Увеличение 3000раз.

Приведенные результаты исследования позволяют получить представление об особенностях поведения порошков алюминия, легированных РЗЭ при окислении в различных средах с целью получения продуктов с заданными характеристиками.

1. Рисованный В.Д., Захаров А.В. Использование //Физика и электроника, 2012. Т. 14, №4(4), с. 971-974.

2. Шевченко В.Г., Кононенко В.И., Чураев А.В., Павловец Г.Я., Чупова И.А., Латош И.Н. //Химическая физика, 2005. т.24, №8, с. 92-95.

КЕРАМИЧЕСКИЙ УТЕПЛИТЕЛЬ ДЛЯ ОДНОРОДНЫХ ЦЕЛЬНОКЕРАМИЧЕСКИХ СТЕН

Богданов А.Н., Абдрахманова Л.А.
Казанский государственный архитектурно строительный университет, Казань
BogdanovAN@kgasu.ru

Керамика – один из древнейших искусственных каменный материалов, применяемых в строительстве на протяжении более тысячи лет. На протяжении всего периода технология производства грубой стеновой керамики принципиально не изменилась. Сегодня все технологические процессы керамических производств автоматизированы и объединены в единую технологическую цепочку. Сама же технология производства керамики основана на многокомпонентной шихте, состоящей из разных видов глин и суглинков, а так же отощителей и поризаторов, в качестве которых используются кварцевый песок, опилки, древесная мука, шелуха и т.д.

Наиболее эффективным способом коррекции свойств глинистой шихты для повышения качества стеновой керамики и получения новых видов керамики, на наш взгляд, является модификация глин на этапе массоподготовки. В частности, была показана эффективность и защищена патентом РФ модификация малопластичных, высокочувствительных к сушке суглинков ПАВами [1] в концентрации 0,01%, позволяющая повысить пластичность и связность исходного сырья, улучшить сушильные свойства сырца, снизив время, требуемое на сушку сырца, а также повысить эксплуатационные характеристики керамики. К положительным эффектам применения подобной модификации можно отнести и возможность отказа от высокопластичных глин, применяемых в качестве модификаторов кирпичных суглинков в количествах от 10%. Это позволит снизить стоимость сырьевой компоненты в себестоимости, уменьшить число разрабатываемых карьеров, отказаться от грузоперевозок, плечо которых достигает 1000 км., что благоприятно скажется на экологической ситуации в регионах и сохранит дорожные фонды.

Помимо повышения эффективности производств существующих керамических материалов подобная модификация позволяет начать работы по разработке новых видов керамики, например, керамического утеплителя методом пластического формования. Преимуществом керамического утеплителя является его негорючесть, нетоксичность, экологичность, паропроницаемость, возможность возведения стен с однородными цельнокерамическими стенами, а так же долговечность. Помимо перечисленных преимуществ технология производства керамического утеплителя позволит расширить ассортимент керамических заводов пластического формования при конечной стоимости материала соизмеримой с ценой органо-минеральных эффективных утеплителей.

На сегодняшний день достаточно много разработкок в области эффективных пористых керамических материалов, изготавливаемых пенным методом, например Керамопен и

другие пенокерамические материалы. В состав шихты вводятся пено- или газообразователи, а вспенивание производится либо в формах при низкотемпературном обжиге, либо при обжиге в специальных печах, например роликовых. Применение подобных технологий требует строительство новых заводов, способных производить фактически один вид продукции.. Принципиальное отличие предлагаемой нами технологии заключается в возможности применения метода пластического формования для изготовления листового керамоутеплителя на базе оборудования существующих заводов по выпуску стеновой керамики и возможность расширения ассортимента керамических изделий.

Исследования по разработке материала керамического утеплителя ведутся в направлении поиска оптимальных поризаторов органической и органо-минеральной природы, способов их введения, а так же модификаторов кирпичных суглинков, улучшающих их технологические свойства. В качестве задач исследований ставится получение крупноформатного листового материала керамоутеплителя теплопроводностью на уровне 0,09 Вт/(м*^{O}С) и прочностными характеристиками 5МПа при сжатии.

Проект «Разработка состава шихты и технологии производства керамического утеплителя методом пластического формования для применения в однородных цельнокерамических стенах» поддержан Фондом содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере в рамках программы «Старт-1».

1. Модифицированная легкоплавкая глинистая масса : пат. 2560048 Рос. Федерация : МПК C04B33/16 / А.Н. Богданов, Л.А. Абдрахманова, Н.И. Богданов, В.Г. Хозин; заявитель и патентообладатель Казанский государственный архитектурно-строительный университет, Богданов А.Н.. – № 2014123337/03; заявл. 06.06.2014 ; опубл. 20.08.2015.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БИОКЕРАМИКИ ИЗ ГИДРОКСИАПАТИТА

Богданова Е.А., Скачков В.М., Сабирзянов Н.А.

Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург

chemi4@rambler.ru

Биокерамику на основе гидроксиапатита (ГАП) ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) применяют для заполнения костных дефектов и восстановления костной ткани, однако их использование в качестве материала для имплантатов, несущих механические нагрузки, проблематично из-за недостаточной прочности и трещиностойкости [1]. Создание материалов для реконструкции косных тканей остается одной из актуальных задач науки о материалах. Биологическая совместимость имплантируемого материала обеспечивается его сходством по своим физико-химическим и структурно-морфологическим характеристикам с

замещаемыми им структурами [2]. В этом отношении у ГАП оптимальные показатели, остается упрочнить биокерамику, не ухудшая ее свойства.

Упрочнение материала может быть достигнуто за счет перехода к наноструктурным размерам частиц, где большая доля и особое состояние границ зерен и их малый размер, способствуют высокой твердости и устойчивости к воздействию высоких температур [3-5]. С этой целью для создания композиционных материалов был использован наноразмерный ГАП, полученный осаждением из растворов [6]. Прочность материала может быть также повышена посредством армирования ГАП дисперсными частицами неорганических соединений. Как правило, дисперсно-упрочненные материалы изготавливают по керамической технологии, включающей операцию термической обработки для спекания порошков. Температура спекания ГАП составляет 1150-1250°С, однако ГАП, полученный осаждением из растворов, частично разлагается с образованием $Ca_3(PO_4)_2$ – трикальцийфосфата (ТКФ) уже при 800°С [1, 7, 8]. Наличие ТКФ в ГАП повышает склонность материала к биодеградации и способствует медленному росту трещин. Введение инородных материалов в керамику ГАП также может способствовать разложению ГАП с образованием ТКФ, а также может привести к уменьшению биосовместимости композита [1], что указывает на необходимость исследования особенностей химического взаимодействия ГАП с армирующей добавкой при термической обработке, ее влияние на структуру и свойства материала. Сама добавка желательно должна обладать высокой химической стойкостью и биоинертностью. Этим требованиям отвечают выбранные нами соединения: CaF_2, SiO_2, TiO_2 (рутил и анатаз), ZrO_2, было исследована возможность получения материала с оптимальными эксплуатационными характеристиками за счет механосинтеза кристаллического ГАП с армирующей добавкой и оценка влияния упрочняющего компонента на состав, микроструктуру и механические свойства материала в широком интервале температур 25-1000°С.

Порошки ГАП и упрочняющего компонента (10 мас.% и 20 мас.% для каждого состава) были активированы механохимическим методом с использованием шаровой вращающаяся мельницы с керамическим барабаном MLW KM-1). Основные этапы получения керамики: подготовка порошка; формование заготовок (ручной гидравлический пресс и цилиндрическую стальную пресс-форму) – таблеток (таблетки диаметром 10 мм и массой 0.44-1.0 г прессовали без выдержки с максимальным давлением в пресс-форме 20 МПа); температурная обработка (муфельная печь *Nabertherm L* 9/11, скорость нагрева 10°/мин). Образцы отжигали на воздухе в. Измерение микротвердости образцов по методу Виккерса производили на микротвердомере ПМТ-3М с нагрузкой 0.98 Н (100 г) и временем нагружения 10 с. Результаты представлены на рисунке.

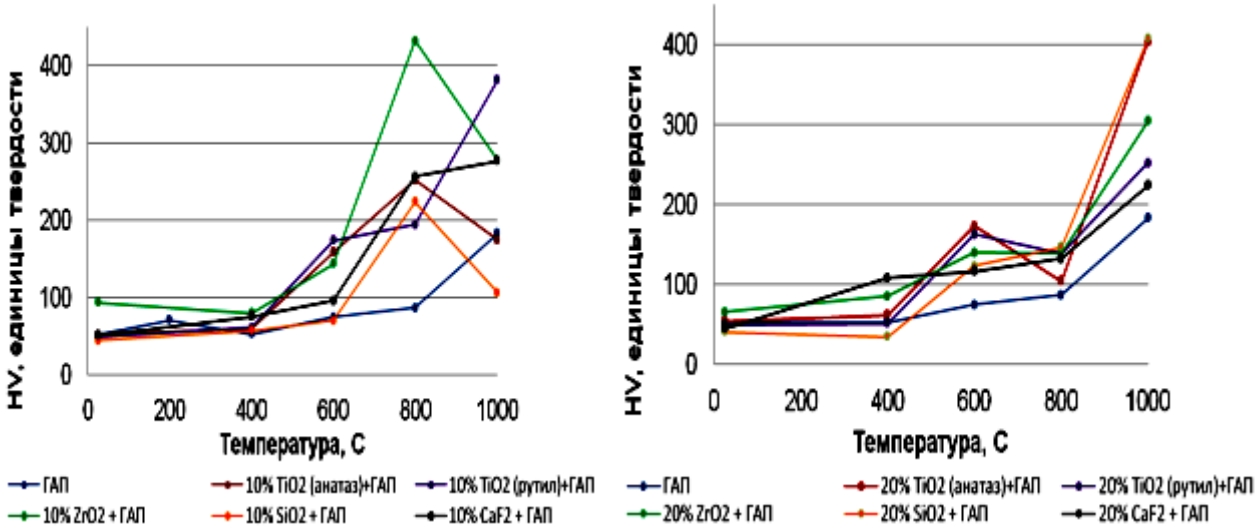


Рис. Изменение микротвердости ГАП и керамических композитов в зависимости от температуры

У чистого ГАП как и с армирующей добавкой имеется минимум при 400°С, вероятно, связанный с изменением степени порядка в кристаллах из-за потери решеточной воды и некоторого количества карбонат-ионов, исключение составляют добавки 20 мас.% CaF_2 и 20 мас.% ZrO_2. С ростом температуры микротвердость возрастает, за счет повышения степени кристалличности и плотности материала. Эти данные свидетельствуют о том, что введение армирующей добавки, оказывает существенное влияние на прочностные характеристики ГАП и позволяет повысить микротвердость материала. Зависимость микротвердости имеет ярко выраженный максимум, температура которого зависит от состава образца. Увеличение содержания армирующей добавки в составе материала до 20 мас.% приводит к уплотнению материала начиная с 600°*С*, тогда как образцы с содержанием добавки 10 мас.% достигают максимального значения микротвердости только при 800°*С* и дальнейшее увеличение температуры приводит к снижению микротвердости, что обусловлено ростом размера зерен и разрушению ГАП и образованию ТКФ.

1. Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. Москва: Наука. 2006. 204с.
2. Лясникова А.В., Лепилин А.В., Бекренев Н.В., Дмитриенко Д.С. // Стоматологические имплантаты. Исследование, разработка, производство и клиническое применение. / Саратов: СГТУ, 2006. 254с.
3. Лукин Е.С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Часть IV. Технологические методы получения высокодисперсных порошков оксидов. // Огнеупоры и техническая керамика. 1996. № 9. С. 2-10.
4. Kalita S.J., Bhardwaj A., Bhatt H.A. Nanocrystalline calcium phosphate ceramics in biomedical engineering // Mater. Sci. Eng. 2007. V. 27. P. 441-449.

5. Труфанов, Д.Ю., Номоев А.В., Буянтуев М.Д., Базарова Д.Ж., Сангаа Д., Бардаханов С.П. Получение пористой прочной керамики из наногидроксиапатита // Вестник НГУ. Серия: Физика. 2008. Т.3. Вып. 4. С. 40-46.
6. Bogdanova E.A., Sabirzyanov N.A. Synthesis and study of nanosized biomaterials based on hydroxyapatite // Наносистемы: физика, химия, математика. 2014. Т.5. №4. С. 590-596.
7. Богданова Е.А., Сабирзянов Н.А. Исследование термической устойчивости кремнийзамещенного ГАП // Материаловедение. 2014. №10. С.53-56.
8. Богданова Е.А., Сабирзянов Н.А. Исследование термической устойчивости фторзамещенного ГАП // Материаловедение. 2015. №1. С.52-56.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В АВТОКЛАВНЫХ УСЛОВИЯХ.

Борисов Р.В., Белоусов О.В.
Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск
Roma_boris@list.ru

Порошки благородных металлов (БМ) нанометровых размеров обладают набором уникальных термодинамических, механических, электрических и других свойств, которые отсутствуют у аналогичных материалов в компактном состоянии [1, 2]. Поэтому огромный интерес и практическую значимость представляет создание новых наноразмерных функциональных материалов на их основе, которые могут успешно применяться в оптоэлектронике, полупроводниковых материалов, гетерогенном катализе, водородной энергетике [3, 4]. Среди способов получения наноразмерных материалов широкое распространение получили химические методы, основанные на восстановлении растворов комплексных соединений металлов. Процессы с участием комплексных соединений БМ могут быть кинетически заторможены, но достаточно легко осуществимы при повышенных температурах в автоклавных условиях [5]. К преимуществам автоклавов относят высокую скорость и глубину протекания процессов, отсутствие потерь летучих компонентов реакционной смеси, относительную простоту стандартизации условий эксперимента [6, 7]. Реализация гидротермального синтеза позволяет целенаправленно варьировать такие функционально значимые параметры, как морфология и размер частиц, а также их состав, что особенно важно в случае биметаллических частиц БМ [8].

Цель настоящей работы заключалась в получении наноразмерных фаз благородных металлов в гидротермальных условиях и исследовании их структурных характеристик.

Эксперименты проводили в кварцевых и фторопластовых автоклавах по методике, подробно описанной в работе [9].

При восстановлении солянокислых растворов комплексных соединений платиновых металлов в открытых системах при комнатных температурах существуют кинетические

затруднения, особенно в случае родия и иридия. Установлено, что даже при использовании сильных восстановителей и повышении температуры до 80°С количественного восстановления добиться не удалось. Весьма успешным оказалось применение автоклавных технологий для разработки унифицированных методик синтеза наноразмерных порошков МПГ. Использование закрытых систем привело к количественному восстановлению соединений палладия и платины уже при комнатных температурах без многократного избытка восстановителя, а родия и иридия при термостатировании до 120°С.

Варьирование времени процесса и температуры открывает широкие возможности целенаправленно изменять размеры кристаллитов, что в случае палладия детально рассмотрено в работе [10].

Синтезированные порошки металлов были проанализированы комплексом физико-химических методов. Согласно рентгенофазовому анализу размеры кристаллитов палладия составили 12 нм и 30 нм при использовании различных восстановителей, родия – 3,4 нм и 6,2 нм, а иридия – 9,4 нм. По данным электронной микроскопии, частицы палладия имеют размеры 10 нм (рис.) и 28 нм соответственно, что позволяет сделать вывод о их моноблочной структуре. Родий имеет размеры 5 нм и 60 нм, что говорит о возможности получения, в зависимости от условий синтеза как моноблочной, так и полиблочной структуры. Иридиевая чернь формируется в полиблочной структуре, размер частиц составил 200-300 нм. Хорошо согласуются с вышеприведенными данными и размеры частиц, рассчитанные исходя из их удельных поверхностей.

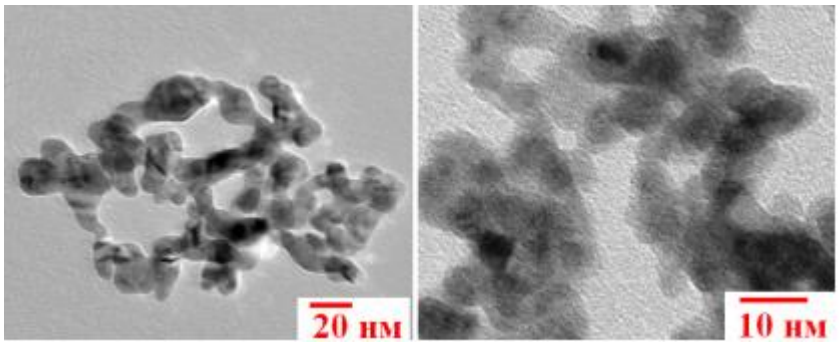


Рис. Фрагменты микрофотографий наночастиц Pd 10 нм и Rh 5 нм.

Исследования процессов восстановления БМ в автоклавах из солянокислых растворов их комплексных соединений МПГ с меньшим стандартным окислительно-восстановительным потенциалом показали возможность получения биметаллических частиц с различной структурой: механические смеси металлов, твердые растворы, частицы по типу «ядро-оболочка» [8]. В работах [8, 11] предложены механизмы формирования твердых растворов и детально изучены закономерности получения биметаллических частиц Pd-Rh, Pd-Au, Pt-Pd. Установлено, что структура биметаллической твердой фазы во многом определяется соотношением скоростей укрупнения и восстановления металлов.

Автоклавные процессы позволяют получать наноразмерные порошки БМ не только из солянокислых, но и щелочных растворов аммиачных комплексных соединений МПГ [5]. При повышенных температурах в гидротермальных условиях происходит необратимое восстановление металла внутрисферным аммиаком:

$$[M(NH_3)_{4-i}Cl_i]^{2-i} + 2OH^- \rightarrow M^0 + {}^1/_3N_2\uparrow + (10/3 - i)NH_3\uparrow + 2H_2O + iCl^-,$$

где M = Pt, Pd, Rh, Ir, Au, Ag; i = 0,1,2,3.

Установлено, что в зависимости от условий проведения экспериментов (температура, время, состав и строение комплексов–прекурсоров, состав и pH раствора, перемешивание) МПГ осаждаются в виде металлической фазы и (или) полимерных гидроксокомплексов. Изучены процессы разложения комплексных соединений $Pd(NH_3)_4Cl_2$ и $Pt(NH_3)_4Cl_2 \cdot H_2O$. При 170°C в 0,05M KOH зафиксировано образование твердых фаз, которые, согласно РФА, представляют собой металлические фазы палладия(0) и платины(0). Электронно-микроскопические исследования показали, что частицы палладия имеют размер порядка 60-70 нм, а платины – 20-30 нм. Рассчитанная по методу BET площадь поверхности металлических фаз 7,7 м^2/г и 15,6 м^2/г, соответственно.

1. Baletto F., Ferrando R. Structural properties of nanoclusters: Energetic, thermodynamic, and kinetic effects //Reviews of modern physics. 2005. Vol. 77. N. 1. P. 371–423.
2. Uvarov N.F., Boldyrev V.V. Size effects in chemistry of heterogeneous systems // Russ Chem Rev.– 2001. Vol. 70 N. 4. P. 265–284.
3. Rempel A. A. Nanotechnologies. Properties and applications of nanostructured materials //Russian Chemical Reviews. – 2007. Vol. 76. N. 5. P. 435–461.
4. Ferrando R., Jellinek J., Johnston R. L. Nanoalloys: from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles //Chemical Reviews. 2008. Vol. 108. N. 3. P. 845-910.
5. Formation of nanomaterials based on non-ferrous and noble metals in autoclaves /Belousov O.V. [et. al.] //Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies. 2014. N2. P.138-145.
6. Автоклавная гидрометаллургия цветных металлов. Т. 1–3. /Набойченко С.С. [и др.] .– Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ.2009.
7. Behavior of platinum metal concentrates under autoclave conditions / Belousov O. V. et al. //Russian Journal of Applied Chemistry. 2015. Vol. 88. N. 1. P. 31-34.
8. Formation of Bimetallic Au-Pd and Au-Pt Nanoparticles under Hydrothermal Conditions and Microwave Irradiation / Belousov O.V [et. al.]// Langmuir. 2011.V.27. P.11697–11703.
9. Борисов Р.В., Белоусов О.В. Получение наноразмерных частиц палладия на углеродных носителях в автоклавных условиях// Вестник Кемеровского государственного университета.– 2014. Т 3.– Вып. 59.– №3.– С.174-177.

10. Change in the particle size of highly dispersed palladium black in hydrochloric acid solutions at elevated temperatures / Belousov O. V. [et al.] //Russian Journal of Physical Chemistry A. 2007. Vol. 81. – N. 8. – P. 1303-1306.

11. A study of the increase in sized of particles of palladium and rhodium blacks and the mechanisms of the solid solution formations in cementing reactions / Kovalenko N. L. [et. al.]// Russian journal of inorganic chemistry.–1995.–Vol.40.– N4.–P. 657-661.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТОВ БАРИЯ И ИТТРИЯ

Брюзгина А.В., Урусова А.С., Черепанов В.А.

ФГАОУ «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», Екатеринбург

anna.bryuzgina@mail.ru

В данной работе подробно были изучены ряды твёрдых растворов на основе феррита иттрия $YFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ и феррита бария $BaFe_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$, $BaFe_{0.9-z}Y_{0.1}Co_zO_{3-\delta}$.

Дифрактограмма сложного оксида $YFeO_{3-\delta}$ была описана в рамках орторомбической ячейки (пр. гр. *Pnma*). Установлено, что замещение железа на кобальт привело к образованию твёрдых растворов $YFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ с $0 \le x \le 0.45$, которые подобно незамещенному ферриту иттрия были описаны в рамках орторомбической ячейки. В качестве примера на рисунке 1 представлены рентгенографические данные для $YFe_{0.65}Co_{0.35}O_{3-\delta}$.

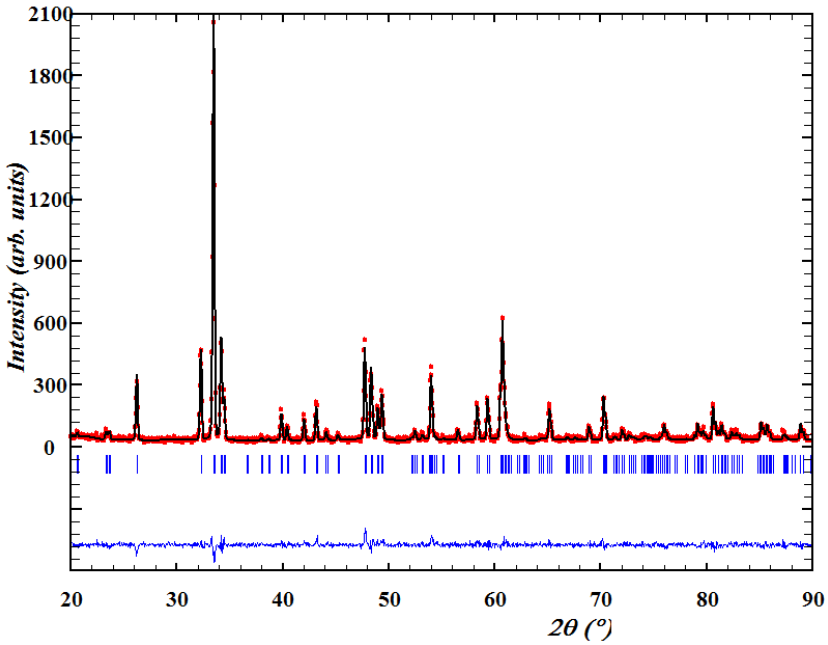


Рис. 1 Рентгенографические данные для $YFe_{0.65}Co_{0.35}O_{3-\delta}$, обработанная по методу Ритвелда: точки – экспериментальные данные; сплошная линия – теоретический спектр;

сплошная нижняя линия – разница между экспериментальными данными и расчетным спектром

Рентгенографические данные для $BaFeO_{3-\delta}$ при комнатной температуре хорошо описывались в орторомбической ячейке (пр. гр. $P2_12_12$). Для изучения влияния T на кристаллическую структуру $BaFeO_{3-\delta}$ были проведены рентгенографические исследования в температурном интервале 298 - 1273 K на воздухе.

Рентгенограмма образца $BaFeO_{3-\delta}$ в интервале температур от 298 K до 1273 K и P_{O2} = 0.21 атмосфер показаны на рисунке 2.

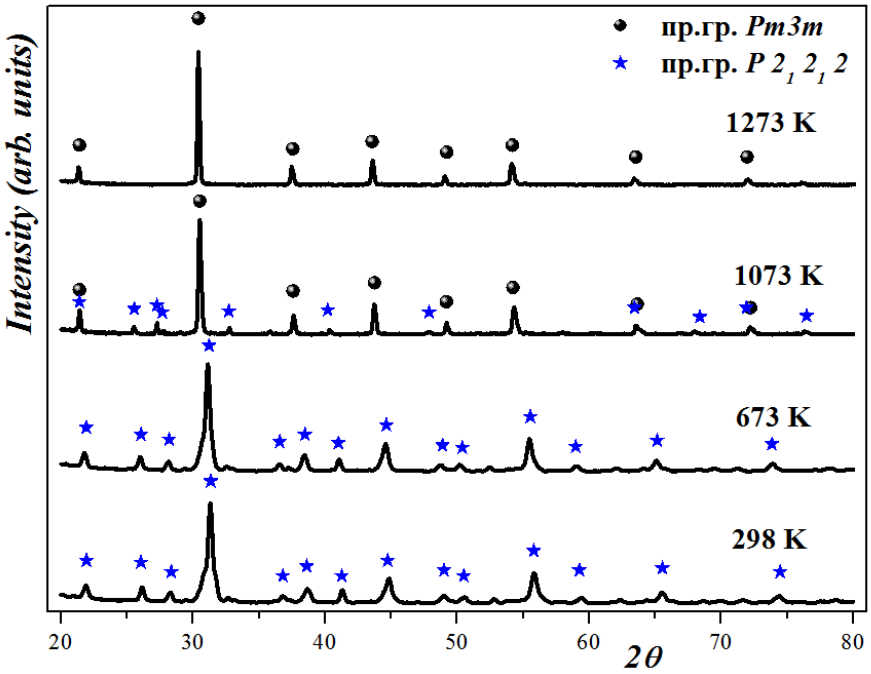


Рис. 2 Рентгенографические данные для $BaFeO_{3-\delta}$

Было установлено, 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 твёрдого раствора $BaFe_{1-y}Y_yO_{3-\delta}$ $0 \le y \le 0.1$, стабилизируя кубическую перовскитную структуру (пр. гр. *Pm3m*).

Изучение возможности частичного замещения железа на другие *3d*-переходные металлы (Co, Ni, Cu) при 1373 - 1573 K на воздухе, показало, что кобальт может входить в решетку с образованием твёрдого раствора $BaFe_{0.9-z}Y_{0.1}Co_zO_{3-\delta}$ в интервале составов $0.0 \le z \le 0.15$, в то время как Ni и Cu подобных растворов не образуют. Дифрактограммы $BaFe_{0.9-z}Y_{0.1}Co_zO_{3-\delta}$ были обработаны по методу Ритвелда в рамках кубической элементарной ячейки (пр. гр. *Pm3m*).

Методом ТГА для всех однофазных сложных оксидов получены зависимости кислородной нестехиометрии (δ) от температуры (T = 298 - 1373 K) на воздухе. Показано,

что введение кобальта в позиции железа в $YFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ ($0 \le x \le 0.45$) и $BaFe_{0.9-z}Y_{0.1}Co_zO_{3-\delta}$ ($0.0 \le z \le 0.15$) приводит к уменьшению содержания кислорода в образцах.

Значения коэффициентов термического расширения для составов $YFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ ($0 \le x \le 0.45$) 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 $YFe_{0.65}Co_{0.35}O_{3-\delta}$ заметно увеличивается начиная с 800 К и достигает значения 19.28 См/см при 1373 К. Температурные зависимости $BaFe_{0.9}Y_{0.1}O_{3-\delta}$ и $BaFe_{0.75}Y_{0.1}Co_{0.15}O_{3-\delta}$ проходят через максимум при 700 К, принимая значения 1 - 2.5 См/см в интервале температур 900 - 1370 К.

Изучение химической совместимости $YFe_{1-x}Co_xO_{3-\delta}$ ($0 \le x \le 0.45$) и $BaFe_{0.9-z}Y_{0.1}Co_zO_{3-\delta}$ ($0.0 \le z \le 0.15$) с материалом твердого электролита $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$ проводили методом контактных отжигов при температурах 1173 - 1373 К в течении 20 часов на воздухе. Показано, что образцы не взаимодействуют с материалом электролита во всем исследованном температурном интервале.

1. Lomakov M.V., Istomin S.Ya., Abakumov A.M., Van Tendeloo G., Antipov E.V. // Solid State Ionics, 2008. Vol. 179. P. 1885-1889.
2. Urusova A.S., Cherepanov V.A., Aksenova T.V., Gavrilova L.Ya., Kiselev E.A. // J. Solid State Chem., 2013. Vol. 202. P. 207-214.

МИКРОСТРУКТУРА КЕРАМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Бугаева А.Ю., Лоухина И.В., Дудкин Б.Н.
Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
bugaeva-ay@chemi.komisc.ru

Благодаря ценным эксплуатационным свойствам поликристаллические волокна диоксида циркония находят применение в качестве носителей катализаторов, фильтров для агрессивных жидкостей и газов, газовых сенсоров, твердых топливных элементов, высокотемпературных теплоизоляторов, армирующих элементов композиционных материалов. В зависимости от области применения керамические волокна должны соответствовать предъявляемым требованиям [1-5] к геометрическим параметрам, микроструктуре, текстурным и прочностным характеристикам, химической и термической устойчивости и т.д. Важным фактором, который следует учитывать при синтезе керамических волокон, является их потенциальная опасность для организма человека. Наибольшим потенциалом неблагоприятного воздействия на организм человека обладают долговечные волокна «вдыхаемого размера» (диаметр (d) меньше 3,0 – 3,5 мкм, длина (l) меньше 200 мкм, т.е. l/d менее 66) [6].

Целью данной работы является изучение процесса формирования микроструктуры керамических волокон диоксида циркония – диоксида церия при термообработке импрегнированных хлопковых волокон золями состава ZrO_2:CeO_2 = 0.78:0.22.

В качестве исходных веществ использовали растворы оксихлорида циркония и хлорида церия (III). Золи оксида циркония получали контролируемым гидролизом водных растворов оксихлорида циркония, протекающим при медленном добавлении к ним водного раствора аммиака при постоянном перемешивании. Золи смешанного состава оксид циркония – оксид церия $x CeO_2/(1-x)ZrO_2$, где x = 0 ÷ 0.22 синтезировали методом однофазного золя, который предполагает проведение гидролиза смешанного раствора оксихлорида циркония и хлорида церия раствором аммиака.

В качестве темплата использовали недорогой и доступный вид возобновляемого растительного сырья – хлопковое волокно.

Для изучения особенностей удаления темплата при формировании керамических волокон диоксида циркония использовали методы дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа. Определены термические эффекты, протекающие в процессе термообработки хлопкового волокна, импрегнированного золями смешанного состава диоксид циркония – диоксид церия [7]. Установлено, что увеличение мольной доли диоксида церия приводит к снижению температуры формирования (t′ - ZrO_2, m - ZrO_2, t - ZrO_2) модификаций диоксида циркония.

Результаты рентгенофазового анализа образцов микроволокон свидетельствуют о формировании при температуре 440°С низкотемпературной тетрагональной модификации диоксида циркония. При температуре 550°С в присутствии низкотемпературной тетрагональной фазы диоксида циркония формируется кубическая фаза диоксида церия. Увеличение количества диоксида церия в исходном волокне приводит к возрастанию в конечном продукте тетрагональной фазы диоксида циркония. Образование высокотемпературной тетрагональной модификации диоксида циркония при использовании смешанных золей происходит при термообработке образцов до 1050 ^{o}С.

Методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) изучена микроструктура полученных волокон на всех стадиях фазовых превращений, протекающих в процессе термообработки хлопкового волокна, импрегнированного золями смешанного состава: диоксид циркония – диоксид церия [8]. Установлено распределение оксидов циркония и церия в волокне и зависимость геометрических параметров микроволокон смешанного состава диоксид циркония – диоксид церия от температуры и скорости термообработки в процессе их формирования. Варьирование концентрации золей смешанного состава диоксид циркония – диоксид церия для пропитки хлопкового волокна и условий удаления темплата позволяет получать керамические волокна с различной микроструктурой.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра Коллективного Пользования (ЦКП) «Химия» Института химии Коми НЦ УрО РАН.

1. Ермоленко И.Н., Ульянова Т.М., Витязь П.А., Федорова И.Л. Волокнистые высокотемпературные керамические материалы. Минск: Наука и техника, 1991. 255с.
2. Мэтьюз Ф., Ролингс Р. Композитные материалы. Механика и технология. М.: Техносфера, 2004. 408с.
3. Пахомов Н.А. Научные основы приготовления катализаторов: введение в теорию и практику. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2011. 262с.
4. Портной К.И. Структура и свойства композиционных материалов, Новосибирск: Изд. СО РАН, 1979, С. 151.
5. Фудзии T.N. Механика разрушения композиционных материалов, М: Мир. 1982, С. 120.
6. Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo / Directores del capítulo A. David, G.R. Wagner. Madrid: Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales Subdirección General de Publicaciones, 1998. P. 1084.
7. Бугаева А.Ю., Лоухина И.В., Белый В.А., Дудкин Б.Н. // Журнал общей химии. 2014. Т. 84. С. 194-198.
8. Бугаева А.Ю., Лоухина И.В., Дудкин Б.Н., Филиппов В.Н. // Журнал Общей химии. 2015. Т. 85. С. 1946-1951.

ЭПОКСИДНЫЙ КОМПОЗИТ, МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ГИБРИДНЫМИ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫМИ ЧАСТИЦАМИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С Al_2O_3

Васенева И.Н., Ситников П.А., Торлопов М.А., Удоратина Е.В., Мартаков И.С., Кривошапкин П.В.

Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

Irina-vaseneva@rambler.ru

В последние годы появляется много работ, посвященных созданию высокотехнологичных и одновременно биоразлагаемых материалов, включающих полимеры растительного и синтетического происхождения, где пытаются решать проблемы их совместимости. Но модификаторы природного происхождения в свою очередь ухудшают эксплуатационные характеристики композиционных материалов. Повышение физико-механических свойств композиционных материалов можно достичь при использовании гибридных органо-неорганических наполнителей для образования прочных химических связей между молекулами синтетической полимерной матрицы и поверхностью биополимера. Для достижения этой цели были получены ультрадисперсные частицы целлюлозы с оксидом алюминия, геометрический размер которых не превышает 300 нм, тем

самым обнаруживаются принципиально новые качества, которые отсутствуют у целлюлозных материалов с морфологией микрометрового масштаба и выше.

В качестве объектов исследования выбраны эпоксидный олигомер ЭД-20, отвердитель i-МТГФА и наполнитель: микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ), ультрадисперсная целлюлоза (УДЦ) и гибридная ультрадисперсная целлюлоза с оксидом алюминия (гУДЦ-Al_2O_3). УДЦ и гУДЦ-Al_2O_3 обладают высокоупорядоченной структурой, средний гидродинамический диаметр составляет 250÷300 нм.

Методами ДСК, pK – спектроскопии изучены процессы взаимодействия эпоксидного олигомера и ультрадисперсной целлюлозы, протекающие при синтезе полимерного композиционного материала.

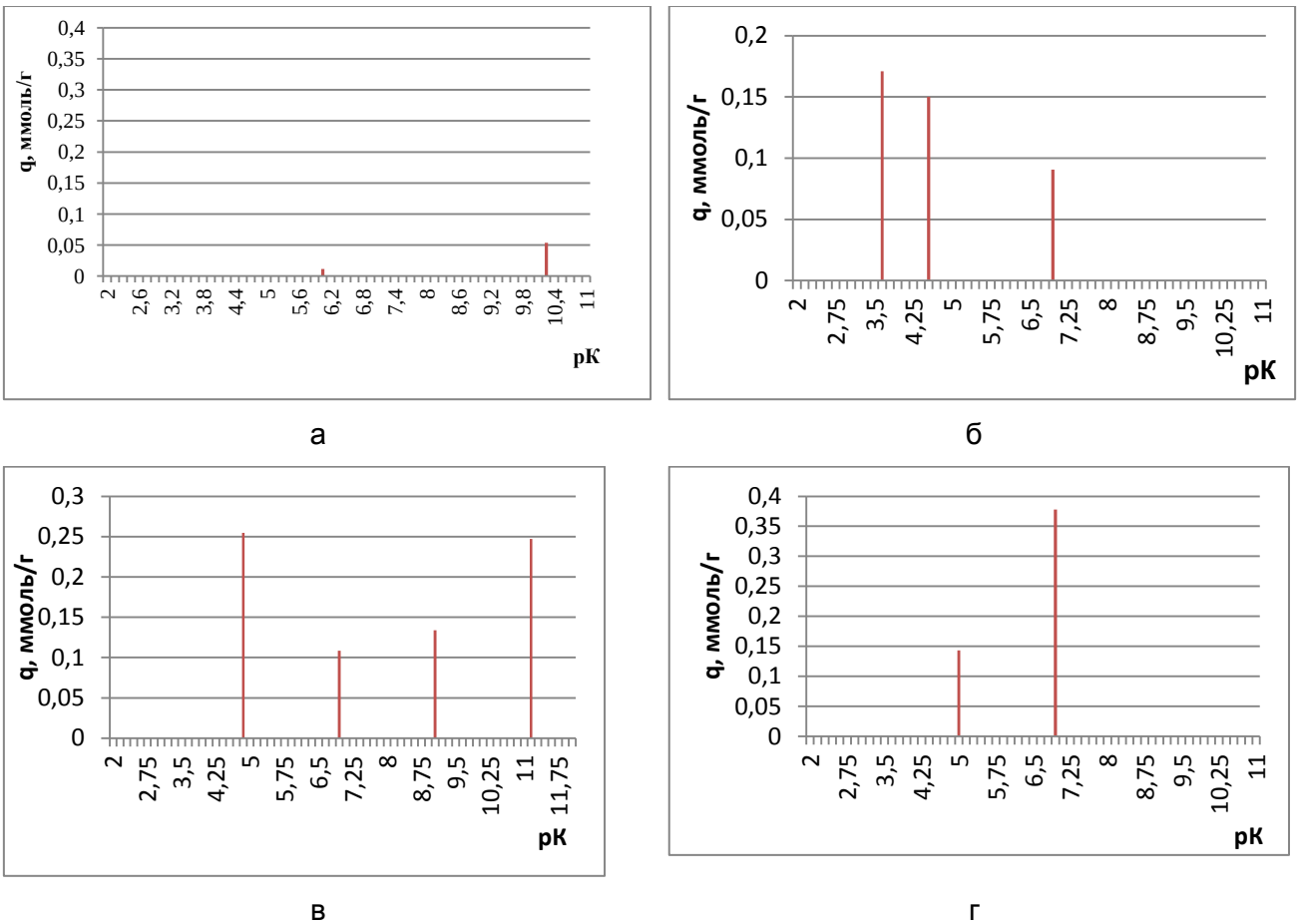


Рис. 1. pK-спектры МКЦ (а), УДЦ (б), ксерозоль Al_2O_3 и гУДЦ-Al_2O_3 (г), где q - относительная мольная доля соответствующего кислотно-основного центра.

Методом потенциометрического титрования установлено, что поверхность исходного образца МКЦ имеет малое количество активных центров. Это приводит к смещению точки нулевого заряда в нейтральную область pHpzc (МКЦ)=6.64, pHpzc (УДЦ)=3.23, а pHpzc (гУДЦ-Al_2O_3)=4.21.

Точка нулевого заряда характеризует химические равновесия протекающие на поверхности раздела фаз и зависит от свойств дисперсионной среды и дисперсной фазы, по ее величине можно судить о интенсивности процессов. Из рисунка 1 видно, что в случае с УДЦ и гУДЦ-Al_2O_3 интенсивность pK-спектра и связанная с ней активность поверхности, увеличивается в 10 раз. Также необходимо отметить, что в силу низкой реакционной способности поверхностных групп МКЦ величины pK_a не зависят от концентрации фонового электролита. Смещение величин pK можно связать с более высокой активностью поверхностных центров гУДЦ-Al_2O_3.

На кривых ДСК (рис.2) процесс химического взаимодействия эпоксидного олигомера и гУДЦ-Al_2O_3 отражен появлением экзотермического пика в интервале температур 150-250°C, что свидетельствует о процессе раскрытия эпоксидного цикла.

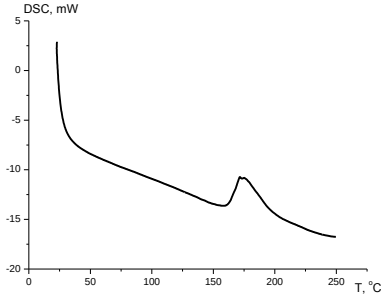


Рис. 2. Кривая ДСК взаимодействия эпоксидного олигомера с гУДЦ-Al_2O_3.

Методом Киссинджера рассчитана энергия активации реакции поликонденсации эпоксиангидридной системы в присутствии с ультрадисперсной целлюлозой.

Разработаны варианты технологических режимов получения эпоксиполимерных композиционных материалов с содержанием модифицированного растительного полимера в количестве 1-15 % масс. Выявлены оптимальные условия получения композитов, повышающие его прочностные характеристики на 30 – 40 % и температуру стеклования на 20°C.

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов УрО РАН № 15-21-3-11 и № 15-15-3-71.

РАЗРАБОТКА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ТРИБОТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Охлопкова А.А., Стручкова Т.С., Васильев А.П., Алексеев А.Г.
Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, Якутск
gtvap@mail.ru

В настоящее время использование полимерных композиционных материалов (ПКМ) в машиностроении является перспективным направлением. ПКМ обладают высокой удельной прочностью, коррозиостойкостью и износостойкостью. В настоящее время наполнение полимеров твердыми волокнистыми или дисперсными частицамисчитается основным методом получения ПКМ. Сочетание различных компонентов позволяет создавать ПКМ с широким многообразием свойств [1, 2].

Наиболее актуальными трибологическими свойствами среди полиолефиновых полимеров обладает ПТФЭ. Модификация ПТФЭ увеличивает нагрузочную способность ПКМ, что приводит кповышению износостойкости, поэтому для разработки композитов использовали волокнистый и дисперсный наполнители совместно [3]. Известно, что поверхностная энергия ПТФЭ низкая, вследствие этого адгезионная прочность между полимером и наполнителям слабая.Для повышения адгезии использована совместная механическая активация дисперсного наполнителя с ультрадисперсным ПТФЭ.При этом между частицами наполнителя и УПТФЭ происходит деформационное перемешивание, за счет того, что на твердые частицы действуют малые деформационные нагрузки, а на относительно мягкий УПТФЭ сильные, приводящее к механическому «обволакиванию» наполнителя полимерной основой. Таким образом, целью работы является исследование физико-механических и триботехнических свойств ПКМ на основе политетрафторэтилена.

В качестве полимерной матрицы использовали промышленный продукт ПТФЭ марки ПН по ГОСТ 10007-80 («ГалоПолимер»,). В качестве волокнистого наполнителя использовали модифицированные плазмохимической обработкой дискретные (короткие) углеродные волокна «Белум» (ОАО «СветлогорскХимволокно» производства Беларусь). В качестве дисперсного наполнителя использовали минеральную глину «Амгинского» месторождения (РС(Я),). В качестве низкомолекулярной добавки использовали ультрадисперсный ПТФЭ марки «Флуралит» ().

Образцы для испытаний изготавливали по стандартной технологии. Физико-механические характеристики и модуль упругости при растяжении определяли по стандартной методике (ГОСТ 11262-80) на универсальной испытательной машине «AUTOGRAF» («Shimadzu AGS-J», Япония). Триботехнические характеристики исследованы по стандартной методике (ГОСТ 11629-75) на трибомашине UMT-3 (CETR, США) по схеме

трения «палец – диск». Механическую активацию проводили на активаторе планетарного типа «Активатор-2S», . Время активации 2 мин.

Результаты исследования физико-механических и триботехническихсвойств ПТФЭ и ПКМ, представлены в таблице 1.

Таблица 1. Зависимость физико-механических и триботехнических свойствПТФЭ и ПКМ от степени наполнения

Содержание, мас.%			$\sigma_р$, МПа	$\varepsilon_р$, %	$E_р$, МПа	I, кг/ч×10^{-6}	*f*
МН	УПТФЭ	УВ					
-	-	-	20±1	320±20	440±30	190	0,21
-	-	5	20±1	298±20	545±30	0,59	0,22
1	-	5	19±1	332±20	498±30	0,37	0,22
2	-	5	14±1	200±20	621±30	0,20	0,23
1 мас.% МАН		5	20±1	316±20	435±30	0,45	0,18
2 мас.% МАН		5	19±1	285±20	440±30	0,44	0,20

где: $\sigma_р$ – предел прочности при растяжении; $\varepsilon_р$ – относительное удлинение при разрыве; $E_р$ –модуль упругости из испытания на предел прочности при растяжении;I – скорость массового изнашивания;*f* – коэффициент трения; МН – минеральный наполнитель; УПТФЭ – ультрадисперсный наполнитель «Флуралит»; УВ – углеродное волокно; МАН – совместно механоактивированный наполнитель (МН+УПТФЭ).

Как видно, из таблицы 1 деформационно-прочностные свойства ПКМ с 5 мас.% УВ и при добавлении 1 мас.% МН остаются на уровне исходного полимера. Дальнейшее введение минерального наполнителя до 2 мас.% приводит к снижению прочностиПКМ на 30%, деформацию на 39% по сравнению с исходным полимером. Снижение характеристик возможно связано с агломерированием дисперсного наполнителя и образованием более дефектной структуры [4]. Прочностные свойства ПКМ содержащих 1-2 мас.% совместно активированные наполнители остаются на уровне исходного ПТФЭ. Модуль упругости при введении волокнистого наполнителя и при комплексном наполнении с МН увеличивается по сравнению с исходным полимером.

Результаты триботехнических испытаний показали, что введение модификаторов в ПТФЭ значительно повышает износостойкость ПКМ. Введение УВ в количестве 5 мас.% снижает скорость массового изнашивания до 322 раз по сравнению с исходным ПТФЭ. Дополнительное введение в композит МН до 2 мас.% увеличивает износостойкость до 950 раз, при сохранении коэффициента трения ПКМ на уровне исходного полимера. Такое повышение износостойкости ПКМ при введении дисперсного модификатора возможно связано с тем, что МН совместно с УВ концентрируясь на поверхности трения, играют роль защитного экрана, локализующегося в своем объеме деформации сдвига и предохраняют поверхностный слой ПКМ от разрушения [5]. Модификация композита с 5 мас.% УВ введением комплексного наполнителя МАН до 2 мас.% скорость массового изнашивания

ПКМ снижается до 430 раз по сравнению с исходным ПТФЭ. Введение МАН приводит к снижению коэффициента трения при сохранении деформационно-прочностных свойств на уровне исходного ПТФЭ. Возможно связано, с тем что, УПТФЭ снижает сопротивлению сдвигу, тем самым снижается деформационная составляющая трения, что способствует снижению коэффициента трения и повышению износостойкости ПКМ [6].

Таким образом, введение дисперсного наполнителя в композит ПТФЭ + 5 мас.% УВ улучшает триботехнические характеристики ПКМ. Совместная механоактивация УПТФЭ с МН снижает коэффициент трения и увеличивает износостойкость, при сохранении деформационно-прочностных свойств ПКМ на уровне исходного полимерного материала. Полученные материалы могут быть рекомендованы для применения в качестве триботехнических материалов в узлах трения машин и аппаратов, где требуется условия сухого трения при эксплуатации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Госзадания Минобрнауки РФ 11.512.2014/К от 18.07.14

1. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения. М.: Высшая школа, 1981. 656с
2. Устинова Т. П. Современные тенденции в области создания полимерматричных композиционных материалов с прогнозируемым комплексом свойств //Вестник Саратовского государственного технического университета. – 2011. – Т. 4. – №. 3с (61).
3. Ричардсон М. Промышленные полимерные композиционные материалы. /Под ред. Бабаевского П.Г. М.: Химия, .1980. 472 с.
4. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров. – М: Химия, 1977. – 304 с.
5. Охлопкова А.А., Стручкова Т.С., Васильев А.П. Исследование влияния оксида алюминия на структуру и свойства ПТФЭ// Фундаментальные исследования. 2014. №12-12.
6. Ермаков С. Трибология жидкокристаллических наноматериалов и систем. – Litres, 2014.

ХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД ФАЗОВОГО АНАЛИЗА ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ИЗУЧЕНИЮ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Васильева И.Г.

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

kamarz@niic.nsc.ru

Наноматериалы являются экстремально важными для использования их в виде катализаторов, батарей, сенсоров, сорбентов, керамик и композитов, по причине высокой поверхности, делающей их более реактивными, относительно макроскопических аналогов. Стабилизация наночастиц обусловлена формированием поверхностных слоев

специфического состава и структуры, которые и предопределяют функциональные свойства и области применения ультрадисперсных материалов. Высокая поверхность и сложный интерфейс, обеспечивая преимущественное качество наноматериалов, заставляют в то же время исследователей разрабатывать специальную методологию корректной и исчерпывающей характеризации таких объектов и изучения их свойств.

В докладе излагаются возможности методов и средств, позволяющих извлекать важную информацию о химическом состоянии поверхностных слоев и строении интерфейса, которые, в свою очередь, ответственны за формирование первичной и вторичной наноструктуры ультрадисперсных порошков. Объектами исследования выбраны два соединения, TiO_2 и MoS_2, полученные в виде малослойных продуктов самосборкой в условиях золь-гель метода либо осаждением из газовой фазы. Синтезированные объекты представляют собою гетерофазные и полидисперсные системы со сложным пространственным распределением наночастиц разных фаз относительно друг друга. Особое внимание фокусируется на возможностях химического метода фазового анализа, дифференцирующего растворения [1], использование которого открывает перспективу полноценного изучения химии поверхности и установления природы сложных межчастичных взаимодействий и возможности разнесения измеренных интегральных характеристик к характеристикам присущим конкретным фазам, составляющим данный образец.

Обсуждаются пути трансформации знания наноструктурного устройства порошковых материалов применительно к подбору конкретных условий приготовления из порошка керамики с регулируемой общей морфологией.

1. Малахов В.В., Васильева И.Г. // Успехи химии, 2008, том 77, с.с.370-392.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗА НА СОСТАВ И РАЗМЕР НАНОКРИСТАЛЛОВ $La_{0.95}Cd_{0.05}FeO_3$

Васильева О.И.[1], Кнурова М.В.[1], Миттова В.О.[2], Миттова И.Я.[1]

[1]*Воронежский государственный университет, Воронеж*

[2]*Воронежский государственный медицинский университет им. Н.Н. Бурденко, Воронеж*

vovasilieva@gmail.com

Наноразмерные ферриты обладают уникальными физико-химическими свойствами, что делает их перспективными для современной промышленности. Особое положение занимают материалы на основе феррита лантана, которые применяются в качестве катализаторов, химических сенсоров, магнитных материалов и др. [1, 2, 3]. Для синтеза наноразмерных ферритов используют различные методы, среди которых наибольший интерес вызывает золь-гель технология. К достоинствам данного способа относятся

возможность получать гомогенные по составу продукты с узким распределением частиц по размеру, а также высокая технологичность и низкая энергоемкость процесса.

Анализ литературных данных показал, что изучение нанопорошков феррита лантана, допированного кадмием, не проводилось. В связи с этим, целью данной работы стал золь-гель синтез и исследование условий формирования наночастиц $La_{0.95}Cd_{0.05}FeO_3$.

В 350 мл кипящей воды по каплям добавляли 50 мл 0.05М смеси растворов нитрата железа (III), хлорида лантана (III) и нитрата кадмия (II) в дистиллированной воде [3]. После кипячения полученный золь охлаждали до комнатной температуры. Затем, по каплям, добавляли осадитель при постоянном перемешивании механической мешалкой. В качестве осадителя использовали водные растворы $NaHCO_3$ и KOH. Полученный осадок фильтровали на вакуум-фильтре, высушивали на воздухе при комнатной температуре и отжигали в муфельной печи в течение 60 мин. В целях изучения условий формирования конечного продукта были выбраны следующие температуры отжига: 950°C, 850°C, 750°C, 650°C, 550°C. Фазовый состав определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Empyrean.

По результатам РФА было установлено, что для синтеза $La_{0.95}Cd_{0.05}FeO_3$ оптимальным осадителем является водный раствор гидроксида калия, так как в синтезированных образцах не наблюдается присутствие посторонних фаз, чего нельзя сказать о порошке, который был синтезирован с использованием в качестве осадителя $NaHCO_3$ (рис. 1). С уменьшением температуры отжига порошков $La_{0.95}Cd_{0.05}FeO_3$ (осадитель – KOH) до 550°C выделяются примеси оксидов, что позволяет сделать вывод, что однофазные образцы феррита лантана, допированного кадмием, формируются при $T_{отж}$=650°C.

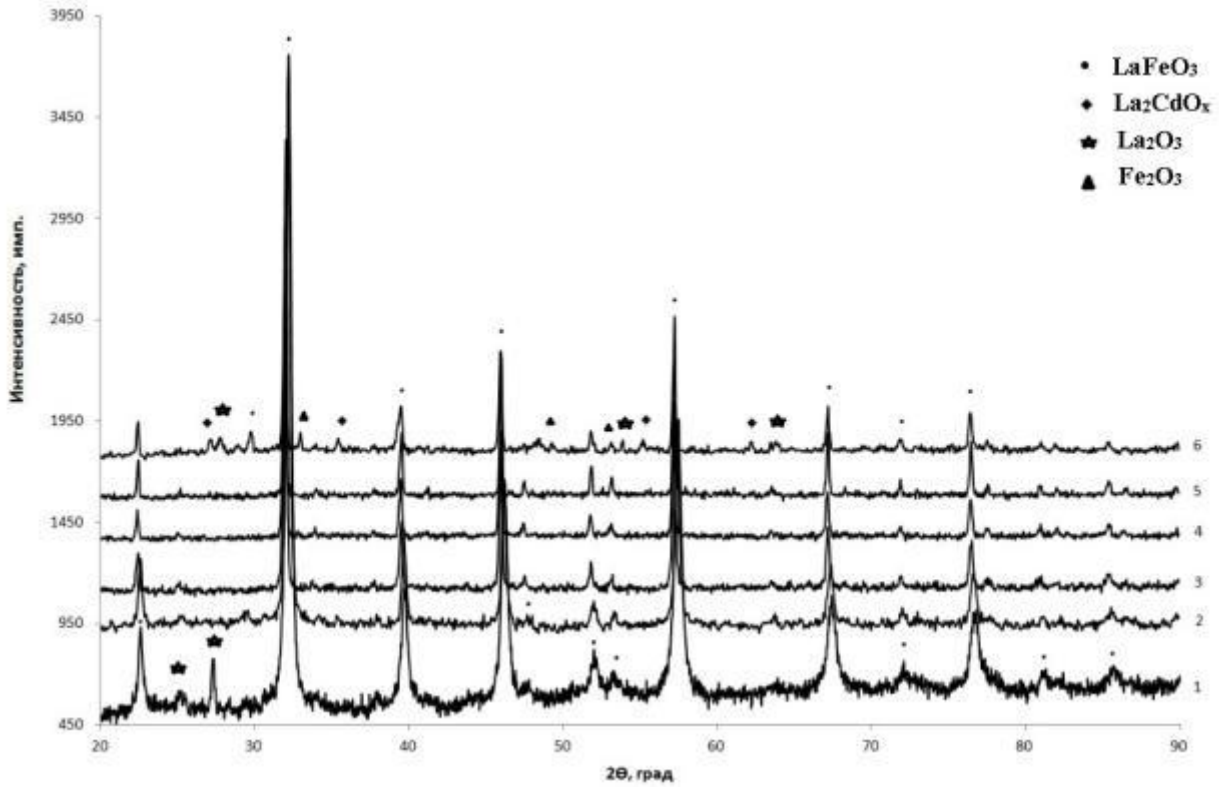


Рис. Рентгеновские дифрактограммы нанопорошков $La_{0.95}Cd_{0.05}FeO_3$ (осадитель КОН: 1 – $t_{отж}$=550°C; 2 – $t_{отж}$=650°C; 3 – $t_{отж}$=750°C; 4 – $t_{отж}$=850°C; 5 – $t_{отж}$=950°C; осадитель $NaHCO_3$: 6 – $t_{отж}$=950°C)

Определение области когерентного рассеивания (ОКР) по формуле Шеррера [4] для однофазных образцов феррита лантана, допированного кадмием, показало, что с увеличением температуры отжига размер кристаллитов возрастает (табл. 1).

Таблица 1. Результаты расчета ОКР образцов $La_{0.95}Cd_{0.05}FeO_3$ (осадитель – КОН) при разных температурах отжига.

Температура, °C	650	750	850	950
Размер ОКР, нм	15	22	25	31

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что оптимальными условиями синтеза нанопорошков $La_{0.95}Cd_{0.05}FeO_3$ являются следующие: осадитель – водный раствор гидроксида калия, отжиг при температуре 650°C, т.к. формируются однофазные образцы с минимальными размерами кристаллитов. $LaFeO_3$

Проведенные исследования выполнены на приборе ЦКПНО ВГУ.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014-2016 годы (проект № 225).

1. Bazuev G.V., Zaitseva N.A., Krasil'nikov V.N., Kellerman D.G. // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2003. V. 48. № 2. P. 170.
2. Bayraktar D., Clemens F., Diethelm S., et al. // Journal of the European Ceramic Society. 2007. V. 27. № 6. P.2455.
3. Нгуен Ань Тьен. Синтез, структура и свойства нанопорошков $La(Y)_{1-x}Sr(Ca)_xFeO_3$ (x = 0.0; 0.1; 0.2; 0.3): Дисс … канд.хим.наук / Нгуен Ань Тьен. – Воронеж, 2009. – 153 с.
4. Лиопо В.А. Рентгеновская дифрактометрия: Учеб. пособие / В.А. Лиопо, В.В. Война. – Гродно: ГрГУ, 2003. – 171 с.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В СИСТЕМЕ Nd-Sr-Me-O (Me = Fe, Co)

Вахромеева А.Е., Ефимова Т.Г., Аксенова Т.В.
Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург
Maruska1393n@mail.ru

Многокомпонентные твердые растворы на основе редкоземельных и 3d-переходных металлов являются объектом многочисленных исследований в связи с возможностью их практического применения в качестве электродов твердооксидных топливных элементов, кислородных мембран, катализаторов и т.д. Настоящая работа посвящена изучению фазовых равновесий, кристаллической структуры, кислородной нестехиометрии и термических свойств сложных оксидов, образующихся в системах Nd-Sr-Me-O (Me = Fe, Co).

Изучение фазовых равновесий проводили при 1373 K на воздухе. Для этого по глицерин-нитратной технологии были приготовлены образцы с различным соотношением по металлическим компонентам. По результатам РФА установлено, что в системах Nd-Sr-Me-O (Me = Fe, Co) в условиях эксперимента образуются следующие типы твердых растворов: $Nd_{1-x}Sr_xMeO_{3-\delta}$ и $Sr_{2-y}Nd_yFeO_{4-\delta}$ (Me = Fe, Co), $Sr_{3-z}Nd_zFe_2O_{7-\delta}$ и $Sr_{4-u}Nd_uFe_3O_{10-\delta}$.

Однофазные оксиды $Nd_{1-x}Sr_xMeO_{3-\delta}$ были получены в интервале составов $0.0 \le x \le 0.6$ и $0.7 \le x \le 0.9$ для Me = Fe и $0.0 \le x \le 0.15$ и $0.6 \le x \le 0.95$ для Me = Co. Кристаллическая структура твердых растворов $Nd_{1-x}Sr_xMeO_{3-\delta}$ с содержанием стронция $0.0 \le x \le 0.6$ (Me = Fe) и $0.0 \le x \le 0.15$ (Me = Co), подобно незамещенным оксидам $NdMeO_{3-\delta}$, была описана в орторомбической ячейке $\sqrt{2}a_p \times \sqrt{2}a_p \times 2a_p$ пр. гр. *Pbnm*, где a_p – параметр ячейки кубического перовскита. Дальнейшее замещение ионов неодима на ионы стронция приводит к изменению кристаллографической симметрии, и дифрактограммы оксидов $Nd_{1-x}Sr_xMeO_{3-\delta}$ с $0.6 \le x \le 0.9$ были проиндексированы в рамках кубической ячейки (пр. гр. *Pm3m*). На рентгенограмме

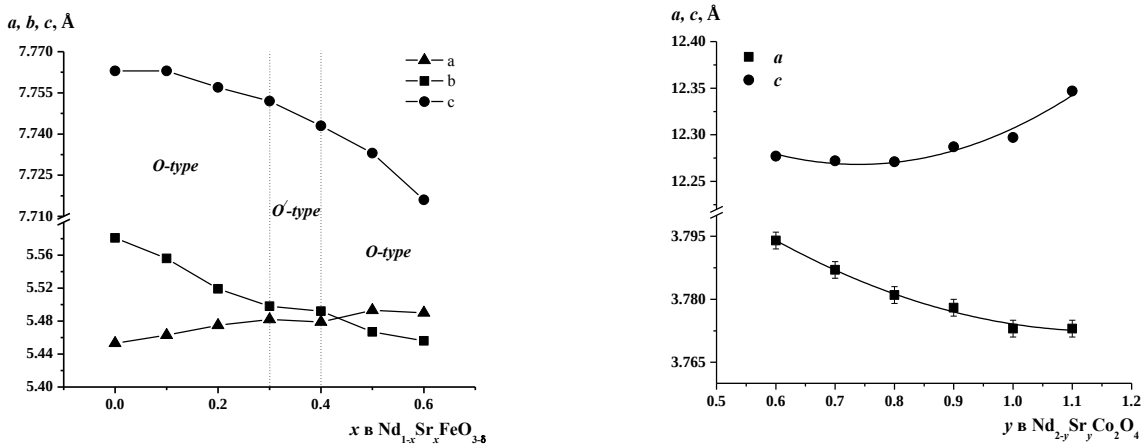
образца с x=0.95 для Me = Co были зафиксированы дополнительные рефлексы при углах рассеивания 42.08° и 48.53°. Согласно данным [1], при больших концентрациях стронция (x>0.6) в структуре оксида происходит упорядочение кислородных вакансий вдоль кристаллографической оси c, приводящее к образованию сверхструктуры. Рентгенографические данные для $Nd_{0.05}Sr_{0.95}CoO_{3-\delta}$ были описаны в рамках тетрагональной ячейки $a_p \times a_p \times 2a_p$ пространственной группы *P4/mmm*. На рентгенограмме образца с x=0.95 для Me = Fe помимо основной фазы присутствовали рефлексы бинарного оксида $SrFeO_{3-\delta}$.

Твердые растворы $Sr_{2-y}Nd_yMeO_{4-\delta}$ при 1373 K на воздухе образуются в интервале составов $0.7 \le y \le 0.9$ для Me = Fe и $0.9 \le y \le 1.4$ для Me = Co. Дифрактограммы полученных образцов были проиндексированы в тетрагональной симметрии (пр. гр. *I4/mmm*). Бинарные оксиды Sr_2MeO_4 (Me = Fe, Co) при 1373 K на воздухе термодинамически не стабильны, однако, введение неодима в подрешетку стронция понижает среднюю степень окисления 3*d*-металла в твердом растворе $Sr_{2-y}Nd_yMeO_{4-\delta}$, тем самым, стабилизируя фазу со структурой типа K_2NiF_4.

Отжигом образцов $Sr_{3-z}Nd_zFe_2O_{7-\delta}$, показано, что область гомогенности при 1373 K на воздухе лежит в интервале составов $0.0 \le z \le 0.4$ и $1.8 \le z \le 1.9$. Кобальтиты $Sr_{3-z}Nd_zCo_2O_{7-\delta}$ в условиях эксперимента не образуются. Подобно недопированному $Sr_3Fe_2O_{7-\delta}$, замещенные оксиды $Sr_{3-z}Nd_zFe_2O_{7-\delta}$ имеют тетрагональную структуру и кристаллизуются в пространственной группе *I4/mmm*.

Твердые растворы $Sr_{4-u}Nd_uFe_3O_{10-\delta}$ при 1373 K на воздухе образуются в интервале $0.7 \le u \le 0.9$ и кристаллизуются в тетрагональной ячейке пространственной группы *I4/mmm*. На дифрактограмме образца номинального состава $Sr_3NdFe_3O_{10-\delta}$ (u=1.0) помимо основной фазы твердого раствора граничного состава $Sr_{3.1}Nd_{0.9}Fe_3O_{10-\delta}$ присутствовали рефлексы, относящиеся к $Ndr_{0.3}Sr_{0.7}FeO_{3-\delta}$ и $Sr_{1.1}Nd_{0.9}FeO_{4-\delta}$.

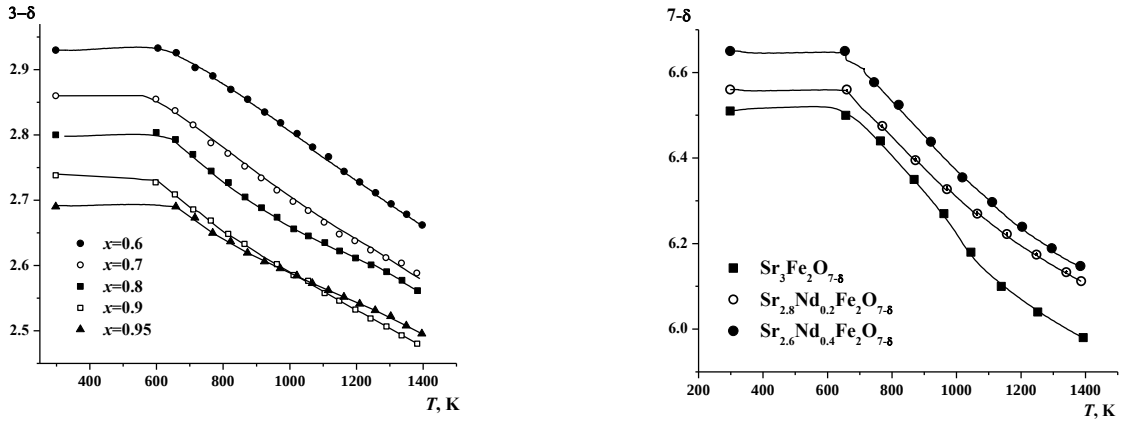
Для всех однофазных образцов из рентгенографических данных были рассчитаны параметры элементарных ячеек, уточнены координаты и длины связей атомов в кристаллической решетке. В качестве примера, на рисунке 1 представлены концентрационные зависимости параметров элементарных ячеек для твердых растворов $Nd_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ и $Sr_{2-y}Nd_yCoO_{4-\delta}$.



(а) (б)

Рис.1. Концентрационные зависимости параметров элементарных ячеек для $Nd_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ (а) и $Nd_{2-y}Sr_yCoO_{4-\delta}$ (б)

Методом термогравиметрического анализа для твердых растворов $Nd_{1-x}Sr_xMeO_{3-\delta}$ ($0.6 \le x \le 0.95$), $Sr_{3-z}Nd_zFe_2O_{7-\delta}$ ($0.0 \le z \le 0.4$) и $Sr_{4-u}Nd_uFe_3O_{10-\delta}$ ($0.7 \le u \le 0.9$) получены зависимости кислородной нестехиометрии от температуры на воздухе. Абсолютные значения содержания кислорода в образцах определены методом йодометрического титрования и прямым восстановлением оксидов в токе водорода. На рисунке 2, в качестве примера, представлены зависимости изменения содержания кислорода от температуры на воздухе для $Nd_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ и $Sr_{3-z}Nd_zFe_2O_{7-\delta}$. Видно, что содержание кислорода в исследованных твердых растворах уменьшается с ростом температуры и увеличением содержания стронция.

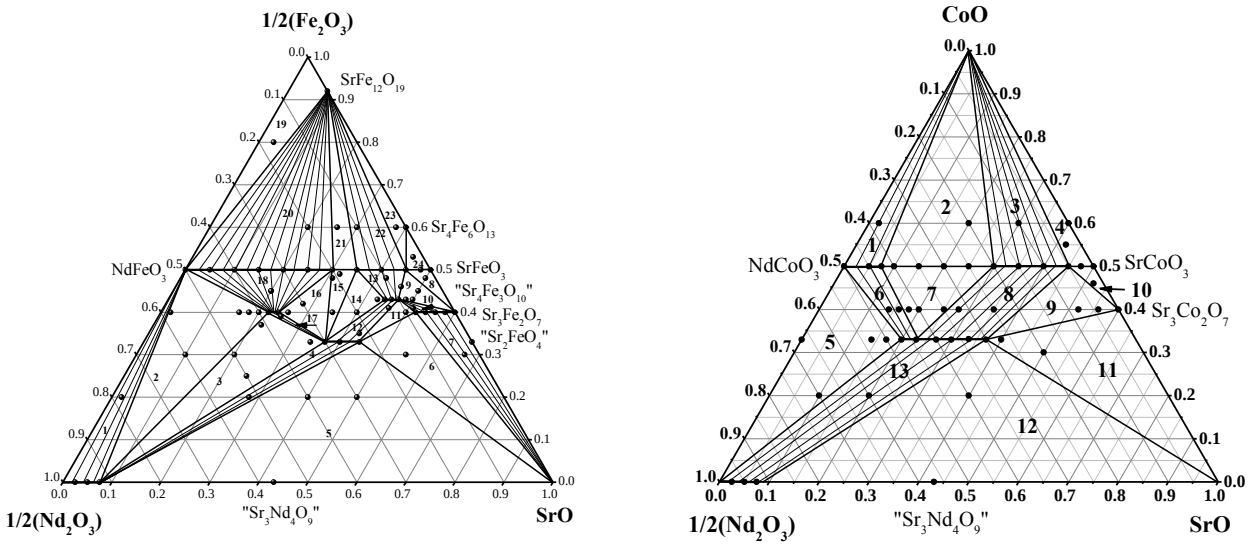


(а) (б)

Рис. 2. Зависимости изменения содержания кислорода в $Nd_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ (а) и $Sr_{3-z}Nd_zFe_2O_{7-\delta}$ (б) от температуры на воздухе

Методом высокотемпературной дилатометрии для твердых растворов $Nd_{1-x}Sr_xMeO_{3-\delta}$ ($0.6 \le x \le 0.8$) получены зависимости относительного линейного расширения керамических брусков от температуры в интервале 298–1373 K на воздухе. Рассчитаны средние значения коэффициентов термического расширения исследованных оксидов.

По результатам РФА всех исследуемых образцов, закаленных на комнатную температуру, построены изобарно-изотермические проекции диаграмм состояния систем Nd-Sr-Me-O при 1373 K на воздухе (рис. 3).



(а) (б)

Рис. 3. Изобарно-изотермический разрез диаграмм состояния систем Nd-Sr-Me-O для Me = Fe (а) и Me = Co (б) при 1373 K на воздухе

1. James M., Tedesco T., Cassidy D.J., Withers R.L. // Mat. Res. Bull., 2005. Vol. 40. P. 990-1000.
2. James M., Cassidy D., Goossens D. J., Withers R.L. // J. of Solid State Chem., 2004. Vol. 177. P. 1886-1895.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В УСЛОВИЯХ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДОЖИГАНИЯ АВТОМОБИЛЬНЫХ ВЫХЛОПОВ

Ведягин А.А.[1,2], Кенжин Р.М.[1], Володин А.М.[1], Стояновский В.О.[1], Плюснин П.Е.[3,4], Шубин Ю.В.[3,4], Мишаков И.В.[1,2,4]

[1]*Институт катализа СО РАН, Новосибирск*

[2]*Томский политехнический университет, Томск*

[3]*Институт неорганической химии СО РАН, Новосибирск*

[4]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*

vedyagin@catalysis.ru

Основными источниками загрязнения атмосферы являются транспортные средства с двигателями внутреннего сгорания. Для решения этой проблемы применительно к бензиновым двигателям, которые более распространены, применяют трехмаршрутные

катализаторы. В основе каталитической системы лежит кордиеритовый блок сотовой структуры, что обусловлено требованием высокой механической прочности и термической устойчивости. Поскольку для эффективной работы катализатора необходим носитель с развитой поверхностью, то на кордиерит наносят слой вторичного носителя и активный компонент (Pt, Pd и/или Rh) [1]. В качестве вторичного носителя, как правило, используют гамма фазу оксида алюминия или смесь гамма/дельта/тэта фаз [2]. Для повышения термостабильности носителя, а также с целью увеличения функции запасания кислорода оксид алюминия может быть допирован оксидом циркония и/или оксидами редкоземельных элементов [3-4].

Одним из показателей, отражающих термическую стабильность трехмаршрутных катализаторов, является способность сохранять каталитическую активность на приемлемом уровне после процедуры термического старения. Температура этой процедуры может отличаться в зависимости от условий старения и исследуемых факторов, однако, как правило, она лежит в интервале $800 \leq T_{ag} \leq 1300$°C. Особый интерес представляет поведение каталитических систем при температурах до 1000-1050°C [5-8]. В ходе длительной высокотемпературной эксплуатации имеет место дезактивация катализаторов. Среди причин дезактивации можно выделить следующие процессы: спекание палладия и образование крупных агломератов; взаимодействие родия с OH-группами носителя, переход в ионную форму и диффузия ионов в объем носителя; поверхностная диффузия Pd и Rh, приводящая к образованию термодинамически стабильных сплавных частиц.

Хорошо известно, что оксид алюминия существует в виде нескольких метастабильных кристаллических структур и термодинамически стабильной альфа фазы [8]. В результате температурных воздействий носитель претерпевает структурные фазовые переходы (от тетрагональной гаммы и дельты до моноклинной тетты и гексагональной альфы), происходит снижение удельной поверхности, а также изменение поверхностных свойств. При этом реализуется механизм «зародышеобразования – роста», в результате чего размер кристаллитов увеличивается от 20 нм для гаммы до 70-150 нм для альфы [9]. Поскольку данный процесс является стадийным, в определенный момент времени носитель перестает быть однородным по фазовому составу, образуются зародыши новых фаз, и как следствие, возникают области локального напряжения. На рис. 1 представлены данные РФА для образцов носителя, прокаленных при температурах 720 и 800°C. Рентгенограммы свидетельствуют о наличии в этих образцах лишь фазы γ-Al_2O_3. Прокалка носителя при 1000°C приводит к переходу в фазу δ-Al_2O_3, причем фиксируется незначительная примесь фазы θ-Al_2O_3. Следует отметить, что наличие небольшой примеси θ-фазы в этих образцах надежно детектируется люминесцентными методами. Также известно, что θ-фаза отличается от гаммы и дельты по плотности (3.2 g/cm^2 для гаммы и дельты, 3.56 g/cm^2 для тетты) [8]. Таким образом, можно предположить, что носитель δ-Al_2O_3, используемый в

настоящей работе, характеризуется структурой с локальными неоднородностями и искажениями.

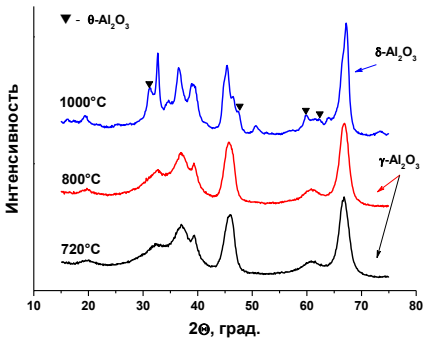


Рис. 1. Дифрактограммы образцов оксида алюминия, прокаленных при различных температурах.

Обработка носителя при 800°C (по данным метода БЭТ) приводит к незначительному изменению объема пор, в то время как значения среднего диаметра и удельной поверхности снижаются приблизительно на 7%. После прокалки при 1000°C на 20% снижается объем пор, на 33% - средний диаметр, на 39% - удельная поверхность. Можно заключить, что исследование влияния природы носителя на состояние катализаторов необходимо проводить при температурах до 800°C, когда оба носителя не будут претерпевать значимых изменений, как фазовых, так и текстурных. Изучение образцов катализаторов, обработанных при температурах свыше 800°C, позволит оценить вклад фазовых переходов в процесс их дезактивации.

Важным отличием дельта фазы является ее стабильность при температурах термостарения. Это означает, что на процессы эволюции нанесенных на нее активных центров не будут сказываться эффекты, связанные со структурными превращениями носителя в результате его фазовых превращений.

В ходе выполнения данной работы было установлено, что при использовании гамма оксида фазовые переходы носителя в высокотемпературной области (более 800°C) не носят критический характер с точки зрения дезактивации Pd-Rh катализаторов сплавного типа. Природа носителя играет гораздо более важную роль. Несмотря на то, что характеристики для свежеприготовленных образцов на гамма и дельта фазах оксида алюминия сопоставимы, характер высокотемпературного воздействия на эти системы различен. В случае дельта модификации начальная активность и стабильность образцов в форсированном термостарении (до 800°C) превосходит таковые для γ-Al_2O_3. Однако в ходе высокотемпературного термостарения диффузия родия в объем дельта фазы возрастает в разы, а эффект стабилизации не наблюдается даже для биметаллического сплава. Вероятной причиной наблюдаемой закономерности является фазовая неоднородность δ-Al_2O_3 ввиду наличия примесей тетта и альфа фаз. Помимо этого, для данного носителя характерно интенсивное спекание частиц палладия.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №16-33-00359 и №16-08-01283).

1. Heck R.M., Farauto R.J. () Catalytic Air Pollution Control: Commercial Technology, second ed. Wiley, New York, 2002.
2. Nunan J.G. et al. Three-way catalyst having an upstream multi-layer catalyst. U.S. Patent 8,323,599, 2012.
3. Wu X., Wu X., Liang Q., Fan J., Weng D., Xie Z., Wei S. () // Solid State Sci., 2007. Vol. 9. P. 636-643.
4. He X., Sun J., Huan Y., Hu J., Yang D. // J. Rare Earth, 2010. Vol. 28. P. 59-63.
5. Shubin Yu.V., Plyusnin P.E., Korenev S.V. // J. Alloy Compound, 2015. Vol. 622. P. 1055-1060.
6. Matsouka V., Konsolakis M., Yentekakis I.V., Papavasiliou A., Tsetsekou A., Boukos N. // Top. Catal., 2011. Vol. 54. P. 1124-1134.
7. Zheng Q., Farrauto R., Deeba M. // Catalysts, 2015. Vol. 5. P. 1797-1814.
8. Shackelford J.F., Doremus R.H. Ceramic and glass materials: structure, properties and processing. Springer Science+Business Media, New York, 2008.
9. Bowen P., Carry C. // Powder Technol., 2002. Vol. 128. P. 248-255.

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СИСТЕМ ДЛЯ РАЗЛОЖЕНИЯ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ СУБСТРАТОВ

Ведягин А.А.[1,2], Мишаков И.В.[1,2,3], Бауман Ю.И.[1], Бедило А.Ф.[1]
[1]*Институт катализа СО РАН, Новосибирск*
[2]*Томский политехнический университет, Томск*
[3]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*
vedyagin@catalysis.ru

Бурный рост химической промышленности в XX веке привел к появлению и массовому производству галогензамещенных углеводородов, из которых наиболее важными являются хлоруглеводороды (синтез полимеров) и фреоны (холодильная техника). По разным оценкам, объем накопленных хлорорганических отходов в России превысил 1 млн. тонн. Подавляющее большинство этих соединений являются ксенобиотиками, наносящими существенный вред экологии при их попадании в окружающую среду. Доказано, что повышенная эмиссия летучих галогензамещенных углеводородов в атмосферу играет ключевую роль в усилении парникового эффекта и разрушении озонового слоя Земли.

Разработка новых катализаторов и сорбентов для обезвреживания галогензамещенных углеводородов и фреонов представляется одной из важных задач современного катализа и материаловедения. По сравнению с существующими методами утилизации, адсорбционные и каталитические технологии имеют ряд неоспоримых преимуществ, среди которых высокая эффективность, отсутствие побочных загрязнителей и одновременное получение ценных наноматериалов. В докладе будут рассмотрены два принципиально различных подхода к переработке галогенуглеводородов $C_xH_yX_z$ (где X – галоген) с использованием наноструктурированных сорбентов и каталитических систем:

1. *Деструктивная сорбция*. Метод основан на хемосорбции и последующем разрушении адсорбированных молекул $C_xH_yX_z$ с протеканием твердофазной реакции замещения решеточного кислорода O^{2-} в структуре сорбента (например, MgO или CaO) на ионы галогена X^- [1, 2];
2. *Каталитическое разложение по механизму карбидного цикла*. Процесс протекает на самоорганизующихся катализаторах $Ni_{1-x}M_x$ и приводит к «извлечению» углерода из молекул $C_xH_yX_z$ в виде наноструктурированных графитоподобных волокон [3, 4].

Особенности синтеза и функционирования упомянутых сорбентов и катализаторов будут более подробно рассмотрены ниже.

1. Деструктивная сорбция CF_2Cl_2 на аэрогельных сорбентах MgO и VO_x/MgO

В основе синтеза нанодисперсных оксидных систем с высокой адсорбционной емкостью лежит аэрогельная золь-гель технология, в которой используют автоклавную сушку геля $VMg(OH)_x$ в сверхкритических условиях. Разработанный метод позволяет синтезировать нанокристаллические оксиды MgO и VO_x/MgO ($d_{кр.}$ = 2-5 нм) с очень высокой удельной поверхностью (до 500 $м^2$/г) и равномерным распределением ванадия в структуре MgO.

Синтезированные аэрогельные сорбенты MgO и VO_x/MgO обладают высокой реакционной способностью в процессе деструктивной сорбции фреона-12 (CF_2Cl_2) [2]. Изучена кинетика деструктивной сорбции, характеризующаяся необычно длительным индукционным периодом (ИП), предшествующим бурной топохимической реакции, в результате которой происходит замещение кислорода решетки на фтор (рис.1). В качестве основного твердофазного продукта реакции образуются частицы MgF_2, содержащие инкапсулированный оксид магния (до 50%).

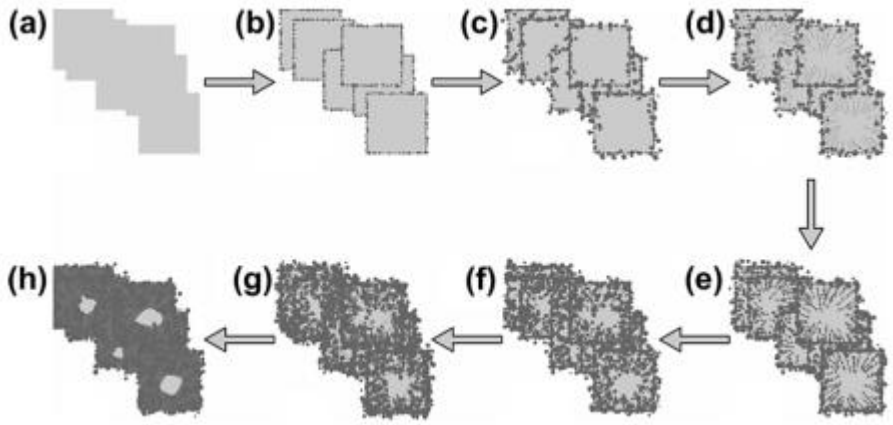


Рис. 1. Схематическое изображение этапов деструктивной сорбции CF_2Cl_2 (фреона-12) на аэрогельном MgO с образованием фазы MgF_2.

Показано, что добавка небольшого количества оксида ванадия (1%) способствует резкому сокращению продолжительности ИП и увеличению глубины превращения MgO до 100% [5].

2. Разложение $C_2H_4Cl_2$ на самоорганизующихся катализаторах $Ni_{1-x}M_x$

Данный способ предполагает разложение галогензамещенных субстратов с «фиксацией» в твердой фазе атомов углерода (а не галогена, как в предыдущем случае). Процесс реализуется в рамках общеизвестного механизма карбидного цикла (МКЦ) на металлах подгруппы железа, которые катализируют разложение субстрата и рост углеродного продукта в форме графитоподобных нитей субмикронного диаметра.

Разработан специальный подход к синтезу эффективных каталитических систем для утилизации хлоруглеводородов (например, 1,2-дихлорэтана – основного компонента отходов производства винилхлорида). В основу подхода положено явление углеродной эрозии массивных сплавов $Ni_{1-x}M_x$ (рис. 2а) при их контакте с агрессивной реакционной средой. В результате быстрой дезинтеграции сплавов происходит спонтанное формирование каталитической системы (рис. 2б), состоящей из дисперсных частиц, выступающих в роли центров роста углеродных нитей сегментированной структуры (рис. 2г, д).

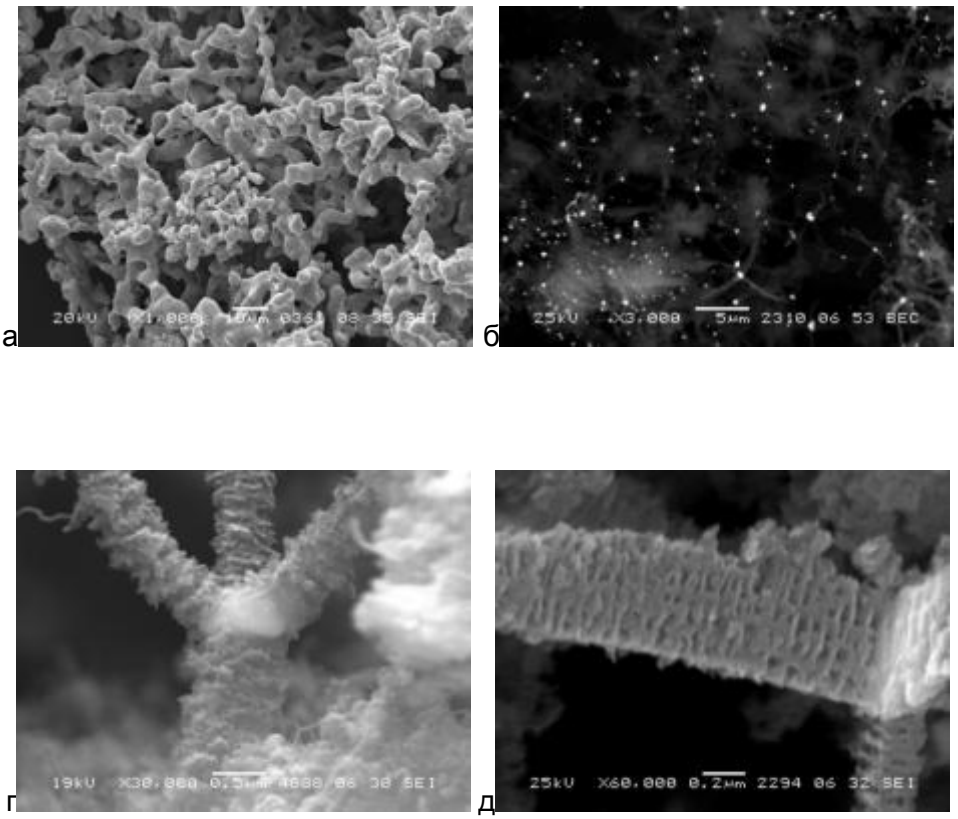


Рис. 2. Снимки СЭМ: **а –** исходный микродисперсный сплав $Ni_{0.95}Cr_{0.05}$, полученный спеканием солей-предшественников в атмосфере H_2 при 800ºС; **б –** активные центры роста углеродных нитей, образующиеся в результате углеродной эрозии сплава $Ni_{0.95}Pd_{0.05}$ в парах $C_2H_4Cl_2$ при 600ºС; **в –** мультинаправленный рост углеродных нитей на самоорганизующихся катализаторах $Ni_{0.99}Cu_{0.01}$; **г –** углеродная нить сегментированной структуры (сплав $Ni_{0.98}Fe_{0.02}$, $C_2H_4Cl_2/H_2$, 600ºС).

Углеродный продукт, образующийся в результате каталитической переработки дихлорэтана, имеет высокие текстурные показатели ($S_{уд.}$ – 300-400 м^2/г, $V_{пор}$ – 0.5-0.7 см^3/г) и может рассматриваться в качестве перспективной добавки, повышающей триботехнические характеристики смазочных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты №16-33-60074 и №15-03-08070).

1. Koper O.B., Klabunde K.J. Chem. Mater., 1997, V. 9(2), P. 2481.
2. Mishakov I.V., Zaikovskii V.I., Heroux D.S. et.al. J. Phys. Chem. B, 2005, V. 109, P. 6982.
3. Mishakov I.V., Bauman Yu.I., Korneev D.V., Vedyagin A.A. Topics in Catalysis, 2013, V. 56(11), P. 1026.
4. Rudnev A.V., Lysakova A.S., Plyusnin P.E. et.al. Inorg. Mater., 2014, V.50(6), P. 613.
5. Ilyina E.V., Mishakov I.V., Vedyagin A.A., Bedilo A.F., Klabunde K.J. Microporous and Mesoporous Materials, 2013, V.175, P. 76.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ АДЖИНАУРСКИХ ТИТАНОМАГНЕТИТОВЫХ КОНЦЕНТРАТОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ ЖЕЛЕЗНОГО ПОРОШКА И «ИСКУССТВЕННОГО РУТИЛА».

Гасымова А.М., Шарифова И.Г.

Институт Катализа и Неорганической химии им М. Нагиева Национальной Академия Наук Азербайджана (НАНА), Баку

gasimova_1982@list.ru

Потребность в обеспечении производства металлического титана и $TiCl_4$ в техническом TiO_2, ввиду отсутствия, в основном, кроме Австралии природных залежей рутильного сырья, стало важной задачей. Поэтому ведется поиск рациональных способов получения технической TiO_2 – «искусственного рутила» из более дешевых тианомагнетитовых концентратов. Исследованные нами титаномагнетитовые концентраты Аджинаурских песчаников, содержащие в своем составе до 7% TiO_2 – ценное комплексное сырье для получения помимо железного порошка технической TiO_2 – «искусственного рутила».

Применение в титановом производстве технической TiO_2 с содержанием 97-98% TiO_2 и минимальным количеством нежелательных примесей позволяет унифицировать технологию производства $TiCl_4$ и далее металлического титана, снизить расход электроэнергии до 10 тыс.квт.-ч. (в расчете на 1 тонну титана), упростить технологию очистки титана от примесей, снизить расход хлора и выход побочных хлоридов в 10-15 раз и т.д. Поэтому требования на качество технической TiO_2 при его 97-98%-ном содержании определяются составом примесей, которые не должны превышать следующих пределов: Fe_2O_3 – 1-3%, SiO_2 – 1,2%, CaO – 0,2%, MgO – 0,2%, Al_2O_3 – 0,1%, Cr_2O_3 – 0,1%, V_2O_5 – 0,02% [1] (табл.).

Исходя из указанных требований, во многих странах мира получили развитие работы по разработке эффективных способов получения из сырьевых материалов технической TiO_2 или «искусственного рутила», которые подразделяются на кислотные, металлургические и химико-металлургические. Многие из кислотных методов включают нежелательное для наших условий сернокислотное или солянокислотное выщелачивание железа из титаномагнетитовых концентратов или руд с сохранением свободной TiO_2 в твердом остатке, так как основную составляющую сырья – железо переводят в неэкономичные железосодержащие растворы.

Наряду с кислотными методами, получили распространение металлургические способы получения технической TiO_2, которые подразделяются на восстановительный обжиг концентратов с щелочными добавками, на другие способы использующие твердофазное восстановление оксидов железа, на выплавку богатых титановых шлаков и селективную кристаллизацию титановых минераллов из расплавов [2]. Хотя эти методы

позволяют получать титановые концентраты, содержащие до 80-90% TiO_2, но по качеству они мало чем отличаются от высокотитанистых шлаков и мало пригодны для непосредственного получения металлического Ti и его диоксида через тетрохлорид.

Изменение составов компонентов во время переработки Аджинаурских титаномагнетитовых концентратов.

Продукты перераб. Аджинаурск. песчан.	Содержание компонентов, %									
	Fe_3O_4	$Fe_{мет}$	TiO_2	V	MnO	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2CO_3
Титаномагнетитовый концентрат	74.5 $Fe_{об}$53,9		7	1	0.7	11.8	3.1	1.2	0.7	
Офлюс. 25% соды окатыши до восстан.	59.6		5.6	0.8	0.56	9.44	2.48	0.96	0.56	20
Офлюс.окатыш после восст. Ст.восст.-98%	1.43	50.39	6.68	0.96	0.67	11.25	2.96	1.14	0.67	23.85
При выщелач. V, Cr, часть Si, Al, Na_2CO_3 уходят в ванадат. раст-ры, до 60% $Fe_{мет}$ извлекается при магн. сепарац.										

Немагн. фр-я – титанов. коннцентрат	$Fe_{общ}$	TiO_2	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O
	5 – 6,5%	37,7 – 40%	7 – 9%	7 – 8%	6 – 7%	7 – 8%	7-8%

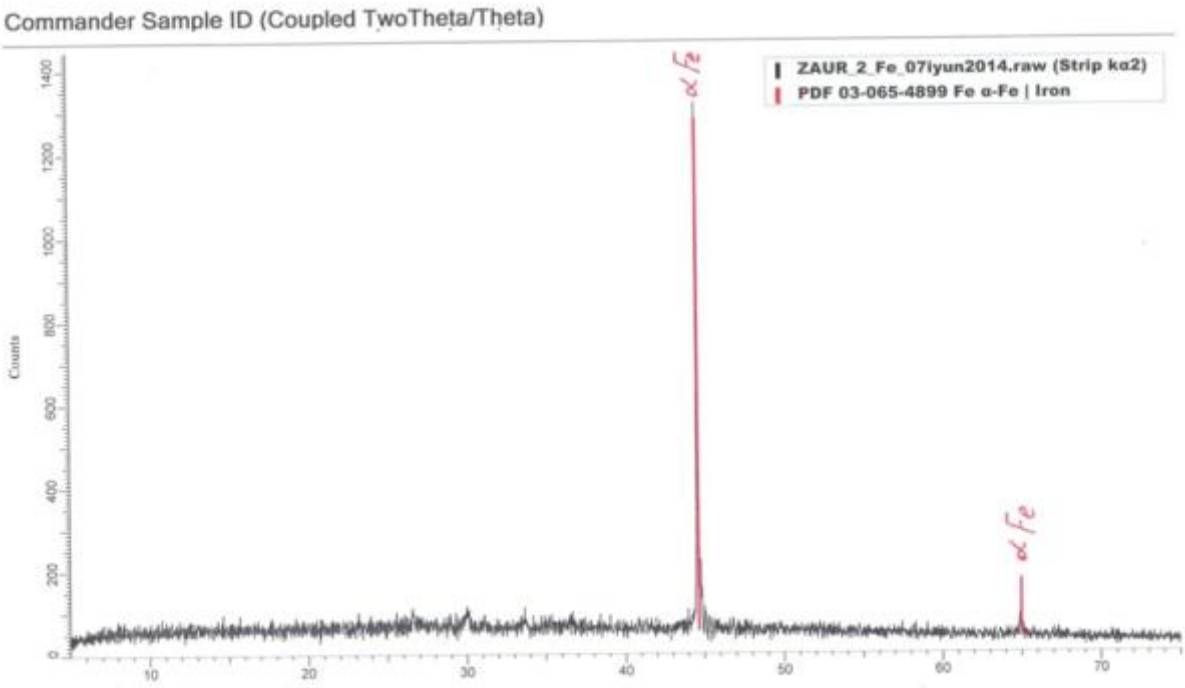
В «искусственном рутиле» содержание примесей не должно превышать: Fe_2O_3 – 1-3%, SiO_2 – 1,2%, Al_2O_3 - 0,1%, CaO – 0,2%, MgO – 0,2%, Cr_2O_3 – 0,1% и V_2O_5 – 0,02%.

Описанные методы переработки железотитанового сырья большей частью не могут учитывать требования и особенности комплексного подхода к титаномагнетитовым концентратам, содержащим большие количества оксидов железа и относительно малые количества титана. Поэтому основой технологического подхода комплексной переработки этих концентратов должен оставаться разработанный в нашем институте НАНА процесс внедоменного прямого восстановления железа природным газом в твердой фазе с извлечением сопутствующих ценных компонентов.

С этой точки зрения, при комплексной переработке титаномагнетитовых концентратов Аджинаурских песчаников мы придерживались необходимости разработки рационального экономичного метода получения технической TiO_2 при одновременном получении кондиционного железного порошка для порошковой металлургии, путем использования доступных и дешевых материалов для гидрохимической очистки титановой фракции от примесей после отделения полученного железного порошка.

На рисунке представлена дифрактограмма магнитной фракции железного порошка, полученного из титаномагнетитового концентрата, восстановленного при 900^0C, после

сепарации, промывки и сушки. На дифрактограмме полностью исчезли пики оксидов железа и другие компоненты, она состоит только из пиков металлического α-железа, содержание которого достигает $Fe_{мет}$ – 98% при $Fe_{общ}$ – 99%, что соответствует требованиям предъявляемым порошковой металлургией к кондиционным железным порошкам.



Дифрактограмма железного порошка, полученного из Аджинаурских титаномагнетитовых концентратов, снятая на порошковом дифрактометре D2 Phaker фирмы «Aruker», Германия

Таким образом, титаномагнетитовый концентрат аджинаурских песчаников является новым перспективным источником комплексного сырья, а его рациональная малоотходная переработка способствует ресурсосбережению ценных видов минерального сырья республики.

1.Горощенко Я.Г.,Белякова Е.П., Козачек Н.Н. и др. Техническая двуокись титана и её получение из измененного ильменита сернокислотным методом. Киев. 1968, 96 с.

2.Байтенов Н.А., Рубан Н.Н., Сулейманов Э.Н., Мачкасов Е.И. Производство тетрахлорида и двуокиси титана. Алма-Ата, Наука, 1974, 254 .

НАНОТРУБКИ ZnO, СЕНСИБИЛИЗИРОВАННЫЕ АМОРФНЫМИ ЧАСТИЦАМИ Sb_2S_3

Гырдасова О.И., Ворох А.С., Кожевникова Н.С., Бакланова И.В.
Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург
gyrdasova@ihim.uran.ru

В последнее десятилетие большой интерес вызывает дизайн и получение функциональных материалов на основе наноструктурированных систем с заданными физико-химическими свойствами на основе оксида цинка ZnO. Устойчивый интерес к наноразмерным частицам ZnO связан с широким спектром областей его применения: газовые сенсоры, катализаторы, оптические излучатели, материалы для наноэлектроники, пьезоэлектрические преобразователи, люминесцентные материалы, полупроводниковые устройства [1,2].

В данной работе представлены результаты по получению композиционного материала на основе нанотрубок ZnO, синтезированных прекурсорным методом [3]. Квазиодномерные нанотрубки ZnO *in-situ* сенсибилизированы наночастицами аморфного сульфида сурьмы Sb_2S_3. Для сенсибилизации нанотрубок ZnO аморфными наночастицами Sb_2S_3 использовали метод химического осаждения из водных растворов. Для этого навеску ZnO массой 0.15 г помещали в 50 мл раствора, содержащего $5\cdot10^{-4}$ моль хлорида сурьмы (III) $SbCl_3$ и $15\cdot10^{-4}$ тиосульфата натрия $Na_2S_2O_3$ при начальном значении pH = 1.3. Осаждение проводили при температурах 298 K (образец 1) и 363 K (образец 2).

На рис.1а представлена рентгенограмма полученного осадка. Позиции максимумов интенсивности соответствуют основным рефлексам от оксидов сурьмы Sb_2O_5 и SbO_2 различной структуры (PDF No. 36-1163, 50-1376, 65-2446), а также от стибнита Sb_2S_3 (PDF No. 78-1347), представленных на Рис. 1а в виде линейчатых рентгенограмм. Широкие рефлексы на дифрактограммах свидетельствуют об аморфизации осадков. Размер частиц был определен по формуле Шеррера и составил от 0.6 до 2.8 нм.

Частицы несенсибилизированного ZnO представляют собой протяженные агрегаты микрометрового размера, имеющие тонкую волокнистую структуру (Рис. 1б). Ранее [3] с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии установлено, что волокна, формирующие эти агрегаты имеют трубчатое строение. По данным электронно-микроскопических исследований порошок Sb_2S_3 сильно агломерирован (Рис. 1в). Под микроскопом при увеличении порошка в 5000 раз видны лишь крупные (размером до 2 мкм) отдельные агломераты неправильной формы. Несмотря на отсутствие рефлексов от ZnO в рентгенограммах на Рис. 1г видно, что композиты «наследуют» микроструктуру ZnO. С помощью элементного анализа обнаружено, что трубчатые агрегаты состоят из атомов Zn (4 ат.%), Sb (69 ат.%), O (24 ат.%), S (3 ат.%), а шарообразные частицы – преимущественно из атомов Sb (45 ат.%) и S (50 ат.%) с незначительным количеством атомов O (5 ат.%).

Сопоставляя полученные данные с результатами дифракционного анализа, можно утверждать, что шарообразные частицы являются аморфным стибнитом Sb_2S_3, а трубчатые агрегаты состоят из аморфных наночастиц SbO_2 и Sb_2O_5 размерами 1-3 нм.

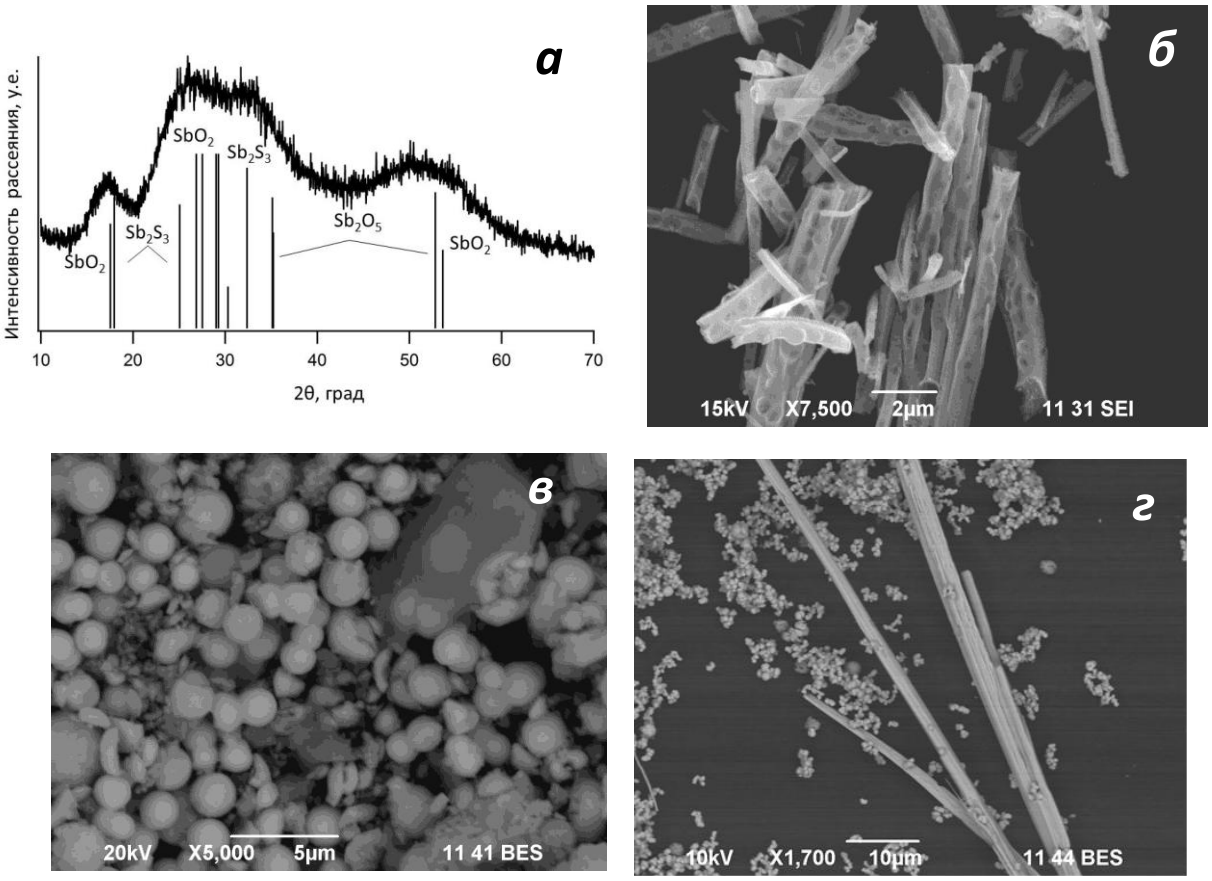


Рис. 1. Рентгенограмма осадка Sb_2S_3-ZnO и линейные рентгенограммы компонентов (а); морфология и микроструктура нанотрубок ZnO (б), аморфного Sb_2S_3 (в) и композита Sb_2S_3-ZnO, полученного при температуре синтеза 363 K (г).

Используя спектры поглощения, по краю собственного поглощения объекта, производился расчет ширины запрещенной зоны. С целью определения значений ширины запрещенной зоны образцов спектры поглощения были приведены к виду $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$. Зависимость коэффициента поглощения от частоты вблизи края поглощения описывается уравнением $\alpha(\nu)=[A(h\nu-E_g)^{1/2}]/h\nu$, где α – коэффициент поглощения, $h\nu$ – энергия фотона, E_g – оптическая ширина запрещенной зоны, A – постоянная, не зависящая от частоты ν. Значение ширины запрещенной зоны определялось экстраполяцией прямолинейных участков полученных кривых к пересечению с осью абсцисс в длинноволновой части спектра. Значение ширины запрещенной зоны составило для 1 и 2 образцов 2.01 и 1.98 эВ, соответственно, что подтверждает аморфное состояние Sb_2S_3 оранжево-красного цвета. Край собственного поглощения, характерного для ZnO, на спектрах поглощения в УФ/видимом диапазоне не проявляется, что доказывает однородность покрытия нанотрубок ZnO аморфными частицами Sb_2S_3. Данные рентгенофазового и энергодисперсионного

анализа указывают на частичное разложение исходных трубок ZnO в водных растворах и замещение поверхностных атомов Zn на атомы Sb, приводящее к образованию оксидов сурьмы.

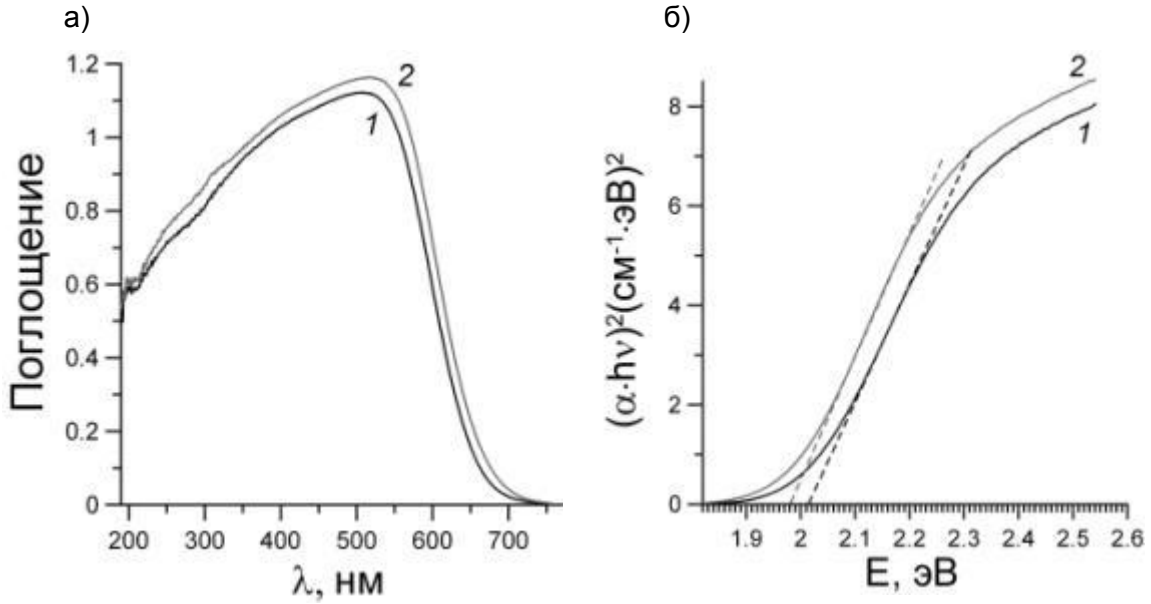


Рис. 2. Оптические свойства композитов Sb_2S_3-ZnO, полученных при температурах синтеза (1 – 298 K, 2 – 363 K): а) спектры поглощения; б) $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$.

Таким образом, химическая *in-situ* сенсибилизации нанотрубок ZnO наночастицами Sb_2S_3 приводит к формированию различных структур: 1) композитных наноструктурированных трубок $Sb_2S_3/Sb_xO_y/ZnO$; 2) шарообразных частиц Sb_2S_3 аморфной структуры. Исследованы кристаллическая структура, микроструктура, морфология и оптические свойства полученного материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы УрО РАН (Проект №15-6-3-20).

1. Петрова Е.В., Дресвянников А.Ф., Хисматова И.Н., Мустафина Р.Р. // Вестник Казанского технологического университета, 2012. Т. 15, № 14. С. 64-66.
2. Абдуллин Х.А., Бакранов Н.Б., Исмаилов Д.В., Калкозова Ж.К., Кумеков С.Е., Подрезова Л.В., Cicero G. // Физика и техника полупроводников, 2014. Т. 48, № 4. С. 487- 491.
3. Shalaeva E.V., Gyrdasova O.I., Krasilnikov V.N., Melkozerova M.A., Baklanova I.V., Buldakova L.Yu. // In: Nanocomposites, Nanophotonics, Nanobiotechnology, and Applications. Springer Proceedings in Physics. 2015. V. 156, Chapter 26. P. 313-335.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ ОБЩЕГО СОСТАВА $Me_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$ (Me= Ba, Sr, Ln= Pr, Nd, Sm, Gd)

Дерябина К.М., Зубаткина Л.В., Макарова А.Э., Дмитриева Е.С, Волкова Н.Е., Черепанов В.А.
Уральский федеральный университет им. Первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург
deryabina.ksenia@yandex.ru

Перовскитоподобные оксиды $ABO_{3\pm\delta}$ (где A – РЗЭ и/или ЩЗЭ; B – Cu, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) привлекают внимание исследователей как перспективные материалы для использования в электрохимических устройствах, таких как электроды в высоко- и среднетемпературных топливных элементах, кислородпроводящие мембраны, катализаторы дожигания выхлопных газов. В связи с этим целью данной работы является исследование влияния природы и концентрации метала в A-подрешетке на кристаллическую структуру, кислородную нестехиометрию и физико-химические свойства соединений общего состава $Me_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$ (Me= Ba, Sr, Ln= Pr, Nd, Sm, Gd).

Сложные оксиды состава $Me_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$ (Me= Ba, Sr, Ln= Pr, Nd, Sm, Gd) были синтезированы по глицерин-нитратной технологии на воздухе. Заключительный отжиг проводили при 1100°C на воздухе в течение 120 часов с промежуточными перетираниями в среде этилового спирта и последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Фазовый состав полученных оксидов определяли рентгенографически. Определение параметров элементарных ячеек осуществляли с использование программы «CelRef 4.0», уточнение – методом полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2008».

По данным РФА установлено, что образцы $Ba_{1-x}Pr_xFeO_{3-\delta}$ являются однофазными в интервале составов $0.1\leq x\leq 0.5$, $Ba_{1-x}Nd_xFeO_{3-\delta}$ - $0.3\leq x\leq 0.4$, а в рядах $Ba_{1-x}Sm_xFeO_{3-\delta}$ и $Ba_{1-x}Gd_xFeO_{3-\delta}$ образуются единственные соединения с $x = 0.375$ и $x = 0.365$ соответственно. Рентгенограммы всех однофазных оксидов были проиндексированы в рамках кубической ячейки пространственной группы *Pm3m.*

Для образцов, где в качестве ЩЗЭ использован стронций, установлены следующие интервалы гомогенности: $0.1\leq x\leq 0.3$ для $Sr_{1-x}Gd_xFeO_{3-\delta}$ и $0.1\leq x\leq 0.50$ для $Sr_{1-x}Sm_xFeO_{3-\delta}$. Рентгенограммы однофазных оксидов были проиндексированы в рамках кубической ячейки пространственной группы *Pm3m.* Оксиды на основе ферритов гадолиния и самария $Sr_{1-x}Gd_xFeO_{3-\delta}$ ($0.8\leq x\leq 1.0$) и $Sr_{1-x}Sm_xFeO_{3-\delta}$ ($0.85\leq x\leq 1.0$) имеют орторомбическую структуру (пр. гр. *Pbnm*). Из рентгенографических данных рассчитаны параметры элементарной ячейки всех однофазных оксидов. В качестве примера на рисунке 1 приведена рентгенограмма образца состава $Sr_{0.8}Gd_{0.2}FeO_{3-\delta}$.

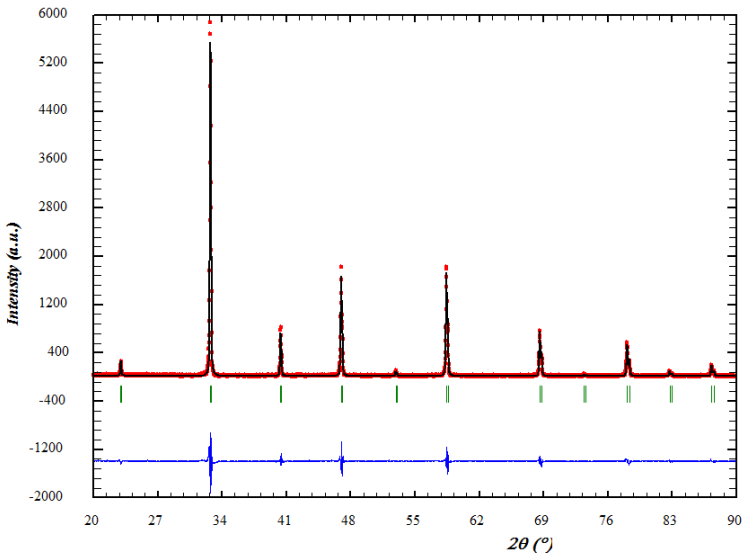


Рис.1 Рентгенограмма образца состава $Sr_{0.8}Gd_{0.2}FeO_{3-\delta}$ обработанная по методу Ритвелда

По данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) было обнаружено, что сложный оксид $Ba_{0.625}Sm_{0.375}FeO_{3-\delta}$ образует сверх-структуру, характеризующейся тетрагональной ячейкой с соответствующим 5-кратным увеличением параметра *c* ($a_p \times a_p \times 5a_p$), образующейся из-за чередования слоев содержащих только барий и самарий, а также смешанных слоев. Применение РФА не позволяет зафиксировать образование данной сверхструктуры из-за двойникования кристаллов в ортогональных направлениях и их обнаружение возможно лишь с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Для образцов $Ba_{0.6}Nd_{0.4}FeO_{3-\delta}$ и $Ba_{0.65}Nd_{0.35}FeO_{3-\delta}$ формирование пятислойной структуры происходит лишь частично. ПЭМ показала наличие отдельных доменов со сверхструктурой типа $a_p \times a_p \times 5a_p$, распределенных в матрице простого перовскита.

Для всех однофазных образцов методом термогравиметрического анализа (ТГА) была изучена кислородная нестехиометрия (δ) как функция температуры на воздухе. Абсолютное значение кислородного дефицита определяли методами йодометрического титрования и полного восстановления образцов в токе водорода. Установлено, что величина кислородной нестехиометрии в значительной степени определяется концентрацией ионов лантанида и природой 3-d металла. Показано, что величина содержания кислорода во всех образцах уменьшается с ростом температуры (рис 2).

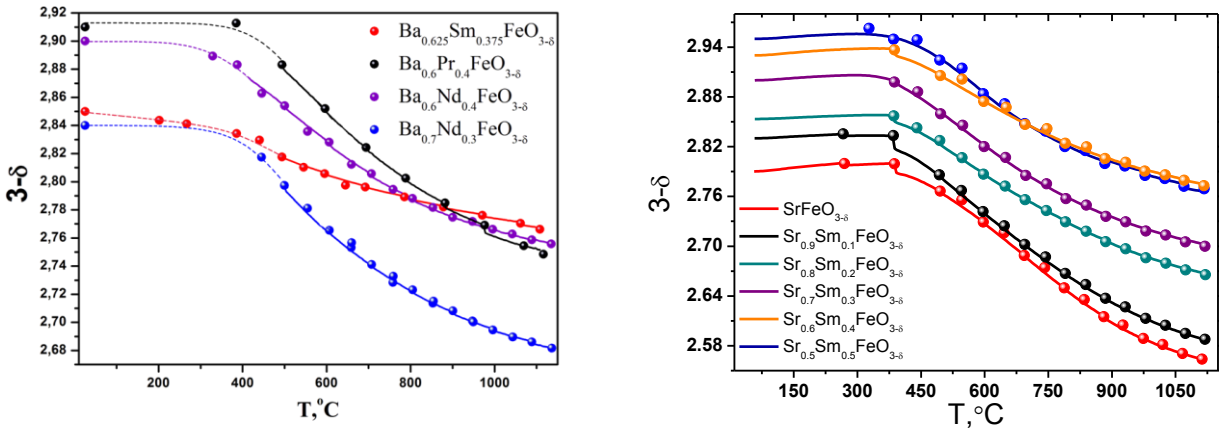


Рис 2 Температурные зависимости содержания кислорода в образцах $Me_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$ (Me= Ba, Sr, Ln= Pr, Nd, Sm)

4- контактным методом получены зависимости общей электропроводности и термо-ЭДС сложных оксидов $Ba_{0.625}Sm_{0.375}FeO_{3-\delta}$, $Ba_{0.7}Nd_{0.3}FeO_{3-\delta}$ и $Sr_{1-x}Sm_xFeO_{3-\delta}$ (x=0, 0.1) в зависимости от температуры на воздухе. Проводимость изучаемых оксидов растет с ростом температуры и достигает своего максимального значения при 300 - 500°C, дальнейшее увеличение температуры сопровождается уменьшением общей электропроводности всех образцов. Коэффициент Зеебека для всех образцов положителен во всем интервале измерений, что свидетельствует о преимущественно дырочном типе проводимости.

Значения коэффициентов термического расширения (КТР) сложных оксидов $Me_{1-x}Ln_xFeO_{3-\delta}$, рассчитанные из дилатометрических данных, приведены в таблице.

x	T,°C	КТР×10^6, K^{-1}
$Ba_{0.625}Sm_{0.375}FeO_{3-\delta}$	25-300	14.5
	300-1000	19.7
$Ba_{0.7}Nd_{0.3}FeO_{3-\delta}$	25-400	14.5
	400-1000	23.5
$Sr_{0.9}Sm_{0.1}FeO_{3-\delta}$	25-400	16.7
	400-1100	31.1
$Sr_{0.7}Sm_{0.3}FeO_{3-\delta}$	25-370	13.1
	420-1100	25.5
$Sr_{0.6}Sm_{0.4}FeO_{3-\delta}$	25-310	12.4
	310-1100	24.4
$Sr_{0.5}Sm_{0.5}FeO_{3-\delta}$	25-400	12.2
	400-1100	23.5

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук № МК-6159.2016.3

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Дышин А.А.[1], Елисеева О.В.[1], Бондаренко Г.В.[2], Киселёв М.Г.[1]

[1]*Институт химии растворов РАН, Иваново*

[2]*Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка*

aad@isc-ras.ru

Одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) известны комплексом уникальных электрических, оптических, и структурно-механических свойств. Большой интерес вызывает разработка новых конструкционных материалов на основе углеродных нанотрубок с полимерами. Подобные композиты, даже при незначительной концентрации нанотрубок, существенно изменяют физико-химические свойства полимеров. В литературе [1], описано улучшение механических и термических характеристик материалов при введении наноразмерных наполнителей.

Одним из наиболее эффективных методов введения углеродных нанотрубок в полимеры является обработка последних суспензиями УНТ в сверхкритическом диоксиде углерода [2]. Для эффективного армирования полимеров углеродными нанотрубками необходимо использовать устойчивые во времени суспензии нанотрубок в растворителях с низкой вязкостью. Для этой цели ранее была разработана методика получения суспензий ОУНТ в неводных растворителях [3, 4]. Важным аспектом является также растворимость полученных стабильных суспензий углеродных нанотрубок в сверхкритическом диоксиде углерода в широкой области параметров состояния.

Целью работы является армирование полиметилметакрилата (ПММА) одностенными углеродными нанотрубками (распределение нанотрубок по диаметру 1.4 – 1.5 нм, распределение нанотрубок по длине 0.5 – 1.0 нм) в среде сверхкритического диоксида углерода и изучение влияния введенного наполнителя на свойства полученного композитного материала.

Процедура и условия получения композитного материала приведены в докладе.

Для анализа полученного нанокомпозита использовали спектроскопию комбинационного рассеяния и термический анализ методами ТГ, ДТГ и ДСК.

КР-спектроскопия является одним из наиболее точных методов определения наличия ОУНТ, позволяющий судить о структуре и составе углеродных нанотрубок. Послойное

сканирование полученного композита с анализом тангенциальных мод характерных для ОУНТ позволяет сделать заключение о равномерном распределении нанотрубок по всему объему получившегося нанокомпозита.

В случае немодифицированного полимера термодеструкция протекала в трехстадийно завершаясь при 365°С. Термическая деструкция нанокомпозита, содержащего углеродные нанотрубки, протекала в одну стадию; максимальная скорость потери массы достигалась при температуре 385°С.

По данным ДСК температуры стеклования композита и начала его интенсивного термолиза были выше, чем для исходного полимера.

Обработка полиметилметакрилата суспензией одностенных углеродных нанотрубок в среде сверхкритического диоксида углерода позволяет получить композиционный материал с повышенной, по сравнению с исходным полимером, термостабильностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты 14-03-00116-а и 14-03-00166-а).

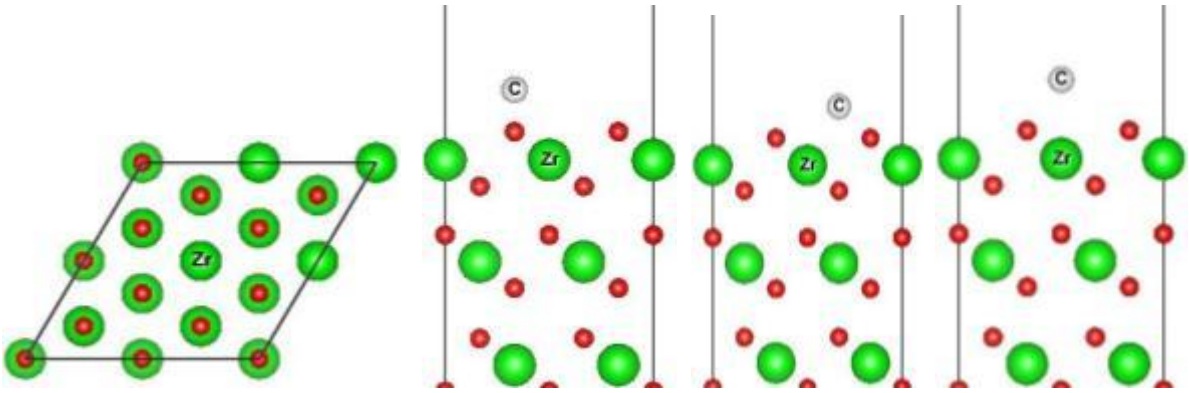
1. McNally T., Pötschke P. Polymer–carbon nanotube composites. Preparation, properties and applications. USA. Philadelphia. Woodhead Publishing Limited, 2011. 820 p.
2. Kazarian S.G. // Polymer Science, Ser. C, 2000. Vol. 42. No. 1. P. 78-101.
3. Дышин А.А., Елисеева О.В., Бондаренко Г.В., Колкер А.М., Захаров А.Г., Федоров М.В., Киселев М.Г. // Журн. физ. Химии, 2013. Том 87. № 12. С. 2110-2115.
4. Дышин А.А., Елисеева О.В., Бондаренко Г.В., Киселев М.Г. // Журн. физ. химии, 2015. Том 89. № 9. С. 1415-1419.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КУБИЧЕСКОГО ZrO_2 С АТОМАРНЫМ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМ УГЛЕРОДОМ

Еняшин А.Н.[1], Медведева Н.И.[1], Ахметшина Л.Ш. [2]
[1] *Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург*
[2] *Уральский федеральный университет, Екатеринбург*
enyashin@ihim.uran.ru

Первопринципным методом в рамках функционала электронной плотности проведено исследование взаимодействия углерода с (111) поверхностью идеального кубического ZrO_2 и дефектного по кислороду ZrO_{2-x}. Для моделирования взаимодействия атомарного углерода с поверхностью рассмотрены модели, включающие позиции углерода над поверхностью (адсорбция углерода, Рис.1), в поверхностном слое и приповерхностных слоях (абсорбция и хемосорбция углерода). Для каждой модели проведена оптимизация геометрии и

рассчитаны энергии связи, на основе которых установлены наиболее стабильные структуры в системе ZrO_2-C.

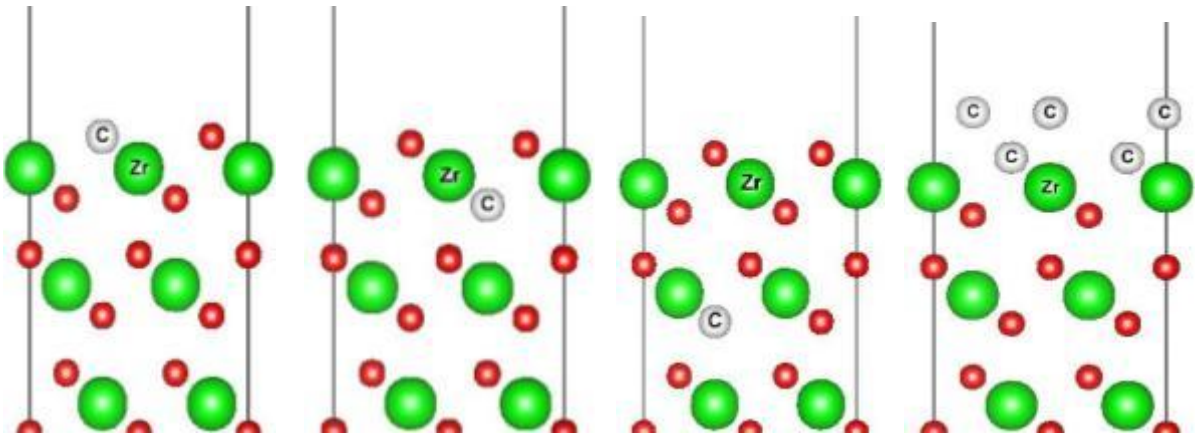


(а) (б) (в) (г)

Рис.1. Структурные модели адсорбции углерода на поверхности (111) ZrO_2. Вид поверхности (111) ZrO_2 сверху (а), и адсорбция атомарного углерода в позициях над атомами кислорода O1 (б), O2 (в) и циркония (г).

Установлено, что конфигурация адсорбированного углерода над цирконием (C^{Zr}, Рис.1г) является наименее вероятной. Адсорбция углерода над атомом кислорода первого слоя O1 (C^{O1}) предпочтительнее по энергии на 1.6-2.0 эВ в зависимости от концентрации адсорбированного углерода на поверхности. В этом случае углерод образует связь с атомом кислорода O1 с расстоянием C-O1 1.37 Å (расчеты молекулы CO предсказывают расстояние C-O равное 1.17 Å). Энергия связи для углерода в порах первого и второго слоя атомов кислорода ниже лишь на 0.1-0.2 эВ, чем для позиций C^{O1} и C^{O2}. Наиболее выгодной найдена позиция с реверсивным положением атомов C и O1: атомы O1 являются верхним слоем поверхности, а атомы C расположены ниже. Такая конфигурация понижает полную энергию на 2 эВ и в этом случае атом углерода связан как с O1 (1.20 Å), так и с тремя атомами циркония (2.54 Å). Резкое понижение энергии обусловлено образованием связанной пары C-O с межатомным расстоянием примерно равным молекулярному.

Рассмотрены энергии образования кислородных вакансий в зависимости от удаленности от поверхности. Расчеты полной энергии показали, что наиболее предпочтительным является образование вакансии во втором слое атомов кислорода (O2). Это позволяет сделать вывод о стехиометричности поверхностного слоя. Проведено моделирование замещения углеродом различных позиций кислорода в приповерхностных слоях (Рис.2а-2в).



(а) (б) (в) (г)

Рис.2. Структурные модели замещения углеродом атома кислорода в первом (а), втором (б) и четвертом (в) слоях, а также образования гексагонального углеродного монослоя (г) на поверхности (111) ZrO_2.

Установлено, что позиции (2а) и (2б) предпочтительнее позиции (2в) на 1.3 эВ и 0.27 эВ, соответственно. Таким образом, углерод должен замещать атомы кислорода на поверхности, а не находиться в более глубоких слоях. Моделирование двух гексагональных слоев углерода (Рис.2г) позволило предсказать энергетику и геометрию углеродной пленки на поверхности (111) ZrO_2. Атомы углерода первого слоя C1 удалены от атомов циркония на расстояния 2.2-2.8 Å и не находятся в одной плоскости. Эти атомы образуют ступенчатую структуру с различием в межплоскостных расстояний до ±0.5 Å. Ближайшие расстояния между атомами углерода C1 равны 1.31-1.33 Å, а расстояние Zr-C1 варьируется от 2.2 до 2.8 Å. В следующем слое длина связи C2-C2 также равна 1.31 Å и все атомы углерода C2 находятся в плоскости, удаленной от первого углеродного слоя на большое расстояние 3.3-3.7 Å. Геометрия этих углеродных слоев подобна графиту, где ближайшие атомы углерода находятся на расстоянии 1.42 Å, а межплоскостные расстояния намного больше (3.4 Å), что обусловлено наличием сильных ковалентных связей в гексагональной плоскости и слабых Ван-дер-Ваальсовских взаимодействий между плоскостями.

Проведенные расчеты позволили установить, что наличие углерода приводит к появлению пленки графитоподобного типа на поверхности (111) ZrO_2. Углеродные слои этой пленки слабо взаимодействуют между собой, что обусловливает легкое скольжение между ними. Таким образом, полученные результаты и выводы позволяют отнести механизм улучшения прочностных свойств ZrO_2 к образованию графитоподобной пленки на поверхности частичек ZrO_2.

Полученные в рамках первопринципного метода результаты были использованы для моделирования устойчивости углеродных наноструктур (нанотрубок и фуллеренов) в составе композитных систем с кубической циркониевой керамикой, стабилизированной иттрием – чистой или поверхностно модифицированной углеродом (Рис. 3). Моделирование

проводилось в молекулярно-динамическом режиме гибридным методом молекулярной механики и функционала электронной плотности в приближении сильной связи. Обнаружено, что наименее прочным элементом таких интерфейсом является сама керамика, поверхность которой несколько деформируется, согласно форме наночастицы, и даже в отсутствии наночастицы образует дислокации, благодаря частичной аморфизации структуры в местах с локально высокой концентрацией иттрия.

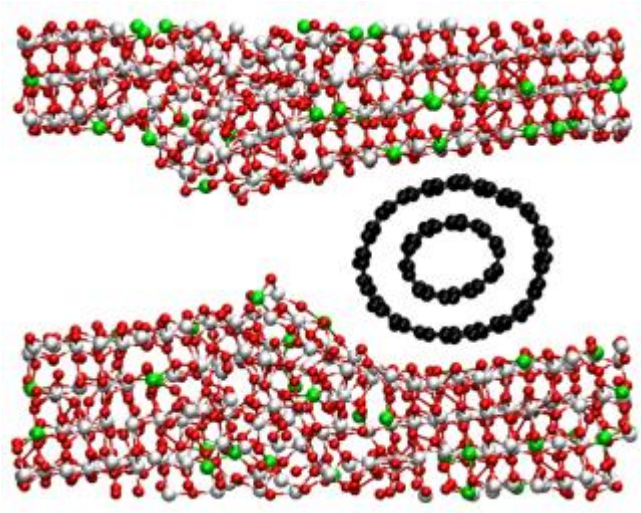


Рис.3 Кадр молекулярно-динамического моделирования прочности (5,5)@(10,10) нанотрубки на латеральное сжатие в интерфейсе циркониевой керамики, стабилизированной иттрием, при температуре T = 1800 K.

Работа выполнена при поддержке Программы УрО РАН (проект № 15-17-3-44).

НОВЫЙ ПОДХОД К АНАЛИЗУ КРИВЫХ НАПРЯЖЕНИЕ – ДЕФОРМАЦИЯ ДЛЯ СТЕКЛЯННЫХ И БАЗАЛЬТОВЫХ НЕПРЕРЫВНЫХ ВОЛОКОН

Ефремов В.А., Гутников С.И., Карташов А.А., Лазоряк Б.И.
Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва
v.a.yefremov@gmail.com, gutnikov@gmail.com

В работе представлена классификация и анализ кривых напряжение - деформация, полученных для 20 составов различных месторождений горных пород базальтового состава. Изучены 1033 разрывные кривые. Среднее число экспериментальных точек на один эксперимент составило 894.

Стеклянные волокна различного химического состава получали из предварительно полученных стекол соответствующих составов на лабораторной установке [1]. Для получения стекол смесь нагревали в платиновом тигле в высокотемпературной печи со

скоростью 300 °С/час до 1200 °С и 50 °С/час в интервале 1200 – 1600 °С, а затем выдерживали при температуре 1600 °С в течении 20 часов. Закалку стекол проводили путем быстрого выливания стекломассы при температуре 1550 °С в металлическую форму.Диаметр получаемых волокон регулировали с помощью изменения скорости вращения наматывающего аппарата. Для исследования использованы волокна диаметром 7 - 13 мкм.

Механические характеристики полученных волокон определяли на универсальной разрывной машине Hounsfield H100K-S. Образцы для исследования представляли собой отобранные из группы индивидуальные моноволокна, закрепленные с помощью эпоксидной смолы на бумажные рамочки, длина образцов составляла 10 мм. Скорость растяжения - 5 мм/мин (ГОСТ 6943.5).

Все полученные кривые нагрузка – деформация были разделены на 4 класса согласно их форме (рис .1). Два первых класса (линейная кривая и монотонная кривая) условно можно отнести к “простым”, класс 3 и класс 4 (излом и зигзаг) имеют более “сложный” вид кривой.

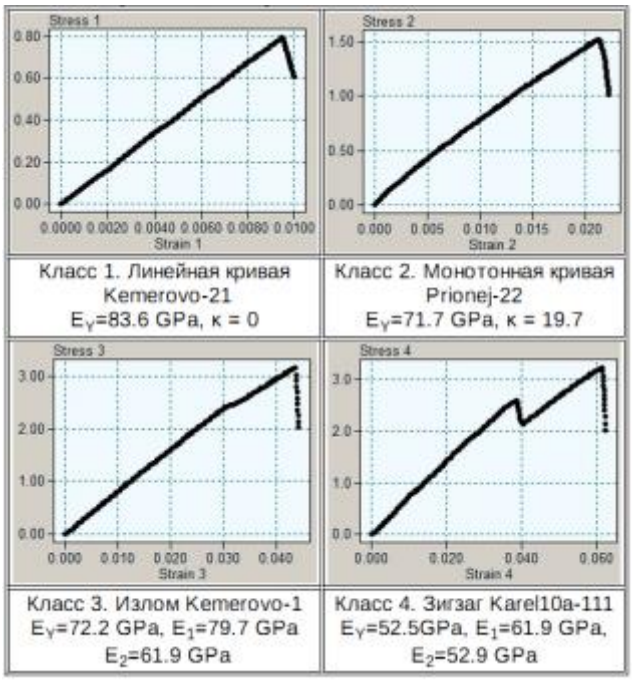


Рис. 1. Классы кривых напряжение – деформация базальтовых волокон

Для каждой из величин (предельная деформация (%), модуль Юнга (ГПа) и разрывное напряжение (ГПа) кривые были рассчитаны и классифицированы по указанным классам. Для графического представления полученных результатов применили стандартный подход, применяемый в методах обработки унивариантной статистики (Рис. 2).

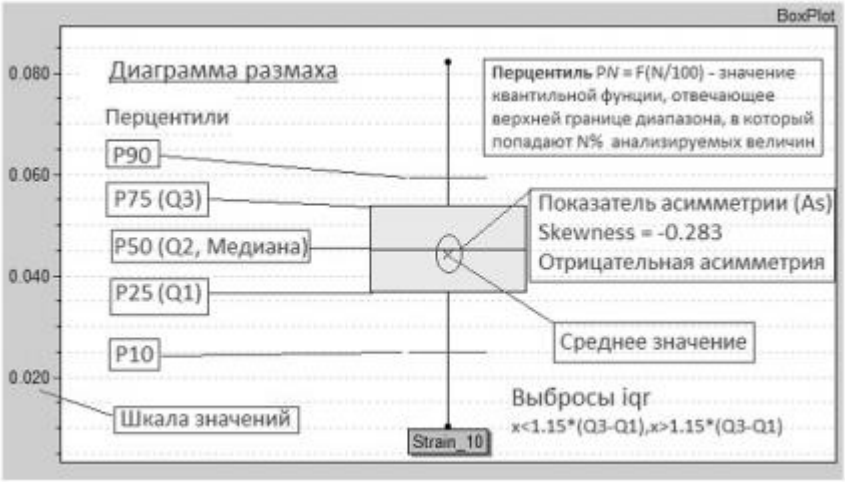


Рис. 2. Удобное графическое представление унивариантной статистики

Результаты обработки экспериментальных данных 1033 разных кривых представлены на рис 3.

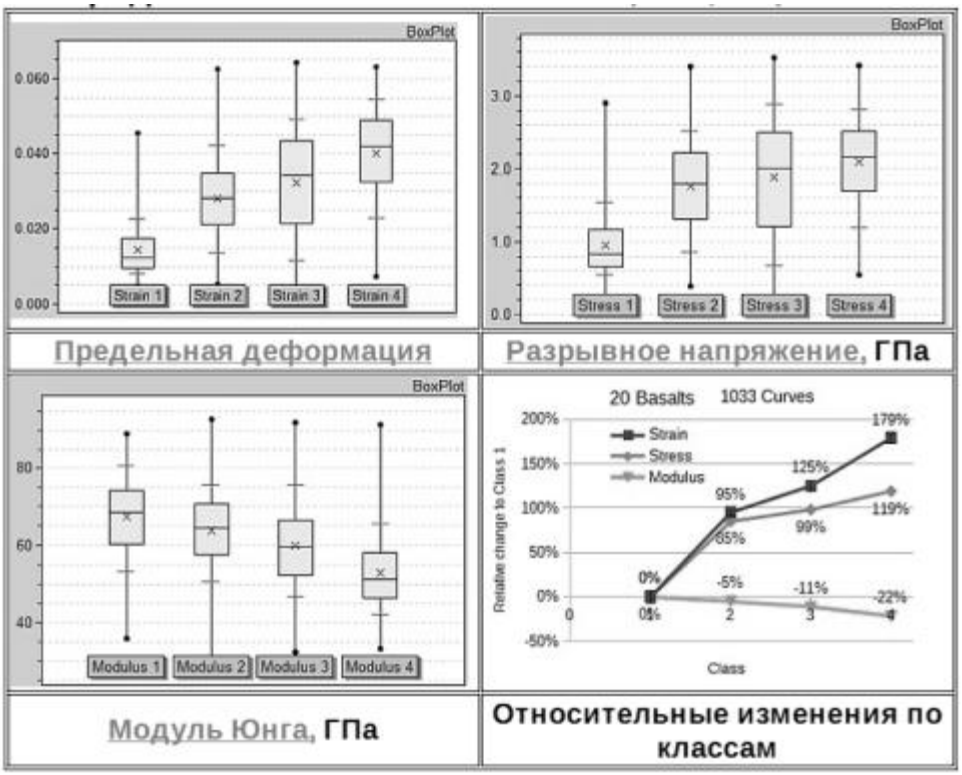


Рис. 3. Изменения разрывных характеристик совокупности базальтовых волокон но классам. Доля класса 1- 18%, 2 – 48%, 3 – 18%, 4 – 16% от общего количества.

На основании полученных данных можно отметить (рис. 3), что относительное увеличение разрывной нагрузки приводит к более существенной относительной деформации и незначительному падению модуля Юнга. Усложнение вида разрывной кривой сопровождается усилением этого фактора.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Москвы в рамках научного проекта № 15-38-70018«мол_а_мос».

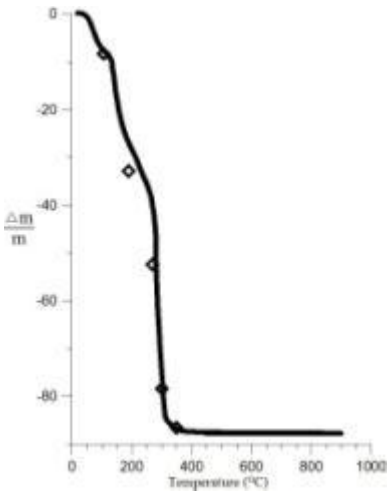
1. Gutnikov S.I.. Manylov M.S., Lipatov Ya.V. et al.// J. Non. Cryst. Solids. 2013. Vol. 368. P. 45.
2. Lohninger J. DataLab. URL: http://datalab.epina.at/en_home.html
3. Hyams D.J. CurveExpert and GraphExpert Software. URL: http://www.curveexpert.net/.
4. EasyFit - Distribution Fitting Software. URL: http://www.mathwave.com.
5. NIST/SEMATECH e-Handbook of Statistical Methods. URL: http://www.itl.nist.gov/div898/handbook/.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА $LiFe_5O_8$/C

Железников К.А., Шалаева Е.В., Заболоцкая Е.В., Келлерман Д.Г.
Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург
jeleznikov_5555@mail.ru

Шпинель $LiFe_5O_8$ кристаллизуется в двух полиморфных модификациях (α и β): упорядоченная (пространственная группа P_4332) и разупорядоченная (пространственная группа Fd-3m). Для сохранения феррита лития в неупорядоченном β-состоянии используется закалка от высоких температур [1]. $LiFe_5O_8$ в обеих модификациях является перспективным магнитным и резистивным материалом. Большой интерес вызывает также возможность использования феррита лития в качестве электродного материала для химических источников тока [2]. Для улучшения электрохимических характеристик часто в материал дополнительно вводят углерод.

В настоящей работе композит $LiFe_5O_8$/C получали глицин-нитратным методом [3]. С помощью рентгенофазового и термогравиметрического анализа рассмотрены этапы образования шпинельной фазы в аморфной углеродной матрице (Рис.1). Установлено, что кристаллическая фаза $LiFe_5O_8$ начинает образовываться при 300 °C. По данным сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (JSM 6390LA+JED-2300 и JEOL JEM- 200CX), размер частиц не превышает 50 нм. Показано, что удельная поверхность композита, определенная с использованием метода БЭТ (Брунауэра, Эмметта, Теллера) достигает 35 $м^2$/г. Интересным является то, что наряду с упорядоченной фазой α- $LiFe_5O_8$ в композите присутствует и высокотемпературная разупорядоченная β-модификация. Показано образование дислокационных петель в кристаллитах $LiFe_5O_8$. Определены особенности распределения железа, углерода и кислорода в композите.



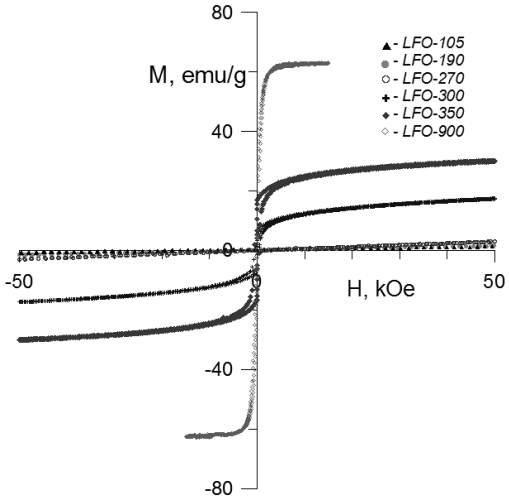


Рис. 1. Весовые изменения при формировании композита $LiFe_5O_8/C$

Рис. 2. Изменение магнитных свойств при формировании композита $LiFe_5O_8/C$

Рассмотрены магнитные свойства композита в широком интервале полей и температур (вибрационный магнитометр VSM-5T, Cryogenic; ЭПР спектрометр CMS 8400; лазерный анализатор LA-950V2 (Horiba); Рентгеновский дифрактометр XRD-7000 (SHIMADZU); дериватограф SETSYS Evolution 1750 (Setaram); анализатор удельной поверхности GEMINI VII (Micromeritics)). Установлено, что парамагнитное поведение системы сменяется суперпарамагнитным, а затем ферромагнитным (Рис.2). Анализ эволюции магнитных свойств позволил получить дополнительную информацию о стадиях формирования композита.

1.W. Cook , M.Manley. // Journal of Solid State Chemistry, 2010. Vol. 183. P. 322-326.

2.Wang X., Gao l., Li L., Zheng H., Zhang Z., Yu W., Qian Y. // Nanotechnology, 2005. Vol. 16. P. 2677.

3.N. Kamarulzaman, R.H.Y. Subban, et al. // Ionics, 2005. Vol. 11. P. 446-450.

ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ MoO_3 – НАНОСТЕРЖНЕЙ

Захарова Г.С.[1], Подвальная Н.В.[1], Lu Y.[2]

[1]*Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург*

[2]*Wuhan University of Technology, Wuhan, P.R. China*

volkov@ihim.uran.ru

Триоксид молибдена широко используется в катализе, для получения фото- и электрохромных материалов, электродных материалов в обратимых литиевых батареях. Тонкие пленки MoO_3 предложено использовать в качестве газовых сенсоров для определения концентрации газов NO, NO_2, CO, H_2, NH_3 в интервале температур 300–600^{0}C.

Особый интерес для материаловедения представляет наноразмерный триоксид молибдена с морфологией наностержней, наноремней, нанопроволоки. Очевидно, что MoO_3 в наноразмерном состоянии является перспективным материалом и может быть использован в качестве чувствительного элемента в производстве сенсорных устройств, ионоселективных электродов.

В настоящем сообщении представлены результаты по синтезу, морфологии, структуре и ионоселективным свойствам наностержней триоксида молибдена.

Гидротермальным методом синтеза получены наностержни триоксида молибдена диаметром 60 – 90 нм, длиной – несколько мкм (рис. 1).

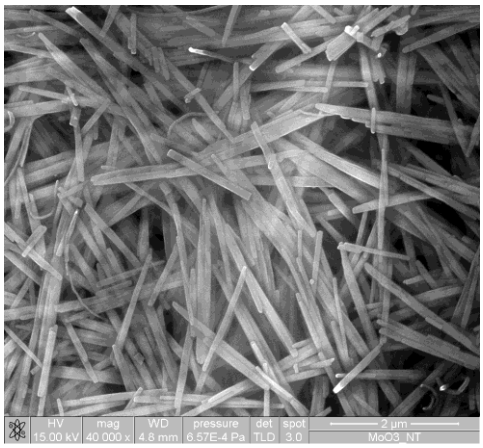


Рис. 1. СЭМ-изображение MoO_3-наностержней

Соединение кристаллизуется в орторомбической сингонии с пространственной группой P*bnm* и параметрами элементарной ячейки *a* = 3.951(2) Å, *b* = 13.856(1) Å, *c* = 3.700(1) Å, V = 202.545 $Å^3$. В ИК-спектре MoO_3–наностержней наблюдается три сильных пика валентных колебаний молибден-кислородных связей. Интенсивная полоса при 998 $см^{-1}$ относится к валентным колебаниям кратной Mo^{6+}=O-связи. Поглощение ИК–излучения при 868 и 820 $см^{-1}$ характеризует колебания мостиковых Mo-O-Mo связей, а при 550 $см^{-1}$ – колебания OMo_3. Широкая полоса с максимумом вблизи 3350 $см^{-1}$ указывает на присутствие в образце OH-групп. Деформационные колебания адсорбированных молекул воды проявляются при 1625 $см^{-1}$.

На основе MoO_3-наностержней разработан пленочный ионоселективный электрод. Данный электрод обладает водородной функцией в интервале $1 \leq pH \leq 5$ с угловым коэффициентом 54 ± 2 мВ/pH (рис. 2).

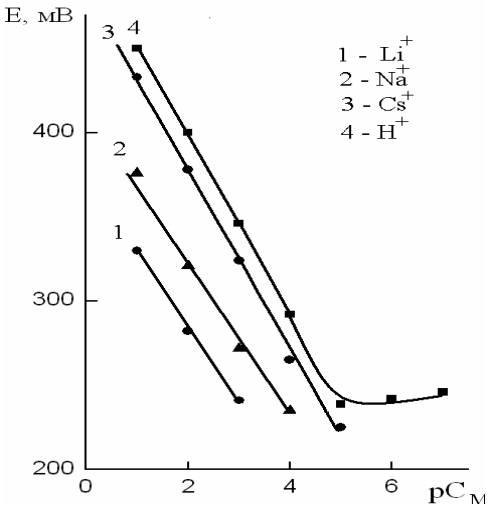


Рис. 2. Зависимости потенциалов электродов на основе MoO_3-наностержней от концентрации pC_M^+

В интервале 5.0 < pH ≤ 7.0 зависимость потенциал электрода от кислотности среды выражена слабо, но проявляет катионную функцию. Электрод реагируют на изменение концентрации ионов лития, натрия и калия в интервале 1 ≤ pC_M^+ ≤ 4 с угловым коэффициентом равным 45, 47 и 52 ± 2 мВ/ pC_M^+, соответственно (рис. 2). Рубидиевая и цезиевая функции проявляются в интервале 1 ≤ pC_M^+ ≤ 5 с угловым коэффициентом 56 ± 2 мВ/ pC_M^+. Потенциал электродной функции по катионам щелочных металлов определяется потенциалобразующей реакцией, описывающей образование твердого раствора внедрения на основе оксида молибдена:

$$MoO_3 + yM^+ + ye^- + nH_2O \leftrightarrow M_y(H_2O)_nMoO_3.$$

Аналогичные исследования ионоселективных свойств были проведены для коммерческого MoO_3 марки «ос.ч.», состоящего из частиц неправильной формы размером несколько десятков микрон. Электрод с мембраной из порошка коммерческого MoO_3 чувствителен к изменению концентрации ионов водорода в интервале 1 ≤ pH ≤ 5 с угловым коэффициентом 40 ± 2 мВ/pH. В интервале 1 ≤ pC_M^+ ≤ 4 электрод проявляет катионную функцию в растворах MCl (M = Na, K, Cs) с угловым коэффициентом равным 42, 45 и 51 ± 2 мВ/pC_M^+, соответственно. Очевидно, что значения угловых коэффициентов электродной функции значительно выше для электрода на основе MoO_3-наностержней. Это позволило сделать вывод о существенном влиянии размерного фактора и морфологии рабочего материала на его ионоселективные свойства.

Для выявления влияния посторонних ионов были определены значения потенциометрических коэффициентов селективности в присутствии мешающих катионов на примере калийного электрода. По степени влияния на работу калийного электрода их можно расположить в следующей последовательности:

$$Ca^{2+} > Sr^{2+} > Mg^{2+} > Ba^{2+} = Rb^+ > Cs^+ = Na^+.$$

Предлагаемый электрод достаточно селективен к ионам калия в присутствии однозарядных катионов и умеренно селективен к двухзарядным катионам. Согласно полученным данным, допустимые концентрации солей щелочных и щелочноземельных металлов, не мешающие определению калия, должны быть не выше 10^{-2} М и 10^{-3} М, соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РФ (проект № RFMEF161314X0002).

СИНТЕЗ, ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ТИТАНАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ГОЛЛАНДИТА И РАМСДЕЛЛИТА

Збойнова А.М., Синельщикова О.Ю., Беспрозванных Н.В., Кучаева С.К.
Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург
nastya_s08@bk.ru

Как показали исследования, состав ряда титанатов щелочных металлов может быть изменен в ходе ионнообменных реакций с кислыми растворами. Материалы, полученные выщелачиванием, сохраняют кристаллическую структуру предшественника, однако позиции щелочных металлов в ней частично или полностью заняты ионами водорода. Такое модифицирование состава, приводит к возникновению водородной проводимости и повышает энергоемкость электродных материалов на их основе [1]. Интересны также каталитические свойства этих фаз [2,3].

Задачами данной научно-исследовательской работы было получение ряда титанатов щелочных металлов различной структуры, определение оптимальных условий их выщелачивания и изучение каталитической активности полученных материалов.

В качестве объектов исследования были выбраны сложные оксиды типа голландита $K_{1.55}Li_{0.862}Ti_{7.398}O_{16}$ и рамсделлита $Li_2Cr_xTi_{3-0.75x}O_7$ при x=0.0 и 0.25. Основной особенностью данных классов минералов являются каналы или туннели различной конфигурации, образованные металл-кислородными октаэдрами, которые вытянуты вдоль одной из кристаллографических осей (см. рис.1). Щелочные катионы располагаются в туннелях, литий также частично входит в октаэдрические позиции каркаса.

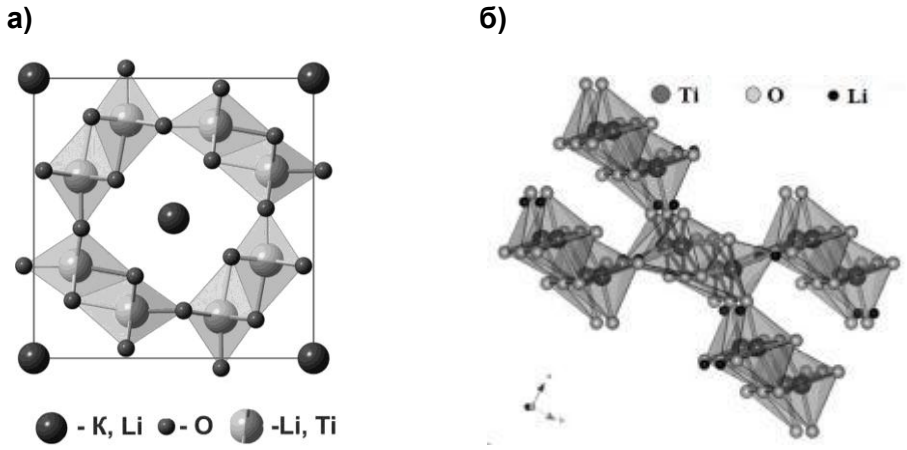


Рис. 1 Схемы исследуемых структур: а) голландита; б) рамсделлита

Синтез образцов осуществлялся по цитратно-нитратной методике, для этого использовались следующие реактивы: нитрат хрома – $Cr(NO_3)_3 \times 9H_2O$ (ч.д.а.), нитрат калия – KNO_3 (ч.д.а.) и нитрат лития $LiNO_3$ (ч.д.а.), хлорид титана – $TiCl_4$ (о.с.ч.), водный раствор аммиака – NH_4OH (о.с.ч.), азотная кислота – HNO_3, перекись водорода медицинская и лимонная кислота $C_6H_8O_7$.

Приготовление исходной смеси проводилось на основе гидратированного диоксида титана, который получали осаждением водного раствора хлорида титана раствором NH_4OH при pH = 9,5. Образовавшийся осадок многократно промывался дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид-ионы (с применением $AgNO_3$) и растворялся в минимальном количестве смеси концентрированных азотной кислоты (65%) и перекиси водорода (30%), взятых в объемном соотношении 3:7. Содержание TiO_2 в полученном растворе контролировалось весовым методом. После чего в него вводились заранее приготовленные водные растворы нитратов металлов и лимонной кислоты. Соотношение нитратов металлов соответствовало стехиометрии синтезируемой фазы. Количество лимонной кислоты вычислялось по пропорциям: $K_2Me_{2+x}Ti_{6-0.75 \cdot x}O_{16}$: $C_6H_8O_7$ = 1:5 и $Li_2Cr_xTi_{3-0.75x}O_7$: $C_6H_8O_7$ = 1 : 2.85. Далее медленным добавлением разбавленного раствора аммиака pH смеси доводилось до 6,5, что приводило к образованию золя, который в процессе выпаривания при 80 ^oC превращался в вязкий гель.

Гель сжигали в фарфоровых тиглях при температуре 650 ^oC с последующей выдержкой при этой температуре в течение трех часов. Если фазовый анализ образцов показывал неполное формирование искомой фазы, производилась дополнительная термообработка при температурах до 1000 ^oC для формирования соединений нужной кристаллической структуры.

Выщелачивание полученных образцов производилось в 5М растворе азотной кислоты. Обработка производилась при 100^oC, с выдержкой 1, 2, 3, 4 и 5 часов. После окончания химической обработки порошки тщательно промывались дистиллированной водой до

достижения нейтрального pH и просушивались в термостате при 80 ^{o}C, после чего контролировался их фазовый состав с использованием РФА. В результате такой химической обработки удается достичь полного удаления ионов лития из рамсделлитовой структуры, это подтверждается полным разложением образованных фаз при прокаливании выше 400°C (рис.2). Из голландита $K_{1.55}Li_{0.862}Ti_{7.398}O_{16}$, как подтвердили микрорентгеноспектральный анализ и количественный РФА прокаленных образцов, было удалено 84,2% калия. Выщелачивание завершается через 2-4 часа в зависимости от состава.

Каталитическая активность полученных материалов исследовалась на проточных установках в реакции окисления водорода. Объем гранул исследуемого образца фракции 0.8-1 мм составлял 4 см^3; расход газовоздушной смеси – 3.3 см^3/с. Анализ смеси производили на хроматографе Цвет-500.

а) **б)**

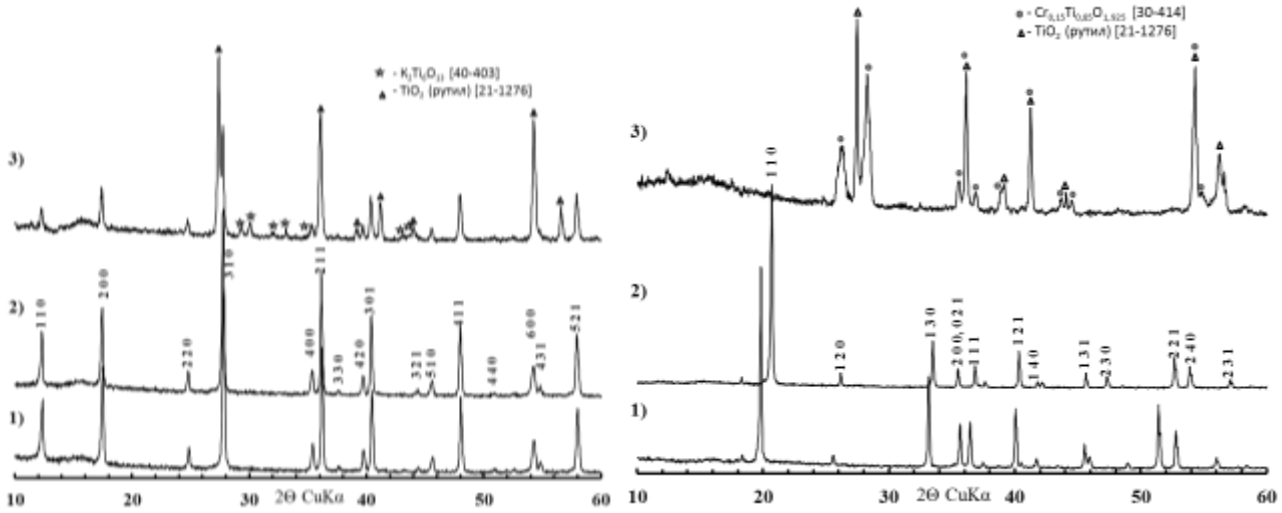


Рис. 2 Результаты РФА образцов состава: **а)** $K_{1.55}Li_{0.862}Ti_{7.398}O_{16}$ и **б)** $Li_2Cr_{0.25}Ti_{2.8125}O_7$: **1**- после синтеза; **2** – после выщелачивания в растворе HNO_3 (а) в течение 4ч., (б) 3ч.; **3** – после прокаливания выщелоченного продукта при 1000°C

В результате изучения каталитической активности образцов (см. таблицу) в реакции окисления водорода только для состава $Li_2Cr_{0.25}Ti_{2.8125}O_7$ наблюдалось повышение каталитической активности после химической обработки. Степень окисления 95 % на данном образце достигалась при 210°C, в том же интервале температур происходило окисление на голландитовом образце, остальные исследованные материалы

Таблица

Исходный химический состав по шихте и длительность выщелачивания	Температура достижения степени окисления H_2	
	50%	95%
$Li_2Ti_3O_7$	185	300
$Li_2Ti_3O_7$, 2ч.	180	450
$Li_2Cr_{0.25}Ti_{2.8125}O_7$	260	350
$Li_2Cr_{0.25}Ti_{2.8125}O_7$ 3ч	180	210
$K_{1.55}Li_{0.862}Ti_{7.398}O_{16}$, 4ч	168	230

окисляли 95 % водорода в интервале температур 300-450°С.

1. Sakao M., Kijima N., Akimoto J., Okutani T. // Solid State Ionics. 2012. Vol. 225. P. 502–505.
2. Синельщикова О.Ю., Петров С.А., Власов Е.А., Уголков В.Л., Дроздова И.А., Кучаева С.К. // Физика и химия стекла, 2011. Т. 37, №4. С. 433-440.
3. Синельщикова О.Ю., Петров С.А., Беспрозванных Н.В., Кучаева С.К., Журавлев Б.Н., Власов Е.А. // Физика и химия стекла. Письма в журнал, 2012, Т.38, №6, с. 894-898

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕЗОПОРИСТЫХ ОКСИДОВ МАРГАНЦА

Иванец А.И.[1], Прозорович В.Г.[1], Кузнецова Т.Ф.[1], Рябков Ю.И. [2], Кривошапкин П.В.[2], Кацошвили Л.Л.[1]

[1]*Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Минск*

[2] *Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар*

Andreiivanets@yandex.ru

Настоящая работа посвящена синтезу сорбционно-активных материалов на основе оксидов марганца с туннельными кристаллическими структурами – криптомелана и тодорокита, которые благодаря особенностям кристаллохимического строения широко используются как эффективные адсорбенты ионов тяжелых металлов, а также радионуклидов [1-3]. Фазовый состав, текстура и морфология частиц названных оксидов во многом определяют их сорбционные и селективные свойства по отношению к ионам цезия и стронция в присутствии ионов других металлов, например, кальция и натрия. В отрицательно заряженном марганцевокислородном каркасе октаэдры MnO_6 образуют туннели, способные размещать положительно заряженные катионы, стабилизирующие их структуру (рис. 1).

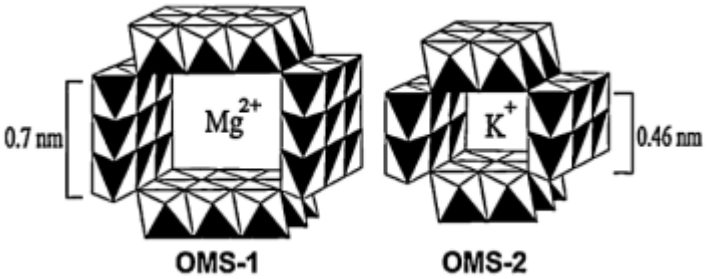


Рис. 1. Кристаллическая структура туннельных оксидов марганца – криптомелана (OMS-1) и тодорокита (OMS-2).

Поскольку диапазон размеров межслоевого пространства и каналов октаэдрических молекулярных сит на основе оксидов марганца, OMS-1 и OMS-2, является

микромасштабным (0,46 нм ≤ *D* ≤ 0,7 нм), не исключено, что селективность материалов определяется ультрамикропорами, а сорбционная емкость – доступностью адсорбционных центров, обеспечиваемой мезопорами (2 нм ≤ *D* ≤ 50 нм, по *IUPAC*). Предположительно, наличие мезопор увеличивает доступ катионов во внешние открытые поры молекулярного сита, что эквивалентно увеличению его внешней поверхности.

Синтез мезопористых оксидов марганца различного фазового состава проводили золь – гель-методом. Золь – гель-переход марганцевооксидных гидрозолей осуществляли, добавляя водные растворы $KMnO_4$ различной концентрации к водным растворам поливинилового спирта. Массовое соотношение $KMnO_4$:ПВС в исходных растворах изменяли от 1:1 до 1:5. Удаление ПВС производили путем термообработки полученных ксерогелей в воздушной среде при 450°С.

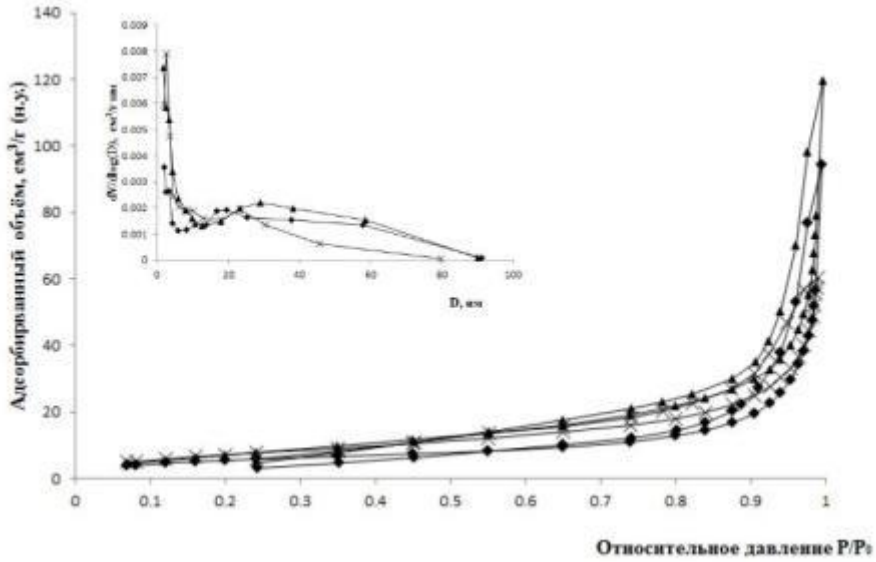


Рис. 2. Изотермы низкотемпературной адсорбции–десорбции азота и кривые *BJH*-распределения мезопор оксида марганца, синтезированного из 0,1% раствора перманганата калия при различном массовом соотношении $KMnO_4$:ПВС (Х – 1:1, ♦ – 1:3, ▲ – 1:5).

Адсорбционные и текстурные свойства полученных ксерогелей оценивали из изотерм низкотемпературной (-196°С) физической адсорбции-десорбции азота, полученных объемным методом на анализаторе площади поверхности и пористости *ASAP* 2020 *MP* (*Micromeritics*, США). Дифференциальное распределение объема мезопор по диаметрам *dV/dD = f(D)* рассчитывали по десорбционной ветви изотермы методом *BJH* (Барретта-Джойнер-Халенды). Порошковые дифрактограммы снимали на дифрактометре ДРОН-3 с использованием фильтрованного CuK_α -излучения (λ = 0,15418 нм) при скорости съемки 1 град/мин.

Метод низкотемпературной адсорбции-десорбции азота доказывает наличие мезопористых свойств у всех образцов, полученных при различном массовом соотношении $KMnO_4$:ПВС и при различных концентрациях $KMnO_4$ (табл. 1). Из данных, представленных

на рис. 2, видно, что изотермы сорбции азота обнаруживают петлю гистерезиса *H*3, не имеющую ограничения адсорбции в области значений P/P_0 > 0,9, что присуще щелевидным мезопорам. Цилиндрические мезопоры и микропоры в образцах отсутствуют. По определению ультрамикропор как пор размером до двух молекулярных диаметров адсорбтива (D ≈ 0,8 нм для адсорбции азота при -196°C), ультрамикропористая составляющая в туннельных оксидах марганца является не доступной для молекул азота. Из табл. 1 следует, что с ростом концентрации $KMnO_4$ значения объемов пор образцов, $V_{sp\ ads}$ и $V_{BJH\ ads}$, в целом уменьшаются, а значения удельной поверхности изменяются более сложным образом. С ростом концентрации поливинилового спирта объемы пор возрастают, а средние диаметры пор, $D_{sp\ ads}$ и $D_{BJH\ ads}$, либо увеличиваются при соотношении $KMnO_4$:ПВС= 1:3, либо выходят на плато и даже падают при соотношении 1:5. Согласно бимодальному *BJH*-распределению на рис. 2, преобладающие диаметры мезопор оксидов марганца изменяются в двух диапазонах, < 5 и 20-35 нм.

Таблица 1. Изменение адсорбционных свойств и фазового состава ксерогелей оксида марганца в зависимости от условий получения

№ п.п.	C ($KMnO_4$), масс. %	Соотношение $KMnO_4$:ПВС	A_{BET}, $м^2/г$	$V_{sp\ ads}$, $см^3/г$	V_{BJHads}, $см^3/г$	$D_{sp\ ads}$, нм	D_{BJHads}, нм	Фазовый состав
1	0.1	1:1	28	0.081	0.095	12	14	β-MnO_2, MnO, $K_{1.39}Mn_3O_6$
2		1:3	21	0.080	0.146	15	32	
3		1:5	29	0.105	0.186	14	21	α-MnO_2, β-MnO_2, $K_{1.39}Mn_3O_6$, $K_{1.33}Mn_8O_{16}$
4	0.3	1:1	29	0.052	0.073	7	18	
5		1:3	17	0.090	0.113	21	23	
6		1:5	22	0.089	0.145	16	27	
7	0.5	1:1	13	0.058	0.070	17	25	β-MnO_2, MnO
8		1:3	24	0.084	0.100	14	15	
9		1:5	11	0.087	0.103	20	9	α-MnO_2, β-MnO_2, $K_{1.33}Mn_8O_{16}$

Итак, разработанный золь – гель-синтез позволяет контролировать в основном размер и объем мезопор и в меньшей степени – текстуру оксидов марганца различного фазового состава. Изотермы адсорбции-десорбции азота и петли капиллярно-конденсационного гистерезиса однотипны и характерны для щелевидных мезопор. Укрупнение мезопор происходит при повышении соотношения $KMnO_4$:ПВС от 1:1 до 1:3.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта БРФФИ Х15МЛД-021.

1. Hua M., Zhang Sh., Pan B. et al. // Journal of Hazardous Materials, 2012, Vol. 211– 212, P. 317–331.
2. Su Q., Pan B.C., Wan S.L. et al. // Journal of Colloid and Interface Science, 2010, Vol. 349, P. 607–612.
3. Pakarinen J., Koivula R., Laatikainen M. et al. // Journal of Hazardous Materials, 2010, Vol. 180, P. 234–240.

ВИСМУТ-ЗАМЕЩЕННЫЕ МАНГАНИТЫ ЛАНТАНА КАК КАТОДЫ ДЛЯ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ВИСМУТА

Каймиева О.С., Данилова В.В., Кружков Д.А., Морозова М.В., Буянова Е.С.
Уральский федеральный университет им. первого Президента РФ Б.Н. Ельцина, Екатеринбург
kaimi-olga@mail.ru

Развитие твердооксидных топливных элементов обуславливает поиск совместимых материалов электрохимической ячейки: электролитов и катодов. Среди последних выделяют сложные оксиды на основе манганита лантана с перовскитоподобной структурой и смешанным электронно-ионным типом электропроводности. Введение висмута на позиции лантана представляет собой попытку улучшить химическую и механическую совместимость катода с твердыми электролитами на основе висмута.

Поэтому целью данной работы является получение соединений с общими формулами $La_{1-x}Bi_xMn_{1-y}M_yO_{3+\delta}$ (M=Fe, Ni, Cu; x=0.1-0.5; y=0-0.5) и $La_{1-2x}Bi_xSr_xMn_{1-y}M_yO_{3+\delta}$ (M= Ni; x=0.1-0.2; y=0-0.5), исследование их структурных и физико-химических характеристик.

Образцы были получены твердофазным методом. В качестве исходных веществ были взяты оксиды и карбонаты металлов: La_2O_3, Bi_2O_3, Mn_2O_3, Fe_2O_3, NiO, CuO, $SrCO_3$. Для синтеза использовали многоступенчатую технологию отжига в температурном интервале 600-1270°C с промежуточными перетираниями в агатовой ступке. Время выдерживания на каждой стадии составило 8 часов. Фазообразование контролировали методом РФА. Обнаружено, что полученные образцы кристаллизуются в ромбоэдрической (Пр.гр. *R-3c*) или ромбической (Пр.гр. *Pnma*) структуре в зависимости от состава. Определены области существования твердых растворов. Для однофазных составов рассчитаны параметры элементарной ячейки и построены их концентрационные зависимости. Высокотемпературное рентгенографическое исследование (дифрактометр Bruker D8 Advance, оснащенный высокотемпературной камерой HTK 1200 Anton Paar) в интервале 30-1000°C показало, что для образцов с ромбоэдрической структурой характерно химическое расширение элементарной ячейки при T>650°C, что связано с обменом кислородом образца

с окружающей средой. Для образцов с ромбической структурой характерен обратимый переход в ромбоэдрическую структуру при 300°С. Термическая стабильность образцов исследована с помощью термогравиметрического анализа, по результатам которого была найдена убыль массы образцов при высоких температурах (>650°С), что связано с потерей кислорода. Кислородная нестехиометрия (δ) образцов при комнатной температуре определена с использованием потенциометрического титрования на автоматическом титраторе АКВИЛОН АТП-02. Обнаружено, что для ромбоэдрической структуры δ=0.1-0.15, в то время как для ромбической δ=0.02-0.05. Коэффициент термического расширения манганитов, рассчитанный по результатам дилатометрического анализа, для всех образцов находится в пределах 12-13×10^{-6}°C^{-1}, что близко по значению к КТР электролитов ((9-11)×10^{-6}°C^{-1}). Плотность спекания керамики определена методом гидростатического взвешивания и равна 70-75%, что является хорошим показателем для катодных материалов. С помощью сканирующей электронной микроскопии было подтверждено, что формируется пористая керамика с зернами различных форм и размеров. Обнаружено, что электропроводность висмут-замещенных образцов меньше, чем у чистого манганита лантана, и уменьшается при повышении содержания висмута, так как доля ионной составляющей проводимости увеличивается. Исследование химической совместимости материалов электрода и электролита показало, что взаимодействие между изучаемыми образцами и ниобатом висмута начинается при 700°С, ванадатом висмута – при 600°С, молибдатом висмута – при 500°С. Таким образом, замещение висмутом манганита лантана не приводит к улучшению химической совместимости со сложными оксидами на основе Bi_2O_3.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-33-00390.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ НАДМОЛЕКУЛЯРНО УПОРЯДОЧЕННЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ МОНОДИСПЕРСНЫХ СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ КРЕМНЕЗЕМА

Камашев Д.В.

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

kamashev@geo.komisc.ru

Интерес к надмолекулярно упорядоченным структурам на основе монодисперсных сферических частиц кремнезема первоначально возник относительно давно, еще в 70-е годы прошлого века в связи с попытками синтеза на их основе искусственных аналогов благородного опала [1-3]. Подавляющее большинство исследований того времени было направлено на разработку условий синтеза сферических частиц кремнезема и надмолекулярных структур на их основе, которые завершились разработкой методологических основ получения синтетических благородных опалов [4]. Однако, в

настоящее время надмолекулярные структуры кремнезема все чаще рассматриваются как перспективные объекты для синтеза новых композиционных материалов, оптических фотонных кристаллов и наноструктурированных материалов на их основе. Упорядоченная в трехмерном пространстве плотнейшая упаковка из монодисперсных сфер кремнезема контролируемого размера, представляет собой идеальную матрицу для создания на ее основе широкого класса новых микро- и наноструктурированных материалов. В этой связи выявление кинетических особенностей образования подобных надмолекулярных структур является особенно важным. С этой целью нами были проведены эксперименты по измерению скорости осаждения монодисперсных сферических частиц кремнезема, а также скорости образования на их основе надмолекулярной структуры.

Монодисперсные сферические частицы кремнезема диаметром 220, 270 и 320 нм были синтезированы по методике Стобера-Финка [3] модифицированной нами [5, 6]. Измерение скорости осаждения частиц кремнезема было проведено в стеклянных трубках 750 мм высотой, и диаметром 20мм, с контролем продвижения границы осаждения каждые 30 дней с точностью 0.5 мм. Для измерения скорости образования надмолекулярной структуры, осаждение частиц было проведено в трубках с внутренним сечением 27 мм, к нижней части которых была припаяны трубки диаметром 3 и высотой 200 мм. При таком осаждении частиц происходит уменьшение площади (концентрирование суспензии) примерно в 80 раз. Данный режим образования надмолекулярной структуры характеризуется постоянным повышенным содержанием дисперсной фазы, в отличие от осаждения в трубках с постоянным сечением, где формирование области с повышенным содержанием частиц лимитируется их скоростью осаждения. По результатам замеров были построены зависимости скорости осаждения и роста надмолекулярной структуры от времени (Рис 1, 2), а также определены их средние значения (Таблица 1).

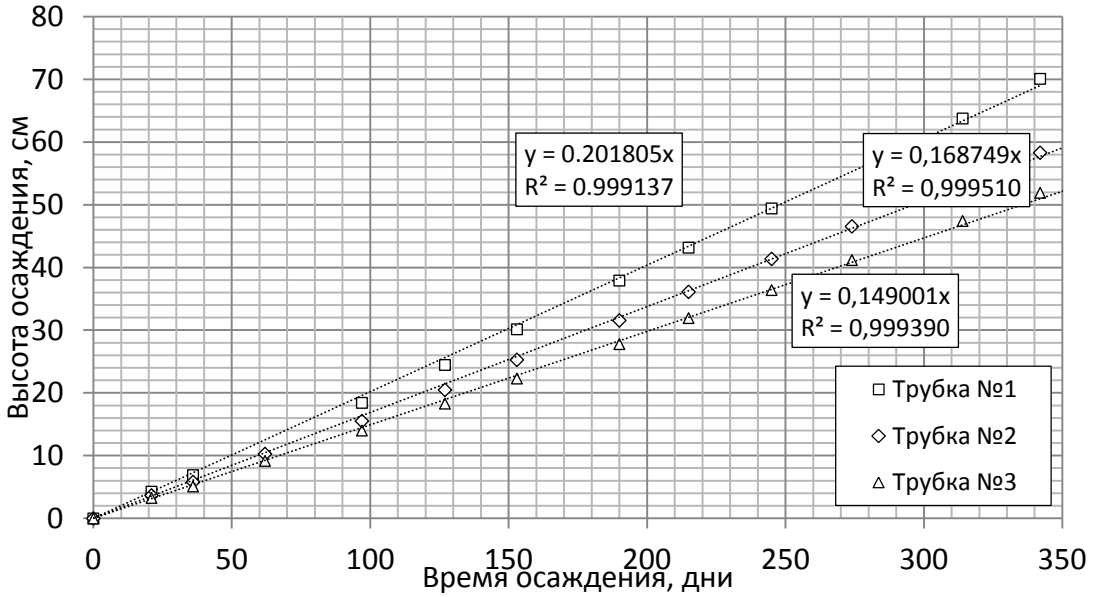


Рис 1. Зависимость высоты осаждения частиц кремнезема разного размера от времени. Коэффициент перед x в уравнении апроксимирующей кривой представляет собой скорость осаждения частиц, см/сут.

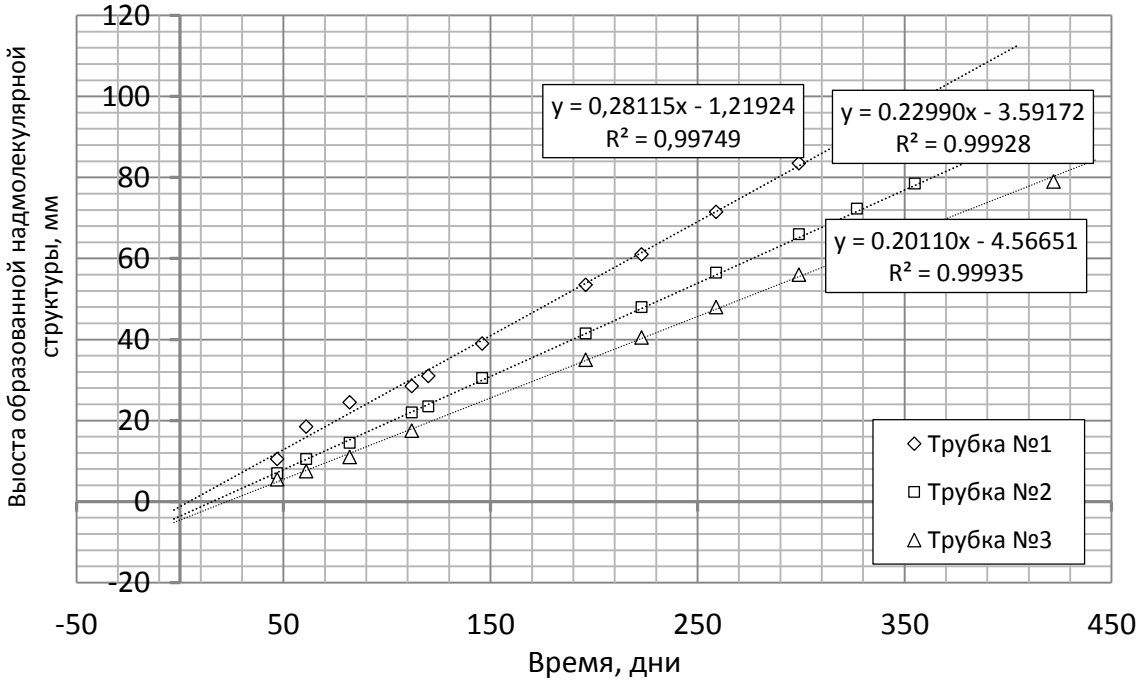


Рис. 2. Зависимость высоты сформированной надмолеклярной структуры из частиц кремнезема разного размера от времени, где коэффициент перед x в уравнении представляет собой скорость роста надмолекулярной структуры в условиях высокой концентрации дисперсной фазы, мм/сут.

Таблица 1 Скорость осаждения сферических частиц кремнезема $V_{ср.\ ос.}$ и образования надмолекулярной структуры $V_{ср.\ обр.}$ в зависимости от размера дисперсных частиц.

Номер трубки	1	2	3
Радиус, нм	158.3±9.283	138.0±10.15	109.4±4.749
$V_{ср.\ ос.}$, мм/сут.	2.01805	1.687749	1.49001
$V_{ср.\ обр.}$, мм/сут.	0.276056	0.221127	0.188732

Анализируя полученные данные отмечено, что в условиях, когда образование надмолекулярной структуры из сферических частиц кремнезема диаметром 220-230 нм, лимитируется скоростью поступления частиц в зону формирования осадка (седиментационное осаждение в трубке постоянного сечения) скорость осаждения частиц, как и скорость образования слагаемой ими надмолекулярной структуры строго линейна и подчиняется уравнению Стокса. В тоже время в условиях избытка дисперсной фазы в зоне формирования надмолекулярной структуры (седиментационное осаждение в трубке с измененным сечением) скорость осаждения также линейна, но имеется некоторая задержка процесса образования надмолекулярной структуры во времени, тем большая, чем меньше размер частиц дисперсной фазы. После окончания формирования надмолекулярной структуры над ней остается область с повышенной концентрацией дисперсной фазы, высота которой тем больше, чем меньше размер частиц (Рис. 2). Несмотря на значительную скорость образования высокой концентрации дисперсной фазы в таких трубках, образование надмолекулярной структуры происходит не хаотично, как следовало бы ожидать в случае, если бы этот процесс представлял собой случайное распределение монодисперсных частиц в пространстве при падении на подложку. Наоборот, в начале в придонной области формируется некоторая область, где концентрация дисперсной среды достигает определенного порогового значения (пересыщения), после чего начинается процесс формирования надмолекулярной структуры, и продолжается линейно, вплоть до его окончания. Отмечено, что высота зоны с повышенным содержанием дисперсной фазы, не зависит от концентрационных условий осаждения, а является функцией размера дисперсных частиц (Таблица 2). В случае размеров частиц менее 100 нм в диаметре подобная зона с четко выделенными границами не образуется и формирования надмолекулярной структуры не происходит.

Образование надмолекулярной структуры на основе монодисперсных сферических частиц кремнезема происходит не в результате их случайного распределения в пространстве при падении на подложку, а является результатом своего рода фазового перехода второго рода (самоорганизации частиц). Возникновение этого перехода связано с достижением в области формирования надмолекулярной структуры некоторой пороговой концентрации частиц дисперсной фазы, ниже которой образования структуры не происходит. При превышении порогового значения концентрации частиц запускается

процесс формирования надмолекулярной структуры, при этом скорость ее образования строго линейна (при условии достаточной концентрации дисперсной фазы). После окончания образования всей структуры, зона повышенной концентрации остается над ней и не садится, не смотря на то что состоит она из частиц значительного (более 100 нм) размера. Если по каким то причинам это пороговое значение концентрации не достигается, например, вследствие очень маленьких размеров частиц, низкой плотности частиц или высокой вязкости дисперсионной среды, то образования надмолекулярной структуры не происходит.

Таблица 2 Зависимость высоты остаточной сконцентрированной суспензии над надмолекулярной структурой в зависимости от радиуса частиц кремнезема.

Номер серии	4	3	2	1	0	-1	-2	-3	-4
Радиус частиц, нм	199.3	188.7	190.1	164.6	149.5	113.2	83.03	67.17	63.15
Высота суспензии *, мм	0.2	0.4	0.7	1.0	1.2	1.5	1.9	2.3	–
Высота суспензии **, мм	0.2	0.3	0.6	1.0	1.2	1.5	2.0	2.5	–

где * – высота концентрированной суспензии в процессе осаждения частиц кремнезема

** – высота суспензии через 30 дней после окончания осаждения частиц.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программ РАН № 15-18-5-44 и №15-11-5-33, РФФИ № 14-05-00592а.

1. Asker E.G., Winyall M.E. Method of preparing loosely aggregated 200-500 millimicron silica. US Patent. N.4049.781. 1977.
2. Darragh P.J., Gaskin A.J., Sanders J.V. Opals // Sci. Amer, 1976. V. 234, N. 4. P. 84–95.
3. Stober W., Fink A., Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range // J. Colloid and Interface Sci., 1968. V. 26. P. 62–69.
4. Денискина Н.Д., Калинин Д.В., Казанцева Л.К. Благородные опалы / Новосибирск: Наука, Сиб. отд. (Труды института геологии и геофизики). Вып. 693. 1987. 184с.
5. Камашев Д.В., Асхабов А.М. Синтез ультрадисперсных опаловых матриц с заданными размерами частиц // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, 2000. №. 12. С. 7–9.
6. Камашев Д.В. Синтез, свойства и модель образования надмолекулярных структур кремнезема // Физика и химия стекла, 2012, Т. 38, № 3, с. 69–80.

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И СЛЮД

Капитонова Ю.В., Лазарева Н.Н., Макаров М.М., Слепцова С.А.
Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, Якутск
Kapitonova-kirillina@mail.ru

В настоящее время в России и в мире ведется интенсивное освоение территорий, находящихся в зонах Арктики. Освоение новых территорий подразумевает привлечение огромного парка техники и оборудования. Как показывает накопленный опыт, эксплуатация техники в зимнее время неизбежно ведет к поломкам и соответственно простою. Большая часть поломок приходится на детали узлов трения, поскольку они несут большую нагрузку при отрицательных температурах. Материалы, из которых изготовлены детали узлов трения добывающей и перерабатывающей техники зачастую не приспособлены к таким условиям эксплуатации, не обладают достаточной морозостойкостью, износостойкостью и прочностью.

Одним из методов решения данной проблемы является замена данных материалов на полимерные композиционные материалы, сохраняющих повышенный комплекс эксплуатационных свойств при низких температурах. Наиболее подходящим и широко применяемым в технике является политетрафторэтилен (ПТФЭ). По своему комплексу физико-химических и механических свойств ПТФЭ превосходит все известные полимеры [1]. Незаменим он в узлах «сухого» трения, поскольку обладает низким коэффициентом трения по стали и самосмазывающими свойствами. Однако из-за низкой износостойкости и высокой ползучести политетрафторэтилен в чистом виде не используется в узлах трения [2]. Одним из наиболее прогрессивных способов создания материалов триботехнического назначения является введение дисперсных и волокнистых наполнителей [3].

В данной работе в качестве наполнителя полимерной матрицы использовались минералы группы слюд – мусковит и флогопит. Выбор данного наполнителя был обоснован тем, что минералы группы слюд способны расщепляться на тонкие листы с ровной и гладкой поверхностью, то есть имеют весьма совершенную спайность. Для достижения наиболее интенсивного взаимодействия слюдяной частицы с полимерной матрицей в работе используется механоактивация. Механическая активация относится к эффективным методам модифицирования порошковых материалов, перспективность применения которой обусловлена низкими энерго- и металлоемкостью оборудования, простотой и безопасностью процесса.

Для изготовления композиций был использован ПТФЭ марки ПН-90. Средние размеры частиц порошка – 90 мкм, молекулярная масса – 200-500 тыс., степень кристалличности до спекания – 95-98 %, после спекания – 50-70 %, плотность 2150-2260 кг/м^3, температура

плавления кристаллов 327°С. В качестве наполнителей использованы минералы группы слюд – мусковит и флогопит. В качестве функциональной добавки – шпинель магния. Мусковит представляет собой калиевую слюду с общей формулой $KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$ из месторождения Риколатва, Ёнской слюдяной площади Ковдорского района, Мурманской области. Твердость по минералогической шкале 2,5 - 3; плотность 2760-3100 кг/м^3. Флогопит – минерал класса слюд с формулой $KMg_3[Si_3AlO_{10}](OH,F)_2$, Ковдорского месторождения Мурманской области. Твердость по минералогической шкале 2,5 - 3; плотность 2780—2850 кг/см^3. Шпинель магния представляет собой сложный оксид с общей химической формулой $MgAl_2O_4$, полученная механохимическим методом в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН (г. Новосибирск). Средний размер частиц 70 нм.

Композиты готовили по единой технологии включающей смешение компонентов, холодное прессование и спекание. Степень наполнения составляет от 0,5 мас. % до 5 мас. %. Для улучшения совместимости с полимерной матрицей наполнители подвергали механоактивации в планетарной мельнице.

В работе представлены результаты исследования триботехнических и деформационно-прочностных характеристик композитов на основе ПТФЭ. Во всех композитах отмечается значительное снижение скорости массового изнашивания (до 675 раз), относительное удлинение композитов повышается до 37 %.

Для структурных исследований использовали методы растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгеноструктурного анализа (РСА). Исследование структуры образцов композитов ПТФЭ/мусковит методом РСА показало, что во всех образцах отсутствует пик, соответствующий базальному рефлексу исходного силиката. Исчезновение базального рефлекса свидетельствует о полной эксфолиации частиц силиката на монослои в результате интеркаляции макромолекул полимера в межслоевое пространство силиката, таким образом можно предположить о формировании эксфолиированной наноструктуры [4].

Исследования методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) показали, что при небольших степенях наполнения наблюдаются поликристаллические образования, обладающие сферической симметрией относительно центра - сферолиты. При концентрациях более 5 мас. % на поверхностях сколов образуются макроагломераты из смоченных полимеров частиц наполнителя, которые не являются центрами сферолитов. Структура становится более рыхлой и пористой. Размер сферолитов в среднем $<$100 мкм. Более высокая износостойкость характерна для образцов с бессферолитной структурой. Рост сферолитов приводит к значительному снижению износостойкости [5].

Таким образом, по результатам проведенных исследований показана эффективность использования минералов подгруппы слюд в качестве наполнителей ПТФЭ для разработки триботехнических материалов. Во всех композитах отмечается значительное снижение скорости массового изнашивания. Максимальным повышением износостойкости – до 675 раз, характеризуется композит, содержащий мусковит и шпинель магния. Показано, что

использование механоактивированных слоистых силикатов и шпинели магния в качестве наполнителей трансформирует ламелярную структуру ПТФЭ в сферолитные образования различных форм и размеров. Выявлены оптимальные концентрации наполнения ПТФЭ для достижения высоких показателей физико-механических и триботехнических свойств – 2 мас. % содержания слюд.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (Госзадание 11.512.2014/К от 18.07.2014 г.) и Гранта Главы Республики Саха (Якутия) для студентов, аспирантов и молодых ученых на 2016 г.

1. Машков Ю.К., Овчар З.Н., Суриков В.И., Калистратова Л.Ф. Композиционные материалы на основе политетрафторэтилена. М.: Машиностроение, 2005, 239 с.
2. С. А. Хатипов, Е. М. Конова, Н. А. Артамонов. Радиационно-модифицированный политетрафторэтилен:структура и свойства. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2008, т. LII, № 5.
3. Истомин, Н.П. Антифрикционные свойства композиционных материалов на основе фторполимеров / Н.П. Истомин, А.Л. Семенов. – М.: Наука, 1981. – 232 с.
4. Мартынов М.А., Вылегжанина К.А. Рентгенография полимеров. Л.: Химия, 1972.
5. Зубов П.И., Петрова Т.С., Воронков В.А., Грозинская З.П. Исследование зависимости износостойкости полиэтиленовых покрытий от условий формирования. «механика полимеров», 1969, №3.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО $Ca_3Co_4O_9$ МЕТОДОМ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ГЛИЦИН-НИТРАТНОГО ПРЕКУРСОРА

Карпов О.Н.[1], Тугова Е.А.[2,3]

[1]*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова, Санкт-Петербург*

[2]*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург*

[3]*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург*

o_karpov@list.ru

Материалы на основе слоистого кобальтита кальция $Ca_3Co_4O_9$ в настоящее время активно исследуются [1]. Обладая сочетанием уникальных физико-химических характеристик: высокими величинами термо-эдс и низкими значениями теплопроводности

[2], $Ca_3Co_4O_9$ рассматривается как перспективный материал для устройств высокотемпературных термоэлектрогенераторов [3].

Традиционным методом получения керамики на основе $Ca_3Co_4O_9$ является твердофазный синтез, который отличается своей простотой и производительностью. Однако из-за плохой спекаемости порошков $Ca_3Co_4O_9$ затруднено получение высокоплотных образцов керамики, свойства которой приближаются к характеристикам, присущим монокристаллическим образцам. Один из способов решения этой проблемы – использование в качестве исходных веществ высокодисперсных материалов с целью получения нанокерамики с улучшенными характеристиками. Следует отметить, что образцы нанокерамики могут проявлять уникальные свойства [4], нехарактерные для традиционной керамики.

В настоящее время известно много методов получения высокодисперсных материалов: золь-гель метод, гидротермальная и высокотемпературная обработка совместно осажденных нерастворимых соединений и пр. Учитывая, что применение последних двух методов довольно затруднительно для получения $Ca_3Co_4O_9$, весьма перспективным методом синтеза является горение гелеобразных сред, благодаря которому достигается высокая скорость протекания процесса, вызывая формирование высокодисперсных образцов. Относительная простота метода и возможность контроля условий синтеза делают его перспективным для получения высокодисперсного $Ca_3Co_4O_9$.

Целью работы является получение высокодисперсного $Ca_3Co_4O_9$ методом горения глицин-нитратного геля с его последующей термообработкой на воздухе, а также исследование влияния глицин-нитратного соотношения на процессы формирования $Ca_3Co_4O_9$.

Образцы $Ca_3Co_4O_9$ получали путем горения глицин-нитратного геля по методике подробно описанной в [3]. В настоящей работе меняли соотношение G/N в пределах от 0,15 до 0,75 с шагом 0,15. Термическую обработку прекурсоров проводили при температурах: 600, 700, 800°C в течение 2 часов. Фазовый состав продуктов горения контролировали методом рентгеновской дифракции с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-7000. Размер областей когерентного рассеяния рассчитывали по формуле Шеррера. Элементный анализ и микроструктуру полученных составов определяли на сканирующем микроскопе Quanta FEI 200. Термический анализ проводили на дериватографе Shimadzu DTG-60A.

Данные элементного анализа свидетельствуют о том, что состав всех исходных образцов $Ca_3Co_4O_9$, полученных при разных соотношениях G/N, близок к стехиометрии. Следует отметить, что для образца, соответствующего G/N = 0,6, горение протекало очень интенсивно, и весь образец вылетал за пределы реакционной емкости.

При 600°C термической обработке на воздухе на рентгеновских дифрактограммах, полученных с образцов рассматриваемого ряда составов, фиксируется формирование двух фаз: $Ca_3Co_4O_9$ и $CaCo_2O_4$, причём содержание фазы $CaCo_2O_4$ максимально для образца с

соотношением G/N = 0,15. Увеличение температуры обработки приводит к уменьшению содержания фазы $CaCo_2O_4$.

Микрофотографии высокодисперсных образцов $Ca_3Co_4O_9$ следующих составов (G/N = 0,45; 0,75), полученных после термической обработки при 700°C, приведены на рисунке. Показано, что увеличение соотношения G/N приводит к увеличению дисперсности и однородности порошков $Ca_3Co_4O_9$.

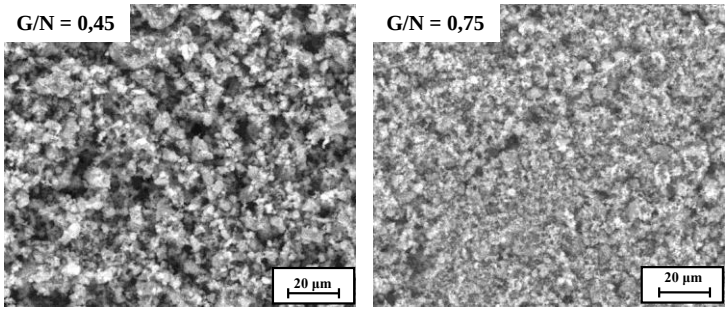


Рис. Снимки с электронного микроскопа образцов $Ca_3Co_4O_9$, полученных термической обработкой прекурсоров при T = 700°C с разным соотношением G/N

Проведенный рентгенофазовый анализ образцов, полученных термической обработкой исходных прекурсоров при температуре 800°C, показал формирование однофазного $Ca_3Co_4O_9$, за исключением образца с соотношением компонентов G/N=0,15. Появление промежуточной фазы Co_3O_4 в образце с соотношением G/N = 0,15, термически обработанного при 800°C, вероятно связано с тем, что $CaCo_2O_4$ разлагается с выделением фазы Co_3O_4, которая локализуется между зерен целевого продукта синтеза, препятствуя дальнейшему протеканию процесса. Расчет областей когерентного рассеяния $Ca_3Co_4O_9$ составляет 57, 51, 43, 45 нм для образцов с соотношением G/N = 0,15; 0,30; 0,45; 0,75, соответственно.

Таким образом, представленные данные позволяют предположить потенциально-возможное использование образцов $Ca_3Co_4O_9$ с соотношением G/N, равным 0,30; 0,45; 0,75, и термически обработанных при 800°C на воздухе, для получения термоэлектрической нанокерамики с улучшенными свойствами.

Авторы выражают глубокую признательность члену-корреспонденту РАН В.В. Гусарову за ценные советы и помощь в обсуждении результатов. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 15-08-03238).

1. M. Presečnika, J. de Boorc, S. Bernika // Ceramics International, 2016. Vol. 42. P. 7315–7327
2. Paolo Mele, et. al // Renewable Energy, 2008. Vol. 33. P. 342-347
3. Hiromichi Ohto, Kenji Sugiara, Kunihito Koumoto // Inorganic Chemistry, 2008. Vol. 47. P. 8429-8436

4. L. Gao, Q. Li, W.L. Luan // Journal of American Ceramics Society, 2002. Vol. 85. P. 1016-1018
5. Комлев А.А. Вилежанинов Е.Ф. // Журнал прикладной химии, 2013,Т. 86. Вып. 9. Стр. 1373-1380

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРИРОВАННЫХ ТВЕРДОФАЗНЫХ ПРОДУКТОВ ИЗ МАССИВНОГО НИКЕЛЯ И ЕГО СПЛАВОВ В УСЛОВИЯХ RAPET

Кенжин Р.М.[1], Бауман Ю.И.[1], Володин А.М.[1], Мишаков И.В.[1,2], Ведягин А.А.[1,2]
[1]*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*
[2]*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск*
romankenzhin@gmail.com

Ранее нами была обнаружена возможность каталитического роста наноструктурированного углерода из хлорсодержащих органических соединений при использовании в качестве предшественника катализатора массивного металлического никеля и его сплавов [1-3]. В ходе протекания таких каталитических реакций при высокой температуре происходит коррозионное разрушение массивных металлов подгруппы железа. Образующиеся в результате дисперсные металлические частицы с характерным размером 200-300 нм выступают в роли активных центров роста углеродных структур. Таким образом, формирование активных металлических частиц происходит самопроизвольно под действием реакционной среды, что позволяет говорить о явлении структурной «самоорганизации» каталитической системы.

Можно полагать, что наблюдаемое в ходе каталитической реакции диспергирование массивного металлического никеля обусловлено последовательным протеканием окислительно-восстановительных процессов, которые могут быть описаны следующей схемой:

$$Ni + 2HX \rightarrow NiX_2 + 2H \quad (1)$$

$$NiX_2 + 2H \rightarrow Ni + 2HX \quad (2),$$

где X – галоген, входящий в состав исходных реагентов.

Совокупность реакций (1) и (2) приводит к микроэрозии поверхности массивного никеля, к ее химическому разрушению с образованием диспергированных, однородных по составу, металлических частиц. Таким образом, в проточной системе при взаимодействии галогенуглеводородов с массивными металлами и сплавами происходит их каталитическая коррозия, в результате чего самопроизвольно формируются активные центры роста углеродных наноструктур. Это позволяет говорить о самоорганизующейся каталитической системе. Образование галогенидов никеля - ключевых интермедиатов в схеме реакции - является лишь разумным предположением, однако детектировать их появление после извлечения катализатора из реакционной среды не удалось.

В связи с этим, с целью обнаружения возможных твердофазных интермедиатов нами были предприняты исследования подобных реакций в замкнутом объеме (фактически, в автоклавных условиях), когда отсутствует отвод газофазных продуктов из реакционного объема. В таких условиях, могут образовываться твердофазных продукты, отличные от углеродных нановолокон (УНВ).

Подобный подход к синтезу разнообразных структурированных материалов в замкнутом объеме уже давно и успешно используется в работах группы проф. А. Геданкена (Израиль). Метод основан на термолизе органических предшественников в замкнутом объеме, и получил название RAPET – «**R**eactions under **A**utogenic **P**ressure at **E**levated **T**emperature» («Реакции при аутогенном давлении и повышенной температуре»). Этот метод позволил авторам целенаправленно синтезировать достаточно однородные по размеру и форме структурированные материалы, размеры частиц которых лежат в субмикронном диапазоне [4, 5].

В настоящей работе были изучены особенности формирования структурированных твердофазных продуктов в процессе каталитического синтеза наноматериалов из галогенсодержащих органических соединений в условиях RAPET при использовании в качестве катализатора-реагента нихромовой проволоки. Для диагностики появления дисперсного никеля в исследуемых образцах мы применили метод ферромагнитного резонанса (ФМР), ранее успешно использованный в работах [1, 2] при исследовании катализаторов в процессе синтеза на них УНВ.

Методика проведения эксперимента достаточна проста. В качестве реактора при проведении RAPET экспериментов в нашей работе использовались кварцевые ампулы диаметром 4-5 мм и объемом около 0.2 мл, позволяющие проводить измерение спектров ФМР находящихся в них материалов. В ампулу помещали отрезок нихромовой проволоки (0.2-0.3 мг) и исследуемый галогенсодержащий углеводород (2-3 мг). Затем ампулу запаивали и прогревали при заданной температуре. Такие ампулы способны выдерживать достаточно высокое давление и являются миниатюрным аналогом реактора из нержавеющей стали, традиционно используемого для RAPET экспериментов в работах [4, 5]. Состояние образца после промежуточных температур прогрева диагностировалось методом ФМР. После завершения процедуры синтеза ампулу вскрывали, и проводили электронно-микроскопическое исследование синтезированных материалов. В результате, практически для всех исследованных систем было обнаружено образование метастабильных твердофазных продуктов – галогенидов никеля, являющихся возможными интермедиатами в процессе каталитической коррозии никеля и его сплавов. Так, на рис.1 приведен типичный СЭМ-снимок микрокристаллов фторида никеля, возникающих в условиях RAPET экспериментов. Эти микрокристаллы стабильны в ограниченном диапазоне температур и полностью разрушаются при повышении температуры реакции свыше 600°С.

В заключении, стоит отметить, что данная методика может быть полезна при создании новых технологий переработки твердых многокомпонентных галогенсодержащих отходов, в том числе стойких органических загрязнителей.

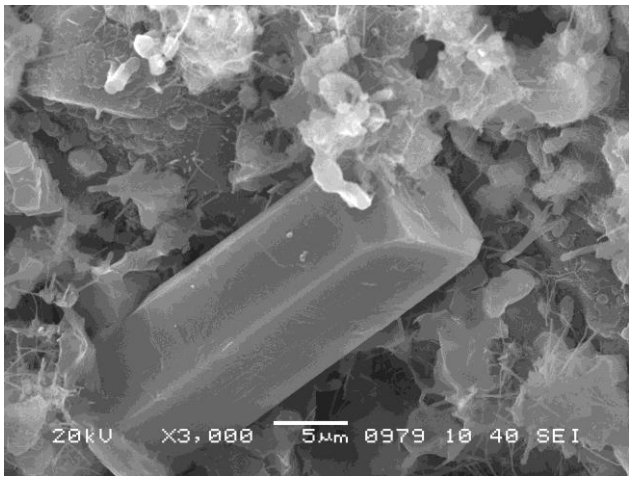


Рис. 1. СЭМ снимок микрокристаллов NiF_2 на поверхности нихромовой проволоки после ее контакта со смесью гексафторбензола и гексаметилбензола в условиях RAPET при 350°C.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №16-33-60034).

1. Bauman Yu.I., Mishakov I.V., Buyanov R.A., Vedyagin A.A., Volodin A.M., Кинетика и катализ, 2011, *52*, 547.
2. Bauman Yu.I., Kenzhin R.M., Volodin A.M., Mishakov I.V., Vedyagin A.A., ХИУР, 2012, 20, 157.
3. Mishakov I.V., Bauman Yu.I., Korneev D.V., Vedyagin A.A., Top. Catal., 2013, 56, 1026.
4. Pol S.V., Pol V.G., Gedanken. A., Chem. Eur.J. 2004, 10, 4467.
5. Pol V.G., Pol S.V., Moreno J.M.C., Gedanken A., Carbon 2006, 44, 3285.

МАТЕРИАЛЫ И ПЛЕНОЧНЫЕ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ ДЛЯ УСТРОЙСТВ СПИНТРОНИКИ И МАГНОНИКИ

Кецко В.А.[1], Стогний А.И.[2]

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

[2] *Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению*

ketsko@igic.ras.ru

В докладе обсуждаются проблемы создания материалов и пленочных гетероструктур для формирования методами микроэлектроники приборных структур спинтроники и магноники, при функционировании которых в составе электронных устройств для приема, хранения и передачи информации будет использован не только заряд, но и спин электрона.

Использование наряду с зарядом спина электрона позволит в будущем создавать приборные пленочные устройства с функциональными характеристиками, недоступными современной микроэлектронике.

В первой части доклада рассматривается современное состояние работ по получению гомогенных магнитных полупроводниковых материалов с температурой магнитного разупорядочения выше комнатной. Подчеркивается, что до последнего времени развитие работ в этой области знаний сдерживалось отсутствием магнитных полупроводников, сохраняющих спиновую ориентацию носителей заряда выше комнатных температур и совместимых в пленочном виде с коммерческими полупроводниками Si, GaN и GaAs. Подавляющее большинство ранее известных материалов характеризовалось либо отсутствием магнитного упорядочения при температурах, выше комнатных, либо представляли собой гетерофазные структуры. И только в последнее время, путем изоструктурного растворения в магнитной шпинели $MgFe_2O_4$ диэлектрической шпинели $MgGa_2O_4$, получены искомые гомогенные магнитные полупроводники с температурой Кюри, превышающей комнатную [1].

В докладе анализируется проблемы, которые возникают при получении пленок $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$ с функциональными характеристиками, сопоставимыми с объемными аналогами, на подложках Si и GaN. Показано, что определяющим в получении пленочных гетероструктур является состояние межфазной границы.

Обсуждаются проблемы, которые необходимо решать в более общем плане в процессе создания не эпитаксиальными методами поликристаллических пленок на любом типе подложек независимо от степени рассогласования кристаллографических параметров решеток и коэффициентов термического расширения компонентов гетероструктур.

Наряду с разработкой магнитных полупроводниковых материалов в самое последнее время сформировалось новое направление в спинтронике – магноника [2]. Предполагается, что работа будущих магнонных устройств будет базироваться на взаимодействиях между спиновыми волнами, распространяющимися в пленках магнитных диэлектриков и зарядом на полупроводниковых подложках. В качестве пленок для магнонных структур рассматривается материал состава $Y_3Fe_5O_{12}$.

$Y_3Fe_5O_{12}$ характеризуется такими свойствами, как малость параметра затухания Гилберта ($\alpha \approx 5\times10^{-5}$), диэлектрическая проницаемость до 25, ферримагнитный порядок упорядочения с температурой Кюри выше 100^0C при высоких значениях магнитных и магнитооптических характеристик. В таких пленках, согласно полученным теоретическим результатам [2], в отличие от объемных аналогов, возможно существование слабозатухающих спиновых волн. В результате на межфазной границе возможно формирование двумерного электронного слоя, и посредством спинового эффекта Холла преобразование зарядового тока в спиновый и обратно. Обсуждаются проблемы, которые необходимо решить в области материаловедения при создании указанных гетероструктур

для последующего конструирования электронных устройств с новыми функциональными характеристиками.

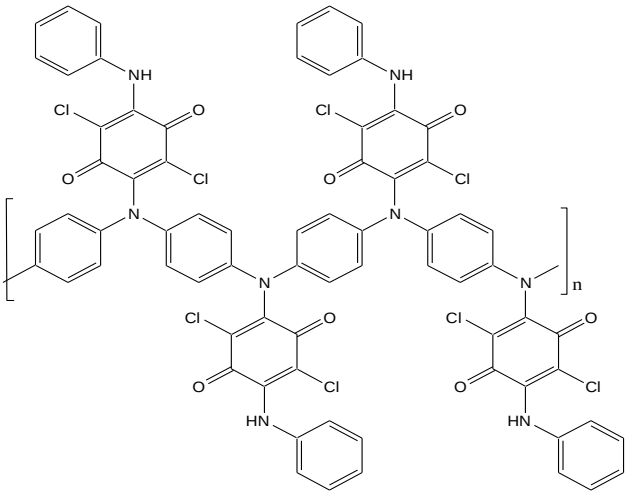
Работа выполнена при частичной финансовой поддержке проектов РФФИ № 16-08-00933 и 16-29-05204.

1. Нипан Г.Д., Стогний А.И., Кецко В.А. Оксидные ферромагнитные полупроводники: покрытия и пленки // Успехи химии, 2012. № 5. С.458–475.
2. Alexander Stognij, Leonid Lutsev, Nikolay Novitskii, Alexey Bespalov, Olga Golikova, Valeriy Ketsko, Ryszard Gieniusz and Andrzej Maziewski Synthesis, magnetic properties andspin-wave propagation in thin $Y_3Fe_5O_{12}$ films sputtered on GaN-based substrates J. Phys. D: Appl. Phys. 48 (2015) 485002 (8pp).

НОВЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-2,5-ДИАРИЛАМИНО-3,6-ДИХЛОРБЕНЗОХИНОНА И МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК.

Киселева С.Г.,[1] Орлов А.В.,[1] Карпачева Г.П.,[1] Абаляева В.В.,[2] Ткаченко Л.И.,[2] Ефимов О.Н.[2]
[1] *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*
[2] *Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка*
skisel@ips.ac.ru

Впервые получены поли-2,5-диариламино-3,6-дихлорбензохиноны (ПДАДХБ) – электропроводящие гетероциклические полимеры, содержащие активные редокс-группы, входящие в общую систему полисопряжения. Их структура подтверждена методами ИК, УФ и H^1ЯМР-спектроскопии. Установлено, что они в основном являются продуктами N-C присоединения с участием одного реакционного центра.



В присутствии многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) осуществлена in situ окислительная полимеризация ДАДХБ и получен электроактивный гибридный наноматериал

ПДАДХБ/МУНТ. ПДАДХБ/МУНТ представляет собой полимерную матрицу, «армированную» МУНТ, которые образуют в композите электропроводящий каркас, что обеспечивает хорошую проводимость наноматериала, составляющую 10 См/см. Данные наноматериалы представляются перспективными для создания электродных материалов, эффективно работающих как в водных, так и в органических электролитах.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН IV.5.7.

КОМПОЗИЦИОННЫЙ КАТОДНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ТОНКОПЛЕНОЧНОГО КОРОТКОЗАМКНУТОГО ИСТОЧНИКА ТОКА

Ковынева Н.Н., Михайлова А.М., Архипова Н.В.
Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.», Саратов

В настоящее время в области создания и совершенствования устройств аккумулирования электроэнергии широкое применение находят композиционные полимерные материалы, позволяющие развиваться современной технологии в направлении миниатюризации и разработки новых функциональных и конструкционных элементов для создания преобразователей энергии. Перспективным типом катодных материалов являются композиционные материалы на основе полимерной матрицы, включающей оксиды или халькогениды элементов с переменной валентностью. Преимущество композиционных катодных материалов на основе полимерной матрицы заключается в улучшенных механических свойствах, что позволяет получать электроды в виде тонких (до 100 мкм), прочных и эластичных пленок и, соответственно, открывает возможность увеличения удельной разрядной мощности химических источников тока (ХИТ). В связи с этим исследования, направленные на установление закономерностей электродных процессов, протекающих как в многокомпонентных композиционных катодах, так и на границе раздела фаз при непосредственном контакте их со щелочным металлом, разработка и обоснование способов управления этими процессами и возможности реализации на их основе преобразователей энергии являются актуальной задачей.

В связи с этим цель данной работы заключается в решении проблемы разработки и создания пленочного композиционного катодного материала и оценка возможности его использования в короткозамкнутых ХИТ прямого контакта катода и анода.

В качестве активного электродного вещества был использован пентасульфид сурьмы Sb2S5 – доступный материал с невысокой себестоимостью, который является перспективным материалом для использования в твердофазных системах с литиевым анодом, поскольку способен образовывать на границе с литием фазы переменного состава

Li_xSbS_y, обладающие диэлектрическими свойствами и, в то же время, униполярной катионной проводимостью, т.е. выполняющие функции твердого электролита. Как показали исследования [1], в качестве полимерных матриц для композиционных пленочных материалов с успехом может быть использован полиакрилонитрил (ПАН), к достоинствам которого следует отнести такие показатели как доступность, низкую себестоимость, а также хорошие адгезионные свойства и высокую пленкообразующую способность.

Для обеспечения обратимой работы электрода в качестве электропроводной добавки в состав катода вводили углеродный наноматериал марки «Таунит» [2]. Для получения полимерной матрицы приготавливался раствор ПАН, в качестве растворителя использовали безводный диметилформамид. Полимерные композиционные катоды изготавливали методом полива из смеси раствора полимера и осушенных в вакуумной печи порошков сульфида сурьмы (V) и углеродного наноматериала на никелевой подложке, выполняющей роль токоподвода, с последующим испарением растворителя под действием инфракрасного излучения в течение 15 минут. Полученные электроды (с учетом токоподвода) имели толщину 0,5±0,1 мм.

Сборка лабораторных макетов пленочных ХИТ проводилась методом непосредственного контакта [3] разработанного полимерного композиционного катода и литиевого анода в перчаточном боксе в инертной атмосфере аргона. Простота разработанной технологии изготовления нового пленочного композиционного катода с использованием недефицитных компонентов открывает широкие перспективы его практического применения. Использование в составе катода полиакрилонитрила в качестве полимерной матрицы позволяет реализовать гибкий вариант конструкции ХИТ с разработанным катодом.

Технические характеристики макетных образцов пленочных гибких ХИТ: диапазон плотностей тока 0,25-1,00 мА/см^2; рабочий диапазон температур -30 ÷ +50°С; удельная ёмкость 130 – 140 мА·ч/г; удельная энергия 85-95 Вт•ч/л.

1.Зубцова К.С., Михайлова А.М. // Альтернативная энергетика и экология, 2013. № 2-2 (120). С. 112-116.

2.Архипова Н.В., Михайлова А.М., Моцарь А.С., Колоколоеа Е.В. // Нанотехника. 2009. № 20. С. 56.

3.Ковынева Н.Н., Михайлова А.М., Ефанова В.В., Сигейкин Г.И. // Технологии и материалы для экстремальных условий (термопласты конструкционного назначения) Тезисы докладов 9-й всероссийской научной конференции. г. Москва, 2014. С. 161-165.

СЕНСИБИЛИЗАЦИЯ НАНОТРУБОК ZnO КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ CdS

Кожевникова Н.С., Ворох А.С., Гырдасова О.И., Бакланова И.В.
Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург
kozhevnikova@ihim.uran.ru

Оксид цинка ZnO относится к группе многофункциональных широкозонных полупроводников. Круг потенциального применения ZnO включает фотокатализаторы окисления, газовые сенсоры, варисторы, плоские полевые дисплеи и т.д. В настоящее время большое внимание обращено на создание фундаментальных основ синтеза материалов на основе наноструктурированного ZnO с различной морфологией частиц, обладающих принципиально новыми свойствами за счет использования фотонного излучения видимой области спектра. Одним из основных путей расширения спектральной области чувствительности ZnO в длинноволновую область спектра считается их сенсибилизация халькогенидными квантовыми точками (КТ) CdS, CdSe, CdTe, PbS [1].

Целью данной работы является изучение процессов, происходящих в ходе химической сенсибилизации нанотрубок ZnO квантовыми точками CdS в целях дальнейшего использования таких наноструктур в качестве фотокатализаторов в реакциях окисления и элементов солнечных батарей.

Синтез нанотрубок ZnO осуществляли прекурсорным способом [2], используя в качестве прекурсоров формиатогликолятные комплексы $Zn(HCOO)(OCH_2CH_2O)_{0.5}$, способные при термолиз на воздухе при 500°C псевдоморфно трансформироваться в трубчатые агломераты ZnO с гексагональной структурой вюрцита. Для сенсибилизации нанотрубок ZnO наночастицами CdS использовали метод химического осаждения из водных растворов. Для этого навеску ZnO массой 0.3 г помещали в 250 мл раствора, содержащего $1.25\cdot10^{-3}$ моль хлорида кадмия $CdCl_2$, 0.375 моль водного раствора аммиака NH_4OH и $15\cdot10^{-4}$ диамида тиоугольной кислоты N_2H_4CS при начальном значении pH = 12.7. Осаждение образцов CdS-ZnO_*1,* CdS-ZnO_*2* и CdS-ZnO_*3* проводили при температуре 325 K в течение 30, 120 и 240 мин, соответственно. Образец CdS-ZnO_*4* получали осаждением сначала при 325 K в течение 180 мин, затем при 295 K в течение 24 час.

Рентгенофазовый анализ порошков показал, что образцы состоят из фаз CdS и ZnO, а также *2-4* образцы содержат $Cd(OH)_2$. Содержание ZnO в образцах *1-3* составляет 46-47% от общей массы, размер частиц ZnO - около 25 нм. В образце 4 содержание ZnO значительно ниже и составляет 15%, тогда как размер частиц достигает 32 нм. Структура CdS [3], представляет собой случайную плотнейшую упаковку CdS (рис. 1), которая описывается "усредненной решеткой" с гексагональной (пр. гр. No.168 *P*6) симметрией и параметрами элементарной ячейки *a* = 0.236 нм и *c* = 0.334 нм. Доля CdS в образцах *1-4* варьируется от 47 до 63%. Размер частиц CdS составил около 5-7 нм. Слоистая структура $Cd(OH)_2$

описывается гексагональной решеткой и параметрами ячейки *a*=0.349 нм и *c*=0.471 нм. В незначительном количестве (менее 1%) $Cd(OH)_2$ присутствует в образце *2*, а образце *3* количество $Cd(OH)_2$ составляет 6.5%. Размер частиц $Cd(OH)_2$ в образце *2* составляет 17 нм, тогда как в образце *3* достигает 72 нм. В образце *4* доля $Cd(OH)_2$ возрастает до 22% , при этом размер частиц 52 нм.

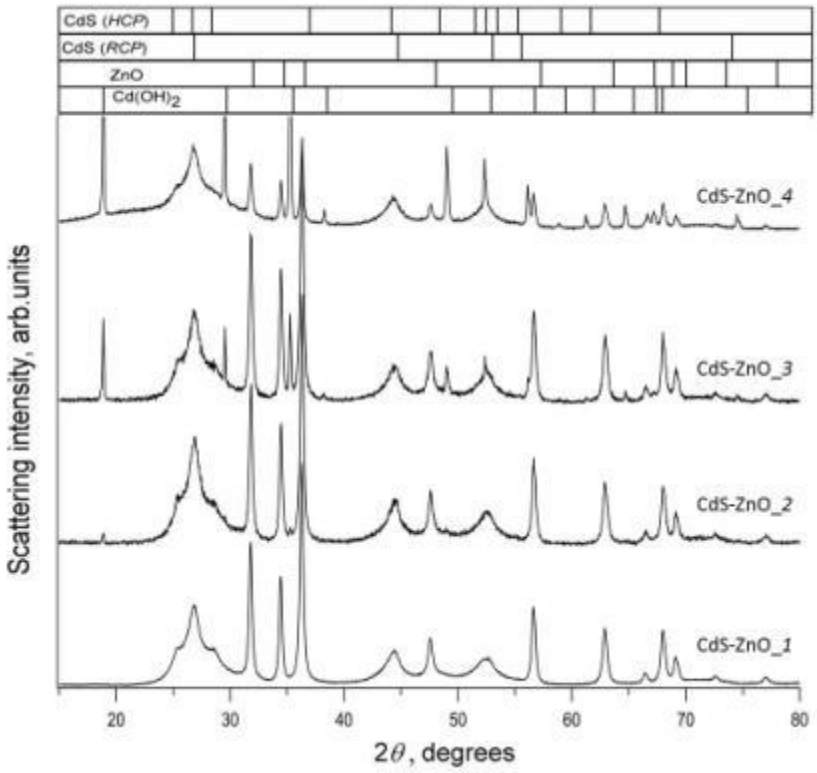


Рис. 1. . Рентгенограммы образцов CdS-ZnO_*1-4.*

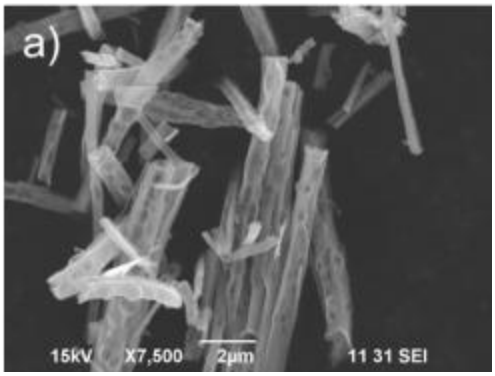
На спектрах оптического поглощения фиксируются два края полосы поглощения, один из которых относится к ZnO, другой - к CdS, что подтверждает наличие в синтезированных образцах этих двух фаз. Оптическая ширина запрещенной зоны, установленная по кривым поглощения, составила 3.1 эВ и 2.3 эВ для ZnO и CdS, соответственно.

По данным сканирующей электронной микроскопии (рис. 2), при сенсибилизации ZnO сохраняет изначальные размер и форму трубчатых агрегатов. На микрофотографиях образцов *2-4* видны агломераты второй фазы, имеющие правильную форму гексагональной призмы, количество которых растет со временем. Данные ретгенофазового и химического анализа композитов, кинетических кривых образования CdS при химическом осаждении и количественного анализа ионного состава раствора над осадками позволили установить, что агломераты правильной формы относятся к кристаллической фазе $Cd(OH)_2$ с небольшим содержанием CdS, и предложить механизм формирования композитов CdS-ZnO. Фаза CdS на микрофотографиях не видна из-за малого размера частиц CdS.

Образование $Cd(OH)_2$ в растворе начинается около 120 мин синтеза (менее 1 % в образце *2*), продолжается в течение длительного времени и достигает существенного

количества (22 %) в образце *4.* А количество CdS достигает величины ≈ 50 масс.% уже к 30 мин синтеза (образец *1*) и остается постоянным в образцах *2-4*. Но при этом концентрация ионов кадмия в растворе на 30 мин синтеза существенно превышает равновесное значение, рассчитанное из значения произведения растворимости K_{sp} для CdS. Опираясь на представления о гидролитическом распаде N_2H_4CS, можно было бы предполагать, что CdS будет продолжать образовываться и его количество будет расти в образцах *2-4*, однако этого не происходит. В течение первых 30 мин N_2H_4CS гидролизуется с образованием ионов S^{2-}, которые непосредственно участвуют в образовании CdS. Но из-за высокой удельной поверхности нанотрубок ZnO часть N_2H_4CS, вероятно, адсорбируется на них с образованием поверхностных комплексов типа $Zn[N_2H_4CS]_n$, тем самым резко уменьшая концентрацию молекул N_2H_4CS и ионов S^{2-} в растворе и количество образовавшихся КТ CdS. Оставшиеся в растворе ионы кадмия взаимодействуют с гидроксид-ионами, образуя $Cd(OH)_2$. Благодаря слоистой структуре, развитой поверхности и гидрофобным свойствам, наночастицы $Cd(OH)_2$ коагулируют в водном растворе с образованием агломератов правильной формы (рис. 2б).

Таким образом, при сенсибилизации нанотрубок ZnO наночастицами CdS методом химического осаждения образуется композитный материал CdS-ZnO. Эффективность нанесения КТ CdS и перспективность его использования в качестве фотоактивного материала подтверждается спектрами оптического поглощения. Количество нанесенных КТ CdS не зависит от времени осаждения. При длительном времени выдержки нанотрубок ZnO в растворе морфологические особенности нанотрубок ZnO сохраняются, но идет образование новой фазы - $Cd(OH)_2$.



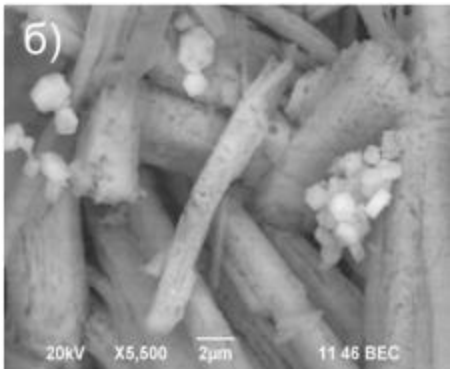


Рис. 2. Микроструктура нанотрубок ZnO (а) и композитного образца CdS-ZnO_*4* (б).

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы УрО РАН (проект №15-6-3-20).

1. Трошин А.В., Коваленко А.А., Дорофеев С.Г., Баранов А.Н. // Неорганические Материалы, 2012. Т. 48, № 7. С. 1-8.

2. Shalaeva E.V., Gyrdasova O.I., Krasilnikov V.N., Melkozerova M.A., Baklanova I.V., Buldakova L.Yu.// In: Nanocomposites, Nanophotonics, Nanobiotechnology, and Applications. Springer Proceedings in Physics. 2015. V. 156, Chapter 26. P. 313-335.

3. Ворох А.С., Ремпель А.А. // Письма в ЖЭТФ, 2010. Т.91, вып. 2. С.102-107.

ПРОТОНПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ

Колоколова Е.В., Демидов С.М.

Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А, Саратов

elenkol@rambler.ru

В настоящее время значительные усилия специалистов в области разработки и производства электрохимических устройств направлены на создание сверхминиатюрных приборов. Решение этой проблемы возможно при использовании полимерных композитов на основе твердых электролитов (ТЭЛ) с высокой протонной проводимостью при комнатных температурах.

Среди известных протонных проводников рекордно высокой проводимостью обладают фосфорновольфрамовая (ФВК) и фосфорномолибденовая (ФМК) гетерополикислоты.[1][2]

К тому же несомненный интерес привлекает изучение композиционных материалов на основе полимерных матриц, в которых, в отличие от кристаллических веществ, жесткий остов вообще отсутствует. Эти материалы построены на основе гибких полимерных цепей. Главным отличием их строения от твердых аналогов является структурная неоднородность. Поэтому механизм ионного транспорта в твердых электролитах на основе полимерной матрицы существенным образом отличаться от традиционных механизмов в твердых электролитах.

Число публикаций по композитам, образованных полимерами с протонными проводниками, достаточно ограниченно, поэтому рассмотрение этого вопроса является в настоящее время объектом пристального исследования, что отражает как теоретический, так и практический интерес к таким системам.

В данной работе нами были использованы протонпроводящие твердые электролиты (Н+ТЭЛ) на основе полимерных матриц с поливиниловым спиртом (ПВС) и поливинилбутиралем (ПВБ), включающие легирующие добавки ФМК и ФВК. Эти материалы интересны разработчикам, поскольку они являются пленкообразующими системами и обладают достаточно высокой ионной проводимостью при низких температурах.

Для получения Н+ТЭЛ с распределенным в структуре растворителя активным проводящим компонентом использовали золь-гель метод. В основе этого метода лежит технология получения материалов с определенными электрохимическими свойствами.

Для выяснения строения полученных Н+ТЭЛ было проведено инфракрасное спектроскопическое исследование. Измерения проводили на ИК-спектрометре ФТ-801. Снятые ИК спектры, показали наличие сетки водородных связей в синтезируемых материалах.

Измерение электропроводности Н+ТЭЛ проводили методом импедансной спектроскопии в диапазоне частот 1Гц ÷ 2МГц в электрохимической ячейке Ti/H+ - композит/Ti при температуре 298 К и относительной влажности Н=52%. Данные испытания

проводили на приборе импедансметре «Elins» Z-2000. На рисунке 1 представлен годограф импеданса для системы на основе ПВБ с ФВК.

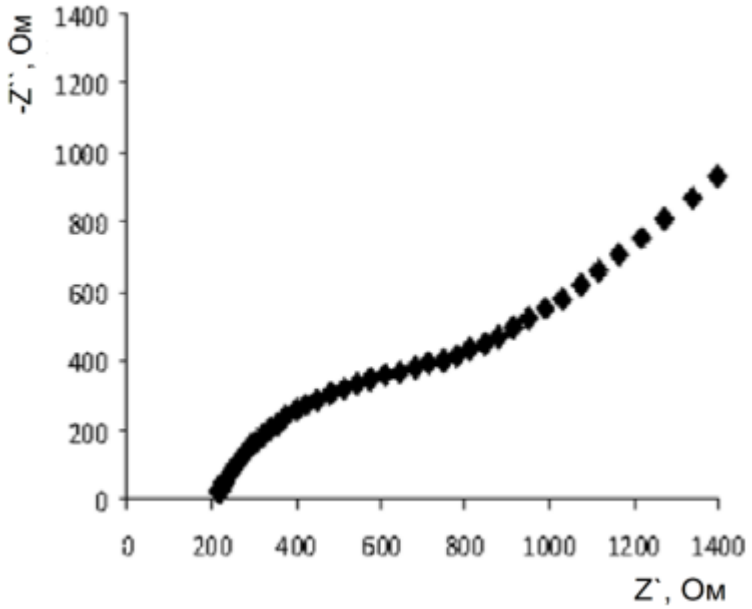


Рис. 1. Годограф импеданса для композита на основе ФВК

Экстраполяцией высокочастотной области годографа на ось активных сопротивлений определялось полное сопротивление системы. Порядок полной проводимости для образцов составил 10 -3÷10-5 $Ом^{-1}·см^{-1}$.

Из результатов экспериментов можно сделать вывод, что полученные значения проводимости материалов коррелируют с аналогичными параметрами уже известных протонсодержащих твердых электролитов.

1. Укше Е.А., Букун Н.Г. Твердые электролиты. М., Наука, 1974. 176 С.
2. Коростелева, А.И. Протонная проводимость солей гетерополикислот / А.И. Коростелева, Л.С. Леонова, Е.А. Укше // Тез. докл.VII Всесоюз. конф. по физической химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов. – Л., 1983. – Т. 3. – С. 77.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ ДЛЯ ЗАМЕЩЕНИЯ И РЕГЕНЕРАЦИИ КОСТНЫХ ТКАНЕЙ

Комлев В.С.[1], Баринов С.М.[1]

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (ИМЕТ РАН), Москва
komlev@mail.ru

В ИМЕТ РАН проведен цикл исследований, направленных на разработку материалов на основе фосфатов кальция и биополимеров, предназначенных для новых медицинских технологий восстановления костных тканей. Изучены особенности синтеза фосфатов кальция с заданными химическим и фазовым составами и морфологией частиц методами осаждения из водных растворов и механоактивируемого взаимодействия. В широком диапазоне температур изучена термическая стабильность синтезированных веществ; установлено влияние их состава и способа синтеза на термическую стабильность. Разработан широкий спектр керамических материалов на основе фосфатов кальция, различающихся по химическому, фазовому составу и структуре. Созданы основы технологии пористых кальцийфосфатных керамических матриксов для тканевой инженерии, характеризующихся контролируемой скоростью биодеградации в организме человека и высокой биосовместимостью. Изучены фундаментальные проблемы формирования структуры и свойств керамики на основе фосфатов кальция при физиологических температурах с использованием принципа реакционного твердения в вяжущих системах (костные цементы). Установлена возможность достижения высокопрочного состояния реакционно-связанной керамики, регулирования в широких пределах ее пористости, химического и фазового состава, механических свойств, времени схватывания и твердения. Проведены исследования по созданию композиционных материалов методами аддитивных технологий, особенно подобных по структуре и свойствам костной ткани.

Работы проведены при финансовой поддержке РФФИ №№ 13-03-12021, 15-03-01729, 14-29-10135 и РНФ № 15-13-00108.

СИНТЕЗ НАНОПОРОШКОВ $YFeO_3$ ЦИТРАТНЫМ МЕТОДОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И ГЛИЦЕРИНА В КАЧЕСТВЕ ГЕЛЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ

Копейченко Е.И., Миттова И.Я, Солодухин Д.О.

Воронежский государственный университет, Воронеж

solodukhin@chem.vsu.ru

Проблема создания функциональных наноматериалов является одной из наиболее актуальных на сегодняшний день. В наноразмерном состоянии материалы проявляют свойства, которые не наблюдаются в макросостоянии. Управляя процессом синтеза, можно добиться формирования наноструктур с желаемыми свойствами, необходимыми для применения в той или иной отрасли науки техники.

Создание защитной углеродной оболочки на наночастицах является распространенным методом их защиты и стабилизации. Капсулирование наночастиц в углерод делает их устойчивыми к окислению, коррозии и самопроизвольной агрегации. Функционализация углеродной оболочки открывает уникальные возможности разнообразных применений в медицине, биологии и каталитической химии.

Среди всего многообразия методов создания наноструктур выделяют золь-гель метод, приобретший значительную популярность благодаря своим возможностям. Создаваемые данным методом нанопорошки отличаются высокой степенью гомогенности, узким распределением по размерам и широким спектром состава. Известно, что частицы порошкообразного продукта, получаемого золь-гель методом, как правило, агломерированы, что сказывается на физико-химических и механических свойствах материала. Агломерация является крайне нежелательным процессом, чтобы его избежать используют цитратный метод (метод Печини). [1].

Для создания сложнооксидных систем, таких как $YFeO_3$, данный метод является одним из наиболее удобных и технологичных. Он не требует сложного оборудования или высоких энергозатрат, в тоже время позволяя синтезировать порошки с широким спектром составов и свойств.

Синтез велся согласно следующей методике:

В 200 мл дистиллированной воды растворяли $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $(Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ и $C_6H_8O_7$. В качестве гелеобразователей использовали глицерин и этиленгликоль. Кипячение продолжалось около 2 часов. Образовавшийся гель подвергался термическому нагреву, в результате чего развивалась самоподдерживающаяся экзотермическая реакция с участием лимонной кислоты. Конечный продукт (в виде порошка) синтезировали путем предварительного отжига при температуре 300 ºС в течение 3 часов и основного отжига при температуре 750 ºС в течение 60 минут.

Согласно данным РФА для образцов, синтезированных с использованием глицерина и этиленгликоля, наблюдается частичное протекание реакции образования ортоферрита иттрия и обнаружены посторонние фазы: C, Y_2O_3.

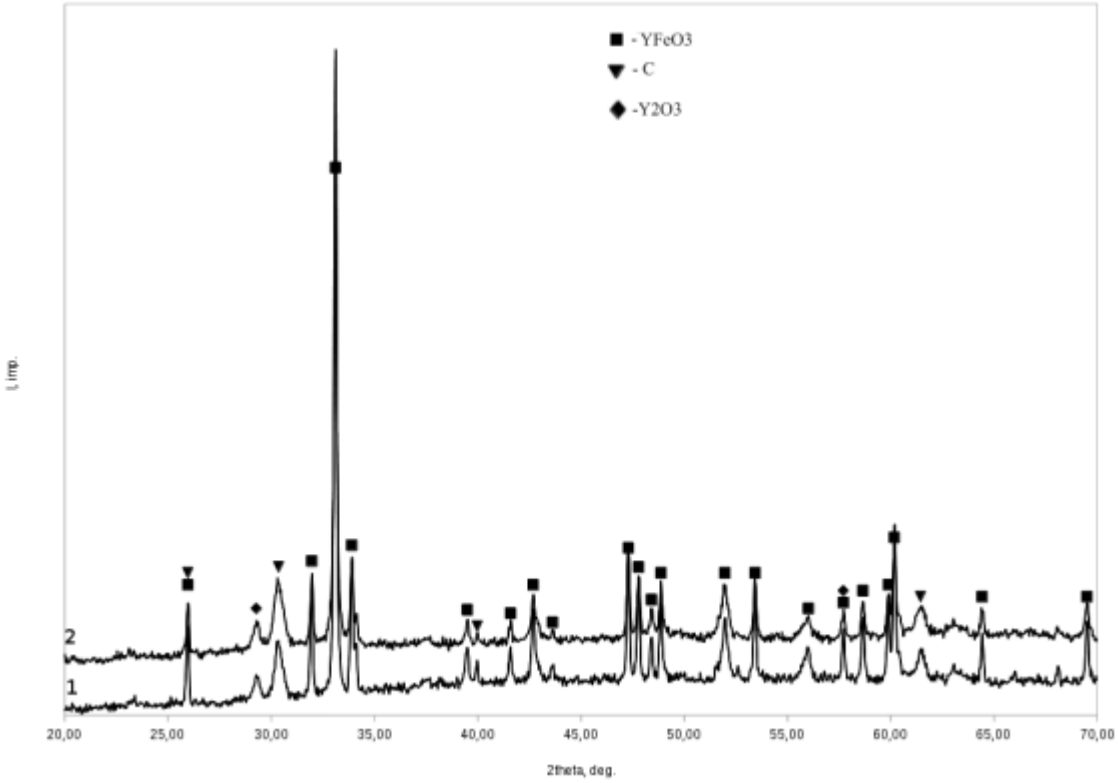


Рис.1. Рентгеновская дифрактограмма для образцов $YFeO_3$, синтезированных с использованием глицерина и этиленгликоля в качестве гелеобразователей, в мольном соотношении 1:1:2, режим термического отжига 300 °C, 180 минут, затем 750 ^oC, 60 минут

По данным ПЭМ для образца $YFeO_3$, синтезированного с использованием этиленгликоля, установлена структура "ядро-оболочка". В состав оболочки входит углерод, ядро представляет собой феррит иттрия. Размер "ядра" приблизительно равен ~20-150 нм, большинство частиц попадают в диапазон от 20-30 нм

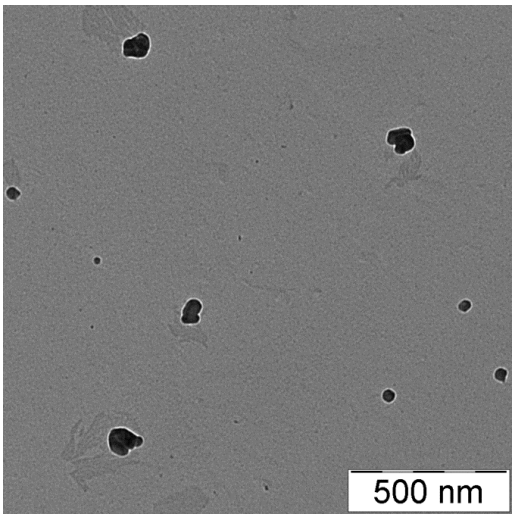


Рис.2. ПЭМ- изображение порошка $YFeO_3$ после термического отжига 300 °C, 180 минут и 750 ^oC, 60 минут

Для Образца $YFeO_3$, синтезированного с использованием глицерина в качестве гелеобразователя, также наблюдается структура "ядро-оболочка". По данным ПЭМ размер ядра варьируется в широком диапазоне, давая окончательный размер частиц от 7-46 нм, размер оболочки приблизительно равен 4 нм.

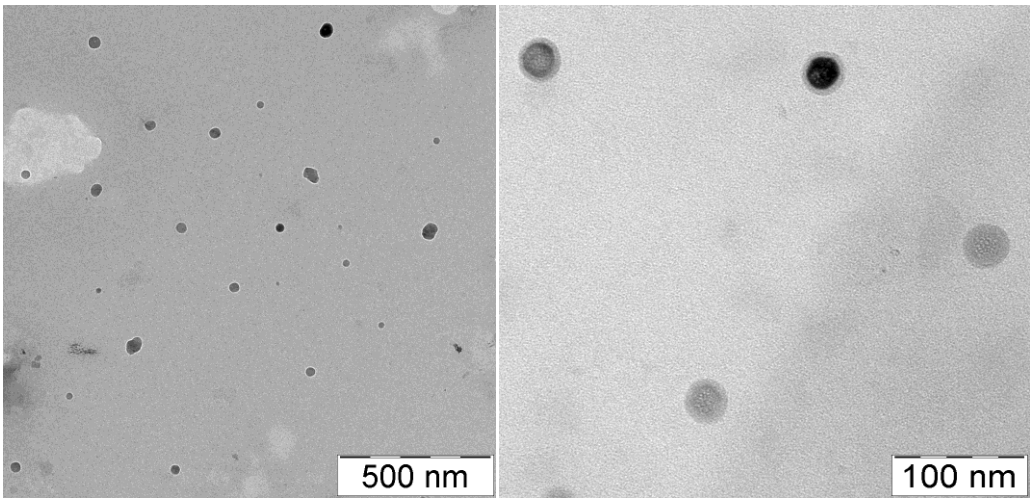


Рис.3. ПЭМ- изображение порошка $YFeO_3$ после термического отжига 300 °С, 180 минут и 750 °С, 60 минут

Результаты исследований получены на оборудовании ЦКП НО ВГУ.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014-2016 годы (проект № 225).

1.Гусева А.Н. Методы получения наноразмерных материалов / А. Н. Гусева. Учеб. пособие. − Екатеринбург: УрГУ, 2007.- 40 с.

САМОАРМИРОВАННЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ МЕХАНОАКТИВИРОВАННОГО ГИПСА

Косенко Н.Ф., Филатова Н.В., Сабанашвили М.Г.

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново

zyanata@mail.ru

Механическая обработка приводит к нарушению слоистой структуры природного гипса: наблюдается ее расщепление на отдельные пакеты, которые далее измельчаются до мелких частиц. Известно, что в процессе механоактивации температура материала повышается, поэтому тонкодисперсные кристаллиты двуводного гипса дегидратируются до компонентов, проявляющих вяжущие свойства. Так, нами было установлено [1], что в

зависимости от типа используемого активатора могут быть получены гипсовые вяжущие неполной дегидратации на основе α- или β-полугидрата. В данной работе исследовано влияние предварительной истирающей обработки и способа формования гипсовых образцов на их прочность.

Использовали природный гипс Баскунчакского месторождения. Механическую обработку осуществляли в шаро-кольцевой мельнице. После обработки полученный порошок вылеживали в закрытом сосуде в течение 1 сут для выравнивания модификационного состава материала.

Образцы изготавливали из теста нормальной густоты с добавлением замедлителя схватывания. Формование производили двумя способами: на виброплощадке и обычным методом. Для сравнения приготовили образцы из товарного высокопрочного гипса марки Г7 (на основе α-полугидрата). После твердения в течение 2 ч образцы подвергали испытанию при осевом сжатии под нагрузкой на машине ИП5170 и снимали кривые деформации. Скорость нагружения составляла 1 мм/мин.

В процессе истирающей обработки природного гипса происходит его измельчение, причем вначале образуются крупные пластинчатые кристаллы, размеры которых постепенно уменьшаются, тогда как количество мелких обломочных кристаллитов произвольной формы возрастает. Разделение продукта на фракции седиментационным методом и их анализ показал, что кристаллиты пластинчатой формы размерами до 20 мкм являются двуводным гипсом, а более тонкодисперсные частицы представлены в основном α-формой полугидрата сульфата кальция [1]. Содержание последней достигает 60-70 %.

При изготовлении и последующем твердении образцов фактически формируется самоармированный композиционный материал, имеющий матрицу из затвердевшего вяжущего и армирующие пластинки. Прочность такого материала в значительной степени определяется характером и равномерностью распределения армирующего компонента. Этот факт был отмечен и ранее на примере прессованных гипсовых материалов, полученных после механоактивации отходов формовочного гипса [2].

При заполнении формы однородным гипсовым тестом пластинки дигидрата равномерно распределяются по объему материала. Формование образцов на площадке под действием вибрации способствует переориентации армирующих элементов с преобладанием горизонтальной ориентации. При повороте виброформованных затвердевших образцов на 90° пластинчатые кристаллиты оказываются в вертикальном положении. (Безусловно, такие композиты можно принять за однонаправленные со значительной степенью приближения, допустимой, на наш взгляд, для качественной оценки поведения образцов.)

Кривые деформации, полученные при испытании гипсовых образцов после твердения, представлены на рисунке.

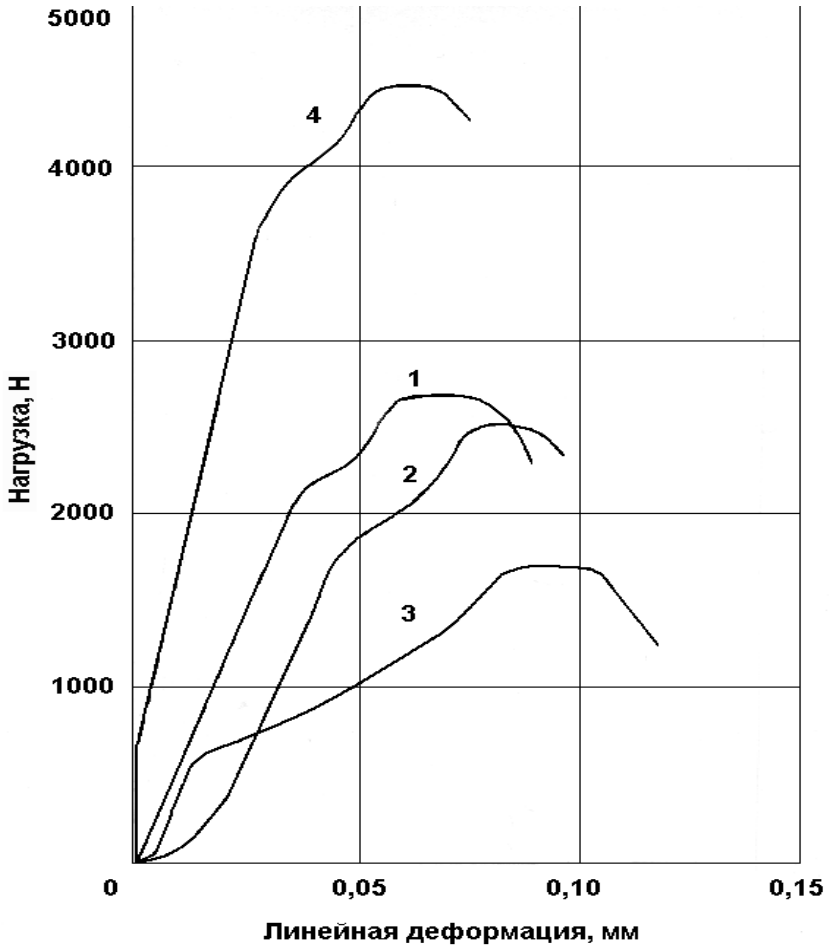


Рис. Кривые деформации образцов: из высокопрочного гипса (1), самоармированных пластинчатыми кристаллитами, ориентированными горизонтальными (2) и вертикальными пластинками (3), самоармированных неориентированными пластинками (4)

Изотропные образцы из высокопрочного гипса (кривая 1) на первом этапе нагружения характеризуются упругой деформацией, а затем переходят в упруго-пластичное состояние, предшествующее разрушению (предел прочности при сжатии ~ 6,7 МПа). Для образцов, в которых присутствуют вертикально расположенные пластинчатые кристаллиты (кривая 3) характерна бóльшая продолжительность интервала пластических деформаций и минимальная прочность (4,3 МПа), что, по-видимому, связано с "режущим" действием армирующих элементов, пронизывающих матрицу из затвердевшего полугидрата, что является причиной появления микротрещин в материале. Потере прочности предшествует излом вертикальных пластинок, сопровождающийся "проседанием" матрицы. Вместе с тем примерно одинаковый наклон начального участка данной зависимости и кривой, полученной для чистого гипсового вяжущего (кривая 1), свидетельствует о том, что первичное упругое сопротивление сжимающей нагрузке определяется прочностью матрицы из вяжущего.

Материал с преимущественно горизонтальным расположением пластинчатых кристаллитов (кривая 2) имеет более высокую прочность (~ 6,3 МПа), т.к. трещины, развивающиеся в направлении, перпендикулярном пластинкам, тормозятся при отслоении

армирующих элементов от матрицы и межслоевом растрескивании. Максимальную прочность (~ 11,2 МПа) имеют квазиизотропные образцы с неориентированными пластинчатыми кристаллитами, проявляющие упругие деформации почти до самого разрушения (кривая 4). Несмотря на отсутствие высокопрочных армирующих элементов, присущих композиционным материалам, полученный самоармированный гипс с неориентированными пластинками имеет лучшие характеристики по сравнению с промышленным гипсовым вяжущим, полученным путем термообработки природного гипса.

6. Косенко Н.Ф., Беляков А.С., Смирнова М.А. // Неорганические материалы. 2010. Т. 46. № 5. С.615-620.
7. Косенко Н.Ф., Филатова Н.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технол. 2007. Т. 50. № 9. С.99-100/

МЕТАКОМПОЗИТНЫЙ ЭФФЕКТ В ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ MAO_4 - V_2O_5 (M = Ca, Sr; A = W, Mo)

Котенёва Е.А.,[1] Пестерева Н.Н.,[1] Уваров Н.Ф.[2]

[1]*Уральский федеральный университет, Екатеринбург*
[2]*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск*
Elena.Kotenyova@urfu.ru

Метакомпозитами называют композиты эвтектической природы образованные диэлектриком и полупроводником, и обладающие высокой ионной проводимостью, несмотря на то, что оба исходных компонента не являются ионными проводниками. «Метакомпозитный» эффект был обнаружен ранее при смешивании WO_3, - полупроводника n-типа, и диэлектрика $CaWO_4$ [1]. В настоящей работе изучены транспортные свойства метакомпозитов, образущихся в системах {$MAO_4 \cdot xV_2O_5$}, где M = Ca, Sr; A = W, Mo; MAO_4 - типичные диэлектрики, а V_2O_5 – полупроводник n-типа с низкой поверхностной энергией.

Показано, что уже при малой концентрации полупроводника ($x \leq 5$ мол. %) наблюдается резкий рост проводимости (рис.1). Наиболее ярко этот эффект выражается для системы $CaWO_4$-V_2O_5. Во всех исследуемых композитах в интервале составов $0 < x < 15$ мол. % проводимость является преимущественно ионной, что показано методом ЭДС и отсутствием зависимости $\sigma(Po_2)$.

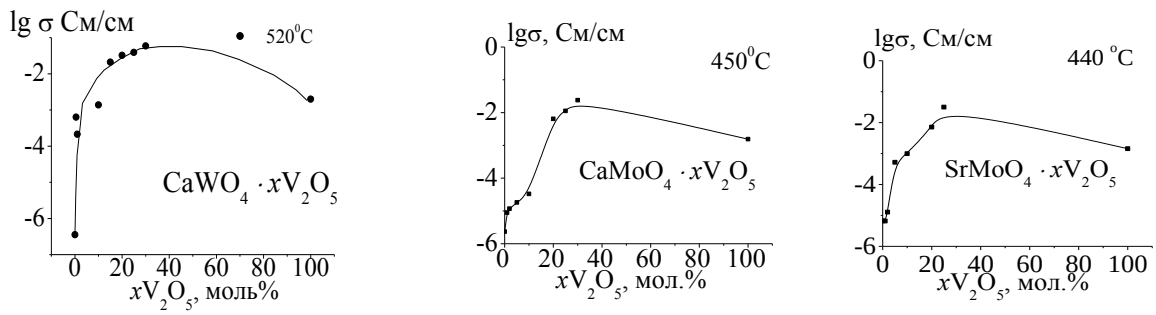


Рис**.** Концентрационные зависимости проводимости композитов.

Рост проводимости объясняется растеканием V_2O_5 вдоль межзеренных границ диэлектрика и образованием на возникающих межфазных границах неавтономной фазы с высокой ионной проводимостью.

Результаты исследований получены в рамках выполнения государственного задания Министерства образования и науки России и при поддержке гранта РФФИ 14-03-00804_а.

1. А.Я.Нейман, Н.Н.Пестерева и др. *Электрохимия,* 2005, 41, С. 680.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЛЕЙСТЕРИЗОВАННЫХ ДИСПЕРСИЙ КРАХМАЛА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДОМ АЛЮМИНИЯ

Кочкина Н.Е., Хохлова Ю.В., Краев А.С., Агафонов А.В.
Институт химии растворов им.Г.А. Крестова РАН, Иваново
nek@isc-ras.ru

Введение в крахмальную матрицу наночастиц неорганических веществ представляет собой инновационный способ получения новых экологически безопасных полимерных композитов с улучшенными конструкционными и функциональными характеристиками. Использование в качестве нанонаполнителя диоксида титана (TiO_2) позволяет придавать крахмальным пленочным материалам повышенную прочность, термостойкость, антимикробные и фотодеструктивные свойства.

Добавление функционального наполнителя к полимерной матрице, как правило, приводит к изменению ее вязкоупругих характеристик, которые играют решающую роль при переработке растворов и расплавов полимера в готовые изделия. Целью настоящей работы являлось изучение вязкоупругих свойств нанокомпозиционных материалов на основе пластифицированного крахмала и TiO_2, полученного в условиях мягкого “золь-гель” синтеза.

Смешение клейстеризованных дисперсий крахмала, включающих в качестве пластификатора – глицерин, нанодобавки – TiO_2 (средний размер частиц 40 нм) выполняли с помощью высокоскоростного смесителя IKA. Реологические свойства образцов оценивали методами динамической и ротационной реометрии.

Установлено, что свойства физического геля, характерные для исходной крахмальной системы, при введении в нее TiO_2 (0÷10 масс. %) сохраняются. Вместе с тем, нанокомпозиционные материалы демонстрируют повышенные значения G' и G'' во всем исследуемом диапазоне частот деформирования в сравнении с чисто крахмальным образцом. Увеличение концентрации TiO_2 сопровождается незначительным ростом упругости и вязкости систем.

Показано, что для изученных образцов не соблюдается полуэмпирическое правило Кокса-Мерца, поскольку $\eta^* > \eta$ во всем исследуемом диапазоне частот. Причем расхождение реологических показателей с уравнением Кокса-Мерца для нанокомпозитов выше в сравнении с ненаполненной системой.

Результаты, полученные в работе, позволят разработать рекомендации по режимам переработки разрабатываемых нанокомпозиционных материалов.

Реологические исследования выполнены на оборудовании центра коллективного пользования «Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований».

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ГИДРОКОСОКОМПЛЕКСОВ АЛЮМИНИЯ НА ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ВОЛОКОН БИОТЕМПЛАНТНЫМ МЕТОДОМ

Кочкина Н.Е.[1], Бутман М.Ф.[2], Овчинников Н.Л.[2]

[1]*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново*

[2]*Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново*

nek@isc-ras.ru

В настоящее время волокна Al_2O_3 находят все более широкое применение при создании композитов и материалов с улучшенными сорбционными и каталитическими свойствами, коррозионной и износостойкостью. Одним из эффективных методов получения дискретных волокон с развитой системой пор и высокой удельной площадью поверхности является «биокопирование» различных природных волокнистых материалов, в частности, целлюлозы. Биотемплантный способ формирования керамических волокон предполагает насыщение капиллярно-пористой структуры целлюлозы раствором или золем прекурсора и дальнейшее ее удаление путем термической обработки. При этом структура и свойства волокнистого Al_2O_3, во многом определяется, с одной стороны, состоянием и составом

прекурсорной системы, с другой стороны, особенностями ее взаимодействия с природной матрицей.

В работе волокна Al_2O_3 получены биотемпланым способом с помощью пропитки листовой целлюлозы растворами гидроксокомплексов алюминия, состав которых варьировался путем изменения гидролизного соотношения h ($[OH^-]/[Al^{3+}]$) от 0 до 2. Процесс формирования керамических волокон, а также их структура и свойства изучены методами рентгенофазового и термического анализа, ИК-спектроскопии, электрофоретического рассеяния света, сканирующей электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции / десорбции азота. Установлено, что наиболее высокую степень заполнения капиллярно-порового объема целлюлозной матрицы демонстрировал раствор с преимущественным содержанием олигомерных гидроксокомплексов алюминия (h=1). При насыщении биотемплатов всеми изученными растворами прекурсоров кристаллическая структура целлюлозы сохранялась. Основным механизмом удержания гидроксокомплексов алюминия на целлюлозных волокнах являлась электростатическая адсорбция. Волокна Al_2O_3, полученные путем отжига при температуре 1200°С биотемплатов пропитанных раствором прекурсора с h=0 представляли собой преимущественно α – корунд. Повышение значения h сопровождалось формированием полиморфных керамических волокон. Использование приема контролируемого гидролиза соли алюминия на стадии получения раствора прекурсора позволяет регулировать удельную поверхность и размер пор получаемых волокон Al_2O_3.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (проект № 16-03-01016_а).

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ И АГРЕГАТИВНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ВОДНЫХ ЗОЛЕЙ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ ШПИНЕЛИ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ПРИ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗЕ ФОРМОВАННОЙ КЕРАМИКИ

Кошевая Е.Д., Волкова А.В., Голикова Е.В., Ермакова Л.Э.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

st017505@student.spbu.ru

Оксидные керамические материалы очень важны для современной науки и техники, ведь благодаря своим выдающимся характеристикам и тому факту, что, варьируя условия синтеза, можно получать материалы с самыми разнообразными функциональными свойствами, они имеют широчайший спектр возможного применения: от космических и огнеупорных технологий до стоматологии и биомедицины. Особое место среди прочих материалов занимает керамика на основе алюмомагниевой шпинели $MgAl_2O_4$, которая сочетает в себе превосходные как механические, так и термические свойства при комнатной и повышенных температурах, обладает высокой температурой плавления, относительно низкой плотностью и высокой химической инертностью в агрессивных средах, имеет низкий

коэффициент теплового расширения, отличные оптические и диэлектрические свойства. Кроме того на ее основе можно получать материалы оптического качества.

Одной из основных проблем более широкого применения материалов на основе алюмомагниевой шпинели является стоимость конечного продукта, ведь в используемых в настоящее время технологиях - твердофазный метод, горячее и горячее изостатическое прессование - синтез проходит при высоких температурах и давлениях, зачастую с использованием сложного дорогостоящего оборудования. Перечисленные выше факторы обуславливают необходимость разработки менее энергоемких методов синтеза, таких, как современный низкотемпературный золь-гель метод, который позволяет получать плотные низкопористые компактные заготовки для получения керамических изделий методом спекания, и кроме того, несет в себе преимущества жидкофазной методики - возможность получения образцов сложной формы.

Известно, что цельность, структурные, физические и механические свойства получаемых ксерогелей и керамики, а также температура фазового превращения в системе MgO-Al_2O_3 задаются еще на стадии гелирования через состав дисперсной фазы и условия синтеза, и, соответственно, зависят как от дисперсности и морфологии, так и электроповерхностных свойств исходных компонентов, устойчивости их золей.

В связи с этим в данной работе для водных дисперсий порошка алюмомагниевой шпинели (средний размер первичных частиц 18-20 нм) с помощью методов фотометрии и динамического рассеивания света была определена область значений pH, при которых система агрегативно устойчива. Методом измерения седиментационных объемов был изучен механизм формирования пространственной сетки геля. Установлено, что скорость оседания частиц и тип формируемого осадка существенно зависят как от величины pH (диапазон исследуемых значений 4.5 - 11), так и от вида добавляемой кислоты (азотная, борная, лимонная кислоты, которые используются при создании гелирующей композиции при синтезе формованных материалов на основе порошков $MgAl_2O_4$).

Особое внимание было уделено определению заряда поверхности частиц $MgAl_2O_4$ (рис.1, кривая 1) методом динамического потенциометрического титрования и электрокинетического потенциала частиц (рис.1, кривая 2) методом допплеровского лазерного электрофореза. Исследования проводились на фоне 10^{-3} – 1 М растворов хлорида натрия в области pH 4 – 11.

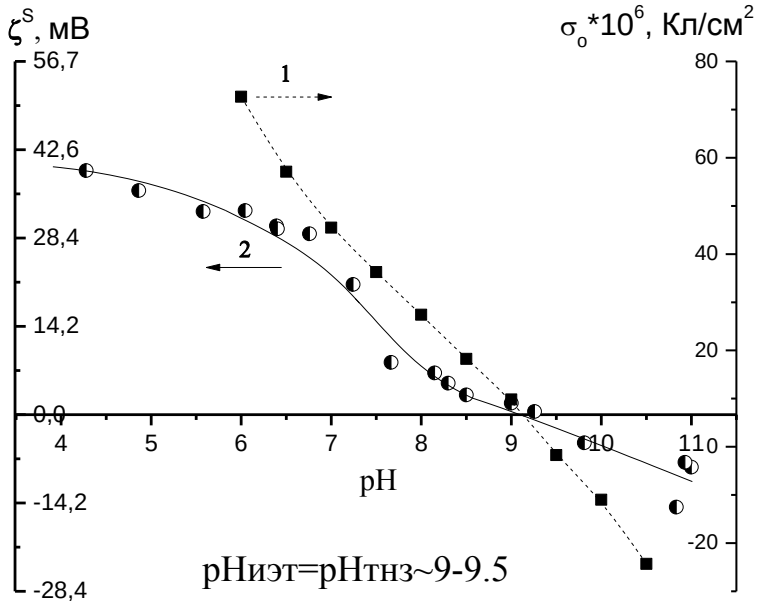


Рис. 1 Зависимости поверхностного заряда (σ_0, кривая 1) и электрокинетического потенциала (ζ^S, кривая 2) частиц $MgAl_2O_4$ от pH на фоне 10^{-2} М растворов NaCl.

Было установлено, что величина электрокинетического потенциала и поверхностного заряда частиц алюмомагниевой шпинели на фоне растворов хлорида натрия различной концентрации при значениях pH < 9 - 10 положительна, и значения точки нулевого заряда (pHтнз) и изоэлектрической точки (pHиэт) лежат в области pH ~ 9 - 9.5.

Работа выполнена при поддержке гранта СПбГУ 0.37.179.2014.

Исследования проведены с использованием оборудования Ресурсных Центров СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», «Инновационные технологии композитных наноматериалов», Междисциплинарного Ресурсного Центра по направлению «Нанотехнологии».

ЗВУКОПОГЛОЩАЮЩИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Краев И.Д.[1], Шульдешов Е.М.[1], Образцова Е.П.[1], Платонов М.М.[1], Юрков Г.Ю.[2]

[1] *ФГУП "ВИАМ", Москва*

[2] *ИМЕТ РАН, Москва*

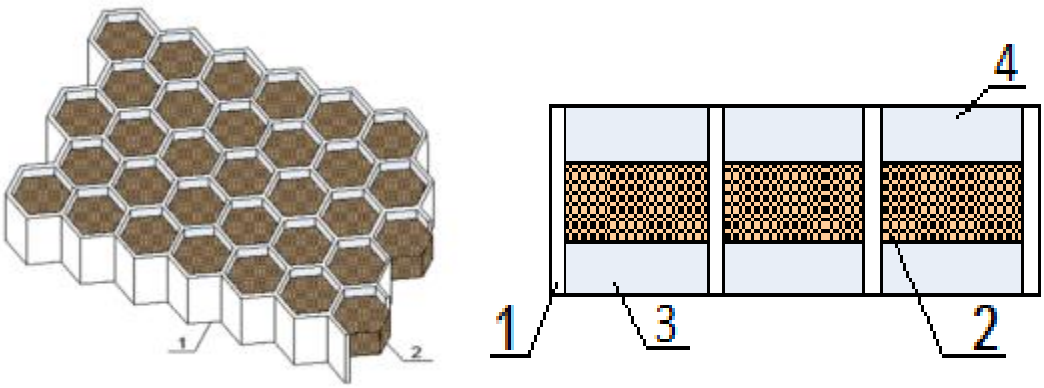
nikel1311@mail.ru

Звукопоглощающие материалы разделяются по принципу поглощения волн на два типа: диссипативный и резонансный. В материалах диссипативного типа звуковая энергия переходит в тепловую за счет различных видов трения молекул воздуха о неоднородности структуры [1]. Резонансный тип поглощения наибольшее распространение получил в виде звукопоглощающих конструкций (ЗПК), которые, в том числе, применяются в двигательных установках летательных аппаратов для снижения шума на местности и в салоне. ЗПК, как правило, состоят из одного или нескольких слоев, каждый из которых настроен на определенный диапазон частот. Принцип действия таких конструкций основан на эффектах поглощения и рассеяния излучения резонатором.

Во ФГУП "ВИАМ" были разработаны звукопоглощающие материалы, предназначенные для применения в различных гражданских секторах экономики. Для авиационной отрасли был разработан звукопоглощающий материал марки ВЗМК-1, предназначенный для использования в мотогондоле двигателя ПД-14, состоящий из сот стеклосотопласта и звукопоглощающего элемента, пропитанного гидрофобизирующим составом, расположенным внутри сот таким образом, чтобы достичь максимальных акустических характеристик.

Структура предложенного звукопоглощающего материала пояснена на рисунке 1. Цифры на фигурах обозначают:

1 – наполнитель; 2 – слой ячеистой структуры (сотопласт); 3, 4 – воздушные полости.



а б

Рис. 1. Внешний вид звукопоглощающего материала марки: а- изометрический вид; б- вид сбоку.

Данный материал обладает следующими характеристиками: обладает рабочей температурой от минус 60 до плюс 150 °С, является трудносгорающим, что удовлетворяет требованиям АП-25, имеет толщину – 30 мм, средняя поверхностная плотность 4093 г/м^2, объемную плотность 0,12-0,14 г/см^3, влагопоглощение при φ = 98% (в течение трех суток) в среднем 0,86 %. Коэффициент звукопоглощения в диапазоне частот от 800 до 5000 Гц составляет от 0,71 до 0,99.

Для снижения реверберации шума в железнодорожных и автомобильных тоннелях, и на прилегающих к магистралям территориях была разработана композиционная декоративная звукопоглощающая панель марки ВТИ-26, изготовленная из пенополиуретана, наполненного порошком вспученного вермикулита, с расположенным внутри слоем базальтовой ваты. Материал предназначен для эксплуатации при температурах от минус 60 до плюс 80 °С. Объемная плотность не более 90 кг/м^3. Отличается высокой технологичностью и низкой стоимостью, а так же легкостью монтажа и его замены в случае необратимых повреждений.

Коэффициент звукопоглощения при толщине 7 см в диапазоне частот от 200 до 6400 Гц составляет от 0,64 до 0,99. Коэффициент звукоизоляции в диапазоне частот от 100 до 6400 Гц составляет от 26,94 до 46,93 дБ. Внешний вид ВТИ-26 показан на рисунке 2.

Влагопоглощение панели при φ = 98% в течение пятнадцати суток составляет в среднем 5,29%, что является большим преимуществом по сравнению с использующимися в настоящее время базальтовыми звукопоглощающими материалами, быстро теряющими свои акустические свойства после воздействия влаги. Так же следует отметить высокие характеристики звукоизоляции, по сравнению с существующими звукопоглощающими материалами, за счет применения резиноподобных слоев полиуретана. Высокие показатели звукоизоляции ВТИ-26 позволяют при применении в составе акустических экранов уменьшить толщину тыльной сплошной стенки, что положительно скажется на себестоимости продукции.

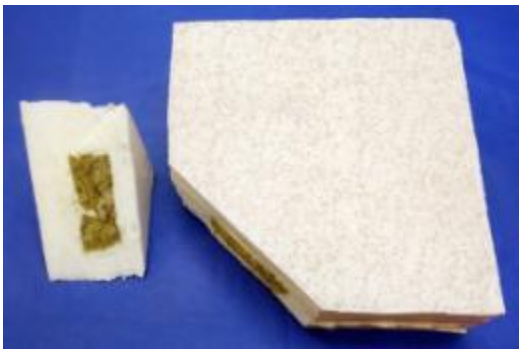


Рис. 2. Звукопоглощающая панель марки ВТИ-26.

На сегодняшний день увеличивается количество объектов, сочетающих как звуковые так и электромагнитные излучения. В связи с этим возникает необходимость создания

гибридных материалов, обладающих звукопоглощающими и радиопоглощающими свойствами [2]. Проведены исследования и разработан радиозвукопоглощающий материал (РЗПМ), наполненный порошком вспученного вермикулита и углеродосодержащими волокнами заданной длинны. РЗПМ предназначен для эксплуатации при температурах от минус 60 до плюс 80 °С, объемная плотность составляет 0,1 г/см^3. Коэффициент звукопоглощения материала при толщине 7 см в диапазоне частот от 200 до 6400 Гц составляет от 0,60 до 0,99. Коэффициент отражения электромагнитного излучения не более минус 15 дБ в диапазоне от 3 до 40 ГГц.

Исследования при разработке РЗПМ выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №15-38-20717 мол_а_вед.

1. Шашкеев К.А., Шульдешов Е.М., Попков О.В., Краев И.Д., Юрков Г.Ю.Пористые звукопоглощающие материалы (обзор) // Труды Виам. 2016 (в печати).
2. Образцова Е.П., Краев И.Д., Шульдешов Е.М., Юрков Г.Ю. Гибридные функциональные материалы, сочетающие в себе звукопоглощающие и радиопоглощающие свойства // Материаловедение, 2016. (в печати).

НАНОДИСПЕРСНЫЕ ФЕРРОМАГНИТНЫЕ ОКСИДЫ $M_{1-x}Fe_xO$ (M = Mg, Zn, Cd) С ВЫСОКИМИ ЗНАЧЕНИЯМИ НАМАГНИЧЕННОСТИ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Красильников В.Н[1]., Дьячкова Т.В.[1], Тютюнник А.П.[1], О.И. Гырдасова О.И.[1], Жуков В.П.[1], Перевозчикова М.А.[2], Марченков В.В.[2,3], Weber H.W.[4]

[1]*ИХТТ УрО РАН, Екатеринбург*

[2]*ИФМ УрО РАН, Екатеринбург*

[3]*УрФУ, Екатеринбург*

[4]*Atominstitut, Vienna University of Technology, 1020 Vienna, Austria*

kras@ihim.uran.ru

Интенсивное развитие передовых направлений современной науки и техники таких, как спиновая электроника, в основе которой лежит идея использования спиновой поляризации в полупроводнике, невозможно без создания новых функциональных материалов, эффективно совмещающих полезные свойства полупроводника и ферромагнетика и *позволяющих контролировать* их магнитные, полупроводниковые и оптические свойства. К материалам такого рода относится оксид цинка, допирование которого катионами переходных металлов приводит к появлению новых физических свойств, в том числе и магнитных. Несмотря на присутствие лишь несколько атомных процентов магнитных примесей с пренебрежимо малым обменным взаимодействием между ними, в ZnO может

возникать ферромагнитное упорядочение даже при комнатной температуре. Вместе с тем, было установлено, что магнитные свойства материалов на основе оксида цинка зависят не только от присутствия и концентрации магнитных примесей, но и от собственной дефектности. Дефекты кристаллической структуры (вакансии и межузельные ионы), вызывающие зарядовые и спиновые перераспределения электронной плотности в ZnO, ответственны за возникновение в нем магнитоупорядоченного состояния. Допирование оксида цинка магнитными примесями переходных и редкоземельных элементов вызывает усиление этого эффекта. Наряду с оксидом цинка в качестве полупроводниковой матрицы могут быть использованы MgO и CdO, первый из которых относится к группе доступных и дешевых природных материалов, а второй обладает уникальным комплексом функциональных свойств. Задача получения ферромагнитных твердых растворов $M_{1-x}Fe_xO$ (M = Mg, Zn, Cd) с высокими значениями намагниченности насыщения при комнатной температуре была решена авторами сообщения на базе низкотемпературного прекурсорного синтеза с использованием в качестве прекурсоров формиатов состава $M_{1-x}Fe_x(HCOO)_2{\cdot}2H_2O$. Формиаты магния, цинка, кадмия и железа входят в группу изоструктурных хорошо растворимых в воде соединений общего состава $M(HCOO)_2{\cdot}2H_2O$, где M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn и Cd, кристаллизующихся в моноклинной сингонии (простр. гр. $P2_1/c$) и способных образовывать друг с другом обширные твердые растворы.

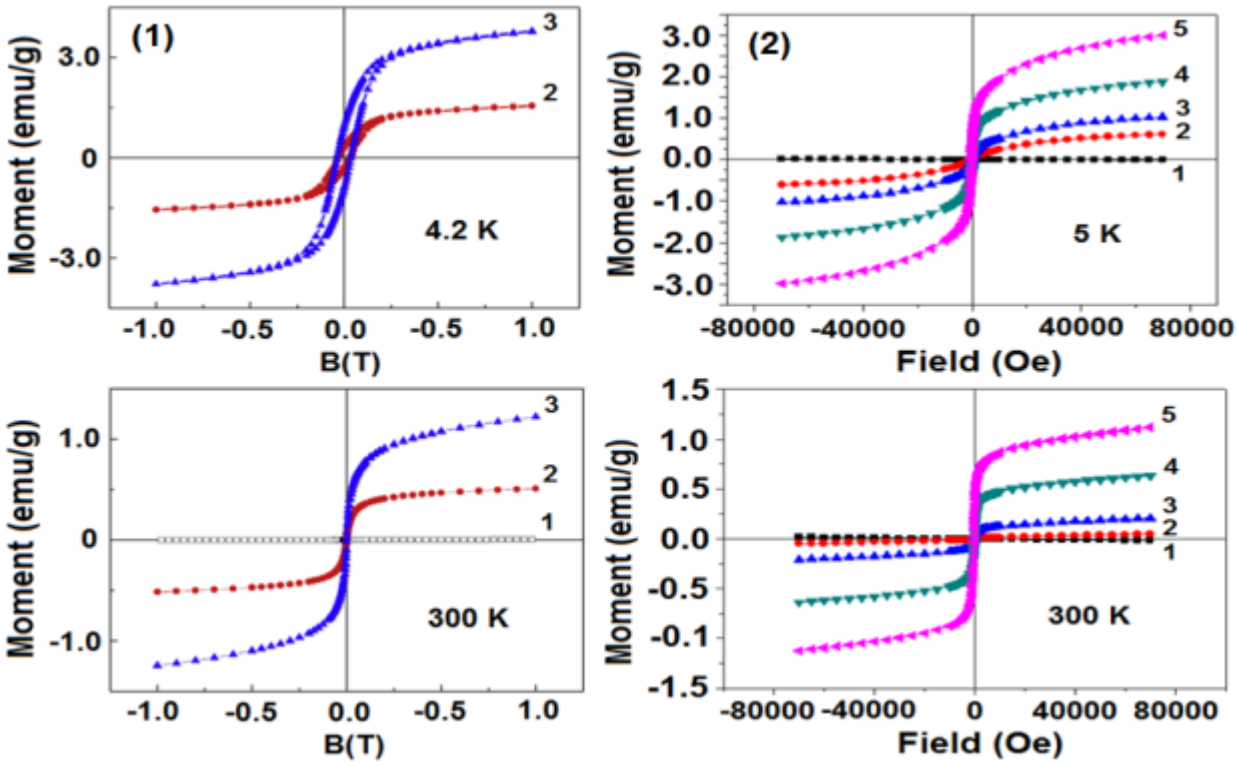


Рис. 1. Кривые намагниченности $Zn_{1-x}Fe_xO$, где 1-*x* = 0, 2 - 0.025, 3 - 0.05.

Рис. 2. Кривые намагниченности $Cd_{1-x}Fe_xO$, где 1-*x* = 0, 2 - 0.01, 3 - 0.025, 4-0.05, 5 - 0.07.

Для формиатов кадмия и железа установлено существование непрерывного ряда твердых растворов. Разработанным прекурсорным способом были синтезированы стабильные во времени ферромагнитные твердые растворы состава $Zn_{1-x}Fe_xO$ ($0 \le x \le 0.075$) со структурой вюртцита [1, 2]. Величина магнитного момента образца $Zn_{1-x}Fe_xO$ с x = 0.05 при температуре 300 K составляла 0.42 μ_B/at Fe и существенно превышала значения, полученные для ранее синтезированных образцов аналогичного состава. Кривые намагниченности ZnO и $Zn_{1-x}Fe_xO$ (x = 0.025, 0.05), измеренные при температурах 4.2 и 300 K, представлены на рис. 1. Величина намагниченности при 4.2 K более чем в три раза выше таковой для комнатной температуры. Прекурсорным способом нами впервые получены не содержащие примесей твердые растворы состава $Mg_{1-x}Fe_xO$ и $Cd_{1-x}Fe_xO$, максимальная степень замещения магния и кадмия на железо в которых составляет 7.5 и 7 ат % соответственно. Рис. 2 демонстрирует магнитные свойства при 5 и 300 K синтезированных термолизом прекурсоров образцов твердых растворов $Cd_{1-x}Fe_xO$ и их зависимость от концентрации железа. Величина намагниченности насыщения (m_S) возрастает с увеличением концентрации железа в $Cd_{1-x}Fe_xO$ как при низкой температуре, так и при комнатной, достигая максимальных значений для образца состава $Cd_{0.93}Fe_{0.07}O$: m_S = 2446 memu/g при T = 5 K и m_S = 905 memu/g при T = 300 K. Результаты экспериментов показали, что чистый CdO ведет себя как диамагнетик с ферромагнитной компонентой при обеих температурах. Для чистого оксида кадмия m_S = 1.2 memu/g при 300 K, что хорошо согласуется с литературными данными.

С целью выявления степени окисления и спинового состояния атомов железа, а также основных межатомных взаимодействий, приводящих к возникновению ферромагнетизма в допированном железом оксиде кадмия, были выполнены первопринципные расчеты электронного строения. Показано наличие химической связи между соседними атомами железа, приводящее к появлению ферромагнетизма посредством механизма прямого обмена. Данный вывод вполне подтверждается при анализе параметров кристаллической структуры допированного CdO (рис. 3). Оптимизированное расстояние между атомами железа для конфигурации 1–2 составляет 2.93 Å для ферромагнитного упорядочения и 3.24 Å для антиферромагнитного и оказывается значительно меньше, чем расстояние Cd–Cd для чистого CdO (3.34 Å), что указывает на наличие взаимного притяжения между атомами. Вычисленное методом среднего поля на основании первопринципных расчетов значение температуры Кюри составляет 506 K.

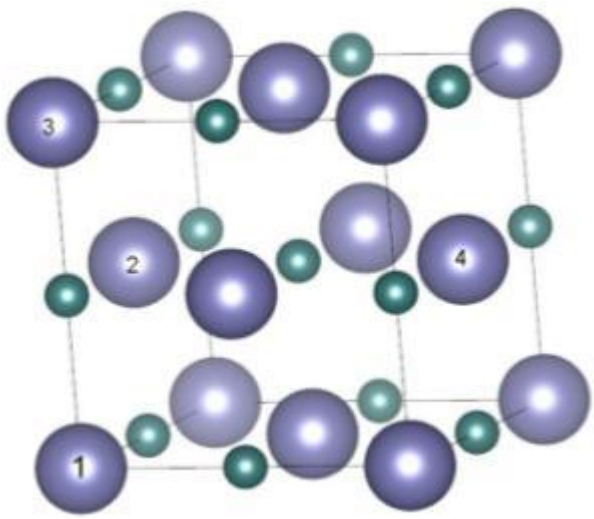


Рис. 3. Элементарная ячейка CdO. Большие шары - местоположения атомов Fe или Cd.

Таким образом, использование формиатов $M_{1-x}Fe_x(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ в качестве прекурсоров позволяет получать однофазные стабильные во времени ферромагнитные твердые растворы состава $M_{1-x}Fe_xO$, которые по величине намагниченности насыщения при комнатной температуре существенно превосходят синтезированные ранее образцы тех же составов. Преимущество разработанного метода синтеза заключается в возможности очень точно задавать элементный состав как прекурсора, так и продукта его термолиза. При этом для получения образцов с высокими значениями намагниченности нет необходимости в использовании отжига в атмосфере водорода или при высоких давлениях.

Работа выполнена при финансовой поддержки РФФИ (проект № 15-03-02908-а).

1. Красильников В.Н., Дьячкова Т.В. и др. // ФТТ, 2015. Т. 57, № 6. С. 8–12.
2. Krasilnikov V.N., Dyachkova T.V., et al. // Mater. Chem. Phys, 2015. V. 162. P. 1-5.

СИСТЕМА $Zn_2V_2O_7$- $Cd_2V_2O_7$: ОБЛАСТЬ СУЩЕСТВОВАНИЯ НЕАВТОНОМНОЙ ФАЗЫ И ЗАРЯДОВОЕ СОСТОЯНИЕ ИОНОВ ВАНАДИЯ

Красненко Т.И., Ротермель М.В., Заболоцкая Е.В., Онуфриева Т.А., Титова С.Г., Самигуллина Р.Ф., Зайцева Н.А.

Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург

При анализе термического поведения пированадата цинка $Zn_2V_2O_7$ в структурных исследованиях при повышенных температурах *in situ* наряду с рентгеновскими максимумами известных α и β моноклинных модификаций в областях их существования (фазовый переход α,C2/c →β,C2/m происходит при 610°C) были обнаружены дифракционные линии, не принадлежащие ни к одной из фаз системы V_2O_5 - ZnO, что послужило основанием для

идентификации этой фазы как неавтономной (НФ). Поскольку известно, что в гетеродесмических структурах кристаллохимическим аналогом процесса нагревания является замещение катионов в «мягких» полиэдрах на более крупные, с целью установления наличия НФ и границ её существования была исследована система $Zn_2V_2O_7$ – $Cd_2V_2O_7$. Показано, что протяженность твердого раствора $Zn_{2-2x}Cd_{2x}V_2O_7$ составляет 52 мол.% $Cd_2V_2O_7$. Зарегистрировано, что при содержании $Cd_2V_2O_7$ менее 50 мол.% дифракционные картины наряду с линиями основной фазы, изоструктурной β-$Zn_2V_2O_7$, содержат рефлексы ассоциированной НФ. Для определения температурной области сосуществования НФ с матричной методом ВРФА исследован фазовый состав этой области в интервале температур 20 – 1000°С. Установлено, что рефлексы, относящиеся к НФ, присутствуют в области от 730°С (в ассоциации с $Zn_2V_2O_7$) до комнатной (до состава, содержащего, наряду с НФ, $CdZnV_2O_7$). Следует отметить, что концентрация ассоциированной НФ на порядок меньше основной во всей концентрационной и температурной области ее существования. В работе было исследовано зарядовое состояния ионов ванадия. Показано, что спектры ЭПР всех образцов из области существования НФ обладают сверхтонкой структурой и принадлежат V4+, а их концентрация не превышает нескольких процентов.

Сопоставлением данных терморентгенографии установлено, что в области существования гетеросистемы $Zn_{2-2x}Cd_{2x}V_2O_7$ - НФ объемный коэффициент термического расширения элементарной ячейки $Zn_{2-2x}Cd_{2x}V_2O_7$ близок к нулевому или отрицателен. Можно предположить, что НФ генерируется матричной структурой за счёт «выдавливания» ионов кислорода из субстрата. При этом НФ характеризуется наличием четырехзарядного ванадия, образуется на поверхности зерен, а ее кристаллическая структура генетически связана с матричной кристаллической решеткой $Zn_{2-2x}Cd_{2x}V_2O_7$.

Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ № 15-03-00901.

ХИМИЧЕСКОЕ СТАРЕНИЕ КОМПОЗИТНЫХ СТЕРЖНЕЙ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Краснов А.А. [2], Краснова А.С. [1], Блазнов А.Н. [1]

[1]*Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, Бийск*

[2]*Бийский технологический институт (филиал) АлтГТУ им. И.И. Ползунова, Бийск*

akim_krasnov@mail.ru

Стержневые полимерные композитные материалы получают всё более широкое распространение и применение. Очень часто в составе изделий детали или элементы деталей из этих материалов выполняют конструкционные функции, т.е. несут ответственность за эксплуатационные и, в частности, прочностные свойства.

Проблемой, возникающей при расчёте сооружений, которые содержат несущие элементы из композитов, является большой разброс их прочности и долговечности,

сопоставимый с эффектом изменения прочности при старении. В связи с этим возникает необходимость применения вероятностных подходов при оценке долговечности таких конструкций. Кроме того, прогнозирование долговечности осложняется изменением свойств композитного материала в результате старения, протекающего с разной скоростью в зависимости от климатического района, где используется конструкция.

Была поставлена задача: определить зависимость разупрочнения стеклопластиковых стержней от времени пребывания их в щелочной агрессивной среде (0,1 нормальном растворе NaOH) и от температуры среды, в которой экспонируют образцы. Показатель pH такого раствора равный 13 соответствует pH поровой жидкости влажного бетона. Известно, что экспонирование материалов в агрессивных средах при повышенных температурах ускоряет процессы старения и позволяет построить кинетические зависимости, которые могут быть использованы при прогнозировании старения материалов при условиях эксплуатации.

Было испытанно, по 40 образцов стекло композитных гибких связей марок (СПА Ø5,5 мм) для различных режимов, включая режим без химического старения. По результатам были построены графики зависимости разрушающего напряжения от времени нахождения в 0,1Н растворе NaOH при различных температурах. Далее был проведен расчет коэффициента старения по формуле

$$\gamma_{cm} = \frac{\Pi_{cm}}{\Pi},$$

где $\Pi_{ст}$ – значение временного сопротивления состаренных образцов, полученное при испытании образцов продольным изгибом, П – значение временного сопротивления исходных образцов, полученное при том же способе нагружения. Для каждой температуры *T* зависимость коэффициента старения $\gamma_{ст}$ от длительности τ пребывания образца в агрессивной среде, аппроксимировали линейной функцией:

$$\left(\frac{1}{\gamma} - 1\right) = K_{cm} \cdot \tau$$

где $\left(\frac{1}{\gamma} - 1\right)$ - показатель старения, $K_{ст}$ – показатель скорости старения. Используя полученные значения $K_{ст}$, зависимость его от температуры T_j аппроксимировали линейной функцией :

$$\ln(K_{cm}) = \frac{a}{T} + b,$$

где ln – символ натурального логарифма; *a* и *b* – эмпирические константы. Преобразовав это уравнение, получим выражение вида:

$$\left(\frac{1}{\gamma} - 1\right) = e^{b} \cdot e^{\frac{a}{T}} \cdot \tau,$$

где *a* – значение, показателя энергии активации процесса старения. Для диаметра 5,5 мм :

$$\left(\frac{1}{\gamma}-1\right)=2\cdot 10^{6}\cdot e^{\frac{-7599,9}{T}}\cdot\tau\,,$$

График зависимости функций $\ln\left(K_{cm}\right)$ от $\frac{1}{T}$ показан на рис. 1.

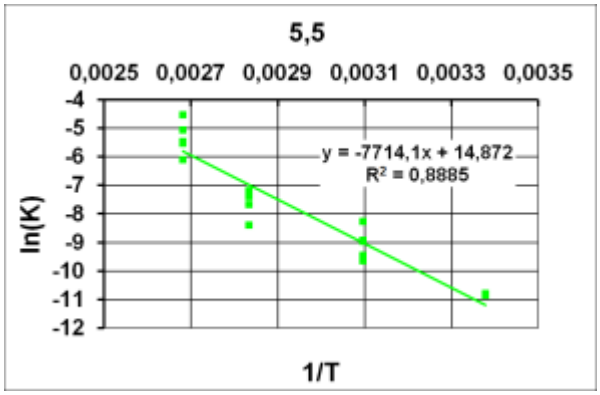


Рис.1 – Зависимость коэффициента Ln($K_{ст}$) от 1/T.

Далее был проведен расчет σ_c по формуле : $\left(\frac{\sigma_0}{\sigma_c}-1\right)=K(\tau,T)$,где σ_0 - разрушающее напряжение исходного образца; σ_c - разрушающее напряжение старенного образца; *K* – показатель скорости старения. С помощью аппроксимирующей функции $K(\tau,T)=b\sqrt{\tau}\cdot e^{aT}$,где *a* и *b* эмпирические константы, *τ* – время, а T – температура, путём несложных преобразований находим значение σ_c

$$\ln\left(\frac{K(\tau,T)}{\sqrt{\tau}}\right)=\ln b+aT \qquad \sigma_c=\frac{\sigma_0}{\left(e^{\ln b}\cdot\sqrt{\tau}\cdot e^{aT}+1\right)}$$

Из графиков зависимости величины $\ln\left(\frac{K(\tau,T)}{\sqrt{\tau}}\right)$ от T, (см. рисунок 2) с помощью линейной аппроксимации находим константы *a* и *b.* Для стержней диаметром 5.5 мм константы *a* и *b* равны 0,0394 и $9{,}3*10^{-9}$ соответственно. Тогда формула σ_c для арматуры диаметром 5.5 примет вид:

$$\sigma_c=\frac{\sigma_0}{\left(9{,}3\cdot 10^{-9}\cdot\sqrt{\tau}\cdot e^{0{,}0394T}+1\right)}$$

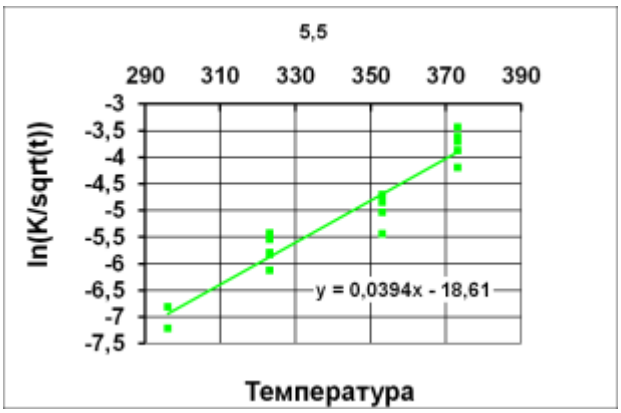


Рис. 2 Зависимость величины $\ln\left(\frac{K(\tau,T)}{\sqrt{\tau}}\right)$ от Т.

Был произведён расчёт напряжения полученный с помощью σ_c и среднеквадратичного отклонения расчетных значений от экспериментальных, и построен график зависимости разрушающего напряжения от времени.

$$\sigma_{\text{ср}} = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} \frac{(\sigma_c - \sigma_э)^2}{\text{n}}},$$

где $\sigma_{\text{ср}}$ - среднеквадратичное отклонение, σ_c - расчётное значение разрушающего напряжения, $\sigma_э$ - экспериментальное значение разрушающего напряжения. Для стержней диаметром 5.5 среднеквадратичное отклонение расчета от эксперимента составило $\sigma_{\text{ср}}$ = 57 МПа, коэффициент вариации 3,1%. Проведенные испытания позволили достаточно точно определить зависимость разупрочнения стеклопластиковой арматуры от времени пребывания в агрессивной среде 0.1 растворе NaOH и от температуры среды, в которой пребывают образцы. Разница в расчетных и экспериментальных значениях разрушающего напряжения находится в пределах 3 ÷ 4%.

1. Савин В.Ф., Блазнов А.Н., Старцев О.В. и др. Испытания упругих стержней методом продольного изгиба. – Барнаул: Изд-во Алт. Ун-та, 2009. – 222с.
2. Устинов В.П., Петров М.Г, Савин В.Ф., Устинов Б.В. Прогнозирование долговечности СПА в составе трёхслойных стеновых панелей. // Вестник Сибирского государственного университета путей сообщения. – Новосибирск: Изд-во СГУПСа, 2002. Вып. 4. – 176 с.

ИСПЫТАНИЯ СТЕКЛОПЛАСТИКОВЫХ СТЕРЖНЕЙ В ЕСТЕСТВЕННЫХ ПОГОДНЫХ УСЛОВИЯХ

Краснова А.С. [1], Краснов А.А. [2], Блазнов А.Н. [1]

[1]*Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, Бийск*

[2]*Бийский технологический институт (филиал) АлтГТУ им. И.И. Ползунова, Бийск*

akim_krasnov@mail.ru

Стержневые полимерные композитные материалы получают всё более широкое распространение и применение. Очень часто в составе изделий детали или элементы деталей из этих материалов выполняют конструкционные функции, т.е. несут ответственность за эксплуатационные и, в частности, прочностные свойства.

Проблемой, возникающей при расчёте сооружений, которые содержат несущие элементы из композитов, является большой разброс их прочности и долговечности, сопоставимый с эффектом изменения прочности при старении. В связи с этим возникает необходимость применения вероятностных подходов при оценке долговечности таких конструкций. Кроме того, прогнозирование долговечности осложняется изменением свойств композитного материала в результате старения, протекающего с разной скоростью в зависимости от климатического района, где используется конструкция.[1]

В данной работе была поставлена задача определить зависимость разупрочнения стеклопластиковых стержней от времени пребывания в условиях климата города Бийска Алтайского края.

В качестве образцов была взята арматура СПА изготовленная Бийским заводом стеклопластиков. Принцип, вложенный в основу создания стержневого упорядоченного армированного композиционного материала, - расположение армирующих волокон вдоль направления действия основных силовых нагрузок. В качестве армирующего материала применятся стекловолокно, а в качестве матрицы эпоксидный компаунд на основе смолы ЭД-22.

Образцы представляют собой стержни длинной 300мм и диаметром 5,5мм. Образцы разделили на две партии, по 8 в каждую. Одну партию хранили в помещении при температуре от 18 до 20°С и относительной влажности воздуха от 51 до 80%. Вторую партию хранили на улице, под открытым небом. Температура менялась от -37 до 36°С, влажность от 20 до 98%. Затем образцы обеих групп испытывали в одно время при одинаковых условиях.

Образцы испытывали методом продольного изгиба, применяемым при приёмосдаточных испытаниях в испытательной лаборатории ООО «БЗС».[2] В качестве контролируемого параметра был взят модуль упругости, численно равный тангенсу угла наклона кривой диаграммы напряжений в координатах напряжение-деформация. Образцы

испытывали не доводя до разрушающих напряжений. Предельная деформация была выбрана 1,5%. Поэтому кривая имела только прямолинейный участок.

На основании данных собранных на протяжении 406 суток был построен график зависимости изменения модуля упругости от времени хранения.

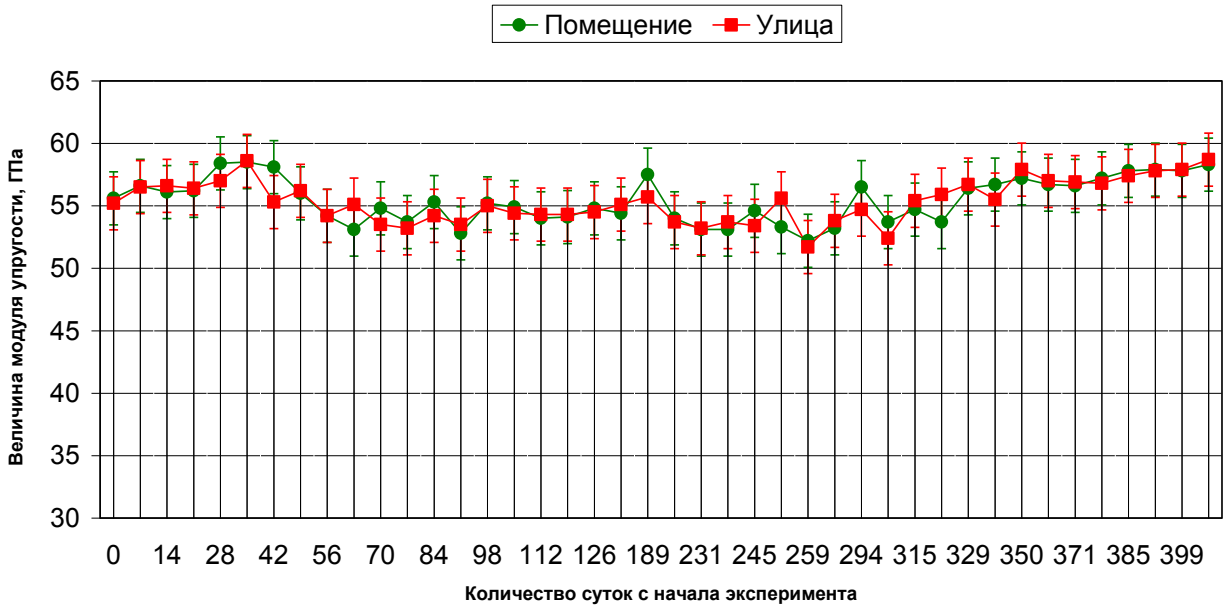


Рис. Зависимость изменения модуля упругости от времени хранения.

Как видно из рисунка 1 значения модуля упругости партии хранившейся в помещении и на улице отличаются в пределах доверительного интервала. Можно говорить о том, что за время наблюдений прочностные характеристики не изменились. Поскольку образцы в помещении хранились в недоступном для солнечных лучей месте, а уличные образцы находились под прямым воздействием солнечных лучей, отрицательное влияние солнечной радиации на образцы не наблюдается. Дальнейшие наблюдения продолжаются.

1. Степанова В.Ф. Арматура композитная полимерная / В.Ф. Степанова, А.Ю. Степанов, Е.П. Жирков: – М. 2013. – 200 с.
2. Испытания упругих стержней методом продольного изгиба / В.Ф. Савин, А.Н. Блазнов, О.В. Старцев и др. под редакцией В.Ф Савина, А.Н. Блазнова. – Барнаул: Изд-во Алт. гос. ун-та, 2009. – 222 с.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА УГЛЕРОД-КЕРАМИЧЕСКИХ АСИММЕТРИЧНЫХ МЕМБРАН

Кривошапкин П.В.[1,2], Мишаков И.В.[3,4,5], Ведягин А.А.[3,4], Кривошапкина Е.Ф.[1]

[1]*Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар*

[2]*Сыктывкарский государственный университет им. П.Сорокина, Сыктывкар*

[3]*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

[4]*Томский политехнический университет, Томск*

[5]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*

chemicalpasha@mail.ru

В современном материаловедении получение асимметричных мембран основано на сложной, многостадийной процедуре нанесения и закрепления активного (селективного) слоя. В большинстве случаев этот слой представлен тонкой оксидной или полимерной пленкой, нанесенной на пористую подложку, играющую роль механической поддержки. Работ по нанесению углеродных слоев, в том числе наноструктурированных, крайне мало. Ожидается, что для углерод-керамических мембран будут характерны высокая производительность и селективность.

В качестве пористой подложки использовали керамику кордиеритового состава, полученную из минерального сырья Республики Коми. Наноразмерный предшественник катализатора – гидроксид никеля, получали золь-гель методом. Для нанесения и закрепления предшественников катализатора было выбрано два основных подхода, во-первых, нанесение вязкой дисперсии на пористую подложку, во-вторых, предварительное нанесение слоя полимера и дальнейшее нанесение слоя предшественников катализатора. Далее, термической обработкой удаляли полимер, и керамическую подложку с нанесенным слоем предшественника катализатора помещали в реактор, нагревали и выдерживали в токе водорода до восстановления оксида никеля в металлическую форму. Для получения наноструктурированного углеродного слоя на поверхности макропористой керамики был проведен процесс каталитического осаждения углерода из газовой фазы. В качестве сырья был использован этилен. В результате, на поверхности керамической подложки происходило образование углеродных волокнистых наноструктур. Параметры углеродного слоя регулировали количеством подаваемого сырья и временем реакции.

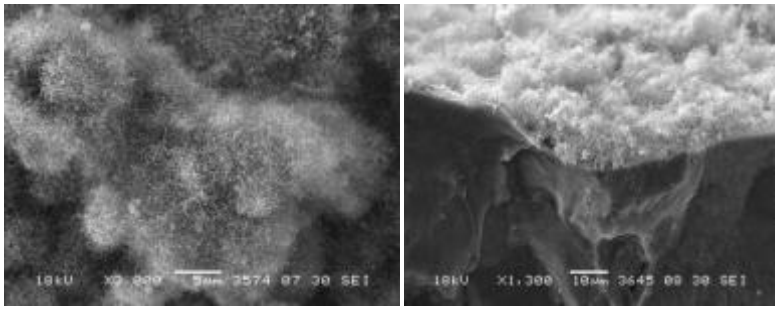


Рис. Поверхность и скол углерод-керамических мембран

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы УрО РАН №15-9-3-60.

ПОЛУЧЕНИЕ ГИБРИДНЫХ ДИСПЕРСИЙ НАНОЦЕЛЛЮЛОЗЫ И НАНОХИТИНА С ОКСИДОМ МАРГАНЦА

Кривошапкин П.В.[1,2], Торлопов М.А.[1], Иванец А.И.[3], Навалихина Т.А.[2], Кривошапкина Е.Ф.[1]

[1]*Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар*

[2]*Сыктывкарский лесной институт, Сыктывкар*

[3]*Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Минск*

chemicalpasha@mail.ru

Композиционные материалы, особенно нанокомпозиты, имеют высокую значимость и широко применяются в различных областях промышленности. Нанокомпозиты получают из большого числа материалов – металлов, стекла, керамики, био- и синтетических полимеров и т. д. В последние годы интересом у исследователей пользуются нанокомпозиты из биоразлагаемых и экологически безопасных материалов, которые могут быть использованы в качестве основы для получения катализаторов, магнитных частиц, систем доставки лекарств, материалов медицинского назначения.

В области биосовместимых и гибридных наноматериалов перспективными являются нанокристаллическая целлюлоза (НЦ) и нанокристаллический хитин (НХ), которые обладают следующими достоинствами: высокие механические характеристики, наноразмерность, высокий заряд поверхности и химическая стабильность сочетаются с возможностью биоразложения и возобновляемой ресурсной базой. На основе НЦ и НХ могут быть получены гидрозоли, которые являются устойчивыми благодаря малым размерам частиц и силам электростатического отталкивания.

Одним из актуальных направлений применения НЦ и НХ в сфере нанотехнологии является темплатный синтез. Использование золей позволяет добиться равномерного распределения наночастиц на поверхности НЦ или НХ и предотвратить их агломерацию. При необходимости получить неорганический материал заданной морфологии НЦ и НХ могут применяться в качестве удаляемого темплата. Выяснение механизма взаимодействия частиц НЦ с наночастицами оксидов металлов, исследование стабильности гибридных систем и влияние на нее заряда поверхности, а также размеров частиц позволит целенаправленно регулировать свойства, морфологию и фазовый состав перспективных наноструктурированных органо-неорганических композитов на основе НЦ. В некоторых случаях, например при получении мембран, необходимо добиться осаждения частиц в дисперсиях. Однако вопрос стабильности золей НЦ и НХ как в чистом виде, так и в смесях с другими компонентами мало изучен.

В данной работе рассматриваются гибридные системы НЦ-MnO2 и НХ-MnO2, сочетающие свойства биополимера и оксида металла, и перспективные для применения в оптических и электронных устройствах, получения мембран и сорбентов для очистки воды, а также в качестве наполнителей для полимерных матриц.

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ МАГНИЯ, АЛЮМИНИЯ И КРЕМНИЯ

Кривошапкина Е.Ф.[1], Ведягин А.А.[2,3], Мишаков И.В.[2,3,4], Кривошапкин П.В.[1,5]

[1]*Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар*

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

[3]*Томский политехнический университет, Томск*

[4]*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*

[5]*Сыктывкарский государственный университет им. П.Сорокина, Сыктывкар*

chemicalfox@mail.ru

Возрастающий интерес к использованию неорганических мембран для различных промышленных применений обусловлен рядом их преимуществ по сравнению с органическими аналогами в процессах разделения и очистки. В частности, устойчивость к уплотнению под высоким давлением, химическая и термическая стабильности, нечувствительность к воздействию бактерий и длительный срок службы. В области газовой промышленности и очистки отходящих газов нанофильтрация с использованием неорганических мембран является наиболее перспективной технологией.

Среди методов производства мембран целесообразно выделить золь-гель технологии, которые позволяют получать широкий круг оксидных покрытий с контролируемой пористостью, толщиной и морфологией частиц. Синтез наноразмерных частиц основан на реакциях гидролиза и конденсации, приводящих к формированию гелей - трехмерных сеток оксидов металлов из молекулярных предшественников. В целом, условия проведения химической реакции (концентрация, температура, природа прекурсоров) оказывают сильное влияние на структурные и морфологические характеристики твердой фазы.

В данной работе представлены экспериментальные результаты по получению и изучению строения и характеристик покрытий с различной морфологией частиц на основе тройной системы оксидов алюминия, магния и кремния, взятых в стехиометрическом соотношении, соотвествующему составу кордиерита. Синтез наночастиц проведен золь-гель методом из органических и неорганических прекурсоров. Синтез нановолокон проведен темплатным методом путем пропитки углеродных нановолокон золями тройной системы. Полученные системы были изучены методами дифференциального термического анализа, рентгенофазового анализа. Текстурные характеристики, полученные по данным физической адсорбции-десорбции азота, позволили наблюдать за изменением площади поверхности, объема и размера пор. Исследования методом сканирующей электронной микроскопии показали однородные по микроструктуре слои.

Работа выполнена при финансовой поддержке Стипендии Президента РФ СП-2456.2016.1. Исследования выполнены с использованием оборудования Центра Коллективного Пользования (ЦКП) «Химия» Института химии Коми НЦ УрО РАН.

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ BIMEVOX

Крылов А.А., Емельянова Ю.В.

Уральский федеральный университет, Екатеринбург

a020294@mail.ru

Твердые электролиты семейства BIMEVOX выступают как перспективные кислород-ионные проводники в области средних температур. Допирование ванадата висмута различными металлами в подрешетку ванадия приводит к увеличению кислородных вакансий и стабилизации высокопроводящей γ-модификации, также допированные ванадаты висмута выступают интересным материалом для создания композитных материалов, позволяющих увеличить число кислородных вакансий и как следствие, траспортные свойства.

Для создания композитов были синтезированы образцы состава $Bi_4V_{1.7}Fe_{0.3}O_{11-d}$: $Bi_3Nb_{1-x}Er_xO_{7-d}$, где x=0.3; 0.8 по стандартной керамической технологии и с использованием жидких прекурсоров. Композиты были получены путем механического смешения в агатовой ступке с использованием спирта в качестве гомогенизатора. Аттестация порошкообразных образцов была проведена при помощи РФА. Исследования показали, что рефлексы на рентгенограммах соответствуют механической смеси исходных образцов. Дополнительных рефлексов не выявлено. Определены параметры элементарной ячейки соединений. Проведено исследование фазового состава, как образцов, так и границы электрод/электролит методом РЭМ. Методом ИК-спектроскопии установлены частотные характеристики группировок металл-кислород компонентов композитов в ближней и дальней ИК-области. Для композитов была произведена съемка зависимости линейных размеров образца от температуры

Электропроводность полученных композитов была исследована методом импедансной спектроскопии на платиновых электродах и электродах состава $La_{0.9}Bi_{0.1}Mn_{0.8}Cu_{0.2}O_{3-d}$ в диапазоне температур 800-200°C в режиме нагревания-охлаждения. По данным импедансной спектроскопии построены температурные зависимости общей проводимости образцов, рассчитаны энергии активации. Кроме того, было проведено исследование взаимодействия полученных композитов с электродом $La_{0.9}Bi_{0.1}Mn_{0.8}Cu_{0.2}O_{3-d}$, которое показало, что электрод и электролит начинают взаимодействовать при температуре выше 700°C.

СИНТЕЗ НАНОДИСПЕРСНОГО АНАТАЗА ИЗ ТЕТРАБУТОКСИТИТАНА В ПРИСУТСТВИИ ХЕЛАТИРУЮЩЕГО АГЕНТА

Куликовских С.А.[1], Жеребцов Д.А.[2], Викторов В.В.[1]

[1]*Челябинский государственный педагогический университет, Челябинск*

[2]*Южно-Уральский государственный университет, Челябинск*

kulikovskikhsa@gmail.com

Диоксид титана находит применение во многих областях, в качестве фотокатализаторов, химических, газовых сенсоров, диэлектрического материала в конденсаторах, при обработке воды для разложения органических загрязняющих примесей [1], в качестве самоочищающихся покрытий, солнечных батарей [2], пигмента в лакокрасочной промышленности [3], косметике, пищевой промышленности и фармацевтике [4]. Гидролиз алкоксидов титана позволяет широко варьировать условия синтеза и свойства получаемых продуктов, однако до сих пор недостаточно исследован.

Цель данной работы исследование взаимодействия тетрабутоксититана (ТБТ) с хелатирующим агентом – ацетилацетоном (асас) и гидролизующим раствором воды в этаноле, с получением нанодисперсного оксигидрата титана и далее оксида титана и исследование влияния концентрации ацетилацетона и воды на морфологию и свойства последнего.

Для экспериментов использовали реактивы квалификации ЧДА: ТБТ, асас и этанол (96 об. %), дистиллированную воду, а также водный раствор аммиака (25%).

Раздельно приготавливали растворы ТБТ-асас и этанол-вода, которые затем смешивали друг с другом. При этом после смешивания образовался либо белый полидисперсный осадок (в образцах с наиболее низким содержанием асас), либо золь (в образцах со средним содержанием асас), либо желтый раствор (в образцах с наиболее высоким содержанием асас).

В образцах с наиболее высоким содержание асас не происходило никаких видимых изменений и после 7 суток они были помещены в герметичной посуде на 2 суток в сушильный шкаф с температурой 70 °С, для ускорения достижения равновесия. После этого образцы, содержавшие слой негидролизованного ТБТ на дне превратились в гомогенный раствор или в гомогенный гель.

Образцы характеризовались с помощью рентгенофазового анализа (Rigaku Ultima IV), растровой и просвечивающей электронной микроскопии (Jeol JSM7001F и Eva 120 Carl Zeiss). Адсорбционную емкость всех образцов определяли по величине адсорбции бензола по методике [5].

После термообработки при 400 °С в течение 1 суток все образцы приобрели структуру анатаза. По уширению пиков можно оценить размер областей когерентного рассеяния (кристаллитов TiO_2) как 6,2-8,4 нм.

Морфология образцов после 400 °С показала, что частицы анатаза имеют форму искаженных сфер диаметром от 5 до 9 нм (Рис. 1).

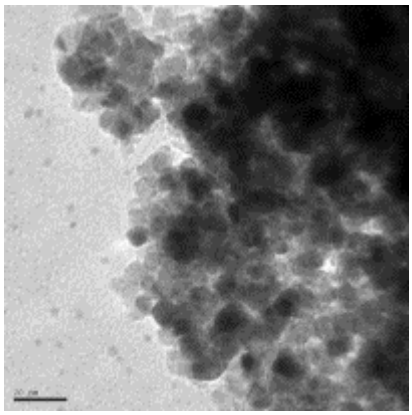


Рис. 1. Размер образцов по данным просвечивающей электронной микроскопии.

По данным растровой электронной микроскопии все образцы ксерогелей имеют аналогичную морфологию в виде плотноупакованных сферических частиц близкого размера.

Результаты определения адсорбционных свойств полученных материалов показали, что вне зависимости от условий получения, величина адсорбции всех прокаленных образцов приблизительно одинакова и составляет 9-15 г на 100 г TiO_2.

1. Feng G., Liu S., Xiu Z., Zhang Y., Yu J., Chen Y., Wang P., Yu X // Journal of Physical Chemistry C, 2008. Vol. 112. P.13692-13699.
2. Gratzel M. // Current Opinion in Colloid and Interface Science. 1999. Vol. 4. P. 314-321.
3. O'regan B., Gratzel M. // Nature. 1991. Vol. 353. P. 737-740.
4. Crooke S.T // Annual Review of Medicine. 2004. Vol.55. P.61-95.
5. Жеребцов Д.А., Сапожников С.Б., Галимов Д.М. и др. // Журнал физической химии. 2015. Т. 89. № 5. С. 274.

СИНТЕЗ НАНОДИСПЕРСНОГО АНАТАЗА ИЗ ТЕТРАБУТОКСИТИТАНА ПРИ РАЗНЫХ pH

Куликовских С.А.[1], Жеребцов Д.А.[2], Викторов В.В.[1]

[1]Челябинский государственный педагогический университет, Челябинск

[2]Южно-Уральский государственный университет, Челябинск

kulikovskikhsa@gmail.com

Нанодисперсный диоксид титана – материал, представляющий интерес для применения в фотокатализе [1, 2], сенсорах, солнечных ячейках, пигментах и самоочищающихся покрытиях [3]. В настоящее время значительные усилия направляются

на создание новых высокодисперсных и пористых материалов на его основе [4]. Гидролиз тетрабутокститита (ТБТ) является одним из наиболее перспективных методов получения нанодисперсного TiO_2. Управление размером и формой частиц диоксида титана остается сложной задачей, что обусловлено недостаточно исследованными процессами образования золя и геля, а также его кристаллизации.

Целью данной работы являлось исследование влияния концентрации H_2SO_4 или NaOH на формирование частиц диоксида титана из ТБТ в водно-спиртовом растворе в присутствии ацетилацетона (асас).

Синтез был проведен в несколько стадий. Вначале был приготовлен раствор ТБТ и асас (30 мл ТБТ и 5 мл асас). Затем к порциям по 3,5 мл этого раствора добавляли по 50 мл этилового спирта, перемешивали до получения прозрачного раствора и добавляли 20 мл дистилированной воды, после чего вновь перемешивали. После этого полученный прозрачный раствор вливали в стакан со 100 мл кипящего раствора серной кислоты (или гидроксида натрия) с концентрациями 0,01; 0,1; 1; 10 г на 100 мл воды и кипятили на слабом огне в течение часа, помешивая стеклянной палочкой.

Проведенный рентгенофазовый анализ образцов (с помощью рентгенофазового анализа Rigaku Ultima IV) показал, что изменение pH среды влияет на размер кристаллитов, а также на адсорбционные свойства полученных продуктов. после кипячения при 100 °и последующем прокаливании образцов в течение 48 часов при 400 °C. После кипячения при высоких значениях pH образуется рентгеноаморфный оксигидрат титана, в кислой, нейтральной и слабощелочной среде формируется фаза анатаза. После обработки при 400 °C образцы кристаллизуются в структуре анатаза. Средний размер кристаллитов согласно рентгенофазовому анализу составил от 6,2 до 8,4 нм. Материалы, полученные при низких pH, имеют меньший размер кристаллитов и более высокую величину адсорбции (измеренную по методике [5]).

Морфологию образцов на свежих сколах ксерогеля исследовали с помощью растрового электронного микроскопа (Jeol JSM7001F) с предварительным напылением слоя золота толщиной 2-3 нм. По данным микроскопии все образцы сформировали плотноупакованные ксерогели из частиц округлой формы диаметром 10-14 нм.

1. Feng G., Liu S., Xiu Z., Zhang Y., Yu J., Chen Y., Wang P., Yu X // Journal of Physical Chemistry C, 2008. Vol. 112. P.13692-13699.
2. Gaya U.I. // Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews. 2008. Vol. 9. N 1. P. 1-12.
3. Gratzel M. // Current Opinion in Colloid and Interface Science. 1999. Vol. 4. P. 314-321.
4. Жеребцов Д.А., Викторов В.В., Куликовских С.А., Белая Е.А., Галимов Д.М // Неорганические материалы. 2016, Т. 52, с. 35–40.
5. Жеребцов Д.А., Сапожников С.Б., Галимов Д.М. и др. // Журнал физической химии. 2015. Т. 89. № 5. С. 274.

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И НАМЦЫРСКОЙ ГЛИНЫ

Лазарева Н.Н., Сергеева Н.Э., Капитонова Ю.В., Слепцова С.А., Афанасьева Е.С.
Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, Якутск
lazareva-nadia92@mail.ru

На сегодняшний день материаловедение предъявляет свои требования к полимерным композиционным материалам (ПКМ), которые обладали бы специфическими свойствами. Исходя из функционального назначения и условий эксплуатации, к материалам для деталей узлов трения предъявляются такие требования как повышенная износостойкость при сохранении деформационно-прочностных свойств, высокая инертность и т.д. Такие свойства достигаются при введении в полимер различных наполнителей. Наполнители должны обладать высокой термической и химической стойкостью, доступностью, хорошей диспергируемостью и т.д. Этим и обусловлен повышенный интерес к природным слоистым силикатам в качестве перспективных наномодификаторов для создания полимер-силикатных композиционных материалов. Слоистые силикаты значительно улучшают физико-механические, термические, барьерные и другие свойства полимерных композиционных материалов [1].

В данной работе делается попытка оценить влияния Намцырской глины обработанного механоактивацией и с дополнительным введением функционального наполнителя (наношпинель магния) на свойства политетрафторэтилена.

Объектами исследований являлись промышленный политетрафторэтилен (ПТФЭ, марки ПН-90), наполнитель – очищенная от примесей глина Намцырского месторождения Республики Саха (Якутия) и функциональная добавка –нанодисперсная шпинель магния, синтезированная механохимическим синтезом (ИХТТМ СО РАН).

Получение композитов проводилось по стандартной методике (ГОСТ 10007-80). Модификация наполнителей заключалась в их обработке с использованием двух способов: 1) механоактивация наполнителя, т.к. при этом наполнитель переходит в высоковозбужденное состояние и взаимодействие с полимерной матрицей значительно растет; 2) дополнительное введение наношпинели магния в слоистый силикат, который предварительно прошел механоактивацию.

Физико-механические характеристики ПКМ (относительное удлинение и предел прочности) определяли на испытательной машине “Shimadzu AGS-J” при скорости перемещения подвижных захватов 100 мм/мин (ГОСТ 11262-80). Триботехнические характеристики (скорость изнашивания и коэффициент трения) определяли на универсальном высокотемпературном трибометре UMT-3 (CETR) по схеме трения "палец-диск", при нагрузке - 160 Н, скорости скольжения - 96 об/мин. Для структурного

исследования привлечены методы рентгеноструктурного анализа (РСА), растровой электронной микроскопии (РЭМ), и ИК спектроскопии.

В работе приведены результаты физикомеханических и триботехнических испытаний композитов на основе ПТФЭ и намцырской глины. Анализ результатов показывает перспективность использования глины в качестве модификатора ПТФЭ для разработки триботехнических материалов. Во всех композициях зафиксировано повышение износостойкости ПТФЭ. При этом физикомеханические свойства ПКМ остаются на уровне показателей исходного полимера. Для изучения процессов, протекающих при изнашивании ПКМ были применены методы ИК спектроскопии и растровой электронной микроскопии. С помощью РЭМ было выявлено, что в процессе трения наполнитель локализуется на поверхности материала, тем самым выполняет роль защитной пленки, что приводит к снижению скорости массового изнашивания [2]. При анализе поверхностей трения методом ИК спектроскопии установлено, что при трибодеструкции композитов образуются карбоксилатные группы, которые, очевидно играют роль ингибиторов реакции дальнейшего окисления макромолекул [3].

Исследование надмолекулярных структур методом РЭМ показывает, что ПКМ при содержании глины до 2 мас. % характеризуется наличием регулярных структурных образований, имеющих правильную сферолитную форму. То есть частицы наполнителей выступают в роли центра кристаллизации. Превышение этой концентрации наполнителя в ПКМ приводит к формированию хаотичной структуры, в которой сферолитная структура начинает нарушаться, вследствие чего значения показателей прочности и эластичности материала понижаются. Т.е. при превышении оптимального порога наполнения деформационно-прочностные характеристики композиционных материалов ухудшаются, так как при росте содержания наполнителя происходит агломерация частиц слоистого силиката и соответственно уменьшается эффективная площадь межфазного взаимодействия [4]. Кроме того, этим можно объяснить повышение степени кристалличности и, следовательно, доли регулярно упакованных молекул при повышении содержания наполнителя.

Из результатов испытаний можно сделать вывод, что использование глины Намцырского месторождения в качестве наполнителя ПТФЭ значительно увеличивает его износостойкость, так у композита, содержащего 7 мас. % активированной глины износостойкость увеличилась в 600 раз по сравнению с исходным ПТФЭ. И также показано благоприятное влияние механоактивации и модификация наполнителя нанодисперсной шпинелью магния на свойства ПКМ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ по Государственному заданию № 11.512.2014/К.

1. Машков Ю.К., Овчар З.Н., Суриков В.И., Калистратова Л.Ф. Композиционные материалы на основе политетрафторэтилена. Структурная модификация. – М.: Машиностроение, 2005. 239 с.
2. Лазарева Н.Н., Слепцова С.А., Афанасьева Е.С. // Трение и смазка в машинах и механизмах, 2014. № 10. С. 28-31.
3. Белый В.А., Свириденок А.И., Петроковец М.И., Савкин В.Г. Трение и износ материалов на основе полимеров. – Минск: Наука и техника, 1976. – 432 с.
4. Кириллина Ю.В., Лазарева Н.Н., Слепцова С.А., Охлопкова А.А. // Высокомолекулярные соединения. Серия А, 2016. Т. 58, № 1. С. 82-88.

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ В ПРИСУТСТВИИ СОЛЕЙ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АМИНОВ

Лоухина И.В., Бугаева А.Ю., Дудкин Б.Н.
Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
loukhina-iv@chemi.komisc.ru

Механохимические способы повышения реакционной способности твердых тел широко используются в химии неорганических веществ и химии полимеров [1]. В последнее десятилетие механохимические методы все чаще используются для интенсификации, повышения экологической безопасности и селективности процессов, протекающих в органических системах [2].

Механохимическую обработку реагентов проводят на воздухе и в атмосфере различных газов, в «сухом» виде и в жидкой фазе. Метод мягкого механохимического синтеза заключается в механической активации твердых соединений, содержащих различные кислород - водородные группировки (твердые кислоты и основания, гидратированные оксиды, основные и кислые соли, кристаллогидраты и др.). Ускорение механохимических реакций в присутствии кристаллизационной или конституционной воды, входящей в состав твердых тел и выделяющейся при механической активации, физически адсорбированной, химически связанной, капиллярной или свободной воды объясняется с точки зрения кислотно-основных взаимодействий реагентов [3]. Использование подхода мягкого механохимического синтеза является эффективным при синтезе слоистых силикатов магния [3-5].

В литературе отсутствуют работы по одновременному механохимическому синтезу силиката магния и модификации его солями четвертичных аминов. Механохимические способы синтеза характеризуются простотой исполнения, высокой производительностью, отсутствием отрицательного воздействия на окружающую среду и привлекательны для внедрения в промышленности.

Классическим способом получения органомодифицированных слоистых силикатов является ионный обмен в жидкой фазе межслоевых катионов природного или синтетического силиката на органические катионы. Слоистые силикаты, модифицированные катионами четвертичных аммониевых соединений, являются наполнителями в полимер-неорганических композициях, прекурсорами для получения мезопористых материалов, используются для очистки воды и почв от фенолов, нефти, пестицидов, гербицидов, красителей, тяжелых металлов и оксианионов [6].

В докладе представлены результаты механохимического синтеза органомодифицированного (четвертичными аминами) силиката магния.

Механохимическую обработку смеси свежеприготовленного гидроксида магния, ксерогеля диоксида кремния, фторида лития и гексадецилтриметиламмоний бромида проводили в вибрационной мельнице MLW KM-1 (ГДР). Синтезы осуществляли в дискретном и непрерывном режимах в течение 50 – 70 часов, без добавления воды и в присутствии воды. Полученные образцы отмывали водой, высушивали при температуре 60 °С до постоянной массы.

На основании результатов рентгенофазового анализа и сканирующей электронной калориметрии определено, что регулирование условий проведения синтеза позволяет получать продукты, различающиеся степенью упорядоченности структуры и размерами частиц.

По результатам дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа продуктов непрерывного и дискретного механохимического синтеза установлено, что катионы гексадецилтриметиламмония локализованы как на поверхности силикатных слоев, так и в межслоевом пространстве силиката.

Установлена горизонтальная монослойная ориентация катионов гексадецилтриметиламмония в межслоевом пространстве органомодифицированного продукта, полученного в режиме непрерывного механохимического синтеза.

Механохимический синтез органомодифицированного (катионами гексадецилтриметиламмония) силиката магния протекает только в присутствии воды, что подтверждает предложенные ранее схемы формирования структуры слоистого силиката магния [4] и органомодифицированного силиката магния [7].

Работа выполнена с использованием оборудования Центра Коллективного Пользования (ЦКП) «Химия» Института химии Коми НЦ УрО РАН.

1. Хайнике Г. Трибохимия / Пер. с англ. М.: Мир, 1987. 584 с.
2. Bowmaker G.A. // Chemical Communications, 2012. Vol. 49. P. 334-348.
3. Аввакумов Е.Г. // Химия в интересах устойчивого развития, 2014. Т. 22. С. 359–369.

4. Дудкин Б.Н., Васютин О.А. // Журнал прикладной химии, 2011. Т. 84. С. 721-725.
5. Temuujin J., Okada K., MacKenzie K.J.D. // Journal of solid state chemistry, 1998. Vol. 138. P. 169-177.
6. de Paiva L.B., Morales A.R., Díaz F.R.V. // Applied Clay Science, 2008. Vol. 42. P. 8-24.
7. Лоухина И.В., Дудкин Б.Н., Бугаева А.Ю. // Журнал прикладной химии, 2013. Т. 86. С.1505-1510.

СИНТЕЗ СУЛЬФОИОДИДА ВИСМУТА В РАСТВОРЕ

Лукишина И.А., Свирская С.Н., Медведева Е.С.
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону
katerina325a@rambler.ru

В последнее время особый интерес и обширное поле деятельности представляют собой активные пьезоматериалы. Важное место среди них занимают одноосные пьезофазы. К их числу относится сульфоиодид висмута состава BiSI, а также материалы на их основе [1].

Большое разнообразие природы комбинируемых фаз открывает, по существу, неисчерпаемые возможности создания новых материалов. Речь идет о целенаправленном физико-химическом конструировании новых активных материалов. В плане получения материалов с высокой объемной чувствительностью особый интерес представляет сульфоиодид висмута, так как он наряду с пьезоэлектрическими, обладает полупроводниковыми, пироэлектрическими, электрооптическими и другими интересными физическими свойствами, что обуславливает повышенное внимание к нему самых разных групп исследователей.

На основе методики синтеза SbSI в водных растворах нами был синтезирован BiSI. Синтез в водном растворе заключается во взаимодействии между солянокислым раствором хлорида висмута (III) и водного раствора иодида калия в насыщенном растворе сульфида натрия. Реакция протекает при интенсивном перемешивании. В результате получается осадок темно-серого цвета. Его промывают разбавленным раствором соляной кислоты, затем дистиллированной водой. Качество отмывки проверяют, добавляя раствор азотнокислого серебра к промывным водам. Контроль качества синтезированного сульфоиодида висмута проводили методом рентгенофазового анализа (рис.1), который подтвердил наличие необходимой фазы без присутствия примесных компонентов.

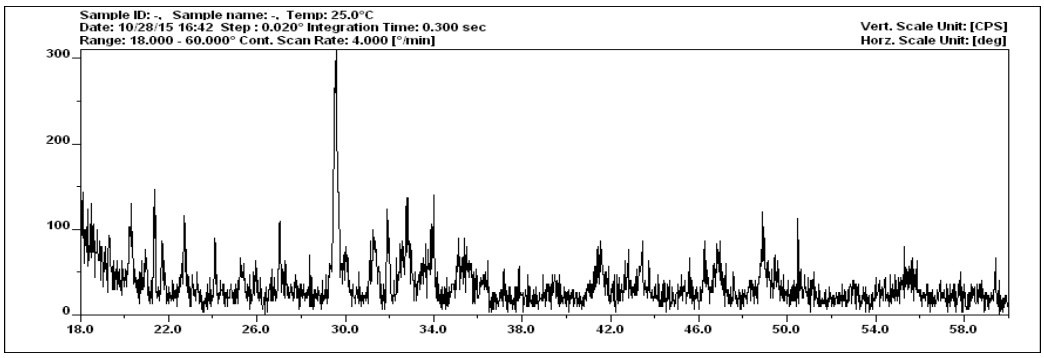


Рис. Рентгенограмма порошка сульфоиодида висмута

1. Герзанич, Е.И. Сегнетоэлектрики типа $A^{V}B^{VI}C^{VII}$ / Е.И.Герзанич, В.М.Фридкин // М. Наука. – 1982. – 229 с.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ СИСТЕМАХ (Sm, Gd)–Sr–Co–O

Маклакова А.В., Волкова Н.Е.

Уральский Федеральный Университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург

anastasia_maklakova@mail.ru

Соединения с перовскитоподобной структурой обладают уникальным комплексом физико-химических свойств; что делает эти материалы перспективными для использования в различных электрохимических устройствах.

Поэтому целью данной работы явились оптимизация условий синтеза, изучение кристаллической структуры и физико-химических свойств сложнооксидных соединений, образующихся в системах (Sm, Gd)–Sr–Co–O.

Синтез образцов проводили по глицерин-нитратной технологии. Заключительный отжиг проводили при 1100°С на воздухе в течение 240 часов с промежуточными перетираниями и последующим медленным охлаждением на комнатную температуру. Фазовый состав полученных оксидов контролировали рентгенографически. Идентификацию фаз проводили при помощи картотеки JCPDS и программного пакета «fpeak». Определение параметров элементарных ячеек из дифрактограмм осуществляли с использованием программ «CelRef 4.0», уточнение полнопрофильного анализа Ритвелда в программе «FullProf 2008».

Согласно результатам РФА в системах (Sm, Gd)–Sr–Co–O.на воздухе установлено образование двух типов твердых растворов: $Sr_{1-x}Ln_xCoO_{3-\delta}$ и $Sr_{2-y}Ln_yCoO_{4-\delta}$, где Ln=Sm, Gd. Установлено, что однофазные сложные оксиды в системе Gd–Sr–Co–O образуются при $0.1 \le x \le 0.4$ и при $0.8 \le y \le 1.2$, в системе Sm–Sr–Co–O при $0.05 \le x \le 0.50$ и $0.9 \le y \le 1.3$.

Рентгенограммы всех однофазных оксидов удовлетворительно описываются в рамках тетрагональной ячейки пространственной группы *I4/mmm* (рис.).

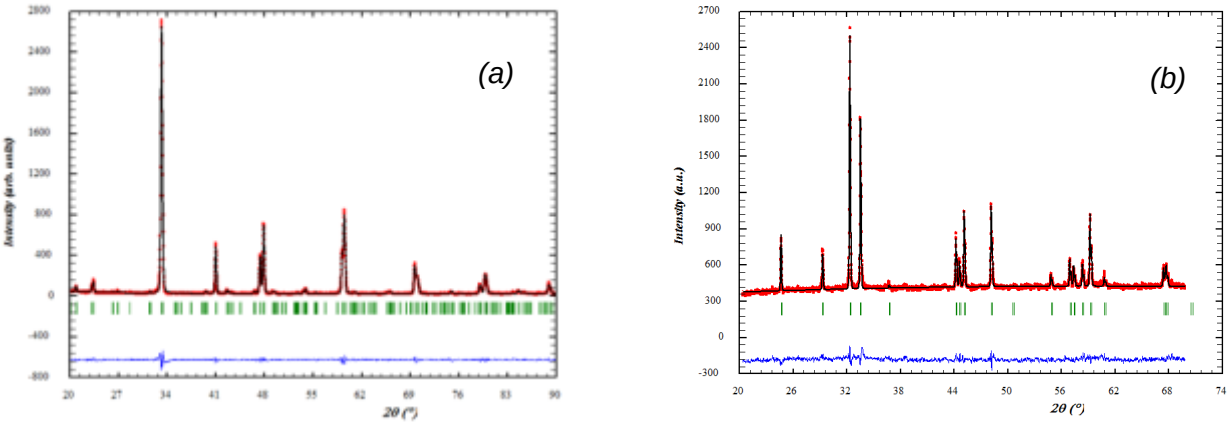


Рис. Рентгенограмма сложного оксида $Sr_{0.6}Gd_{0.4}CoO_{3-\delta}$ *(a)*, $Sr_{0.7}Sm_{1.3}CoO_{4-\delta}$ *(b)*, обработанная по методу полнопрофильного анализа Ритвелда.

Для всех однофазных оксидов были рассчитаны параметры элементарной ячейки и координаты атомов. Показано, что при увеличении концентрации ионов лантанидов наблюдается уменьшение параметров и объёма элементарной ячейки для сложных оксидов, что связано с размерными эффектами.

Величину содержания кислорода однофазных оксидов $Sr_{1-x}Ln_xCoO4-\delta$, где Ln=Sm, Gd, определяли методам дихроматометрического титрования. Температурные зависимости кислородной нестехиометрии (δ) изучали методом термогравиметрического анализа (ТГА) на воздухе. Установлено, что при понижении температуры и увеличении содержания лантанида в $Sr_{1-x}Ln_xCoO4-\delta$, где Ln=Sm, Gd, величина δ уменьшается.

Измерения относительного увеличения размера образцов $Sr_{1-x}Sm_xCoO_{3-\delta}$ (0.1≤x≤0.4) и $Sm_{1.2}Sr_{0.8}CoO_{4-\delta}$ проводили на воздухе в температурном интервале 25 – 1100°C. Уменьшение КТР с увеличением содержания стронция в $Sr_{1-x}Sm_xCoO_{3-\delta}$ связано с уменьшением объема элементарной ячейки.

По результатам РФА построены изобарно – изотермические разрезы диаграмм фазового состояния систем Sm–Sr–Co–O и Gd–Sr–Co–O.. при температуре 1100°C на воздухе.

КОМПОЗИТНЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ Fe–Mn В ПОЛИЭТИЛЕНЕ И ЕГО ЛОКАЛЬНОЕ АТОМНОЕ СТРОЕНИЕ

Максимова А.В., Власенко В.Г., Козинкин А.В., Куликова О.В.

Научно-исследовательский институт физики ЮФУ, Ростов-на-Дону

anyuto4ka2006@rambler.ru

Методом рентгеновской спектроскопии поглощения проведено исследование локального атомного строения наночастиц $Fe_{1-x}Mn_x$ (x=0.1, 0.12, 0.2), стабилизированных в полиэтилене высокого давления (ПЭВД). Получение этих композитных наноматериалов подробно описано в [1]. По данным просвечивающей электронной спектроскопии средний размер этих наночастиц 2,5 – 3,0 нм.

Рентгеновские Fe *K*-края поглощения образцов наночастиц $Fe_{1-x}Mn_x$ получены в режиме прохождения на EXAFS-спектрометре Сибирского синхротронного центра. Энергия электронного пучка была 2 Гэв, ток 80 мА. Для монохроматизации рентгеновского излучения использовался двухкристальный Si(111) монохроматор. Интенсивности падающего и прошедшего через образец рентгеновского излучения регистрировались ионизационными камерами, наполненными аргоном.

Рентгеновские дифрактограммы $Fe_{0,9}$ Mn $_{0,1}$, $Fe_{0,88}$ Mn $_{0,12}$, $Fe_{0,8}$ Mn $_{0,2}$, далее образцы 1, 2, 3 соответственно содержат только пики полиэтилена. Дифракционные пики, соответствующие каким-либо фазам железа или марганца, не наблюдаются, что указывает на аморфное состояние наночастиц и согласуется с их небольшими размерами. По данным XANES и EXAFS Mn *K*-краев поглощения следует, что марганец в исследуемых наночастицах $Fe_{1-x}Mn_x$ находится в окисленном состоянии близком к Mn^{+3}.

На рис. слева показаны нормированные XANES Fe *K*-краев поглощения образцов 1, 2, 3 и соединений стандартов Fe_2O_3 и α-Fe. Видно, что образцы 1-3 имеют XANES – спектры близкие к XANES - спектру Fe_2O_3, как по энергетическому положению предкраевого пика *A,* так и максимума поглощения *C* - «белой линии». Можно сказать, что ионы железа в этих композитных материалах могут иметь близкие геометрию и атомное окружение к Fe_2O_3.

Количественные характеристики локального атомного окружения ионов Fe получены из анализа МФТ EXAFS Fe *K*- краев поглощения образцов $Fe_{1-x}Mn_x$, рассмотренных на рисунке справа. Все МФТ EXAFS Fe *K*- краев поглощения образцов 1, 2, 3 имеют пик при r= 1.45-1.47 Å, который хорошо совпадает с положением соответствующего пика в МФТ Fe_2O_3, обусловленного рассеянию на ближайшей КС, состоящей из атомов кислорода. Координационное число атомов кислорода уменьшается по мере уменьшения концентрации железа в ряду образцов 1, 2 и 3 от 2.4 до 2.0 и 1.6 соответственно. Второй пик МФТ образцов при r= 2.24 Å совпадает с положением пика в МФТ α-Fe и соответствует КС, содержащей атомы железа.

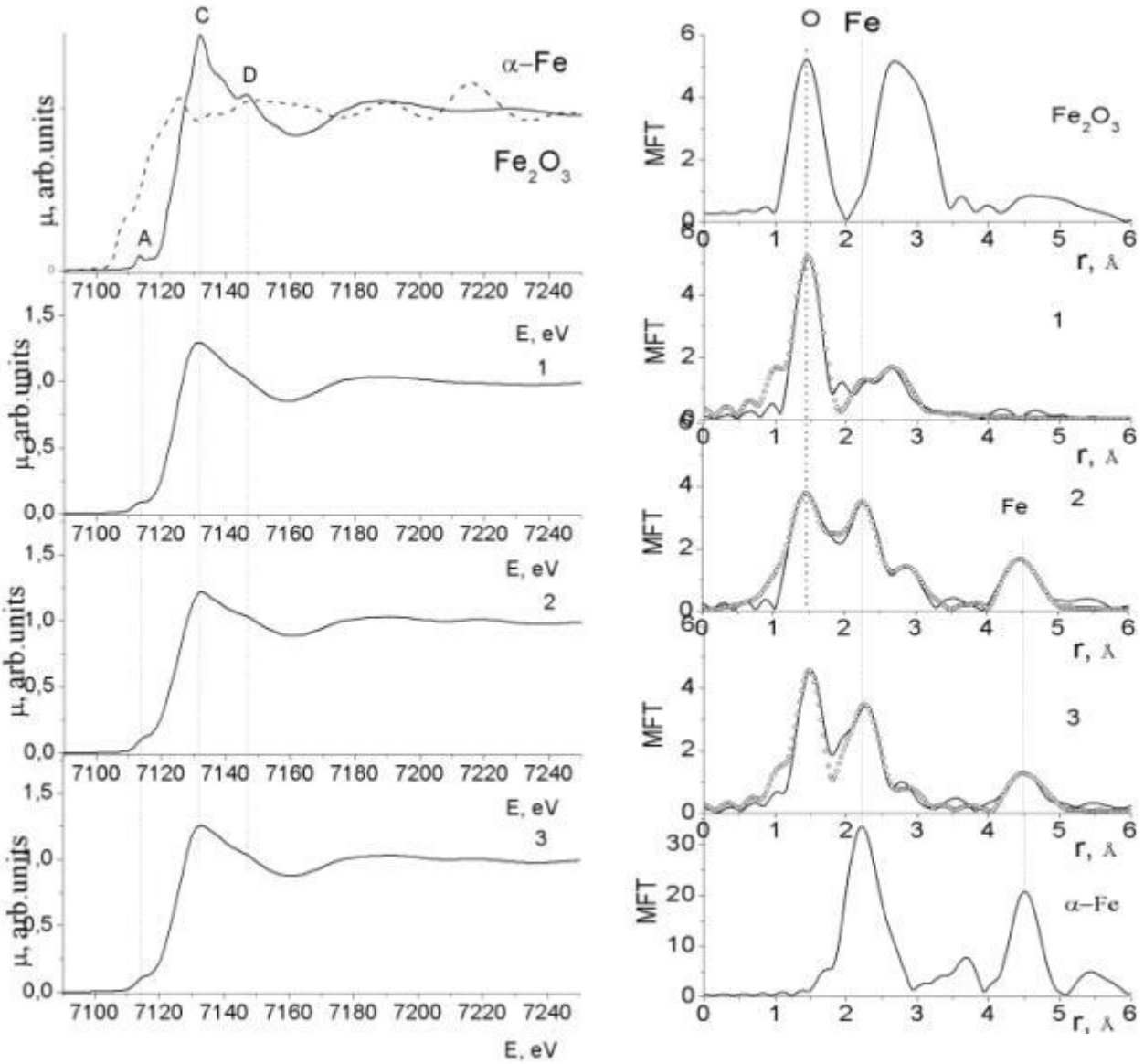


Рис. Нормированные XANES Fe K- края (слева) и МФТ EXAFS Fe K- краев (справа) соединений: Fe_2O_3, α-Fe, 1- $Fe_{0,9}Mn_{0,1}$; 2 - 1- $Fe_{0,88}Mn_{0,12}$; 3- $Fe_{0,8}Mn_{0,2}$.

Координационное число атомов железа во второй координационной сфере увеличивается по мере уменьшения концентрации железа в ряду образцов 1, 2 и 3 от 0.3 до 1.1 и 1.1 соответственно. Кроме того, в МФТ образцов 2 и 3 присутствует пик при r= 4.5 Å, который также соответствует КС α-Fe. Таким образом, в наночастицах композитных материалов $Fe_{0,88}Mn_{0,12}$ и $Fe_{0,8}Mn_{0,2}$ сохраняется достаточная часть металлической фазы α-Fe. Если первый образец представляет практически оксид железа, то второй и третий образцы содержат фазу металлического железа.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ, в рамках базовой части внутреннего гранта ЮФУ №213.01-2014/011-ВГ.

1. Кокшаров Ю.А., Юрков Г.Ю., Баранов Д.А., Малахо А.П., Поляков С.Н., Губин С.П. // Физика твердого тела, 2006, том 48, вып. 5. С. 885-892.

ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ДИОКСИДА ТИТАНА В ПРОЦЕССЕ ТЕМПЛАТНОГО СИНТЕЗА

Мартаков И. С.[1], Кривошапкин П. В.[1,2], Кривошапкина Е. Ф.[1], Торлопов М. А.[1],

[1]*Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар*

[2]*Сыктывкарский лесной институт, Сыктывкар*

gmartakov@gmail.com

Для получения материалов, обладающих заданными свойствами, широко применяется темплатный метод в сочетании золь-гель синтезом [1]. Уникальность этого метода заключается в возможности регулировать морфологию, свойства и фазовый состав синтезируемого материала. Этого можно достичь как посредством выбора и модификации темплата, на котором в процессе темплатного синтеза с определенной ориентацией в пространстве закрепляются исходные реагенты, и формируется структура дисперсного материала [2], так и с помощью регулирования условий золь-гель синтеза наночастиц из предшественников оксидов металлов [3]. Кристаллическая структура керамических материалов – одно из важнейших свойств, например, диоксид титана в фазе анатаза проявляет фотокаталитическую активность в реакциях разложения органических соединений. В этой связи, цель работы – изучить особенности фазовых переходов наночастиц диоксида титана, нанесенных на темплат.

В качестве темплата была использована волокнистая целлюлоза хвойных пород древесины. Золь TiO_2 получали гидролизом тетраэтокститана, в среде изопропанола [4]. Волокна целлюлозы пропитывали золями, высушивали и обжигали при разных температурах. В результате получали волокнистые образцы TiO_2.

Для образцов керамических волокон были изучены морфология, текстурные характеристики и фазовые превращения с использованием методов сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), физической сорбции азота и рентгенофазового анализа.

Установлено, что диоксид титана, нанесенный на целлюлозу, переходит в фазу анатаза при более низкой температуре, чем в случае с обжигом частиц золя (рис. 1). Снижение температуры фазового перехода составляет более 100 °С. Данный факт связан с локальным термическим перегревом частиц TiO_2 в результате экзотермического эффекта, происходящего во время нагрева целлюлозы.

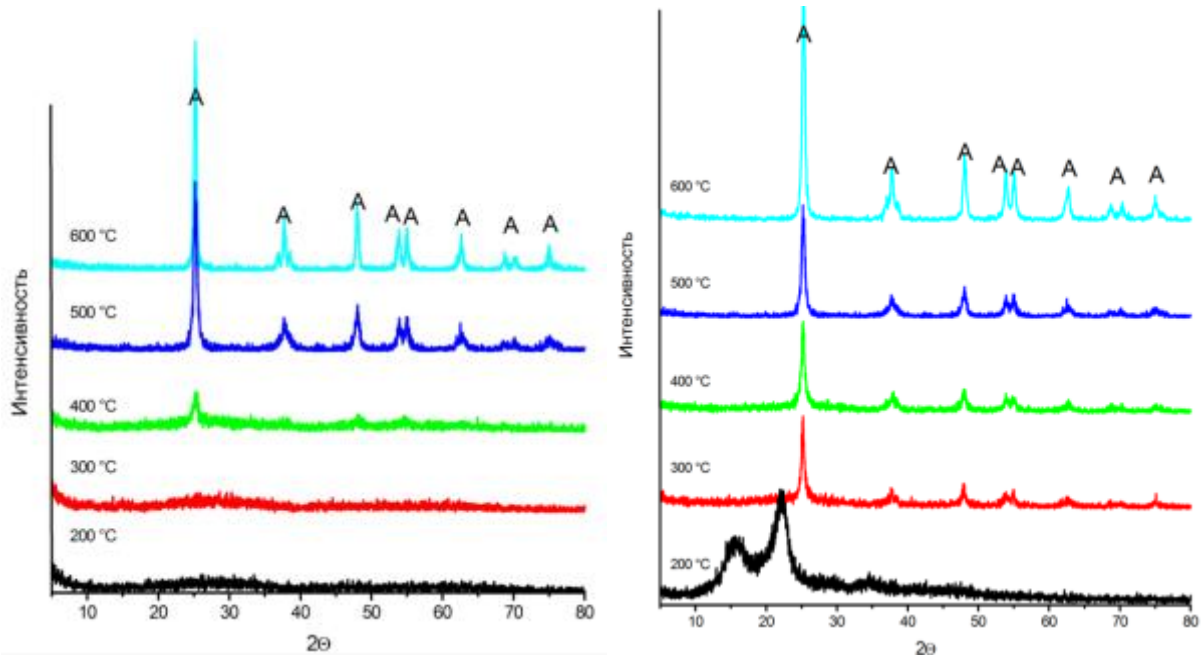


Рис. 1 Рентгенограммы частиц золя TiO_2 (слева) и системы целлюлоза-TiO_2 (справа), обожженных при различных температурах

В результате обжига волокон целлюлозы, пропитанных золем диоксида титана, получены волокна TiO_2 (рис. 2),повторяющих морфологию биополимера.

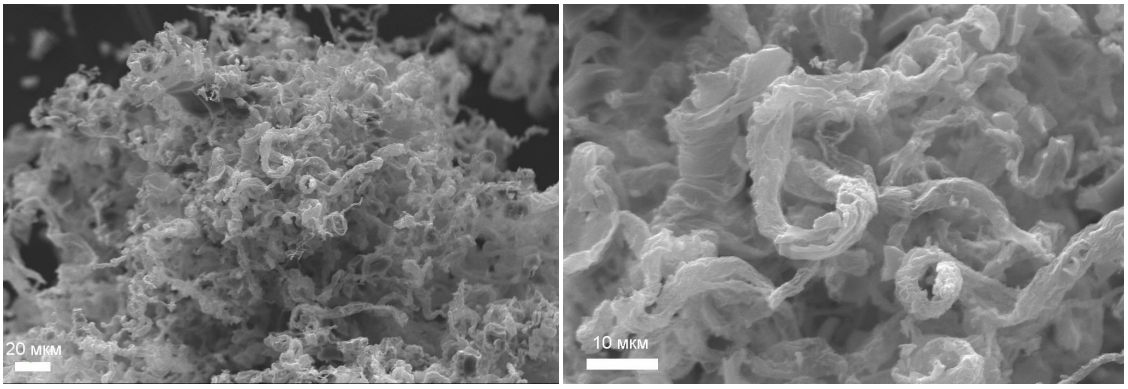


Рис. 2 Волокна TiO_2, полученные методом темплатного синтеза

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-33-00108 мол_а.

1. Pomogailo A. D. // Colloid Journal, 2005. Vol. 67. P. 658-677.
2. Fan T., B. Sun, J. Gu, D. Zhang, LWM Lau // Scripta materialia, 2005. Vol. 53. P. 893-897.
3. Turova, Nataliya Ya, et al., eds. *The chemistry of metal alkoxides*. Springer Science & Business Media, 2006.
4. Yoldas B. E. // Journal of Materials Science, 1986. Vol. 21. P 1087–1092.

АДСОРБЦИЯ ИОНОВ Cu(II) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СОЛЕЙ СИНТЕТИЧЕСКИМ ХРИЗОТИЛОМ

Масленникова Т.П., Гатина Э.Н., Пивоварова Л.Н.
Институт химии силикатов им И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург
maslennikova.tp@iscras.ru

На сегодняшний день в связи с увеличением темпов роста производства во всем мире стоит проблема переработки жидких отходов и очистки сточных вод. Одним из загрязняющих компонентов являются соединения меди (II). Согласно количественной оценке уже в 1988 год отходы производств по меди составляли почти 1 – 3 •10^9 кг/год. И это количество продолжает расти. Есть различные способы извлечения ионов меди из водных растворов: химическое осаждение, ионный обмен, адсорбция, мембранная фильтрация и т.д. Также широк круг адсорбентов: активированный уголь, природные минералы, неорганические коллоиды, промышленные твердые отходы, кремний и силикагель и т.д. В литературе имеются работы по заполнению и сорбции на поверхность нанотрубок соединений меди (II) [1, 2].

В ИХС РАН были начаты исследования по сорбции ионов железа (III), меди (II) и свинца (II) из водных растворов солей слоистыми гидросиликатами (нанотрубки, нанопластины) со структурой хризотила и лизардита [3].

В настоящей работе представлены данные по заполнению трубчатой матрицы $Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ водными растворами солей меди (II) (нитраты, хлориды). Нанотрубки, используемые в качестве адсорбента, были синтезированы по методике, описанной в [4].

Опыты по сорбции и заполнению трубок были проведены как в атмосферных условиях (заполнение при комнатной температуре с постоянным перемешиванием осадка трубок в растворе), при выдержке нанотрубок в растворе при повышенной температуре (50-90 °C), так и в гидротермальных условиях (температура 150-250 °C, давление 10-70 МПа). Временной фактор варьировался от 0.5 часа до 1 недели.

В результате было установлено, что сорбция ионов меди (II) происходит в каждом из случаев. Разница заключается лишь в количестве сорбированного компонента (Cu(II)). Однако наиболее интересные результаты наблюдались при повышении температуры обработки. При добавлении в качестве фактора воздействия на систему давления (30-70 МПа), в некоторых случаях происходило восстановление оксида меди до Cu_2O. Эти данные вполне согласуются с фазовой P-T диаграммой, приведенной в работе [5].

Помимо оксидов CuO и Cu_2O, в гидротермальных условиях происходило образование наночастиц металлической меди. Эти частицы наблюдались на поверхности нанотрубок, в небольшом количестве в объеме образца (межфибрильное пространство), а также выпадали на стенки платинового стакана при синтезе.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Программы Президиума РАН № 17 (координатор акад. Н.Т. Кузнецов) и стипендии Президента РФ (грант № СП-2302.2015.1).

1. Харламова М.В., Ниу Дж. // Письма в ЖЭТФ. 2012. Т. 95. С. 343-348.
2. Kun Liu, Binnan Zhu, Qiming Feng, Qian Wang, Tao Duan, Leming Ou, Guofan Zhang, Yiping Lu // Applied Clay Science. 2013. V. 80-81. P. 38-45.
3. Голубева О.Ю., Масленникова Т.П., Ульянова Н.Ю., Дякина М.П. // Физика и химия стекла. 2014. Т. 40. № 2. С. 323-330.
4. Корыткова Э.Н., Бровкин А.С., Масленникова Т.П., Пивоварова Л.Н., Дроздова И.А. // Физика и химия стекла. 2011. Т. 37. № 2. С. 215-228.
5. Понятовский Е.Г., Абросимова Г.Е., Аронин А.С., Кулаков В.И., Кулешов И.В., Синицын В.В. // Физика твердого тела. 2002. Т. 44. С. 820-823.

СИНТЕЗ И ЭПР-ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$

Мелкозерова М.А., Гырдасова О.И., Дьячкова Т.В., Тютюнник А.П., Банников В.В., Красильников В.Н., Заболоцкая Е.В.

Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург

melkozerova@yandex.ru

Материалы на основе допированного оксида цинка ZnO относятся к группе разбавленных магнитных полупроводников (РМП). Под этим названием понимаются исходно немагнитные полупроводниковые системы, способные проявлять спонтанную намагниченность при легировании малыми количествами примесей 3d- или 4f-элементов. Данные объекты представляют большой интерес как с точки зрения их возможного практического приложения в качестве материалов для устройств спинтроники, так и с точки зрения фундаментальных аспектов физики магнетизма. Вопрос о механизмах магнитного упорядочения в РМП в настоящее время остается открытым. Однако многочисленные теоретические и экспериментальные исследования указывают на то, что обменные взаимодействия в этих системах реализуются с участием электронов проводимости (механизмы типа РККИ и двойного обмена), а их магнитное состояние в значительной степени определяется наличием собственных дефектов. В связи с этим актуальными задачами представляются систематическое исследование разбавленных магнитных полупроводников на основе допированного ZnO с различной степенью дефектности, направленное на установление зависимости их магнитных свойств от концентрации и типа дефектов, а также разработка методов получения этого материала, позволяющих контролировать степень его дефектности. Решение этих задач создаст предпосылки для

развития микроскопической модели обменных взаимодействий в подобных системах, а также позволит предложить методики направленного синтеза РМП с требуемым набором функциональных свойств.

В настоящей работе представлены результаты исследования методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) примесных магнитных центров в допированном железом ZnO, полученном в виде нанодисперсных поликристаллов различной морфологии. Синтез образцов состава $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$ проводили четырьмя способами с применением прекурсорных технологий. В качестве прекурсоров использовали смешанные комплексные соединения железа и цинка с органическими лигандами: формиат $Zn_{0.95}Fe_{0.05}(HCOO)_2{\cdot}2H_2O$ (способы 1 и 2), этиленгликолят $Zn_{0.95}Fe_{0.05}(OCH_2CH_2O)$ (способ 3) и глицеролат $Zn_{0.95}Fe_{0.05}(OCH_2OCHCH_2O)$ (способ 4). Смешанный формиат $Zn_{0.95}Fe_{0.05}(HCOO)_2{\cdot}2H_2O$ разлагали в атмосфере паров воды при 350°С (способ 1) и на воздухе при 400°С в течение 3 ч (способ 2). Этиленгликолят $Zn_{0.95}Fe_{0.05}(OCH_2CH_2O)$ и глицеролат $Zn_{0.95}Fe_{0.05}(OCH_2OCHCH_2O)$ подвергали термолизу на воздухе при 400°С. Согласно результатам рентгенофазового анализа продуктом отжига во всех четырех случаях является оксид цинка со структурой вюртцита. Линии примесных фаз на рентгенограммах отсутствуют.

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) показано, что продукты термолиза формиата, независимо от условий термической обработки, представляют собой неструктурированные поликристаллы с частицами размером 100 – 200 нм. Частицы образцов $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$, полученных из этиленгликолята и глицеролата, представляют собой микронные образования правильной октаэдрической и сферической формы соответственно. Данные образования имеют рыхлую структуру и состоят из более мелких частиц.

Спектры ЭПР регистрировали на стандартном ЭПР – спектрометре CMS-8400 (Adany) на частоте 9.4 ГГц при комнатной температуре. Количество парамагнитных центров в $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$ определяли по интегральной интенсивности линии поглощения. В качестве эталона использовали $CrCl_3$ (ос.ч.).

В спектрах ЭПР всех полученных $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$ наблюдаются интенсивные линии с максимумом поглощения, соответствующим эффективному значению g-фактора 2.0, что свидетельствуют о том, что железо в ZnO находится в зарядовом состоянии Fe^{3+} (электронная конфигурация d^5, S=5/2) [1].

Спектр ЭПР образца $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$ (1), полученного при термогидролизе смешанного формиата $Zn_{0.95}Fe_{0.05}(HCOO)_2{\cdot}2H_2O$, представляет собой одиночную симметричную линию шириной ΔH_{pp} = 296 Гс. Содержание парамагнитных центров в этом образце, определенное по интегральной интенсивности линии поглощения, соответствует стехиометрически заданному количеству железа и составляет $3{\times}10^{20}$ ат./г. В отличие от $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$ (1), линии ЭПР образцов, полученных при разложении прекурсоров на воздухе, имеют более сложную форму. Характерной особенностью спектров $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$ (2–4) является уширенное

низкополевое крыло. В спектре $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$ (2) присутствует одиночная асимметричная линия (ΔH_{pp} = 378 Гс), состоящая из двух компонент лоренцевой формы, соответствующих значениям g-фактора 2,01 и 2,16. Спектры $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$ (3, 4), полученных из этиленгликолята и глицеролата, представляют собой суперпозицию нескольких перекрывающихся линий, ширины которых изменяются в пределах 130 – 1790 Гс. Интервал резонансных полей, в котором наблюдаются сигналы, отвечает значениям g_{max} ~ 2.7 и g_{min} ~ 1.9. Кроме широких линий от Fe^{3+}, в спектрах этих образцов присутствует узкая (ΔH_{pp} = 7 Гс) симметричная линия с g=2.00, отнесенная ранее к однозарядным кислородным вакансиям V_O^+ [2].

Широкие, сложные по форме сигналы ЭПР, подобные полученным нами в $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$ (2–4), как правило, наблюдают в соединениях, содержащих обменно-связанные кластеры, состоящие из достаточно большого числа магнитных атомов [3, 4]. Так, в работе [4] методами компьютерного моделирования на примере суперпарамагнитной системы проанализировано влияние на структуру спектра размера и формы ферромагнитных кластеров. В частности показано, что с увеличением размера суперпарамагнитных центров спектры усложняются и приобретают протяженную форму с характерным уширением низкополевого крыла. В свете этих данных можно предположить, что происхождение сложных по форме линий в спектрах полученных нами $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$ (2–4) связано с образованием ферромагнитных кластеров из ионов Fe^{3+}. В пользу этого предположения говорит завышенная по сравнению со стехиометрическим содержанием железа концентрация парамагнитных центров в образце (2), определенная по площади под линией поглощения и равная 1×10^{21} ат./г. Поскольку спектры всех синтезированных образцов отличаются друг от друга по форме, то можно утверждать, что размеры кластеров во всех образцах различны.

Причиной возникновения суперпарамагнитных кластеров в разбавленных магнитных полупроводниках, с одной стороны, может служить неоднородность в распределении примесных атомов. С другой стороны, как отмечалось выше, важную роль в формировании магнитных свойств таких материалов играют электроны проводимости, обменное взаимодействие которых с магнитными моментами атомов примеси может приводить к возникновению локальных магнитоупорядоченных областей. При этом очевидно что возможность реализации такого механизма обменных взаимодействий в значительной степени зависит от присутствия в кристалле собственных дефектов, влияющих на степень локализации состояний избыточных электронов.

Методом ЭПР нами показано, что образцы недопированного ZnO, полученного описанными выше способами, характеризуются высокой степенью разупорядоченности в кислородной подрешетке. В спектрах этих образцов присутствует сигнал, принадлежащий кислородным вакансиям V_O^+. Наибольшей концентрацией таких дефектов отличается

образец ZnO, полученный способом (2). В ряду образцов ZnO (2) - ZnO (3) - ZnO (4) количество V_O^+ уменьшается. В этом же ряду железосодержащих образцов $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$ (2–4), как показывает анализ структуры спектров, отмечается увеличение размеров обменно-связанных кластеров Fe^{3+} и понижение степени ферромагнитного упорядочения. Таким образом, наблюдаемая корреляция между формой линии и содержанием дефектов V_O^+ в $Zn_{0.95}Fe_{0.05}O$ свидетельствует о том, что формирование спиновых кластеров из ионов Fe^{3+} обусловлено собственной дефектностью вюртцита.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта УрО РАН № 15-17-3-44

1. Альтшулер С.А., Козырев Б.М. Электронный парамагнитный резонанс. М.:Физматгиз, 1961. 368 с.
2. Мелкозерова М.А., Красильников В.Н. и др. // Теорет. и эксперим. химия, 2012. Т.48. №3. С.139-142.
3. Яблоков Ю.В., Воронкова В.К., Мосина Л.В. Парамагнитный резонанс обменных кластеров. М.:Наука, 1988. 181 с.
4. Kliava J., Berger R.-H. // J. Magn. Magn. Mat., 1999. Vol. 205. P. 328-342.

СИНТЕЗ ЦИКЛОГЕРМАНАТОВ $Sr_3RE_2Ge_6O_{18}$ (RE – La, Y) МЕТОДАМИ ПИРОЛИЗА ПОЛИМЕРНО-СОЛЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Мелкозерова М.А., Липина О.А., Сурат Л.Л., Чуфаров А.Ю., Бакланова Я.В., Леонидов И.И., Тютюнник А.П., Зубков В.Г.

Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург

melkozerova@yandex.ru

Германаты $Sr_3RE_2Ge_6O_{18}$ (RE – РЗЭ или Y), изоструктурные силикатам $Sr_3RE_2(Si_3O_9)_2$ и содержащие циклические дискретные анионные группировки $[Ge_3O_9]^{6-}$, представляют интерес в качестве перспективных люминесцентных материалов для оптоэлектронных систем среднего ИК диапазона. Поскольку спектрально-люминесцентные свойства таких материалов в значительной степени зависят от способа их получения, то практическое использование этих соединений предполагает решение задачи по установлению закономерностей их фазообразования с целью оптимизации методов синтеза и условий термообработки.

Ранее на примере германатов $Ln_2MGe_4O_{12}$ (Ln – Y, Eu; M – Ca, Zn, Mn) было показано, что синтез подобных соединений по стандартной керамической технологии связан с длительными временами отжига при температуре ~1100°C и сопровождается сильным спеканием образца [1]. В настоящей работе представлены результаты получения $Sr_3RE_2Ge_6O_{18}$ (RE – La, Y) в виде тонкодисперсных порошков методами пиролиза

полимерно-солевых композиций. Проведено сравнение двух прекурсорных методик: цитратной методики [2] и метода Печини [3]. Для синтеза образцов исходные вещества RE_2O_3, $SrCO_3$ растворяли в разбавленной азотной кислоте, GeO_2 – в растворе аммиака. Оба раствора смешивали, после чего в одном случае добавляли лимонную кислоту, в другом – лимонную кислоту и этиленгликоль. Полученные растворы упаривали до образования сухого остатка, который впоследствии отжигали при 500°C. Заключительный отжиг проводили в режиме конвекционного нагрева, ступенчато повышая температуру от 800 до 1100°C с шагом 100°C. На каждой стадии образцы прокаливали в течение 15 ч.

Существенным преимуществом методов пиролиза полимерно-солевых композиций перед традиционными керамическими методиками является то, что они позволяют достичь высокой степени гомогенности реакционной смеси уже на начальных стадиях синтеза. Методом энергодисперсионного анализа (EDX JED-2300) было показано, что зерна прекурсоров, полученных методом Печини, однородны по составу, а соотношение металлических компонентов в них соответствует стехиометрически заданному [1]. В связи с этим применение таких технологий для синтеза сложных оксидов значительно снижает время образования целевого продукта, а в ряде случаев и температуру заключительного отжига. Так, ранее было установлено, что образование германатов $Ln_2MGe_4O_{12}$ (Ln – Y, Eu; M – Ca, Zn, Mn) в процессе твердофазного синтеза при 1000-1100°C происходит в течение 100-300 ч, в то время как использование метода Печини сокращает длительность отжига до 10-20 часов [1].

Методом термогравиметрического анализа (Setsys Evolution Setaram, атмосфера воздуха) показано, что разложение прекурсоров, прокаленных при 500°C, происходит в интервале температур 650-750°C. Процесс протекает с выделением тепла и сопровождается потерей массы Δm ~ 5 - 10 масс.%. На кривых дифференциального термического анализа, помимо широкой линии, связанной с экзотермическим разложением прекурсоров, присутствует узкий пик при 750-800°C, соответствующий экзотермическому эффекту, обусловленному образованием оксидной фазы.

Согласно результатам рентгенофазового анализа (STADI-P) продукты отжига при 800°C прекурсоров, полученных методом Печини, содержат большее количество примесей, чем продукты отжига цитратных прекурсоров. В качестве примесей в этих образцах присутствовали оксид Y_2O_3, германаты $SrGe_4O_9$ и $La_8Sr_2Ge_6O_{26}$, а также неизвестная лантансодержащая фаза. Выход целевого продукта $Sr_3RE_2Ge_6O_{18}$ составил ~ 85 - 90 масс.%. В то же время, отжиг при этой температуре цитратного прекурсора иттрийсодержащего образца привел к образованию однофазного продукта $Sr_3Y_2Ge_6O_{18}$. В лантансодержащем образце, полученном этим же методом, в качестве примеси присутствовала только одна неизвестная фаза, содержание которой не превышало 10 масс.%. Независимо от способа синтеза количество примесей в лантансодержащих образцах в ходе дальнейшей термообработки уменьшилось до ~ 3 масс.%. В иттрийсодержащих образцах по мере

повышения температуры происходит рекристаллизация основной фазы $Sr_3Y_2Ge_6O_{18}$. Наибольший выход этого соединения наблюдается после отжига при 800°C и 1100°C.

Причиной формирования неоднофазных продуктов в процессе пиролиза прекурсоров, с одной стороны, может являться неоднородность исходных полимерно-солевых композиций, с другой – нестабильность сложного оксида в условиях кристаллизации [4]. Использование лимонной кислоты и этиленгликоля, обладающих высокой способностью к комплексообразованию и образованию полимеров, сводит к минимуму кристаллизацию из раствора солевых компонентов и предотвращает нарушение гомогенности реакционной смеси. В связи с этим, логично предположить, что возникновение в полученных нами образцах примесных фаз связано именно с особенностями формирования $Sr_3RE_2Ge_6O_{18}$ при разложении прекурсоров. Продукты отжига, полученные при 500°C, содержат большое количество углерода, и в ходе их пиролиза может создаваться восстановительная среда, свойства которой очевидно зависят от типа прекурсора. Вследствие этого условия кристаллизации основной фазы $Sr_3RE_2Ge_6O_{18}$ при разложении прекурсоров разного типа также будут различны. Присутствие большого количества примесных фаз в продуктах отжига прекурсоров, синтезированных методом Печини, позволяет утверждать, что циклогерманаты $Sr_3RE_2Ge_6O_{18}$ в условиях пиролиза этого типа прекурсоров, менее стабильны, чем в условиях пиролиза цитратов.

Методом сканирующей электронной микроскопии (JEOL JSM6390 LA) показано, что частицы образцов, полученных разными способами, имеют отличную друг от друга морфологию. Зерна продуктов отжига при 800°C цитратных прекурсоров представляют собой рыхлые не окристаллизованные образования, состоящие из более мелких частиц размером в несколько сотен нанометров. Частицы образцов, синтезированных методом Печини, имеют губчатую структуру и также состоят из более мелких кристаллитов. После высокотемпературного отжига при 1100°C морфология всех образцов изменяется и характеризуется выраженной агломерированностью частиц.

Таким образом, в ходе работы показано, что использование прекурсорных технологий существенно оптимизирует процесс получения германатов $Sr_3RE_2Ge_6O_{18}$ (RE – La, Y), позволяя снизить температуру образования целевого продукта до 800°C, а время отжига – до нескольких часов. Установлено, что цитратная технология более эффективна с точки зрения синтеза гомогенных по фазовому составу продуктов, чем метод Печини.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ №16-33-00051 мол_а.

1. Melkozerova M.A., Tarakina N.V., Tyutyunnik A.P. et al // J. Sol-Gel Sci. Technol., 2011. Vol.59. P.338–344.
2. Metlin Yu.G., Tretyakov Yu.D. // J. Mater. Chem., 1994. Vol.4. №11. P.1659-1665.
3. Pechini MP (1967) Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. Patent No. 3330697, US patent office.
4. Остроушко А.А., Удилов А.Е. // Химия и хим. технология, Т.50. №10. С.118-123.

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ γ-AlOOH/α-Fe_2O_3

Михайлов В.И.[1], Масленникова Т.П.[2], Кривошапкин П.В.[1,3],

[1]*Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар*

[2]*Институт химии силикатов РАН, Санкт-Петербург*

[3]*Сыктывкарский государственный университет им. П.Сорокина, Сыктывкар*

system14@rambler.ru

Интерес к материалам, состоящим из частиц с развитой морфологией, постоянно возрастает. Это связано, в частности, с наличием тесной связи между размером, формой частиц и свойствами конечного продукта. Гидротермальный метод является удобным и широко используемым методом для синтеза кристаллических веществ. Возможность контролировать температуру, давление паров и время синтеза делает гидротермальный метод наиболее подходящим для синтеза нано- и микроразмерных частиц с заданными характеристиками [1].

В литературе к настоящему времени имеется огромное количество работ, посвященных гидротермальному синтезу и исследованию различных форм оксидов и гидроксидов алюминия и железа (III) благодаря их широкой области применения. Материалы на основе системы «оксид алюминия – оксид железа» в основном исследуются в каталитических и сорбционных приложениях, однако исследования относительно систем, полученных гидротермальным способом, встречаются редко.

Актуальной задачей на сегодняшний день является извлечение вредных веществ из сточных вод. Соединения хрома являются распространенными загрязнителями природных вод, представляющими собой серьезную угрозу как для окружающей среды, так и для здоровья человека. Так, соединения Cr^{VI} обладают выраженным канцерогенным эффектом [2], способны проникать через мембрану и реагировать с внутриклеточным материалом [3], вызывают кожную аллергию, респираторные заболевания, гемолиз, острую почечную недостаточность, ослабление иммунной системы, изменение генетического материала, рак и фиброз легких [4].

Целью данной работы является исследование влияния соотношения $[Al^{3+}]:[Fe^{3+}]$ на фазовый состав, текстурные характеристики, морфологию, термические эффекты и сорбционные свойства продуктов гидротермального синтеза с использованием в качестве прекурсоров растворов нитратов алюминия и железа (III) в присутствии карбамида $CO(NH_2)_2$.

Для получения материалов на основе оксидов алюминия и железа готовили серию водных растворов, содержащих нитраты алюминия и железа с различным соотношением $[Al^{3+}]:[Fe^{3+}]$ и карбамид. Полученные растворы помещали в стальные автоклавы с тефлоновыми вкладышами. Автоклавы выдерживали при температуре 160 °C в муфельной

печи в течении 24 ч. По окончании синтеза твердые продукты отделяли от раствора центрифугированием, промывали дистиллированной водой и сушили при температуре 50 °C.

В таблице приведены основные характеристики полученных продуктов, включая фазовый и элементный состав, удельную поверхность и сорбционную емкость по отношению к соединениям Cr(VI).

По результатам рентгенофазового анализа, продукты, полученные из совместных растворов нитратов Al^{3+} и Fe^{3+}, представляют собой композиционные порошки состава γ-AlOOH/α-Fe_2O_3 с различным содержанием фаз.

Таблица. Различные характеристики продуктов гидротермального синтеза.

$[Al^{3+}]:[Fe^{3+}]$	Содержание фазы, об. %		Состав, ат. %			$S_{уд.}$, $м^2/г$	Сорбционная емкость, мг/г
	γ-AlOOH	α-Fe_2O_3	O	Al	Fe		
1:0	100	0	76.2±1.1	23.8±1.1	-	84.9	1.8
6:1	81.6	18.4	72.9±1.2	22.9±0.7	4.2±0.6	90.1	3.4
1:1	22.0	78.0	75.1±2.4	10.1±2.0	14.8±0.4	98.1	4.2
1:6	4.2	95.8	67.2±4.8	3.0±0.3	29.8±5.1	64.5	2.5
0:1	0	100	67.0±3.4	-	33.0±3.4	29.1	2.2

Исследование текстурных характеристик методом низкотемпературной физической сорбции азота показало, что при уменьшении соотношения $[Al^{3+}]:[Fe^{3+}]$ в исходном растворе до эквимолярного происходит постепенный рост удельной поверхности продуктов синтеза, а затем снижение. Наибольшее значение удельной поверхности соответствует образцу, полученному гидротермальной обработкой раствора с соотношением $[Al^{3+}]:[Fe^{3+}] = 1$. Изменение значений сорбционной емкости всех образцов по отношению к соединениям Cr(VI) коррелирует с изменением удельной поверхности, определенным методом низкотемпературной физической сорбции азота. Сорбционные эксперименты показали, что изотермы сорбции всех исследованных образцов хорошо описываются уравнением Ленгмюра. Таким образом, композиционные образцы состава γ-AlOOH/α-Fe_2O_3 с соотношением $[Al^{3+}]:[Fe^{3+}] > 1$ проявляют повышенные текстурные характеристики и адсорбционные свойства по сравнению с образцами чистых γ-AlOOH или α-Fe_2O_3.

В результате гидротермальной обработки раствора $Al(NO_3)_3$ в присутствии карбамида образуются частицы γ-AlOOH в форме «вытянутых пучков» длиной до 2 мкм (рис. а, б). Частицы данной морфологии были получены ранее в работах [1, 5]. Показано, что такие частицы представляют собой агрегаты сросшихся пластин. На остальных микрофотографиях видны более мелкие и в некоторых случаях агломерированные частицы. Отмечено равномерное распределение частиц α-Fe_2O_3 и γ-AlOOH в композиционных

образцах, о чем свидетельствует равномерный цветовой контраст на микрофотографиях. Уменьшение размеров частиц подтверждается результатами исследования продуктов синтеза методом динамического светорассеяния.

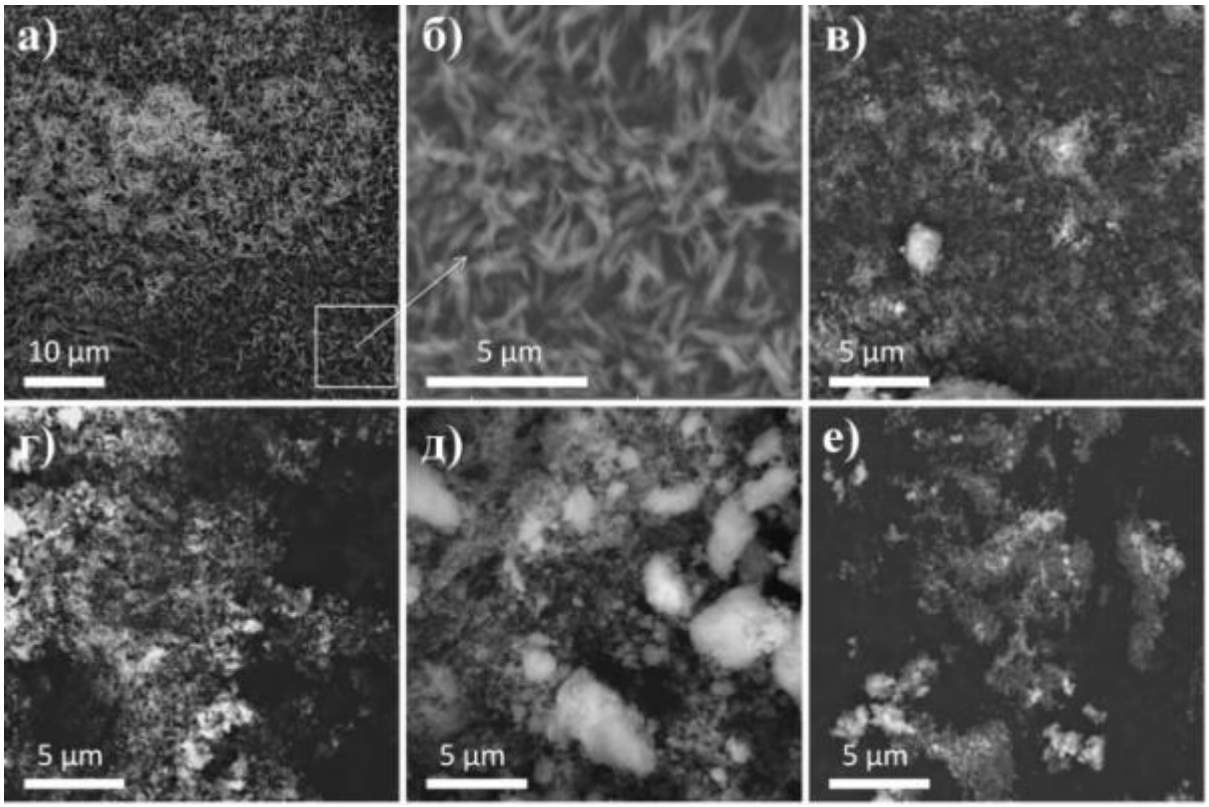


Рис. Микрофотографии образцов, полученных гидротермальной обработкой растворов с $[Al^{3+}]:[Fe^{3+}]$: а, б) 1:0, в) 6:1, г) 1:1, д) 1:6, е) 0:1

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект №16-33-00066 мол_а). Исследования выполнены с использованием оборудования Центра Коллективного Пользования (ЦКП) «Химия» Института химии Коми НЦ УрО РАН.

1. Tang Z., Liang J., Li X., Li J., Guo H., Liu Y. // J.Solid State Chem., 2013. Vol. 202. P. 305-314.
2. Ajouyed O., Hurel C., Ammari M., Allal L.B. // J. Hazard. Mater., 2010. Vol. 174. P. 616-622.
3. Tripathi D.K., Singh V.P., Prasad S.M., Chauhan D.K., Dubey N.K., Rai A.K. // Ecotox. Environ. Safe., 2015. Vol. 113. P. 133-144.
4. Lakherwal D. // Int. J. Environ. Res. Dev., 2014. Vol. 4. P. 41-48.
5. Mikhaylov V.I., Maslennikova T.P., Ugolkov V.L, Krivoshapkin P.V. // Advanced Powder Technology, 2016. Vol. 27. P. 756-764.

ПОЛУЧЕНИЕ ПЕРОКСОМЕТОДОМ И МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ИНДИВИДУАЛЬНОГО TiO_2 И СМЕШАННОГО TiO_2/SiO_2

Морозов Р.С.[1], Кривцов И.В.[1,2], Авдин В.В.[1]

[1]*Южно-Уральский Государственный Университет, Челябинск*

[2]*University of Oviedo, Oviedo, Spain*

yanatulskoi@mail.ru

Функциональные материалы, содержащие аминогруппы, широко используются в качестве катализаторов и адсорбентов по причине их высокой основности. Для использования в гетерогенном катализе таким материалам необходима правильно подобранная подложка, которая может сделать работу катализатора или адсорбента более эффективной. В качестве подложки часто используется диоксид кремния и диоксид титана.

Для получения сферических частиц чистого оксида титана и смешанного оксида титана-кремния успешно использован пероксометод. Особенность этого метода заключается в том, что оксид титана получают из водорастворимого пероксокомплекса титана, стабильного в широком диапазоне pH в отсутствии органических комплексообразователей.

Свойства полученных материалов исследованы методами ПЭМ, СЭМ, рентгеновской дифракции, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, ИК спектроскопии, термическим анализом, удельная поверхность определена низкотемпературной адсорбцией азота [1]. Наличие связей Si-O-Ti и равномерное распределение атомов кремния, и титана в объеме материала подтверждено исследованиями ПЭМ.

Особенностью полученных материалов является сохранение аморфной структуры оксида титана даже после прокаливания при 500 °C. Это является следствием наличия связей Si-O-Ti, затрудняющих процесс кристаллизации.

Смешанные оксиды могут быть получены с различной удельной поверхностью – от 10 до 400 $м^2/г$. Увеличение удельной поверхности достигается путем кипячения аморфного свежеприготовленного смешанного оксида с обратным холодильником в водно-спиртовом растворе. Частицы смешанного оксида имеют сферическую форму, которая не разрушается в процессе данной обработки.

Поверхность полученных образцов модифицировали путём присоединения аминопропилтриметоксисилана. Факт присоединения органических функциональных групп был подтвержден методами термоанализа, ИК спектрометрии, аргентометрии и элементного CHN-анализа.

Полученные материалы имеют потенциальное применение в качестве катализаторов и адсорбентов.

Работа выполнена в рамках проектной части Государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации (грант № 16.2674.2014/K).

1. Morozov R., Krivtsov I., Avdin V., Amghouz Z., Khainakov S.A., García J.R. // Journal of Non-Crystalline Solids, 2016. Vol. 435. P. 8–16.

СТРУКТУРНЫЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НИОБАТОВ ЛАНТАНА, ДОПИРОВАННЫХ ПО А-ПОДРЕШЕТКЕ $La_{1-x}M_xNbO_4$ (M=Y, Bi)

Морозова М.В.[1], Буянова Е.С.[1], Левина А.А.[1]

[1]*Уральский федеральный университет, Екатеринбург*

maria.morozova@urfu.ru

В последние годы при поиске материалов, обладающих высокой кислородной проводимостью и скоростью обмена на границе сложный оксид/газовая фаза, термостойкостью, устойчивостью в окислительных и восстановительных средах, значительно возрос интерес к сложным оксидам, кристаллизующимся в низшей симметрии. Они считаются перспективными благодаря наличию высокой протонной и кислородной проводимости, способности формировать плотную керамику и т. п. Представителями таких соединений являются сложные оксиды, отвечающие общей формуле $LnMO_{4\pm\delta}$, где Ln=редкоземельный элемент, M=пятивалентный металл (Ta, V, Nb). Как правило, $LnMO_{4\pm\delta}$ кристаллизуются в низкосимметричной сингонии (чаще всего моноклинной), при повышении температуры происходит переход в более высокосимметричную модификацию (например, ниобат лантана $LaNbO_4$, являющийся преимущественно ионным проводником, при комнатной температуре кристаллизуется в моноклинной симметрии, однако при температуре выше ~763-823К обратимо переходит в тетрагональную модификацию). И низкотемпературная, и высокотемпературная форма данных сложных оксидов проявляют высокую ионную (протонную и кислородно-ионную) проводимость. Исследование $LnMO_{4\pm\delta}$ интересны, кроме того, для фундаментальной науки с точки зрения установления особенностей низкосимметричных форм и их возможных модуляций.

В данной работе выполнен синтез и аттестация $LnMO_{4\pm\delta}$ на примере ниобатов лантана, допированных иттрием, висмутом по А-подрешетке: $La_{1-x}M_xNbO_4$ (M=Y, Bi; x=0.1-1.0; Δx=0.1).

Синтез сложных оксидов выполнялся твердофазным методом с использованием оксидов металлов в качестве исходных регентов при температурах 873-1523К (для $La_{1-x}Y_xNbO_4$),

873-1473К (для $La_{1-x}Bi_xNbO_4$). По результатам РФА установлено, что область гомогенности серии твердых растворов $La_{1-x}Y_xNbO_4$ ограничена и определяется концентрационным интервалом x=0.0-0.7. Однофазные образцы обладают моноклинной структурой (Пр. гр. $I2/b$). При этом объем элементарной ячейки в пределах области гомогенности монотонно

уменьшается на 8% с увеличением количества иттрия. Образцы состава $La_{1-x}Bi_xNbO_4$ кристаллизуются в моноклинной (Пр. гр. *I*2/*b*) модификации $LaNbO_4$, образуя твердые растворы при *x*=0.0-0.3, и в триклинной (Пр. гр. *P*-1) модификации $BiNbO_4$, образуя твердые растворы при *x*=0.8-1.0. Сжатие элементарной ячейки при допировании висмутом менее значительно и составляет лишь 2% с преимущественным изменением параметра *c*. Образования каких-либо несоразмерных или модулированных структур в составе исследованных образцов не обнаружено, в отличие от случая, описанного ранее авторами [1] для допированного вольфрамом по B-подрешетке ниобата лантана.

Исследование физико-химических свойств сложнооксидных материалов включало определение несколько параметров. Был определен размер частиц порошков методом лазерной дифракции, который составил в среднем 2-10 мкм, введение Y или Bi в качестве допантов способствует увеличению агломерации частиц.

Общая электропроводность твердых растворов на основе ниобата лантана исследована методом импедансной спектроскопии в интервале температур 1123 – 723К в режиме охлаждения с платиновыми электродами. По результатам импедансных измерений построены температурные зависимости общей электропроводности. Общий вид аррениусовских зависимостей электропроводности, как и годографов импеданса, для изучаемых твердых растворов прямолинейный и является типичным для ионных проводников. Кроме того, заметны небольшие перегибы на прямолинейных зависимостях, что обусловлено наличием структурных переходов (при 880-1000 К), характерных для ниобатов лантана. Общая электропроводность твердых растворов состава $La_{1-x}Bi_xNbO_4$ с увеличением концентрации висмута растет, а в серии $La_{1-x}Y_xNbO_4$ максимальными проводящими свойствами обладает соединение с *x*=0.1, и с ростом концентрации иттрия – они уменьшаются, но не опускаются ниже значений, характерных для $LaNbO_4$ (Рис. 1). Электропроводности $La_{0.9}Y_{0.1}NbO_4$ и $La_{0.9}Bi_{0.1}NbO_4$ соизмеримы.

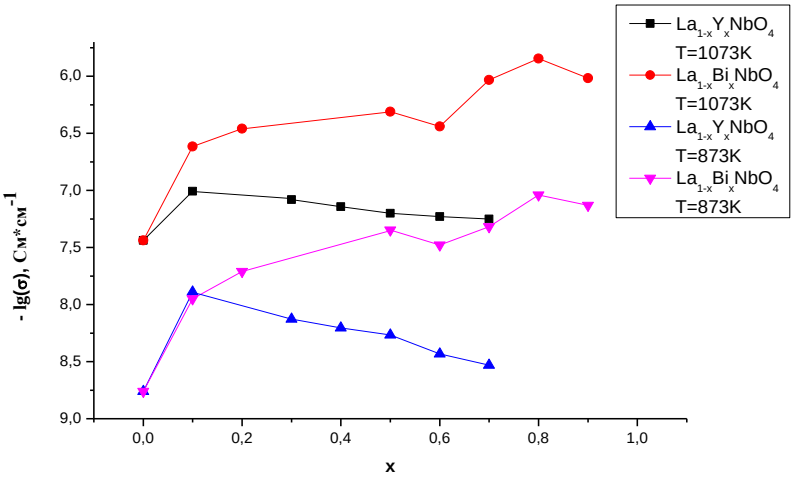


Рис. 1 – Концентрационная зависимость электропроводности $La_{1-x}M_xNbO_4$ (M=Y, Bi) в изотермических условиях

Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента (СП-3376.2016.1).

1.Li C., Bayliss R.D., Skinner S.J. // Solid State Ionics, 2014. Vol. 262. P. 530–535.

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО СПЛАВА С ЭПФ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Насакина Е.О., Баикин А.С., Сергиенко К.В., Леонов А.В., Каплан М.А., Леонова Ю.О., Конушкин С.В., Севостьянов М.А., Колмаков А.Г., Симаков С.В.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва
nacakina@mail.ru

Одним из наиболее интересных металлических материалов при использовании в имплантологии является сплав NiTi, т.к. обладает механическими свойствами, подобными поведению живых тканей, и эффектом памяти формы, способствующим саморазвертывание изделия до функционального состояния, что при эксплуатации и установке изделий в организме обеспечивает меньшие разрушения самого имплантата и повреждения тканей [1]. Но в состав этого материала в значительной степени входит токсичный для человеческого организма никель, способный влиять на окружающие ткани прямо с поверхности имплантата или выделяться в агрессивные физиологические среды в результате коррозии, что ведет и к интоксикации организма, и к разрушению самого изделия. Наилучшим решением этой проблемы может являться создание на основе сплава композиционных материалов с высоко коррозионностойкой и биосовместимой защитной поверхностью. На все физико-химические и механические характеристики также можно повлиять, измельчая структуру материала.

Достаточно быстро, легко и в то же время эффективно получать поверхностные слои и покрытия высокого качества из самых разнообразных веществ и соединений на подложке любой природы, создавая таким образом многообразные композиционные материалы, в том числе – медицинского назначения, позволяет метод магнетронного напыления.

Целью данной работы являлось формирование и исследование слоистых композитов с поверхностными слоями из титана, тантала и серебра на подложках наноструктурного NiTi.

Слоистые композиты получали в газовой среде аргона при рабочем давлении ~ 0,4 Па. Магнетрон работал при дистанции напыления порядка 70 – 200 мм на постоянном токе варьируемого в зависимости от задаваемой мощности значения (~ 400-1100 мА) при напряжении ~ 400 В при различном времени распыления (5-120 мин) на условную сторону,

при отсутствии или наличии напряжения смещения (0 — 1000 В) и предварительного ионного травления подложки. Химический и фазовый состав образцов определяли с помощью рентгеновского дифрактометра, СЭМ и ЭОС.

Для исследования коррозионной стойкости в данной работе было решено подобрать и приготовить растворы, кислотность и/или состав которых совпадали бы с кислотностью и составом физиологических жидкостей. Т.к. в человеческом организме pH меняется почти от 1 до 9 (например, 1,05 при язве 12–перстной кишки; 1,53–1,67 норма желудочного сока; 3,8–4 в пристеночной области кишечника; 7,34–7,43 норма крови; 8,5–9 в толстом кишечнике и т.д.), то и испытания решено было проводить при нескольких значениях pH. Были подобраны соответствующие стандартные буферные растворы с pH 1,68, 3,56, 4,01 и 9,18, «природный» 0,9 масс % раствор хлорида натрия (для получения нейтральной среды плазмы крови и тканей), а также искусственные плазма и слюна. Испытания проводили при 21 и 37 ^{o}C. Исследование проводилось на проволочных образцах равной длины с диаметром порядка 280 мкм общей массой по 32,6 мг, приходящейся на одну колбу со 100 мл раствора. Анализ проб проводился на последовательном атомно–эмиссионном спектрометре с индукционной плазмой.

Проволоки короткие (около 8 см длиной) и длинные (около 15) испытывались во всех тестах in vitro, на пластинах 2x2 см растили клетки, пластины 0,5x1 см зашивали животным. Было исследовано влияние проволочных металлических образцов в 20 мМ фосфатном буфере (pH 6,8) на образование H_2O_2 при прогревании до температуры 37 ^{o}C в течение 200 мин в системе усиленной хемилюминесценции (люминол – р-йодофенол – пероксидаза) и гидроксильных радикалов при использовании специфичного для OH-радикалов флуоресцентного зонда – кумарин-3-карбоновой кислоты - при нагревании до температуры 80 ^{o}C в течение двух часов. В качестве стандартных клеточных моделей использовали культуры миофибробластов периферических сосудов человека и мезенхимальных стромальных клеток костного мозга человека (МСК), выращенныхсреде, соответственно, DMEM и alpha-MEM с добавлением 10% эмбриональной телячьей сыворотки, 40 мкг/мл гентамицина, при 37°C и 5% углекислого газа в условиях CO_2–инкубатора. Производили посев клеток в концентрации 5x10^{3} кл/см^{2}, культивировали в течение 5 суток. Число живых и погибших клеток и клеток, находящихся в состоянии митоза, определяли с помощь флуоресцентной микроскопии. Проводили подкожную имплантацию крысам линии Wistar (самцы, весом 180-200 г.) Экспериментальные образцы перед имплантацией стерилизовали. Животных выводили из эксперимента через 60 суток после имплантации. После эксплантации материал исследовался макро- и микроскопически.

Проводили испытания микротвердости, статических и усталостных механических свойств.

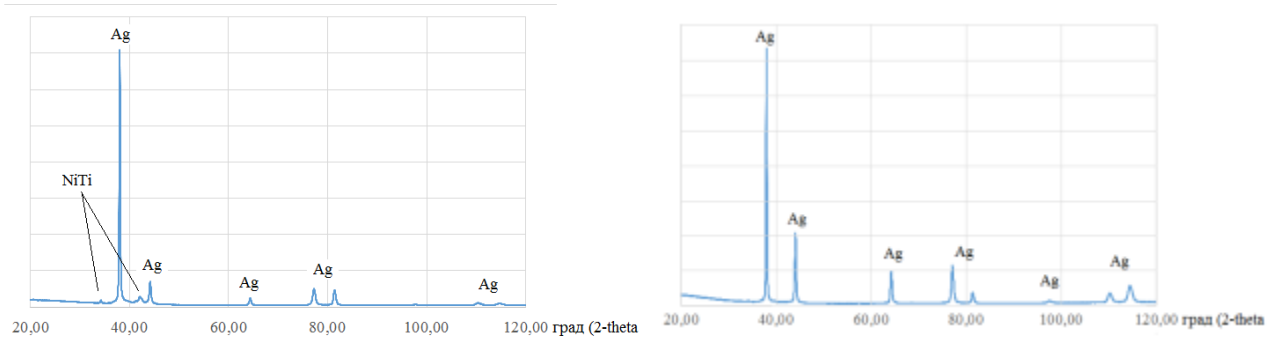
Были получены поверхностные слои толщиной порядка 10^{-2}-10 мкм. Помимо поверхностного слоя из напыляемого вещества между ним и подложкой формировался

переходный слой, содержащий элементы и подложки, и распыляемой мишени. Его наличие посчитали причиной высокого адгезионного сцепления между компонентами одномерного композита: при рассмотрении образцов после динамического разрушения, несмотря на высокую нагрузку, сам слой или подложка трескаются в области излома или разрыва, но друг от друга не отрываются. Предварительное ионное травление способствует лучшей адгезии.

Отмечено влияние различных технологических условий получения материала на его структуру, в т.ч. морфологию и фазовый состав поверхности (рис. 1). Механические свойства композиционных материалов повышались на 4-27% по сравнению с NiTi. Наилучшим образом сказывался слой из Та.

Наноструктурная нитиноловая подложка подвергалась коррозионному разрушению во всех растворах, кроме щелочного. Термическая обработка, необходимая для стабилизации механических свойств материала, ухудшала коррозионную стойкость. Примерно в той же степени ее улучшала механическая обработка поверхности. Коррозии одномерного композита за три года исследования не обнаружено в большинстве сред.

Было отмечено значительное повышение биосовместимости композитов по отношению к никелиду титана, при этом токсичности всех образцов выявлено не было, а наибольшее влияние оказывало формирование поверхностного слоя из тантала. При этом отмечается важное преимущество создания поверхностного слоя методом магнетронного распыления: во время данного процесса не происходит значительного нагрева подложки, способного нежелательно поменять свойства материала.



а б

Рис. Рентгенограммы композитов «серебро-нитинол», полученных за а) 20мин и б) 30 мин напыления при дистанции 150 мм

Работа выполнена при поддержке программы РФФИ № 15-33-70006 «мол_а_мос» и 14-29-10208 «офи_м».

1. Stoeckel D., Pelton A., Duerig T. Self-expanding nitinol stents: material and design considerations // Eur Radiol, 2004. Vol. 14. P. 292-301

АНАЛИЗ ФАКТОРОВ, ВЛИЯЮЩИХ НА ДЕЗАГРЕГАЦИЮ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ УЛЬТРАЗВУКОМ.

Николаев Н. Ю., Рогова Е.В.

Сибирский государственный университет путей сообщения, Новосибирск

lni@stu.ru

Одним из перспективных направлений развития материаловедения является регулирование структурообразования материала посредством введения синтезированных извне ультрадисперсных модификаторов [1,2]. Однако использование ультрадисперсных порошков осложнено тем, что их частицы консолидированы в агрегаты. Обработка ультразвуком, не всегда обеспечивает требуемую эффективность разрушения агрегатов [3].

Цель настоящей работы: установление условий ультразвукового воздействия обеспечивающих повышение эффективности дезагрегации ультрадисперсных порошков.

Для проведения исследований использованы: в качестве среды носителя – дистиллированная вода, дисперсной фазы – порошок мела. Рабочие составы готовились путем перемешивания порошка в дистиллированной воде. Для диспергирования применяли устройство, генерирующее ультразвук мощностью 1000 Вт УЗГ «Волна-М» (модель УЗТА 1,0/22).

Анализ гранулометрического состава ультрадисперсного порошка показал, что ультразвуковое воздействие способствует разрушению агрегатов: особенно интенсивно это происходит в начальный период воздействия. Увеличение продолжительности диспергирования до 30 минут приводит к смещению характерных размеров фракций в область еще более меньших размеров. Однако средний размер фракций менее 1 мкм достигает некоторого предельного размера и начинает вследствие волновой природы ультразвука изменяться в диапазоне 300 до 650 нм. Данные экспериментов и анализ результатов расчетов показывают, что при частотах 18-22 кГц, в кавитации участвуют пузырьки с начальным радиусом меньше 10 мкм, а пузырьки с начальным радиусом больше 10 мкм совершают сложные колебания и, достигая резонансных размеров, всплывают на поверхность. При этом для разрушения обладающих низкой степенью дефектности частиц, величина энергии взрыва кавитационного пузырька, как правило, недостаточна. Показано, что эффективность дезагрегации ультрадисперсных порошков можно повысить при обработке в условиях пониженного гидростатического давления. Уменьшение гидростатического давления за счет вакуумирования позволяет снизить нижний порог пузырьков по размерам. При этом для возникновения кавитации при вакуумировании требуются меньшие мощности ультразвука.

1. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. М.: Академия, 2005. 224 с.
2. Баженов, Ю.М., Королев Е.В. Нанотехнология и наномодифицирование в строительном материаловедении. Зарубежный и отечественный опыт. Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова, 2007. №2. С. 17–22.
3. Агранат Б.А., Гудович А.П., Нежевенко Л.Б. Ультразвук в порошковой металлургии. М.: Металлургия, 1986. 168 с.

МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫЕ МАГНИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИФЕНОКСАЗИНА И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ Co-Fe

Озкан С.Ж.[1], Карпачева Г.П.[1], Дзидзигури Э.Л.[2], Чернавский П.А.[3], Бондаренко Г.Н.[1]
[1]Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва
[2]Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва
[3]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва
ozkan@ips.ac.ru

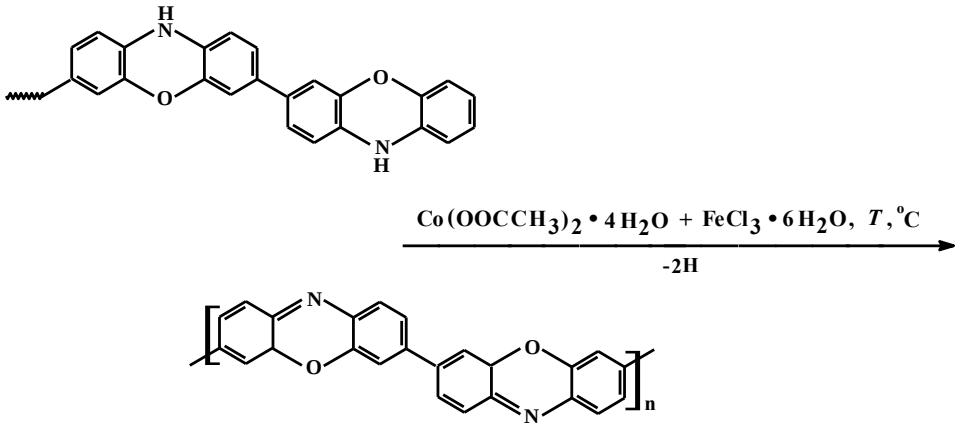
В последние годы во всем мире растет интерес исследователей к созданию и исследованию свойств гибридных наноматериалов, в которых сочетание органических и неорганических компонентов обеспечивает комплекс уникальных свойств. Особый интерес вызывают металлополимерные нанокомпозиты, в которых органический компонент представляет собой полимер с системой сопряжения, а неорганическим компонентом является магнитная наночастица. Взаимодействие наночастиц и полимерной матрицы на молекулярном уровне обусловливает многофункциональность этих наноматериалов и, следовательно, высокий потенциал их практического использования.

В настоящей работе впервые разработан одностадийный метод синтеза гибридного металлополимерного нанокомпозита на основе полифеноксазина (ПФОА) и биметаллических наночастиц Co-Fe. Синтез гибридных нанокомпозитов на основе ПФОА и биметаллических наночастиц Co-Fe осуществляли путем химических превращений ПФОА в присутствии кобальта (II) уксуснокислого $Co(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$ и железа (III) хлорида $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ в инертной атмосфере под действием ИК-излучения. Выбор полимера обусловлен его высокой термостабильностью (до 400 °C на воздухе, а в инертной атмосфере при 1000 °C остаток составляет 51%) [1]. Впервые синтезированный авторами ПФОА представляет собой электроактивный полулестничный гетероциклический полимер, в структуре которого содержатся, наряду с атомами азота, атомы кислорода, участвующие в общей системе полисопряжения.

Использование для осуществления химических и структурных превращений ИК-излучения вместо обычно применяемого термического воздействия позволяет резко

повысить скорость химических реакций и тем самым значительно сократить время процесса (в зависимости от условий синтеза продолжительность процесса может колебаться от 2 до 10 мин) [2, 3].

Методом ИК-Фурье спектроскопии показано, что при ИК нагреве ПФОА в присутствии $Co(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$ и $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ происходит дегидрирование фениленаминовых структур с образованием сопряженных связей C=N.



Сравнение ИК-Фурье спектров полимера и металлополимерного нанокомпозита показало, что в ИК-спектрах нанокомпозита сохраняются все основные полосы, характеризующие химическую структуру ПФОА. По данным ИК-спектроскопии об образовании сопряженных связей C=N свидетельствует сдвиг и уширение полос при 1587 и 1483 см$^{-1}$, соответствующих валентным колебаниям связей ν_{C-C} в ароматических кольцах. Полосы поглощения при 3380 и 3055 см$^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям связей ν_{N-H} и ν_{C-H} в феноксазиновых структурах практически исчезают. Появляется полоса поглощения при 3426 см$^{-1}$, связанная с водой. Так же, как в ПФОА, полосы поглощения при 869 и 836 см$^{-1}$ обусловлены неплоскими деформационными колебаниями связей δ_{C-H} 1,2,4-замещенного бензольного кольца. Полоса поглощения при 739 см$^{-1}$ относится к неплоским деформационным колебаниям связей δ_{C-H} 1,2-замещенного бензольного кольца концевых групп [50].

Данные элементного анализа подтверждают дегидрирование феноксазиновых структур. В ПФОА в присутствии $Co(CH_3CO_2)_2 \cdot 4H_2O$ и $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ происходит уменьшение содержания водорода при увеличении температуры ИК нагрева. Выделяющийся при этом водород способствует восстановлению металлов.

Восстановление металлов с образованием биметаллических наночастиц Co-Fe подтверждено методом рентгенофазового анализа. На дифрактограммах нанокомпозита идентифицируются пики отражения биметаллических наночастиц Co-Fe в области дифракционных углов 2θ = 69.04°, 106.5°, соответствующие твердому раствору. По результатам рентгеноструктурного анализа рассчитано распределение по размерам областей когерентного рассеяния (ОКР) кристаллитов в наночастицах Co-Fe. Около 81–88 % кристаллитов Co-Fe имеют размеры до 20 нм с максимумом 10 нм. По данным

просвечивающей электронной микроскопии наночастицы Co-Fe сферической формы имеют размеры 4 < *d* < 24 нм.

Исследовано влияние условий синтеза (температуры образца и времени прогрева, а также концентрации Co и Fe) на выход и фазовый состав нанокомпозита Co-Fe/ПФОА. Установлено, что выход нанокомпозита падает с ростом времени прогрева и температуры образца и в зависимости от условий синтеза составляет 55–81%.

При исследовании влияния температуры образца на фазовый состав нанокомпозита Co-Fe/ПФОА установлено, что при T = 400–500 °C при концентрациях [Co] = 5 масс. % и [Fe] = 10 масс. % по загрузке в нанокомпозите наряду с биметаллическими наночастицами Co-Fe, присутствуют наночастицы β-Co с кубической гранецентрированной решеткой, что подтверждается наличием рефлексов в области углов дифракции 2θ = 68.12°, 80.94°, а также наночастицы Fe_3O_4, имеющие пики отражения в области 2θ = 46.01°, 54.08°, 66.54°, 84.27°, 90.82°, 101.46°. В инертной среде при температуре образца 550–600 °C и длительности ИК нагрева 2–10 мин при концентрациях [Co] = 5 масс. % и [Fe] = 10 масс. % по загрузке регистрируются только биметаллические наночастицы Co-Fe. При [Co] = 10 масс. % и [Fe] = 5 масс. % на дифрактограммах нанокомпозита идентифицируются пики отражения биметаллических наночастиц Co-Fe и β-Co. При увеличении концентрации железа до 20 масс. % по загрузке преобладают наночастицы Fe_3O_4.

Исследование магнитных свойств при комнатной температуре показало, что полученные нанокомпозиты Co-Fe/ПФОА проявляют гистерезисный характер перемагничивания. Намагниченность насыщения нанокомпозитов Co-Fe/ПФОА растет с увеличением концентрации кобальта и достигает M_S = 27.3 emu/g. Коэрцитивная сила H_C = 50–64 Ое. Остаточная намагниченность M_R составляет 0.19–0.7 emu/g. Коэффициент прямоугольности петли гистерезиса $к_п = M_R/M_S$ = 0.021–0.034, что свидетельствует о практически 100%-ном содержании суперпарамагнитных наночастиц.

Нанокомпозит Co-Fe/ПФОА характеризуется более высокой термостабильностью по сравнению с ПФОА. 5%-ная потеря массы при ~100 °C связана с удалением воды, что также подтверждается данными ДСК. После удаления воды масса нанокомпозита Co-Fe/ПФОА не изменяется вплоть до 340 °C. В отличие от нанокомпозита Co-Fe/ПФОА в ПФОА наблюдается потеря массы при 230 °C, связанная с разложением низкомолекулярных олигомеров, содержащихся в полимере, что подтверждается данными ДСК. На термограмме ДСК ПФОА имеется эндотермический пик при 285 °C, связанный с разложением. Для ПФОА 50%-ная потеря массы на воздухе наблюдается при 580 °C. На воздухе нанокомпозит Co-Fe/ПФОА теряет половину первоначальной массы при 670 °C и при 1000 °C остаток составляет 28%. В инертной среде в нанокомпозите Co-Fe/ПФОА наблюдается постепенная потеря массы и при 1000 °C остаток составляет 64%. В ПФОА при 1000 °C остаток составляет 51%.

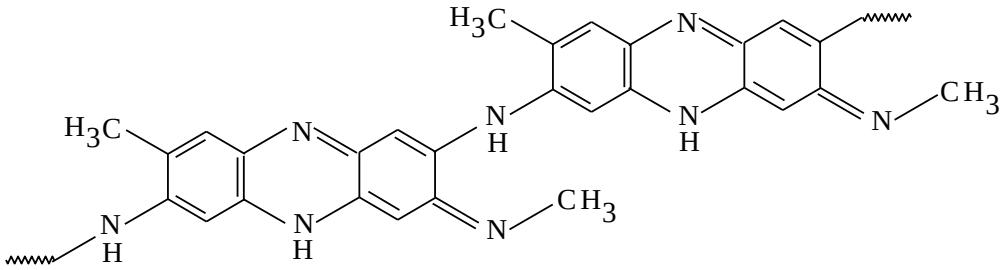
1. Озкан С.Ж., Карпачева Г.П., Бондаренко Г.Н. // Изв. Ак. Наук. Сер. Хим. 2011. С. 1625–1630.
2. Озкан С. Ж., Дзидзигури Э. Л., Карпачева Г. П., Бондаренко Г. Н. // Российские нанотехнологии. 2011. Т. 6. С. 78–83.
3. Karpacheva G.P., Ozkan S.Zh., Dzidziguri E.L., Chernavskii P.A., Eremeev I.S., Efimov M.N., Ivantsov M.I., Bondarenko G.N. // Eur. Chem. Bull. 2015. V. 4. № 3. P. 135–141.

НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИ-3-АМИНО-7-МЕТИЛАМИНО-2-МЕТИЛФЕНАЗИНА И НАНОЧАСТИЦ Fe_3O_4, ЗАКРЕПЛЕННЫХ НА ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ

Озкан С.Ж.[1], Карпачева Г.П.[1], Дзидзигури Э.Л.[2], Чернавский П.А.[3], Бондаренко Г.Н.[1]
[1]*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва*
[2]*Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва*
[3]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, , Москва*
ozkan@ips.ac.ru

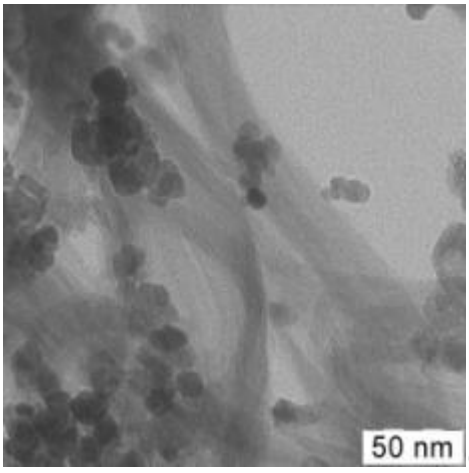
Интерес исследователей к углеродным нанотрубкам (УНТ) не ослабевает благодаря присущим им замечательным физико-химическим свойствам, таким как высокая термостойкость и механическая прочность, высокая электрическая проводимость и теплопроводность. Перспективы создания гибридных наноматериалов, включающих УНТ и полимеры с системой сопряжения, связаны с возможным проявлением синергетического эффекта и, как следствие, расширением областей практического применения. Особое место в этом классе гибридных материалов занимают магнитные нанокомпозиты. Уникальность таких наноматериалов состоит в том, что они демонстрируют одновременно хорошие электрические и магнитные свойства. При этом магнитные свойства обеспечиваются присутствием магнитных наночастиц, а электрические свойства обусловлены природой полимерного компонента гибридного наноматериала и присутствием углеродных нанотрубок.

В настоящей работе впервые разработан метод синтеза нанокомпозита на основе поли-3-амино-7-метиламино-2-метилфеназина (ПАММФ) и наночастиц магнетита, закрепленных на одностенных углеродных нанотрубках (ОУНТ). ОУНТ производства “ООО Углерод Чг” получали электродуговым процессом с катализатором Ni/Y (d = 1.4–1.6 нм, l = 0.5–1.5 мкм). ПАММФ представляет собой полулестничный гетероциклический полимер, содержащий атомы азота, участвующие в общей системе полисопряжения [1].

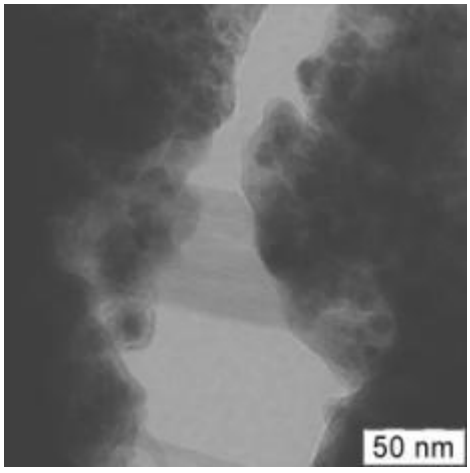


Гибридные наноматериалы Fe_3O_4/ОУНТ/ПАММФ получены в условиях *in situ* окислительной полимеризации 3-амино-7-диметиламино-2-метилфеназин гидрохлорида (нейтрального красного) (АДМФГ) в водном растворе ацетонитрила в присутствии наночастиц Fe_3O_4, закрепленных на поверхности ОУНТ. Формирование гибридного дисперсного наноматериала Fe_3O_4/ОУНТ/ПАММФ включает: синтез наночастиц Fe_3O_4, закрепленных на ОУНТ, путем гидролиза смеси хлоридов железа (II) и (III) в соотношении 1:2 в растворе гидроксида аммония; закрепление мономера на поверхности предварительно полученного нанокомпозита Fe_3O_4/ОУНТ, внесенного в реакционную среду синтеза наноматериала, с последующей *in situ* полимеризацией в присутствии персульфата аммония в качестве окислителя.

Особенностью разработанного метода синтеза композитного наноматериала Fe_3O_4/ОУНТ/ПАММФ является то, что закрепление наночастиц магнетита на поверхности ОУНТ осуществляется непосредственно в щелочной среде получения наночастиц Fe_3O_4. При гидролизе смеси хлоридов железа (II) и (III) в растворе гидроксида аммония в присутствии ОУНТ одновременно происходит синтез наночастиц Fe_3O_4 и закрепление образовавшегося магнетита на поверхности ОУНТ. По данным ПЭМ наночастицы Fe_3O_4 имеют размеры $6 < d < 15$ нм (рис. 1а).



(а)



(б)

Рис. 1. ТЕМ изображения нанокомпозитов Fe_3O_4/ОУНТ (а) и Fe_3O_4/ОУНТ/ПАММФ (б).

Закрепление мономера на поверхности нанокомпозита Fe_3O_4/ОУНТ с последующей *in situ* полимеризацией проводят в нейтральной среде. Для этого предварительно полученные

наночастицы магнетита, закрепленные на ОУНТ, вносятся в реакционную среду синтеза наноматериала.

Данные ИК-Фурье спектроскопии подтверждают закрепление мономера на поверхности Fe_3O_4/ОУНТ с образованием связи Fe–O. В ИК-Фурье спектрах наноматериала Fe_3O_4/ОУНТ/ПАММФ появляется полоса поглощения при 572 см$^{-1}$, отвечающая валентным колебаниям связи Fe–O. В процессе *in situ* окислительной полимеризации АДМФГ планарные хиноидные звенья ПАММФ обеспечивают формирование полимерных цепей в непосредственной близости к поверхности ОУНТ, образуя на ней оболочку. По данным СЭМ и ПЭМ полимер формируется на поверхности Fe_3O_4/ОУНТ в виде сплошного полимерного покрытия.

Образование нанокомпозита на основе Fe_3O_4 подтверждено методом РФА. На дифрактограмме четко идентифицируются пики отражения Fe_3O_4 в области углов рассеяния 2θ = 46.1°, 54.2°, 66.9°, 84.8°, 91.2°, 102.2°. По данным ПЭМ наночастицы Fe_3O_4 имеют размеры $2 < d < 8$ нм (рис. 1б). По результатам РСА рассчитано распределение по размерам областей когерентного рассеяния в наночастицах Fe_3O_4. Около 95–97% кристаллитов Fe_3O_4 имеют размеры до 8 нм.

Исследование магнитных свойств при комнатной температуре показало, что намагниченность насыщения M_S зависит от концентрации железа и достигает 47.24 emu/g (рис. 2). Коэффициент прямоугольности петли гистерезиса $к_п = M_R/M_S \sim 0$, что свидетельствует о суперпарамагнитном поведении гибридного наноматериала [2, 3].

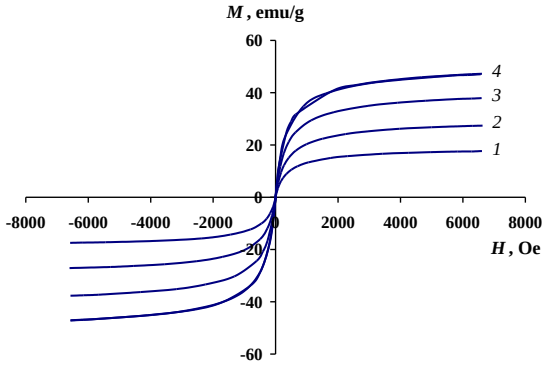


Рис. 2. Намагниченность нанокомпозита Fe_3O_4/ОУНТ/ПАММФ как функция приложенного магнитного поля при комнатной температуре, где Fe_3O_4/ОУНТ/ПАММФ получен при [Fe] = 17.6 (*1*), 26.6 (*2*), 42.4 (*3*) и 45.7% (*4*).

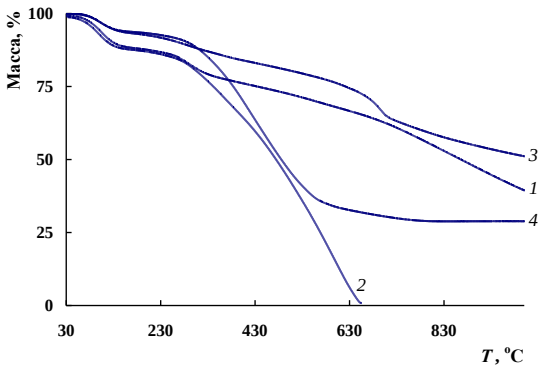


Рис. 3. Уменьшение массы ПАММФ (*1*, *2*) и нанокомпозита Fe_3O_4/ОУНТ/ПАММФ, полученного при [Fe] = 17.6% (*3*, *4*) при нагревании до 1000 °C со скоростью 10 °C/мин в токе аргона (*1*, *3*) и на воздухе (*2*, *4*)

Термическая стабильность нанокомпозита немного выше, чем ПАММФ (рис. 3). ПАММФ теряет половину первоначальной массы в инертной атмосфере при 865 °C. В нанокомпозите Fe_3O_4/ОУНТ/ПАММФ при 1000 °C остаток составляет 51%. Процессы

термоокислительной деструкции начинаются при 315 °С; 50%-ная потеря массы полимера наблюдается при 475 °С, а нанокомпозита – при 485 °С.

Включение в состав наноматериала Fe_3O_4/ОУНТ/ПАММФ электропроводящих углеродных нанотрубок (3–10 мас. %) приводит к значительному увеличению на 6–7 порядков величины электропроводности нанокомпозитов (от 8.3×10^{-3} См/см до 2.4×10^{-2} См/см) по сравнению с электропроводностью ПАММФ (9.6×10^{-9} См/см).

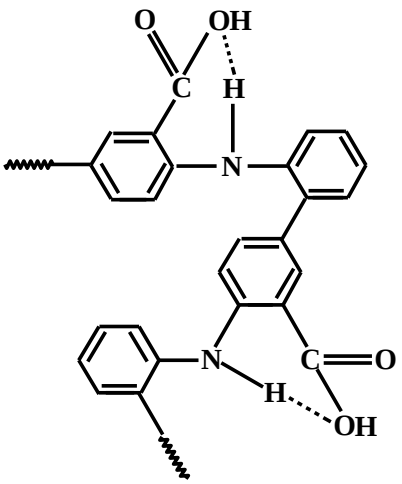
Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (код проекта 14-03-00404а).

1. Озкан С.Ж., Карпачева Г.П., Бондаренко Г.Н., Колягин Ю.Г. // Высокомолек. соед. Б. 2015. Т. 57. С. 113–123.
2. Еремеев И.С., Озкан С.Ж., Карпачева Г.П., Бондаренко Г.Н. // Российские нанотехнологии. 2014. Т. 9. С. 49–54.
3. Karpacheva G.P., Ozkan S.Zh., Eremeev I.S., Bondarenko G.N., Dzidziguri E.L., Chernavskii P.A. // Eur. Chem. Bull. 2014. Vol. 3. P. 1001–1007.

ПОЛИМЕР-УГЛЕРОДНЫЙ ГИБРИДНЫЙ НАНОМАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ПОЛИДИФЕНИЛАМИН-2-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Озкан С.Ж., Карпачева Г.П.
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва
ozkan@ips.ac.ru

Перспективы создания полимерных композитных материалов, включающих углеродные нанотрубки, связаны с расширением областей практического применения. В настоящей работе впервые разработан метод синтеза полимер-углеродного нанокомпозита на основе полидифениламин-2-карбоновой кислоты (ПДФАК) и одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ). ОУНТ производства “ООО Углерод Чг” получали электродуговым процессом с катализатором Ni/Y (d = 1.4–1.6 нм, l = 0.5–1.5 мкм). ПДФАК представляет собой поликислоту, в структуре которой карбоксильные группы образуют внутримолекулярные водородные связи с аминогруппами вдоль всей полимерной цепи [1-3].



Гибридный наноматериал ОУНТ/ПДФАК получен в условиях *in situ* окислительной полимеризации дифениламин-2-карбоновой кислоты в гетерофазной системе в присутствии органического растворителя – хлороформа. Формирование гибридного нанокомпозита ОУНТ/ПДФАК включает закрепление мономера на поверхности ОУНТ с последующей *in situ* полимеризацией в щелочной среде.

В ИК-Фурье спектрах нанокомпозита ОУНТ/ПДФАК сохраняются все основные полосы, характеризующие химическую структуру ПДФАК. Как и в ПДФАК, в нанокомпозите рост полимерной цепи осуществляется путем С–С - присоединения в 2- и 4-положениях фенильных колец по отношению к азоту. Полосы поглощения при 830 и 750 см$^{-1}$ обусловлены неплоскими деформационными колебаниями связей δ_{C-H} 1,2,4- и 1,2-замещенного бензольного кольца [1, 3]. Полосы поглощения при 1683 и 1227 см$^{-1}$ характеризуют группы СООН (рис. 1).

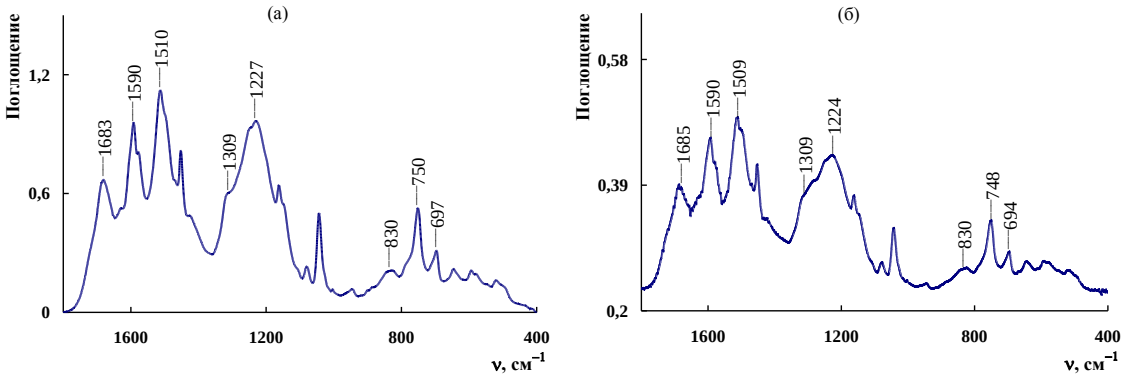


Рис. 1. ИК-спектры ПДФАК (а) и нанокомпозита ОУНТ/ПДФАК, полученного при [ОУНТ] = 2 масс. % относительно массы мономера (б).

Структура и морфология полученных гибридных наноматериалов исследованы методами РФА, ПЭМ и СЭМ. По данным ПЭМ и СЭМ полимер формируется на поверхности ОУНТ в виде сплошного полимерного покрытия (рис. 2). По данным РФА полимерное покрытие является аморфным.

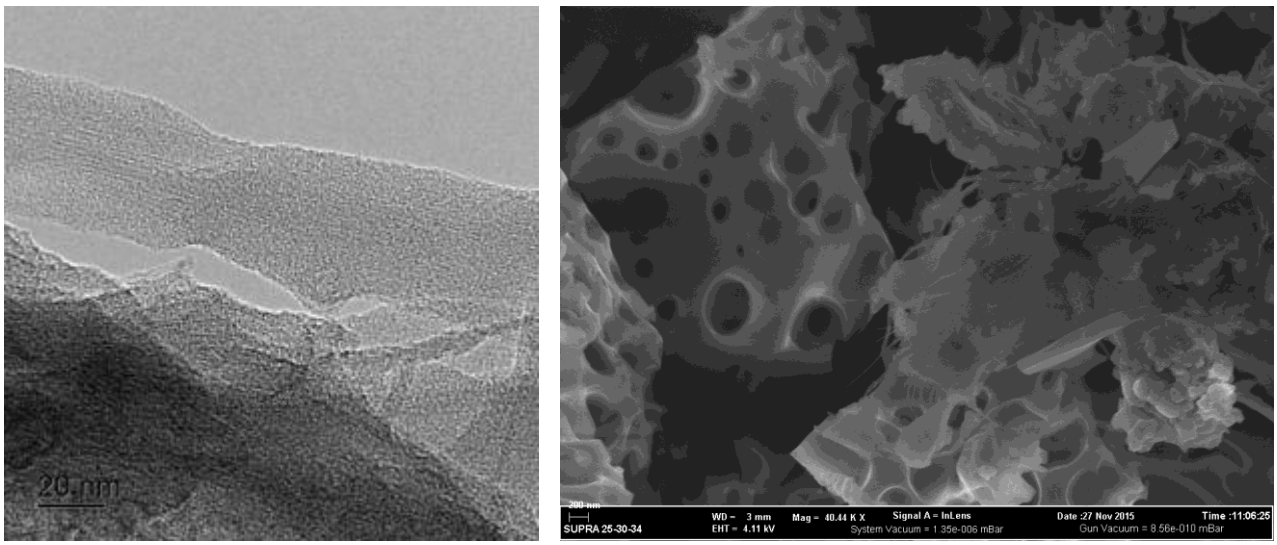


Рис. 2. ПЭМ и СЭМ изображения нанокомпозита ОУНТ/ПДФАК, полученного при [ОУНТ] = 3 масс. % относительно массы мономера.

Полученный нанокомпозит ОУНТ/ПДФАК образует в этиловом спирте стабильную (по крайней мере, более трех месяцев) суспензию, тогда как ОУНТ, диспергированные в этиловом спирте, начинают оседать на дно с первых минут (рис. 3).

Полученные гибридные наноматериалы характеризуются высокой термостабильностью, превышающей термостабильность ПДФАК. Потеря массы при ~ 170 °С связана с удалением групп СООН [1, 3]. На термограммах ДСК в этой области температур присутствует экзотермический пик, связанный с разложением. Нанокомпозиты ОУНТ/ПДФАК теряют половину первоначальной массы в инертной атмосфере при 835 °С, а ПДФАК – при 660 °С (рис. 4).

(а)

(б)

Рис. 3. Суспензии ОУНТ (*t* = 5 мин) (а), ОУНТ/ПДФАК (*t* = 3 месяца) (б) в этиловом спирте.

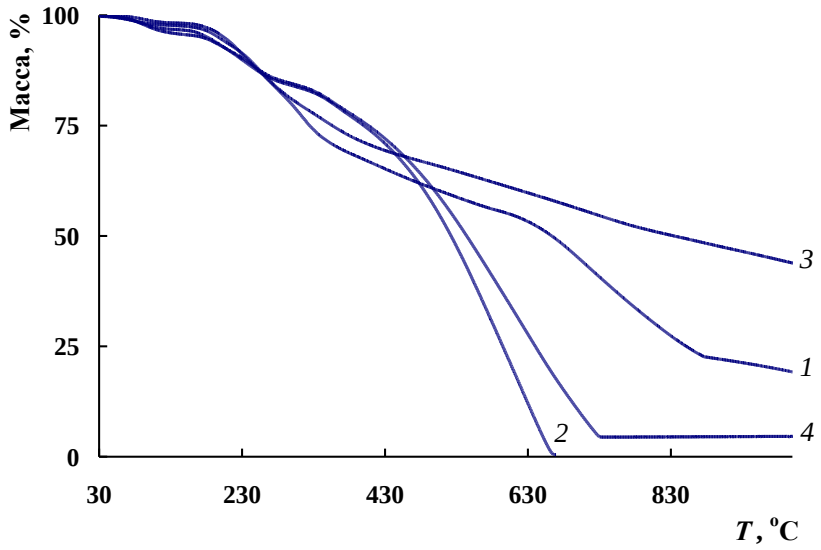


Рис. 4. Уменьшение массы ПДФАК (1, 2) и нанокомпозита ОСУНТ/ПДФАК, полученного при [ОСУНТ] = 3 масс. % относительно массы мономера (3, 4) при нагревании до 1000 °С со скоростью 10 °С/мин в токе аргона (1, 3) и на воздухе (2, 4).

Включение в состав наноматериалов ~ 1–3 % электропроводящих УНТ приводит к увеличению на 3–6 порядков величины электропроводности нанокомпозитов (от 1.9×10^{-6} См/см до 3.6×10^{-3} См/см) по сравнению с ПДФАК (8.4×10^{-9} См/см).

1. Озкан С.Ж., Еремеев И.С., Карпачева Г.П., Прудскова Т.Н., Веселова Е.В., Бондаренко Г.Н., Шандрюк Г.А. // Высокомолек. соед. Б. 2013. Т. 55. 321–329.
2. Ozkan S.Zh., Eremeev I.S., Karpacheva G.P. // Aniline: Structural/Physical Properties, Reactions and Environmental Effects. Eds. Hernandez K., Holloway M. Nova Science Publishers, Inc. New York. 2013. P. 127–132.
3. Ozkan S.Zh., Eremeev I.S., Karpacheva G.P., Bondarenko G.N. // Open J. Polym. Chem. 2013. Vol. 3. P. 63–69.

СИНТЕЗ, ИЗОМОРФНАЯ ЁМКОСТЬ, ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ТВЁРДОГО РАСТВОРА $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$

Онуфриева Т.А.[1], Красненко Т.И.[1], Зайцева Н.А. [1,2],Самигуллина Р.Ф. [1], Ротермель М.В.[1]
[1]*Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург*
[2]*Уральский государственный горный университет, Екатеринбург*
onufrieva-t@mail.ru

Исследование фазовых равновесий в системе, содержащей оксиды цинка, марганца и кремния обусловлено необходимостью совершенствования технологии получения материалов для люминофоров и пигментов. Особый интерес представляют твердые

растворы замещения $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$, где степень окисления марганца равна +2, которые находят применение в качестве люминофоров зеленого свечения при возбуждении ультрафиолетом или электронным пучком [1,2]. Ряд составов твердого раствора предложен в качестве перспективных материалов для пигментов желто-коричневой гаммы [3]. Представленная в литературе информация о протяженности твердого раствора $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ противоречива. Так, составы, содержащие более 5 ат.% Mn, согласно [4], содержат наряду с твердым раствором значительное количество соединения $ZnMn_2O_4$, где марганец находится в степени окисления +3. Согласно данным работы [3] предельное содержание ионов Mn^{2+} в твердом растворе составляет 25 ат.%.

В рамках настоящей работы исследован фазовый состав двухкомпонентного квазибинарного разреза Zn_2SiO_4-Mn_2SiO_4. Ортосиликат цинка Zn_2SiO_4 плавится конгруэнтно при 1512°C [5] и кристаллизуется в нескольких полиморфных модификациях [5]. Термодинамически стабильной при комнатной температуре является α-Zn_2SiO_4 со структурой виллемита, синтезированная по керамической технологии при 1200°C или полученная в результате медленного охлаждения расплава Zn_2SiO_4 [5]. Кроме этого известна закалочная фаза β-Zn_2SiO_4, кристаллизующаяся при быстром охлаждении расплава [5]. Температура фазового превращения α-Zn_2SiO_4 → β-Zn_2SiO_4 неизвестна, однако можно предположить, что она превышает 900°C, поскольку получить α-модификацию из закалочной β-Zn_2SiO_4 удается лишь длительным отжигом при 900°C [5]. Mn_2SiO_4(тефроит) может быть синтезирован только в инертной атмосфере, его температура плавления равна 1345°C. На воздухе при взаимодействии оксидов кремния и марганца соединений не образуется.

Образцы $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ где x=0; 0,025; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,3; 0,4 были синтезированы ступенчатым отжигом из оксидов ZnO, SiO_2 и Mn_2O_3 в интервале температур 800-1300ºC и временем отжига 10-50 часов с промежуточными перетираниями. Фазовый состав контролировали методом рентгено-фазового анализа (РФА), сопоставляя полученные дифрактограммы с данными ICDD, USA, Release 2009. Термическое поведение анализировали по данным дифференциально-термического анализа (ДТА).

Для получения однофазного α-Zn_2SiO_4 смесь ZnO и SiO_2, взятых в стехиометрических количествах, отжигали при 800, 950, 1100, 1250 и 1300ºC по 10 часов при каждой температуре. Согласно полученный данным ДТА на кривой нагревания (рис.1) зафиксированы два эндотермических эффекта при 1506 и 1509ºC, первый из которых может соответствовать фазовому α→β переходу, второй – плавлению ортосиликата цинка.

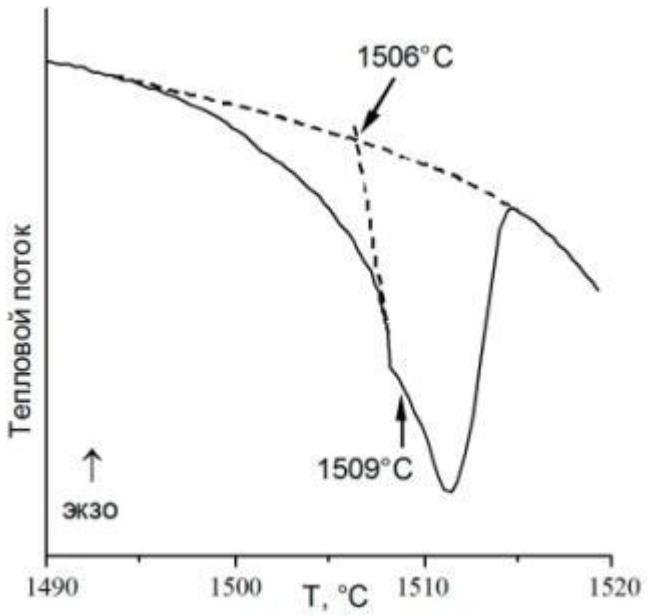


Рис. 1. Фрагмент кривой нагревания ДТА Zn_2SiO_4

При отжиге смесей для получения $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$, где x=0,025, 0,05, 0.10, 0,15, 0,20, 0,30 при 800, 1000 и 1200ºС в течение 20 часов на каждой ступени были получены неоднофазные образцы, содержащие наряду с фазой виллемита соединения $ZnMn_2O_4$ и ZnO. Дожиг в течение 30 часов при 1250ºС дал однофазные образцы. Показано, что температура плавления с ростом концентрации марганца понижается. РФА прошедшего термическую обработку образца $Zn_{1.2}Mn_{0.8}SiO_4$ выявил его многофазность.

Таким образом, установлено, что изоморфная ёмкость ортосиликата цинка в твёрдых растворах замещения $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ ограничена значением x=0,35±0,05. Показано, что температура плавления с ростом содержания марганца в $Zn_{2-2x}Mn_{2x}SiO_4$ понижается.

1. Ronda C. R. J. Lumin. 1997, Vol.72–74, P. 49–54.
2. Ye R., Jia G., Deng D., Hua Y., Cui Z., Zhao S., Huang L., Wang H., Li C., Xu S. J. Phys. Chem. C, 2011. Vol.115 (21). P.10851–10858.
3. Hwang D.-H., Han K.-S., Lee B.-H. Materials Science Forum, 2011. Vol. 695. P.295-298.
4. Петровых К.А, Ремпель А.А., Кортов В.С., Бунтов Е.А. Неорган. Материалы, 2015. Т.51. С.193-198.
5. Bunting E.N. J. Amer.Chem.Soc., 1930. Vol.13. P.5-10.

ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛЕНОК НИОБАТА БАРИЯ-СТРОНЦИЯ

Павленко А.В.[1,2], Ковтун А.П.[1,2], Зинченко С.П.[2,3], Толмачев Г.Н.[1,2], Кисилева Л.И.[2], Севастьянов Б.Я.[2]

[1]*Research Institute of Physics, Southern Federal University, Rostov- on-Don*

[2]*Southern Scientific Center, Russian Academy of Sciences, Rostov- on-Don*

[3] *Southern Federal University, Rostov- on-Don*

tolik_260686@mail.ru

Тонкие пленки ниобатов бария-стронция ($Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$) являются перспективными объектами для создания новых композиционных наноматериалов, которые могут быть использованы в устройствах голографии, пироприемиках, оптоэлектронике и пр.. При формировании таких структур используют разнообразные методы напыления, однако среди них выделяется метод RF напыления при повышенном давлении кислорода, зарекомендовавший себя с наилучшей стороны при получении наноразмерных пленок твердых растворов (ТР) $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ [1] и открывающий, в отличие от большинства других методов формирования слоистых структур, возможности развивать средств in-situ контроля роста пленок [2]. В настоящей работе представлены результаты исследования процесса получения, структуры и свойств пленок $(Ba_{0.5}Sr_{0.5})Nb_2O_6$ (BSN), полученных на различных подложках.

При анализа спектров оптической эмиссии разряда при распылении мишени BSN, установлено, что в рамках используемого метода пленки BSN растут из дисперсной фазы и не требуют традиционного отжига после напыления. На рентгенограммах пленочных структур BSN/MgO(001) и BSN/Pt(111)/Si(001)), зарегистрированных методом $2\theta/\theta$, наблюдались только рефлексы *00l*, что свидетельствует о том, что атомные плоскости (001) пленок параллельны аналогичным плоскостям подложки. Оптические свойства полученных объектов анализировались с использованием метода зеркального отражения излучения H-поляризации от структуры пленки на подложке. Показано, что в гетероструктуре $(Ba_{0.5}Sr_{0.5})Nb_2O_6$/Pt(111)/Si(001) материал пленки по оптическим характеристикам соответствует таковым в монокристалле $(Ba_{0.5}Sr_{0.5})Nb_2O_6$.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-32-60095 мол_а_дк, МОН РФ (тема № 213.01-2014/012-ВГ), Государственного задания № 007-01114-16 (0256-2014-0002) и СП 1689.2015.3.

1 Мухортов В.М., Головко Ю.И., Толмачёв Г.Н., Мащенко А.И. // ЖТФ. 1998. Т. 68. С. 99.

2 Зинченко С.П., Ковтун А.П., Толмачев Г.Н. // ПЖТФ. 2014. Т. 40. С. 43.

NZP-КЕРАМИКА С РЕГУЛИРУЕМЫМИ И БЛИЗКИМИ К НУЛЕВОМУ КОЭФФИЦИЕНТАМИ ТЕПЛОВОГО РАСШИРЕНИЯ

Петьков В.И., Асабина Е.А., Шипилов А.С., Щелоков И.А., Суханов М.В., Дмитриенко А.С., Алексеев А.А., Лавренов Д.А., Майоров П.А.

Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижний Новгород

petkov@inbox.ru

Материалы со структурой $NaZr_2(PO_4)_3$ (NZP), изоструктурного с большим классом твердых ионных проводников NASICON, $Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$, привлекают внимание специалистов в связи с малым тепловым расширением, суперионной проводимостью и высокими характеристиками устойчивости по отношению к разрушающим факторам природной среды [1]. Керамики на основе соединений с близким к нулевому коэффициентом теплового расширения используют в устройствах, подверженных термическим стрессам. Тепловое расширение каркасной структуры NZP анизотропно и зависит от распределения силы химических связей в ней [2, 3]. Каркас структуры образован объединением по вершинам октаэдров ZrO_6 и тетраэдров PO_4; пустоты разного размера удобны для размещения широкого набора катионов в степенях окисления от +1 до +4. Ввиду прочности связей в PO_4-тетраэдрах и ZrO_6-октаэдрах, основной вклад в расширение структуры вносят ионы, заселяющие внекаркасные позиции. Для NZP-материалов, имеющих дважды центрированные гексагональные решетки, тепловое расширение определяется коэффициентами теплового линейного расширения (**КТЛР**), измеренными параллельно (α_c) и перпендикулярно (α_a) главной оси третьего порядка кристалла, и средним КТЛР: $\alpha_{av} = (2\alpha_a+\alpha_c)/3$. Формирование стойких к термоударам NZP-керамик заданного химического, фазового и гранулометрического состава с плавно меняющимися теплофизическими характеристиками, в том числе с ультрамалым тепловым расширением, проводят на основе предложенного авторами прогностического механизма теплового расширения [2, 4]. В основу механизма положен кристаллохимический подход, согласно которому поведение структуры при термических воздействиях определяется поворотом полиэдров каркасной структуры и преимущественным вкладом в тепловое расширение растяжения слабых связей. Значительный практический интерес представляют твердые растворы на основе NZP-соединений, поскольку разнообразие вариантов сочетания катионов и анионов при сохранении стабильного структурного фрагмента каркаса позволяет изменять и плавно регулировать коэффициенты теплового расширения.

Целью работы является изучение эффекта изо- и гетеровалентного замещений в сложных $M^{2+}_{0.5+x}M'_xE_{2-x}(PO_4)_3$ (M^{2+}, M' – Mg, Ca, Mn, Co, Ni, Zn, Cd, Pb; E – Ti, Zr), $M^{2+}_{0.5(1+x)}Fe_xTi_{2-x}(PO_4)_3$ (M^{2+} − Mg, Ca, Mn, Zn, Sr, Ba) и смешанных $MZr_2(TO_4)_x(PO_4)_{3-x}$ (M − Li, Na, K, Rb, Cs; T − As, V), $Pb_{2/3}FeZr(PO_4)_{7/3}(SO_4)_{2/3}$ фосфатах на параметры теплового

расширения, исследование влияния специальных микродобавок (оксидов металлов) на скорость спекания и формирование микроструктуры NZP-керамики.

Фосфаты синтезированы золь-гель методом с последующей термообработкой реакционных смесей. Температуры отжига керамик составляли 650−1100°C в зависимости от их химического состава. Продукты изучены методами рентгенографии, ИК-спектроскопии и микрозондового анализа. Работа выполнена с помощью оборудования фирмы Shimadzu.

В системах $M^{2+}_{0.5+x}M'_xZr_{2-x}(PO_4)_3$, $M^{2+}_{0.5(1+x)}Fe_xTi_{2-x}(PO_4)_3$, $MZr_2(TO_4)_x(PO_4)_{3-x}$ и $Pb_{2/3}FeZr(PO_4)_{7/3}(SO_4)_{2/3}$ образовывались неограниченные или ограниченные твердые растворы и индивидуальные соединения структурного типа NZP. Кристаллические структуры некоторых фосфатов были изучены с помощью метода Ритвельда.

Тепловое расширение фосфатов изучено методом высокотемпературной рентгенографии в диапазоне температур от 20 до 800°C, сульфат-фосфата $Pb_{2/3}FeZr(PO_4)_{7/3}(SO_4)_{2/3}$ в интервале температур от −120 до 200ºC. Полученные образцы по значениям средних линейных коэффициентов теплового расширения α_{av} относятся к классам низко- ($\alpha_{av} \leq 2\cdot10^{-6}$ K^{-1}), средне- ($2\cdot10^{-6}$ $K^{-1} \leq \alpha_{av} \leq 8\cdot10^{-6}$ K^{-1}) и высоко- ($\alpha_{av} > 8\cdot10^{-6}$ K^{-1}) расширяющихся веществ (рис., таблица).

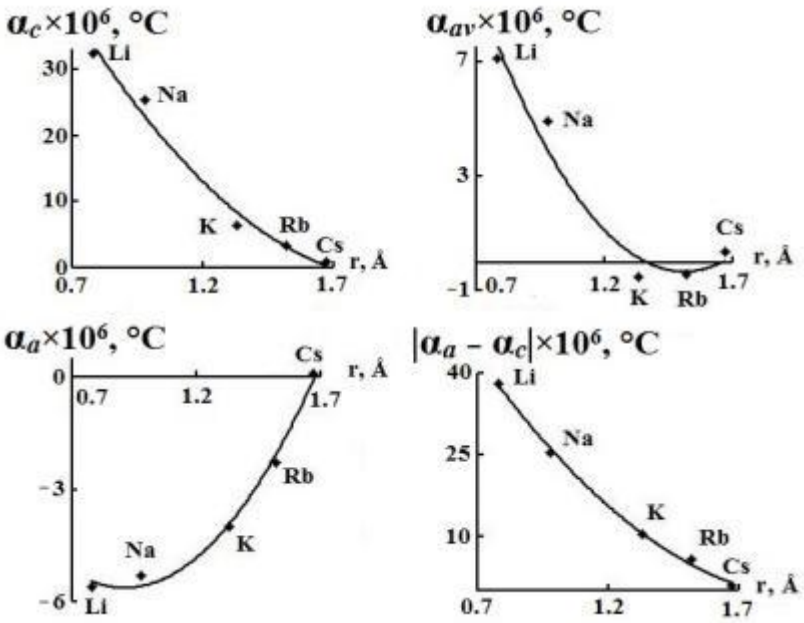


Рис. Зависимости КТЛР α_a, α_c и α_{av} и анизотропии $|\alpha_a - \alpha_c|$ для $MZr_2(VO_4)_{0.2}(PO_4)_{2.8}$ от размера катиона щелочного металла. Ванадат-фосфаты с M = K, Rb, Cs относятся к низкорасширяющимся материалам с минимальной анизотропией теплового расширения.

Процессы формования и спекания – основа керамической технологии. Порошки соединений со структурой NZP с преимущественно ковалентными межатомными связями не удается спечь до плотности близкой к теоретической без введения специальных добавок, формирующих структуру границ зерен в материале. Исследованный механизм спекания

керамик позволил предложить оксиды и хлориды металлов в степенях окисления +2 и +3 в качестве активно спекающих добавок. Наиболее активно спекающей добавкой является оксид цинка. Оптимальными условиями приготовления керамики с плотностью до 99 % от теоретической являются: количество добавки ZnO 0.75–2.0 мас.%, давление прессования 200–300 МПа, температура спекания до 1000−1100°С и время отжига 7–15 ч.

Таблица. Параметры теплового расширения некоторых из изученных фосфатов

Соединение	Коэффициенты теплового расширения · 10^6, °C^{-1}			
	α_a	α_c	α_{av}	$\lvert\alpha_a - \alpha_c\rvert$
$MgZn_{0.5}Ti_{1.5}(PO_4)_3$	4.7	4.8	4.7	0.1
$SrFeTi(PO_4)_3$	1.2	8.8	3.7	7.6
$MnFeTi(PO_4)_3$	1.1	`12.3	4.8	11.2
$CdMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$	−3.2	13.9	2.5	17.1
$PbMg_{0.5}Zr_{1.5}(PO_4)_3$	1.9	2.6	2.1	0.7
$KZr_2(PO_4)_3$	−5.3	5.4	−1.7	10.7
$KZr_2(AsO_4)_{1.5}(PO_4)_{1.5}$	−3.5	8.9	0.6	12.4
$KZr_2(VO_4)_{0.2}(PO_4)_{2.8}$	−4.0	6.3	−0.5	10.3
$RbZr_2(VO_4)_{0.2}(PO_4)_{2.8}$	−2.3	3.3	−0.5	5.6
$CsZr_2(PO_4)_3$	−0.6	0.5	−0.2	1.1
$CsZr_2(AsO_4)_{1.5}(PO_4)_{1.5}$	0.1	3.2	1.1	3.1
$CsZr_2(AsO_4)_3$	−0.3	1.7	0.4	2.0
$CsZr_2(VO_4)_{0.2}(PO_4)_{2.8}$	0.1	0.8	0.3	0.7

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №№ 15-03-00716 а, 16-33-00888).

1. Петьков В.И. // Успехи химии. 2012. Т. 81. С. 606-637.
2. Петьков В.И., Асабина Е.А. // Стекло и керамика. 2004. № 7. С. 23–29.
3. Alamo J. // Solid State Ionics. 1993. V. 63-65. P. 547-561.
4. Петьков В.И., Орлова А.И. // Неорган. материалы. 2003. Т. 39. С. 1177–1188.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛАТИНЫ В КОМПОЗИТНОМ МАТЕРИАЛЕ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ Pt-Fe В ПОЛИЭТИЛЕНОВОЙ МАТРИЦЕ

Подсухина С.С., Власенко В.Г., Козинкин А.В., Куликова О.В.
Южный Федеральный университет, Ростов-на-Дону
svetlanapodsukhina@gmail.com

Электронное и атомное строение наночастиц Pt-Fe стабилизированных в полиэтиленовой матрице подробно исследованы в работе [1], согласно которой наночастицы Pt-Fe имеют структуру «ядро - оболочка» (core-shell). Ядро наночастиц состоит из металлической платины, а оболочка в основном из Fe_2O_3. Средний размер полученных наночастиц Pt-Fe, определённый при помощи метода просвечивающей электронной микроскопии, составил около $d \approx 7$ нм.

Термодинамические характеристики для металлического платинового ядра наночастиц Pt-Fe, такие как температуры плавления и Дебая, были рассчитаны из параметров ангармоничности межатомного потенциала, которые были получены из экспериментальных температурно-зависимых EXAFS Pt L_{III} -краев поглощения.

Рентгеновские Pt L_{III} -края поглощения наночастиц Pt-Fe получены в режиме поглощения на EXAFS-спектрометре в Сибирском синхротронном центре (г. Новосибирск) в интервале температур 297-530 K.

На рисунке показаны МФТ EXAFS Pt L_{III} -края наночастиц Pt-Fe для различных температур. В таблице приведены значения параметров локального окружения платины с учетом ангармоничности межатомного потенциала, которую характеризует величина третьего кумулянта $\sigma^{(3)}$.

Таблица. Параметры локального окружения платины для первой КС с учетом ангармоничности межатомного потенциала.

Образец	t, °C	N	R, Å	σ^2, Å^2	$\sigma^{(3)}$, Å^3	КС	Q
Pt фольга	23	12	2.79	0.0052	0	Pt- Pt	0.47*
Pt – Fe ПЭ 01	23	10	2.76	0.0060	0.000064	Pt- Pt	0.18
Pt – Fe ПЭ 02	68	10	2.76	0.0065	0.000130	Pt- Pt	0.38
Pt – Fe ПЭ 03	115	10	2.77	0.0075	0.000220	Pt- Pt	0.40
Pt – Fe ПЭ 04	152	10	2.78	0.0080	0.000270	Pt- Pt	0.40
Pt – Fe ПЭ 05	202	10	2.79	0.0090	0.000370	Pt- Pt	0.41

МФТ EXAFS Pt L_{III} -края наночастиц Pt-Fe для различных температур дают практически те же параметры, что и для металла, наблюдается уменьшение координационного числа с 12 до 10, что согласуется с размерами наночастиц. Кроме того, из рисунка хорошо видно,

что происходит значительное уменьшение амплитуды пика МФТ, соответствующего первой координационной сфере, для наночастиц Pt-Fe при повышении температуры съемки.

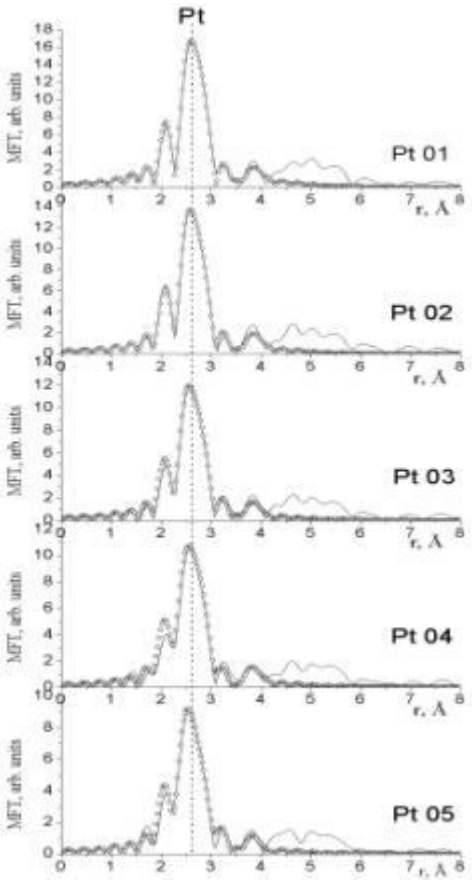


Рис. МФТ EXAFS $\chi(k)k^3$ L_{III} - края наночастиц Pt-Fe при разных температурах.

Анализ МФТ с учетом кумулянтного разложения позволил определить параметры ангармоничного межатомного потенциала, которые получились: *a*= 3.77 eV/Å^2, *b*= -1.53 eV/Å^3 для наночастиц и *a*= 4.56 eV/Å^2, *b*= -1.78 eV/Å^3 для платиновой фольги, соответственно.

Далее, исходя из полученных значений кумулянтов и параметров ангармоничности межатомного потенциала *a, b*, были рассчитаны такие термодинамические характеристики как температура Дебая Θ_D и температура плавления T_{melt} для наночастиц Pt - Fe и фольги платины. Температура плавления T_{melt} ядра наночастиц Pt-Fe, при оценке среднего размера ядра d≈4 нм, оказалась равной T_{melt} =1630 K, что значительно меньше чем в металлической платине T_{melt} =2041.4 K. Температура Дебая для наночастиц также уменьшается до Θ_D = 208 K по сравнению с Θ_D = 230 K для платиновой фольги.

Существует несколько методов оценки температуры плавления T_{melt} для наночастиц. Один из методов основывается на полученном универсальном соотношении между размерами наночастиц и T_{melt} (1), основанном на капельно-жидкостной модели [2].

$$\mathrm{T\ (нано)} = \mathrm{T\ (металл)}\left(1 - \frac{4\pi\left(\frac{h}{2}\right)^2 \gamma_1}{E_{c,\infty}}\frac{h}{d}\right) \approx \mathrm{T\ (металл)}\left(1 - 5.72\frac{h}{d}\right) \qquad (1)$$

где d- диаметр наночастиц, h- атомный радиус, $E_{c,\infty}$- энергия когезии, γ_1- коэффициент поверхностного натяжения.

При радиусе атома Pt h= 0.133 нм [3] и d = 4 нм получаем температуру плавления наночастиц $T_{melt}^{nano} = 1653$ К, что очень близко к значению, найденному из наших EXAFS данных.

Также можно оценить температуру плавления наночастиц исходя из соотношения координационных чисел для наночастиц и металла (2) [4].

$$T\ (\text{нано}) = T\ (\text{металл})\ \frac{N^{nano}}{N^{\infty}} \qquad (2)$$

Среднее координационное число наночастиц Pt, найденное для ближайшей КС, составило 10 (табл.), тогда из (2) получаем $T_{melt}^{nano} = 1700$ К, что несколько больше по сравнению с значением 1630 K из EXAFS данных с учетом ангармонизма колебаний атомов.

Таким образом, на основе полученных параметров межатомного потенциала рассчитаны температура плавления T_{melt} 1630 K и температура Дебая Θ_D 208 K для металлического ядра наночастиц Pt-Fe, которые оказались значительно меньше, чем для металлической платины - 2041.4 K и 230 K, соответственно.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ, в рамках проектной части внутреннего гранта ЮФУ № 213.01.-07.2014/11ПЧВГ.

1. Г.Ю. Юрков, М.И. Бирюкова, Ю.А. Кошкаров, Д.А. Панкратов, А.В. Козинкин, В.Г. Власенко, Е.А. Овченков, Л.В. Чурсова, В.М. Бузник. // Перспективные материалы, 2013 № 6, с. 51-62.
2. S.C. Vanithakumari, K.K. Nanda. // Phys. Lett. A 2008, № 372, c.6930.
3. R. D. Shannon. // Acta Crystallogr. A 1976, № 32, c. 751.
4. M. Attarian Shandiz, A. Safaei, S. Sanjabi, Z.H. Barber. Solid State Comm. 2008, № 145, c.432.

СТРУКТУРА И ФАЗОВЫЕ СОСТАВ КОМПОЗИЦИОННОГО ПОКРЫТИЯ CR-CU, СФОРМИРОВАННОГО НА МЕДИ КОМБИНИРОВАННЫМ МЕТОДОМ

Романов Д.А.[1], Громов В.Е.[1], Иванов Ю.Ф.[2,3], Будовских Е.А.[1], Тересов А.Д.[2,3]

[1]*Сибирский государственный индустриальный университет, Новокузнецк*

[2]*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск*

[3]*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск*

romanov_da@physics.sibsiu.ru

Композиционные материалы системы Cr-Cu обладают высокой износостойкостью [1]. В последние годы разрабатывается метод электровзрывного напыления (ЭВН) покрытий. Он позволяет получать высококачественные беспористые покрытия, обладающие адгезией с основой на уровне когезии и высокими функциональными свойствами. Одной из областей применения этого метода является модификация поверхностных слоев материалов электротехнического назначения. Путем изменения параметров воздействия метод позволяет как наносить покрытия из продуктов взрыва проводников, так и осуществлять формирование композиционных покрытий [2–6]. Перспективным направлением развития способов ЭВН композиционных материалов является модифицирование этих покрытий высокоинтенсивными электронными пучками [7].

С целью снижения степени шероховатости поверхности покрытий, гомогенизации и наноструктурирования, повышения износостойкости, твёрдости используется импульсно-периодическое электронно-пучковое переплавление покрытия и последующее его высокоскоростное охлаждение путем отвода тепла в объем интегрально холодного образца. Высокая энергетическая эффективность, более высокая однородность плотности энергии по сечению потока, хорошая воспроизводимость импульсов и высокая частота их следования выгодно отличают импульсные электронные пучки также и от импульсных потоков низкотемпературной плазмы при потенциальном использовании тех и других в технологических целях. Технология электронно-пучковой обработки (ЭПО) металлических, металлокерамических и керамических материалов используется для кратного повышения их служебных характеристик. Цель настоящей работы заключалась в изучении структуры и фазового состава электровзрывного композиционного покрытия системы Cr-Cu, модифицированного высокоинтенсивным электронным пучком.

Облучение электровзрывных покрытий высокоинтенсивным импульсным электронным пучком в режиме плавления поверхностного слоя приводит, под действием сил поверхностного натяжения, к выглаживанию поверхности облучения. При облучении покрытия на основе Cr-Cu формируется поверхностный слой с островковой структурой; в объеме островков выявляется субмикрокристаллическая структура. Выделяют поверхностный слой, характеризующийся минимальным количеством микропор; переходный слой, содержащий большое количество микропор и пустот, и слой покрытия, примыкающий к

подложке, вновь с малым количеством микропор. Одновременно с этим, слоистая структура выявляется и в подложке. А именно, в объеме медного образца, примыкающем к покрытию формируется субмикрокристаллическая структура.

Выполненные исследования показывают, что выявленные слои отличаются не только структурой, но и элементным составом. Элементы напыляемого покрытия по толщине модифицированного слоя распределены неоднородно. Основным легирующим элементом поверхностного слоя является медь; ниже лежащие слои обогащены атомами хрома. Концентрация хрома в данных слоях уменьшается по мере удаления от поверхности легирования. Наряду с атомами металлов в покрытии присутствуют атомы углерода и, в небольшом количестве, атомы кислорода. Это указывает на принципиальную возможность образования в покрытии карбидов хрома.

Фазовый состав поверхностного слоя покрытия изучали методами рентгеноструктурного анализа. Основными фазами исследуемого материала являются медь и хром; в небольшом количестве выявляется карбид хром состава Cr_7C_3.

Фазовый состав и дефектную субструктуру покрытия на основе Cu-Cr анализировали методами просвечивающей электронной дифракционной микроскопии тонких фольг. Анализу подвергался слой покрытия, расположенный на глубине (10-15) мкм. Покрытие имеет фрагментированную субструктуру. Размеры фрагментов изменяются в пределах (250-400) нм. В объеме фрагментов выявляется дислокационная субструктура в виде хаотически распределенных дислокаций.

Микродифракционный анализ фрагментированной структуры позволяет заключить, что основой (матричной фазой) анализируемого слоя покрытия является твердый раствор на основе меди. Преимущественно на границах фрагментов располагаются частицы второй фазы. Анализ микроэлектронограмм, полученных с участка фольги, содержащего частицы, свидетельствует о том, что данные частицы являются хромом. Известно, что в системе Cu - Cr наблюдается образование двух практически не растворимых друг в друге фаз – медь и хром, что и подтверждает анализ электронограмм и рентгенограмм.

Твердость поверхностного слоя покрытия, определенная методами нанотвердометрии при нагрузке на индентор (50-300) мН, составляет ≈3,5 ГПа. Отметим, что твердость сплава Cu-Cr ≈0,6 ГПа. После проведения отжига на дисперсионное твердение твердость может увеличиться до 1,4 ГПа. Микротвердость образцов бронзы в состоянии поставки ≈1,2 ГПа. Следовательно, твердость покрытия, сформированного на меди комбинированным методом, превышает твердость сплава Cu-Cr, подвергнутого дополнительной упрочняющей термической обработке, в ≈2,5 раза.

Одновременно с твердостью была определена величина модуля Юнга. Установлено, что модуль Юнга покрытия равен ≈125 ГПа. Модуль Юнга меди ≈110 ГПа, бронзы ≈100 ГПа. Следовательно, модуль Юнга покрытия превышает модуль Юнга меди и бронзы в (1,15-1,25) раза.

Таким образом, выполненные исследования показывают, что предлагаемый комбинированным метод, сочетающий электровзрывное напыление и последующее облучение высокоинтенсивным импульсным электронным пучком, позволяет формировать на меди высокотвердые покрытия на основе системы Cu-Cr.

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-4166.2015.2.

1. Романов Д.А., Будовских Е.А., Громов В.Е., Иванов Ю.Ф. Электровзрывное напыление износо- и электроэрозионностойких покрытий. - Новокузнецк: Изд-во «Полиграфист», 2014. – 203 с.
2. Romanov D.A., Budovskikh E.A., Gromov V.E. Surface Relief and Structure of Electroexplosive Composite Surface Layers of the Molybdenum–Copper System // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques – 2011. – Vol. 5. – No. 6. – P. 1112–1117
3. Budovskikh E.A., Gromov V.E., Romanov D.A. The Formation Mechanism Providing High-Adhesion Properties of an Electric-Explosive Coating on a Metal Basis // Doklady Physics – 2013. – Vol. 58. – № 3. – P. 82–84
4. Structure and Properties of Surface Layers Obtained due to Titanium Surface Alloying by Yttrium via Combined Electron–Ion–Plasma Treatment / K.V. Sosnin, Yu.F. Ivanov, V. E. Gromov et al. // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques – 2014. – Vol. 8. – No. 6. – P. 1286–1290
5. Structurally-Phase States of Electroexplosive Composite Coatings of the TiB2−Mo System After Electron-Beam Treatment / D.A. Romanov, E.A. Budovskikh, E.N. Goncharova, V.E. Gromov //Russian Physics Journal – 2014. – Vol. 58. – No. 3. – P. 354–360
6. Structural-Phase States and Tribological Properties of Electroexplosive Composite Coatings on Copper after ElectronBeam Treatment / D.A. Romanov, O.V. Olesyuk, E.A. Budovskikh et al. // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques – 2015. – No. 7. – P. 50–56
7 Formation of Surface Layers in Cu-C System / Yu. Ivanov, A. Teresov, O. Ivanova et al. // Advanced Materials Research. – 2014. – Vol. 1013. – P. 224–228.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И СТРУКТУРА СЛОЖНЫХ ОКСИДОВ В СИСТЕМЕ Y-Sr-Fe-O

Рудик В.В, Урусова А.С., Черепанов В.А.

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

Viktoria.Rudik@urfu.ru

Данная работа посвящена изучению фазовых равновесий и структуры твердых растворов, образующихся в системе Y-Sr-Fe-O.

Синтез образцов осуществляли по стандартной керамической и глицерин – нитратной технологиям, заключительный отжиг проводили при 1373 К, с последующей закалкой на комнатную температуру.

В ***системе Y – Fe – O*** подтверждено образование двух бинарных соединений: $YFeO_3$ и $Y_3Fe_5O_{12}$.

Феррит иттрия состава $YFeO_{3-\delta}$ имеет перовскитоподобную структуру с орторомбическими искажениями, параметры элементарной ячейки: *a*=5.586(1) Å, *b*=7.595(1) Å, *c*=5.275(1) Å (пр. гр. *Pbnm*). Рентгенограмма оксида $Y_3Fe_5O_{12}$, полученного по реакции твердофазного синтеза, была проиндексирована в рамках кубической структуры с параметром a=12.363(1) Å (пр. гр. *Ia3d*).

В ***системе Sr – Y – O*** при 1373 К на воздухе был получен единственный оксид Y_2SrO_4 с орторомбической структурой (пр. гр. *Pnam*), с параметрами ячейки *a*=10.079(1) Å, *b*=11.917(1) Å, *c*=3.408(1) Å. На рисунке 1 представлена рентгенограмма SrY_2O_4, обработанная по методу полнопрофильного анализа Ритвелда.

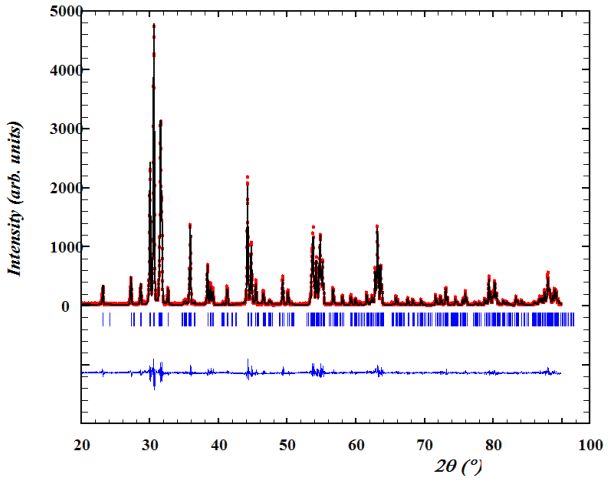


Рис. 2 Рентгеновские данные для SrY_2O_4, обработанные по методу Ритвелда: точки - данные эксперимента; сплошная верхняя линия - теоретический спектр; сплошная нижняя линия - разница между экспериментальными данными и теоретической кривой

В ***системе Sr – Fe – O*** были получены два соединения с тетрагональной структурой: феррит стронция ($SrFeO_{3-\delta}$) с параметрами ячейки *a*= 10.945(1) Å, *c*=7.701(1) Å, и феррит

стронция ($Sr_3Fe_2O_{7-\delta}$) с параметрами *a*= 3.688(1) Å, *c*=20.197(1) Å, а также феррит $SrFe_{12}O_{19}$ с гексагональной структурой (*a*= 5.882(1) Å, *c*=23.051(1) Å, пр. гр *P 63/mmc*) и $Sr_4Fe_6O_3$ орторомбической структуры (*a*=11.113(1) Å, *b*=18.954(1) Å, *c*= 5.579(1) Å, пр. гр. *Iba2*).

Система Y – Sr – Fe – O.

Было установлено, что в системе Y-Sr-Fe-O образуется 3 ряда твердых растворов $Y_xSr_{1-x}FeO_{3-\delta}$ с 0.05≤x≤0.25, 0.875≤x≤1, $Sr_{3-z}Y_zFe_2O_{7-\delta}$ с 0≤*z*≤0.25.

Дифрактограммы твердых растворов $Y_xSr_{1-x}FeO_{3-\delta}$ с 0.05≤x≤0.25, закаленных на комнатную температуру с 1373 К, были проиндексированы в рамках кубической ячейки (пр. гр. *Pm3m*).

Сложные оксиды $Y_xSr_{1-x}FeO_{3-\delta}$ с 0.875≤x≤1 были удовлетворительно описаны в рамках орторомбической структуры подобно незамещенному ферриту иттрия $YFeO_3$.

На основе феррита стронция ($Sr_3Fe_2O_{7-\delta}$) был получен ряд твердых растворов $Sr_{3-z}Y_zFe_2O_{7-\delta}$ с 0≤*z*≤0.25, кристаллизующийся в тетрагональной ячейке, (пр. гр. *I4/mmm*).

Диаграмма состояния квазитройной системы Y-Sr-Fe-O при 1373 К была разбита на 16 фазовых полей (Рис. 2).

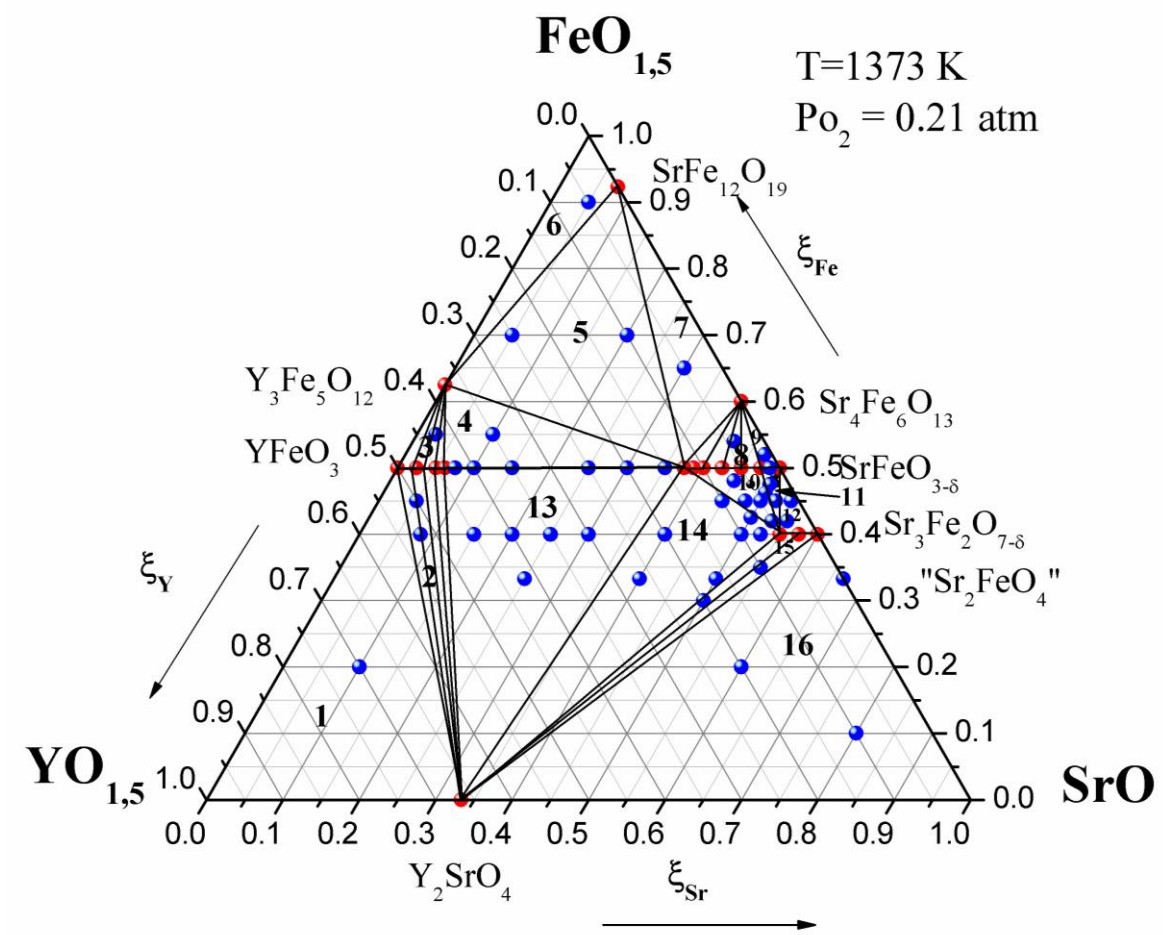


Рис. 2 Изобарно-изотермический разрез диаграммы состояния системы Y-Sr-Fe-O при 1373 К на воздухе

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПОЛИМОРФНОЙ МОДИФИКАЦИИ СОЕДИНЕНИЯ $SrLaCuS_3$

Русейкина А.В., Галенко Е.О.

Институт химии Тюменский государственный университет, Тюмень

adeschina@mail.ru

В ряду соединений $SrLnCuS_3$ (Ln = La-Pr, Sm, Gd, Ho, Er, Lu), отожженных при 970 К, выявлены три типа кристаллических структур ромбической сингонии: $SrLnCuS_3$ (Ln = La-Pr) структурного типа (СТ) $BaLaCuS_3$ [1, 2], $SrLnCuS_3$ (Ln = Sm, Gd, Ho) СТ Eu_2CuS_3 и $SrLnCuS_3$ (Ln = Er, Lu) изоструктурно $KZrCuS_3$ [3]. Сложный сульфид $SrCeCuS_3$ имеет две полиморфные модификации: *α*-$SrCeCuS_3$ (СТ $BaLaCuS_3$, отжиг 970 К) и *β*-$SrCeCuS_3$ (СТ Ba_2MnS_3, отжиг 1170 К) [2], подобные модификациям, проявляющимся у соединения $EuPrCuS_3$ [4]. Соединение $SrLaCuS_3$, отжиг 970 К ромбической сингонии, пр. гр. *Pnma*, структурного типа $BaLaCuS_3$ с параметрами элементарной ячейки (э.я.): a = 11.2415, b = 4.11053, c = 11.5990 Å [1].

По данным порошковой рентгеновской дифракции установлена высокотемпературная полиморфная модификация соединения *β*-$SrLaCuS_3$ (отжиг 1170 К, рис. 1). Соединение *β*-$SrLaCuS_3$ ромбической сингонии, пр. гр. *Pnma*, структурного типа Ba_2MnS_3 с параметрами (э.я.): a = 8.163, b = 4.083, c = 16.029 Å.

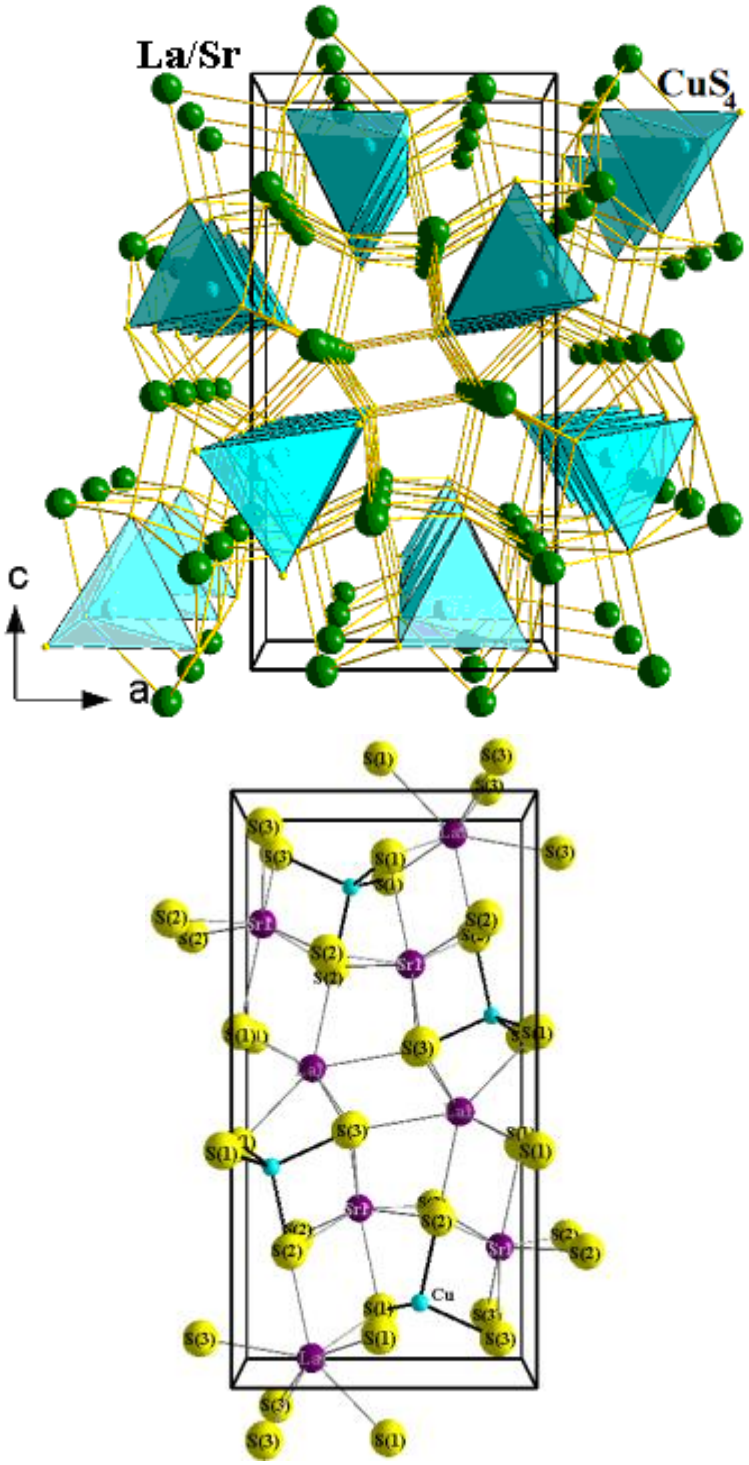


Рис. 1. Проекции структуры соединения $SrLaCuS_3$ СТ Ba_2MnS_3, построенная в программе Diamond 3.

Соединение имеет слоисто-блочное строение. Ионы Sr^{2+} и La^{3+} статистически разупорядочены по двум кристаллографическим позициям. Между непрерывными цепочками искаженных тетраэдров CuS_4, сочлененных вершинными атомами S1 вдоль направления [010], располагаются семикоординированные атомы Sr и La, образующие одношапочные тригональные призмы (ОТП) (Sr, La)S_7. ОТП La1S_7 образуют двумерные сетки в плоскости *ab*, соединяясь ребрами. Призмы ОТП Sr1S_7 образуют двумерные сетки в

плоскости *ab*, соединяясь ребрами вдоль оси *a* и гранями вдоль оси *b*. Призмы $La1S_7$ и $Sr1S_7$ соединены ребрами вдоль оси с, образуя трехмерную структуру с каналами, вмещающими ионы меди.

Работа выполнена при финансовой поддержке гос. задания № 2014/228 № НИР 996.

1. Русейкина А.В., Соловьев Л.А., Андреев О.В. // Журн. неорган. химии, 2014.Т. 59. №. 3. С. 337-342.
2. Русейкина А.В., Соловьев Л.А.,// Журн. неорган. химии, 2016. Т. 61. №. 4. С. 504-509.
3. Андреев О.В., Русейкина А.В., Соловьев Л.А., Бамбуров В.Г. Получение, структура, физико-химические характеристики соединений $ALnBS_3$ (A = Sr, Eu; Ln = La-Lu; B = Cu, Ag); монография. Екатеринбург: РИО УрО РАН, 2014. 192 с.
4. Русейкина А.В., Соловьев Л.А., Андреев О.В. // Журн. неорган. химии, Т. 59. №. 10. С. 1346-509.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ И ТЕТРАБУТОКСИДА ТИТАНА, ПОЛУЧЕННЫЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ, И ИХ СВОЙСТВА

Сайфутдинова М.В., Лыга Р.И., Михальчук В.М.
Донецкий национальный университет, Донецк
sayfutdinovam@list.ru

Переход к наноразмерной форме диоксида титана расширяет возможности его использования в различных областях. Функциональные возможности TiO_2 наночастиц в конкретной области применения определяются их свойствами и зачастую возникают задачи по целенаправленному синтезу материала с заданными характеристиками. Для получения коллоидных частиц диоксида титана широко используется золь-гель метод, характеризующийся простотой проведения и позволяющий комбинировать органическую полимерную матрицу и неорганический наполнитель [1]. Данная работа направлена на получение прозрачных стеклообразных эпоксидно-титановых нанокомпозитов на основе циклоалифатического эпоксидного олигомера и тетрабутоксида титана с использованием золь-гель метода и катионной полимеризации, а также изучение их свойств.

Известно, что на протекание золь-гель процесса влияет целый ряд параметров: соотношение компонентов, pH среды, количество гидролитической воды, природа растворителя и др. [2,3]. Поэтому в работе разрабатывалась методика, позволяющая получать прозрачные золи TiO_2 и однородные эпоксидно-титаноксидные композиты на основе диглицидилового эфира дициклогексилолпропана и комплекса трифторида бора с бензиламином как катализатора катионной полимеризации. Частицы титаноксидного

наполнителя в полимерной матрице в количестве, не превышающем 3 масс. %, были сформированы золь-гель методом при использовании разных растворителей. Установлено, что при введении диоксида титана в полимерную эпоксидную матрицу ее густота сшивки снижается. В конечном итоге удалось получить композиты, имеющие температуру стеклования на уровне исходного немодифицированного эпоксидного полимера при содержании TiO_2 не более 1,5 масс. %.

Поскольку целью исследования было изучение возможности использования полученных эпоксидно-титановых композитов в качестве защитных покрытий, одним из этапов исследования было изучение антикоррозионных свойств тонких эпоксидно-титановых покрытий на поверхности алюминиевого сплава Д16 электрохимическим методом (в водном 3 %-ном растворе NaCl). В частности, были получены тонкие (10 мкм) композиционные покрытия с использованием метилэтилкетона, стехиометрического количества воды (по отношению к бутоксидным группам) и кислотного гидролиза тетрабутоксида титана.

Установлено, что потенциодинамические кривые, которые соответствуют покрытым алюминиевым пластинам, имеют выраженную область пассивации плотности тока коррозии. Это значит, что наличие исследуемых покрытий действительно создает физический барьер для воды и коррозионных агентов (хлорид-ионов), т.е. блокирует электрохимический процесс. Рассчитанная эффективность антикоррозионной защиты сплава Д16 данными полимерными покрытиями составила 94,0 – 99,6 % (табл.).

Таблица. Электрохимические характеристики эпоксидно-титановых покрытий на поверхности алюминиевого сплава Д-16

Содержание TiO_2, масс. %	Потенциал коррозии, мВ	Антикоррозионное сопротивление, кОм·см^2	Сила тока коррозии, А·см$^{-2}$	Эффективность антикоррозионной защиты, %
непокрытый Д16	-660	0,25	$1{,}00\cdot10^{-4}$	—
0	-678	4,2	$6{,}03\cdot10^{-6}$	94,0
0,5	-485	63	$3{,}98\cdot10^{-7}$	99,6
1,0	-699	51	$4{,}90\cdot10^{-7}$	99,1
1,5	-498	70	$3{,}55\cdot10^{-7}$	99,6
2,0	-660	17	$1{,}48\cdot10^{-6}$	98,5
3,0	-658	6,1	$4{,}07\cdot10^{-6}$	95,9

Покрытия на основе эпоксидно-титановых композитов катионной полимеризации с содержанием титаноксидного наполнителя от 0,5 до 1,5 масс. % обеспечивают наибольшее антикоррозионное сопротивление. Поэтому композиты данного состава могут быть предложены в качестве эффективных защитных покрытий для алюминиевых поверхностей.

1. Sakka, S. Handbook of sol-gel science and technology. Processing, characterization and applications // Sol-gel processing, Kluwer Academic Publishers. 2005, № 10 (42).
2. Мошников, В. А. Золь-гель технология микро- и нанокомпозитов: Учеб. пособие. СПб.: Лань, 2013. 304 с.
3. Brinker C. J. Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing // Academic Press, Inc. 1990. 912 p.

ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ОКСИДОВ НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭПОКСИПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ: МОДЕЛИРОВАНИЕ, ЭКСПЕРИМЕНТ, ПРИМЕНЕНИЕ.

Ситников П.А.[1], Васенева И.Н.[1], Белых А.Г.[1], Засовская М.А.[2], Бабкина Т.А.[2]
[1]*Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар*
[2]*Ухтинский государственный технический университет, Ухта*
sitnikov-pa@chemi.komisc.ru

Свойства эпоксидных полимеров можно изменять, например, путем модификации их молекулярной архитектуры, т.е. путем изменения плотности химических связей повышать эксплуатационные характеристики. Эпоксидные олигомеры, кроме оксирановых циклов, могут содержать гидроксильные группы, электроотрицательные атомы, такие как кислород, хлор и пр., которые способны взаимодействовать с поверхностью оксида. С этой точки зрения, понимание характера кислотно-основных межфазных взаимодействий между поверхностью оксида и органическими функциональными группами, имеет решающее значение при определении последующей адгезии и механических свойств [1].

С использованием модельных расчетов и экспериментально было показано, что взаимодействие между оксидами и эпоксидной матрицей, зависит от физико-химических особенностей поверхности частиц и она имеет большое влияние на процессы протекающие на границе раздела фаз. В частности, частицы оксида кремния не образуют прочных связей по границе раздела фаз, зона разлома характеризуется адгезионным типом разрушения межфазной границы. В то же время для оксида алюминия по данным работы [2], характерен когезионный тип распространения трещины вблизи зерна оксида при разрушении материала.

Кроме адгезионных и когезионных свойств эпоксидных полимеров, в вопросе обеспечения работоспособности композита, важное значение имеют кислотно-основные взаимодействия между адгезивом и субстратом. В зависимости от природы субстрата, на межфазной границе могут протекать донорно-акцепторные, электростатические, Ван-дер-ваальсовые взаимодействия, образовываться водородные связи. Водородные связи

являются одним из видов Льюисовских кислотно-основных взаимодействий, в которых к кислотным или электрон-акцепторным группам, кроме водорода, могут относиться электрон-дефицитные поверхностные атомы металлов в оксидах, электрофильный углерод карбоксильных, спиртовых групп. К Льюисовским основным центрам относят элементы с высокой электроотрицательностью (кислород, галогены, азот аминогруппы и др.), нескоординированный кислород на поверхности оксидов.

Методом измерения краевого угла смачивания показано, что при введении оксида алюминия улучшается смачиваемость эпоксидного связующего. Адгезия на границе раздела фаз имеет важное значение не только в клеевых соединениях. Когда частицы диспергируются в жидкой среде, качество распределения зависит от прочности адгезионного контакта между средой и поверхностью частицы. Использование поверхностей оксидов с различной кислотностью или основностью, имеет важное значение для контроля адгезии матричного полимера с армирующими твердыми частицами. В случае полимерных композиционных материалов, варьируя прочность сцепление матричного полимера с поверхностью армирующего оксидного наполнителя возможно получить как более жесткие, так и более пластичные композиты. Механические свойства таких полимерных матриц сильно зависят от межфазной адгезии и кислотно-основные взаимодействия улучшают механические свойства, такие как модуль упругости, прочность на изгиб, ударная вязкость и др

Работа выполнена при частичной поддержке Программ УрО РАН 15-15-3-71, 15-11-3-37

1. Строганов В.Ф. // Полимеры в строительстве: научный Интернет-журнал. 2014. №1. Стр. 108-123.
2. McGrath L.M., Parnas R. S., King S.H et all. // Polymer. 2008. Vol. 49. Pp. 999-1014.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБРАЗОВАНИЯ И РАЗЛОЖЕНИЯ ГЕЛЯ ПРИ СИНТЕЗЕ $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$

Смирнова М.Н.[1], Береснев Э.Н.[1], Копьева М.А. [1], Кецко В.А. [1]

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

smirnova_macha1989@mail.ru

Замещенный феррит состава $Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})_2O_4$, характеризующийся температурой Кюри 180^0C и полупроводниковой проводимостью, является одним из наиболее перспективных материалов для устройств спинтроники [1]. В тоже время существенным его недостатком является высокая, 900-950^0C, температура кристаллизации. Это ограничивает его практическое использование, так как при таких условиях в процессе синтеза пленок $Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})_2O_4$ на полупроводниковых подложках, на межфазной границе протекают

нежелательные взаимодействия и процессы диффузии между компонентами гетероструктур.

В связи с этим особо актуальным является вопрос разработки метода синтеза порошкообразного материала без углесодержащих примесей с температурой кристаллизации менее 900^{0}С для последующего его использования в качестве мишени при получении пленок.

Для реализации поставленной цели методом сжигания геля, исходя из нитратов соответствующих металлов и глицина, синтезирован мелкодисперсный порошок $Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})_2O_4$, температура кристаллизации которого составла 700^{0}С.

При этом в работе особое внимание уделено исследованию стадии гелеобразования и структуры полученного геля. ИК-спектральный анализ позволил заключить, что глицин в представленном методе синтеза выполняет роль комплексообразующего структурирующего агента, предотвращающего осаждение ионов металлов в процессе испарения воды. При этом положение функциональных групп в геле способствует образованию системы межмолекулярных водородных связей в геле (NH_3^+-группы–доноры протонов, COO^--группы, NO_3^--группы, кристаллизационные молекулы воды–акцепторы). Таким образом формируется полимерная структура геля с равномерным распределением ионов металлов, сжигание которого с последующей термообработкой приводит к образованию однофазного порошка.

Как следует из результатов ТГА/ДСК анализа (рис.1) [2], в диапазоне 25-600^{0}С происходит многоступенчатое уменьшение массы геля. При 148^{0}С на кривой ДСК зафиксирован значительный экзотермический эффект, связанный с процессом горения образца. При этом убыль массы геля в интервале температур 145-150^{0}С составила 69%. Реальная температура горения геля, рассчитанная исходя из зависимости теплового потока от времени, составила 1100^{0}С. Этот результат в пределах погрешности метода совпал с температурой пламени (1110^{0}С), измеренной с помощью платина-платинородиевой термопары.

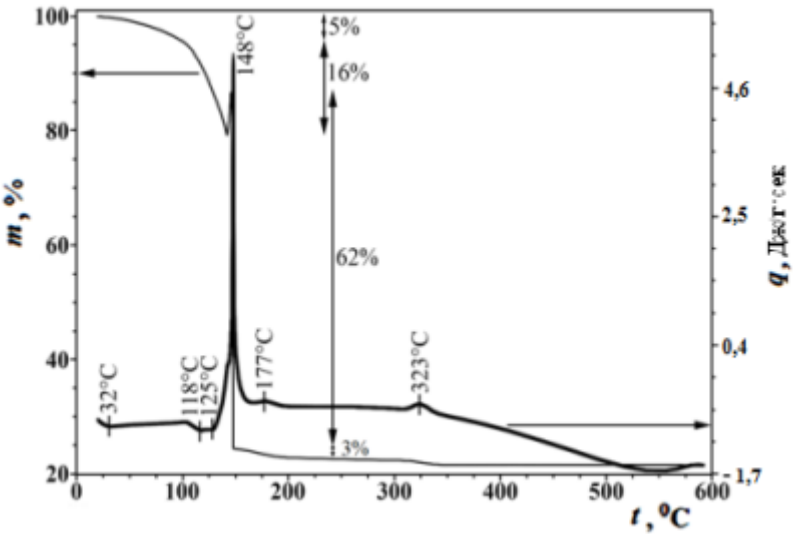


Рис.1. Результаты ТГА-ДСК анализа геля в потоке воздуха.

При повышении температуры от 150 до 350^{0}С образуется порошок коричневого цвета состава $Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})_2O_4$. При этом его масса изменяется незначительно. Выше 350^{0}С убыль массы изменяется незначительно и до 600^{0}С каких-либо тепловых эффектов не наблюдается, что свидетельствует об образовании порошка $Mg(Fe_{0.8}Ga_{0.2})_2O_4$ без углесодержащих примесей. Это также подтверждается результатами РФА анализа. При этом стоит заметить, что для кристаллизации полученного порошка наиболее оптимальной является температура 700^{0}С (180 мин). Согласно данным микроструктурного анализа данный порошок обладает унимодальным распределением частиц, размер которых составляет ~ 35-40 нм.

Таким образом, исследована стадия образования геля в процессе синтеза $Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})_2O_4$ глицин-нитратным методом. Получен гомогенный мелкодисперсный порошок $Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})_2O_4$ без углесодержащих примесей, с унимодальным распределением частиц и температурой кристаллизации 700^{0}С. Это позволит в дальнейшем на базе указанного материала получать пленки $Mg(Fe_{0,8}Ga_{0,2})_2O_4$ микроэлектронного качества на полупроводниковых подложках.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере конкурс «Умник 15-10» (№ 0018922) и проектов РФФИ (№ 16-08-00933, 16-29-05204)

1. Нипан Г.Д., Стогний А.И., Кецко В.А. // Успехи химии, 2012. № 5. С.458–475.
2. Смирнова М.Н., Гоева Л.В., Симоненко Н.П. и др. // ЖНХ. 2016. Т.61. № 5 (в печати).

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТА САМОКОНСЕРВАЦИИ ГАЗОВЫХ ГИДРАТОВ В НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ

Стопорев А.С.[1], Манаков А.Ю.[1], Алтунина Л.К.[2]

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

[2] *Институт химии нефти СО РАН, Томск*

stopor89@bk.ru

Начало современному этапу разработки методов транспортировки и хранения природного газа в газогидратной форме было положено открытием эффекта самоконсервации гидратов при атмосферном давлении специалистами ООО «Газпром ВНИИГАЗ» и МГУ им. М.В. Ломоносова [1]. В работах [2, 3] было показано, что морская транспортировка газа в газогидратной форме может быть выгодна при расстояниях 3-6 тысяч морских миль для малых и средних объемов перевозок (порядка 1 миллиона тонн газа в год). На данный момент рассматриваются только две формы, в которых может храниться и транспортироваться гидрат. Это суспензия порошка гидрата в углеводородах,

транспортируемая по трубопроводам при температурах и давлениях, соответствующих области стабильности гидрата, и гранулы, состоящие из газового гидрата и льда, размером от нескольких миллиметров до нескольких сантиметров [4, 5].

В данной работе показано, что при температурах ниже 0°C тяжелые компоненты нефти (асфальтены, парафины, смолы, нафтеновые кислоты) могут оказывать влияние на процесс разложения суспензии гидрата метана в этих нефтях [6]. На примере ряда суспензий гидрат метана/нефть, была показана принципиальная возможность управления процессом разложения суспензии гидрата за счет варьирования состава вмещающей гидрат среды. Было обнаружено, что диспергированные в нефтях частицы газовых гидратов (метана, этана, пропана, их смесей, диоксида углерода) с размером в несколько десятков микрометров, подвергаются эффективной самоконсервации. Под самоконсервацией здесь понимается эффект резкого (на много порядков) уменьшения скорости разложения гидратной частицы за счет покрытия ее поверхности ледяной коркой. Следует отметить, что этан и пропан ранее считались газами, гидраты которых не способны к самоконсервации [7]. Результаты нашей работы позволяют предположить, что наличие сорбированных компонентов нефти на поверхности частиц гидрата облегчает формирование корки льда, приводящей к самоконсервации гидрата. Обнаруженный эффект открывает новые возможности для экспериментального изучения данных систем и их использования в качестве материалов для хранения и транспортировки газа в гидратной форме. Так, обнаруженный эффект позволил предложить метод извлечения гидрата метана из автоклава при температуре -20°C (при том, что равновесное значение при атмосферном давлении составляет -80°C). Использование этого метода позволило разработать методики отмывки гидрата метана от матрицы нефти, получения гидрата из водонефтяной эмульсии в проточном реакторе и извлечения полученного образца гидрата. В перспективе, предложенные методики открывают возможность выделения компоненов нефти, сорбирующихся на поверхности гидратных частиц и изучения их активности по отношению к образованию/разложению газовых гидратов. Таким образом, результаты данной работы дают принципиально новую информацию о поведении газовых гидратов в системах вода – нефть. Полученные результаты должны учитываться при разработке технологий добычи нефти на нефтяных месторождениях, находящихся в районах с низкими среднегодовыми температурами, в частности в северных районах РФ и на Арктическом шельфе.

Работа поддержана стипендией Президента РФ молодым ученым и аспирантам, осуществляющим перспективные научные исследования и разработки по приоритетным направлениям модернизации российской экономики, в 2015-2017 гг. (СП-1804.2015.1).

1. Ершов Э.Д., Лебеденко Ю.П., Чувилин Е.М., Истомин В.А., Якушев В.С. // ДАН СССР, 1991, Т. 321, №4. С. 788-791.

2. Якушев В.С., Квон В.Г., Долгаев С.И., Истомин В.А. Анализ конкурентных преимуществ гидратных технологий в газовой промышленности. Сб. науч.-техн. обзоров. М.: Газпром ВНИИГАЗ, 2010. 314 с.
3. Якушев В.С., Квон В.Г., Долгаев С.И., Поденок С.Е., Истомин В.А. // Газовая промышленность, 2009, № 640. С. 75-79.
4. Патент 5941096 США. Method of oil and gas transportation / J.S. Gudmundsson. Опуб. 24.08.99.
5. Horiguchi K., Watanabe S., Moriya H., Nakai S., Yoshimitsu A., Taoda A. // Proc. of the 7th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2011). Edinburgh, Scotland, United Kingdom, 2011.
6. Stoporev A.S., Manakov A.Yu., Altunina L.K., Bogoslovsky A.V., Strelets L.A., Aladko E.Ya. // Energy Fuels, 2014, Vol. 28, №2. P. 794-802.
7. Takeya S, Ripmeester J.A. // Angew. Chem. Int. Ed, 2008, Vol. 47. P. 1276-1279.

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМИРОВАНИЯ НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ КОМПОЗИТОВ С ТЕХНИЧЕСКИМ УГЛЕРОДОМ.

Марков В.А., Тарасова К.С.
Московский технологический университет (МИТХТ), Москва
Shkarypa.kristina1992@yandex.ru

Полимерные композиты с техническим углеродом, используемые при производстве саморегулирующихся нагревателей, начали массово разрабатываться и патентоваться лишь с середины 1980-х годов. Их применение считается эффективным и перспективным направлением энергосберегающих технологий. Саморегулирующиеся нагреватели всё чаще используются при обогреве жилых помещений и для подогрева промышленных трубопроводов, в том числе и нефтепроводов, и резервуаров, что особенно важно для России с её холодными зимами. Использование для этих целей особых электропроводящих композитов на основе полиэтилена, наполненного техническим углеродом (при содержаниях в области перколяционного перехода), обусловлено резким повышением их электрического сопротивления при температурах близких к температуре плавления полимера (эффект самоотключения нагревателя) [1]. Однако нагревательные элементы из таких полимерных электропроводящих композитов могут подвергаться деформированию при монтаже и эксплуатации. В связи с этим было необходимо провести исследования влияния деформирования при изгибе на термоэлектрические характеристики электропроводящих полиэтиленовых композитов с техническим углеродом при высоких температурах.

В нашем исследовании влияние такого деформирования на терморегулирующие характеристики полиэтиленовых композитов с техническим углеродом оценивали

следующим образом. Образцы, изготовленные прессованием из полиэтилена высокой плотности с различным содержанием технического углерода (УМ-76), изгибали при *T*=20 °С до различных значений деформации при изгибе (0; 5 и 9 %), фиксировали его деформацию, а затем выдерживали в деформированном состоянии в течение суток при 20 °С [2]. После этого недеформированные и деформированные образцы помещали в термошкаф и нагревали с постоянной скоростью (3 град/мин), фиксируя изменение электрического сопротивления (ρ). Было установлено, что после предварительного деформирования характер кривых ρ-T практически не изменился и качественно, и количественно. Резкий подъем ρ (эффект аномально высокого положительного температурного коэффициента (ПТК) электрического сопротивления) при приближении к температуре плавления полиэтилена у деформированных образцов сохраняется. Можно отметить незначительно снижение максимального сопротивления (менее 2-4 %) и несущественное (на 5-7 °С) смещение пиков в область более высоких температур при увеличении деформации при изгибе, что может быть связано с ориентационными явлениями в деформированных образцах.

Полученные нами результаты позволяют сделать вывод о том, что предварительный изгиб не приведёт к потере или ухудшению терморегулирующей способности нагревателей из подобных полимерных композитов.

1. Марков В.А., Кандырин Л.Б., Марков А.В., Городницкий М.С. Влияние кристаллизации полимеров на электрическое сопротивление их композиций с техническим углеродом // Конструкции из композиционных материалов. – 2013. N. 3. С. 35–40.

2. Марков В.А., Кандырин Л.Б., Марков А.В. Влияние деформирования на электрическое сопротивление композитов на основе полиэтилена и технического углерода // Конструкции из композиционных материалов. – 2013. N. 4. С. 40–44.

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ СЛОЖНООКСИДНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ КЕРАМИК ФЕРРИТА ВИСМУТА И ТИТАНАТА КАДМИЯ

Турик А.В.[1], Болдырев Н.А.[1], Ситало Е.И.[1]

[1]*Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону*

nboldyrev@sfedu.ru

Одними из наиболее интенсивно изучаемых в последнее время материалов являются мультиферроики, в которых проявляется взаимодействие электрической и магнитной подсистем. Феррит висмута (BFO) – один из представителей данного класса материалов и часто рассматривается как основа для новых многофункциональных сред. Однако,

широкому применению BFO препятствует ряд технологических факторов, таких как зависимость его фазового состава и характеристик от условий получения, высокая электропроводность и т.д. Одним из путей решения этих проблем может быть создание твердых растворов (ТР) на основе BFO. Настоящая работа посвящена установлению закономерностей формирования структурных и диэлектрических характеристик ТР (1-x)$BiFeO_3$-x$CdTiO_3$, где в качестве второго компонента используется сегнетоэлектрик титанат кадмия $CdTiO_3$ со структурой типа перовскита.

Измерение комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\,\varepsilon''$, где ε' и ε'' – действительная и мнимая части ε^* соответственно, при температурах T = (300÷1000) К и частотах $v = (10^{-2} \div 2\cdot 10^{6})$ Гц проводили на LCR – метре Novocontrol ALPHA complex.

При исследовании диэлектрических характеристик в ряде образцов нами наблюдалась отрицательная действительная часть комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon' < 0$ в низкочастотной области. Для корректного описания наблюдаемых явлений был использован метод, предложенный в [1]. Согласно [1], эквивалентная схема образца может быть представлена параллельно соединенными емкостью C (имеет только действительную часть) и комплексной электропроводностью $G = 1/R = (G_1 - iG_2)$. В этом случае адмиттанс Y и комплексная емкость C^* будут равны:

$$Y = \frac{1}{R} + i\omega C = G_1 - iG_2 + i\omega C \quad (1)$$

$$C^* = C - \frac{G_2}{\omega} - i\frac{G_1}{\omega} \quad (2)$$

Соответственно, ε' и ε'' будут связаны с действительной γ' и мнимой γ'' частями удельной электропроводности соотношениями:

$$\varepsilon^{*\prime} = \varepsilon' - \frac{\gamma''}{\omega\varepsilon_0}, \quad \varepsilon^{*\prime\prime} = \frac{\gamma'}{\omega\varepsilon_0}, \quad (3)$$

где $\varepsilon_0 = 8.854\cdot 10^{-12}$ Ф/м - электрическая постоянная.

На рис. 1 представлены экспериментально полученные и рассчитанные при помощи соотношений (1) – (3) частотные зависимости $\varepsilon^{*\prime}$, $\varepsilon^{*\prime\prime}$ и тангенса угла диэлектрических потерь tg δ = $\varepsilon^{*\prime\prime}/\varepsilon^{*\prime}$ для состава 0.6$BiFeO_3$-0.4$CdTiO_3$ ($\varepsilon' = 2\cdot 10^{7}$, $\gamma' = 0.17$ (Ом·м)$^{-1}$, $\gamma'' = 4\cdot 10^{-5}$ (Ом·м)$^{-1}$). Критическая частота, при которой выполняется условие $\varepsilon^{*\prime} = 0$, $\omega_c = 2\pi v_c = \gamma''/\varepsilon_0\varepsilon'$. Частота $v_c \sim 3.6\cdot 10^{-2}$ Гц (полюс частотной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь tg δ) является частотой антирезонанса, вызванного взаимной компенсацией вкладов емкости и проводимости в действительную часть комплексной диэлектрической проницаемости.

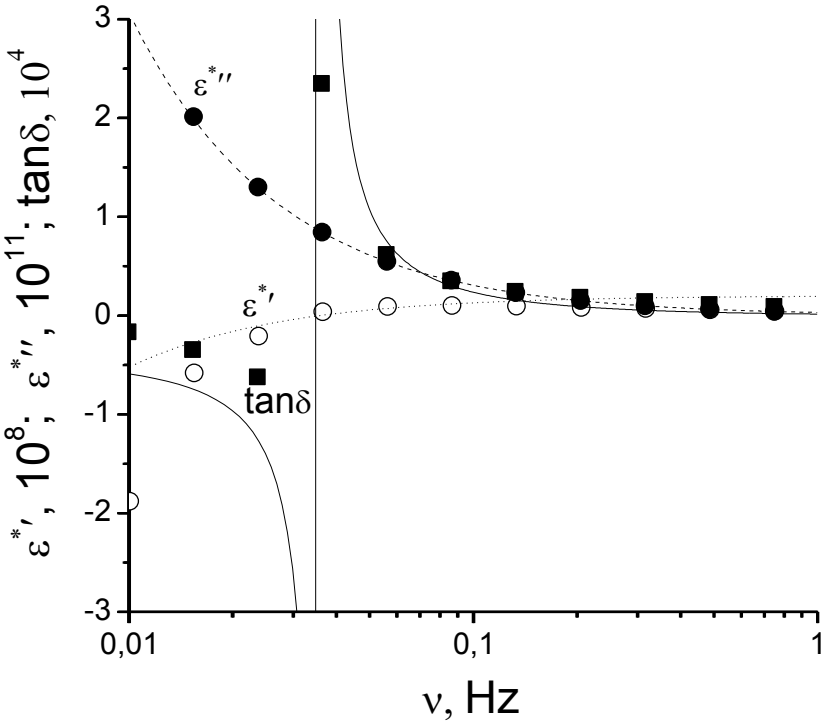


Рис. 1. Экспериментально полученные (точки) и рассчитанные при помощи соотношений (1) – (3) (линии) частотные зависимости *ε*′*, *ε*″* и tg *δ* при T=973 K.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РФ (базовая и проектная части гос. задания: проект № 1927, 213.01-2014/012-ВГ, и 3.1246.2014/К) с использованием оборудования ЦКП «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твёрдых тел» НИИ физики ЮФУ.

1. Turik A.V., Bogatin A.S. // Functional Materials Letters. 2015, Vol. 8, № 4, P. 1550035-1550035-4

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТЫХ МАГНИТНЫХ СТЕКОЛ

Тюрнина Н.Г. [1], Тюрнина З.Г.[1*], Тимофеев С.С. [1], Масленникова Т.П. [1], Крючкова Л.Ю.[2]
[1]*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург*
[2]*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург*
turnina.ng@iscras.ru

В последнее время широкое распространение получили оксидные стеклообразные материалы, обладающие широким функциональным назначением, в том числе и ферромагнитными свойствами (ферромагнитные стекла). Иными словами, ферромагнетики это такие материалы, которые (при температуре ниже точки Кюри) способны обладать намагниченностью в отсутствие внешнего магнитного поля.

Материалы, обладающие подобными специфическими магнитными свойствами, востребованы в таких областях, как электроника, магнитооптика, лазерная техника, а также они могут быть использованы для создания датчиков контроля концентрации газов и т.п.

Данная работа направлена на получения пористого железосодержащего стекла, обладающего ферромагнитными свойствами, которое может быть использовано в качестве матрицы для введения сегнетоэлектриков с целью получения мультиферроиков. Для получения указанных материалов использовался метод ионного обмена между щелочными катионами модельного стекла и расплавом солей.

Для решения поставленных задач, связанных с формированием пористых стеклообразных материалов в работе было использовано модельное стекло состава $20K_2O•12,5FeO•12,5Fe_2O_3•55SiO_2$ мол% (далее **KFeSi**), предварительно синтезированное и отожженное в силитовой и муфельной печи, соответственно.

Ионообменная обработка пластин модельного стекла проводилась в расплавах $NaNO_3$ и $LiNO_3$ в интервале температур 350-500 °C при изотермической выдержке в течение 2 - 24 часов. Ряд образцов модельного стекла перед ионообменной обработкой подвергалось термообработке при температуре выше Tg (с целью формирования кристаллической магнитной фазы в исходном KFeSi стекле).

Наличие кристаллических железосодержащих фаз фиксировалось с помощью рентгенофазового анализа (РФА). Расшифровка производилась с использованием программы PDWin. На рис. 1 приведены рентгенограммы образцов модельного стекла, обработанного в нитрате лития с предварительной термообработкой и без нее.

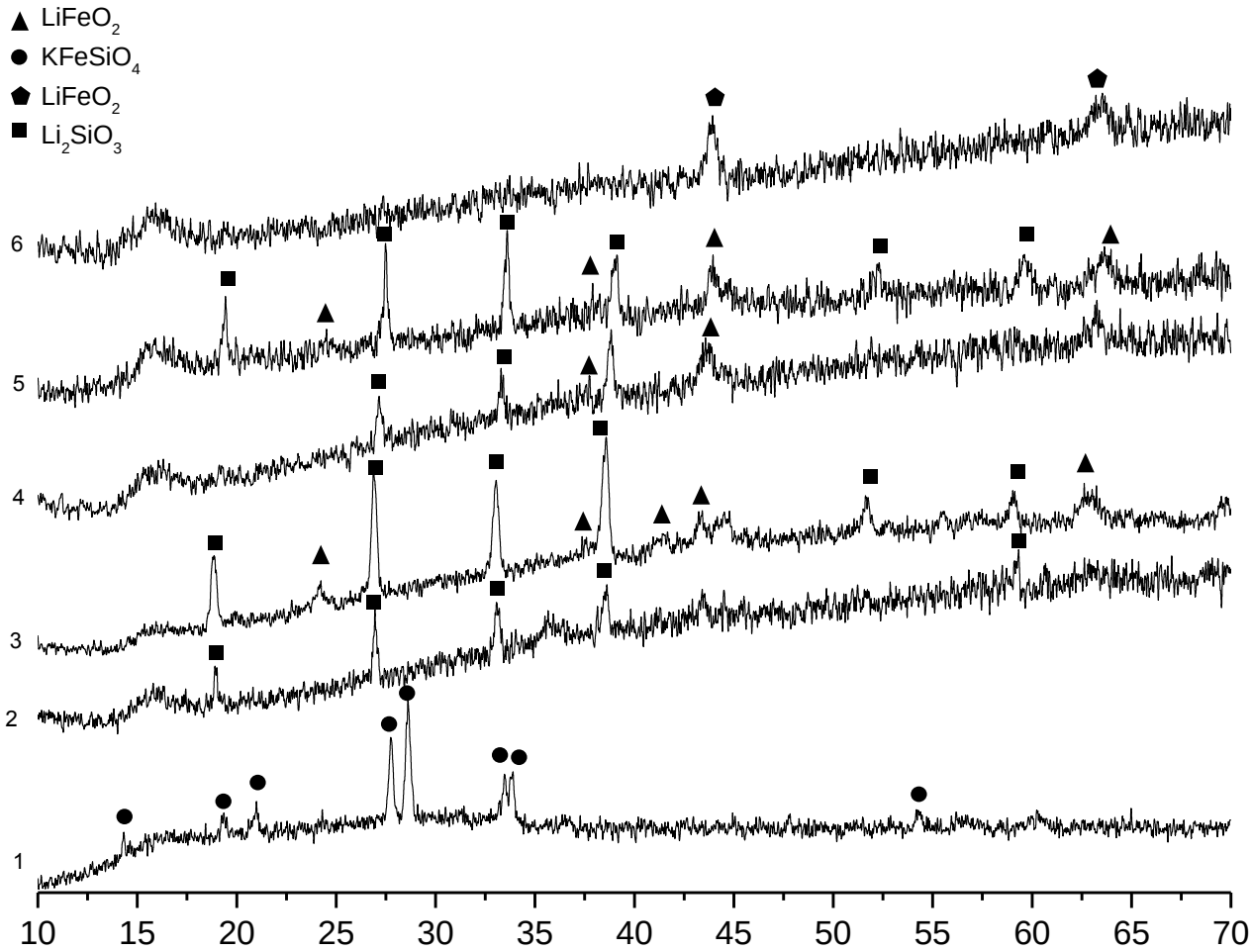


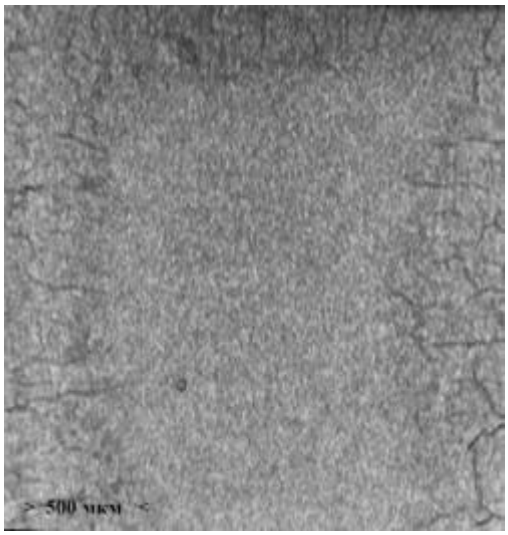
Рис. 1 РФА образцов стекла после обработки в расплаве $LiNO_3$ с термообработкой и без нее: 1 - KFeSi с т/о; 2 - 450°C_8 ч_т/о; 3 - 450°C _24 ч _т/о; 4 - 500°C _2 ч _без т/о; 5 - 500°C _9 ч _т/о; 6 - 500°C _28 ч _без т/о.

Анализ данных РФА показал, что термообработка исходного стекла KFeSi приводит к образованию $KFeSiO_4$. Ионный обмен предварительно термообработанного стекла в расплаве $LiNO_3$ приводит к образованию двух фаз Li_2SiO_3 и $LiFeO_2$ (тетрагональный). Ионнообменная обработка исходного стекла в расплаве $LiNO_3$ при 500 °C в течение 2 часов приводит к образованию преимущественно Li_2SiO_3 и небольшого количества $LiFeO_2$; при 500 °C в течение 28 часов – к образованию только $LiFeO_2$ (кубический). Стоит отметить, что при ионнообменной обработки исходного стекла в расплаве $LiNO_3$ при температурах ниже 500 °C образование $LiFeO_2$ не происходит.

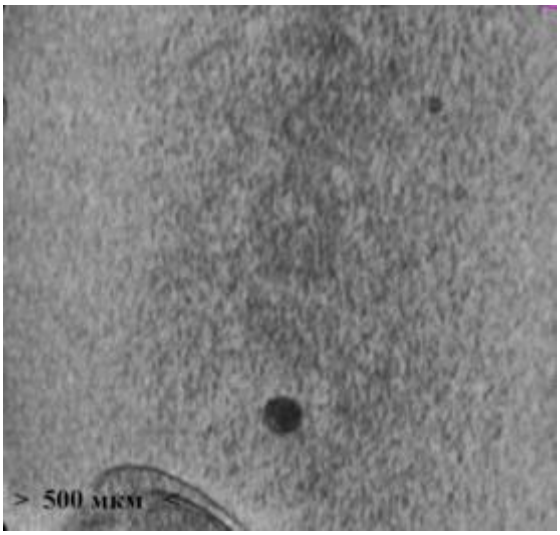
В качестве одного из методов для оценки пористой структуры полученных стекол, был использован метод компьютерной 3d микротомографии - неразрушающий метод визуализации трехмерной внутренней микроструктуры объектов с использованием рентгеновского излучения.

На рисунка 2 (а, б) представлены микрофотографии, полученные с помощью 3d микротомографии, стекла **KFeSi** после ионообменной обработки в расплаве нитрата лития

при температуре 450 °С в течение 8 и 24 часов, соответственно. Видно, что на стекле после обработки формируется пористая/рыхлая структура с порами и крупными трещинами.



а



б

Рис. 2 Микрофотографии поверхности стекла **KFeSi** после ионообменной обработки в расплаве нитрата лития:

а) Температура 450 °С, время 8 ч, т/об. $S_{уд}$=1,518 м^2/гр (метод БЭТ)

б) Температура 450 °С, время 24 ч, т/об. $S_{уд}$=4,502 м^2/гр (метод БЭТ)

Как известно, многие химические и физические процессы с участием твердых тел зависят от развитости их поверхности и структуры пор. Так, при использовании твердых тел в качестве адсорбентов газов и паров их удельная поверхность является наиболее важным параметром, характеризующим адсорбционные свойства при низких и средних относительных давлениях. Определение удельной поверхности методом БЭТ (Брунауэра-Эммета-Теллера) является наиболее распространенным методом.

В настоящей работе методом БЭТ (адсорбент азот) была определена удельная поверхность полученных пористых магнитных стекол. Полученные значения представлены в подписи к рисунку 2.

В ходе работы были также проведены исследования магнитных свойств стекол KFeSi после обработки в $LiNO_3$. Получены данные по кривым намагничивания исследуемых стекол, а также определены потери, возникающие в образце в следствие гистерезиса и влияния вихревых токов при частоте перемагничивания 50Гц. Кроме того, были определены данные по магнитной проницаемости материалов. Проведены сравнения экспериментальных результатов с результатами моделирования магнитных полей с использованием метода конечных элементов. Полученные данные на исследуемых стеклах, свидетельствуют о том, что данный материал может быть использован в качестве материала магнитной цепи в электромагнитных преобразователях.

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ И МЕХАНИЗМА ФОРМИРОВАНИЯ НАНОКОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА И УГЛЕРОДА

Фаттахова З.А.[1], Захарова Г.С.[2]

[1]*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н.Ельцина, Екатеринбург*

[2]*Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург*

fattahova.zilara@yandex.ru

Химическая технология получения наноразмерных веществ и материалов на их основе – одно из наиболее активно развиваемых направлений современной науки, включающее в себя широкую совокупность самых различных прикладных дисциплин. Однако в настоящий момент сложно себе представить какую-либо задачу нанотехнологии, которая может быть решена без изучения основ протекающих при этом процессов. С этой точки зрения получение новых материалов с уникальными свойствами на основе нанодисперсных веществ не возможно без изучения особенностей и механизмов их формирования. Интерес к нанокомпозитам на основе диоксида титана и углерода вызван их практическим применением в качестве анодного материала литий-ионных батарей [1].

Основные методы, использующиеся в настоящее время для получения наноразмерных веществ – это золь-гель синтез, метод сжигания, метод химической конденсации и ряд других [2-3]. Однако большинство из них достаточно сложны и материально затратны, что ограничивает возможность их активного применения в химической технологии.

В данной работе для получения наночастиц TiO_2/C был предложен уникальный метод одностадийной термической обработки нового прекурсора – глицеролата титана, который сочетает простоту и доступность, с экологической безопасностью и высоким выходом продукта. Образцы получали термолизом глицеролата титана в токе азота при скорости нагрева 5 град/мин с последующей выдержкой при требуемой температуре отжига (250-850°C) в течение 30 минут. Структура, морфология, текстурные и термические свойства прекурсора и синтезированных образцов были изучены с использованием рентгенофазового (РФА), термогравиметрического (ДТА-ТГ), ИК-, КР-спектроскопического методов анализа, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Согласно данным РФА, отжиг глицеролата титана при $t \leq 400°C$ приводит к образованию рентгеноаморфной фазы на основе диоксида титана. При увеличении температуры отжига до 600°C наблюдается формирование композита TiO_2/C со структурой анатаза. Дальнейшее повышение температуры синтеза (до 850°C) приводит к образованию композита TiO_2/C на основе рутильной модификации. На ИК-спектрах всех продуктов термолиза глицеролата титана в диапазоне 900–500 см$^{-1}$ фиксируются валентные колебания Ti-O связей. Наличие углерода в композите подтверждено данными КР-спектроскопии, а

также ДТА на воздухе. В высокочастотной области КР-спектра наблюдаются две достаточно интенсивные линии, характерные для свободного углерода: 1412 см$^{-1}$ и 1592 см$^{-1}$. Значительное уширение линии указывает на то, что углерод, присутствующий в данных образцах, находится в аморфном состоянии. На кривой ДТА, описывающей разложение композита TiO_2/C на воздухе, фиксируется экзотермический эффект с максимумом при 410°C. Процесс сопровождается убылью веса и соответствует окислению аморфного углерода. Стержневая морфология нанокомпозита TiO_2/C отчетливо видна на представленной микрофотографии (рис. 1). Установлено, что с увеличением температуры отжига глицеролата титана размер частиц TiO_2/C уменьшается от 40 до 33 нм, удельная поверхность композита при этом увеличивается от 170 до 328 м^2/г.

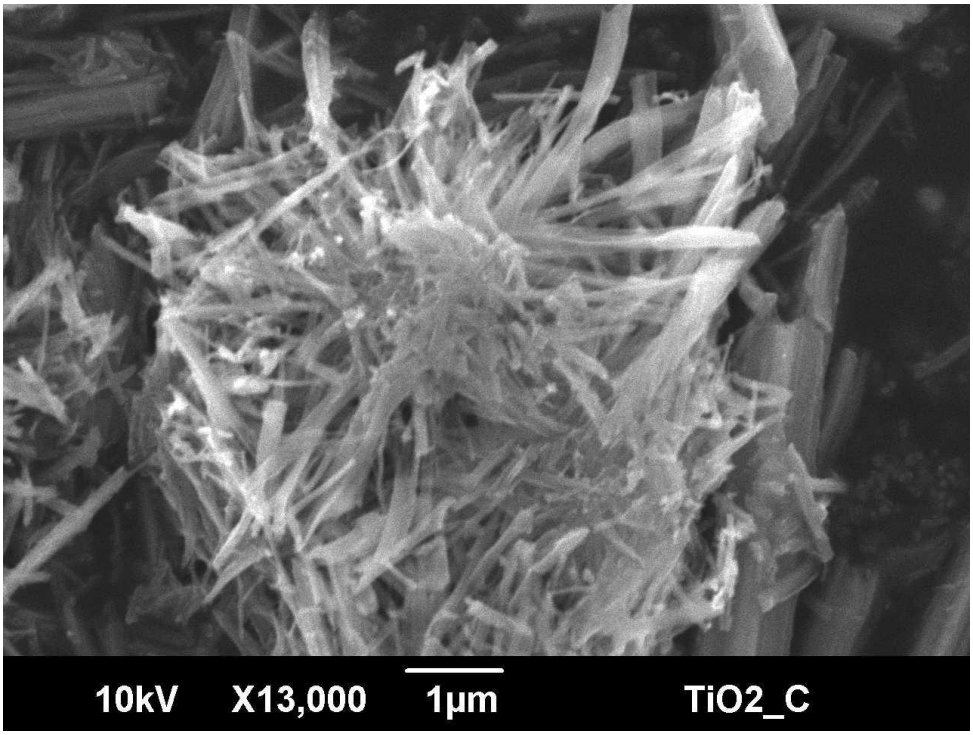


Рис. 1. СЭМ-изображение нанокомпозита TiO_2/C

Работа поддержана Министерством образования и науки РФ в рамках проектной части государственного задания № 4.1270.2014/К, программой 211 Правительства Российской Федерации № 02.A03.21.0006.

1. Yang X., Teng D., Lui B., Yu Y., Yang X.// Electrochemistry Communications, 2011. Vol. 13. P. 1098-1101.
2. Rempel A.A. // Russian Chemical Reviews, 2007. Vol. 76. P. 435-461.
3. Drobot D.V., Shcheglov P.A., Nikishina E.E., Lebedeva E.N. // Inorganic Materials, 2007. Vol. 43. P. 493-501.

ФОРМИРОВАНИЕ ТВЕРДОФАЗОВЫХ СТРУКТУР В КОРУНДОВОЙ КЕРАМИКЕ НА НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЯЖУЩИХ ПРИ НАГРЕВАНИИ

Халиков Р.М.

Башкирский государственный университет, Уфа

rauf_khalikov@mail.ru

Уникальные технологические свойства оксидной керамики на базе фосфатных вяжущих систем: высокие механические, термостойкие, антикоррозийные и другие характеристики основываются на структурообразовании. Главными требованиями, которые предъявляются к огнеупорным корундовым материалам, являются достаточная прочность, стойкость к условиям эксплуатации.

Данная работа нацелена на исследование фазовых трансформаций при нагреве для усиления адгезионной и когезионной прочности фосфорсодержащих огнеупоров.

В качестве основных объектов для исследования были выбраны наиболее термоустойчивая и доступная фосфатная вяжущая на основе электрокорунда и H_3PO_4 85% концентрации. Существенное влияние на процесс отверждения и свойства алюмофосфатных связок на основе корундового α-Al_2O_3 влияют следующие технологические факторы: удельная поверхность; степень уплотнения формовочной массы, скорости подъема температуры при отверждении, а также конечная температура обработки. Изучение кинетики твердения системы Al_2O_3–H_3PO_4 при нагревании показало, что взаимодействие начинается при температурах 80-120ºС с образованием дигидро- и гидрофосфатов алюминия [$Al(H_2PO_4)_3$ и $Al(HPO_4)_2$].

Реакцию фосфорной кислоты с α-глиноземом при температурах 100-200ºС рассматривают как процесс, в котором порошковые микрочастицы корунда растворяются в кислоте. Процесс протекает ступенчато, путем транспортировки реагента к поверхности, реакции на поверхности и транспортировки продуктов в жидкую фазу. На первом этапе при температурах 100-120ºС образуется растворимый дигидрофосфат алюминия:

$$\alpha\text{-}Al_2O_3 + 6H_3PO_4 \longrightarrow 2Al(H_2PO_4)_3 + 3H_2O$$

Дигидрофосфат способен вновь реагировать с корундом α-Al_2O_3:

$$Al(H_2PO_4)_3 + \alpha\text{-}Al_2O_3 \longrightarrow 3AlPO_4 + 3H_2O$$

При температурах выше 100ºС ортофосфорная кислота переходит в пиро- и метаформы:

$$2H_3PO_4 \longrightarrow H_4P_2O_7 + H_2O \longrightarrow 2HPO_3 + 2H_2O$$

Следовательно, при непрерывном нагреве избыток корундового глинозема взаимодействует при температурах выше 150ºС с пирофосфорной, ортофосфорной и метафосфорной кислотами. В реальных условиях процессы взаимодействия компонентов в системе являются неравновесными, поэтому схема протекания реакции, их последовательность и многообразие зависят от скорости нагрева, *pH* среды (молярного

отношения Al_2O_3:P_2O_5), дегидратации; удельной поверхности и степени активности корунда. Полное связывание фосфатных анионов в композиции происходит в области температур 300-400ºС с образованием *ортофосфата алюминия* (*кристобалита, берлинита*). Отверждение вяжущих систем Al_2O_3–H_3PO_4 заканчивается после термообработки при температурах до 500ºС.

Химическое взаимодействие исходных компонентов: корунда α-Al_2O_3 с ортофосфорной кислотой H_3PO_4 приводит к фосфатам, обладающих малой растворимостью, повышенной термодинамической устойчивостью и склонностью легко переходить в кристаллическое состояние. Технология производства оксидной керамики на базе фосфатных связующих и корунда α-Al_2O_3 имеет специфические особенности, обусловленные процессами кислотно-основного взаимодействия, твердения и структурообразования при нагревании (рис. 1):

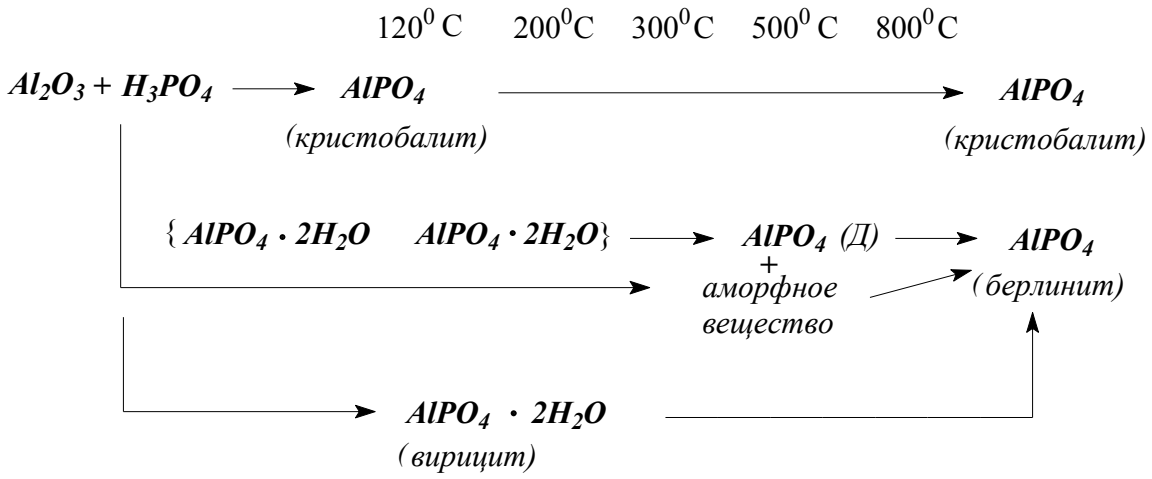


Рис. 1. Схемы превращений при твердении алюмофосфатных вяжущих при медленном нагреве

Основным назначением вяжущего в структуре огнеупорной керамики является адгезионное и когезионное связывание корундовых зерен в твердофазовый монолит. Термостойкая керамика на базе фосфатсодержащих связок характеризуется твердением при относительно невысоких температурах (до 200ºС) и сохранять прочность при нагреве до 1570ºС. Следует отметить, что фосфатные огнеупоры выделяются устойчивостью к воздействию расплавов металлов, радиоактивного излучения и т.п.

Таким образом, фосфатные вяжущие в процессе нагревания претерпевают ряд фазовых трансформаций структурообразования. Твердение корундовой керамики на неорганических вяжущих происходить на основе последовательных физико-химических реакций поликонденсации.

СИНТЕЗ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОКСИДОВ В РЕАКЦИЯХ ГОРЕНИЯ

Халиуллин Ш.М., Журавлев В.Д., Бамбуров В.Г.
Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург
Khaliullin@ihim.uran.ru

До недавнего времени основными способами получения неорганических соединений являлись растворные методы и твердофазный синтез. Растворные методики сочетают высокую гомогенность исходных продуктов и низкие температуры осуществления реакций. Поэтому, как правило, получаются наноразмерные и субмикронные продукты. Преимущества твердофазного синтеза заключаются в его простоте. Однако он требует длительных обжигов при высоких температурах. Методом, не требующим внешних энергетических затрат, является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Но его применение ограничено экзотермическими реакциями. Идея объединения положительных сторон каждого способа привела к созданию нового метода синтеза горением растворов, который в зарубежной литературе называется Solution Combustion Synthesis (SCS).

Концепция, первоначально сформулированная J.J. Kingsley and K.C. Patil в 1988 году при синтезе оксида алюминия, заключалась в придании эндотермической реакции экзотермического характера путем добавления в нитратный раствор алюминия органического топлива, мочевины [1]. В результате в процессе нагревания и выпаривания избытка воды из реакционного раствора формировался ксерогель, аналогичный получаемому по методу Печини [2]. В дальнейшем при достижении определенной температуры происходило возгорание и осуществлялась самоподдерживающаяся реакция горения. По ее завершению формировался мелкодисперсный порошок Al_2O_3. Впоследствии SCS методом индийскими учеными были синтезированы многие неорганические соединения, включающие как простые, так и сложные оксиды. Значительный вклад в теорию и практику синтеза горением растворов внес А.С. Мукасьян, показавший возможность синтеза целого ряда нанооксидов [3].

В работах В.Д. Журавлева и др. были исследованы условия и возможности получения нанооксидов никеля, кобальта, марганца и алюминия [4, 5]. В последующих работах сотрудниками ИХТТ УрО РАН методом SCS синтезированы и исследованы такие сложные оксиды как цирконаты щелочноземельных металлов [2, 6].

Важной особенностью реакций горения нитратов с органическим топливом является достаточно высокая гомогенность исходных смесей, позволяющих получать мелкодисперсные и наноразмерные однородные порошковые композиты. Вследствие относительно низких температур синтеза (как правило, ниже 1000°С) и непродолжительного процесса горения получаемые оксидные прекурсоры находятся в неравновесном

термодинамическом состоянии. По этой причине они, являясь химически очень активными, существенно сокращают время последующей термообработки для формирования кристаллической структуры. При этом на 200-300 градусов снижается температура спекания прессовок при изготовлении керамики на их основе. Изменяя количество топлива, вводимого в реакционную смесь (стехиометричность реакции), можно варьировать удельную поверхность и размер зерна получаемых порошков. Еще одной важной характеристикой синтеза методом горения растворов является отсутствие в выделяемых газах оксидов азота, тогда как при термическом разложении нитратов они выделяются в больших количествах.

Реакция SCS является окислительно-восстановительной. В ней нитраты играют роль окислителя, а топливо является восстановителем. Уравнения реакции синтеза оксида алюминия из нитратного раствора с глицином записано в стехиометрическом соотношении топливо/окислитель, которое в общем случае характеризуется параметром φ.

$$6Al(NO_3)_3+10H_2N(CH_2)COOH = 3Al_2O_3+ 14N_2 +20CO_2 + 25H_2O$$

Значение φ принимается за единицу, если при полном выполнении реакции не потребляется дополнительный кислород из атмосферы и не выделяется в процессе горения реакционной смеси. Если $\varphi < 1$, то реакция осуществляется в условиях недостатка топлива, а при φ > имеется его избыток. Реакции SCS обычно протекают в диапазоне $0.4 \leq \varphi \leq 2.0$. При меньших значениях φ процесс не является самоподдерживаемым, а при больших значениях φ происходит сильная карбонизация продуктов из-за недостатка кислорода.

Различают три режима реакции горения растворов с органическим топливом. При малых значениях $\varphi < 0.8$ наблюдается режим аморфизации или тлеющего горения. При $0.8 < \varphi < 1.2$ процесс протекает в режиме бурного, либо достаточно вялого объемного горения, а в восстановительной области при $\varphi > 1.2$ горение происходит по типу СВС.

В ИХТТ УрО РАН под руководством заведующего лабораторией химии соединений редкоземельных элементов Журавлева В. Д. проводятся фундаментальные и прикладные исследования процессов SCS. В частности, впервые выполнен полный термодинамический анализ синтеза оксидов на примере $MZrO_3$ (M = Ca, Sr, Ba). В результате была разработана методика оценки температур горения, учитывающая зависимости теплоемкостей и энтальпии от температуры, потери теплоты реакции на расширение газов и излучение. Выполнены исследования по изменениям максимальных температур горения в реакторе и температур возгорания реакционного раствора в зависимости от значения φ. Результаты измерений температурных профилей горения, расчетные и экспериментальные зависимости температурного эффекта реакции при синтезе $SrZrO_3$ представлены на рис. 1, 2. Установлены закономерности температурного эффекта адиабатической реакции горения для оксидов I-IV групп элементов. Продолжается разработка технологических процессов получения функциональных оксидных материалов с использованием SCS - метода.

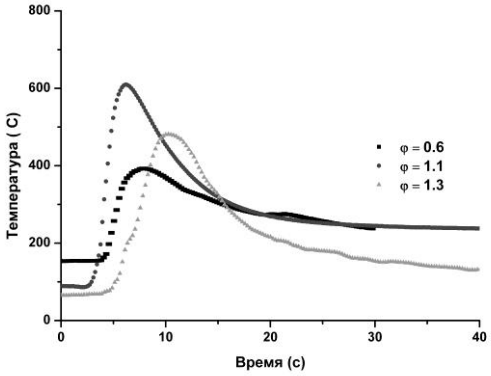


Рисунок 1. Температурные профили при различных режимах горения: аморфизации (φ = 0.6), объемного (φ = 1.1), типа СВС (φ = 1.3)

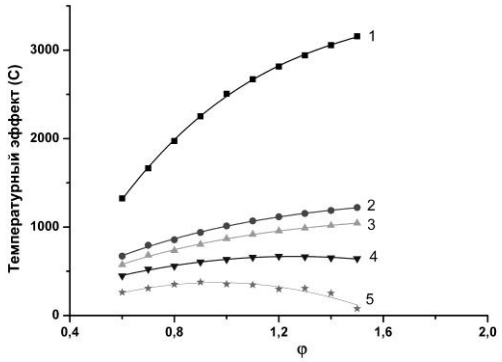


Рисунок 2. Температурный эффект SCS реакций с учетом: 1 – стандартных значений термодинамических величин, 2 – зависимостей теплоемкостей и энтальпии от температуры, 3 – дополнительно к 2 с расширением газов, 4 – дополнительно к 3 с учетом излучения, 5 – эксперимент

Полученные результаты позволили разработать основные принципы синтеза различных функциональных материалов на основе неорганических оксидов. Создана и отработана технология получения композитных материалов NiO/YSZ и NiO/SDC для анодов кислородопроводящих твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) на основе стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония. Активно ведутся работы по созданию катодных материалов $LiMO_2$ (M = Ni, Co, Mn) для литий ионных аккумуляторов (ЛИА) в рамках программы импортозамещения. Исследуются процессы синтеза цирконатов РЗЭ, манганитов и алюминатов тяжелых редкоземельных элементов состава $LnMeO_3$ и др.

Работы поддержаны проектом УрО РАН № 0397 – 2015 – 0012.

1. Kingsley J.J. and Patil K.C. // Materials Letters, 1988. Vol. 6, No. 11-12, P. 427–432.
2. Khaliullin Sh.M., Zhuravlev V.D., Russkikh O.V., Ostroushko A.A. and Bamburov V.G. // International Journal of Self Propagating High Temperature Synthesis, 2015. Vol. 24, No. 2, P. 83–88.
3. Mukasyan A.S., Epstein P. and Dinka P. // Proceedings of the Combustion Institute, 2007. Vol. 31, P. 1789–1795.
4. Нефедова К.В., Журавлев В.Д. // Перспективные материалы, 2011. С. 380-386.
5. Zhuravlev V.D., Bamburov V.G., Beketov A.R., Perelyaeva L.A., Baklanova I.V., Sivtsova O.V., Vasil'ev V.G., Vladimirova E.V., Shevchenko V.G. and Grigorov I.G. // Ceramics International, 2013. Vol. 39, P. 1379–1384.

6. Khaliullin Sh.M., Zhuravlev V.D., Bamburov V.G., and Ermakova L.V. // Physics of Atomic Nuclei, 2015. Vol. 78, No. 12, P. 1382–1388.

РАСЧЁТНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КАПИЛЛЯРНЫХ СИЛ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЧАСТИЦ ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Целищев Ю.Г., Сеничев В.Ю., Нечаев А.И.

Институт технической химии УрО РАН, Пермь

tselishch@yandex.ru

Одними из значительных сил, действующих между частицами дисперсных материалов, содержащих жидкие компоненты, являются капиллярные силы. Эти силы возникают в прослойках жидкости, заполняющей поры между частицами дисперсных материалов, в процессе их получения, модификации, хранения и переработки и оказывают существенное влияние на формирование структуры дисперсных материалов и эволюцию их свойств. Величина сил зависит от различных параметров дисперсных компонентов, свойств жидкой прослойки и окружающей среды.

Целью работы являлось определение основных параметров дисперсных частиц и жидких компонентов, свойств окружающей среды, оказывающих значительное влияние на величину капиллярных сил.

Вследствие существенных трудностей экспериментального определения малых по величине капиллярных сил между микрочастицами дисперсных материалов нами, для их исследований, было использовано расчётное моделирование. В качестве расчетной ячейки рассмотрены частицы с прослойкой жидкости между ними, образуемой из поглощённой пористым дисперсным материалом влаги из окружающей среды или из жидких компонентов дисперсных композиций. Исследовалось взаимодействие частиц различных размеров с формой сферы, конуса и плоскости.

По результатам исследований получены уравнения и зависимости, основанные на данных экспериментальных измерений капиллярных сил и применённые в расчётном моделировании. Зависимости капиллярных сил ($F_к$) от изменения зазора (h) между сферическими частицами размером 5 мкм при различных относительных объёмах жидкой прослойки из воды ($\varphi_ж$ - отношение объёмов прослойки и частиц) и изменении угла смачивания (θ) приведены на рисунке.

Получено, что при небольшом содержании жидкости в порах, образующей капиллярные прослойки, дисперсный материал будет разрушаться при малых деформациях, а увеличение количества жидкости в нём приведёт к росту его пластичности.

По результатам расчётного моделирования определено, что основными параметрами, влияющими на величину капиллярных сил, являются форма и размер частиц, расстояние

между ними, тип «контакта» частиц. Менее значимым является влияние угла смачивания частиц жидкостью и коэффициента её поверхностного натяжения, характеризующих природу взаимодействующих компонентов дисперсных материалов. Также определены предельные расстояния ($h_{макс}$ и $h_{мин}$) между частицами, не приводящие к разрушению капиллярных жидких прослоек при сдвиге частиц.

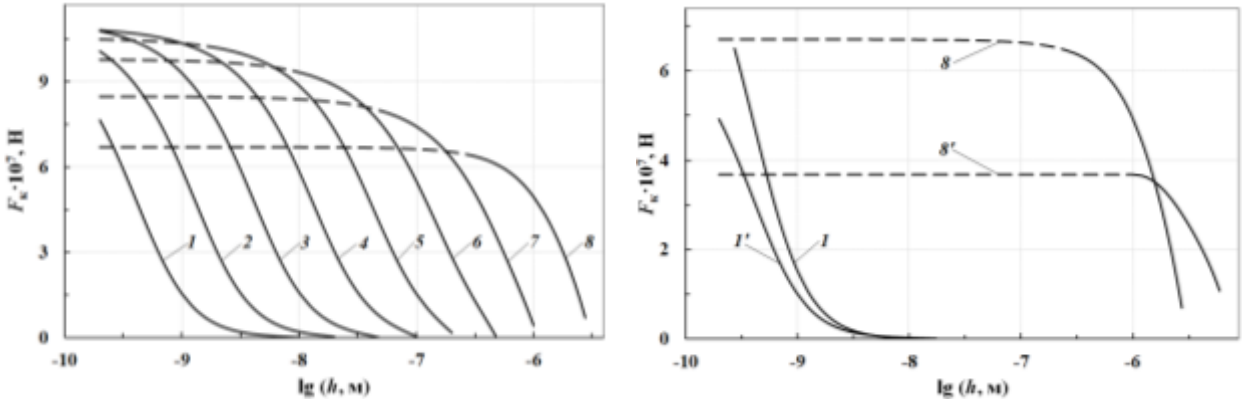


Рис. Зависимость $F_к$ от h при изменении $\varphi_ж$: *1*, *1′* – $1 \cdot 10^{-8}$; *2* – $1 \cdot 10^{-7}$; *3* – $1 \cdot 10^{-6}$; *4* – $1 \cdot 10^{-5}$; *5* – $1 \cdot 10^{-4}$; *6* – $1 \cdot 10^{-3}$; *7* – $1 \cdot 10^{-2}$; *8*, *8′* – $1 \cdot 10^{-1}$ и угла θ (град.): *1 - 8* – 0; *1′*, *8′* – 50.

Проведена расчётная оценка величины энергии, затрачиваемой на разрушение жидкой прослойки при превышении предельного смещения или разделения частиц. Получено, что её величина растёт с увеличением размеров частиц и объёма прослойки. Улучшение смачиваемости частиц жидкостью также способствует её росту, но в меньшей степени.

По результатам проведённых исследований предложен метод расчётного моделирования капиллярных сил, действующих между частицами дисперсных материалов, учитывающий размеры, форму, тип «контакта» частиц и расстояние между ними, угол смачивания, объём и поверхностное натяжение жидкой прослойки.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект №14-03-00957-а.

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ МЕЗОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ КРЕМНИЯ И АЛЮМИНИЯ

Целищев Ю.Г., Кондрашова Н.Б., Лебедева И.И.

Институт технической химии УрО РАН, Пермь

tselishch@yandex.ru

Мезопористые материалы характеризуются высокоразвитой поверхностью, значительным объёмом и упорядоченной структурой пор, соразмерных молекулам. Благодаря этим свойствам мезопористые материалы находят применение в процессах сорбции, экстракции, в качестве микро- и наноразмерных реакторов для синтеза углеродных и полимерных

материалов, мезопористой основы для катализаторов. Перспективным представляется их использование при разработке материалов нового поколения.

В настоящей работе исследовалось влияние различных параметров на формирование структурных и текстурных свойств форм-предшественников (ФП) и пористых оксидов кремния и алюминия.

Формирование пористой структуры композиций на основе оксидов кремния и алюминия начинается на стадии образования трехмерного каркаса гидрогеля в процессе жидкофазного гидротермального темплатного синтеза (ГТС). При этом, для синтеза образцов использовались ранее определённые оптимальные соотношения исходных компонентов, температура (90 – 130°С) и время ГТС (24-72 часа), оказывающих существенное влияние на их структурные и текстурные свойства и позволяющих достигать их необходимых величин. Дальнейшие изменения структуры обусловлены фазовыми превращениями, ориентированной агрегацией окристаллизованных частиц на этапах низкотемпературной обработки до 130°С.

Удаление основного количества жидких компонентов проводилось при температуре 80-115°С, при этом также наблюдалось изменение структурных и текстурных свойств материалов, определяемых по данным рентгенофазового анализа, КР-спектроскопии и адсорбционных исследований. На этом этапе получения пористых материалов наличие жидких компонентов приводит к образованию жидких прослоек между частицами и агломератами и к появлению между ними капиллярных сил, изменяющих структурные характеристики ФП пористых материалов. Под влиянием сил происходит стягивание частиц и агломератов, и изменение размеров пор, при этом площадь поверхности материала будет оставаться постоянной или немного увеличиваться с уменьшением объёма крупных жидких прослоек. Эти закономерности были подтверждены данными адсорбционных исследований мезопористой структуры образцов по методам БЭТ, BJH и t-plot, и микропористой структуры по методам Дубинина-Астахова и Норват-Кавазое. Кривые дифференциального распределения пор по размерам приведены на рисунке.

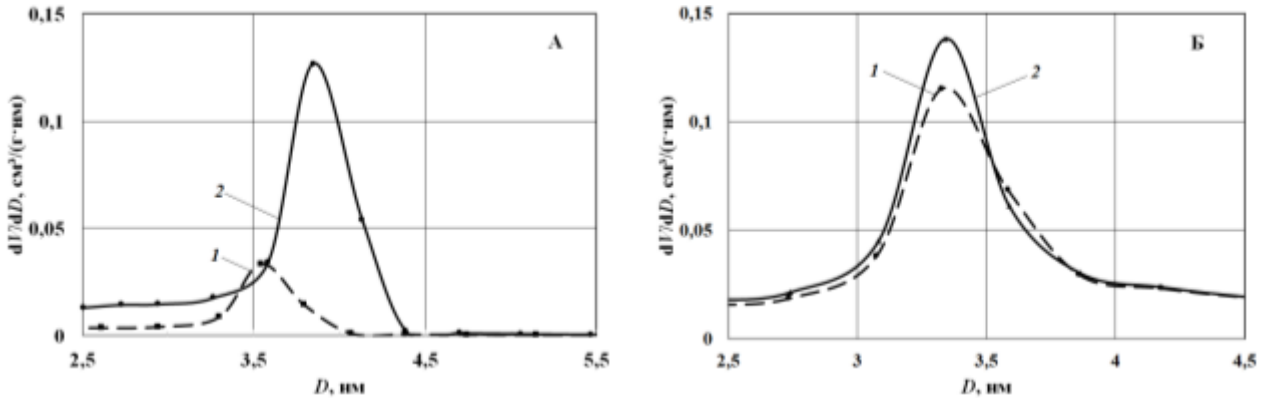


Рис. Дифференциальные кривые распределения пор по размерам ФП пористых оксидов алюминия (А) и кремния с оксидом железа (Б) с жидкими прослойками (*1*) и без них (*2*)

Режимы низкотемпературной обработки (температура, скорость нагрева, время выдержки, остаточное давление), необходимые для удаления жидких компонентов, определялись на основании термогравиметрических исследований образцов. Полученные кривые *2*, в сравнении с кривыми *1*, отражают действие капиллярных сил, изменяющихся в процессе сушки образцов, на изменение распределения в них пор по размерам. Видно, что кривые *2* характеризуются более выраженным максимумом. Менее значительное влияние капиллярных сил на изменение текстурной характеристики ФП пористого оксида кремния объясняется, по-видимому, меньшими размерами его частиц, для которых, согласно полученным нами расчётным зависимостям, величина капиллярных сил будет меньше. На характер зависимостей (*1*, *2*, Б) также оказывает влияние значительное количество наноразмерного оксида железа, внедрённого в силикатную мезопористую матрицу (1 моль Fe_2O_3 : 1 моль SiO_2) и меняющего её морфологию и поверхностные свойства.

Значительные изменения структуры и текстуры ФП мезопористых материалов происходят при удалении темплатов на стадии высокотемпературной обработки. Режимы высокотемпературной обработки (600-650°С, 10-20°С/мин, 5 часов), определённые по результатам термогравиметрических и адсорбционных исследований образцов, позволили получить мезопористые материалы с хорошими текстурными характеристиками.

По результатам исследований показано, что основными параметрами, оказывающими значительное влияние на формирование структурных и текстурных свойств мезопористых материалов на основе оксидов кремния и алюминия, являются температурные режимы на стадиях ГТС и высокотемпературной обработки. Оценено влияние капиллярных сил на начальных стадиях низкотемпературной обработки пористых образцов на формирование их текстурных свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты №14-03-00957-а, №14-03-00581-а.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ВОЛЬФРАМ-ГРАФИТОВЫЕ АНОДЫ ДЛЯ МОЩНЫХ РЕНТГЕНОВСКИХ ТРУБОК

Чесноков Д.А., Косухин А.В., Малышев В.В., Таубин М.Л., Ясколко А.А.

Научно-исследовательский институт научно-производственное объединение «ЛУЧ», Подольск

Современная медицина для успешного лечения многих заболеваний человека требует более раннего и достоверного распознавания болезни. Одним из наиболее перспективных методов диагностирования является метод рентгенологии.

Современные высокоинформативные методы рентгенологии требуют использования рентгеновских трубок с высокой нагрузочной способностью. Нагрузочная способность рентгеновской трубки ограничивается работоспособностью анода.

Традиционно вращающиеся аноды мощных рентгеновских трубок выполняют биметаллическими (традиционное название «тринодекс») с основой из молибдена и покрытием из вольфрама или сплава вольфрам-рений с концентрацией рения в диапазоне от 5 до 10 %. Для использования в трубках, в которых требуется высокая теплоемкость анодов, что характерно для трубок компьютерных томографов, ангиографов и прочих сканирующих аппаратов к молибдену с обратной фокусной дорожке стороны припаивают графитовый аккумулятор (рис.1). Известно иное исполнение анодов. Аноды выполняют без молибденовой основы, формируя вольфрамовое покрытие непосредственно на графите (рис.2). Такие аноды, при тех же значениях теплоемкости, существенно легче.

Рис. 1. Традиционная конструкция анода 1 – молибденовая основа; 2 – вольфрамовая фокусная дорожка; 3 – графитовый аккумулятор

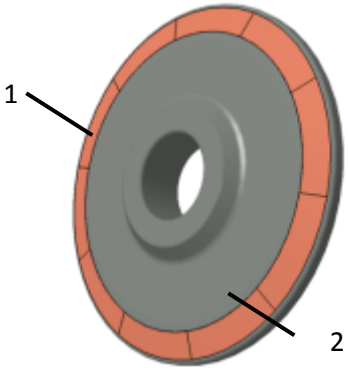
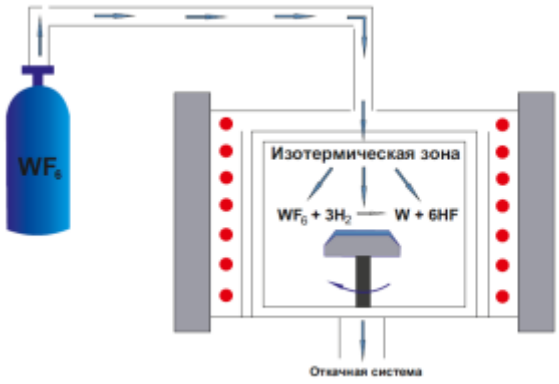


Рис. 2. Конструкция графитового анода 1 – вольфрамовая фокусная дорожка; 2 – молибденовая основа

Формировать вольфрам на поверхности графита можно различными способами: методы порошковой металлургии, метод лазерной наплавки, методы диффузионной сварки, методы осаждения из газовой фазы.

В качестве базовой технологии формирования W на поверхности графита использовалась технология CVD. Основным преимуществом кристаллизации из газовой фазы является то, что осаждение происходит на атомарном уровне. Это позволяет получить тугоплавкий материал с плотностью, близкой к теоретической.



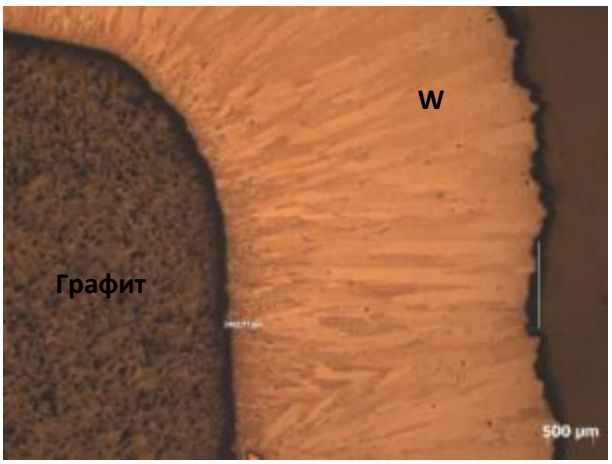


Рис. 3. Принципиальная схема метода CVD

Рис. 4. Микроструктура осажденного вольфрамового покрытия

Гексафторид вольфрама восстанавливается с образованием плотного покрытия. Взаимодействие газообразного гексафторида вольфрама с водородом описывается суммарным уравнением реакции:

$$WF6(г)+3H2(г)=W(ТВ)+6HF(г)$$

Рельеф поверхности вольфрамового покрытия составляет 40 мкм (рис.4). Открытых пор, раковин, трещин на границе графит-вольфрам не обнаружено. В результате осаждения сформировался осадок, обладающий столбчатой структурой, высокой плотностью и наличием определенной текстуры роста.

Начальные слои осажденного вольфрама 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. При этом, ориентированные кристаллы прекращают развитие, когда их вершина коснется соседнего кристалла. Разнотолщинность покрытия составляет 10-15%.

Серия отжигов при температуре 1700° С и времени 1 час, имитирующих режим работы анода показали, что на границе вольфрам-графит образуется негативный слой W_2C (толщиной 100 мкм), обладающий низкой теплопроводностью, высокой прочностью и низкой пластичностью. Данный карбидный слой из-за низкой теплопроводности может быть причиной более раннего выхода из строя анода из-за перегрева фокусной дорожки и её деградации.

Для графитовых анодов мощных рентгеновских трубок перспективным защитным покрытием является SiC [1].

Формирование защитного покрытия SiC проедено при T=1570° С, в течение 30 минут в инертной среде. В качестве сырья использовался порошок кремния с чистотой 99,99% Si. В результате силицирования на поверхности графита сформировался тонкий слой SiC (10

мкм) (рис.5). При этом приповерхностный слой графита пропитался кремнием на глубину более 700 мкм (рис.6).

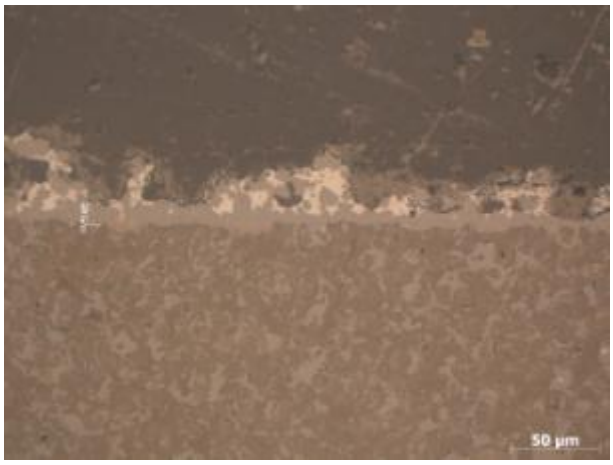


Рис.5. Тонкий слой SiC на поверхности графита

Рис. 6. Приповерхностный слой графита

Наблюдается проникновение свободного кремния Si в заготовку графита на глубину более 700 мкм. Кремний располагается на внутренней поверхности пор и при длительной температурной выдержки карбидизируется до SiC. Анализ микротвердости (микротвердость монокристаллических зерен поверхности составляет ~ 2400 кг/мм., а микроствердость кремниевой основы ~ 700-900 кг/мм^2, что соответствует литературным данным для Si и SiC [2]) показал, что на поверхности образовался именно карбид кремния.

1. Huot G., Fellman V., and Poirel V. 18th Plansee Seminar // Chemical Vapor Deposition of Tungsten Coatings on X-ray Rotating Light Anodes Made of Carbon-Based Materials. 2013.
2. Раскатов В.М. , Чуенков В.С., Бессонова Н.Ф., Вейс Д.А. Машиностроительные материалы: Краткий справочник — М.: Машиностроение, 1980. — 511 с.
3. Денискин Ю.Д., Чижунова Ю.А. Медицинские рентгеновские трубки и излучатели. М.: Энергоатомиздат, 1984. 209 с.
4. Plankensteiner A., Rödhammer P. Finite Element Analysis of X-Ray Targets // 15th International Plansee Seminar. Reutte, Austria. 2001. pp. 9-22.

НА ПУТИ К ПОЛУЧЕНИЮ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ НИЗКОРАЗМЕРНЫХ ПЬЕЗОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ТЕКСТУР СУЛЬФОИОДИДА СУРЬМЫ

Чиркова Д.В., Лупейко Т.Г., Лисневская И.В.

Южный федеральный университет

dchirkova@sfedu.ru

Сульфоиодид сурьмы (SbSI) - один из важных сегнетоэлектрических халькогалогенидных материалов группы A(V)B(VI)C(VII). Высокое значение объемного

пьезомодуля (d_v= 800 - 900 пКл/Н) и ряда других электрофизических характеристик [1] делает его перспективным материалом для использования в гидроакустических и других электромеханических преобразователях. Кроме того, сульфоиодид сурьмы обладает игольчатой структурой, так как его кристаллы состоят из двойных цепочек $(Sb_2S_2I_2)_n$, вытянутых вдоль кристаллографической оси «*c*» и их относительно легко, в отличие от оксидных пьезоматериалав, получить в виде игл и стержней длиной до 50 и толщиной меньше 1-2 мкм (рис.1).

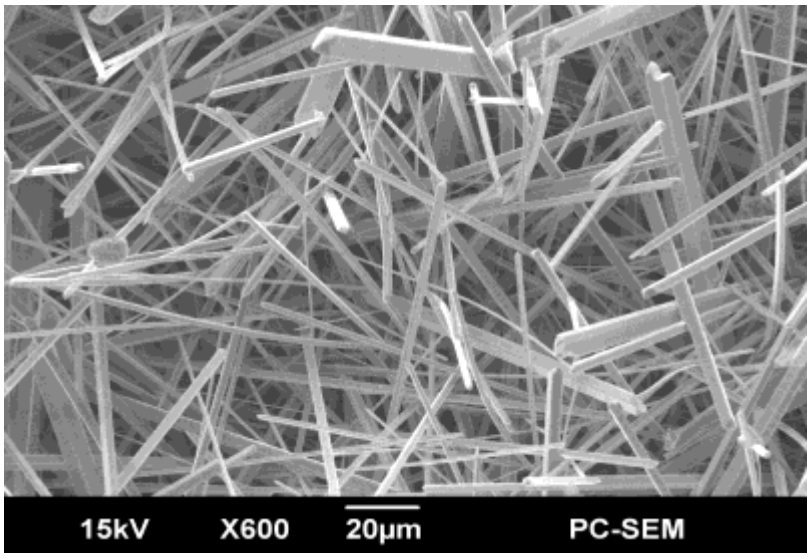


Рис.1 Типичная микроструктура сульфоиодида сурьмы

В связи с этим становится возможным получение высокоэффективных низкоразмерных пьезокомпозитов сульфоиодида сурьмы со связностью 1-3, например, в полимерной матрице. При этом можно изготовить пьезокомпозиты практически любого размера и относительно высокой механической прочности.

Одной из проблем, до недавнего времени препятствовавшей масштабному решению этой задачи, был сложный, трудоемкий и взрывоопасный способ получения сульфоиодида сурьмы, состоящий в многосуточном нагревании исходных простых веществ в запаянных вакуумированных ампулах [2]. Нам удалось разработать способ синтеза SbSI в водной среде при атмосферном давлении [3], что делает его получение безопасным и доступным. При этом одновременно открываются широкие возможности легирования SbSI в процессе синтеза в водном растворе с целью повышения его близкой к комнатной температуры Кюри [4-5].

С использованием методики синтеза в водном растворе нами был получен сульфоиодид сурьмы, легированный ионами Sn(II), в количестве 1 мол.%. Из этого материала по методу Бриджмена-Стокбаргера были выращены текстуры, из которых были получены образцы цилиндрической формы, предназначенные для электрофизических измерений. На рис. 2 представлены рентгенограммы образца сульфоиодида сурьмы, полученного в водном растворе, и измельченной текстуры образца, легированного 1 мол.% Sn(II). Из рисунка видно, что пики легированного материала на его рентгенограмме несколько смещены в сторону больших углов относительно пиков рентгенограммы чистого SbSI, что свидетельствует об уменьшении параметров элементарной ячейки в легированном образце. Это хорошо согласуется с предполагаемым возникновением дефицита в анионной подрешетке йода, требуемым для соблюдения электронейтральности. Увеличение интенсивностей пиков hk0 в порошке текстуры вызвано преимущественной ориентацией игольчатых кристаллов.

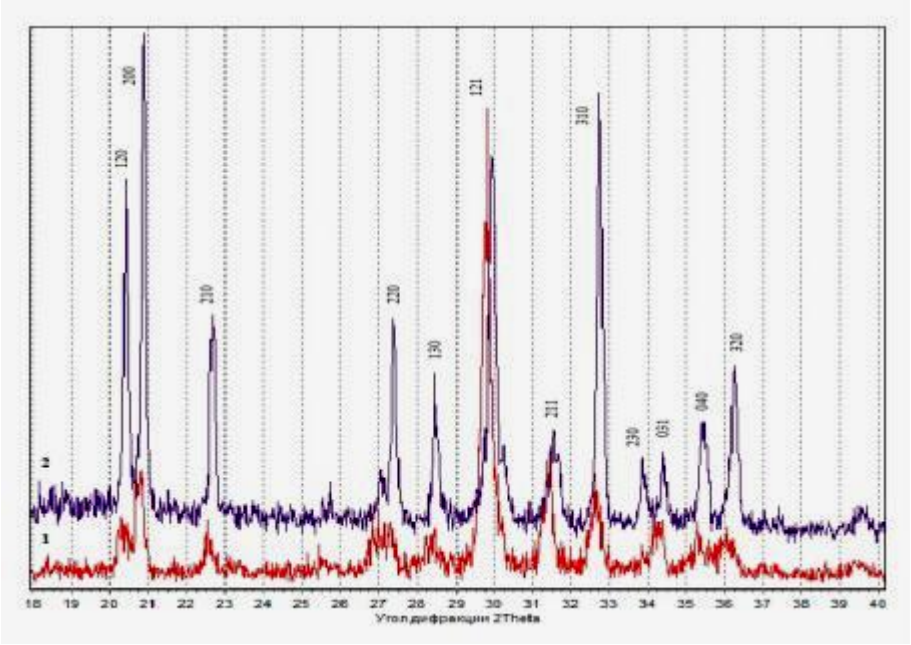


Рис. 2 Рентгенограммы образцов SbSI, полученного синтезом в водной среде (1) и текстуры $Sb_{0.99}Sn_{0.01}SI_{0.99}$, выращенной по методу Бриджмена-Стокбаргера (2). Цифры над пиками обозначают индексы hkl.

Измерения температурной зависимости диэлектрической проницаемости легированных оловом образцов сульфоиодида сурьмы показали, что их температура Кюри составляет 25°C, что на 3°C выше, чем у нелегированных образцов (рис.3). При этом относительная диэлектрическая проницаемость полученных легированных образцов достигала максимальных значений порядка 10000, что близко к диэлектрической проницаемости чистого сульфоиодида сурьмы [6].

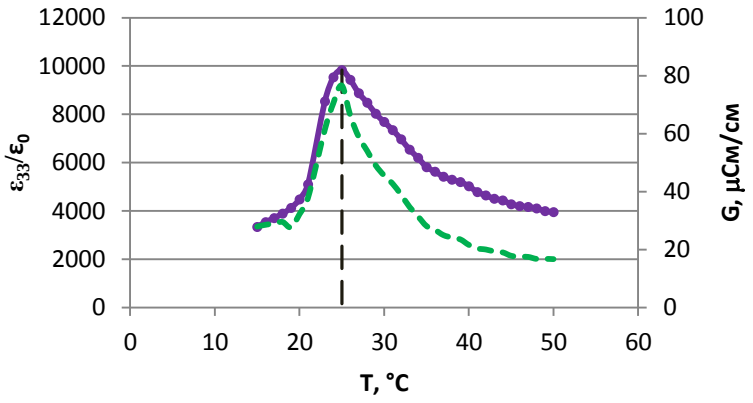


Рис. 3 Температурная зависимость относительной диэлектрической проницаемости (точки) и удельной проводимости (пунктирная линия) образца состава $Sb_{0.99}Sn_{0.01}SI_{0.99}$.

Таким образом, нами показана возможность повышения температуры Кюри сульфоиодида сурьмы путем легирования ионами Sn(II) в процессе его синтеза в водном растворе. Выявлено, что неизовалентное катионное замещение ионов сурьмы (III) на ионы олова (II) в кристаллической решетке SbSI приводит к уменьшению параметров его элементарной ячейки.

Исследование выполнено при поддержке Проектной части Госзадания в сфере научной деятельности Департамента науки и технологий Минобрнауки, проект №4.2592.2014/К.

1. Герзанич Е.И., Фридкин В.М. Сегнетоэлектрики типа A(V)B(VI)C(VII). М.: Наука, 1982.
2. Мерц В.И., Нитше Р. // Известия АН СССР. Серия физическая, 1964. Т.28. №4. С.681-682.
3. Рыбина И.Н. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. Новочеркасск, 1998. стр.14.
4. Audzijonis A., Žigas L., Žaltauskas R., Sereika R. // Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2014. Vol. 75. P. 194–197.
5. Lupeiko T.G., Chirkova D.V., Lisnevskaya I.V. // Ferroelectrics, 2016. Vol. 493:1. P. 183-190.
6. Starczewska A., Solecka B., Nowak M., Szperlich P. // Acta Physica Polonica A, 2014. Vol. 126. P. 1125-1127.

ГИБРИДНЫЕ ПОЛИМЕР-НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ БИНАРНЫХ ЗОЛЕЙ КРЕМНЕЗЕМА И ЛАТЕКСОВ

Шабанова НА[1], Вережников ВН[2], Маркелова МН,[1] Седых В.А.[3]

[1]*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева*

[2]*Воронежский государственный университет*

[3]*Воронежский государственный университет инженерных технологий*

nash@muctr.ru

Гибридные органо-неорганических нанокомпозитные материалы сочетают свойства неорганических наночастиц и полимеров. Вещества неорганической природы позволяют улучшить механические свойства эластомерных, стеклообразных органических полимеров, а полимеры влияют на пористость неорганических материалов без тепловой обработки. Наиболее простым способом получения гибридных нанокомпозитов является смешение на наноуровне исходных органических и неорганических веществ, между которыми в водной среде не образуются ковалентные связи. Это позволяет увеличивать или уменьшать оптическую прозрачность пленок, мембран, покрытий. Использование как минимум бинарных золей открывает новые возможности получения композитных материалов из частиц органической и неорганической природы типа “ядро-оболочка” (“core-shell”) [1]. На примере синтетического латекса и коммерческого гидрозоля марки Ludox SM-30 показана возможность получения нанокомпозитов методом гетерокоагуляции при смешении исходных золей. Исходный размер (диаметр) частиц полимера превышал размер частиц кремнезема в 20 раз. В диапазоне значений pH 3- 11 оба вида частиц несли одноименный (отрицательный) заряд поверхности. В бинарных системах в присутствии хлорида натрия происходит гетерокоагуляция и образование лиофилизированной оболочки из частиц кремнезема на глобулах полимера, при этом скорость электролитной коагуляции латекса уменьшается. Образование крупных гибридных частиц (более 100 нм) способствует переходу концентрированного золя в гель. По мере укрупнения частиц и роста их концентрации, создаются условия для коагуляции на дальних расстояниях. Этот процесс сопровождается формированием «мостиков» из частиц кремнезема между гибридными частицами, что проявляется в формировании микрогелевых структур и росте вязкости что подтверждено данными фотонной корреляционной спектроскопии (ФЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) [2,3], Введение SiO_2 в виде гидрозоля существенно влияет на физико-механические свойства латексных пленок: более равномерное распределение компонентов по сравнению с введением наполнителей в сухой каучук на вальцах (или смесителе), снижение затрат энергии. Показатели пленок зависят от природы полимера и эмульгатора, присутствия в системе электролитов, режима сушки. Показано, что наиболее существенно модифицирующее влияние кремнезема на

свойства пленок на основе полибутадиенового карбоксилатного латекса СКД-1С (эмульгатор сульфонал) проявляется после вулканизации (нагревания в течение 80 мин при 140^0С). По сравнение с традиционно используемой белой сажей введение коллоидного кремнезема позволяет улучшить такие показатели пленок как прочность на разрыв, сопротивление раздиру. Формирование упорядоченной структуры глобул полимера, снижение степени набухания вулканизованных пленок в воде (по сравнению с не наполненным полимером или содержащим белую сажу). Рост относительного удлинения при разрыве в системах (в отличие от белой сажи). Отмеченные эффекты проявляются при достаточно низком содержании коллоидного кремнезема (до 2,5 -5,0 % масс SiO_2). Неизменный уровень остаточной деформации пленок, наполненных коллоидным кремнеземом, свидетельствует о постоянной скорости термоокислительного сшивания макромолекул. Для пленок полимера, наполненного нанодисперсным кремнеземом, выявлена линейная зависимость напряжения от деформации. При аналогичных условиях сушки латексные пленки, содержащие до 5мас.% частиц «белой сажи», обладают высокой прочностью при разрыве, но при этом их относительное удлинение и остаточная деформация существенно уменьшаются. Агрегативная устойчивость смесей синтетических латексов и коллоидного кремнезема является важным фактором при получении гибридных полимер-неорганических материалов [4,5]. Таким образом, введение силикатного наполнителя в виде нанодисперсного гидрозоля обеспечивает стабилизацию дисперсной системы и повышение упруго-прочностных показателей латексных пленок Другие преимущества гидрозоля: отсутствие седиментации, равномерное распределение по толщине слоя, более высокая адгезия пленок к подложке, большая прозрачность, меньшая усадка пленок. Полученные результаты позволяют считать этот вид наполнителя перспективным в различных областях, в частности для получения составов для пропитки шинного корда.

1. Н.А. Шабанова, П.Д. Саркисов Золь-гель технологии. Нанодисперсный кремнезем/М.:БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012.-328с2.

2. Н.А. Шабанова, Агрегативная устойчивость и структурообразование в бинарных смесях синтетического латекса и гидрозоля кремнезема / М.Н. Сергеева. // ЖПХ. 2011. Т.84. В. 8. с. 1360-1363

3. Вережников В.Н., Седых В.А., Шабанова Н.А., Сергеева М.Н., Бедеркин М.С Влияние дисперсности кремнезема и режима сушки на упруго-прочностные свойства латексных пленок // ЖПХ, 2008 Т. 81. № 4. с. 645-649

РАЗРАБОТКА КОМПОЗИТНЫХ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ MOF-СТРУКТУРЫ $CU_3(BTC)_2(H_2O)_3$ ДЛЯ ХРАНЕНИЯ МЕТАНА

Шилкина М.М., Маркова Е.Б..

Российский университет дружбы народов (РУДН), Москва

ebmarkova@gmail.com

С каждым годом возрастают потребности человечества в энергетических ресурсах, а их доставка до потребителя остается технически сложной задачей. В связи с этим, разработка материалов для хранения газов, а в частности метана является решением задачи по поиску новых теплоносителей для передачи энергетических ресурсов потребителю.

Эта цель может быть достигнута путем использования пористых композитных материалов, наиболее перспективными являются микропористые MOF. Поэтому нами был выбрана методика [1] синтеза MOF-199 структуры $Cu_3(BTC)_2(H_2O)_3$.

Синтезировали MOF из бензол–1,3,5-трикарбоновой кислоты (H_3BTC) и нитрата меди $Cu(NO_3)_2{\times}3H_2O$.

При нахождении на воздухе образец $Cu_3(BTC)_2(H_2O)_3$ сильно адсорбирует воду и цвет изменяется с темно-синего на голубой. Таким образом, за процессом адсорбции можно наблюдать визуально, что также может быть использовано для индикации поглощения веществ.

Для определении параметров пористой структуры проведена адсорбция паров азота при 77 К, измеренная на автоматической высоковакуумной установке ASAP 2020-MP Micromeritics, USA в интервале относительных давлений от 0.001 до 0.98. Предварительно образцы откачивали до остаточного вакуума менее 10-7 мм.рт.ст без нагревания. Общую удельную поверхность образцов определяли методом БЭТ из измеренных изотерм адсорбции. Поверхность мезопор рассчитывали с применением сравнительного MP метода, и также сравнительного метода t-plot (таблица 1).

Для увеличения поверхности и объема адсорбционного пространства, а так же для стабилизации металлоорганического образца, было решено модифицировать $Cu_3(BTC)_2(H_2O)_3$ мезопористым углем марки АРВ путем его пропитки, с целью получения сложной каркасной системы $Cu(BTC)_2$/АРВ. Но ожидаемого результата добиться не получилось и удельная поверхность вместо ожидаемого увеличения - снизилась (таблица 1). Но при этом следует отметить увеличение характеристической энергии адсорбции практически в два раза. Такое снижение удельной поверхности обосновывается образованием в ходе синтеза MOF-199 аморфной фазы, которая в случае нанесения на углеродный сорбент забивает имеющиеся микропоры и усложняет и без того не легкую стадию промывки.

Таблица 1. Адсорбционные характеристики композитных образцов.

образец	W_0, см^3/г	E^0, кДж/моль	x_0, нм	$S_{БЭТ}$, м^2/г	S_{me}, м^2/г	W_{me}, см^3/г
MOF-199	0.25	37.8	0.32	551.3	20.1	0.05
$Cu(BTC)_2$/АРВ	0.14	60.1	0.20	297.3	-	-

W_0 – объем адсорбционного пространства

E^0 - характеристическая энергия адсорбции

x_0 – размер пор (полуширина для щелевой модели)

$S_{БЭТ}$ – удельная поверхность рассчитанная по методу Брунауэра Эммета Теллера

S_{me} – поверхность мезопор

W_{me} – объем мезопор

Таким образом, благодаря выдающимся адсорбционным характеристикам и возможности рационального подбора органических и неорганических компонентов полимеров, что способствует тонкой регулировке сродства поверхности внутри пор по отношению к сорбируемым газам, могут служить идеальной платформой для нового поколения материалов, способных к эффективному хранению метана.

1. Pat. 6491740 US, B01J 20/22, Metallo-organic polymers for gas separation and purification / Wang (US) ; The BOC Group, Inc. – № 613735 ; filed 11.07.2000 ; ref.10.12.2002.

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Широкова А.Г., Богданова Е.А., Скачков В.М., Григоров И.Г., Сабирзянов Н.А.

Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург

chemi4@rambler.ru

В настоящее время невозможно представить без композиционных материалов успешно развивающимися такие области науки и производства как связь, электроника, медицина и многие другие. Поэтому синтез и изучение композитов представляет междисциплинарный интерес. Однако использование даже известных методов оценки к новым объектам с предположительным применением в определенной сфере дляполучения корректных результатов требует предварительных исследований. В данной работе предлагаются некоторые из них.

Поскольку ранее в ИХТТ УрО РАН были получены композиционные материалы с целью создания из них имплантатов [1, 2], то в результате проведенного изучения необходимо было дать оценку прочности и остеоинтеграции образцов. Исследуемый

композит представлял собой высокопористый ячеистый материал, покрытый слоем гидроксиапатита (ГАП).

Покрытие, нанесенное именно на пористую поверхность, ограничивает ассортимент способов оценки его прочности. Для выяснения корректности предлагаемого метода прочность сцепления слоя с металлической основой определялась разными методами. Хорошее соответствие результатов было получено путем воздействия центробежной силы и при ультразвуковой обработке образцов. Оба метода могут успешно применяться для определения прочностных характеристик исследуемых композитов [3].

Важным свойством материалов данного типа являются механические качества. Их исследовали методом микроиндентирования. На основе полученных данных установлены средние эффективные характеристики микромеханических свойств композита: твердость по Виккерсу, приведенный максимальный модуль упругости, доля упругой составляющей диссипации энергии, коэффициент релаксации микроползучести. Сделан вывод о целесообразности применения данного метода оценки микромеханических свойств для пористых биокомпозитов [4].

Скорость остеогенеза на поверхности покрытия имплантата определяется не только химическими свойствами материала, а во многом – поверхностным рельефом. Микрошероховатость поверхности является ключевым фактором для формирования костной ткани при адгезии остеобластов в организме [5]. Морфологию поверхности изучали на сканирующем электронном микроскопе JSM 6390LA (JEOL). Формирование 2D-изображения «псевдорельефа» осуществляли в режиме регистрации отраженных электронов, что позволяло получить композиционное, топографическое или общее изображение рельефа. 3D-изображение формировали из 2D с помощью дополнительного использования функции 2/3 (Create 3D by 2D) программы ScanMaster, управляющей работой сканирующего зондового микроскопа СММ-2000АТ [6].

1. Борисов С.В., Богданова Е.А., Григоров И.Г., Ермаков А.Н., Кожевников В.Л, Смирнов С.В., Шепатковский О.П., Широкова А.Г. Биосовместимый пористый материал и способ его получения. Патент РФ № 2541171. 21.11.2014.
2. Широкова А.Г., Богданова Е.А., Скачков В.М., Борисов С.В., Сабирзянов Н.А. Способ получения биомедицинского материала. Заявка на патент РФ № 2015116024 от 22.04.2015.
3. Богданова Е.А., Скачков В.М., Широкова А.Г., Сабирзянов Н.А. Исследование адгезионной прочности биоактивного покрытия на титановой матрице / VI международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов»: сборник материалов. - М: ИМЕТ РАН, 2015. с. 465-466.
4. Широкова А.Г., Богданова Е.А., Скачков В.М., Сабирзянов Н.А., Смирнов С.В. Исследование прочностных свойств покрытий биокомпозитов на основе пористого титана /

XIII Российско-Китайский симпозиум с элементами научной школы для молодежи «Новые материалы и технологии»: сборник трудов. - М.: Интерконтакт Наука, 2015. Т.1. с. 99-101.
5. Den Braber E.T. Quantitative analysis of fibroblast morphology an microgrooved surfaces with various groove and ridge dimensions // Biomaterials. 1996. V.17. No.21. P. 2037-2044.
6. И.Г. Григоров, А.Г. Широкова, Е.А. Богданова, В.М. Скачков, С.В. Борисов, Н.А. Сабирзянов. Исследование микроструктуры биокомпозитов на основе высокопористых ячеистых материалов методами сканирующей электронной микроскопии // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М.Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. - Тверь: Твер. гос. ун-т, 2015. - Вып. 7. с. 179-185.

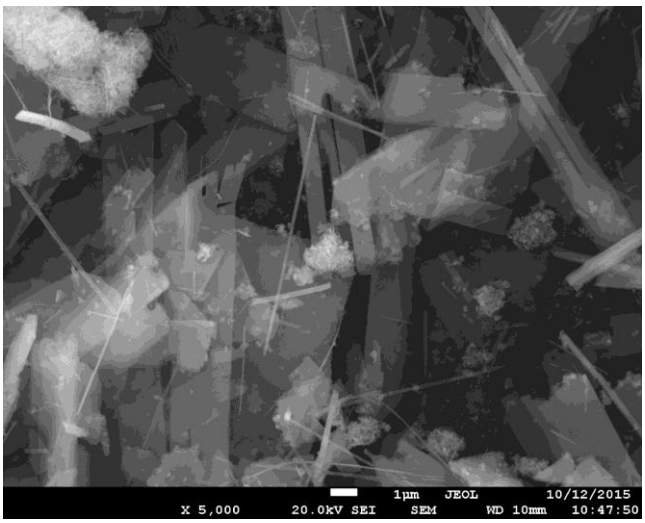
ИЗУЧЕНИЕ РОЛИ ТЕМПЛАТОВ В ПРОЦЕССЕ СИНТЕЗА ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ХЛОРИДА ИТТРИЯ

Юдина Е.П., Фролова А.В., Анненкова И.П.
Южно-Уральский государственный университет, Челябинск
yudinae@inbox.ru

Для использования соединений иттрия в процессах синтеза нанокерамики высокого качества необходимо добиться их однородной и устойчивой структуры. В этих целях наиболее часто применяют нитраты или хлориды иттрия [1–4]. При этом синтез проводят как в условиях близких к атмосферным [1, 2], так и в гидротермальных условиях [3, 4]. Следует отметить, что именно соединения, полученные из хлорида иттрия проявляют тенденцию к формированию чёткой структуры субмикронных размеров [3, 4]. В данной работе представлены результаты, полученные при введении темплатов на начальной стадии синтеза.

Образцы синтезировали из хлорида иттрия с введением в качестве гидролитического агента водного раствора гидроксида натрия. К полученной суспензии прибавляли лимонную кислоту (CA) или додедецилсульфат натрия (SDS) в качестве темплата. Синтез осуществляли в гидротермальных условиях при температуре 180°C в автоклаве с саморегулирующемся давлением и заполнением 75 %.

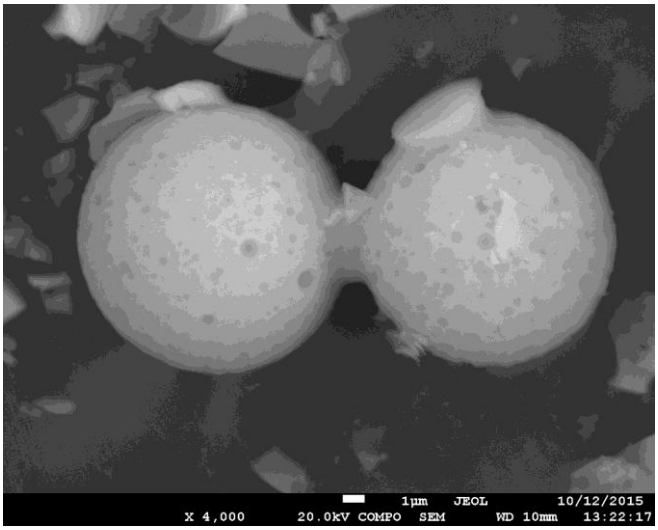
На рисунке 1 представлены микрофотографии образцов, синтезированных в присутствии додецилсульфата натрия при pH 8 и 10, соответствующих pH ниже и выше точки нулевого заряда гидроксида иттрия.

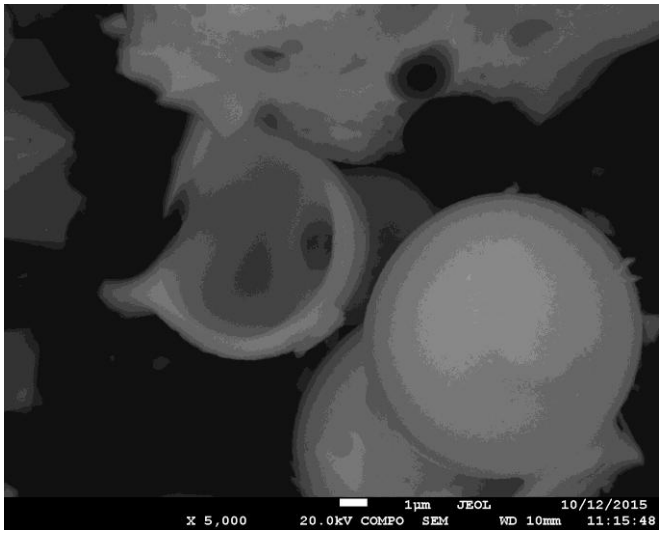


а) б)

Рис. 1 Микрофотографии продуктов, синтезированных из хлорида иттрия в присутствии додецилсульфата натрия: а) при pH 8; б) при pH 10.

При всех значениях pH не наблюдается однородная морфология. Совершенно иной результат получен при тех же условиях, но в присутствии лимонной кислоты (рис. 2). При данных условиях формируются фрагменты сферической формы диаметром около 10 мкм устойчивые к механическим воздействиям (перетиранию в агатовой ступке). Заметно, что при всех значениях pH образующиеся сферы содержат в своих стенках поры.





а) б)

Рис. 2 Микрофотографии продуктов, синтезированных из хлорида иттрия в присутствии лимонной кислоты: а) при pH 8; б) при pH 10.

Методом порошковой рентгеновской дифракции показано, что обрацы, синтезированные с применением додецилсульфата натрия обнаруживают кристаллические свойства (рис. 3), а образцы, полученные в присутствии лимонной кислоты, ренгеноаморфны. При pH ниже pH точки нулевого заряда форрмирующиеся образцы обладают большей кристалличностью, чем при pH выше pH точки нулевого заряда.

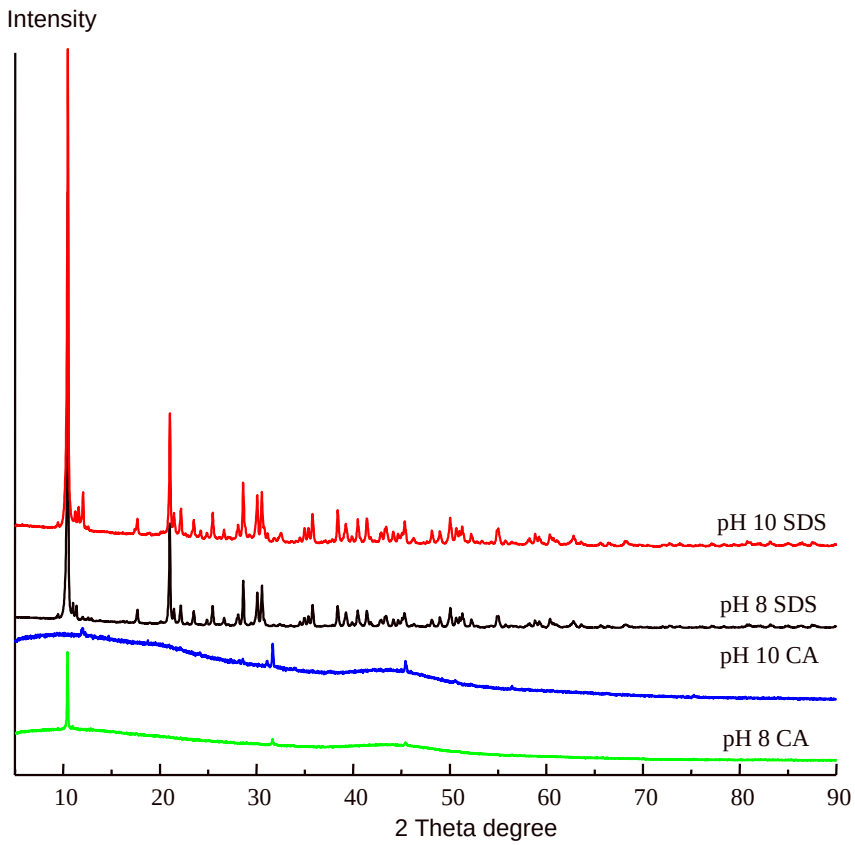


Рис. 3 Дифрактограммы образцов, полученных при разных pH в присутствии различных темплатов

Работа выполнена в рамках проектной части Государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации (грант № 16.2674.2014/K).

1. Mellado-Vázquez R., García-Hernández M., López-Marure A., López-Camacho P.Y., Morales-Ramírez A.J., Beltrán-Conde H.I. // Nanocrystallites Incorporating P-123. Materials, 2014, 7, P. 6768-6778.

2. Shahroosvand H., Najafi L., Mohajerani E., Khabbazi A., Nasrollahzadeh M.G. // J. Mater. Chem. C, 2013, 1, P. 1337–1344.

3. Gruar R.I., Tighe C.J., Muir J., Kittler J.T., Wodjak M., Kenyon A.J., Darr J.A., Jawwad A. // RSC Advances, 2012, 2, P. 10037–10047.

4. Yudina E.P., Frolova A.V., Krivtsov I.V., Avdin V.V. // Bulletin of South Ural State University. Ser. Chemistry, 2015, vol. 7, no. 1, P. 51-54.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ВУЛКАНИЗАТОВ СКЭПТ

Юловская В.Д., Рябенко М. М., Пешнев Б.В., Конончук Н.С.

Московский технологический университет (МИТХТ), Москва

yulovskaya@mitht.ru

Свойства нанокомпозиционных полимерных материалов в основном обусловлены свойствами полимерной матрицы, ее природой и специфическими особенностями, а также природой, формой и дисперсностью наноразмерных частиц.

Было исследование влияния углеродных нановолокон, полученных на Co - катализаторах, на физико-механические свойства и структуру синтетического этилен-пропилен-диенового каучука (СКЭПТ).

В работе использовался этилен-пропилен-диеновый каучук СКЭПТ 505, соотношение звеньев этилен-пропилен 60:40 (%), содержание ЭНБ 8% и вязкость 55 (ML1+4, 1250С), вулканизованный серусодержащей вулканизующей системой. В качестве наполнителя использовалось углеродное нановолокно (УНВ), полученное на кобальтовом катализаторе отмытое и не отмытое от металла, деметаллизация проводилась промыванием волокон концентрированной серной кислотой, при этом содержание металла в образце снижалось с 38 - 40% до 0,2 – 2% масс. Концентрация волокон в каучуке 2% от массы каучука. Внешний диаметр УНВ составляет 28 нм. Установлено, что деметаллизация волокна приводит к увеличению внутреннего диаметра на 20%.

Волокно хорошо распределено по всему объему каучука и ориентировано, в основном, по направлению вальцевания (СЭМ), имеет структуру «елка» (рисунок).Также можно видеть крупные агломераты, которые образуются преимущественно при введении деметаллизированного волокна, что является главной проблемой получения каучуков с равномерным распределением волокон по всему объему.

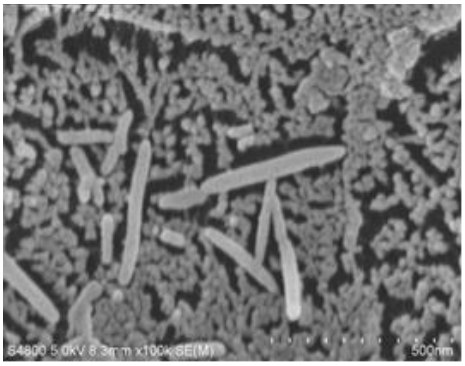


Рис.1 . Распределение УНВ в матрице СКЭПТ

Волокна, полученные на Co – катализаторе улучшают физико-механические характеристики, повышается молекулярная подвижность полимерных цепей. Волокно, очищенное от металла, повышает модуль и прочность вулканизатов почти в 2 раза, по

сравнению с вулканизатами исходной смеси, не содержащей волокна и с волокном, неочищенным от металла. Введение этих волокон понижает температуру стеклования вулканизатов каучука на 5 градусов от -40 до -45С, что расширяет температурный диапазон эксплуатации материала.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СОСТАВА $Pb_8Ln_2(GeO_4)_4(VO_4)_2$

Яблочкова Н.В., Тараненко Е.А., Овчаренко Т.В., Буровина О.С.
Донецкий Национальный Университет, Донецк
n.v.yablochkova@gmail.com

Стремительное развитие новых технологий ставит перед исследователями проблему создания материалов, обладающих полным набором оптимальных физико-химических характеристик. Часто практически значимым комплексом свойств обладают не индивидуальные соединения, а твердые растворы на их основе. Модифицирование существующих веществ различными добавками влечет за собой изменение существующих и появление новых функциональных характеристик. Материалы со структурой апатита находят широкое применение в качестве люминофоров, катализаторов, сорбентов, лазерных материалов, твердых электролитов с высокой ионной проводимостью. Наиболее изученное соединение данного семейства - кальциевый гидроксиапатит. Это основа кальций-фосфатной керамики, которая активно используется в медицине. Родственные аналоги апатита, содержащие в своем составе вместо фосфатных групп другие ионы (VO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, GeO_4^{3-} и т.д.), изучены не так подробно, хотя могут быть перспективными в практическом плане.

В данной работе определены условия синтеза твердых растворов $Pb_8Ln_2(GeO_4)_4(VO_4)_2$ *(где Ln – La, Pr, Nd)*, уточнена кристаллическая структура и изучены электрофизические свойства.

На основании литературных данных, а также экспериментальным путем был выбран метод синтеза. Фазовый состав образцов контролировали методом РФА. Рентгенограммы снимали на дифрактометре ДРОН-3 с использованием CuK_α-излучения и *Ni* фильтра. Скорость движения счетчика составляла 2° в минуту (2θ). Для уточнения кристаллической структуры использовался массив экспериментальных интенсивностей и углов отражения в интервале от 15 до 140° (2θ), полученных из поликристаллических образцов в пошаговом режиме съемки на том же дифрактометре. Время экспозиции в каждой точке и шаг сканирования составляли соответственно 10 секунд и 0,05°. Расчет проводили с использованием программы FullProf.2k (version 2.80) из пакета программ WinPLOTR. В качестве исходных данных для расчетов использовали координаты атомов в

гидроксиапатите кальция. С помощью измерения импеданса на измерителе LCR Meter DE-5000 на переменном токе при частотах 100 Гц, 1000 Гц, 10 кГц, 100 кГц получили зависимость электрической проводимости образцов от температуры. Вычислены значения энергии активации образцов.

Керамические материалы

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОДИСПЕРСНОГО БЕНТОНИТА С ВЫСОКИМИ ТЕКСТУРНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Агаева З.Р., Джабаров Э.Э., Иманова Н.А., Велиева Н.В, Ягубов А.И.
Институт катализа и неорганической химии НАНА, Баку

Керамика, как перспективный надежный доступный материал будущего, постепенно вытесняет с промышленного рынка металлы и полученные на их основе сплавы. Особое внимание привлекают бентониты, характеризующиеся низкой стоимостью и большими запасами. Природные глины широко применяются в качестве композитов на основе полимерных соединений, адсорбентов для ионов тяжелых металлов, катализаторов в фотохимических реакциях, керамике, при бумажном заполнении и покрытии, датчиках и биодатчиках. Объём добычи бентонитовых минералов в мире в последнее время стабильно растет и составляет около 10 млн тонн ежегодно. Наиболее часто в качестве сорбентов используются глины монмориллонитовой-смектитовой и каолиновой групп. Смектитовая группа относится к полезным ископаемым минералам моноклинических неметаллических глин, составленных из гидратированного натрия, кальция и силиката алюминия, с расширенной кристаллической решеткой. Аморфное замещение вызывает абсолютное уравновешенное состояние между катионами таким образом, когда вода перемещается между слоями кристаллической решетки и придает обменным катионам пластичные свойства. Такой богатый минералогический состав, а также высокая пористость и характер ионообменного комплекса минералов указанных пород обуславливает ее высокую сорбционную способность, что наблюдается по отношению к сорбции тяжелых металлов. Большую роль в этом оказывает слоистая структура алюмосиликатных сорбентов, состоящая из двух внутренних четырехгранных листов, которые образуют с глиноземом восьмигранник, сплошные связи которого между слоями слабые и имеют расщелину, позволяющую воде и другим молекулам растекаться между слоями.

В данной работе представлены результаты по получению модифицированных форм Na-бентонита в сочетании с термической активацией, изучения некоторых физико-химических характеристик. В результате комплексного исследования качественного минерального состава бентонита методом рентгенографии и термогравиметрии определено, что основным минералом бентонита является монтмориллонит. Он обладает самой высокой среди глинистых минералов емкостью катионного обмена до (90-120 мг/экв) 100 г сухой глины. Надо отметить, что главный минерал смектитов – монтмориллонит, относится к классу природных наночастиц, его параметры в поперечном сечении не превышают 20-100 нм, в толщине 10-15 нм. Ионообменный комплекс бентонита представлен ионами натрия, калия, кальция и магния. Суммарное содержание катионов в ионообменном комплексе бентонитовых глин составляет 36.4 ммоль/100 г. Исследование

минералогического состава бентонита осуществляли методами рентгенографического, термогравиметрического анализов и инфракрасной спектроскопии. Общая пористость и удельный суммарный обьём пор оценивали по значениям кажущейся и истинной плотности. Удельную поверхность определяли хроматографическим способом по тепловой десорбции аргона. В результате замещения ионов щелочноземельных металлов в ионообменном комплексе на ионы натрия, содержание последних возрастает почти в ~4.1 раза, что приводит к увеличению ионообменной ёмкости до 47.6 ммоль/100 г. Для оценки катионообменной ёмкости бентонита использовали метод поглощения катионного красителя. Установлено, что бентонитовые образцы проявляют высокую адсорбционную способность по отношению к органическому красителю, в том числе при повышенной адсорбционной нагрузке. Измеренная ёмкость катионного обмена изменялась в пределах 21.6-26.4 ммоль/100 г. Выявлено, что изменение степени дисперсности и агрегированности бентонита при модифицировании его хлоридом натрия в сочетании с термической активацией (600°С включительно) ведет к повышению адсорбционной ёмкости образцов за счет увеличения общей поверхности граней.

Таблица 1. Адсорбционные свойства по отношению к метилену голубому природного и модифицированного бентонитов

Показатели	Величина показателей	
	Бентонит	
	Природный	Модифицированный хлоридом натрия
Степень адсорбции, мг/г	71.3	86.5
Ёмкости катионного обмена, ммоль/100 г сухого вещества	21.6	26.4
Степень поглощения, % при адсорбционной нагрузке, мг/г 36.9 74.7 149.0	96.8 91.7 54.6	97.9 92.8 55.3

В интервале температур от 200-600°С прочность бентонитовых образцов увеличивается. Термическая активация, предварительная сушка при температуре 100°С, а затем 200°С, 400°С и 600°С улучшают адсорбционные свойства и способствуют развитию поверхности бентонитов, что связано с освобождением от воды адсорбционного

пространства. При прокаливании при температуре до 600°С удаляется структурно связанная вода. Уменьшение удельной поверхности при прокаливании при температуре 800°С может обуславливаться химическим взаимодействием слагающих породы оксидов, сопровождающимся формированием кристаллических структур других типов, что является причиной изменения адсорбционных свойств бентонитов, модифицированных хлоридом натрия. Образец, прокаленный при 200°С, характеризуется наиболее развитой поверхностью.

Таблица 2. Адсорбционные свойства природного и модифицированных бентонитов в зависимости от температуры прокаливания

Бентонитовые образцы	Степень адсорбции красителя, мг/г при температуре прокаливания, °С			
	200	400	600	800
Природный	45.0	37.9	10.6	4.3
Модифицированный	70.0	45.8	10.9	4.6

Во всем диапазоне исследованных температур термообработки механическая прочность гранул возрастает. Для обоих образцов, прокаленных при 400-600°С, эта величина повышалась до 4.0-5.5 раз.

1. Чвалун С.Н., Новокшонова Л.А., Коробко А.П., Бревнов П.Н. Полимер-силикатные нанокомпозиты: физико-химические аспекты синтеза полимеризацией *in situ* // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2008. Т. LII. № 5. С. 52-57.
2. Phillips M., Cataneo R.N., Cummin A.R., Gagliardi A.J., Gleeson K., Greenberg J., Maxfield R.A., Rom W.N. Detection of lung cancer with volatile markers in the breath // Chest, 2003. Vol. 123(6). P. 2115-2123.

КЕРАМИЧЕСКИЕ МЕШАЛКИ ДЛЯ ВАРКИ ОПТИЧЕСКИХ СТЕКОЛ

Акимутина Ю.В.[1], Захаров А.И.[1], Балуева А.В.[1,2]
[1]*Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва*
[2]*ОАО Лыткаринский завод оптического стекла, Лыткарино*
y.akimutina@yandex.ru

В обеспечении качества оптического стекла (оптической однородности, высокого светопропускания, ограниченного содержания примесей, пузырей и камней) значительную роль играет огнеприпас – сосуды, в которых ведется варка стекла, и керамические мешалки, предназначенные для перемешивания стекломассы при высоких температурах. Мешалки

имеют сложную форму и основный способ их формования – шликерное литье в пористые формы. Требования к этим изделиям включают в себя высокую механическую прочность, термическую стойкость и стойкость к расплаву стекла [1]. Для обеспечения стойкости в составе массы для изготовления мешалок содержится большое количество шамота, снижающего дисперсионную устойчивость шликера, который должен обладать хорошей текучестью и умеренно тиксотропными свойствами. Для увеличения срока службы мешалок их производят способом наливного литья с образованием массивного сплошного изделия.

На поверхность стекловаренных сосудов (горшков), работающих в паре с мешалками, наносят специальные покрытия, выполняющие функцию защиты от разъедания стеклом за счет увеличения плотности и прочности поверхности [2]. Защитные свойства покрытия, в первую очередь, определяются его химическим составом, а также близкими значениями усадки, коэффициента термического расширения и теплопроводности.

Целью работы являлось получение керамической мешалки с защитным покрытием, наносимым способом сливного шликерного литья.

В состав защитного покрытия входили шамот трех фракций и огнеупорная глина (20 масс. %). Шликер готовили следующим образом: к глине, предварительно взвешенной в соответствии с рецептом, добавили фракционного шамота и тщательно перемешивали. Увлажняли массу водой до влажности 20 масс. %, добавляли электролит в количестве 0.5 масс. % на сухое вещество, и смешивали лопастной мешалкой в течение 20 минут. Текучесть по Форду составила 1 мин 8 сек.

Состав керамической мешалки включал в себя трех фракционный шамот, глину (20 масс. %) и каолин (20 масс. %). Шликер готовили аналогичным образом. По общепринятым методикам были определены реологические свойства полученых шликеров и их литейные свойства [3]. Результаты представлены на рис. 1 и 2.

На рис. 1 представлены зависимости набора массы шликеров для формования мешалки и покрытия. Из-за меньшего содержания глинистой составляющей и, соответственно, лучшей фильтрующей способности, набор массы шликера для формования покрытия значительно опережает набор массы шликера для формования мешалки.

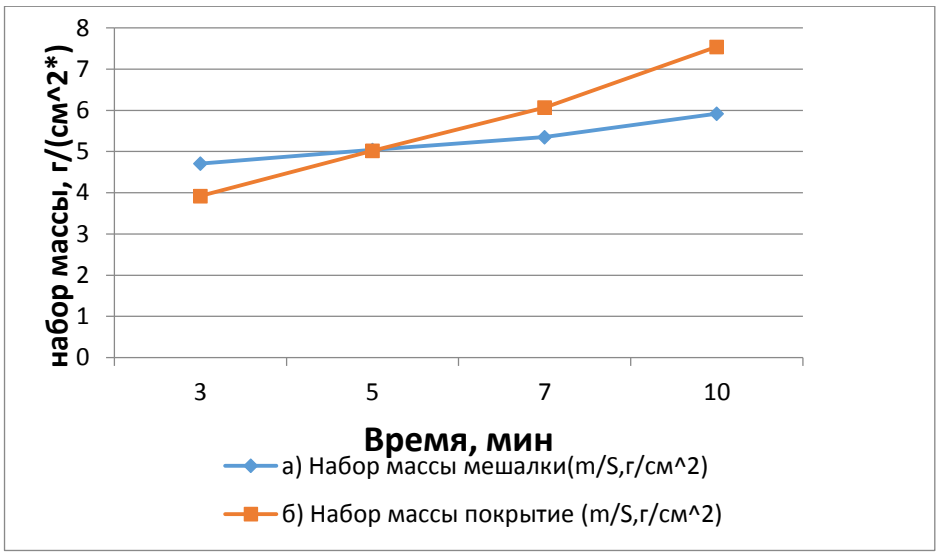


Рис. 1. Зависимости набора массы из шликеров для формования, а – мешалки, б – покрытия

Были определены зависимости вязкости и скорости сдвига (рис. 2) от напряжения сдвига приготовленных шликеров. Шликера отличались низкой вязкостью, тиксотропным поведением.

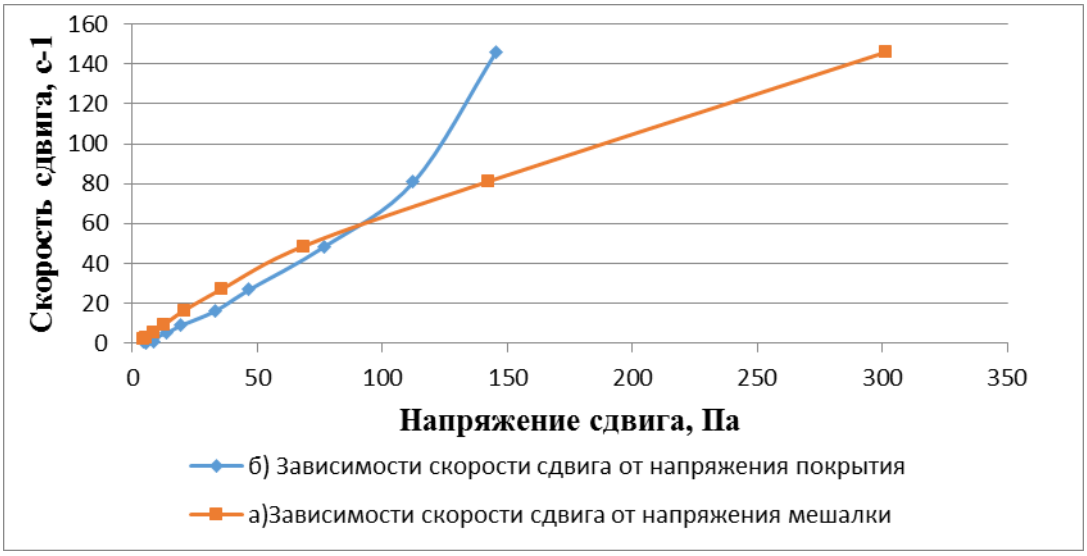


Рис. 2. Зависимости скорости сдвига от напряжения сдвига шликеров для формования, а – мешалки, б – покрытия

Мешалку с покрытием изготавливали следующим образом. После приготовления шликера для покрытия, его заливали в гипсовую форму и оставляли на 15 минут, затем переворачивали форму и сливали избыток шликера. После выдержки в форму заливали приготовленный шликер для мешалки. Шликер заливали через специальное приспособление для того, чтобы избежать размыв уже набранного слоя покрытия. После заполнения формы шликером и выдержки ее переворачивали. Спустя сутки полуфабрикат

мешалки извлекали из формы (рис. 3), сушили, заглаживали, затирая неровности. Обжиг изделия вели при максимальной температуре 1050°С с выдержкой в течение 2 часов.

Усадка изделия составила 0.5%, что соответствовало требованием технологии.

Рис. 3. Полуфабрикат мешалки в гипсовой форме

В результате выполненной работы были приготовлены шликера для формования мешалки и покрытия, обладающие хорошими литейными свойствами. Способом шликерного литья с использованием одной формы была изготовлена мешалка с защитным покрытием.

1. Андрианов Н.Т., Гаспарян М.Д., Андреева Ж.В., Захаров А.И., Игнатов А.И., Кожевников А.А. Модернизация участка производства керамических мешалок для варки оптических стекол. Научно-практическая конференция «Оптико-электронные комплексы наземного и космического базирования». Тезисы докладов. Общественная академия «Контенант». ЛЗОС, 2014. С. 121-122.

2. Крехова Е.Ю., Поздняков А.Е., Гаспарян М.Д., Захаров А.И., Попова Н.А. Стекловаренные сосуды для малотоннажного производства оптического стекла // Ж. Стекло и керамика, 2014. №7. С. 21-25.

3. Андрианов Н.Т., Беляков А.В., Власов А.С., Гузман И.Я., Лукин Е.С., Мальков М.А., Мосин Ю.М., Скидан Б.С. Практикум по технологии керамики. Под ред. проф. И.Я. Гузмана. М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2000, 336 с.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ С ПРОТОННОЙ ПРОВОДИМОСТЬЮ В СИСТЕМЕ $Ba_2In_2O_5$–Ba_2InNbO_6

Алябышева И.В., Матвеев Е.С., Тарасова Н.А., Кочетова Н.А., Анимица И.Е.
Уральский федеральный университет, Екатеринбург
I.V.Alyabysheva@urfu.ru

Сложный оксид бария-индия $Ba_2In_2O_5[V_o]_1$ имеет структуру браунмиллерита и характеризуется большим числом структурных вакансий кислорода V_o (~16.7% от общего числа анионных позиций) [1-2]. Наличие вакансий обуславливает кислородно-ионный перенос в сухой атмосфере, а во влажной – возможность внедрения молекул воды в структуру и возникновение протонной проводимости [3]. Однако большое количество дефектов приводит к их упорядоченному расположению, что обуславливает высокие значения энергий активации переноса ионов и, соответственно, низкие значения электропроводности в среднетемпературной области.

Для улучшения электротранспортных свойств $Ba_2In_2O_5$ необходимо стабилизировать высокотемпературную модификацию структуры, где вакансии кислорода разупорядочены. Один из способов – гетерогенное допирование, то есть создание композиционных материалов. Из литературы известно, что для низкотемпературных протоников (например, кислых солей $CsHSO_4$, CsH_2PO_4) введение инертной гетерофазной добавки может способствовать стабилизации модификаций, неустойчивых при обычных условиях, и приводить к росту значений электропроводности за счет образования аморфизированных высокодефектных слоев на границах раздела фаз [4]. Для высокотемпературных протонных электролитов определенная трудность заключается в выборе системы, в которой компоненты будут хорошо сопрягаться между собой, не претерпевая химического взаимодействия при высокотемпературной обработке. В литературе показано, что в системе сложных оксидов $Ba_2In_2O_5$–Ba_2InNbO_6 отсутствуют значимые области гомогенности, то есть образование твердых растворов $Ba_2In_{2-x}Nb_xO_{5+x}$ не происходит [5]. В связи с этим двухфазные образцы $(1-x)Ba_2In_2O_5 \cdot xBa_2InNbO_6$ представляют интерес для исследования, поскольку в данных системах возможна реализация композитного эффекта.

В настоящей работе было проведено комплексное исследование композиционных образцов $(1-x)Ba_2In_2O_5 \cdot xBa_2InNbO_6$: изучены особенности их фазового состава и морфологии, возможность поглощения молекул воды из газовой фазы, транспортные свойства (O^{2-}, H^+ - проводимости) при варьировании температуры, парциального давления паров воды (pH_2O) и кислорода (pO_2) в атмосфере.

Образцы $(1-x)Ba_2In_2O_5 \cdot xBa_2InNbO_6$ ($0 \le x \le 1$) были получены методом твердофазного синтеза при одновременной зашихтовке всех компонентов и аттестованы методом РФА. Установлено, что образование твердых растворов на основе индата бария происходит в

очень узкой области составов 0<x≤0.05, остальные образцы являются двухфазными, содержат фазу структуры типа браунмиллерита (твердый раствор на основе $Ba_2In_2O_5$, предельный состав которого можно записать как $Ba_2In_{1.95}Nb_{0.05}O_{5.05}$) и фазу структуры типа перовскита (Ba_2InNbO_6). Поскольку состав твердого раствора близок к индату бария, для простоты будем рассматривать композиционные составы как $(1-x)Ba_2In_2O_5 \cdot xBa_2InNbO_6$.

По данным сканирующей электронной микроскопии образцы $(1-x)Ba_2In_2O_5 \cdot xBa_2InNbO_6$ мелкокристаллические, неоднородные. Зерна имеют разную форму и размеры, для композитов с малым содержанием кубической фазы Ba_2InNbO_6 различаются зерна субмикронных размеров. По данным ДСК-исследования взаимное распределение компонентов в системе $Ba_2In_2O_5$–Ba_2InNbO_6 носит эвтектический характер. Температура эвтектики составляет 1355°C. Поскольку конечная обработка образцов для измерений велась при 1400°C, в процессе отжига в спрессованных таблетированных образцах происходило образование особой микроструктуры с вкраплениями эвтектики.

Данные термогравиметрии и масс-спектрометрии показали, что все исследуемые образцы способны к обратимому взаимодействию с парами воды. Степень гидратации образцов $(1-x)Ba_2In_2O_5 \cdot xBa_2InNbO_6$ пропорциональна количеству в них кислородно-разупорядоченной фазы $Ba_2In_2O_5$.

Для определения протонного переноса электропроводность композитов была изучена в атмосферах различной влажности. Анализ температурных зависимостей проводимости, как в сухой, так и во влажной атмосфере показал, что при добавке кубической фазы менее 50 мол % (x<0.5) величина общей электропроводности образцов $(1-x)Ba_2In_2O_5 \cdot xBa_2InNbO_6$ на 1-2 порядка превышает значения, полученные для фаз $Ba_2In_2O_5$ и Ba_2InNbO_6, при более высоких значениях параметра x − электропроводность падает. В целом, показано, что общая электропроводность системы $Ba_2In_2O_5$–Ba_2InNbO_6 не является суммой проводимостей составляющих фаз, а обусловлена наличием композитного эффекта. Для высокотемпературных протонных проводников подобный композитный эффект выявлен впервые. Во влажной атмосфере ($pH_2O=2\cdot10^{-2}$ атм.) по сравнению с сухой ($pH_2O=3\cdot10^{-5}$ атм.) при T<600°C электропроводность существенно возрастает за счет появления протонной составляющей проводимости.

Анализ проводимости в зависимости от pO_2 показал, что композиционные образцы обладают смешанным ионно-дырочным типом проводимости. Наиболее высокопроводящие составы (20, 30 мол % фазы Ba_2InNbO_6, т.е. x=0.2, 0.3) имеют преимущественно ионный характер проводимости с существенным вкладом протонной проводимости во влажной атмосфере ниже 600°C.

С целью определения перспектив практического использования композиционных электролитов $(1-x)Ba_2In_2O_5 \cdot xBa_2InNbO_6$ было проведено исследование химической устойчивости образцов в атмосфере влажного CO_2 при температуре 600°C в течение 3.5 часов. Показано, что образец с наибольшей проводимостью (20 мол % фазы Ba_2InNbO_6)

быстро деградирует в среде углекислого газа с образованием карбоната бария $BaCO_3$ и оксида индия In_2O_3 за счет разрушения $Ba_2In_2O_5$. Фаза Ba_2InNbO_6 и композиционные образцы с содержанием Ba_2InNbO_6 более 67%, напротив, в условиях эксперимента проявили устойчивость к атмосфере влажного CO_2: наблюдалось сохранение фазового состава образцов и их электропроводности. Стабильность компонента $Ba_2In_2O_5$ для образцов с большим содержанием Ba_2InNbO_6, вероятно, связана с кинетическими затруднениями процесса его взаимодействия с углекислым газом.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-33-00285.

1. Speakman S.A., Richardson J.W., Mitchell B.J., Misture S.T. // Solid State Ionics, 2002. Vol. 149. P. 247-259.
2. Zhang G.B., Smyth D.M. // Solid State Ionics, 1995. Vol. 82. P. 161–172.
3. Zhang G.B, Smyth D.M. // Solid State Ionics, 1995. Vol. 82. P. 153–160. Fisher W., Reck G., Schober T. // Solid State Ionics, 1999. Vol. 116. P. 211–215.
4. Пономарева В.Г., Шутова Е.С. // Электрохимия, 2007. Том 43. № 5. С. 547-553.
5. Rolle A. Nouvelle phases derives de $Ba_2In_2O_5$: comprehension des mecanismes de substitution et de diffusion des ion oxyde: diss. … la grade de docteur: soutenu 26.09.2005 / Rolle Aurélie. – Lille, 2005. 197 p.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННОГО ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ В НИЗКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЧИСТОГО ГИДРОКСИДА И ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Амбарян Г.Н.
Объединенный институт высоких температур РАН, Москва
ambaryan1991@gmail.com

Стремительное развитие высокотехнологичных отраслей производства приводит к повышению спроса на гидроксид и оксид алюминия, которые широко используются при производстве лазеров, оптических систем, современных интегральных схем, светодиодов, защитных стекол, огнеупорных изделий, катализаторов, сорбентов и т. д. Гидроксид алюминия обладает способностью адсорбировать многие вещества, это открывает возможности по его использованию в процессах очистки различных сред, включая питьевую воду.

Главной проблемой при производстве корунда высокой чистоты является высокая стоимость сырья для его производства, а также сложность существующих технологий, включающих многочисленные стадии его химической очистки. В промышленных масштабах

высокочистый оксид алюминия получают из металлургического глинозема, имеющего чистоту 99.7% (марка Г-100). Технология химической очистки глинозема от примесей развита за рубежом, но, ввиду сложного аппаратного оформления, стоимость получаемого продукта резко возрастает [1]. Однако исследования, направленные на улучшение данной процедуры, по-прежнему проводятся [2,3].

Цель работы – разработка технологии получения и исследование гидроксида и оксида алюминия с последующим применением в различных областях производства.

В процессе работы проводились экспериментальные исследования по окислению алюминия различных марок в виде гранул и стружки в низкоконцентрированной щелочной среде. Исследовались влияния таких параметров, как соотношение ж-т, различная концентрация раствора, формы частиц алюминия, скорость перемешивания, а также химическая чистота исходных реагентов.

В результате исследований были подобраны оптимальные параметры проведения реакции и налажен технологический процесс с целью максимального выхода гидроксида алюминия и получения водорода. Суммарное содержание примесей в образцах оксида алюминия составляют ≤ 100 ppm.

Экспериментальные исследования по окислению алюминия проводились в автоклаве с верхнеприводной магнитной мешалкой, структурная пневмогидравлическая схема на блок механохимически активированного окисления алюминия представлена на рисунке 1.

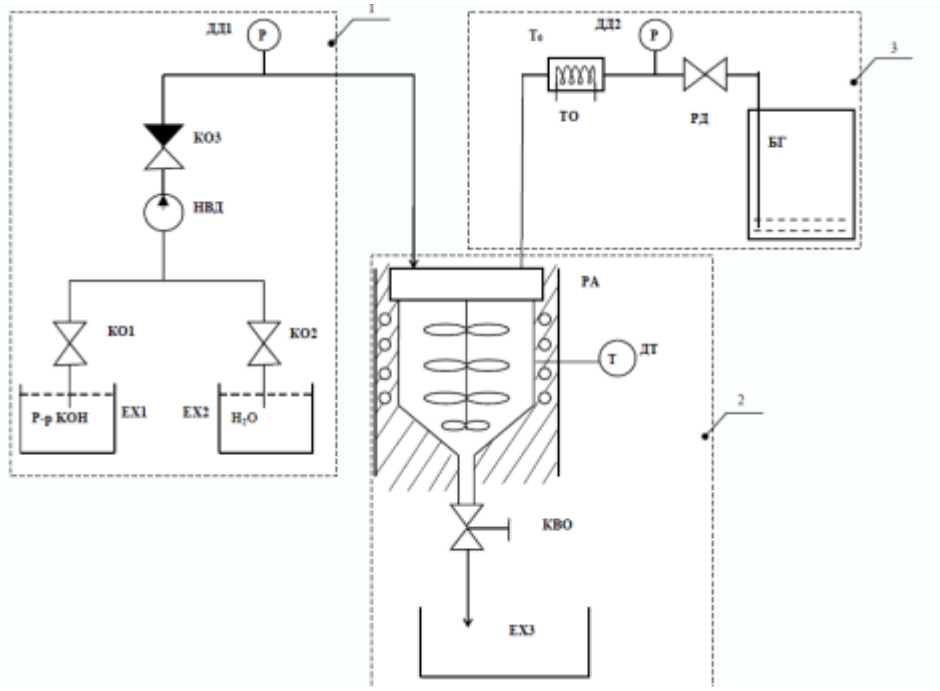


Рис. 1. Схема установки для получения гидроксидов и оксидов алюминия

Блок механохимического окисления состоит их 3 отделов: 1 – отдел подготовки растворов, 2 – отдел химического взаимодействия, 3 – утилизация водорода и получения энергии.

Благодарю Григоренко А.В., Дудоладова А.О., Лисицина А.В., Власкина М.С., Школьникова Е.И., Жука А.З. за помощь в выполнении работы.

1. Серёдкин, Ю.Г. Разработка электрохимической технологии получения оксида алюминия высокой чистоты — сырья для производства лейкосапфиров, 2010 г.
2. Schrems Marcus Georg, BASF SE, Dürr Anna Katharina, Huber Günther, Zerpa Unda Jesus Enrique, Freitag Katrin, Eichholz Christian, Ruslim Franky. Process for preparing high-purity aluminum oxide by purification of alumina, 3 September 2013.
3. China Shenhua Energy Co., Ltd. Method for making aluminum oxide by utilizing crystalline aluminum chloride, 23 April 2014.

ТРАЕКТОРИИ ФАЗ В Т-Х-У ДИАГРАММЕ TiO_2-Al_2O_3-SiO_2

Асылова С.В.[1], Луцык В.И.[1,2], Зеленая А.Э.[2], Бимбаев Э.С.[2]
[1]*Бурятский государственный университет, Улан-Удэ*
[2]*Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ*
vluts@ipms.bscnet.ru

Т-х-у диаграмма этой системы отличается [1-3] расслаиванием расплава и конгруэнтно плавящимися соединениями $R_1=3Al_2O_3{\cdot}2SiO_2$ и $R_2=Al_2O_3{\cdot}TiO_2$. Ее модель (рис. 1) формируют купол расслаивания (i), 5 поверхностей ликвидуса (q), 17 линейчатых поверхностей ($3i^r+14q^r$), 3 горизонтальных комплекса при температурах нонвариантных точек (h_E, h_{Q1}, h_{Q2}) и 2 вертикальные плоскости (v_{BR2}, v_{R1R2}), являвшиеся вырожденными триадами линейчатых поверхностей солидуса и сольвуса на границах двухфазных областей B+R2, R1+R2. Поверхности разграничивают 8 двухфазных областей (L_1+L_2, L+A, L+B, L+C, L+R1, L+R2, B+R2, R1+R2), и 11 - трехфазных (L_1+L_2+A, L+A+B, L+A+R2, L+B+R1, L+B+R2, L+C+R1, L+C+R2, L+R1+R2, A+B+R2, B+R1+R2, C+R1+R2).

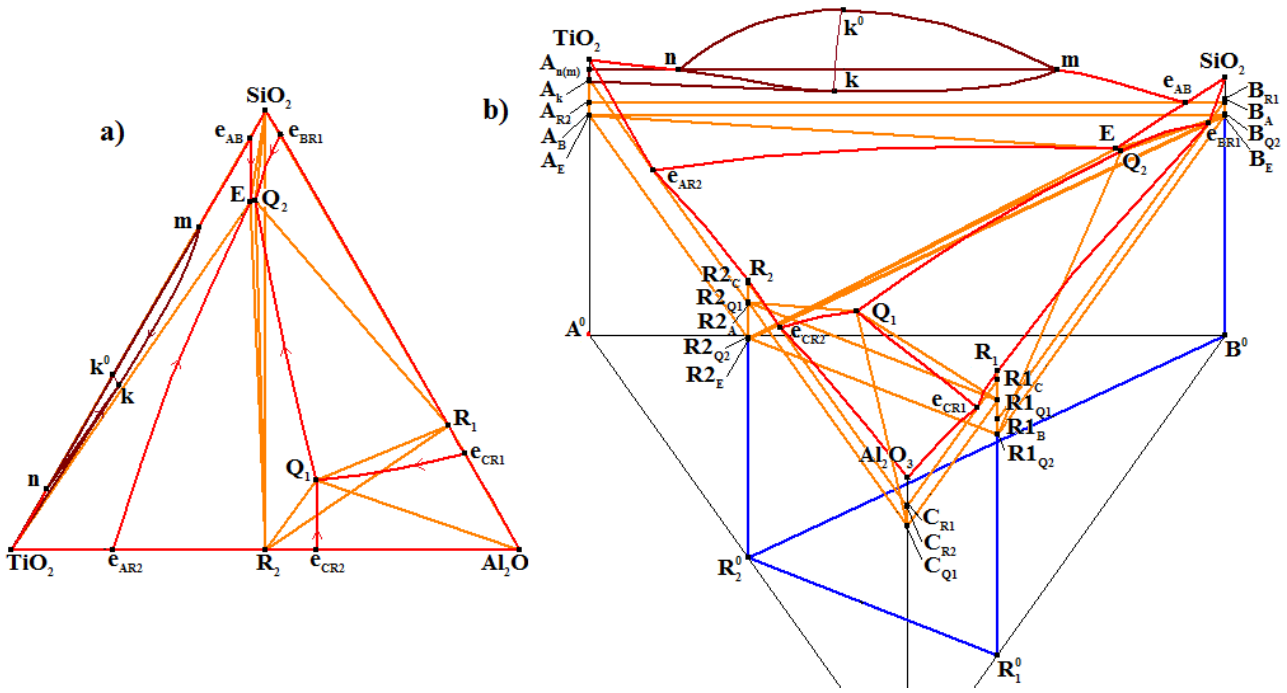


Рис. 1. Концентрационная проекция и T-x-y диаграмма TiO_2-SiO_2-Al_2O_3

На основе модели проанализированы траектории расплава (рис. 2а) для состава G (0.194; 0.198; 0.608) на параллельной TiO_2-Al_2O_3 изоплете (рис. 2 с) M(0.194; 0.806; 0)-N(0.194; 0; 0.806), который пересекает фазовые области L+R1, L+C+R1, L+R1+R2 и B+R1+R2 и 2 горизонтальные плоскости четырехфазных перегруппировок масс: $L^{Q1}+C \rightarrow R_1^{Q1}+R_2^{Q1}$ и $L^{Q2}+R_1 \rightarrow B^{Q2}+R_2^{Q2}$.

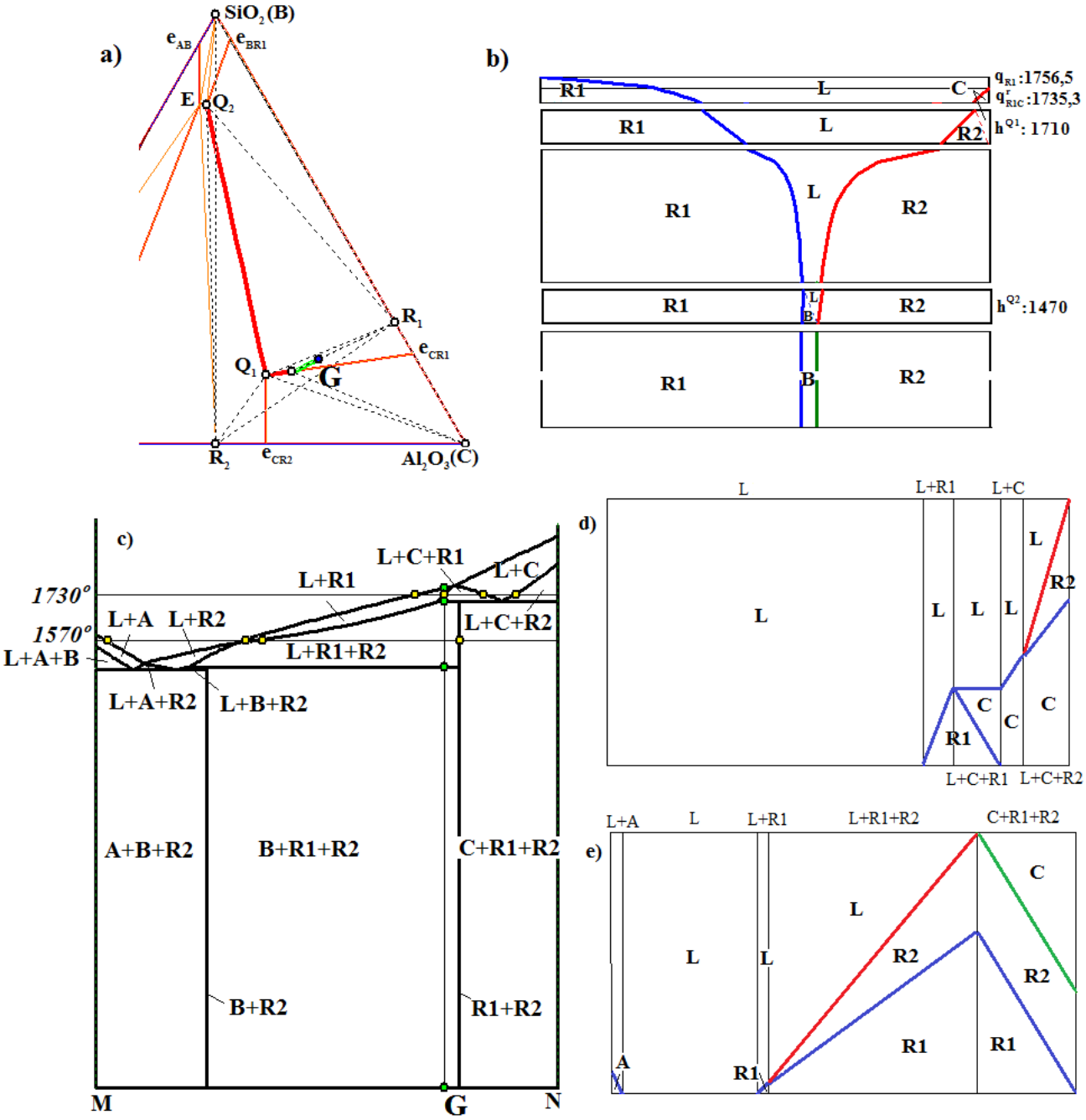


Рис. 2. Траектория расплава G (a), изоплета MN (c) и диаграммы вертикального (b) и горизонтальных (d,e) матбалансов

В области L+R1 состав расплава изменяется по лучу R_1G до линии ликвидуса $e_{CR1}Q_1$. Далее центр масс G попадает в область L+C+R1 и состав расплава перемещается по линии $e_{CR1}Q_1$, а после пересечении области L+R1+R2, между горизонтальными симплексами $R_1R_2Q_1$ и $R_1R_2Q_2$, изменяется по линии Q_1Q_2., попадая в итоге в область B+R1+R2.

Этапы солидификации подтверждают диаграмма вертикального матбаланса (рис. 2b). После двухфазной области, где протекает реакция $L^1 \rightarrow R1^1$, состав G пересекает линейчатую поверхность q^r_{R1C} на границе трехфазной области L+C+R1 с протеканием реакции $L^e \rightarrow C^e + R1^e$. При температуре Q_1 происходит четырехфазная перегруппировка масс

$L^{Q1}+C \rightarrow R_1^{Q1}+R_2^{Q1}$, в результате которой кристаллы C полностью расходуются (и не входят в итоговой набор микроструктуры), а доля кристаллов R1 и R2 увеличивается. Затем, после постперитектической эвтектической реакции $L^{еп} \rightarrow R1^{еп}+R2^{еп}$, центр масс участвует в нонвариантной реакции $L^{Q2}+R_1 \rightarrow B^{Q2}+R_2^{Q2}$ и переходит в трехфазную область B+R1+R2.

В результате концентрационное поле, которому принадлежит состав G, имеет следующий набор микроструктурных составляющих: $R1^1$, $R1^e$, R_1^{Q1}, R_2^{Q1}, $R1^{еп}$, $R2^{еп}$, B^{Q2}, R_2^{Q2}.

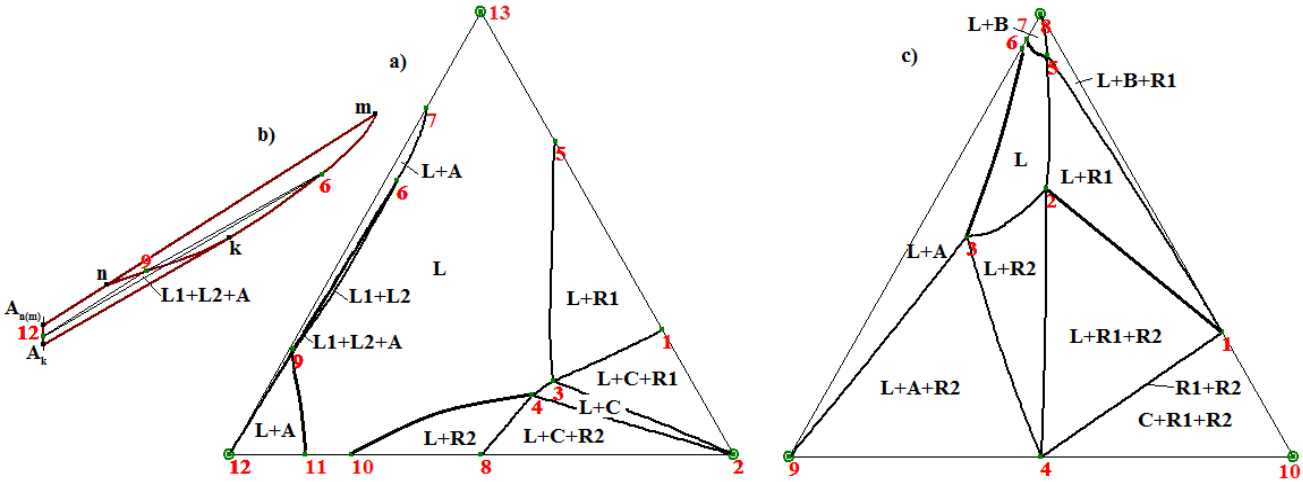


Рис 3. Изотермические разрезы при 1730° (a) и 1570° (b)

Для изоплеты M(0.194; 0.806; 0)-N(0.194; 0; 0.806), которой принадлежит и состав G (рис. 2c), показаны диаграммы горизонтального материального баланса при температурах 1730° (рис. 2d) и 1570° (рис. 2e), на которых можно проследить соотношение фаз при перемещении в концентрационном диапазоне MN и сопоставить их с соотношениями фаз на вертикальном матблансе (рис. 2c). При этих же температурах показаны изотермические разрезы (рис. 3).

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ: проекты 14-08-00453-а и 15-43-04304 р_сибирь_а.

1. Levin E.M., Robbins C.R., McMurdie H.F. Phase diagrams for ceramists. Ohio: American Ceramic Society. 1964. 600 p.

2. Kirillova S.A., Almjashev V.I., Gusarov V.V. // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2011. Vol. 56, No. 9, P. 1464-1471.

3. Sintering of Ceramics - New Emerging Techniques. Ed. by Dr. Arunachalam Lakshmanan. InTech. 2012. 610 p.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ СФЕР ДЛЯ БЛОКОВ ПЛАВУЧЕСТИ ГЛУБОКОВОДНЫХ АППАРАТОВ

Афонько А.А., Орданьян С.С.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург

afon4ik_alina@mail.ru

Задачи, стоящие в современном машиностроении, должны обеспечиваться созданием изделий из керамических материалов, отвечающих новым условиям их применения. Все чаще возникает необходимость в использовании керамических материалов с повышенными физико-механическими характеристиками, а высокие требования к геометрическим размерам изделий из таких материалов требует и применения технологий, обеспечивающих необходимые требования, сохраняя при этом прочностные свойства керамики в изделиях.

Целью работы является разработка технологии изготовления тонкостенных керамических сфер с заданными физико-механическими характеристиками для использования в блоках плавучести подводных аппаратов, райзеров, трубопроводов и другой морской техники.

Техническим заданием обусловлены основные требования к изготавливаемым керамическим сферам: отношение массы к объему в пределах 0.3-0.4 кг/дм^3, обеспечение рабочей глубины погружения не менее 4000 м.

В качестве керамических материалов для целей машиностроения широко используются материалы на основе корунда (содержание оксида алюминия от 65 до 98%) с добавками различных оксидов.

Для проведения испытаний были выбраны алюмооксидные керамические материалы, разработанные в компании «Алокс», наименование и содержание Al_2O_3 в которых приведены в таблице 1.

Таблица 1. Наименования исследуемых материалов

Наименование материала	АЛ 1	АЛ 3	АЛ 7
Содержание Al_2O_3, масс.%	94.7	96.7	70

Свойства алюмооксидной керамики, которые необходимо учитывать при создании керамических сфер, даны в таблице 2, обобщающей известные данные и данные, полученные в результате исследования разработанных материалов.

Таблица 2. Свойства алюмооксидной керамики

Марка керамики или источник	Плотность γ, г/см^3	Модуль упругости E, ГПа	Прочность при сжатии $\sigma_{сж}$, ГПа	Прочность при изгибе $\sigma_{изг}$, МПа
ГА «Nereus», 99.9% Al_2O_3	-	386	3.79	-
99.9% Al_2O_3 Литературные данные	3.96-3.99	384	4.46	720
АЛ 1	3.8	320	2.3±0.2	300±30
АЛ 3	3.82	310	2.6±0.3	380±30
АЛ 7	3.42	200	1.5±0.1	230±30

При оценке реально достижимых глубин было определено, что имеющаяся алюмооксидная керамика АЛ 3 при q=0.3-0.4 г/см^3 (q-отношение массы сферы к ее объему) по расчетам может обеспечить глубины до 7 км.

В результате анализа существующих технологий выявлена возможность изготовления керамических сфер методом горячего литья.

Вид обожженных тонкостенных сфер представлен на рис. 1.

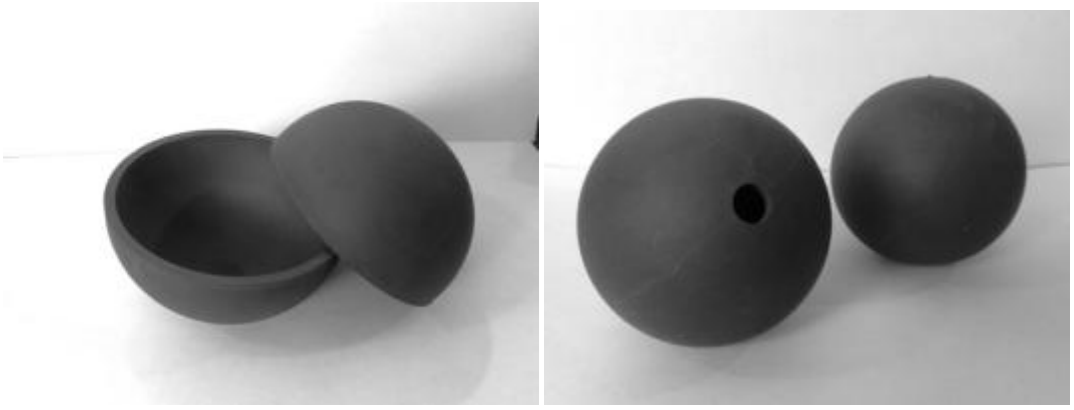


Рис. 1. Тонкостенные керамические полусферы и сферы

Плотность керамического материала марки АЛ 3 в изделиях варьировалась в диапазоне 3.80 – 3.82 г/см^3. В дальнейшем торцевые поверхности полусфер (рис. 1) подергались механической обработке и соединялись различными способами. По итогам испытаний ряда склеенных образцов, а также испытаний первых сфер из опытной партии, в качестве основного связующего был выбран эпоксидный компаунд К-153 без наполнителя.

Готовые опытные образцы керамических сфер (после механической обработки внешней и внутренней поверхностей полусфер, их склеивания и обработки экваториального клеевого шва) должны быть в обязательном порядке подвергнуты финальному контролю

качества. Мероприятия, связанные с процессом контролирования изготовленных тонкостенных керамических сфер и допуском их к проведению испытаний, в общем случае должны включать в себя:

- внешний первичный осмотр;
- определение основных фактических физико-геометрических параметров;
- контроль фактической толщины стенок сферы;
- определение фактической формы сферы.

Техническим заданием предусмотрено три вида прочностных испытаний опытных образцов керамических сфер:

- статические испытания до разрушения опытных сфер;
- испытания на повторные (циклические) нагрузки, соответствующие минимальной рабочей глубине погружения;
- испытания на длительные гидростатические нагрузки (выдержку).

Проведенные испытания показали, что статическая прочность опытных сфер, склеенных из двух полусферических оболочек, при отсутствии грубых производственных дефектов определялась:

- свойствами клея;
- точностью взаимной центровки полусфер в районе экватора.

Достигнутые величины разрушающего давления – 67 МПа при отношении массы сферы к объему q=0.3 г/см^3 и 106 – 120 МПа при q=0.4 позволяют уверенно обеспечить глубину погружения до 4 км, что и предусмотрено ТЗ.

Полученные результаты испытаний сфер на повторные нагрузки (220, 350 и более циклов до разрушения) позволяют говорить о принципиальной возможности использования таких сфер в блоках плавучести необитаемых объектов подводной техники с обязательной плановой заменой таких блоков через определенное число циклов погружения на рабочие глубины. Таким образом, несмотря на существенные технологические трудности и ограниченность по срокам, возможность изготовления тонкостенных керамических сфер плавучести для работы на глубинах 4000 м была подтверждена экспериментально.

МАТЕРИАЛЬНЫЕ БАЛАНСЫ В T-x-y ДИАГРАММЕ С ИНКОНГРУЭНТНО ПЛАВЯЩИМСЯ ТРОЙНЫМ СОЕДИНЕНИЕМ

Белых Е.П.[1], Луцык В.И.[1,2], Зеленая А.Э.[2], Парфенова М.Д.[3]

[1]*Бурятский государственный университет, Улан-Удэ*

[2]*Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ*

[3]*Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, Томск*

vluts@ipms.bscnet.ru

Используя T-x-y диаграмму для дизайна керамик и расшифровки генома гетерогенных материалов, необходима уверенность в надежности сведений о графике фазовых диаграмм, а также – новый инструментарий ее исследования, каковым, в первую очередь, является построение так называемых вертикальных (ВДМБ) и горизонтальных (ГДМБ) диаграмм материальных балансов.

Тройная система с инкогруэнтно плавящимся соединением $R=AB_mC_n$ характеризуется тремя нонвариантными превращениями: $L_P+A+C\rightarrow R$, $L_Q+A\rightarrow B+R$, $L_E\rightarrow B+C+R$ [1]. Ее T-x-y диаграмма содержит 4 поверхности ликвидуса, 21 линейчатую поверхность, 3 горизонтальных комплекса при температурах нонвариантных точек (P, Q и E), 7 двухфазных областей (L+A, L+B, L+C, L+R, A+R, B+R, C+R) и 9 трехфазных областей (L+A+B, L+A+C, L+B+C, L+A+R, L+B+R, L+C+R, A+B+R, A+C+R, B+C+R) (рис. 1).

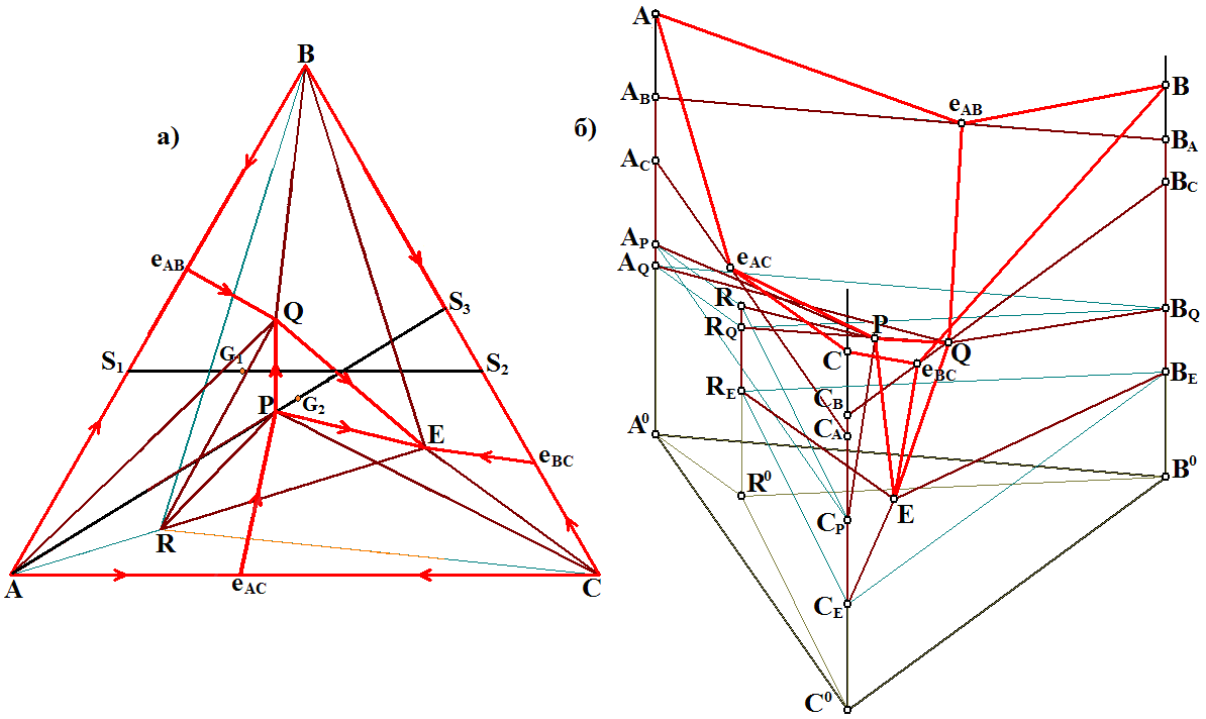


Рис. 1. XY проекция (а) и 3D модель T-x-y диаграммы с соединением $R=AB_mC_n$

На основе полученной модели T-x-y диаграммы воспроизведены изоплеты: S_1(0.6; 0.4; 0)-S_2(0; 0.4; 0.6) (рис. 2а) – с диаграммой горизонтального материального баланса (ДГМБ)

при P<410°<Q (рис. 2б), и A(1; 0; 0)-S_3(0; 0.523; 0.477) – с ДГМБ при P<420°<Q (рис. 2в-г). ДГМБ показывают изменения соотношения сосуществующих фаз при пересечении фазовых областей горизонтальными отрезками M_1N_1 и M_2N_2.

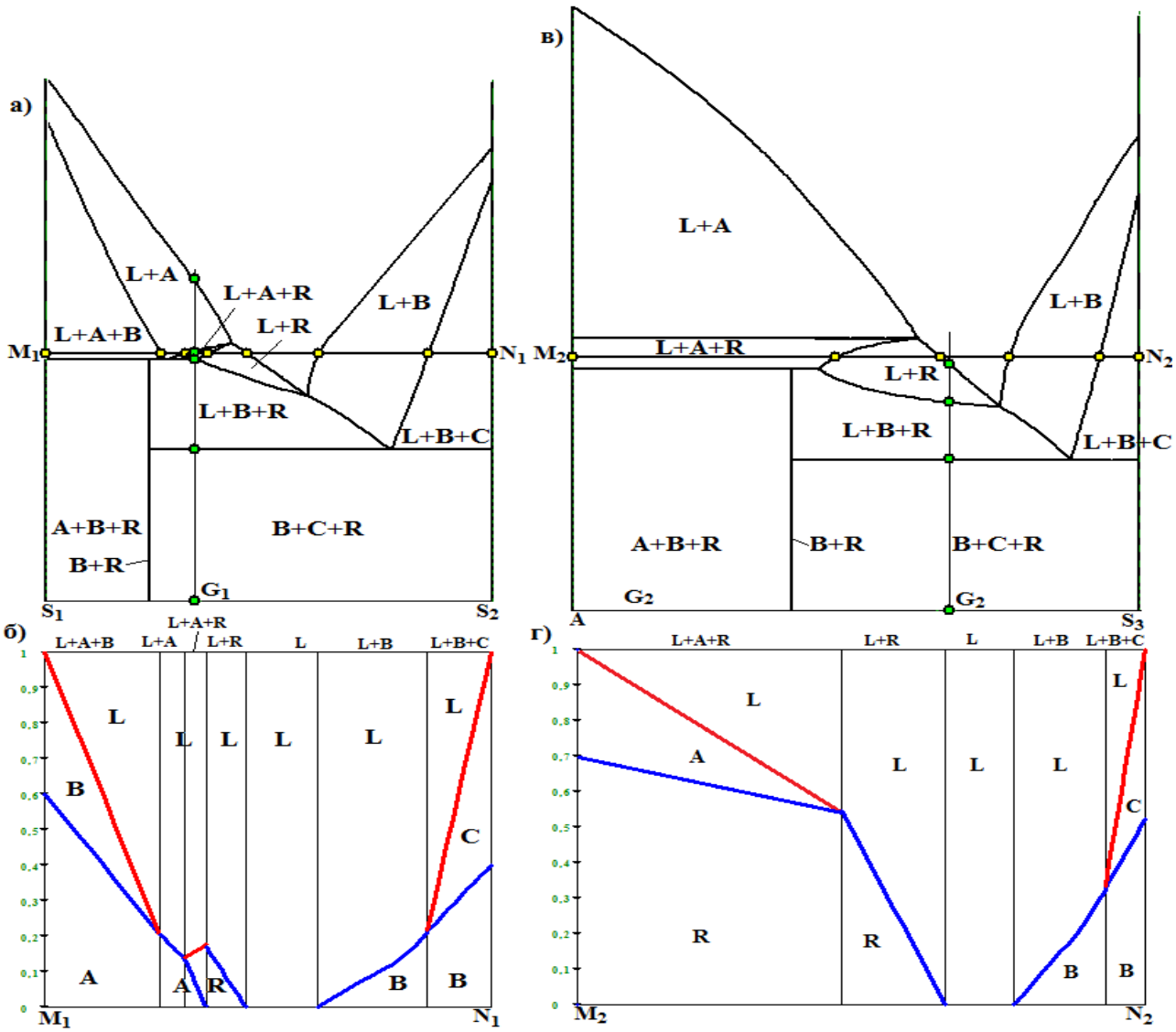


Рис. 2. Изоплеты S_1-S_2 – с ДВМБ при P<410°<Q (а,б) и A-S_3 – с ДВМБ при P<420°<Q (в,г)

Для данных изоплет также приведены диаграммы вертикального материального баланса (ДВМБ) для центров масс G_1(0.4; 0.4; 0.2) (рис. 3а) и G_2(0.337; 0.346; 0.317) (рис. 3б). Расположение составов G_1 и G_2 так же показано на проекции T-x-y диаграммы (рис. 1а) и соответствующих изоплетах (рис. 2а,в).

ДВМБ демонстрируют соотношение фаз во всем температурном интервале и позволяет проследить этапы кристаллизации для выбранного центра масс. Например, центр масс G_1 пересекает поверхность ликвидуса q_A и попадает в двухфазную область L+A, где протекает реакция первичной кристаллизации $L^1 \rightarrow A^1$. Затем расплав пересекает линейчатую поверхность q^r_{AR} на границе трехфазной области L+A+R с протеканием моновариантной перитектической реакции $L^p + A^1 \rightarrow R^p$.

На горизонтальном комплексе при температуре нонвариантной точки Q происходит четырёхфазная перегруппировка масс $L_Q+A \rightarrow B_Q+R_Q$, в результате которой кристаллы A полностью расходуются. Далее расплав попадет в трехфазную область L+B+R, которая характеризуется постперитектической вторичной эвтектической кристаллизацией $L^{еп} \rightarrow B^{еп}+R^{еп}$. При попадании центра масс на комплекс h_E при температуре тройной эвтектики E нонвариантная эвтектическая реакция $L_E \rightarrow B_E+C_E+R_E$ заканчивается недостатком расплава и ниже остаются кристаллы B, C и R. Инвариантные процессы иллюстрируются на ВДМБ вспомогательными прямоугольниками с виртуальными температурными интервалами.

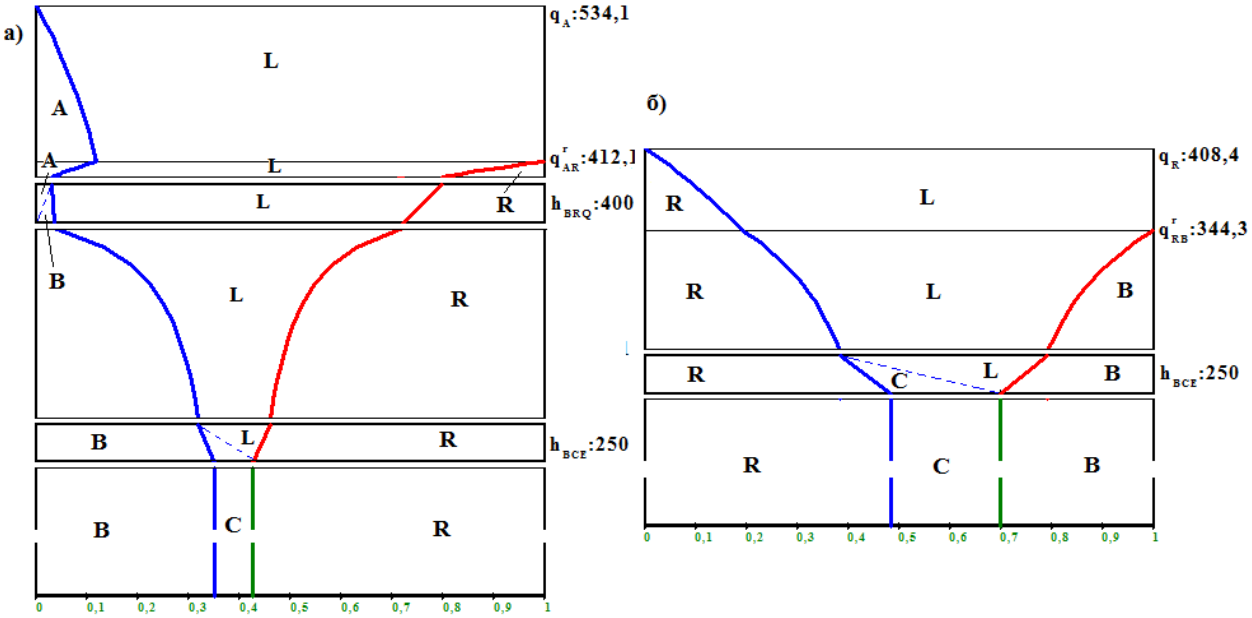


Рис. 3. ДВМБ для составов G_1 (а) и G_2 (б) на изоплетах S_1-S_2 и A-S_3 (рис. 1)

Подобный анализ позволяет определить этапы кристаллизации и микроструктурный состав в любом концентрационном поле, образующемся при проецировании поверхностей фазовой диаграммы на концентрационный треугольник [2].

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ: проекты 14-08-00453-а и 15-43-04304 р_сибирь_а.

1. Палатник Л.С., Ландау А.И. Фазовые равновесия в многокомпонентных системах. Изд-во Харьковск. ун-та. 1961. 405 с.
2. Луцык В.И. // Вестник Бурятского научного центра СО РАН. 2012. № 1(5). С. 78-97.

СИЛИЦИРОВАНИЕ ТИТАНА ГАЗОМ SiO

Беляев И.М., Истомин П.В., Истомина Е.И.

Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

belyaev-im@chemi.komisc.ru

Материалы на основе силицидов переходных металлов широко используются в различных областях промышленности для реализации специальных технологических процессов и создания конструкционных изделий. В частности, силициды титана используют как защитные покрытия различных материалов и деталей. Это обусловлено их свойствами: высокая жаростойкость, термическая стабильность, устойчивость при работе в окисляющих средах. Перспективным подходом к нанесению на материалы защитных и функциональных покрытий на основе силицидов является силицирование поверхностей газом SiO.

В данной работе исследован процесс силицирования титана в газовой атмосфере SiO при температуре 1350°C в условиях вакуума. Объектом силицирования выступали титановые полоски ВТ-1.00 (ширина 2-3 мм, толщина 80-100 мкм). Реакционным источником газа SiO являлась эквимолярная порошковая смесь $Si+SiO_2$. Силицирование проводили в трехсекционном реакторе, собранном из вложенных друг в друга стеклоуглеродных тиглей и помещённом в вакуумную электропечь. Процесс проводили при непрерывной откачке газообразных продуктов. Режим термообработки включал в себя нагрев со скоростью 1000°C/час, изотермическую выдержку при 1350°C в течение 15-60 минут, охлаждение со скоростью 2000°C/час. Установлено, что на поверхности титана формируется пористый слой, представляющий собой силицид титана состава $Ti_5Si_3O_x$, где $0<x<1$. Толщина слоя зависит от интенсивности и продолжительности силицирования. Одновременно с этим в структуре титана наблюдается образование твердого раствора TiO_x, где $0<x<0.5$, обусловленное внедрением атомов кислорода в кристаллическую решетку α-титана.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы УрО РАН (проект №15-6-3-42).

Работа выполнена с использованием оборудования Центра Коллективного Пользования (ЦКП) «Химия» Института химии Коми НЦ УрО РАН.

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ ИСХОДНОГО ГЛИНОЗЕМА НА ПРОЦЕСС СПЕКАНИЯ

Быкова А.В., Афонько А.А., Данилович Д.П.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург

bykova.aina@yandex.ru, ceramic-department@yandex.ru

Алюмооксидная керамика благодаря своим высоким показаниям плотности, твердости, износостойкости широко используется в производстве ударопрочной керамики различной геометрической формы, применяемой в качестве трубопроводов, транспортирующих абразивные и агрессивные вещества, изоляторов и других износостойких конструкций.

К керамике такого назначения предъявляются повышенные требования к твердости изделий. Разумеется, это требование должна обеспечить технология получения порошкового сырья. Одним из главных этапов технологии является помол и смешивание исходных компонентов, а именно приготовление керамической массы для дальнейшего придания ей формы и обжига с высокими механическими показателями. Помол - это сложный технологический процесс, отнимающий в производстве значительную часть трудо- и энергозатрат. Цель помола – увеличить дисперсность материалов, придать определенный гранулометрический состав и форму частицам.

Исследовалась зависимость тонины помола шихты алюмооксидной керамики на процесс полусухого прессования изделий для получения качественных керамических изделий с высокими показаниями твердости: 16-18 HV.

Мокрый помол алюмооксидной шихты (Al_2O_3 – 95 %масс.) осуществлялся в планетарной мельнице «Fritsch Pulverisette» в течение 1 часа. В качестве основного исходного компонента использовался глинозем с различной удельной поверхностью. Изготовленный пресс-порошок формовали методом полусухого прессования, после отправляли на обжиг в течение 23 часов при максимальной температуре 1365°С и проводили механическую обработку на шлифовально-доводочных станках.

Данные, полученные в результате исследования, представлены в таблице 1.

Таблица 1. Свойства исходных компонентов и обожженных образцов.

Номер	Удельная поверхность исходного глинозема, $см^2/г$	Средний размер частиц глинозема, мкм	Плотность сырца, $г/см^3$	Плотность обожженного изделия, $г/см^3$	Пористость обожженного изделия	Твердость HV
1	11944	1.3	2.69	3.94	0.0	18.7
2	15045	1	2.72	3.99	0.0	17

Спеченные образцы с различной твердостью сравнили методом электронно-зондового микроанализа. Результаты исследования представлены на рисунках 1 и 2.

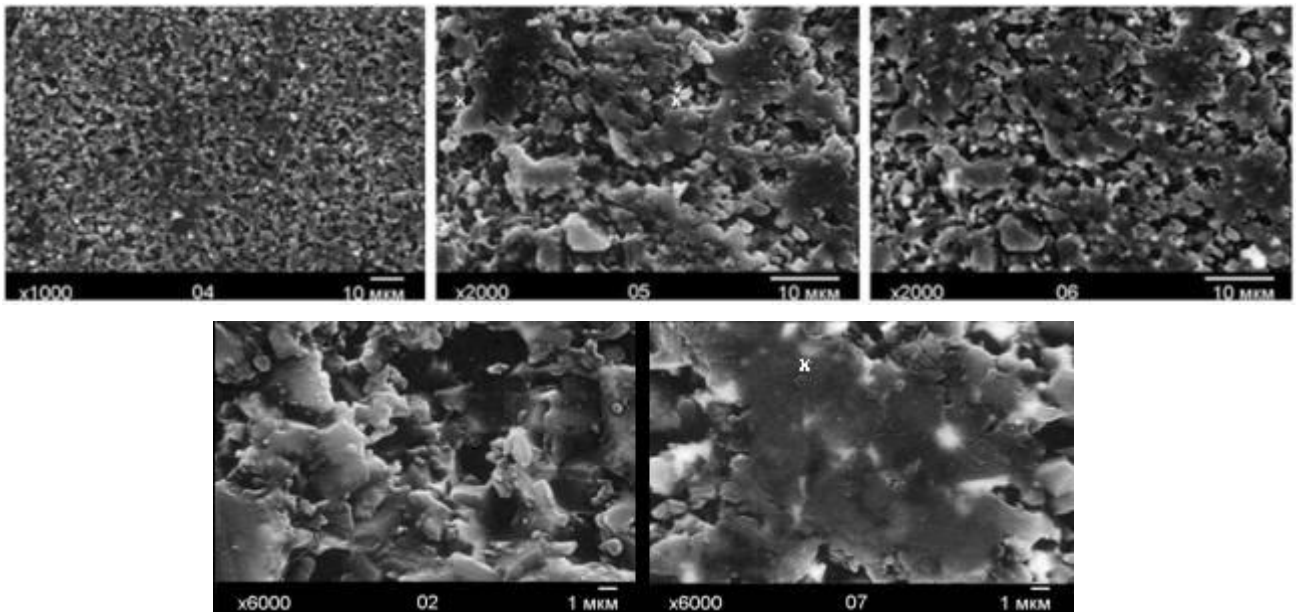


Рис. 1. Микрофотографии образца №1 с высокой твердостью.

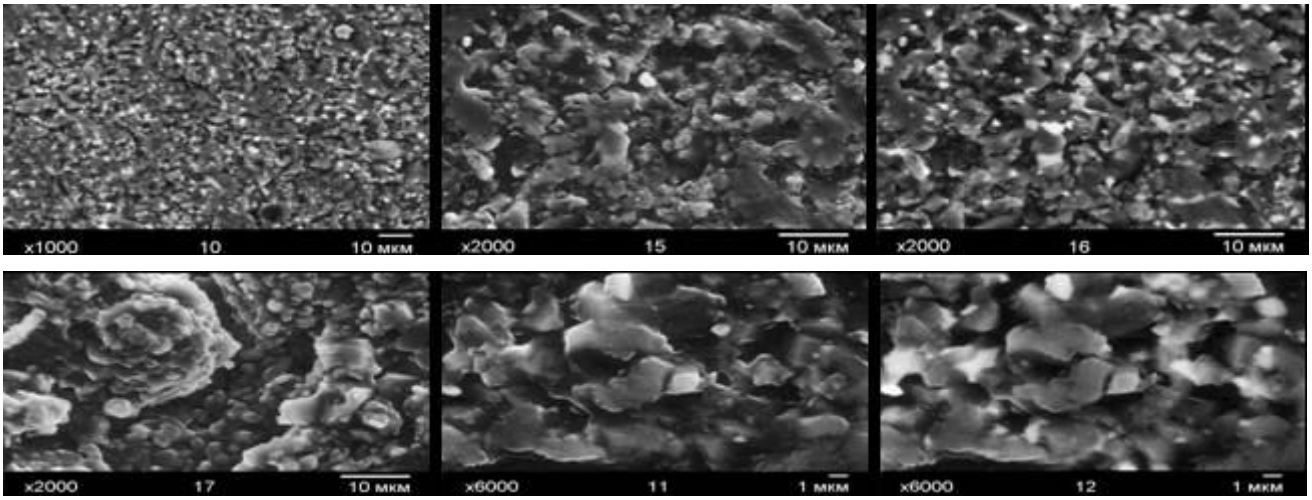


Рис. 2. Микрофотографии образца №2 с низкой твердостью.

В образце №1 плотность и размер сплошных участков (без пор), несколько выше, чем в образце №2, а размер пор (2.5 и 4 мкм соответственно), а также размер и плотность участков с включениями ZrO_2 несколько ниже.

Можно предположить, что при высокоэнергонапряженном воздействии на поверхности зерен образуются дефектные структуры в виде микрокристаллитов Al_2O_3, идет увеличение относительных размеров микроискажений кристаллической решетки и рост концентрации поверхностных дислокаций. И чем больше идет процесс помола (от 1.3 мкм исходного глинозема к 0.7 мкм помолотой шихты), тем более активно ведет себя керамика при спекании. Результаты показали, что нет прямой зависимости между плотностью образца и

его твердостью: образец с плотностью 3.93 г/см^3 показал большую твердость, чем образец с плотностью 3.99 г/см^3.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ И МАГНИТНУЮ СТРУКТУРУ ФЕРРИТА ВИСМУТА

Вербенко И.А., Кубрин С.П.

Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону

ilich001@yandex.ru

В последние годы стремительно растёт интерес к мультифункциональным конденсированным средам, для управления электрической подсистемой которых можно использовать воздействия механических и/или магнитных сил. Примером таких материалов являются мультиферроики – класс веществ, в которых может происходить упорядочение по двум из трёх возможных типов параметров порядка: магнитному, дипольному или упругому. Из них наиболее интересны, с точки зрения физики конденсированного состояния, сегнетомагнетики, в которых сочетаются упорядочения магнитной и сегнетоэлектрической подсистем.

Объектами настоящего исследования выступили твердые растворы (ТР) на основе $BiFeO_3$, полученные введением в него стехиометрических количеств оксидов редкоземельных элементов (РЗМ) (La, Pr, Nd, Eu, Sm, Yd, Tb, Dy, Ho, Tu, Yb, Lu).

Фазовый состав и полноту синтеза проверяли рентгенофазовым анализом. Прецизионные рентгеноструктурные исследования выполняли на измельчённых керамических спёках методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометрах ДРОН-3, ДРОН-7 и АДП (FeK$_\alpha$-излучение; Mn-фильтр; FeK$_\beta$-излучение; схема фокусировки по Брэггу - Брентано). Исследование поликристаллического (зёренного) строения сегнетоматериалов проводили в отраженном свете на оптическом микроскопе Leica DMI 5000M. Мессбауэровское исследование керамических образцов $BiFeO_3$, $Bi_{0.8}La_{0.2}FeO_3$ и $Bi_{0.8}Nd_{0.2}FeO_3$ было проведено на последней модели мессбауэровского спектрометра MS1104Em, при комнатной температуре с использованием источника Co^{57} в матрице Cr. Для модельной расшифровки спектров использовалась программа UnivemMS.

В работе установлено, что при модифицировании $BiFeO_3$ РЗЭ в изменении структурных параметров выделяются три концентрационных интервала: $x \leq 0.05$; $0.05 < x \leq 0.1$ и $x \geq 0.1$ с различным характером их изменения, обусловленным, соответственно, неустойчивостью феррита висмута, формированием ТР замещения по классическому механизму, возникновением моноклинной фазы и области её сосуществования со свойственной $BiFeO_3$ ромбоэдрической фазой. Это происходит либо при комнатной температуре при замещении неодимом, либо при T=500…600°C при замещении лантаном.

Зёренное строение ТР (рис. 1) при x≤0.1 характеризуется многоэлементной микроструктурой типа «базовая связная матрица – поры – неосновные фазы», с увеличением же содержания РЗЭ до *x*>0.1 степень однородности микроструктуры растёт. На основе исследования эффекта Мессбауэра (рис. 2) установлено, что пространственно-модулированная спиновая структура сохраняется во всём интервале концентраций La и разрушается в случае Nd в морфотропной области, то есть при переходе из ромбоэдрической в моноклинную фазу.

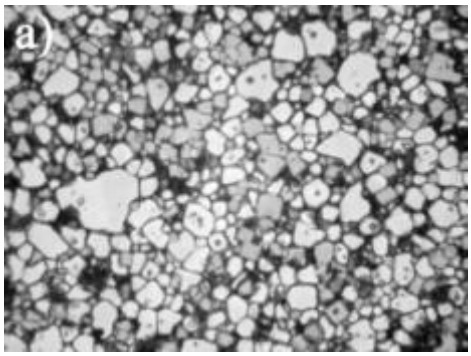


Рис. 1 - Фотография микроструктуры керамики $BiFeO_3$. Увеличение:–1050x (масштаб – 1.05 мм – 1 мкм)

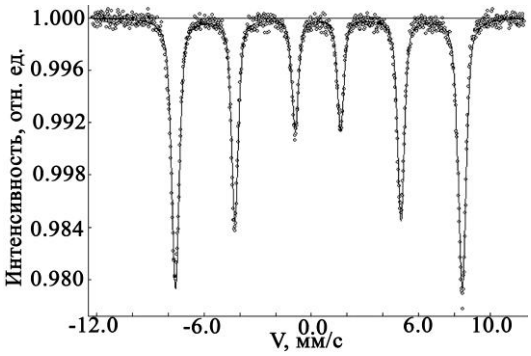


Рис. 2 - Мессбауэровский спектр керамического образца $Bi_{0.8}Nd_{0.2}FeO_3$ измеренный при комнатной температуре в скоростном диапазоне ±12 мм/с

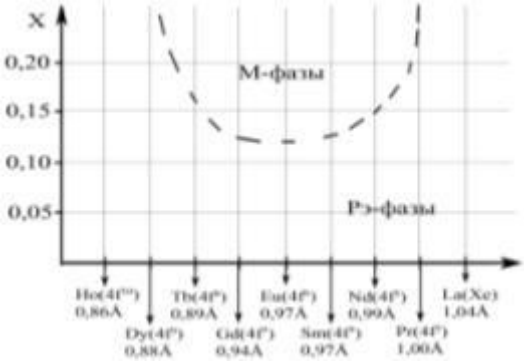
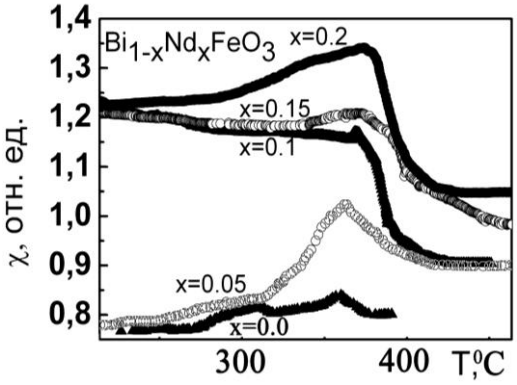


Рис. 3 - Зависимость фазового состава ТР вида $(Bi_{1-x}M_x)FeO_3$ от ионного радиуса и количества электронов на f-подуровне вводимого катиона РЗЭ



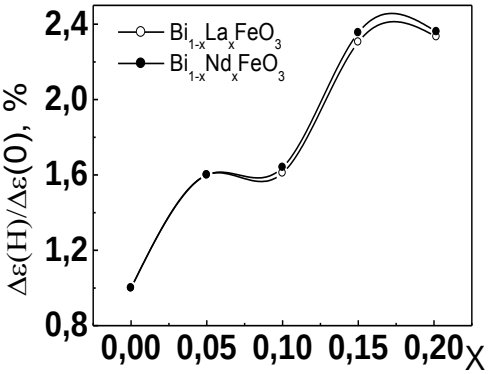


Рис. 4 - Температурные зависимости дифференциальной магнитной восприимчивости системы $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$, где цифры у кривых соответствуют содержанию Nd (слева) и зависимости магнитодиэлектрического эффекта от состава ТР систем $Bi_{1-x}La_xFeO_3$ и $Bi_{1-x}Nd_xFeO_3$ (справа)

Таким образом, на основе полученных данных установлено, что с увеличением радиуса РЗЭ концентрация, соответствующая появлению моноклинных фаз, сначала снижается, а затем растет (Nd, Sm, Eu, Gd, Tb). Наблюдаемый максимум (рис. 3) соответствует половинному заполнению электронами f-оболочки по правилу Хунда, а значит, максимальному суммарному спиновому моменту f-электронов. Кроме того, известно, что указанному состоянию соответствует изменение знака спин-орбитального взаимодействия.

Исследования зависимостей магнитной восприимчивости от температуры и магнитоэлектрического и магнитодиэлектрического эффектов (рис. 4) в мультиферроиках $(Bi,A)FeO_3$ (A=La,Nd) показали, что введение РЗЭ усиливает магнитные и магнитоэлектрические свойства и приводит к росту температуры антиферромагнитного перехода.

Выражаем благодарность за высказанные ценные консультации при обсуждении итогов работы профессорам Резниченко Л.А. и Сахненко В.П.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РФ: темы №№ 1927, 213.01-2014/012-ВГ, 3.1246.2014/К с использованием оборудования ЦКП «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики Южного федерального университета.

МЕТОДИКА ПОДСЧЁТА ОТНОСИТЕЛЬНОГО СОДЕРЖАНИЯ АМОРФНЫХ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ В СТРУКТУРЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ПЛИТОК

Верченко А.В.

ООО «Эсмальгласс-Итака Русия», Шахты

verchenko-av@mail.ru

Фазовый состав керамики играет исключительно важную роль в формировании свойств керамических материалов, особенно механической прочности.

Известно, что фазовый состав плотноспечёных керамических плиток представлен кристаллическими и рентгеноаморфной фазами. В свою очередь, рентгеноаморфная фаза такого керамического черепка состоит из двух составляющих: стелофазы, образовавшейся при охлаждении кварц-полевошпатового расплава, и остатка дегидратированого глинистого вещества, не успевшего полностью прореагировать в процессе скоростного обжига. Влияние данных аморфных компонентов на прочностные свойства керамического черепка полностью противоположно. Выполняя роль связки, стеклофаза обволакивает все компоненты фазового состава, связывает их в единый конгломерат при охлаждении и значительно повышает механическую прочность изделий на изгиб, тогда как дегидратированный

глинистый остаток, обладая рыхлой аморфизированной структурой, напротив, значительно снижает механическую прочность изделий. Таким образом, идентификация и контроль содержания составляющих аморфной фазы в структуре черепка плотноспеченных керамических плиток играет исключительно важную роль в технологии их производства [1,2].

Для количественного анализа и подсчёта относительного содержания всех фаз керамического черепка в производственных условиях удобно пользоваться разработанной нами методикой, основанной на петрографическом анализе образцов с последующей обработкой полученных данных в программе Adobe Photoshop. Применяемый в работе оптический метод идентификации фаз базируется на различии оптических свойств кристаллических и аморфных тел, а точнее на явлении интерференции в них.

Луч света, проходящий через кристаллическую пластинку, испытывает двойное лучепреломление, то есть разделяется на два луча, поляризованных во взаимно перпендикулярных плоскостях и распространяющихся в кристалле с разными скоростями. Поэтому в кристаллах возникает оптическая разность хода и разность фаз, и по выходу из кристалла лучи могут интерферировать, если выполняется условия интерференции, то есть лучи когерентны, параллельны, поляризованы в одной плоскости и имеют разность хода.

Для наблюдения интерференции используется поляризованный микроскоп с поляризатором в виде призм Николя. Видимый луч света, входя в призму Николя, испытывает двойное лучепреломление и разделяется на два луча – обыкновенный и необыкновенный. Каждый из этих лучей линейно поляризован и плоскости их поляризации взаимно перпендикулярны. Условия когерентности создается тем, что лучи, прежде чем испытать двупреломление в кристалле, проходят через поляризатор, и раздваивается плоскополяризованный луч, в котором когерентные световые колебания лежали в одной плоскости.

Войдя в кристалл, этот поляризованный луч света, преломляясь, разделяется на два луча с взаимно перпендикулярными плоскостями колебаний. Плоскости поляризации и абсолютные величины показателей преломления этих лучей зависят от ориентировки падающего света по отношению к оптической индикатрисе кристалла.

Из кристаллической пластинки выходят два плоскополяризованных луча, когерентных и обладающих разностью фаз. Анализатор, поставленный за кристаллом, пропускает только те колебания, которые совпадают с его плоскостью поляризации, то есть два когерентных луча, плоскополяризованных в одной плоскости и имеющих разность фаз. Между этими лучами возникает интерференция, и кристалл окрашивается в интерференционные цвета.

В отличии от кристаллическсикх тел, луч света, попадающий в аморфное тело не испытывает двупреломления и разности хода фаз, а следовательно при любых условиях интерферировать не может [3-5].

Стеклофаза и дегидратированный глинистый остаток в структуре черепка плотноспеченных керамических плиток аморфны, а значит, их оптические свойства

изотропны. Однако, стекло, в отличие от такого же оптически изотропного аморфного глинистого остатка обладает низким коэффициентом светопоглощения, вследствие чего интенсивность светового потока, вышедшего из неё практически равна интенсивности падающего светового потока, тогда как глинистый остаток имеет очень высокий коэффициент поглощения и не пропускает световой поток.

Таким образом, при анализе петрографического шлифа керамического черепка в поляризованном свете возможно видеть, что кристаллические фазы в нём окрашиваются в различные цвета в результате интерференции, стеклофаза, в результате своей оптической прозрачности, окрашивается в светло-розовый цвет, а дегидратированный остаток, вследствие своей оптической не прозрачности, окрашивается в серо-коричневый цвет.

Для проведения исследований из керамических образцов изготавливаются прозрачные петрографические шлифы размером 20х40 мм и толщиной 0.02-0.03 мм, закрепляются на стекле канадским бальзамом и покрываются сверху тонкой пластиной покровного стекла.

Полученные петрографические шлифы образцов анализируются на поляризационном микроскопе МИН-8 в проходящем свете со скрещенными николями и кварцевым клином в качестве анализатора. Сочетание оптических сил окуляра и объектива микроскопа обеспечивает увеличение, позволяющее анализировать поле зрения в 0.55 мм на исследуемом объекте. Далее производится съёмка изображения с окуляра микроскопа при помощи цифровой фотокамеры Canon Ixus 135 с разрешение матрицы 8 МП.

Расчёт процентного отношения площадей, занимаемых различными фазами на изображении петрографического шлифа относительно общей площади анализа этого шлифа, производится в программе Photoshop CS6. Для этого на изображении петрографического шлифа образца при помощи инструмента Magic Wand Tool выделяются области интересующего цвета (команды: Select → Similar с чувствительностью выделения Tolerance равной 5), и затем выделенные области переносятся на новый холст белого цвета и одинакового размера с областью анализа шлифа и закрашиваются в черный цвет. Далее при помощи команд Window → Histogram открывается гистограмма показывающая количество пикселей черного и белого цвета на изображении, и методом математической пропорции рассчитывается процентное содержание пикселей черного цвета, что соответствует процентному отношению выделенной нами фазы на изображении петрографического шлифа к общей площади анализа шлифа.

Разработанная методика позволяет контролировать относительное содержание кристаллических и аморфных фаз в структуре плотноспеченных керамических плиток в производственных условиях предприятия, достаточно проста в применении и хорошо зарекомендовала себя на практике.

1. Зубехин А.П., Верченко А.В., Яценко Н.Д. Зависимость прочности керамогранита от фазового состава // Строительные материалы, 2014. №8. С.30-32.

2. Верченко А.В. Влияние рентгеноаморфных фаз керамогранитного черепка на прочностные свойства изделий [Электронный ресурс] // Инженерный вестник Дона, 2014. №4. Режим доступа: http://www.ivdon.ru/ru/magazine/archive/N4y2014/2669.
3. Шаскольская М.П. Кристаллография: учебное пособие для втузов. М.: Высшая школа, 1984. 376 с.
4. Грум-Гржимайло О.С. Микроскопическое изучение дефектов керамических изделий. М.: Стройиздат, 1973. 81 с.
5. Левицкий И.А. Кристаллография, минералогия и петрография. Практикум: учебное пособие для студентов специальности «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий. Минск: БГТУ, 2008. 198 с.

СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕТОКСИЧНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МУЛЬТИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМ СОСТАВА $BiFeO_3$-$BaTiO_3$-$CaTiO_3$, $BiFeO_3$-$BaTiO_3$-$SrTiO_3$, $BiFeO_3$-$BaTiO_3$-$CaTiO_3$-$SrTiO_3$

Глазунова Е.В.
НИИ физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону
kate93g@mail.ru

Научно-техническая модернизация производственных активов физическое и моральное старение которых привело к технологическому отставанию отечественной промышленности, а также формирование новой законодательной базы, исключающей традиционное применение токсичных элементов, прежде всего, свинца в пьезотехнических отраслях, микро- и наноэлектронике, спинтронике определили необходимость создания нового поколения конкурентоспособной материаловедческой продукции. Стремление же к ее универсальности и удешевлению привело к совмещению в одной химической композиции нескольких разнородных функций, что, в силу различных фундаментальных физических ограничений, затруднило реализацию принципов действия многих устройств. Кроме того, стало очевидным, что возможности создания новых электрически активных материалов исчерпаны из-за практически полного использования химических основ и способов получения, а разнообразия опций невозможно достигнуть в рамках монообъектов. Это заставило переходить к гетерогенным структурам – мультифункциональным, мультиферроидным, и сочетающим принципиально разные макросвойства (электрические, магнитные, упругие). Ввиду того, что макроотклики наиболее эффективны в многокомпонентных средах в окрестностях появления новых фаз с сопутствующими им критическими явлениями (морфотропные области (МО)), актуальным представляется поиск и разработка подобных объектов в окрестностях МО.

Объектами настоящего исследования явились две тройные $BiFeO_3$-$BaTiO_3$-$CaTiO_3$, $BiFeO_3$-$BaTiO_3$-$SrTiO_3$ и одна четырехкомпонентная $BiFeO_3$-$BaTiO_3$-$CaTiO_3$-$SrTiO_3$ системы на основе высокотемпературного мультиферроика $BiFeO_3$. Все твердые растворы были получены твердофазным синтезом с последующим спеканием по обычной керамической технологии. Задачей настоящего исследования явилась разработка алгоритма поиска твердых растворов этих систем, в областях с критическими явлениями. Метод поиска МО сводится к следующему. По положению МО в (k – n) компонентных системах, составляющих исследуемую k-компонентную систему, МО последней аппроксимируется в области составов с максимальными пьезоэлектрическими параметрами частью пространства мерности (k – 2). Для составов выделенной области проводятся рентгеноструктурные исследования и измерения электрофизических параметров. Методы изображения многокомпонентных систем основаны на использовании многомерных геометрических фигур. Простейшими многомерными фигурами являются симплексы. Система изображается фигурой, имеющей на единицу меньше измерений, чем число компонентов, и столько вершин, сколько компонентов имеется в системе. Симплексом пространства трех измерений является тетраэдр, четырех измерений – пентатоп, пяти измерений – гексатоп и т. д. для наглядного изображения многокомпонентных систем используются методы, основанные на проектировании геометрических фигур и на построении сечений соответствующих фигур. На рисунках 1(а) и 2(а) изображены панорамные фазовые диаграммы бинарных систем (1-x)$BiFeO_3$-x$BaTiO_3$, (1-x)$BiFeO_3$-x$CaTiO_3$ и (1-x)$BiFeO_3$-x$SrTiO_3$ при комнатной температуре, построенные на основе рентгенографических данных. Все бинарные системы имеют богатый фазовый состав, характеризующийся чередой последовательных структурных переходов и существованием областей с одновременной кристаллизацией разносимметрийных фаз (МО). Это указывает на возможность формирования зоны оптимальных свойств как в самих бинарных системах, так и в тройных системах, ими образованных (рис. 1б, 2б).

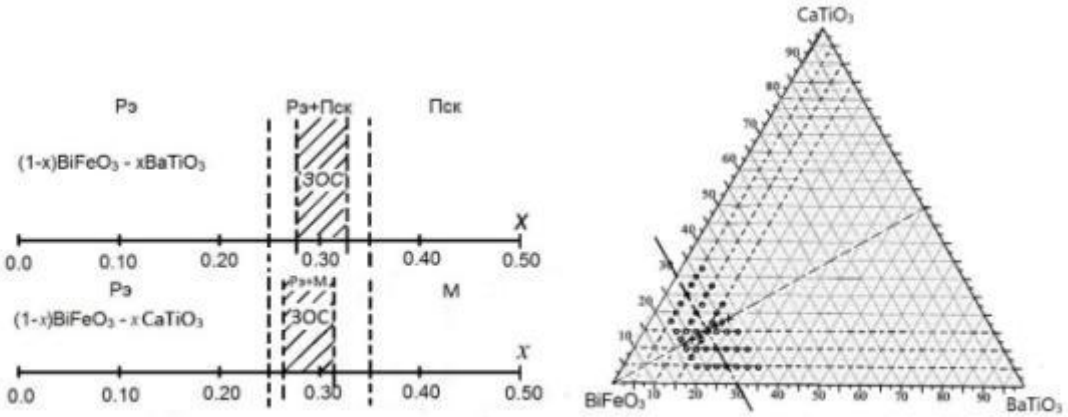


Рис. 1. а – панорамные фазовые диаграммы бинарных систем (1-x)$BiFeO_3$-x$BaTiO_3$, (1-x)$BiFeO_3$-x$CaTiO_3$ при комнатной температуре; б – фазовая диаграмма тройной системы $BiFeO_3$-$BaTiO_3$-$CaTiO_3$

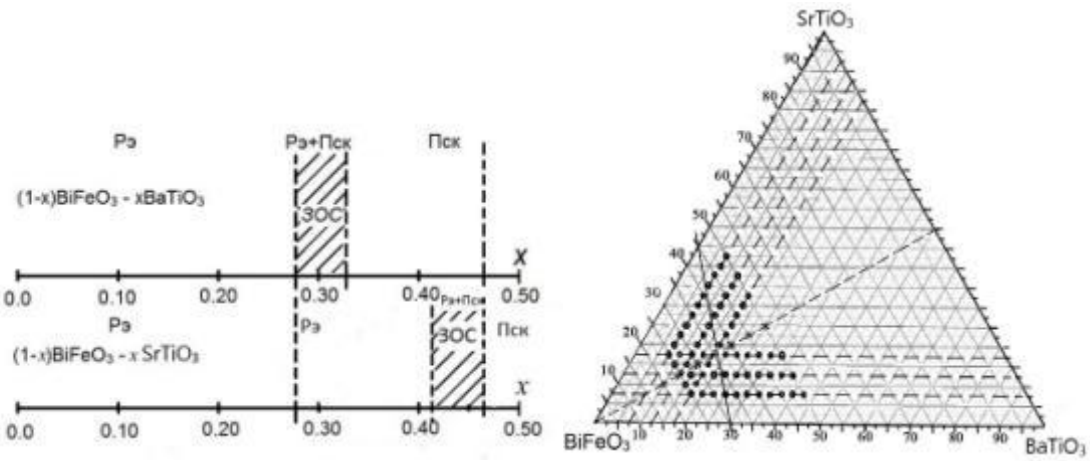


Рис. 2. а - панорамные фазовые диаграммы бинарных систем (1-x)$BiFeO_3$-x$BaTiO_3$, (1-x)$BiFeO_3$-x$SrTiO_3$ при комнатной температуре; б – фазовая диаграмма тройной системы $BiFeO_3$-$BaTiO_3$-$SrTiO_3$

На рисунке 3 изображена четырехкомпонентная система, построенная на основе вышеуказанных тройных систем. МО данной четырехкомпонентной системы аппроксимируется плоскостью ABC, на которой выделяется область с оптимальными свойствами DEFG.

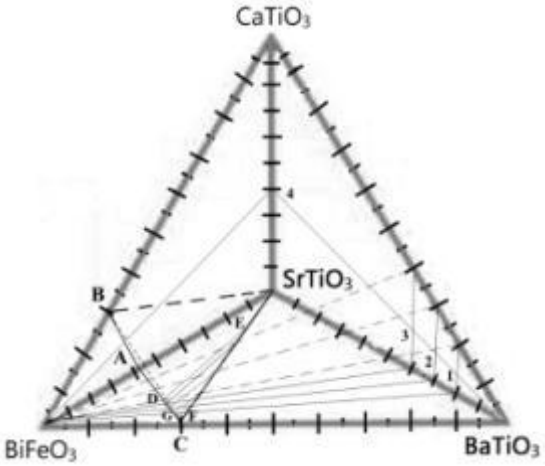


Рис. 3. Фазовая диаграмма четырехкомпонентной системы $BiFeO_3$-$BaTiO_3$-$CaTiO_3$-$SrTiO_3$

В докладе обсуждаются корреляции связи состав-структура-свойства в анализируемых системах, и определяется зона оптимальных, практически востребованных свойств.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РФ: темы №№ 1927, 213.01-2014/012-ВГ и 3.1246.2014/К (базовая и проектная части гос. задания) с использованием оборудования ЦКП «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики Южного федерального университета.

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ $K_{1+x}V_2O_{4+x}$ – $Sr_2V_2O_5$ – SrV_2O_4

Головкин Б.Г.

Институт химии твёрдого тела УрО РАН, Екатеринбург

gbg1940@mail.ru

Электропроводность оксидных ванадиевых бронз $M_xV_2O_5$ и ванадитов стронция и калия носит преимущественно электронный полупроводниковый или металлический характер. Цель настоящей работы – получить новые соединения данного класса в системе K_2O – SrO – V_2O_5 – V_2O_3 в круге составов $Sr_2V_2O_5$ – SrV_2O_4 – $K_{1+x}V_2O_{4+x}$ ($0 \le x \le 1$, что соответствует краевым составам KV_2O_4 и $K_2V_2O_5$). Фазовый состав системы K_2O – SrO – V_2O_5 – V_2O_3 описан в работах [1-5]. Из тройных соединений в системе известны 5 ванадатов $KSrVO_4$, $KSr(VO_3)_3$, $K_2Sr(VO_3)_4$, $K_4Sr(VO_3)_6$, $K_6Sr(VO_3)_8$ [5] и $K_2SrV_3O_9$, содержащий в своём составе ванадий в разных степенях окисления [6].

Исходные смеси для образцов готовили из $K_4V_2O_7$, $Sr_2V_2O_7$, V_2O_5 и металлического порошкообразного ванадия, прессовали в таблетки под давлением 150 кГ/см^2 и отжигали при 850-900°C в вакуумированных кварцевых ампулах с остаточным давлением воздуха 0.01 мм. рт. ст. в течение 16 часов с промежуточными перетираниями и брикетированием. О достижении равновесного состояния судили по данным РФА.

Результаты фазового анализа полученных образцов представлены в таблице 1 и фазовой диаграммой (рис. 1). В исследованной системе (KV_2O_4) – ($K_2V_2O_5$) – $Sr_2V_2O_5$ – SrV_2O_4 обнаружены новые фазы переменного состава, кристаллизующиеся в ромбической сингонии: $K_{3+x}Sr_{3-x}V_6O_{15}$ с краевыми составами $KSrV_2O_5$ и $K_4Sr_2V_6O_{15}$; $K_{1+x}SrV_{6x+4}O_{12x+8}$ с краевыми составами $KSrV_4O_8$ и $K_4SrV_{10}O_{20}$ ($0 \le x \le 1$). Кроме того в данной системе найдена гексагональная фаза $KSr_5V_6O_{15}$ со структурой $Sr_6V_6O_{19}$. Фазы $K_{3+x}Sr_{3-x}V_6O_{15}$ и $K_{1+x}SrV_{6x+4}O_{12x+8}$ равновесны между собой и фазами V_2O_3 и $KSr_5V_6O_{15}$. В области составов $K_{1+X}V_2O_{4+X}$ ($0 \le x \le 1$) наблюдается смесь V_2O_3 и неидентифицированной фазы.

Таблица 1. Параметры кристаллических решёток полученных соединений

Формула	*a*, Å	*b*, Å	*c*, Å	V, Å^3
$K_4Sr_2V_6O_{15}$	10.680±0.008	12.368±0.008	11.920±0.008	1547.51
$KSrV_2O_5$	10.639±0.008	12.352±0.008	11.952±0.008	1570.64
$K_4SrV_{10}O_{20}$	13.093±0.008	13.640±0.008	14.560±0.008	2600.25
$KSrV_4O_8$	13.101±0.008	13.689±0.008	14.580±0.008	2614.87
$KSr_5V_6O_{15}$	9.720±0.004	–	20.075±0.008	1642.50

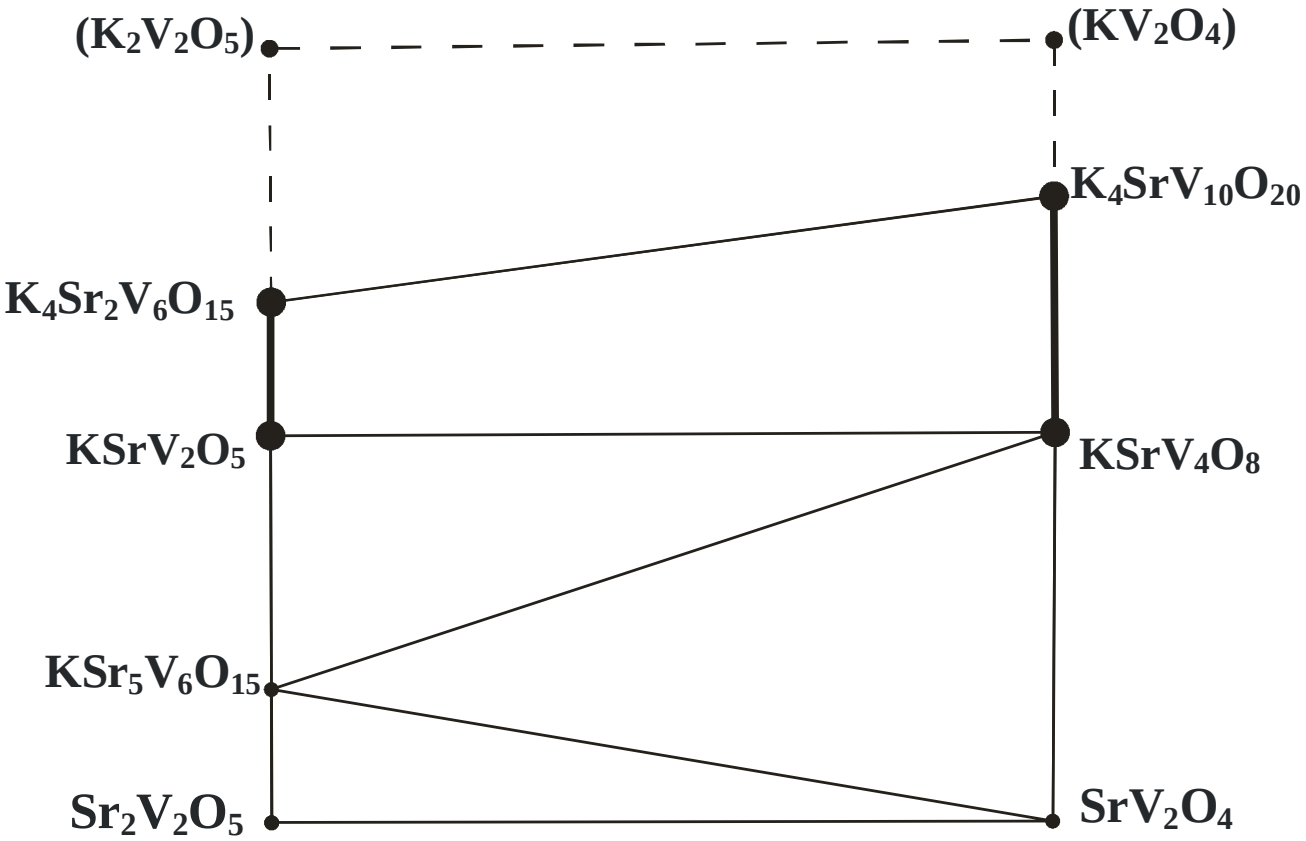


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы (KV_2O_4) – ($K_2V_2O_5$) – $Sr_2V_2O_5$ – SrV_2O_4

Фазы $K_{3+x}Sr_{3-x}V_6O_{15}$ и $K_{1+x}SrV_{6x+4}O_{12x+8}$ при температурах ниже 77 К притягиваются к магниту. Твёрдые растворы $K_{3+x}Sr_{3-x}V_6O_{15}$ являются изоляторами, соединения $K_{1+x}SrV_{6x+4}O_{12x+8}$ оказались относительно проводящими (σ ≈ 0.01 сименс/см), а $KSr_5V_6O_{15}$ уже хорошо проводит электрический ток (σ ≈ 1 сименс/см).

1. Волков В.Л. Фазы внедрения на основе оксидов ванадия / Свердловск: УНЦ АН СССР. 1987. 180 С.

2. Фотиев А.А., Волков В.Л., Капусткин В.К. Оксидные ванадиевые бронзы. Изд. «Наука». М., 1978. 174 С.

3. Васютинский Н.А. Гомология оксидов ванадия // ИАН СССР. Неорган. Материалы. 1986. Т. 22. № 12. С. 2005-2008.

4. Головкин Б.Г. Гексаванадаты стронция // Журнал неорган. химии. 1990. Т. 35. № 6. С. 1402 – 1404.

5. Слободин Б.В. Ванадаты *S*-элементов. Изд. ИХТТ УрО РАН. Екатеринбург, 2008. 136 С.

6. Tsirlin A.A., Chernaya V.V., Shpanchenko R.V. Antipov E,V., Haderman J. / Crystal structure and properties of the new complex vanadium oxide $K_2SrV_3O_9$. // Mater. Res. Bull. 2005. V. 40. № 5. P. 800-809.

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ СИСТЕМЫ NaV_2O_5 – V_2O_5 – CuV_2O_5

Головкин Б.Г.[1], Сальников В.В.[2]

[1]*Институт химии твёрдого тела УрО РАН, Екатеринбург*

[2]*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург*

Gbg1940@mai.ru

Исследование фазовых соотношений в системе M–V_2O_5–Cu представляет интерес для получения материалов, используемых в качестве как обычных, так и мощных импульсных высокотемпературных химических источников тока, сверхпроводниковых материалов, катализаторов дожигания газов двигателей внутреннего сгорания. Ранее нами уже были исследованы фазовые соотношения в системах (Li, Ag, Sr, Ti) – V_2O_5 – Cu и катодные характеристики образцов этих систем [1-4]. Настоящая работа имеет целью провести соответствующие исследования для системы NaV_2O_5 – V_2O_5 – CuV_2O_5.

В качестве исходных веществ использовали V_2O_5, VO_2, CuO, Na_2CO_3 квалификации «х.ч.». Синтез образцов проводили путём отжига соответствующих брикетированных смесей в атмосфере аргона марки «чистый» с содержанием не более 0.0007 объёмных % кислорода при температуре 600±5°C в течение 100 часов. Для этого смесь погружали в керамическую лодочку, которую помещали в кварцевую трубу, конец которой через систему охлаждения проточной водой соединялся с резиновой камерой, предварительно заполненной аргоном. После вытеснения воздуха из системы током аргона систему с помощью крана перекрывали от доступа атмосферного воздуха. Этим самым в системе достигалось равновесное давление кислорода, отвечающего заданному составу реакционной смеси. Достижение равновесного состояния судили по данным рентгенофазового анализа образцов (ДРОН-2, CuK_α-излучение).

Таблица 1. Рентгенографические характеристики полученных соединений

Формула	a Å	β Å	c Å	β^0	V $Å^3$	Z	$\rho_{расч.}$, г/см^3
β_1-$Na_{0,33}V_2O_5$	10.734	3.622	15.422	110.94	560.02	6	3.37
β_2-$Na_{0,33}Cu_{0,10}V_2O_5$	9.999	3.614	15.092	107.42	520.29	6	3.75
β_3-$Na_{0,33}Cu_{0,21}V_2O_5$	9.892	3.613	14.841	105.51	511.06	6	3.94
β_4-$Na_{0,33}Cu_{0,33}V_2O_5$	10.088	3.625	15.132	107.90	526.58	6	3.92
ε-$Na_{0,33}Cu_{0,50}V_2O_5$	12.075	3.692	9.256	116.23	370.12	4	3.97
ε-$Na_{0,33}Cu_{0,60}V_2O_5$	11.907	3.683	9.105	111.34	371.91	4	4.04

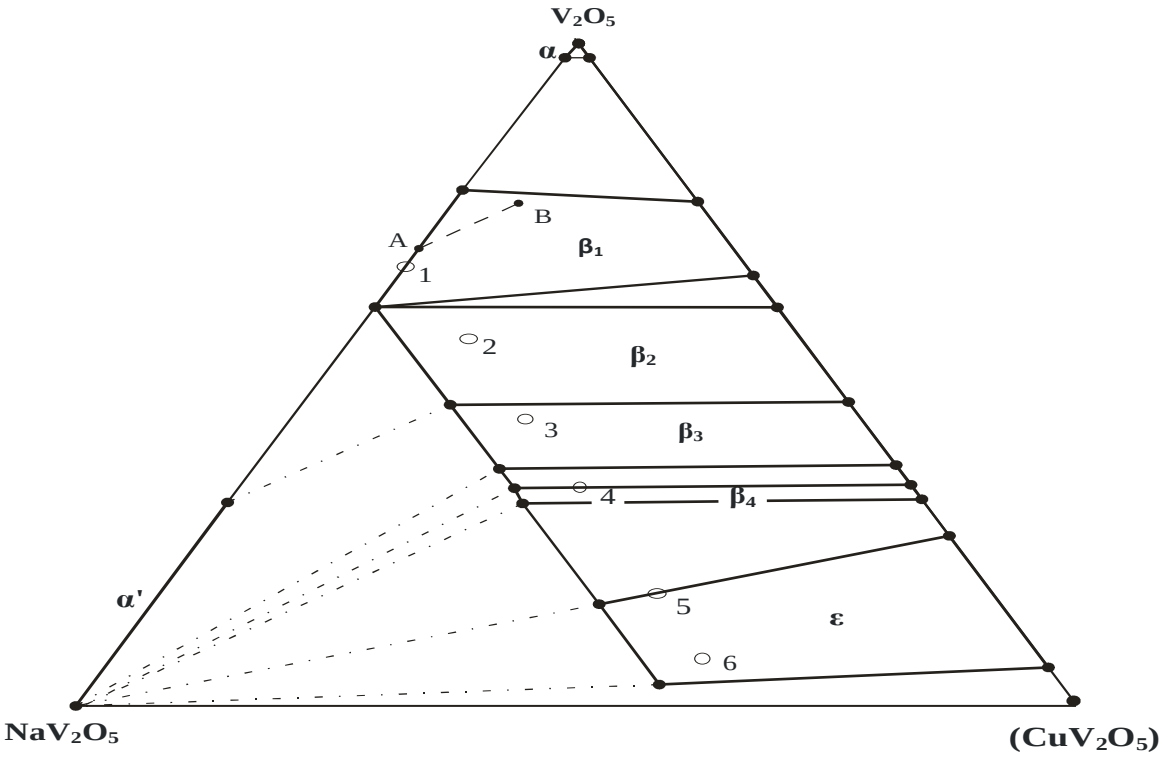


Рис.1. Фазовая диаграмма исследованных равновесий в системе NaV_2O_5 – V_2O_5 – $Cu_{0,95}V_2O_5$

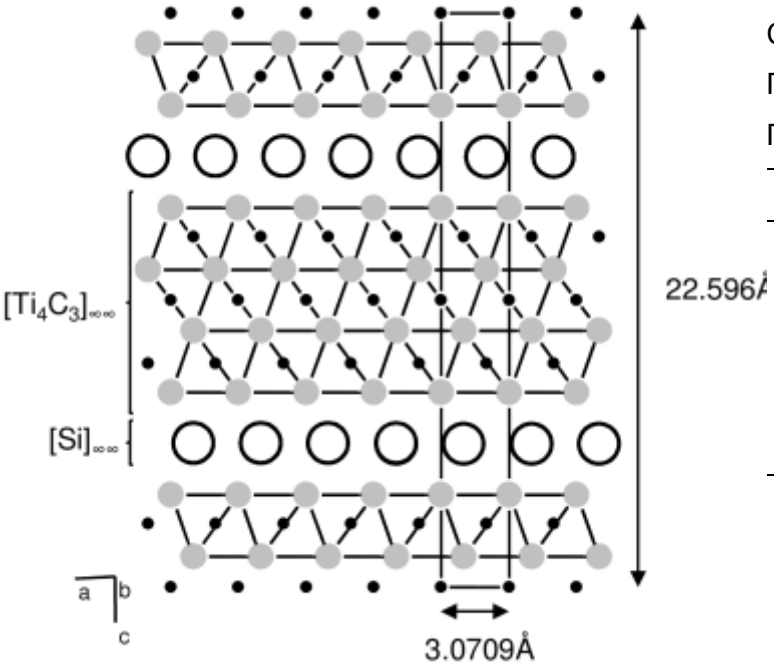
Полученные результаты представлены табл. 1 и фазовой диаграммой (рис.1). В системе обнаружены обширные области твёрдых растворов со структурой оксидных ванадиевых бронз α-$Na_{0,02(1-x)}Cu_{0,02x}V_2O_5$, находящаяся в равновесии с β_1-$Na_{(0,22+0,18x)y}Cu_{(0,24+0,11x)(1-y)}V_2O_5$; β_2-$Na_{0,4y}Cu_{0,4(1-y)+0,15x}V_2O_5$; β_3-$Na_{0,4y}Cu_{0,55+0,09x-0,4y}V_2O_5$; β_4-$Na_{0,4y}Cu_{0,67+0,016x-0,4y}V_2O_5$, равновесная с ε-$Na_{0,4y}Cu_{0,75+0,2x-0,4y}V_2O_5$ ($0 \le x, y \le 1$). Фазовые соотношения в области составов $Na_{0,40}V_2O_5$ – NaV_2O_5 – $Na_{0,40}Cu_{0,60}V_2O_5$ не исследовали, поэтому соответствующие конноды обозначены штрихпунктирными линиями. Штриховой прямой АВ обозначена область составов, исследованных в работе [5].

1. Волков В.Л., Головкин Б.Г., Подвальная Н.В. Фазовые соотношения в системе Li – V_2O_5 – Cu при 600^0C и катодные свойства $Cu_xV_2O_5$ // Неорганические материалы. 2004. Т.40. № 11. С. 1386-1388.
2. Волков В.Л., Головкин Б.Г. Фазовый состав системы $Ag_{0,8}V_2O_5$ – V_2O_5 – CuV_2O_5. // Журнал неорганической химии. 1988. Т. 33. № 7. С. 1833-1835.
3. Б.Г.Головкин. Фазовые равновесия системы SrO – CuO – Cu_2O – Cu – V_2O_5 – V_2O_4 в атмосфере аргона. // 10-й Всероссийский симпозиум с международным участием «Термодинамика и материаловедение». Санкт-Петербург, 2015. С. 91.
4. Головкин Б.Г., Тибогайкин А.М. Фазовые соотношения и каталитические свойства системы CuO – TiO_2 – V_2O_5 // Журнал прикладной химии. 1990. Т.63. № 5. С. 1120-1122.
5. Волков В.Л., ПалкинА.П. Натрий-медная оксидная бронза // ИАН СССР. Неорганические материалы. 1980. Т.16. № 12. С. 2219-2221.

УТОЧНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ Ti_4SiC_3

Грасс В.Э., Истомин П.В., Истомина Е.И., Надуткин А.В.
Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
grass-ve@chemi.komisc.ru

Изложены результаты рентгеноструктурного анализа MAX-фазы Ti_4SiC_3. Исследуемый порошковый образец, содержащий 85 об.% Ti_4SiC_3 и 15 об.% TiC, синтезирован путём высокотемпературного восстановления TiO_2 карбидом кремния по методике, разработанной в Институте химии Коми НЦ УрО РАН. Уточнение параметров кристаллической структуры Ti_4SiC_3 проводилось методом Ритвельда; достигнутый уровень факторов недостоверности составляет R_p=2.60, R_{wp}=3.57. В докладе представлено сопоставление экспериментально установленных структурных характеристик Ti_4SiC_3 с известными данными квантовохимических расчетов *ab initio* [1, 2], а также с результатами исследования тонких плёнок Ti_4SiC_3, выращенных путём магнетронного напыления [3].



Симметрия: гексагональная

Простр. группа: $P6_3/mmc$ (194)

Параметры элементарной ячейки:

a, Å	*c, Å*	Ссылки
3.08	22.70	[1]
3.077	22.651	[2]
3.05	22.67-22.73	[3]
3.0709	22.596	Наст. раб.

Кристаллическая структура Ti_4SiC_3

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-08-08472.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Химия» Института химии Коми НЦ УрО РАН.

1. Keast V.J., Harris S., Smith D.K. // Phys. Rev. B, 2009. 80. 214113.
2. Jiao Z.-Y., Ma S.-H., Wang T.-X. // Eur. Phys. J. B, 2014. 87. 231.
3. Palmquist J.-P., *et al* // Phys. Rev. B, 2004. 70. 165401.

ПОЛУЧЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ SiC-MgO-Ln_2O_3-Al_2O_3 С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ

Григорьев А.С.[1], Шаманов А.Е.[1], Вихман С.В.[1]

[1]*Санкт Петербургский Государственный Технологический Институт (Технический Университет), Санкт-Петербург*

ceramic-department@yandex.ru

Целью данного исследования являлось получение растворным методом (рисунок 1) материалов систем и SiC-MgO-Ln_2O_3-Al_2O_3, в которых оксиды наносятся на суспензию SiC в виде гидроксидов с последующей их термодеструкцией до оксидных форм. Основной задачей работы было достижение высокой однородности распределения частиц оксидов между частиц SiC.

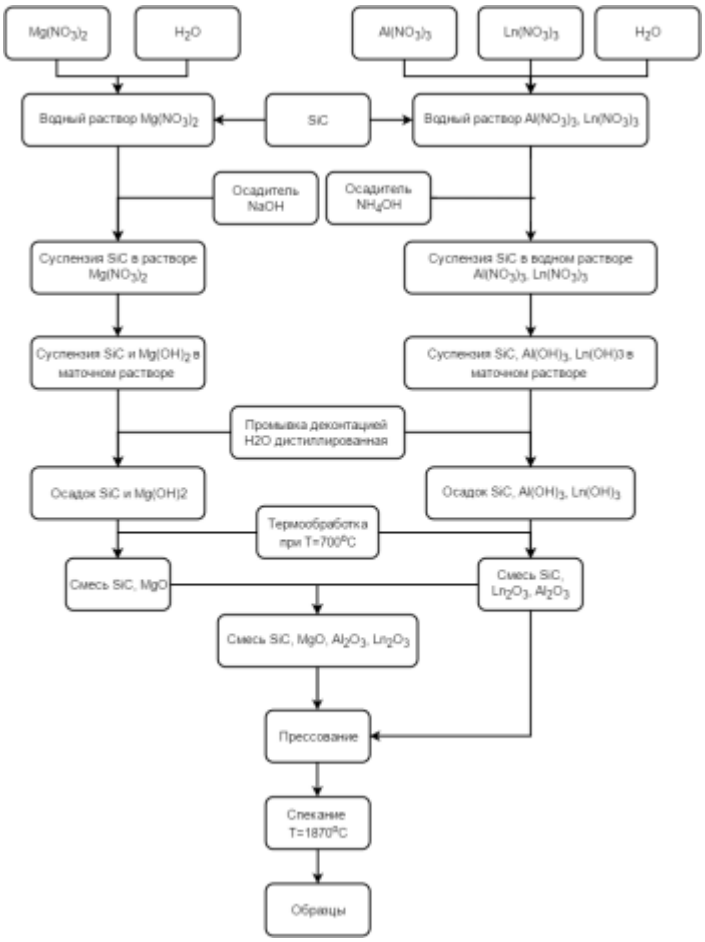


Рис. 1. Схема приготовления образ*цов в системе* SiC-MgO-Ln_2O_3-Al_2O_3

Концентрацию растворов и суспензий с SiC выбирали таким образом, чтобы после осаждения и термообработки шихтовые порошки содержали 85% (масс.) SiC и 15% (масс.) оксидной добавки ($MgAl_2O_4$ (MAS), $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG), $LaAlO_3$, $GdAlO_3$, $NdAlO_3$).

Спекание проводилось при температуре 1870°C с выдержкой 20 минут при максимальной температуре с одновременным измерением усадки образцов (рисунок 2). Начальная усадка в ~4% указывает на удаление пластификатора, добавлявшегося во время первичной консолидации. «Полочка» в интервале температур ~1000-1200°C связана с синтезом сложных оксидов. Интенсивное уплотнение завершается при достижении максимальной температуры.

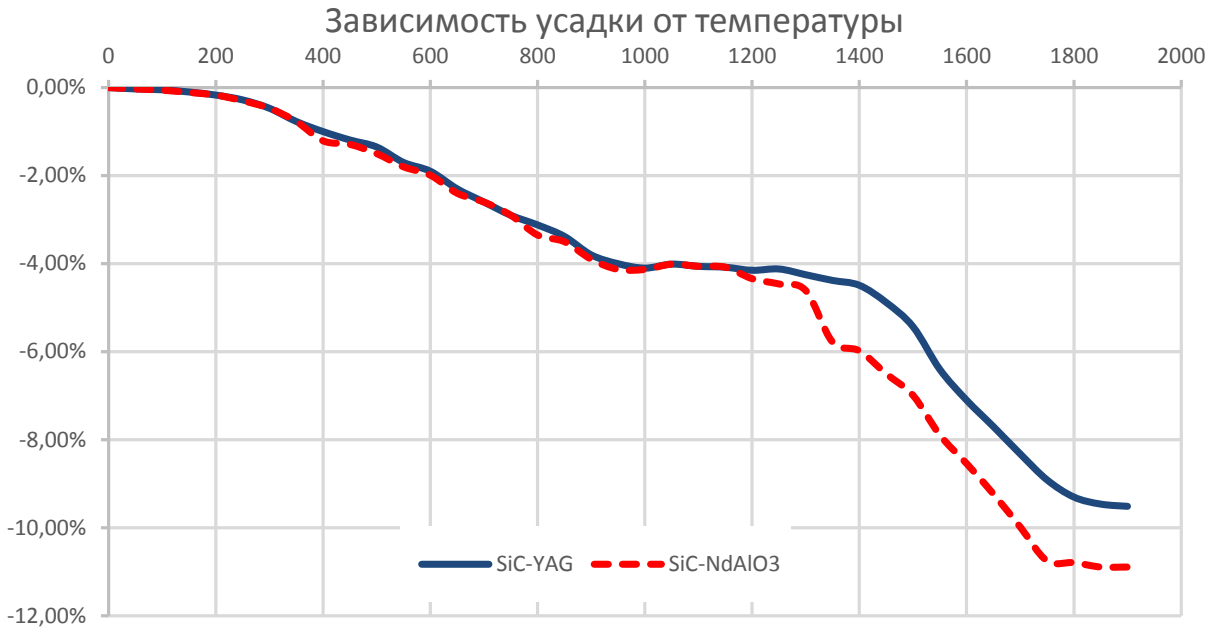


Рис. 2. Пример зависимости усадки от температуры образца системы SiC-YAG и SiC-$NdAlO_3$

Добавка $NdAlO_3$ позволяет уменьшить температуру спекания до 1700°C, а также уменьшить температуру начала уплотнения примерно до 1300°C. Это сопровождается увеличением усадки приблизительно на 2%. Кривые изменения линейных размеров от температуры, при добавлении других алюминатов, лежат в области диаграммы между линиями SiC-YAG и SiC- $NdAlO_3$. Добавление оксида магния активирует уплотнение, позволяя достичь больших величин усадки и при температурах спекания на 50-100°C меньших, по сравнению с применением одиночных алюминатов, причем оксидная связка представлена смесью шпинели и соответствующих алюминатов.

Работа проведена в рамках выполнения ГЗ Минобрнауки России № 10.2525.2014/К.

ОСОБЕННОСТИ ИЗОМОРФИЗМА В СИСТЕМАХ С УЧАСТИЕМ ТИТАНАТОВ СВИНЦА И СТРОНЦИЯ. ЧАСТЬ 1. ВЫБОР РЕЖИМОВ СИНТЕЗА ОКСИДНОГО КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА ЦТССТ-1

Гринь П.Г., Шилкина Л.А., Дудкина С.И., Резниченко Л.А.
Научно-исследовательский институт физики ЮФУ, Ростов-на-Дону
grin.pavel@inbox.ru

В настоящее время бинарная система (1-*x*)$PbZrO_3$-*x*$PbTiO_3$ (ЦТС) и твердые растворы (ТР) на ее основе по-прежнему имеют большое практическое значение для разработки новых высокоэффективных функциональных материалов, среди которых можно выделить две основные группы. К первой группе относятся сегнетомягкие материалы – с высокими значениями относительной диэлектрической проницаемости для низкочастотных приемных устройств (гидрофонов, микрофонов и др.), а также материалы с высокой пьезочувствительностью и более низкой диэлектрической проницаемостью для устройств неразрушающего контроля, приборов медицинской диагностики и пр. Ко второй группе относятся сегнетожесткие материалы, устойчивые к электрическим и механическим воздействиям для ультразвуковых излучателей, пьезотрасформаторов, пьезодвигателей. В указанных группах можно выделить «проблемные» пьезоматериалы, при изготовлении которых возникают технологические трудности. Так, в первой группе материалов типа ПКР (ПКР-7М, ПКР-73 [1]), при переходе от метода горячего прессования к обычной керамической технологии происходит снижение параметров ~ на 30-40% и значительно ухудшается их воспроизводимость. Высокочувствительный промышленный материал ЦТС-19, как показано в [2], имеет достаточно широкий диапазон значений параметров, что также говорит об их плохой воспризводимости. Материал ЦТССт-1, который относится ко второй группе, по данным [3] практически не используется для устройств, работающих в силовых режимах, вероятно, из-за его нетехнологичности. Анализ составов указанных материалов показал, что все они содержат в А-подрешетке одновременно свинец и стронций, которые принципиально отличаются характером химической связи, что и может быть причиной ограниченной растворимости ТР и приводить к технологическим трудностям их получения (об этом мы подробно скажем в части 2).

Целью данной работы является выбор технологических регламентов изготовления синтезированного порошка ЦТССт-1, обеспечивающих оптимальные фазовый состав, керамические параметры этого материала и их воспрозводимость. Для этого была разработана схема последовательных обжигов проб этого материала (табл. 1). Пробы приготавливались из подготовленной шихты в виде таблеток, размером 10×1 мм. С учетом ёмкости технологического оборудования весь материал (10 кг) был разделен на две партии по 5 кг, которые набирались из одного и того же сырья, пробники из обеих партий

синтезировались в одинаковых условиях. Изотермическая выдержка, т, при синтезе во всех случаях, кроме одного, составляла 5 часов. В дополнение к приведенным в табл. 1 обжигам было проведено спекание пробников с температурами 1-го синтеза 870°С и 900°С и однократный синтез при Т=875°С пробника из механоактивированной шихты. Активация проводилась в планетарной мельнице АГО-2 в течение 20 мин, скорость вращения барабанов – 1800 об/мин. Рентгенофазовый анализ (РФА) (дифрактометр ДРОН-2, $Co_{K\alpha}$ излучение) проводился на каждой стадии технологического процесса.

Таблица 1. Схема последовательности обжигов проб материала*.

T_1=820 °С	T_1=870 °С	T_1=900 °С(4 ч.)	T_1=900 °С(5 ч.)	T_1=950 °С
	T_2=900 T_2=950	T_2=900 T_2=950	T_2=1100	T_2=1000 T_2=1100 T_2=1050

* температуры второго синтеза указаны в °С.

Установлено, что в зависимости от режима синтеза в пробниках присутствуют твердые растворы с большим содержанием циркония – ТР(Zr), твердые растворы с большим содержанием титана – ТР(Ti) и твердый раствор, отвечающий составу ЦТССТ-1 – (ЦТС). В табл. 2 приведены результаты РФА пробников при всех режимах синтеза. Содержание фаз, присутствующих в образце, оценивалось по относительной интенсивности ($I_{отн}$) их сильных рентгеновских линий.

Таблица 2. Результаты РФА пробников при всех режимах синтеза, $I_{отн}$.

<table>
<tr><td>T_1 = 820 °C, 5ч</td><td colspan="2">T_1=870°C, 5ч</td><td colspan="2">T_1=900 °C, 4ч</td><td>T_1 = 900°C, 5ч.</td><td colspan="4">T_1=950°C, 5ч</td></tr>
<tr><td>100 TP(Zr) 30 TP(Ti)</td><td colspan="2">100 TP(Zr)
30 TP(Ti)
следы ЦТС</td><td colspan="2">100 TP(Zr)
27 TP(Ti)</td><td>100 TP(Zr) 22 TP(Ti) Следы ЦТС</td><td colspan="4">100 TP(Zr)
23 TP(Ti)</td></tr>
<tr><td></td><td>T_2 = 900°C</td><td>T_2 = 950°C</td><td>T_2 = 900°C</td><td>T_2 = 950°C</td><td>T_2 = 1100°C</td><td>T_2 = 1000°C</td><td>T_2 = 1050°C</td><td>T_2 = 1100°C</td></tr>
<tr><td></td><td>100 TP(Zr) 47 TP(Ti)</td><td>100 ЦТС 74 TP(Zr) 37 TP(Ti)</td><td>100 TP(Zr) 34 TP(Ti) следы ЦТС</td><td>100 TP(Zr) 38 TP(Ti) следы ЦТС</td><td>100 ЦТС ~10 TP(Ti)</td><td>100 TP(Zr) 44 TP(Ti) следы ЦТС</td><td>100 TP(Zr) 43 TP(Ti) следы ЦТС</td><td>100 ЦТС Следы TP(Ti)</td></tr>
</table>

Из данных таблицы видно, что наилучший результат получен при следующих условиях синтеза: T_1=900°C, τ=5ч, T_2=1100°C, τ=5ч и T_1=950°C, τ=5ч, T_2=1100°C, τ=5ч. Так как завышенная температура синтеза приводит к ухудшению спекаемости керамики, для синтеза состава был выбран первый вариант. Небольшие количества TP(Ti) могут быть «убраны» путем оптимизации режимов спекания материала.

При пробном спекании синтезированных продуктов относительная плотность спеченных образцов, $\rho_{отн}$ ≈70% от рентгеновской плотности, что значительно ниже, чем предельное значение $\rho_{отн}$ = 95% $\rho_{рентг,}$ достигаемое при использовании обычной керамической технологии [4]. Следующим этапом работы должна быть оптимизация условий спекания образцов. Нужно иметь в виду, что выбор температуры и времени спекания процесс не менее трудоемкий, чем выбор условий синтеза. И при каждой новой партии сырья необходимо корректировать технологические регламенты. Мы попытались использовать механоактивирующие приемы с целью повышения $\rho_{отн}$. Пробник, синтезированный из механоактивированной шихты, наряду с TP(Zr) и TP(Ti), содержал большое количество аморфной фазы, влияние которой на спекание материала ЦТССТ-1 не известно и требует дополнительного исследования.

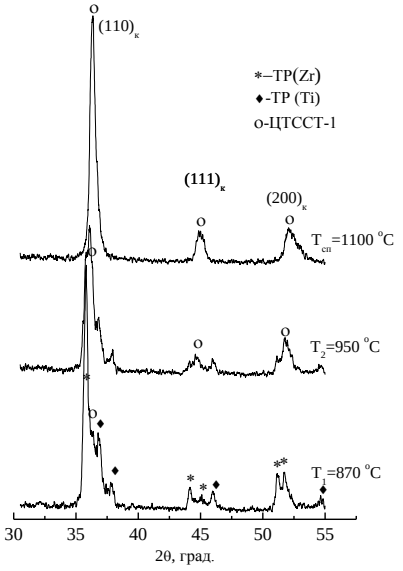


Рис. 1. Фрагменты рентгенограмм пробников ЦТССТ-1 после 1го синтеза при T_1=870°C, после 2го синтеза при T_2= 950°C и после спекания при $T_{сп}$=1100°C

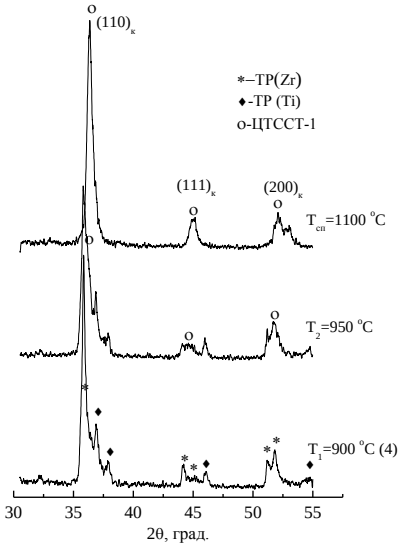


Рис. 2. Рентгенограммы пробников ЦТССТ-1 после 1го синтеза при T_1=900°C (4ч.), после 2го синтеза при T_2= 950°C и после спекания при $T_{сп}$=1100°C.

Рентгенограммы пробников при некоторых режимах синтеза и после спекания показаны на рисунках 1, 2. Широкие линии на рентгенограммах ТР после спекания свидетельствуют о химической неоднородности керамики, причины которой будут рассмотрены в части 2 этой работы.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РФ: темы №№ 1927, 213.01-2014/012-ВГ, 3.1246.2014/К с использованием оборудования ЦКП «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики Южного федерального университета.

1. Данцигер А.Я., Разумовская О.Н., Резниченко Л.А. и др. Высокоэффективные пьезокерамические материалы. Справочник. Ростов н/Д: АО «Книга», 1994. 31 с.
2. ОСТ 11 0444-87. Материалы пьезокерамические. Технические условия. Группа Э10. Введен 01.01.1988. 141 с.
3. Справочный каталог компании «Аврора-ЭЛМА». http://www.avrora-elma.ru/catalog.htm.
4. Окадзаки К. Технология керамических диэлектриков. М.: «Энергия», 1976. 336 с.

ОСОБЕННОСТИ ИЗОМОРФИЗМА В СИСТЕМАХ С УЧАСТИЕМ ТИТАНАТОВ СВИНЦА И СТРОНЦИЯ. ЧАСТЬ 2. СИСТЕМА $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$

Гринь П.Г., Шилкина Л.А., Дудкина С.И., Резниченко Л.А.
Научно-исследовательский институт физики ЮФУ, Ростов-на-Дону
grin.pavel@inbox.ru

В части 1 на примере промышленно выпускаемого материала ЦТССт-1 мы показали, с какими трудностями технологического характера сталкиваются производители сегнетопьезокерамик при изготовлении их методом твердофазных реакций с последующим спеканием обычным стандартным методом (без использования извне приложенного давления). Более того, при смене партий исходных реагентов приходится заново подбирать режимы синтеза и спекания. Изготовить беспримесную высокоплотную химически однородную керамику ЦТССт-1 очень трудно: как правило образуется серия твердых растворов (ТР), отличающихся составом. И это характерно для всех материалов, содержащих в А-подрешетке одновременно Pb и Sr, ввиду того, что элементы, разность электроотрицательностей (ΔЭО) которых превышает 0.4 по шкале Полинга , как правило, не образуют непрерывный ряд ТР [1]. Для Pb^{2+} и Sr^{2+} ЭО равны 1.8 и 0.95 (по Полингу [2]), соответственно, ΔЭО=0.85 В то же время в [3] приведены два критерия существования непрерывных рядов ТР двойных оксидов со структурой перовскита: $\Delta a/a_{min}\leq 4.7\%$, где Δa-разность между средними параметрами двойных оксидов, a_{min}-меньший из них и $\Delta r_A/r_{min}\leq 34\%$ для двухвалентных А-катионов, где Δr_A разность их ионных радиусов, r_{min}-меньший из них. Согласно этим критериям, $PbTiO_3$ и $SrTiO_3$ должны образовывать непрерывный ряд ТР. С другой стороны, в [4] нами показано, что в ТР $(Pb_{1-\alpha_1-\alpha_2}Sr_{\alpha_1}Ba_{\alpha_2})TiO_3$ $0.02\leq\alpha_1\leq 0.22$, $0.0073\leq\alpha_2\leq 0.0819$, с композицией Sr и Ba, обеспечивающей постоянство среднего радиуса *A*-катиона, ТР заданного состава образуются только в интервале $0.0<(\alpha_1+\alpha_2)<0.03$; при $0.02<\alpha_1\leq 0.12$ ТР состоит из мелкодисперсного $PbTiO_3$ и ТР с химической формулой $SrPb_xTi_{1-x}O_3$. Для того, чтобы выяснить, связаны ли трудности изготовления материала ЦТССт-1 с несоответствием заданного состава реально существующему ТР, мы провели исследование бинарной системы $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$.

Объектами исследования являются ТР $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$ с $0\leq x\leq 0.20$, изготовленные методом твердофазных реакций и спеканием по обычной керамической технологии. Условия синтеза и спекания подбирались на серии проб по результатам рентгенофазового анализа (РФА)., Окончательные технологические режимы следующие: температура первого синтеза - T_1=875°C, изотермическая выдержка τ=6ч, второго синтеза - T_2=950°C, τ=6ч, условия спекания – $T_{сп}$=1300°C, τ=6ч. По данным РФА все образцы на каждом этапе технологического процесса представляли собой беспримесные ТР со структурой типа

перовскита, симметрия кристаллической решетки тетрагональная. На рис. 1 показаны фрагменты рентгенограмм ТР с *x*=0.05, 0.10, 0.15 на всех этапах технологического процесса. На рисунке видно, что линия 002 после спекания сильно сдвинута в область больших углов θ по сравнению с синтезированным образцом, то есть параметры ячейки изменились.

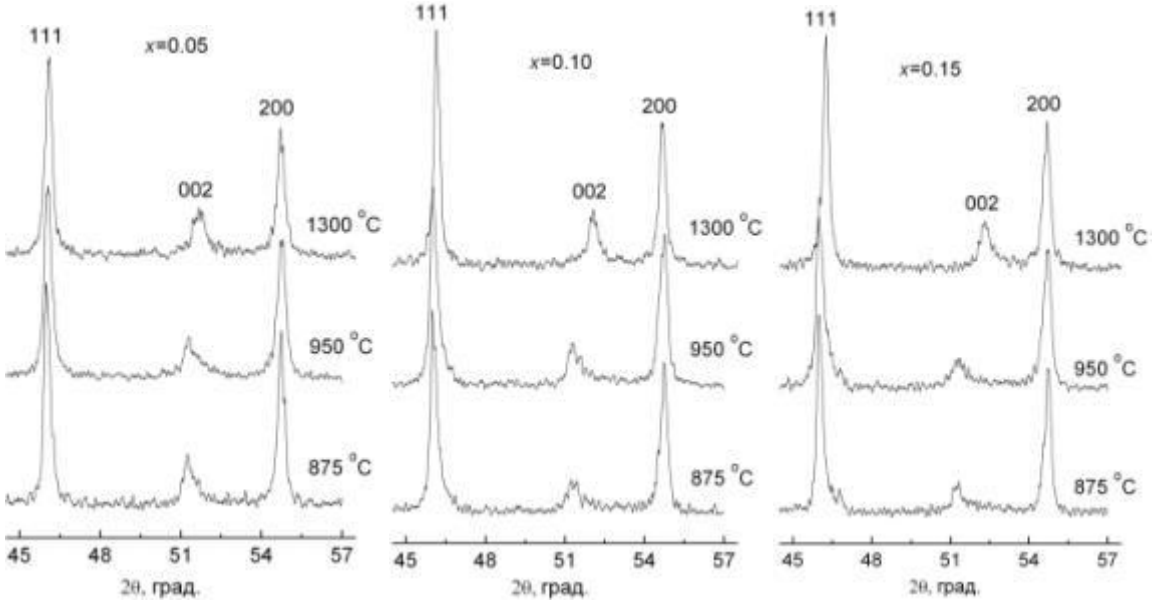


Рис. 1. Фрагменты рентгенограмм ТР $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$ с *x*=0.05, 0.10, 0.15 после 1-го, 2-го синтезов и после спекания.

Как правило, уже на стадии первого синтеза образуется ТР с параметрами ячейки, близкими к ним в конечном продукте. Дальнейшая температурная обработка лишь повышает однородность ТР, практически не изменяя параметры ячейки. В данном случае синтезированный и спеченный образцы сильно отличаются. Например, ТР с *x*=0.05 после первого синтеза имеет параметры *a*=3.902 Å, *c*=4.147 Å, *c*/*a*=1.063, а после спекания *a* = 3.902 Å, *c*=4.113 Å, *c*/*a*=1.054.

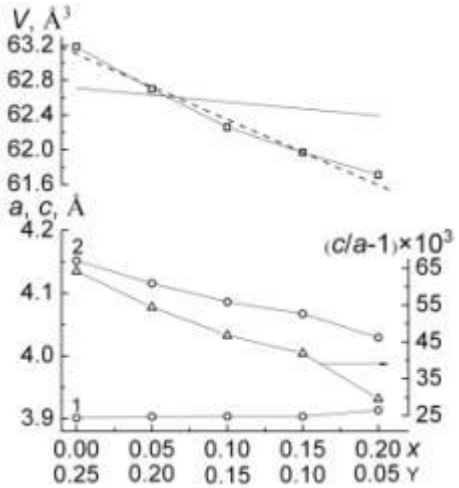


Рис. 2. Зависимости структурных параметров тетрагональной ячейки твердого раствора $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$ от *x*: 1-*a*, 2-*c*, *c*/*a*, $V_{эксп}$ и $V_{теор}$ (сплошная линия) для твердого раствора $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$ и $V_{теор}$ для твердого раствора $SrPb_xTi_{1-x}O_3$ (пунктирная линия).

На рис. 2 представлены зависимости параметров и объема ячейки исследуемых ТР и теоретические объемы, рассчитанные для двух ТР - $Pb_{1-x}Sr_xTiO_3$ и $SrPb_xTi_{1-x}O_3$. Теоретический объем рассчитывался по формуле из [5]. На рисунке видно, что зависимость $V_{эксп}$ (*x*) совершенно не соответствует $V_{теор}$ (*x*) для ТР заданного состава, но идеально совпадает с $V_{теор}$ (*x*) для ТР $SrPb_xTi_{1-x}O_3$, что наглядно свидетельствует об отсутствии так же, как в [4], замещения ионов свинца ионами стронция в бинарной системе, по крайней мере, при $x \geq 0.02$.

Проведенное исследование показало, что при образовании ТР замещения, не зависимо от типа структуры, характер химической связи, степень ковалентности которой оценивается разностью электроотрицательностей замещающих друг друга атомов, играет более существенную роль, чем размерный фактор.

Таким образом, плохая растворимость стронция в $PbTiO_3$ и образование вследствие этого, наряду с ТР заданного состава, ТР со структурой типа перовскита, но с другой химической формулой, препятствуют образованию конечного продукта. Это и объясняет возникшие технологические трудности при изготовлении материалов, содержащих в А-подрешетке, кроме Pb, дополнительно Sr и, скорее всего, другие щелочноземельные элементы.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РФ: темы №№ 1927, 213.01-2014/012-ВГ и 3.1246.2014/К (базовая и проектная части гос. задания) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Электромагнитные,

электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики Южного федерального университета.

1. Урусов В. С. Теоретическая кристаллохимия, М.: Изд-во МГУ, 1987. 275 с.
2. CRS Handbook of Chemistry and Phisics, 87th Edition / Ed. D.R. Lide. – Taylor & Francis: CRC Press, 2007. P. 9.77.
3. Сахненко В.П., Дергунова Н.В., Резниченко Л.А. Энергетическая кристаллохимия твердых растворов соединений кислородно-октаэдрического типа и моделирование пьезокерамических материалов. Ростов-на-Дону.: Изд.РГПУ, 1999. 323 с.
4. Шилкина Л.А., Резниченко Л.А., Разумовская О.Н., Дудкина С.И., Власенко В.Г., Шевцова С.И., Гуглев К.А., Козаков А.Т., Никольский А.В. ***II*** ФТТ, 2016. Т. 58, №. 1, с. 114-124.
5. Дергунова Н.В., Сахненко В.П., Фесенко Е.Г.//Кристаллография, 1978. Т. 23. № 1. с. 94-98.

МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТА SiO_2 С ОДНОСТЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Дышин А.А.[1], Елисеева О.В.[1], Бондаренко Г.В.[2], Киселёв М.Г.[1]

[1]*Институт химии растворов РАН, Иваново*

[2]*Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка*

aad@isc-ras.ru

Для получения новых материалов для фотоники часто используют золь-гель метод, который позволяет контролировать как состав, так и геометрические характеристики сферических наночастиц оксида кремния. Микроструктура полученных при помощи золь-гель синтеза опаловых матриц представляет собой плотную упаковку монодисперсных шаров из аморфного диоксида кремния определенного размера. Пустоты между шарами образуют систему сообщающихся макропор. Их объемная доля составляет 26% если шары не деформированы.

Целью работы является создание новых композиционных материалов на основе опалоподобных матриц с одностенными углеродными нанотрубками и исследование свойств полученного композита.

На первом этапе модифицированным методом Штобера-Финка-Бона из тетраэтилортосиликата были синтезированы опалоподобные матрицы. Следующим этапом работы стала импрегнация одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) в опаловые матрицы методом многократной инфильтрации суспензией одностенных углеродных нанотрубок в этаноле [1]. Полученные опаловые матрицы таким способом имеют более равномерное распределение ОУНТ по объему. Пропитанные образцы были прокалены при температуре 1650°С и исследованы методами рентгеновской дифракции и Raman-

спектроскопии, показавшими присутствие и равномерное распределение ОУНТ в полученном нанокомпозите.

С использованием метода Штобера-Финка-Бона синтезированы опаловые матрицы с различным диаметром частиц. Проведенные исследования модифицированных матриц показали, что многократная пропитка суспензией ОУНТ изменяет свойства матриц. Повышается термостабильность по сравнению с исходной матрицей. Полученный материал пригоден для использования его в фотонике.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-03-00166-а).

1. Дышин А.А., Елисеева О.В., Бондаренко Г.В., Киселев М.Г. // Журн. физ. химии, 2015. Том 89. № 9. С. 1415-1419.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИСПЕРСНОГО СОСТАВА ВКВС БОКСИТА

Дякин П.В.[1], Пивинский Ю.Е.[2],Малыгин А.А.[1], Соснов Е.А.[1], Орданьян С.С.[1], Сычев М.М.[1]
[1]*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (ТУ)*
[2] *ООО “НВФ “Керамбет-Огнеупор”*
ceramika-1@mail.ru

Перспективным направлением для огнеупорной и керамической промышленности является получение минеральных вяжущих – высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС) и изготовление на их основе керамобетонов и в частности с использованием обожженных бокситов. Керамобетоны - композиционные (гетерогенные) материалы, состоящие из матрицы или вяжущей системы (ВКВС соответствующего состава) и огнеупорного заполнителя. Условно допускается, что матрица обладает свойствами непрерывности, а заполнитель имеет границу раздела. При этом зерна заполнителей лишь ограничено (с поверхности) взаимодействуют с вяжущей системой. Матрица, условно принимается гомогенной. Она объединяет в единое целое многочисленные полидисперсные частицы заполнителя, что придает монолитность и заданную форму изделию или футеровке. Матрица обеспечивает передачу механических и термических напряжений на заполнитель, а также может частично предохранять его от коррозионных воздействий благодаря своей тонкокапиллярной структуре, непроницаемой для расплавов.

Исходные материалы. ВКВС была получена на основе китайского бокситового шамота марки Rota HD, содержащего 88.5 % Al_2O_3 , 5 % SiO_2, 3.69 % TiO_2, 1.32 % Fe_2O_3 и 0.55 % щелочных и щелочноземельных оксидов (R_2O, CaO, MgO). Фазовый состав боксита

характеризовался содержанием 82 % корунда, 10 – 11 % муллита, 5 -6 % соединений титана и 2 – 4 % стеклофазы.

В качестве второго компонента твердой фазы ВКВС использовали предварительно полученную мокрым измельчением высокодисперсную суспензию плавленого кварца (SiO_2 - 98.9 %, Al_2O_3 – 0.7 %), которая в количестве 11 % (по сухому) вводилась в состав мелющей загрузки для совместного мокрого измельчения. Вследствие эффекта селективного измельчения плавленый кварц в ВКВС композиционного состава представлен в виде высокодисперсных частиц – ВДКС. Твердая фаза исходной или базовой ВКВС указанного состава характеризовалась содержанием Al_2O_3 - 79 % и SiO_2 – 15.3 %. Исходная ВКВС характеризовалась плотностью 2.75 г/см^3, содержанием частиц d_m = 9.0 мкм и достаточно высоким (19.5 %) частиц ситового размера – 40 – 100 мкм, из них 7 % - выше 63 мкм

В работах [1, 2] показано эффективность наночастиц и высокодисперсных частиц кварцевого стекла (ВДКС) в технологии ВКВС и керамобетонов. Целью настоящей работы являлось изучение зернового и химико – минерального составов матричной системы (ВКВС) на основе обожженного боксита с добавкой ВДКС Методика разделения частиц ВКВС боксита по фракциям была следующей. ВКВС (100 мл) разбавляли дистиллированной водой более чем в 10 раз и помещали в мерный цилиндр. Далее фиксировали разделение частиц по размерам (метод седиментационного разделения частиц суспензий по фракциям) [3]. Частицы под действием гравитационных сил распределяются в объеме цилиндра согласно их удельного веса и размеров. Длительная выдержка в состоянии покоя, разбавленной ВКВС, приводит к разделению дисперсионной среды по плотности и появлению границ между слоями. За время (120 суток) нахождения в состоянии покоя в цилиндре образовалось пять участков, отличающихся по плотности. Для проведения исследований объем каждого слоя извлекался специальным отборником. Определение размера частиц дисперсионной среды суспензий каждого слоя осуществлялось на лазерном анализаторе HORIBA LA-950, (Япония) с диапазоном измерений 10 нм - 3000 мкм, максимальная погрешность составляет 0.6 %. Самый нижний слой 1 (интегральное распределение частиц по размерам представлено на рисунке 1б), представлял собой осадок плотностью 2.70 г/см^3 с медианным диаметром частиц D_{med}=7.7мкм, далее фиксировалась прослойка (1а) - суспензия плотностью 1.22 г/см^3, D_{med}=0.226мкм выше лежащие слои (2 и 3) представляли собой суспензии с показателем значения плотностей 1.007 и 1.004 г/см^3 и D_{med}=0.091 и 0.067мкм соответственно. Верхний - 4 слой (уровень) представлял собой опалесцирующий коллоидный раствор плотностью 1.002 г/см^3, D_{med}=0.067мкм (интегральное распределение частиц по размерам слоев 1а, 2, 3, 4 представлено на рисунке 1в). Далее пробы (за исключением слоя 1) низкоконцентрированных суспензий переливались в термостойкие стеклянные стаканы и помещались в сушильный шкаф, где выдерживались 24 часа при температуре – 120°С. В процессе нагрева происходило испарение влаги, растворы становились более

концентрированными и далее при 100 - 120°С проходили процессы поликонденсации и фиксировалось образование пленок, которые при незначительном механическом воздействии разрушались на отдельные частицы различных форм, в том числе и в виде вытянутых нитей и усов.

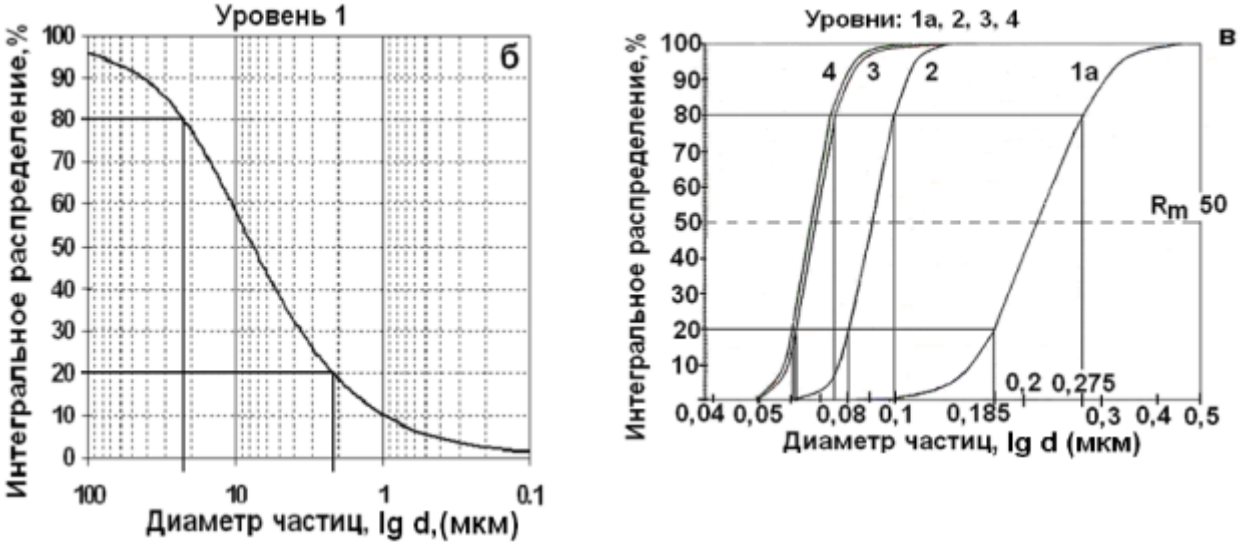


Рис. 1. Интегральное распределение частиц, выделенных слоев (уровней).

Для исходного состава ВКВС и выделенных слоев проанализировано изменение химического состава основных оксидов, составляющих бокситы Al_2O_3 и SiO_2. Содержание Al_2O_3 в частицах, выделенных из слоев 1, 1а и 2 уменьшается соответственно по высоте столба цилиндра. Если в исходном составе ВКВС боксита с добавкой 10 % кварцевого стекла содержание Al_2O_3 составляет ~ 85 %, то в слоях (1, 1а, и 2) составляет 66.0; 29.4 и 18.7 % соответственно. В частицах, выделенных из самых верхних слоев (3 и 4) содержание Al_2O_3 составляет 18.2 и 18.0 % соответственно. Изменение содержания SiO_2 находится в обратном порядке, т.е. с повышением по высоте столба цилиндра, содержание SiO_2 увеличивается, так, если в исходном составе количество SiO_2 составляет ~12 %, то уже в первом слое – 28.8%, в слое 1а – 59.3%, во втором слое – 74.8% и далее в слоях 3 и 4 показания значений содержания SiO_2 сопоставимы со вторым слоем.

Исследование структуры (рисунок 3), полученных частиц каждого слоя осуществляли методом АСМ (рисунок 3, а) с использованием сканирующего зондового микроскопа Solver P47 (НТМ-ДТ,) и растровой электронной микроскопией (РЭМ) на микроскопе JSM-35CF (JEOL, Япония) при ускоряющем напряжении 25 кВ и токе зонда 0,6 нА (рис.3, б). Для формирования электронного изображения использовались сигналы вторичных и отраженных электронов, позволяющие получать соответственно морфологический и композиционный контраст соответствующего участка изображения (т.е. от элементного или фазового состава образца).

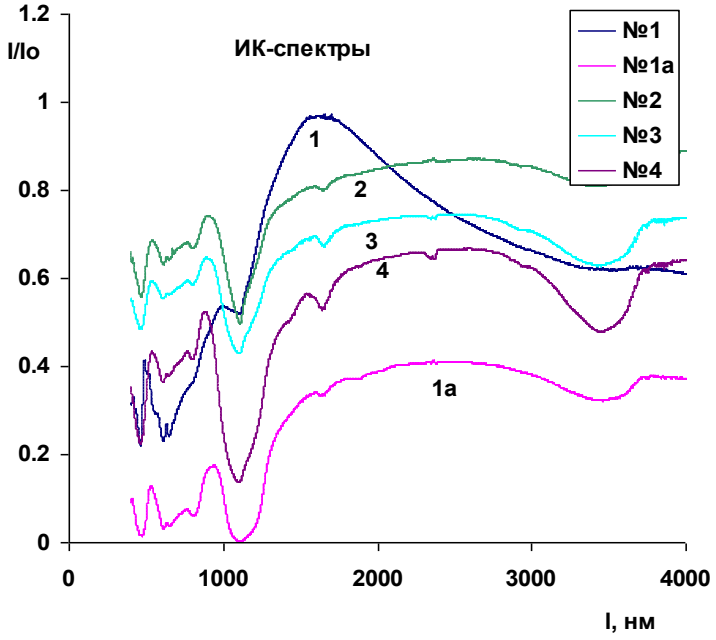


Рис. 2. ИК спектры слоев

Вещественный состав изучался рентгенофазовым анализом и методом ИК спектроскопии. На рисунке 2 представлены ИК спектры пяти слоев. Наличие аморфного кварца определяется линией поглощения 1100 нм, кристаллического кварца линией поглощения 800 нм, гидратные группы ОН отражены поглощением в диапазоне 3400-3600 нм. Линии поглощения 450 и 650 нм соответствуют высокотемпературной модификации Al_2O_3. Муллит фиксируется поглощением в области 550 нм.

На рисунке 3 представлены снимки АСМ и электронной микроскопии высокодисперсных частиц слоя № 4.

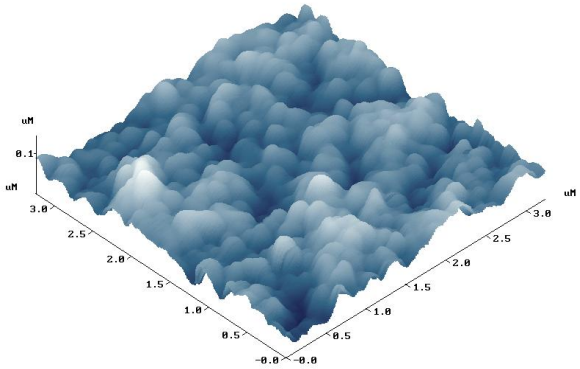


Рис. 3, а - АСМ снимок слоя № 4

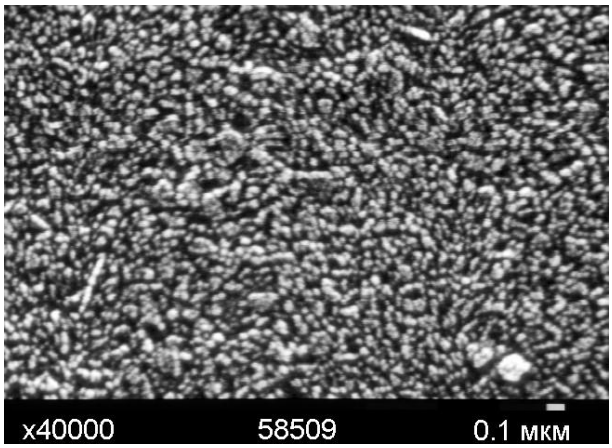


Рис. 3, б – электронный снимок слоя № 4 x40000

1. Пивинский Ю.Е., Дякин П.В., Пивинский Я.Ю., Вихман С.В. Наночастицы и их эффективность в технологии ВКВС и керамобетонов //Новые огнеупоры-2003.-№10-с. - 43-48.
2. Пивинский Ю.Е., Дякин П.В., Об эффективности добавок высокодисперсного кремнезема в технологии высокоглиноземистых и корундовых керамобетонов. Часть 1 //Новые огнеупоры – 2009. - №1. Часть 1 -№1, с 32-38; Часть 2 -№3. с 34 – 40.
3. Ган Ф. Дисперсионный анализ. Перевод с немецкого под редакцией Пасынского А.Г.– М., Мосхимиздат, - 1940.-500 с.

ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫЕ КЕРАМИЧЕКИЕ ВЯЖУЩИЕ - ВКВС БОКСИТА И ОГНУПОРЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Дякин П.В[1]., Пивинский Ю.Е[2]., Орданьян С.С[1].
[1]Санкт-Петербургский государственный технологический институт (ТУ)
[2] ООО “НВФ “Керамбет-Огнеупор”
ceramika-1@mail.ru

Значительный интерес в производстве высокоглиноземистых огнеупоров представляет использование природного минерального сырья. При изготовлении отечественных огнеупоров такого класса все более широкое применение находят китайские обожженные бокситы с содержанием Al_2O_3 (85 – 92%). Новым направлением для огнеупорной и керамической промышленности является получение минеральных вяжущих – высококонцентрированных керамических вяжущих суспензий (ВКВС) и изготовление на их основе огнеупоров. Целью настоящей работы являлось получение ВКВС на основе боксита и изготовление огнеупоров со значениями Tg, аналогичным из чистого и дорогого сырья (андалузит, муллит, муллитокорунд). Сущность решения задачи состояла в том, что при получении ВКВС боксита в состав последней в качестве дополнительного компонента вводилось 10-12 % высокодисперсного кварцевого стекла (ВДКС) [1]. При этом последнее в состав мелющей загрузки при мокром помоле вводилось или в виде «слива» - отхода производства кварцевых огнеупоров центробежного формования или в виде предварительно полученной высокодисперсной (d_{max}=30÷40 мкм) суспензии плавленого кварца. С учетом эффекта селективного измельчения в конечной суспензии подобного состава размер частиц ВДКС не превышает 2-3 мкм, а значительная их доля ВДКС (до 5-10 %) находится в нанодисперсном состоянии. С учетом того, что мокрое измельчение ВКВС боксита и ВДКС осуществляется в щелочной области pH, возрастает и доля *растворимого кремнезема*, как наиболее активного в отношении проявления вяжущих свойств суспензий нанохимического компонента.

Наряду с отмеченными преимуществами была достигнута и основная цель–

повышение термомеханических характеристик керамобетонов. И достигнут этот эффект благодаря следующему. В процессе обжига (изделий) или высокотемпературной службы (неформованных огнеупоров) при достижении температуры более 1200-1250°С в материале матричной системы на основе ВКВС, содержащей ВДКС, протекает процесс муллитообразования, сопровождающийся ростом объема. Благодаря этому компенсируются обычно наблюдаемые при этих температурах усадочные эффекты. В зависимости от вида, содержания и соотношения огнеупорных заполнителей (боксит, электрокорунд, карбид кремния) применение ВКВС композиционного состава (боксит + ВДКС) позволило повысить значение Tg огнеупоров соответствующего состава до 1600-1680°С, т.е. до значений, характерных для огнеупоров муллитового и муллитокорундовых составов, полученных с использованием чистых и дорогих исходных материалов. Характерно, что высокий уровень свойств керамобетонов достигается уже после термообработки при 1000 - 1150°С прочность при сжатии составляет 110 –150 МПа.

Структура образцов матричной системы на основе ВКВС боксита изучалась на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JSM (ф JEOL). Растровый электронный микроскоп (РЭМ) JSM-35CF (ф. JEOL). Структура образца матричной системы после обжига при 1600°С представлена на рис. 1.

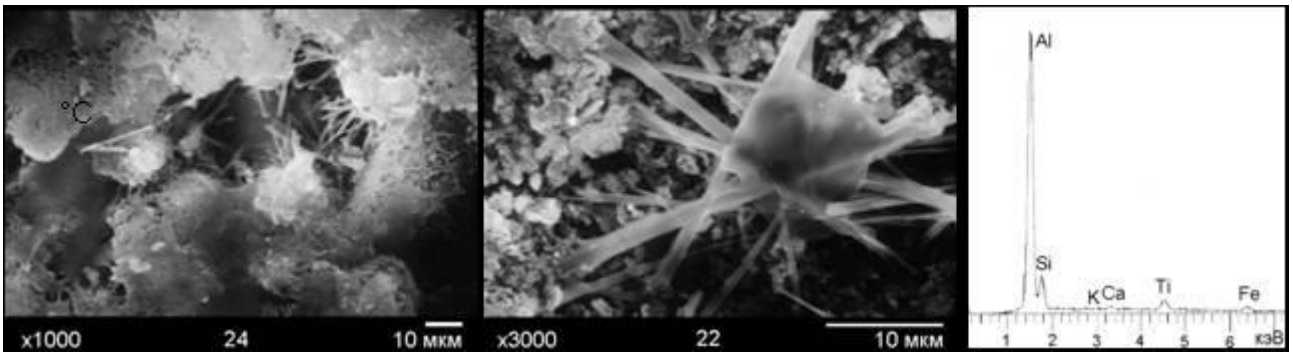


Рис. 1. Игольчатые кристаллы муллита 1х25 мкм-1, зерна корунда -2.

На основе, полученных ВКВС изготовлена опытная партия желобной массы для желобов доменных печей, которая прошла успешные испытания.

1. Пивинский Ю.Е. Об эффективности добавок высокодисперсного кремнезема в технологии высокоглиноземистых и корундовых керамобетонов / Ю.Е.Пивинский, П В.Дякин //Новые огнеупоры. 2009.-Часть 1 -№1, с 32-38; Часть 2 -№3. с 34 – 40.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ИНТЕРКОННЕКТОРА ТВЕРДООКСИДНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Егорова Т.Л. [1], Калинина М.В. [1], Морозова Л.В. [1], Шилова О.А. [1,2]

[1] *Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург*

[2] *Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет им. В.И. Ульянова (Ленина) «ЛЭТИ», Санкт-Петербург*

egorova.offver@gmail.com

Одной из важнейших задач современного материаловедения является производство энергии экономичным и экологически безопасным способом. В связи с этим программы водородной энергетики являются наиболее приоритетными в современной энергетической стратегии, одним из перспективных направлений которых, является разработка твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ). Экономичность энергоустановок на основе ТОТЭ почти вдвое выше, чем у традиционных источников тока, а КПД может достигать от 70 до 85% с учетом утилизации тепла. Количество вредных выбросов почти в 100 раз ниже из-за отсутствия непосредственного химического контакта топлива с окислителем.

При конструировании ТОТЭ большое внимание уделяют разработке материалов интерконнекторов, которые обеспечивают электрический контакт анода одного топливного элемента с катодной частью другого, соседнего с ним, а также, играют роль барьера, препятствующего смешиванию топлива и кислорода. Схематически организация блоков конструкции ТОТЭ с использованием интерконнекторов показана на рис.1 [1].

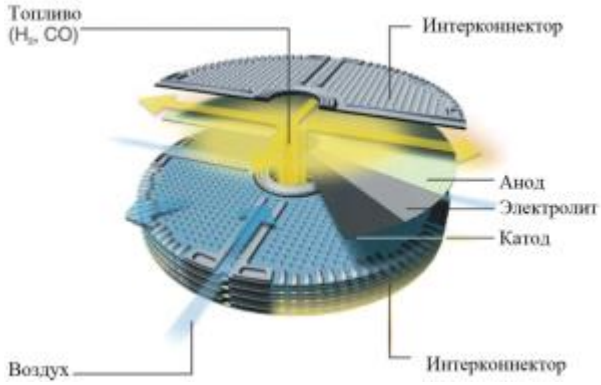


Рис.1 Схема организации блоков конструкции ТОТЭ с использованием интерконнекторов

Интерконнектор находится под действием большого градиента химического потенциала кислорода (от $0.21 \geq P_{O2/атм} \geq 10^{-18}$) и, следовательно, является критическим компонентом в блоках ТОТЭ, к которому предъявляются наиболее жесткие требования: высокая электронная проводимость (σ_e > 1 $Ом^{-1}см^{-1}$), химическая (термодинамическая и кинетическая) стабильность, как в атмосфере топлива, так и атмосфере окислителя при

температурах до 1000°С, высокая газоплотность, хорошее соответствие КТР с таковыми для других компонентов ТОТЭ батареи, высокая механическая прочность.

Целью данной работы является низкотемпературный жидкофазный синтез керамических наноматериалов интерконнектора в системах La_2O_3 – NiO, ZrO_2-In_2O_3, а также на основе сложных хромитов $LaCrO_3$, с высокими значениями удельной электропроводности, чисел переноса t_e>0.90, обладающих высокой механической прочностью для создания на их основе батарей средне- и высокотемпературных ТОТЭ. Исследование механических и электротранспортных свойств полученных соединений.

Для получения материалов интерконнектора методом совместной кристаллизации были выбраны следующие составы: $LaNiO_3$, $(ZrO_2)_{0,6}(In_2O_3)_{0,4}$, $La_{0,45}Ca_{0,05}CrO_3$, $La_{0.45}Ca_{0.05}Cr_{0.45}Ni_{0.05}O_3$.

В результате рентгенофазового анализа выявлено, что соединения $La_{0,45}Ca_{0,05}CrO_3$, $La_{0.45}Ca_{0.05}Cr_{0.45}Ni_{0.05}O_3$ обладают кристаллической орторомбической решеткой типа ромбоэдрического перовскита; никелит лантана имеет кубическую структуру, в системе ZrO_2-In_2O_3 существуют два кубических твердых раствора-типа флюорита и С-типа. Физико-химические свойства данных соединений представлены в таблице 1.

Таблица 1. Физико-химические свойства полученных наноматериалов интерконнектора.

Состав образца	P, %	ρ, г/см^3	d, нм	α·10^{-6} К$^{-1}$	σ, См·м$^{-1}$ 800°С	Кристаллическая структура
$La_{0,45}Ca_{0,05}CrO_3$	32.05	4.60	93	11.3	1.5·10^3	Ромбоэдрич. перовскит
$La_{0.45}Ca_{0.05}Cr_{0.45}Ni_{0.05}O_3$	30.40	4.96	98	11.1	2·10^3	Ромбоэдрич. перовскит
$LaNiO_3$	25.32	7.08	59.4	12.5	σ, См·м$^{-1}$ 600°С 3·10^4	Кубическая
$(ZrO_2)_{0,6}(In_2O_3)_{0,4}$	20.00	6.05	d_F=72 d_C=81	10.2	2·10^3	Типа флюорита –F Объемноцентрированная – С-типа

Примечание: P – открытая пористость, ρ - плотность, d – размер частиц, α·- КТР, σ – удельная электропроводность.

Различные состав и кристаллическая структура полученных соединений и твердых растворов обуславливает и различный механизм и тип электропроводности.

Так, например, удельная электропроводность $La_{0,45}Ca_{0,05}CrO_3$ и $La_{0.45}Ca_{0.05}Cr_{0.45}Ni_{0.05}O_3$ имеет примесный характер и связана с нестехиометрическими дефектами, возникающими при замещении La^{3+} на Ca^{2+} по реакции:

$$Cr^{3+}_{Cr} + La^{3+}_{La} \rightarrow Ca^{2+}_{La} + Cr^{4+}_{Cr}$$

при этом могут возникать носители заряда – дырки (p^+) по уравнению:

$$Cr^{4+} \leftrightarrow Cr^{3+} + p^+.$$

Характеристики электронной и ионной составляющих электропроводности для исследуемых композитных материалов представлены в таблице 2.

Таблица 2. Характеристика смешанной электропроводности для исследуемых композитных материалов: числа переноса ионов (t_u) и электронов(t_e) в зависимости от температуры

Состав	$La_{0,45}Ca_{0,05}CrO_3$		$La_{0.45}Ca_{0.05}Cr_{0.45}Ni_{0.05}O_3$		$LaNiO_3$		$(ZrO_2)_{0,6}(In_2O_3)_{0,4}$	
T, °C	$t_и$	t_e	$t_и$	t_e	$t_и$	t_e	$t_и$	t_e
600	0.04	0.96	0.02	0.98	0.03	0.97	0.03	0.97

Разработанная технология синтеза позволила получить плотные наноматериалы с размером частиц от 59.4 до 98 нм, высокой удельной электропроводностью ($\sigma = 1.5\cdot10^3$-$3\cdot10^4$ См·м$^{-1}$ при 600-800°С) с преимущественно электронным типом проводимости (t_e = 0.96-0.98). Проведенные исследования показывают, что полученные керамические наноматериалы могут быть использованы в качестве материалов интерконнектора средне ($LaNiO_3$) и высокотемпературных твердооксидных топливных элементов ($La_{0,45}Ca_{0,05}CrO_3$, $La_{0.45}Ca_{0.05}Cr_{0.45}Ni_{0.05}O_3$, $(ZrO_2)_{0,6}(In_2O_3)_{0,4}$).

1. Kunschert G. //TU Darmstadt / Material- und Geowissenschaften, [Ph.D. Thesis], 2009.

КИСЛОРОДНО-ИОННЫЕ ПРОВОДНИКИ $Bi_{13}Mo_{5-x}M_xO_{34\pm d}$ (M-Zr, V, Nb, Ta, P, W)

Еремина К. С.[1], Михайловская З. А.[1], Буянова Е.С.[1], Петрова С.А.[2]

[1]*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург*

[2]*Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург*

Eremina209@mail.ru

Работа посвящена исследованию свойств, строения и способов получения низкосимметричных молибдатов висмута на основе $Bi_{13}Mo_5O_{34\pm\delta}$. Подобные составы мало исследованы, однако по своим проводящим характеристикам представляют собой альтернативу уже известным кислородным ионикам и могут быть использованы как материалы для электрохимических мембран, кислородных сенсоров и сепараторов, каталитических устройств и топливных элементов.

Молибдат висмута $Bi_{13}Mo_5O_{34\pm\delta}$ и твердые растворы на его основе, содержащие в структуре колончатые фрагменты $[Bi_{13}O_{14}]n^{8n+}$, тетраэдры MoO_4 и изолированные ионы Bi, обладают кислородно-ионной проводимостью, причем перенос заряда в структуре осуществляется анизотропно, вдоль колонок [1].

В настоящей работе проанализированы возможности получения и свойства замещенных цирконием, ванадием, вольфрамом, танталом, ниобием и фосфором молибдатов висмута с общими формулами $Bi_{13}Mo_{5-x}V_xO_{34}$ (x=0.05; 0.1 – 1), $Bi_{13}Mo_{5-x}Zr_xO_{34\pm\delta}$ (x=0.05; 0.1 – 0.5) $Bi_{13}Mo_{5-x}W_xO_{34}$ (x=0.05; 0.1 – 1), $Bi_{13}Mo_{5-x}Ta_xO_{34\pm\delta}$ (x=0.05; 0.1 – 0.5) и $Bi_{13}Mo_{5-x}Nb_xO_{34\pm\delta}$ (x=0.05; 0.1 – 0.5), $Bi_{13}Mo_{5-x}P_xO_{34\pm\delta}$ (x=0.05; 0.1 – 1).

Все образцы синтезированы по керамической технологии, предложенной в работе [2], из исходных оксидов, взятых в стехиометрических соотношениях. Фазовый состав конечных продуктов контролировали методом РФА. Установлены области гомогенности твердых растворов замещения и границы существования полиморфных модификаций. Для составов $Bi_{13}Mo_{5-x}Zr_xO_{34\pm\delta}$ область гомогенности ограничена значением x=0.3, для $Bi_{13}Mo_{5-x}V_xO_{34\pm\delta}$ - x= 0.6, $Bi_{13}Mo_{5-x}Nb_xO_{34\pm\delta}$- x=0.2, $Bi_{13}Mo_{5-x}Ta_xO_{34\pm\delta}$- x=0.2, $Bi_{13}Mo_{5-x}P_xO_{34\pm\delta}$ – x=0.8, $Bi_{13}Mo_{5-x}W_xO_{34\pm\delta}$- x= 0.7.

Определены рентгеноструктурные характеристики замещенных молибдатов висмута (группа симметрии, параметры элементарных ячеек). Твердые растворы имеют структуру матричного соединения $Bi_{13}Mo_5O_{34-\delta}$ и кристаллизуются в моноклинной симметрии при высоком содержании допанта (пр.гр. *P_12/C),* либо в триклинной симметрии при низком содержании допанта (пр. гр. *P-1*) [3]. Для твердых растворов из области гомогенности рассчитаны параметры элементарной ячейки.

Морфология порошков и брикетов исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии (Рис. 1), пористость спеченных образцов оценена методом гидростатического взвешивания. Как следует из полученных данных, образуется гомогенная керамика с пористостью 5-10%. Для порошков различных составов, полученных стандартным керамическим способом, исследован размер частиц методом лазерной дифракции, обнаружено, что размер зерен лежит в пределах 5-30 мкм. При спекании брикетов наблюдается существенный рост и укрупнение зерен.

а) б)

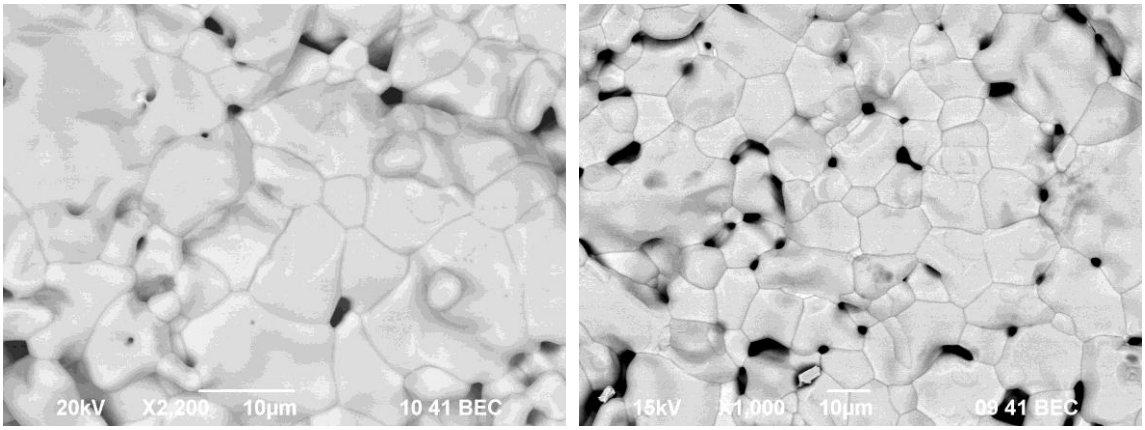


Рис. 1. Сканирующая электронная микроскопия образцов а) $Bi_{13}Mo_{4.4}V_{0.6}O_{34\pm\delta}$, б) $Bi_{13}Mo_{4.8}P_{0.2}O_{34\pm\delta}$

Исследование температурной зависимости электропроводности твердых растворов проводили в интервале температур 850-200°С в режиме охлаждения методом импедансной спектроскопии. Для каждого состава измерения проводились на таблетированных образцах с платиновыми электродами.

По результатам импедансных измерений построены температурные и концентрационные зависимости проводимости (Рис. 2 и 3). Выявлены составы, обладающие максимальной электропроводностью.

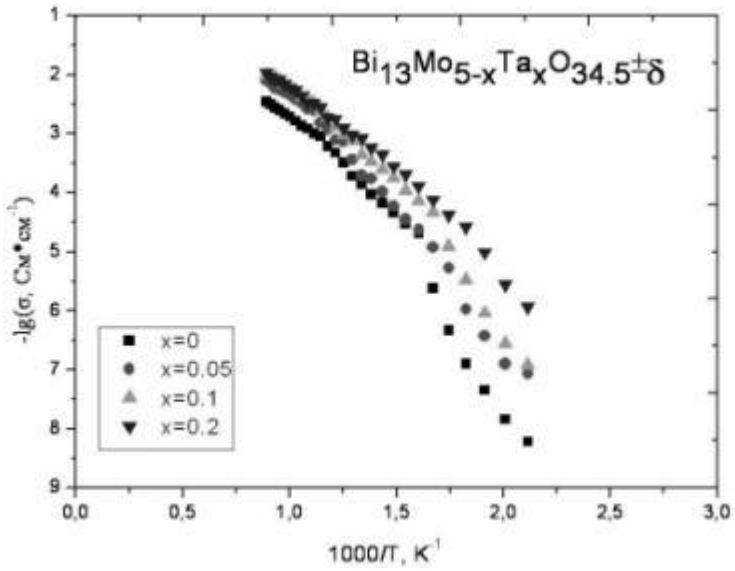


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности образцов $Bi_{13}Mo_{5-x}Ta_xO_{34\pm\delta}$

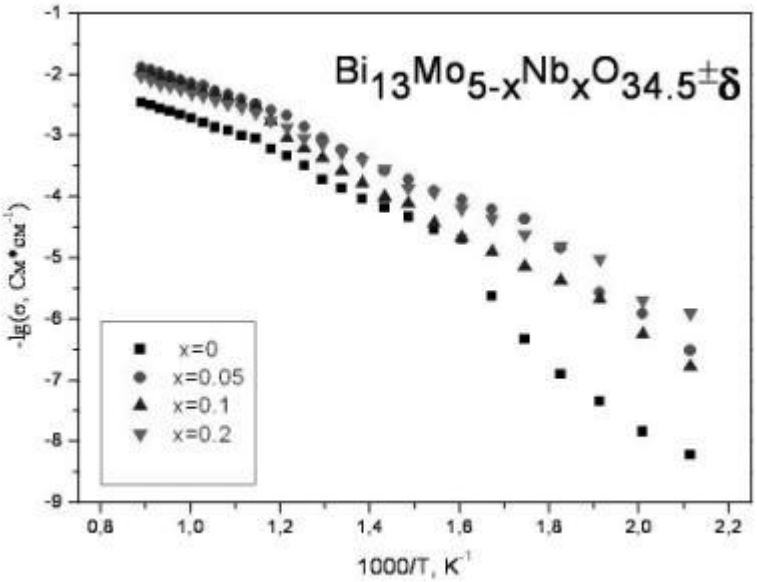


Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности образцов $Bi_{13}Mo_{5-x}Nb_xO_{34\pm\delta}$

1. Enjalbert R., Hasselmann G., Galy J. // Journal of Solid State Chemistry, 1997. Vol 131. P. 236–245.
2. Batist P. A., Der Kinderen A. H. W. M, Leeuwenburgh Y. et al. // Journal of Catalysis, 1968. Vol. 12. P. 45–60.
3. Boivin J.–C. // International Journal of Inorganic Materials , 2001. Vol. 3. P. 1261–1266.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №16-33-60026 и гранта Президента МК-7979.2016.3.

ПЕРСПЕКТИВЫ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО СПЕКАНИЯ ПЬЕЗОКЕРАМИКИ ЦТС, ПРИГОТОВЛЕННОЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ПОМОЛА

Еремкин В.В., Смотраков В.Г.

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону

smotr@ip.rsu.ru

Температура спекания большинства пьезокерамических материалов превышает 1200^0C. Для массового производства монолитных многослойных электромеханических преобразователей из-за необходимости согласования с температурой плавления внутренних Ag-Pd электродов она должна быть снижена, как минимум, до 1130^0C [1]. Снижение может быть достигнуто за счет повышения качества порошка, предназначенного для спекания. Для технических керамик важнейшими характеристиками порошка являются размер частицы, распределение частиц по размеру, форма частиц, состояние агломерации,

химический и фазовый состав. Согласно [2] порошок должен состоять из шаровидных или равноосных частиц с размером не более 1 μm, обладать узким распределением частиц по размеру, иметь однородный химический и фазовый состав. В нем также должны отсутствовать, по крайней мере, жесткие агломераты. Наиболее просто такой порошок можно получить за счет использования при синтезе и после него высокоэнергетических методов помола.

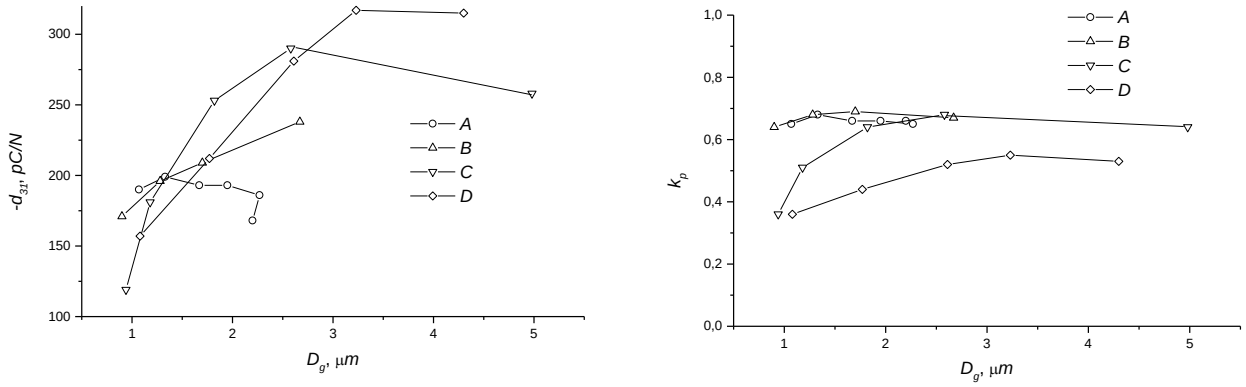
Однородное распределение элементов в шихте, предназначенной для синтеза, не гарантирует получение однофазного, однородного по составу продукта. Это связано с особенностями прохождения химических реакций при твердофазном синтезе. Для двухкомпонентного твердого раствора ЦТС ($PbZr_{1-x}Ti_xO_3$), состав которого соответствует морфотропной фазовой границе (МФГ), первоначально формируются фазы, удаленные от нее [3]. Повышение температуры сопровождается их взаимным растворением, в ряде случаев гомогенизация твердого раствора достигается уже в процессе спекания. В качестве третьего и последующих компонентов твердых растворов на основе ЦТС, как правило, используются тройные оксиды со структурой перовскита, в частности, магнониобат свинца $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$. При его синтезе, как и при синтезе других тройных ниобатов свинца, наблюдается формирование ряда устойчивых соединений со структурой типа пирохлора. В этой связи можно выделить работы [4, 5], направленные на изменение последовательности химических реакций при синтезе магнониобата свинца и ЦТС. Использование прекурсоров $MgNb_2O_6$ [4] и $Zr_{1-x}Ti_xO_2$ [5] позволяет получить однофазные порошки $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ и ЦТС с однородным распределением элементов в позиции B перовскитовой решетки при температуре 800 и 650^{0}C, соответственно. Объединение подходов [4, 5] к формированию прекурсора и высокоскоростной помол малыми шарами позволяют провести низкотемпературное спекание любого известного пьезокерамического материала на основе ЦТС. Применение прекурсоров позволяет получать однофазный химически однородный порошок при более низкой температуре, что предотвращает потери оксида свинца в процессе синтеза, однако способствует формированию более крупных агломератов [6]. В процессе синтеза частицы $Zr_{1-x}Ti_xO_2$ выступают в качестве зародышей устойчивых агломератов. Несмотря на высокоэнергетический помол, температура твердофазного синтеза $Zr_{1-x}Ti_xO_2$ достигает 1300^{0}C. Более предпочтительно применение $Zr_{1-x}Ti_xO_2$, полученного гидротермальным синтезом [5].

Снижение температуры спекания керамики сопровождается уменьшением размера ее зерна и связанных с ним пьезоэлектрических параметров. Возникает вопрос о том, насколько велико такое снижение, одинаково ли оно для материалов различных типов и может ли оно быть компенсировано за счет увеличения плотности керамики, повышения ее химический однородности, уменьшения потерь PbO и т.д. Ранее, после активации исходных оксидных смесей в планетарной мельнице, нам удалось уменьшить температуру спекания ряда сегнетомягких [6-8] и сегнетожестких [9] пьезокерамических материалов вплоть до

1000^0C. При этом в большинстве случаев необходимые для практического использования параметры достигаются уже при этой температуре. Исключение составляет сегнетомягкий пьезокерамический материал ЦТССТ-2. Несмотря на то, что высокоплотная керамика ЦТССт-2 была приготовлена уже при 1000^0C, максимальные значения функциональных параметров получены при 1150^0C, а достаточные для практики — при 1100^0C [8]. Просматривается тенденция, что для пьезокерамических материалов, обладающих большей диэлектрической проницаемостью и более низкой точкой Кюри, минимальная температура спекания, при которой достигаются необходимые для практического использования свойства, имеет тенденцию к росту. В настоящей работе изучена возможность низкотемпературного спекания еще более мягкого материала $PbZr_{0.125}Ti_{0.325}(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{0.55}O_3$ (ЦТННС) с температурой Кюри 117^0C [10].

Методика, основанная на применении $NiNb_2O_6$ в качестве прекурсора и помоле в планетарной мельнице Planetary Mill pulverisette 5 (Fritsch), позволила получить плотную керамику в диапазоне температур от 1000 до 1250^0C. Изменение размера зерна (от 1 до 4.4 μm) керамики ЦТННС в исследованном диапазоне спекания не намного превышает его вариацию в керамиках ЦТС-19 и ЦТС-83, и сравнимо с изменением размера зерна керамики ЦТССт-2. Максимальные значения коэффициента электромеханической связи k_p, диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{33}^{T}/\varepsilon_0$ и абсолютной величины пьезомодулей достигаются при 1200-1250^0C, т.е. при более высокой температуре, чем для ЦТС-19 и ЦТССт-2.

На рис. 1 показаны зависимости абсолютной величины пьезомодуля d_{31} и коэффициента электромеханической связи k_p от среднего размера зерна для исследованной керамики и ряда материалов, изученных нами ранее. Очевидно, что основные параметры ЦТННС, также как и параметры ЦТССт-2, в значительно большей степени зависят от размера зерна по сравнению со свойствами менее мягких керамик ЦТС-19 и ЦТС-83. Это, по-видимому, связано с более низкой точкой Кюри ЦТННС. В работе [11] на основании анализа серии температурных зависимостей относительной диэлектрической проницаемости ε_r керамики $PbZr_{0.53}Ti_{0.47}O_3$ с размером зерна от 0.5 до 10 μm установлено, что величина ε_r в точке максимума для D_g = 0.5 μm в пять раз меньше, чем для D_g = 10 μm, в то время как при комнатной температуре различие в величине ε_r незначительно. Точка Кюри при этом увеличивается примерно на 10^0C. Таким образом, по мере приближения рабочего интервала температур к температуре Кюри разница в свойствах мелко- и крупнозернистой керамики должна усиливаться.



а б

Рис. 1. Зависимость d_{31} (а) и k_p (б) от зерна керамики (*A* – ЦТС-19, *B* – ЦТС-83, *C* – ЦТССт-2, *D* – ЦТННС)

1. Wersing W., Wahl H., Schnoller M. // Ferroelectrics, 1988. Vol. 87. P. 271-294.
2. Rahaman M. N. Ceramic processing and sintering. N-Y, Basel, H-K: Marcel Dekker, 1995. 770 p.
3. Matsuo Y., Sasaki H. // J. Amer. Ceram. Soc, 1965. Vol. 48. P. 289-291.
4. Swartz S.L., Shrout T.R. // Mat. Res. Bull., 1982. Vol. 17. P. 1245-1250.
5. Tashiro S., Kotani Y., Fukai K., Igarashi H. //JJAP, 1989. Vol. 28, S. 28-2. P. 80-82.
6. Еремкин В.В., Гусенко И.В., Нагаенко А.В. и др. // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология, 2011. Т. 54. № 11. С. 105-108.
7. Еремкин В.В., Галий И.В., Нагаенко А.В. и др. // Нано- и микросис. техника, 2012. № 6. С. 17.
8. Еремкин В.В., Смотраков В.Г., Мараховский М.А. и др. // Материаловедение, 2014. № 10. С. 20-23.
9. Еремкин В.В., Мараховский М.А., Панич А.Е. и др. // Датчики и Системы, 2013. № 1. С. 47-49.
10. Турик А.В., Смотраков В.Г., Хасабова Г.И., Цихоцкий Е.С. // Неорганические материалы, 1993. Т. 29. С. 1291-1293.
11. Yamamoto T., Tanaka R., Okazaki K., Ueyama T. // JJAP, 1989. V. 28, S. 28-2. P. 63-66.

КВАРЦЕВЫЕ КОНЦЕНТРАТЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КВАРЦЕВОЙ КЕРАМИКИ.

Жабоедов А.П.[1], Непомнящих А.И.[1], Пресняков Р.В.[1], Канева Е.В.[1], Козлов А.Н.[2]
[1]*Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, Иркутск*
[2]*Институт систем энергетики им Л.А Мелентьева СО РАН, Иркутск*
rover2808@yandex.ru

Традиционно для получения высокотемпературной кварцевой керамики используют концентраты высокой и ультравысокой чистоты, полученные из жильных разновидностей кварца различных геолого-генетических типов. Как правило, жилы имеют небольшие запасы и неоднородны по химическому составу. В отличие от жильных разновидностей кварца, кварциты Восточного Саяна обладают высокой степенью однородности и высокой чистотой [1]. Помимо химической чистоты, которая должна соответствовать ТУ 1-596-476-2011, при получении высокотемпературной кварцевой керамики учитывается термостойкость и устойчивость к кристаллизации.

В работе мы рассматриваем наиболее перспективные типы кварцитов, выявленные на месторождении Бурал-Сардык, суперкварциты и мелкозернистые кварциты[2]. Проведены термические исследования и отработана схема получения кварцевого концентрата.

Объект исследования.

Суперкварциты представляет собой мономинеральную породу кварца гранулометрическим составом +1 -4 мм (20-25 %), средние + 0.5 -1 мм (55 %), и мелкие +0.03 -0.5 мм (15-20%). Мелкозернистые кварциты представляют собой породу сложенную зернами микро-, тонко-мелкозернистого кварца +0.6 – 1.6 мм-15%; + 0.2 – 0.6 мм-65%; -0.2 мм-20%.

Особенности фазовых переходов.

Изучение характеристик фазовых переходов, является важным этапом получения кварцевого концентрата, поскольку при температуре межфазовых переходов, из-за изменения параметров кристаллической решетки, активно высвобождается газово-жидкая составляющая.

Для кристобалитизации кварцитов была использована муфельная печь с максимальной температурой нагрева 1600°C при использовании SiC нагревателей. Кинетика фазового перехода исследовалась при температурных полках 1400°C, 1450°C, 1500°C, 1550°C; время выдержки составляло 60, 90, 180 минут. Исследуемые образцы представляли собой кварцевую крупку размером 174<x<450 мкм, полученную путем истирания в кварцитовой ступке. Фазовый состав определяли на порошковом дифрактометре D8 Advance (Cu-Kα- излучение, зеркало Геббеля, V= 40 kV, I = 40).

Процент перехода в кристобалит термически обработанных образцах мелкозернитого кварцита и суперкварцита при 1400 – 1550^{0}С показан в таблице 1 [3].

Таблица 1. Процентные содержания кварца и кристобалита в термообработанных образцах (МК – мелкозернистый кварцит, СК – суперкварцит, V – фаза кварца, VK – фаза кристобалита)

	60 минут		**90 минут**		**180 минут**	
	1400°C					
Тип кварца	V	VK	V	VK	V	VK
МК	97	3	96	4	96	4
СК	99	1	97	3	96	4
	1450°C					
МК	91	9	84	16	46	54
СК	-	-	98	2	75	25
	1500°C					
МК	60	40	57	43	9	91
СК	98	2	79	21	73	27
	1550°C					
МК	21	79	11	89	6	94
СК	75	5	55	45	-	-

Анализ фазового состава показал, что ни один из видов кварцитов месторождения Бурал-Сардык не образует фазу тридимита. Кристобалитизация в кварцитах месторождения Бурал-Сардык на воздухе проходит медленно, что характерно для молочно-белых кварцитов. По данным таблицы 1 видно, что кинетика перехода зависит от температуры и состава исходного материала. Наиболее эффективно в фазу кристобалита переходит мелкозернистый кварцит.

Для сравнения был проведен синхронный термический анализ кварцитов месторождения Бурал-Сардык и гидротермального жильного кварца Кыштымского месторождения (жила 175). Результаты показали, что кварциты месторождения Бурал-Сардык более термостойкие. Температура плавления суперкварцитов 1770 ^{0}С, что на 25 градусов выше температуры плавления кварца месторождения Кыштым жилы 175 (рис.1). Результаты получены на интегрированном комплексе термического анализа фирмы NETZSCH Geratebau Gmbh (Германия).

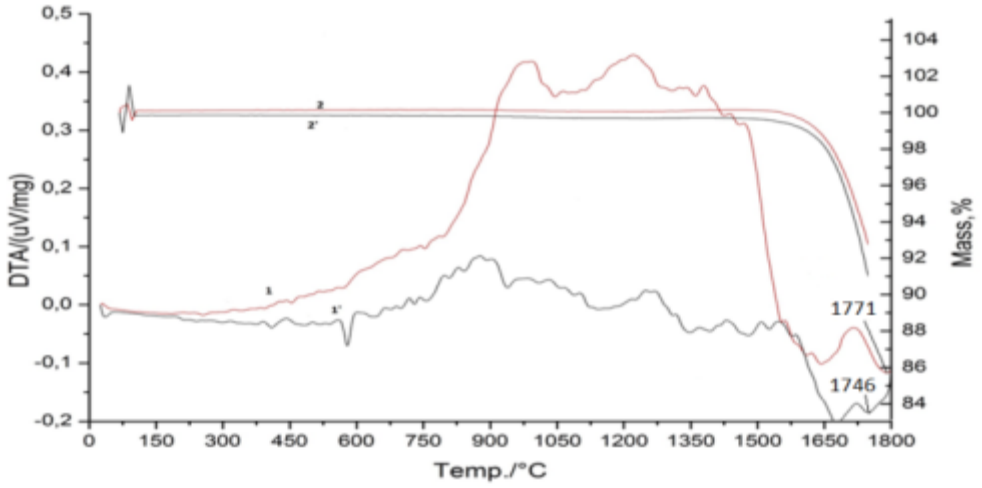


Рис.1. 1,1'- график DTA; 2,2'- график изменения массы. 1,2- кварцит месторождения Бурал-Сардык, крупка 174-450, ручная рудоразборка, без термодробления. 1',2'- жильный кварц Кыштымского месторождения, крупка 174-450, ручная рудоразборка, без термодробления.

Химическое обогащение кварцитов.

Разработана схема глубокого обогащения кварцевых концентратов, получаемых из двух типов кварцевого сырья месторождения Бурал-Сардык – суперкварцита и мелкозернистого кварцита. Схема включает: ручное дробление куска до фракции –50 мм на руднике; промывка куска; дробление куска до фракции – 25 мм; классификация куска до фракции +5 –25 мм; химическое травление куска HCl-10%; сушка куска; термодробление; истирание; классификация крупки до фракции +174 –450 мкм; химическое обогащение 20% HCl:10%HF Ж/Т 2:1; сушка кварцевой крупки; контроль качества кварцевого концентрата; упаковка. Вторая стадия процессов включала прокалку кварцевого концентрата до температуры 1450^{0}С и последующее химическое обогащение и сушку.

Элементный состав определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Результаты обогащения суперкварцитов представлены в таблице 2. Можно констатировать, что в простой схеме глубокого обогащения, даже без применения ручной рудоразборки и методов магнитной, электростатической сепарации, суперварциты месторождения Бурал-Сардык позволяют получать кварцевые концентраты ультравысокой чистоты на уровне IOTA-4.

Таблица 2. Массовые доли примесей в кварцевых концентратах, ppm

Аналит	Fe	Al	Ti	Ca	Mg	Cu	Mn	Na	K	Li	Σ10	P	B
ПО	0.1	0.2	0.2	0.6	0.08	0.005	0.002	0.4	0.4	0.0005		0.07	0.2
Суперкварцит исходный	6	27	1.7	0.8	1	0.17	0.02	3.5	6.3	0.13	46.6	0.2	0.2
Суперкварцит ХО	0.9	4.5	0.8	0.4	0.2	0.14	0.005	2.5	0.5	0.12	10.1	0.1	0.18
Суперкварцит прокалка в Ar 1450°C + ХО	1.1	4	0.6	0.4	0.2	0.18	0.006	0.2	0.3	0.18	7.2	0.1	0.16
Мелкозернистый кварцит исходный	2	64.8	1.6	1.9	3.29	0.034	0.008	4.8	19.1	0.16	97.69	0.21	0.4
Мелкозернистый кварцит ХО	0.5	10.9	1.7	1.5	1.09	0.029	0.003	4	2.1	0.15	21.97	0.18	0.2
IOTA-4	0.3	8	1.4	0.7	0.07	0.004	0.01	1	0.4	0.2	12.09	0.1	0.05

Кварциты месторождения Бурал-Сардык благодаря высокой чистоте, однородности и большим запасам являются перспективной сырьевой базой для получения высокочистых кварцевых концентратов, используемых в производстве высокотемпературной кварцевой керамики и прозрачного, однокомпонентного кварцевого стекла.

1. Федоров А.М., Макрыгина В.А., Будяк А.Е., Непомнящих А.И. Новые данные о геохимии и механизме формирования кварцитов месторождения Бурал-Сарьдаг (Восточный Саян) // Доклады Академии Наук. 2012. Т. 442. № 2. С. 244-249.

2. Воробьев Е.И. Спиридонов А.М., Непомнящих А.И., М.И. Кузьмин Сверхчистые кварциты Восточного Саяна (республика Бурятия,) // Доклады Академии Наук. 2003. Т. 390. № 2. С. 219-223.

3. А.П. Жабоедов, А.И. Непомнящих, Е.А. Середкин. Фазовые переходы в кварцитах месторождения Бурал-Сардык.// Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология, 2015, № 4, стр.57-62.

НАНОМОДИФИКАЦИЯ АЛЮМОСИЛИКАТОВ В ЭЛЕКТРОМАГНИТНОМ ПОЛЕ

Женжурист И.А.

Казанский государственный архитектурно-строительный университет, Казань

ir.jenjur@yandex.ru

Важнейшим эксплуатационным свойством строительной керамики является прочность, высокие показатели которой достигаются при глубокой степени переработки компонентов шихты и дисперсности сырьевой композиции, которая в процессе термической обработки обеспечивает формирование наиболее совершенной структуры материала.

Активность сырьевых компонентов керамических масс увеличивается с повышением дисперсности частиц и может быть наиболее эффективна в наноразмерном диапазоне. С этих позиций наиболее перспективной технологией может быть использование нанодисперсных модификаторов и электромагнитного поля, особенно концентрированных потоков энергии поля СВЧ.

В работе рассмотрены результаты модификации природных силикатов (бентонитовой глины, диатомита и кварцевого песка) наноразмерными гидрозолями оксида алюминия (кристаллит типа бемита размером 3.5-4 нм), результаты обработки композиций на их основе электромагнитным полем.

Для бентонитовой глины отмечена роль стабилизирующего иона кислоты гидрозоля алюминия (полярности среды) на приращение глины в водной среде и действия электромагнитного поля (рис.1). Тонкие фракции глинистых золей показали отличие структуры (формы кристаллических образований).

Наибольшее приращение глины, прочность образцов после обжига наблюдалось для составов с гидрозолем оксида алюминия, стабилизированного уксусной и азотной кислотами, рКа которых лежит в зоне средней силы кислот. Приготовление глиняной суспензии масс в электромагнитном поле приводит к повышению приращения глины и прочности образцов для всех составов. Анализ дифференциально-термических кривых нагрева глин показал смещение эндотермических пиков дегидратации и удаления кристаллизационной воды для модифицированных образов вверх и вниз от температур не модифицированной глины в зависимости от стабилизирующей гидрозоль алюминия кислоты. Изменения фазовой структуры масс обнаружено не было [1].

Проверяли действие СВЧ облучение на силикаты (бентонитовую глину, диатомит и кварцевый песок). Рассмотрено влияние поля СВЧ на структуру и технологические характеристики водных суспензий алюмосиликатов, физико-механические показатели керамических материалов, полученных на их основе. Обработка силиката электромагнитным полем (мощность 800 Вт, частота 2450 МГц) перед увлажнением водным раствором гидрозоля оксида алюминия (АЗ-1-) приводит к изменению структуры

алюмосиликатного золя (рис. 2).Видны значительные отличия тонкой фракции золей силикатов, подвергнутых облучению СВЧ.

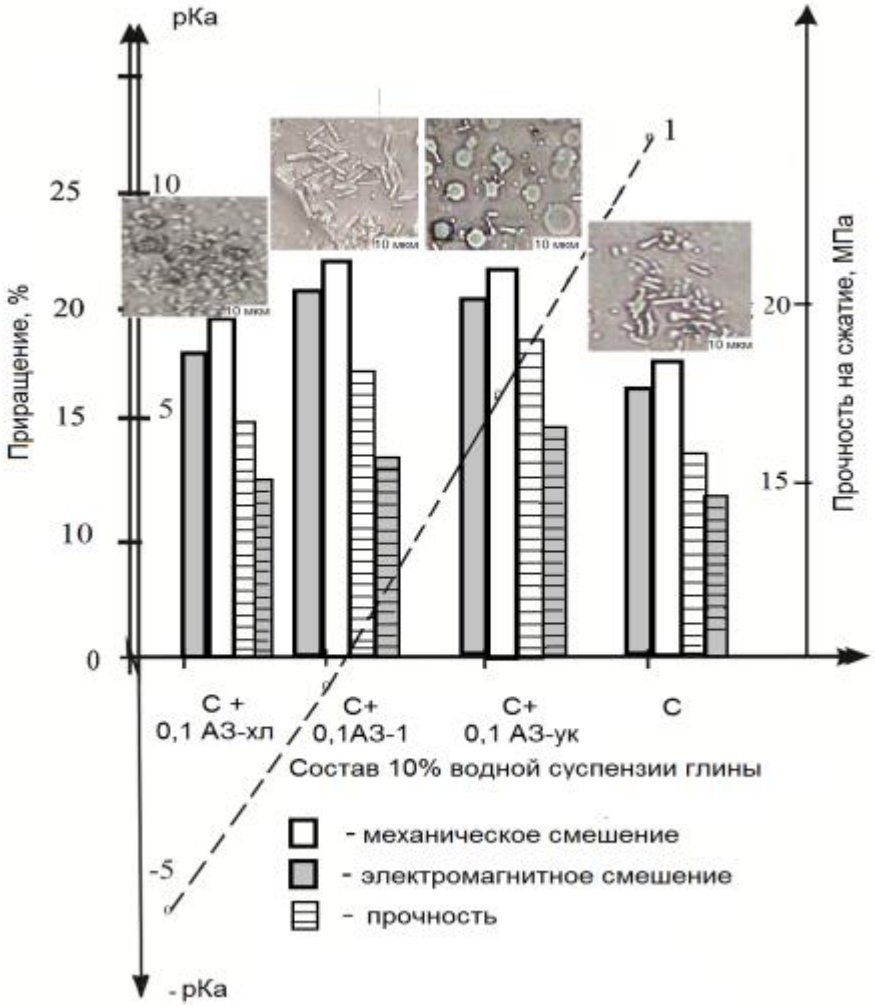


Рис. 1. Зависимость приращения бентонитовой глины в 36 % водных суспензиях, тонкой фракции глинистых золей и прочности на сжатие обожженных при 1000°С образцов, отформованных из них, тонкой фракции глинистых золей от добавки гидрозолей оксида алюминия, показателя константы ионизации pKa стабилизирующих золи кислот: 0,1 % АЗ-ХЛ, 0,1 % АЗ-1 и 0,1 % АЗ-УК, где 1 – показатель константы ионизации pKa стабилизирующих кислот.

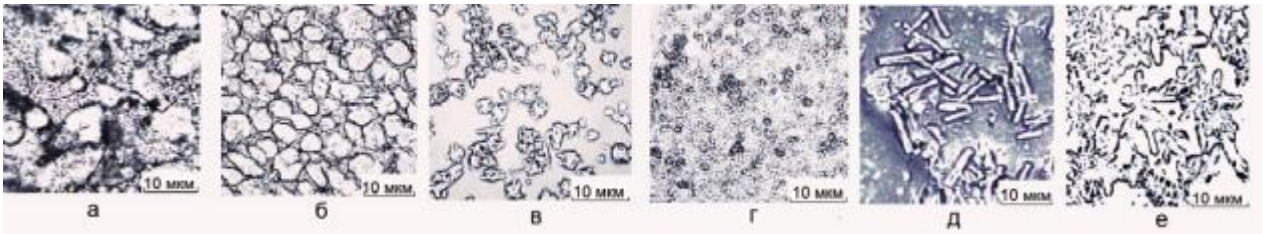


Рис. 2. Микроструктура золей 10% водных суспензий: а – кварцевого песка с добавкой 0,1% АЗ -1; б – кварцевого песка (3 мин СВЧ) с добавкой 0,1% АЗ -1; в – диатомита с добавкой 0,1% АЗ -1; г – диатомита (3 мин СВЧ) с добавкой 0,1% АЗ -1; д – бентонитовой глины с добавкой 0,1% АЗ -1; е – бентонитовой глины (3 мин СВЧ) с добавкой 0,1% АЗ -1.

Обнаружено, что при обработке массы полем СВЧ наблюдаются деформационные явления в химических связях (Si–O–Si, Al–O–Si), фазовые превращения происходят при более низких температурах и связаны с повышенной дисперсностью образующегося алюмосиликата, размерность которого лежит в диапазоне 20-30 нм против более 200 нм для необлученной СВЧ массы [2].

Технология была проверена на местных монтмориллонит-гидрослюдистых суглинках с композиционной полифункциональной добавкой на основе гидропроизводных оксида алюминия (алюмозоль, алюмооксидный гальванический шлам ГЛШ) и компонента, содержащего высокодисперсный карбонат кальция (мел, КЕК-отход содового производства).

Отмечена идентичная с массами на бентонитовой глине закономерность изменения свойств, а обработка сырьевой композиции полем СВЧ повышает эффективность добавки и является перспективным способом активации массы (рис.3) [3].

Рис. 3. Прочность на сжатие обожженных при 1000° С образцов из масс на Калининском суглинке (Г) с 20% композиционной добавкой при соотношении ГЛШ/мел=1, АЗ-1/мел=1:
□ без обработки СВЧ, ▨ с обработкой СВЧ

1. Женжурист И.А. Перспективные направления наномодифицирования в строительной керамике // Строительные материалы. 2014. №4. С. 36-39.

2. Женжурист И.А. Микроволновая обработка силикатов полем СВЧ с модификаторами на основе оксида алюминия // Стекло и керамика. 2015. №7. С. 39-43.

3. Женжурист И.А. Эффективность микроволновой обработки глинистых композиций при подборе шихты в технологии керамики // Строительные материалы. 2015. №4. С. 60-63.

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В ПРОЦЕССЕ СОВМЕСТНОГО КАРБОТЕРМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ПОРОШКОВ В СИСТЕМЕ B_4C-SiC-TiB_2

Жидкова Т.В., Данилович Д.П., Орданьян С.С.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург

asid-92@mail.ru

На сегодняшний день особое внимание исследователей уделяется созданию новых композиционных керамических материалов. Главным преимуществом гетерофазных материалов перед однофазными является возможность контролировать рост зерен при спекании керамики за счет экранирующего эффекта.

Реакции получения индивидуальных карбидов и боридов широко известны [1,2]. Для производства порошков ковалентных карбидов или диборидов переходных металлов в промышленном масштабе особое предпочтение отдается технологиям, включающим в качестве основной операции карботермическое восстановление соответствующих оксидных прекурсоров.

В настоящей работе было исследовано совместное получение высокодисперсных смесей порошков карбида бора, карбида кремния и диборида титана в одну стадию в соответствии с суммарной реакцией:

$$6H_3BO_3 + SiO_2 + TiO_2 + 15C = B_4C + SiC + TiB_2 + 9H_2O\uparrow + 13CO\uparrow$$

В качестве исходных веществ были взяты порошки H_3BO_3, SiO_2, TiO_2 квалификации «чда» и негранулированная сажа марки П-803 в расчете получения совместно синтезированных компонентов в эвтектическом (согласно [3]) соотношении (% мол.): 51.2 B_4C, 40.7 SiC и 8.1 TiB_2.

Технология получения порошка в системе B_4C-SiC-TiB_2 включает совместное измельчение исходных компонентов в аттриторе в среде бензина в течение 2 часов до d_{50} < 4 мкм, сушку в вакуумном термошкафу при температуре 70 °С и термическую обработку (синтез) смеси в вакууме в диапазоне температур 1200-1600 °С с выдержкой в течение 5 мин.

Согласно результатам РФА (рисунок 1) начало взаимодействия исходных компонентов отмечается при температуре 1200-1300°С. Первым из планируемых продуктов реакции фиксируется TiB_2 (при ~1300°С), затем – B_4C (при ~1400°С) и SiC (при ~1500°С). Оптимальная температура синтеза порошков в системе B_4C-SiC-TiB_2 – 1600°С.

Микроструктура полностью синтезированных образцов-порошков представлена частицами двух типов (рисунок 2): крупными сростками кристаллов карбида бора размером до 0.8 мкм (рисунок 2а) и мелкими неагломерированными сферическими частицами нанодиапазона ($d_{ср}$~ 40 нм) (рисунок 2б).

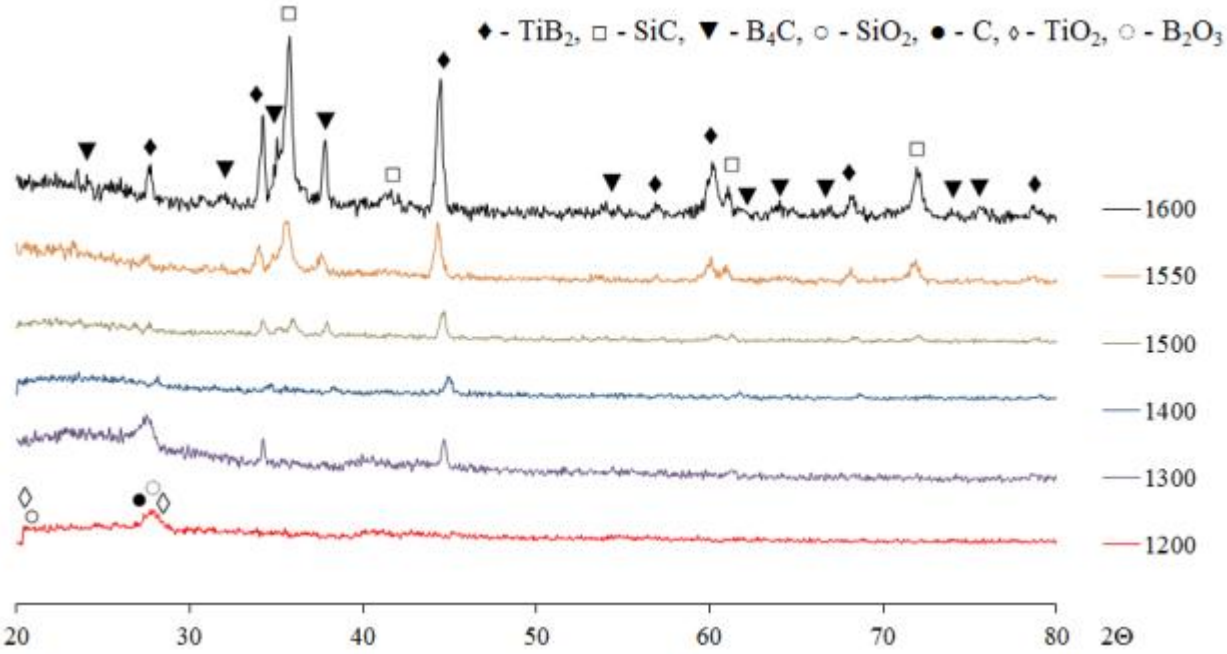
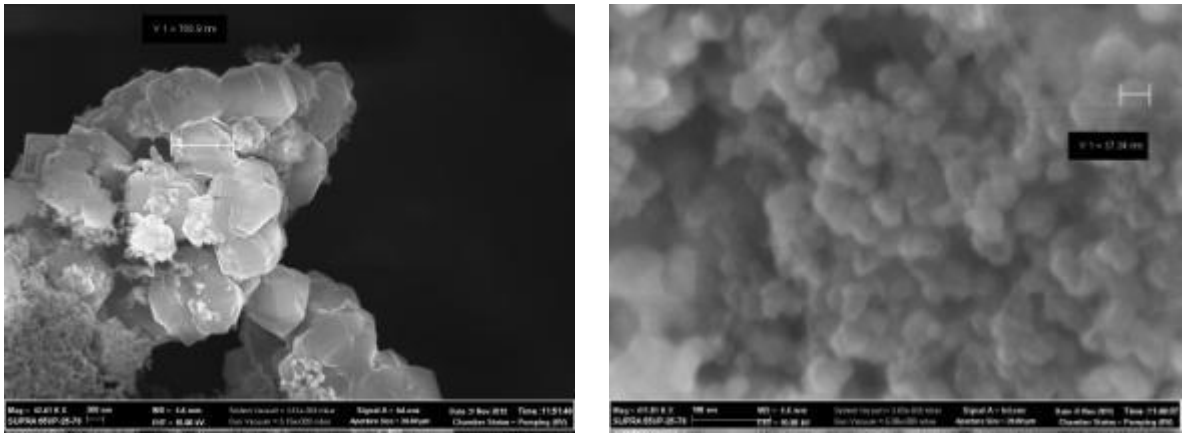


Рис. 1. РФА образцов, синтезированных в диапазоне температур 1200-1600°С



а б

Рис. 2. РЭМ образцов, синтезированных при 1600 °С с выдержкой в течение 5 мин

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 10.2525.2014/К).

1. Косолапова Т. Я. Карбиды. М.: Металлургия, 1968. 300 с.
2. Самсонов Г. В., Серебрякова Т. И., Неронов В. А. Бориды. М.: Атомиздат, 1975. 376 с.
3. Li W., Tu R., Goto T. Preparation of directionally solidified B_4C–TiB_2–SiC ternary eutectic composites by a floating zone method and their properties // Materials Transactions, JIM, 2005. Vol. 46, № 9. P. 2067-2072.

ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ, КИСЛОРОДНОЙ НЕСТЕХИОМЕТРИИ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФАЗ $La_{2-x}Ca_xNi_{1-y}(Fe,Cu)_yO_{4+\delta}$

Захаров Д.М., Гилёв А.Р., Киселёв Е.А., Черепанов В.А.

Уральский Федеральный Университет, Екатерибург

stall92@mail.ru

Настоящее исследование направлено на изучение кристаллической структуры, кислородной нестехиометрии и электрических свойств сложных оксидов общего состава $La_{2-x}Ca_xNi_{1-y}(Fe,Cu)_yO_{4+\delta}$ в зависимости от температуры, парциального давления кислорода и степени замещения (x, y), которые перспективны как катодные материалы для умеренно высокотемпературных твердооксидных топливных элементов.

В работе был проведён синтез образцов состава $La_{1,8}Ca_{0,2}NiO_{4+\delta}$, $La_{1,6}Ca_{0,4}NiO_{4+\delta}$, $La_{1,5}Ca_{0,5}NiO_{4+\delta}$, $La_{1,6}Ca_{0,4}Ni_{0,9}Fe_{0,1}O_{4+\delta}$, $La_{1,6}Ca_{0,4}Ni_{0,8}Fe_{0,2}O_{4+\delta}$, $La_{1,6}Ca_{0,4}Ni_{0,7}Fe_{0,3}O_{4+\delta}$, $La_{1,6}Ca_{0,4}Ni_{0,9}Cu_{0,1}O_{4+\delta}$, $La_{1,6}Ca_{0,4}Ni_{0,8}Cu_{0,2}O_{4+\delta}$, $La_{1,6}Ca_{0,4}Ni_{0,7}Cu_{0,3}O_{4+\delta}$ с использованием стандартной цитратно-нитратной технологии. В качестве исходных веществ использовали La_2O_3 («ЛаО-Д»), $CaCO_3$ («ч.д.а»), $Ni(CH_3COO)_2{\times}4H_2O$ («х.ч.»), $FeC_2O_4{\times}2H_2O$(«ч.д.а»), CuO(«ч.д.а»). Для удаления адсорбированных газов и влаги $CaCO_3$ и CuO прокаливали при 600°C в течение не менее 5 часов на воздухе. В гигроскопичном оксиде лантана определяли массовую долю безводного La_2O_3 методом ТГА и делали соответствующую поправку при взятии навески. Исходные вещества, взятые в необходимых стехиометрических соотношениях, растворяли в разбавленной азотной кислоте. К полученному раствору добавляли избыток лимонной кислоты. Затем, раствор упаривали до образования сухого остатка, который отжигали при 1100°C от 3 до 5 раз в течение 20 часов. Между отжигами порошки перетирали в агатовой ступке. Для исследование электрических свойств образцы спекали в виде брусков при температурах 1200–1350°C в течении 48 часов на воздухе.

Фазовый состав и кристаллическую структуру полученных образцов изучали методом порошковой рентгеновской дифракции с использованием Cu-Kα излучения на дифрактометрах ДРОН-6, Maxima XRD-7000 (Shimadzu) и Equinox 3000 (Inel). По результатам РФА было установлено, что все образцы, за исключением двух составов $La_{1.5}Ca_{0.5}NiO_{4+\delta}$ и $La_{1.6}Ca_{0.4}Ni_{0.7}Fe_{0.3}O_{4+\delta}$, были однофазны и имели тетрагональную структуру типа K_2NiF_4, пр. гр. *I4/mmm*. В качестве примесей для неоднофазного состава $La_{1.5}Ca_{0.5}NiO_{4\pm\delta}$ были обнаружены кубические фазы (пр. гр. *Fm3m*) оксида кальция и оксида никеля (II); для состава $La_{1.6}Ca_{0.4}Ni_{0.7}Fe_{0.3}O_{4+\delta}$ – орторомбическая перовскитоподобная фаза $LaFe_{1-x}Ni_xO_{3-\delta}$ (пр. гр. *Pbnm*) и тригональный оксид лантана La_2O_3 (пр. гр. *P-3m1*). Уточнение параметров кристаллической структуры исследуемых однофазных образцов выполнялось в программе FullProf методом Ритвелда. По результатам рентгеноструктурного анализа было установлено, что с ростом содержания кальция, длины связей La(Ca)-O1, La(Ca)-O2, Ni-O1 и

Ni-O2 уменьшаются, что связанно с меньшим размером иона Ca^{2+} (1.34 Å) по сравнению с ионом La^{3+} (1.36 Å). Допирование железом приводит к увеличению всех длин связей, за счёт большего радиуса иона Fe^{3+} (0.78 Å) по сравнению с ионом Ni^{3+} (в высокоспиновом состоянии – 0.56 Å и в низкоспиновом – 0.60 Å). Введение меди вызывает увеличение длин связей La(Ca)-O2 и Ni(Cu)-O2, но приводит к уменьшению длины связи Ni(Cu)-O1. Это может быть связано с преимущественно плоскоквадратной координацией, характерной для ионов меди Cu^{2+} в сравнении с октаэдрическм окружением Ni^{3+}. При этом длина связи La(Ca)-O1 не зависит от содержания меди.

Температурные зависимости кислородной нестехиометрии $La_{2-x}Ca_xNi_{1-y}(Fe,Cu)_yO_{4+\delta}$ получали методом ТГА на воздухе, в интервале температур 25-1100°C, с помощью термоанализатора STA 409 PC NETZSCH. Абсолютное значение кислородной нестехиометрии определяли в термоанализаторе непосредственно после термогравиметрических измерений методом прямого восстановления в токе водорода с выдержкой при 1200°C до 10 часов. Установлено, что все исследуемые составы, за исключением $La_{1.6}Ca_{0.4}Ni_{0.7}Cu_{0.3}O_{4+\delta}$ ($\delta < 0$), являются сверхстехиометричными по кислороду ($\delta > 0$) во всем интервале исследуемых параметров. Содержание кислорода в твердых растворах $La_{1.6}Ca_{0.4}Ni_{1-y}(Fe,Cu)_yO_{4+\delta}$ увеличивается с ростом содержания железа и уменьшается с увеличением содержания меди. Для состава $La_{1.6}Ca_{0.4}Ni_{0.8}Fe_{0.2}O_{4+\delta}$ были получены зависимости кислородной нестехиометрии от парциального давления кислорода методом кулонометрического титрования: в интервале температур 800-900°C и давлений кислорода 10^{-5} – 0.21 атм нестехиометрия по кислороду (δ) варьировалась от 0.065 до 0.072.

Общую электропроводность (σ) и коэффициенты термо-эдс (S) для всех однофазных составов $La_{2-x}Ca_xNi_{1-y}(Fe,Cu)_yO_{4+\delta}$ измеряли на одном образце четырёхконтактным методом в зависимости от температуры в интервале 25-1000°C на воздухе с помощью измерительного комплекса Zirconia-318. По результатам измерений, для всех составов, установлен термо-активационный механизм проводимости *p*-типа, с энергиями активации общей электропроводности 7-9 кДж/моль (см. Рис). Увеличение содержания кальция (x) приводит к росту проводимости за счёт увеличения концентрации электронных дырок и уменьшения длины связей Ni-O1 и Ni-O2. Увеличение содержания железа и меди (y) приводит к уменьшению значений электропроводности, что, во-первых, связанно с увеличением длины связей Ni(Fe)-O1 и Ni(Fe,Cu)-O2 и, во-вторых, в случае медьзамещенных составов - с уменьшением содержания междоузельного кислорода и, как следствие, концентрации электронных дырок.

Для интерпретации температурных зависимостей термо-эдс твердых растворов общего состава $La_{2-x}Ca_xNi_{1-y}(Fe,Cu)_yO_{4+\delta}$ была предложена модель, основанная на равновесие между двумя спиновыми состояниями ионов Ni^{3+}: низкоспиновым (LS) и высокоспиновым (HS). Температурную зависимость общей концентрации подвижных электронных дырок (*p*) вычисляли по уравнению электронейтральности: $p = x + 2\delta - y$.

Предполагается, что ионы железа Fe^{3+} и меди Cu^{2+} не участвуют в переносе заряда и не меняют свой заряд, а вкладом кислородноионной проводимости в сравнении с электронно-дырочной можно пренебречь.

Парциальные вклады коэффициента Зеебека S_i для ионов Ni^{3+}, находящихся в *i*-ом спиновом состоянии, рассчитывали по следующей формуле:

$$S_i = \frac{R}{F}\left[\ln\left(\frac{1-p-y}{p_i}\times\frac{1}{\beta_i}\right)+\frac{Q_i^*}{RT}\right],$$

где p_I– концентрации ионов Ni^{3+} в *i*-том спиновом состоянии, β_i – фактор спинового вырождения для *i*-го спинового состояния Ni^{3+}, Q_i^* - теплота переноса в случае *i*-го спинового состояния Ni^{3+}, *R* – универсальная газовая постоянная, *T* – абсолютная температура и *F* – постоянная Фарадея.

Общий коэффициент Зеебека рассчитывали как сумму парциальных вкладов, умноженных на соответствующее число переноса:

$$S = S_{HS}\times t_{HS} + S_{LS}\times t_{LS}\,.$$

Результаты моделирования показали, что числа переноса высокоспиновых ионов Ni^{3+} (t_{HS}) пренебрежимо малы при комнатной температуре и возрастают с увеличением температуры вплоть до 4% при 1100 °C для кислороддефицитного состава $La_{1.6}Ca_{0.4}Ni_{0.7}Cu_{0.3}O_{4+\delta}$.

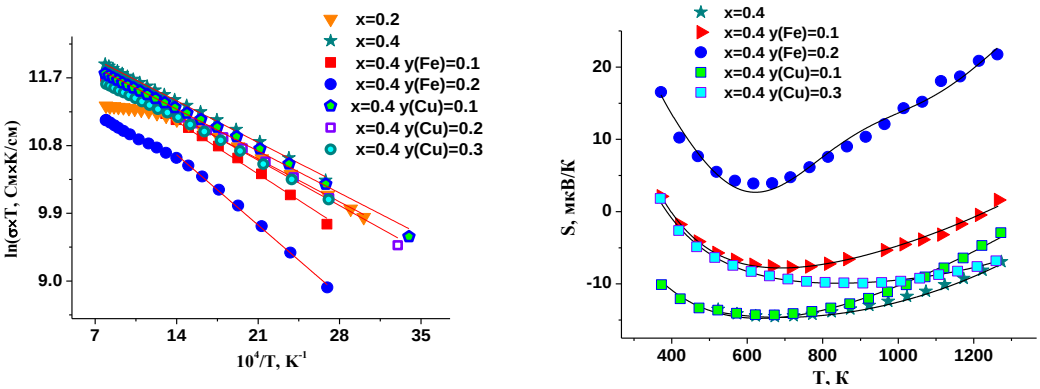


Рис. Температурные зависимости общей удельной электропроводности σ как функции *ln(σ×T)=10⁴/T* и коэффициентов Зеебека *S*.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-33-00562 мол_а).

ФАЗОВЫЕ КАРТИНЫ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ КЕРАМИК СЛОЖНООКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И ЗАВИСИМОСТИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ОТ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ(КОНЦЕНТРАЦИИ, ТЕМПЕРАТУРЫ СПЕКАНИЯ) И ТЕРМОЧАСТОТНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ

Зубарев Я.Ю., Шилкина Л.А., Резниченко Л.А.

Южный федерльный университет, Ростов-на-Дону

yzubarev@sfedu.ru

В работе сопоставляются характеристики твердых растворов (ТР) бинарных систем с участием ниобата натрия и пирониобатов стронция и кальция составов: (1-x)$NaNbO_3$ - x$Sr_2Nb_2O_7$ - (ТРI) и (1-x)$NaNbO_3$ - x$Ca_2Nb_2O_7$ - (ТРII). Крайние компоненты систем неизоструктурны: $NaNbO_3$, тип перовскита (ABO_3), элементарная ячейка (при комнатной температуре) ромбическая, (параметры перовскитной моноклинной ячейки *a*=*c*= 3.929 Å, *b*= 3.885 Å, *β*= 90º10´), пространственная группа *Pbma*; $Ca_2Nb_2O_7$ и $Sr_2Nb_2O_7$ – слоистые перовскитоподобные структуры с общей химической формулой $A_nB_nO_{3n+2}$ (n – толщина перовскитного слоя BO_6), элементарные ячейки – ромбические (*a=3.848 (3.933)*Å, *b*= 26.43 (26.726) Å, *c*= 5.488 (5.683) Å соответственно), пространственная группа $Cmc2_1$.

Интерес к подобным объектам вызван высокими ($NaNbO_3$ – 630К) и ультравысокими ($Sr_2(Ca_2)Nb_2O_7$ – 1600К(2100К)) температурами Кюри (T_C) крайних компонентов, низкой диэлектрической проницаемостью, высокой скоростью звука и низким удельным весом ТР, что и определяет возможности их использования в высокотемпературной СВЧ-технике. Кроме того, простота, дешевизна и нетоксичность химических композиций позволяют их рекомендовать для применения в массовом производстве.

Анализ рентгенографических данных (дифрактометр ДРОН-3, схема фокусировки по Брэггу – Брентано) показал, что в обеих системах при 0,0 ≤ x ≤ 0,20 образуются ТР со структурой типа перовскита (П) (рис.1 а,б), симметрия которых с увеличением x изменяется от ромбической(Р) с удвоенной (М2) и(или) с учетверенной моноклинной подъячейкой (М4) до кубической со сверхструктурой (К2) и без нее (К). Существуют две области со смешанным типом структур, сочетающие моноклинные ячейки различной мультиплетности (рис.1 в).

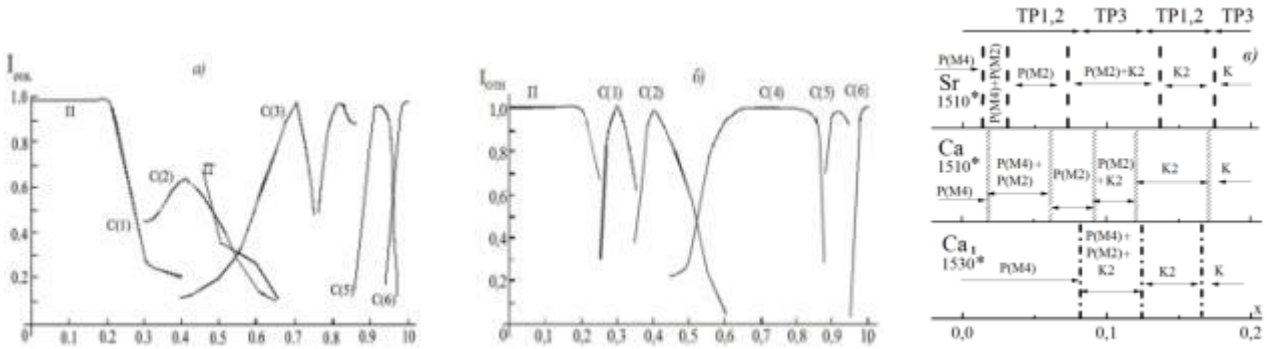


Рис.1 Фазовые диаграммы систем (1-*x*)$NaNbO_3$ - *x*$Ca_2Nb_2O_7$ (*а*),(1-*x*)$NaNbO_3$ - *x*$Sr_2Nb_2O_7$ (*б*), эволюция фазовых превращений в П-области(*в)* (цифры * - температура спекания, $T_{СП}$).

С продвижением «вглубь» систем П-структура сменяется слоистой (*С*) с различными значениями *n.* Чередование слоистых фаз, кристаллизирующихся в виде самостоятельных форм при *x* = 0,33(С(1), $Na_4Ca(Sr)_2Nb_5O_{19}$, b = 60,14÷60,85 Å, *n* = 12), 0,40 (С(2), $Na_3Ca(Sr)_2Nb_5O_{11}$, *b* = 52,24÷53,3 Å, *n* = 10), 0,67 (С(3), $NaCa(Sr)_2Nb_5O_{10}$, *b* = 37,7 Å, *n* = 6), 0,80 (С(4), $NaCa(Sr)_4Nb_5O_{17}$, *b* = 32,1÷32,8 Å, *n* = 5), 0,89 (С(5), $NaCa(Sr)_8Nb_9O_{31}$, *b* = 58,8÷59,5 Å, *n* = 4,5), 1,0 (С(6), $NaCa(Sr)_2Nb_2O_7$, *b* = 26,0÷26,9, *n* = 4), сопровождается уменьшением *n*.

В целом, картина фазовых состояний в обеих системах практически одинакова, за исключением того, что в системе с $Ca_2Nb_2O_7$ структуры С(1) и С(2) сосуществуют с другими, образуя многофазные области, а в системе с $Sr_2Nb_2O_7$ в интервале 0,6 < *x* < 0,85 формируется фаза переменного состава на основе соединений С(3) и С(4).

На рис.2 представлены зависимости рентгеновского объема $V_{рентг}$ и относительной плотности $\rho_{отн}$ от x в П-области ТР с разными $T_{СП}$.

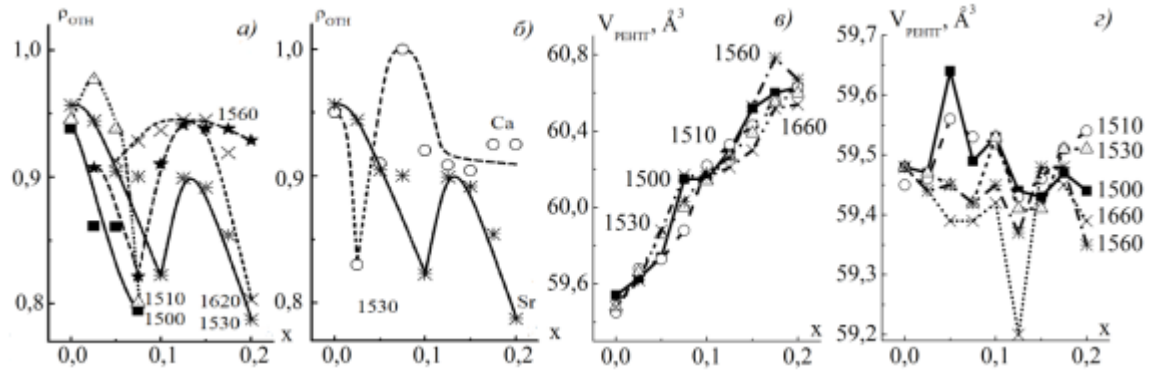


Рис.2 Зависимости $\rho_{отн}$ (*а,б)* и $V_{рентг}$(*в,г)* от x ТР при разных $T_{СП}$, К.(цифры у кривых – $T_{СП}$)

Установлено немонотонное поведение $\rho_{отн}$ и $V_{рентг}$ по мере обогащения систем пирониобатами щелочноземельных металлов, что свидетельствует о сложной структурной перестройке в системах, приводящей к нарушению принципа непрерывности и образованию нескольких разных типов ТР, каждому из которых соответствует «своя» восходящая или ниспадающая ветви кривых $\rho_{отн}$(x) и $V_{рентг}$(x) (принцип соответствия).

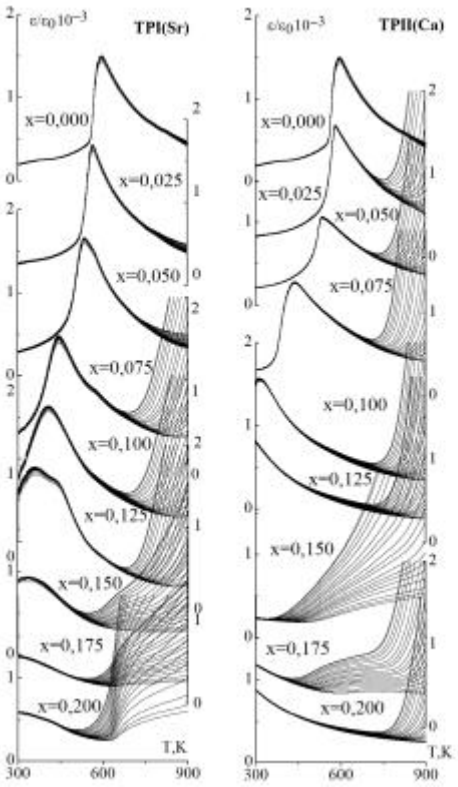


Рис.3 Термочастотные зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0$

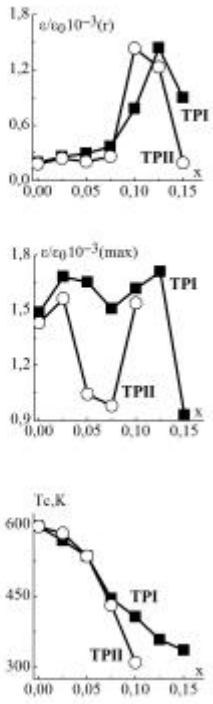


Рис. 4 Зависимости от x T_C и $\varepsilon/\varepsilon_0$

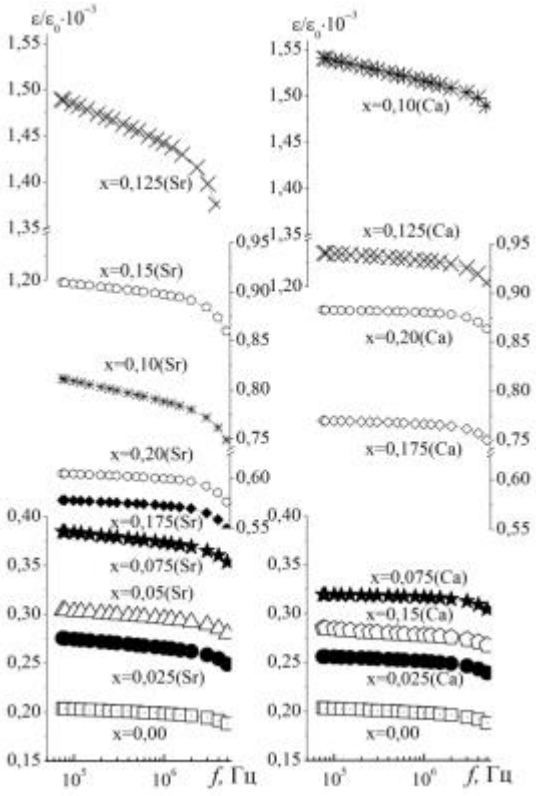


Рис.5 Зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0$ от частоты, *f* .

Расчет теоретического среднего параметра и $V_{рентг}$ ТР показал, что увеличения $V_{рентг}$ можно ожидать при реализации ТР состава $Na_{1-x}Ca_{(1/2)x}NbO_3$+(1/2)xCaO (ТР1) и $Na_{1-x}Ca_xNb_{1-(1/3)x}Ca_{(1/3)x}O_3$+(1/4)x$Nb_2O_5$(ТР2), а уменьшения $V_{рентг}$ – при реализации ТР типа $Na_{1-x}Ca_xNb_{(4/5)x}O_3$+(1/10)x$Nb_2O_5$ (ТР3) (аналогично для ТРI, но в которых “немонотонность” сильно размыта с общей тенденцией повышения $V_{рентг}$). Учитывая возможности размещения Ca и Sr по А – В – позициям П-структуры, а также сильного влияния $T_{СП}$ на фазовую картину систем, *a priori* можно предвидеть сложную череду последовательных изменений изоморфных типов ТР(конфигурационные ФП), что мы и имеем на практике.

На рис. 3-6 показаны зависимости диэлектрических свойств (относительной диэлектрической проницаемости ($\varepsilon/\varepsilon_0$)) ТР систем от технологических факторов($T_{СП}$, концентрации (x)) и термочастотного воздействия. Снижение T_C в обеих системах вблизи $NaNbO_3$ связано с развитием кристаллохимического беспорядка, а экстремальное поведение $\varepsilon/\varepsilon_0$ (r – при комнатной температуре, max – при T_C) – со структурными неустойчивостями в П - области.

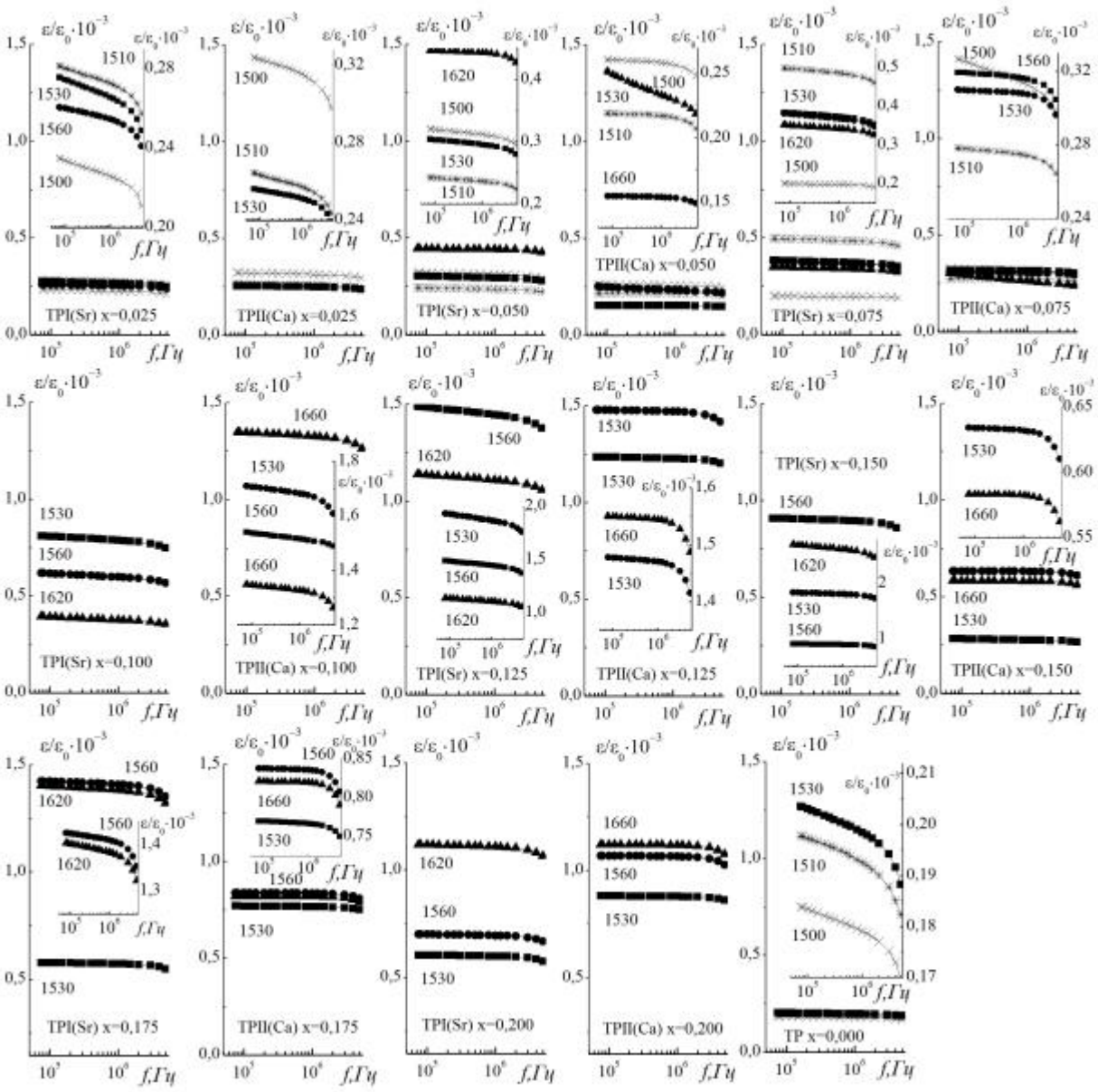


Рис.6 Зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0$ от *f* ТР, полученных при разных $T_{СП}$.

Наблюдаемые аномалии на зависимостях $\varepsilon/\varepsilon_0(f)|_x, T_{СП}$ также хорошо коррелируют с видом фазовых диаграмм. В докладе подробно обсуждаются наблюдаемые явления.

Работы выполнена при финансовой поддержке МОН РФ (базовая и проектная части гос. задания: проекты №№ 1927, 213.01-2014/012-ВГ и 3.1246.2014/К) на оборудовании Центра коллективного пользования «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики Южного федерального университета.

КЕРАМИЧЕСКИЕ МЕМБРАННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Иванец А.И.[1], Агабеков В.Е.[2], Азарова Т.А.[1], Азаров С.М.[1]

[1]*Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Минск*

[2] *Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск*

Andreiivanets@yandex.ru

Микро- и ультрафильтрация находят широкое применение в процессах очистки воды, разделения, сепарации и концентрирования многокомпонентных жидких смесей. Для этого наиболее часто используются полимерные мембраны, в то время как керамические мембраны имеют перед ними ряд преимуществ: устойчивость к повышенным температурам и химически агрессивным средам, высокая механическая прочность, длительный срок эксплуатации. Основными факторами, сдерживающими широкое практическое использование керамических мембран, являются их высокая стоимость и низкая плотность упаковки мембранных элементов по сравнению с рулонными или половолоконными полимерными мембранами. В связи с этим в последнее время в литературе наблюдается рост числа публикаций, посвященных получению керамических мембран на основе природного сырья (глинистые минералы, природные цеолиты и др.) и их использованию в процессах очистки питьевых и сточных вод. Также благодаря разработке трубчатых многоканальных и половолоконных керамических мембранных элементов достигнуты существенные успехи в решении задачи повышения удельной производительности и плотности их упаковки в мембранных устройствах.

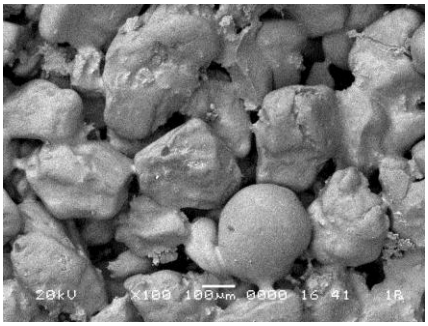
Кварцевые пески, преимущественно состоящие из кристаллического диоксида кремния, широко распространены во многих странах и являются весьма перспективным природным сырьем для создания керамических мембран. Учитывая низкую пластичность кварца, фазовый переход которого из α- в β-форму протекает при 573ºС и сопровождается значительным изменением его удельного объема. Как следствие происходит разрушение зерен кварца и усложняется создание механически прочных пористых и проницаемых материалов на его основе. Технология получения микрофильтрационных мембран на основе кварцевого песка включает стадии формования методом изостатического радиального прессования пористой трубчатой подложки и последующего нанесения на ее внешнюю поверхность мембранных слоев.

При использовании кварцевого сырья различных месторождений важно учитывать влияние на структуру и эксплуатационные свойства мембран не только размера и формы частиц, давления прессования, условий сушки и термообработки, а также фазовые и химические превращения, протекающие при термообработке пористой подложки и при закреплении мембранных слоев. Это обусловлено существенными различиями в фазовом и

гранулометрическом составе кварцевого сырья, структуре, как самой минеральной смеси (присутствие пылевидной фракции), так и отдельных частиц (корковые наросты, поверхностные образования новой фазы), обусловленные природными условиями их формирования.

Приведен сравнительный анализ физико-химических свойств кварцевых песков различных месторождений и их взаимосвязь со свойствами (пористость, морфология и механическая прочность) крупнопористой керамической подложки. Полученные образцы (рис. 1) с размером пор 50-100 мкм, пористостью 28-35% и механической прочностью на сжатие не менее 30 МПа могут использоваться в качестве подложки микрофильтрационных керамических мембран.

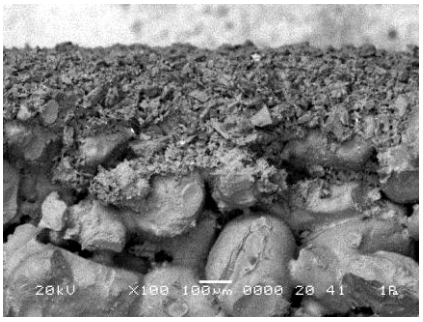
а



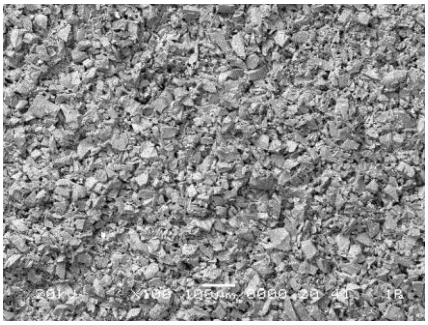
б

Рис. 1. Общий вид (а) и микроструктура (б) макропористой керамики из природного диоксида кремния.

Многослойные керамические мембраны (рис. 2) характеризуются средним размером пор 3-5 мкм, коэффициентом воздухопроницаемости 10^{-12}-10^{-13} м^2, производительностью по воде 10-50 м^3/(ч×м^2×бар) и прочностью на разрыв до 10 бар. Они перспективны для широкого практического использования в процессах микрофильтрации жидких сред.



а



б

Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки скола (а) и поверхности (б) микрофильтрационных мембран на основе кристаллического диоксида кремния.

Разработана технология получения трубчатых микрофильтрационных керамических мембран из природного кварцевого песка Беларуси, Саудовской Аравии, Вьетнама и Монголии.

ПОРИСТАЯ СИЛИКАТНАЯ КЕРАМИКА, МОДИФИЦИРОВАННАЯ ДВОЙНЫМИ ОКСИДАМИ ТИТАНА(IV) И КРЕМНИЯ(IV)

Кузнецова Т.Ф., Иванец А.И.

Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Минск

Andreiivanets@yandex.ru

Сложные мезопористые ксерогели, получаемые из алкоксидов титана(IV) и кремния(IV), так же, как титансодержащие мезопористые «молекулярные сита», являются эффективными гетерогенными катализаторами селективного жидкофазного окисления органических соединений. Их высокая активность и селективность обеспечиваются ярко выраженной мезопористостью материала и высокой дисперсностью оксида титана(IV) в кремнеземной матрице. Существует несколько подходов к золь – гель-синтезу смешанных оксидов титана(IV) и кремния(IV). В одном из них алкогель кремнезема пропитывают раствором предшественника оксида титана(IV) и получают механически прочный материал с осажденным на его поверхности анатазом. Однако медленная диффузия предшественника TiO_2 в алкогель, требующая длительной пропитки, приводит к его неоднородному осаждению. Второй возможный способ – совместный гидролиз прекурсоров TiO_2 и SiO_2 в основной среде. Однако при этом скорости гидролиза и поликонденсации алкоксидов требуют дополнительного контроля, во-первых, путем их предварительного гидролиза, а, во-вторых, путем комплексообразования и добавок полимеров.

Настоящая работа посвящена получению титанокремниевооксидных мембран на макропористой кварцевой подложке в условиях золь – гель-перехода алкоксидной смеси. Макропористый керамический субстрат трубчатой формы (высота 15 мм, внешний диаметр 14 мм и толщина стенок 2,5 мм) с размером пор 50-80 мкм и открытой пористостью 30% использовали в качестве подложки, роль которой заключается в предотвращении агломерации и спекании мембранного слоя и поддержании высокой площади контакта активного вещества и реагентов. Мембранообразующим золем служила алкоксидная смесь титана(IV) и кремния(IV) в молярном соотношении Ti/Si=0,4:0,6. В качестве темплата в золь вводили хлорид цетилпиридиния (5 масс. %). Переход золя в гель проводили в стандартных условиях. Через 18 ч кварцевые цилиндры извлекали из раствора, сушили на воздухе и обрабатывали в течение 2 ч в воздушной атмосфере при 923 К. При многократной пропитке использовали образцы, всякий раз предварительно высушиваемые на воздухе.

Адсорбционные и текстурные свойства образцов оценивали по изменению удельных характеристик площади поверхности и объема пор, вычисленных из изотерм низкотемпературной адсорбции-десорбции азота с использованием методов Барретта-Джойнер-Халенды *(BJH)*, *t*-графика, одноточечного (*sp*) и многоточечного (*BET*) методов

БЭТ. Изотермы измеряли объемным методом на анализаторе площади поверхности и пористости *ASAP* 2020*MP*.

Рассчитанные из линейных изотерм кривые *BJH*-распределения пор доказывают бимодальность мезопор мембранных композитов, полученных трех-, пяти- и десятикратной пропиткой (кривые 3-5) кварца смесью алкоксидов четырехвалентных титана и кремния с молярным соотношением Ti/Si = 0,4:0,6. Первые максимумы на кривых соответствуют диапазону 3,5-4,0 нм, вторые – 25-30 нм. Объем мезопор диаметром 3,5-4,0 увеличивается с ростом числа пропиток.

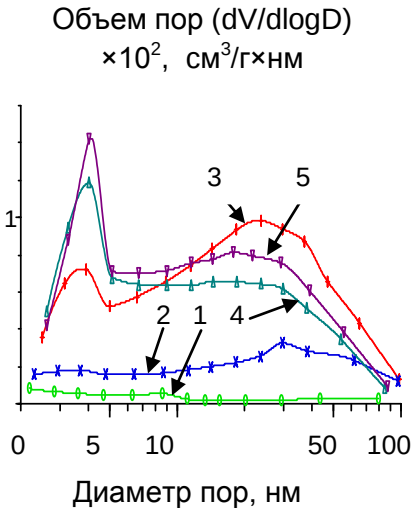


Рисунок – Изменение *BJH*-распределения объема мезопор мембранного материала в зависимости от числа пропиток матрицы алкоксидной смесью с молярным соотношением Ti/Si = 0,4:0,6. 1 – Исходный образец, 2 – пропитанный 1 раз, 3 – 3 раза, 4 – 5 раз, 5 – 10 раз.

Установлено, что характер пористого пространства сложных оксидов титана(IV) и кремния(IV) можно изменять путем совместного кислотного гидролиза их алкоксидов в кислой среде при различном соотношении Ti/Si. Стабилизация частиц оксида титана (IV) микрогелевыми прослойками аморфного кремнезема способствует созданию тонкой мезопористой текстуры и развитой удельной поверхности образцов. При формировании бимодальной текстуры в мезопористой области это делает сложные титанокремниевые оксиды перспективными в качестве катализаторов фотокаталитического окисления органических примесей или в качестве носителей для гетерогенных катализаторов, в том числе для защиты окружающей среды от оксидов азота и углерода, а также как материалов для преобразования солнечной энергии в электрическую. Наличие связной системы крупных мезопор в мембранных композитах снижает диффузионное сопротивление в массообменных процессах, а основная величина удельной поверхности и активности определяется характеристиками пористого пространства в объеме агрегатов.

Выявлено, что гидролиз и поликонденсация тетраэтилортосиликата и изопропоксида титана(IV) или их смеси в кислой среде при различном соотношении Ti/Si приводят к получению, с одной стороны, микропористого ксерогеля оксида кремния(IV), а с другой – мезопористых оксидов титана(IV) и сложных оксидов титана(IV) и кремния(IV). Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота кремнеземом, произведенным в таких условиях, относятся к I типу, не имеют гистерезиса и свидетельствуют об образовании микропор, а оксидом титана(IV) – к типу IV с бимодальным распределением мезопор. Установлено, что из смеси алкоксидов титана(IV) и кремния(IV) при молярном соотношении 0,8:0,2 ≥ Ti/Si ≥ 0,4:0,6 и в присутствии хлорида цетилпиридиния формируется текстура сложных оксидов титана(IV) и кремния(IV) с бимодальной мезопористостью и четко выраженным преобладающим диаметром более мелких мезопор ≈ 3 нм, удельной поверхностью 90-157 $м^2/г$ и объемом пор 0,143-0,320 $см^3/г$. С ростом количества кремнезема, при низких молярных соотношениях 0,4:0,6 ≥ Ti/Si ≥ 0,2:0,8, частицы упаковываются менее равномерно, приводя к формированию мезопористых сложных оксидов с более высокими значениями удельной поверхности 189-293 $м^2/г$, объема пор 0,542-0,582 $см^3/г$ и широким разбросом диаметров мезопор в диапазоне 5-80 нм. Процессы в поверхностном слое, происходящие при старении, синерезисе и сушке мембран, также связаны с соотношением между скоростью гидролиза и поликонденсации. Титанокремниевооксидные мембраны, полученные многократной пропиткой кварцевой подложки, по своим адсорбционным свойствам отличаются от кремнеземных и титанооксидных мембран, а по *BJH*-зависимости мезопор от равновесного давления являются поверхностными дубликатами объемного материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (грант Х13К-060).

СИНТЕЗ КЕРАМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ Ti_3SiC_2/SiC С МУЛЬТИКАНАЛЬНОЙ СТРУКТУРОЙ

Истомин П.В., Надуткин А.В., Грасс В.Э., Истомина Е.И.
Институт химии Коми научного центра УрО РАН, Сыктывкар
istomin-pv@chemi.komisc.ru

Керамические композиты с трещиностойкой матрицей на основе MAX фазы Ti_3SiC_2 способны работать в условиях комбинированного действия высоких температур, агрессивных сред, ударных механических и термических воздействий. Перспективным является использование таких материалов в технических системах, работающих с горячими газовыми и жидкими средами. В частности, они могут быть востребованы в качестве материала для химических микрореакторов, компактных высокотемпературных

теплообменников, систем фильтрации топочных газов и расплавов металлов. Однако для этих целей материал должен иметь мультиканальную структуру, т.е. иметь регулярную систему протяжённых изолированных полых каналов, обеспечивающих направленное течение газов или жидких сред.

Нами предложен метод синтеза керамоматричных композитов Ti_3SiC_2/SiC с мультиканальной структурой. В его основе лежит идея использовать реакционные композиции, составленные из непорошковых титановых элементов в форме стержней или трубок и керамической массы на основе SiC, заполняющей пространство между ними. В качестве модифицирующих добавок в состав керамической массы могут входить углерод и карбид титана. В результате термообработки в неокислительных условиях при 1350-1500 °C в реакционной композиции происходит *in situ* формирование полых каналов и материала межканальных стенок. Процесс включает следующие стадии: инициирование СВС; плавление титана; инфильтрация титанового расплава в керамическую массу на основе SiC; кристаллизация расплава с формированием керамической матрицы на основе Ti_3SiC_2. Фазовый состав композита регулируется количественным соотношением реагентов в соответствии с реакцией:

$$(3+y-z)\cdot Ti + (1+x+2y)\cdot SiC + (1-2y-z)\cdot C + z\cdot TiC = [Ti_3SiC_2+y\cdot TiSi_2]_{matrix} + x\cdot SiC$$

Можно ожидать, что предложенный подход станет основой для развития принципиально новой технологии получения керамических материалов на основе Ti_3SiC_2 с мультиканальной структурой.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 15-08-08472) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Химия» Института химии Коми НЦ УрО РАН.

ДИАГРАММЫ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ СИСТЕМЫ Ti-Si-C-O

Истомин П.В.

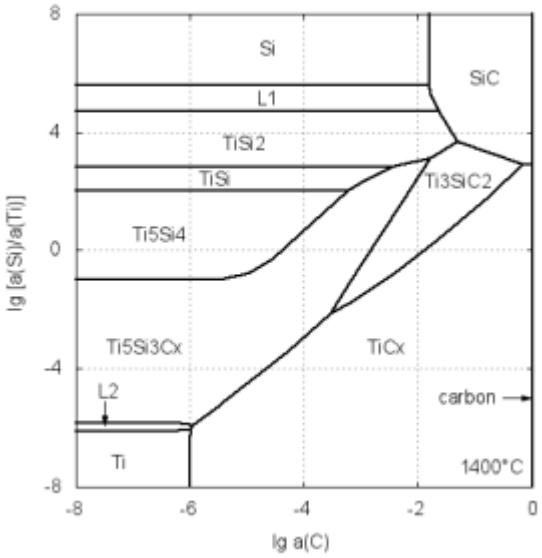
Институт химии Коми научного центра УрО РАН, Сыктывкар

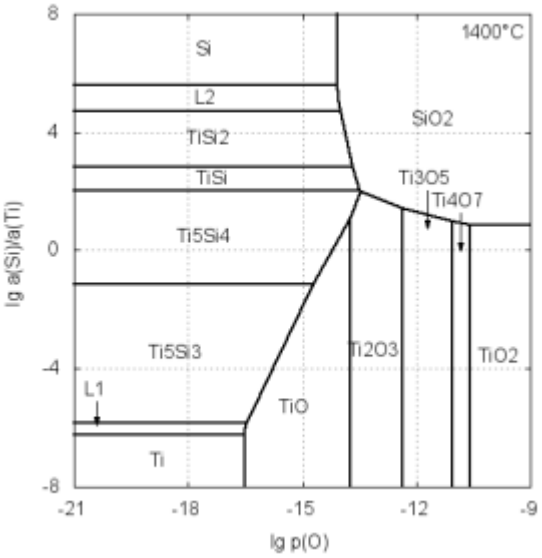
istomin-pv@chemi.komisc.ru

Перспективным подходом к синтезу MAX фазы Ti_3SiC_2 и материалов на её основе является использование не традиционных для данной области химического материаловедения реагентов: 1) металлического титана в непорошковых макроразмерных формах, таких как фольга, лента, стержень, проволока, трубка; 2) оксидных соединений, таких как TiO_2 SiO_2, SiO. В первом случае ключевую роль в синтезе играет титан-кремний-

углеродный расплав, позволяющий радикально ускорить транспорт вещества в зону реакции, во втором – газовая фаза. Для оптимизации условий синтеза целевого продукта необходимо иметь представление о том, какое влияние химические компоненты этих сред оказывают на фазовые равновесия в системах Ti–Si–C и Ti–Si–C–O, соответственно.

В работе проведён термодинамический расчёт фазовых равновесий «твёрдое тело – расплав» для системы Ti–Si–C и «конденсированная фаза – газ» для системы Ti–Si–C–O в широком интервале температур. В расчётах использовались собранные из открытых литературных источников данные по температурным зависимостям свободной энергии Гиббса G°(T) для газов, стехиометрических соединений, а также бескислородных фаз переменного состава, включая силицид титана ($Ti_{5+3y-2z}Si_{3-3y+2z}C_x$), карбид титана ($TiC_x$), титан-кремний-углеродный расплав ($Ti_{1-x-y}Si_xC_y$). На основании выполненных расчётов построены диаграммы фазовых равновесий. Ниже на рисунках приведены примеры таких диаграмм.





Работа выполнена при финансовой поддержке Программы УрО РАН (проект 15-6-3-42).

СИНТЕЗ MAX ФАЗ Ti_4SiC_3 И Ti_3SiC_2 КАРБОСИЛИКОТЕРМИЧЕСКИМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ДИОКСИДА ТИТАНА

Истомина Е.И., Истомин П.В., Надуткин А.В., Грасс В.Э.
Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
Istomina-ei@chemi.komisc.ru

MAX фазы – сложные карбиды и нитриды переходных металлов с общей формулой $M_{n+1}AX_n$, (M = Ti, V, Zr, Hf, Nb; A = Al, Si, Ge, Sn; X = C, N). Эти соединения имеют слоистую кристаллическую решетку, в которой блоки $[M_{n+1}X_n]_{\infty\infty}$ разделены монослоями атомов

элементов IIIA и IVA групп. Слоистость на уровне кристаллической структуры приводит к тому, что зерна MAX фаз имеют выраженное наноламинатное строение. Такое строение обеспечивает материалам уникальное сочетание эксплуатационных характеристик (термостойкость, трещиностойкость, химическая стойкость) каждая из которых по отдельности не является рекордно высокой. В системе Ti–Si–C известны две фазы Ti_3SiC_2 и Ti_4SiC_3 (рис.), причем последняя получена только в виде тонких пленок методом магнетронного распыления.

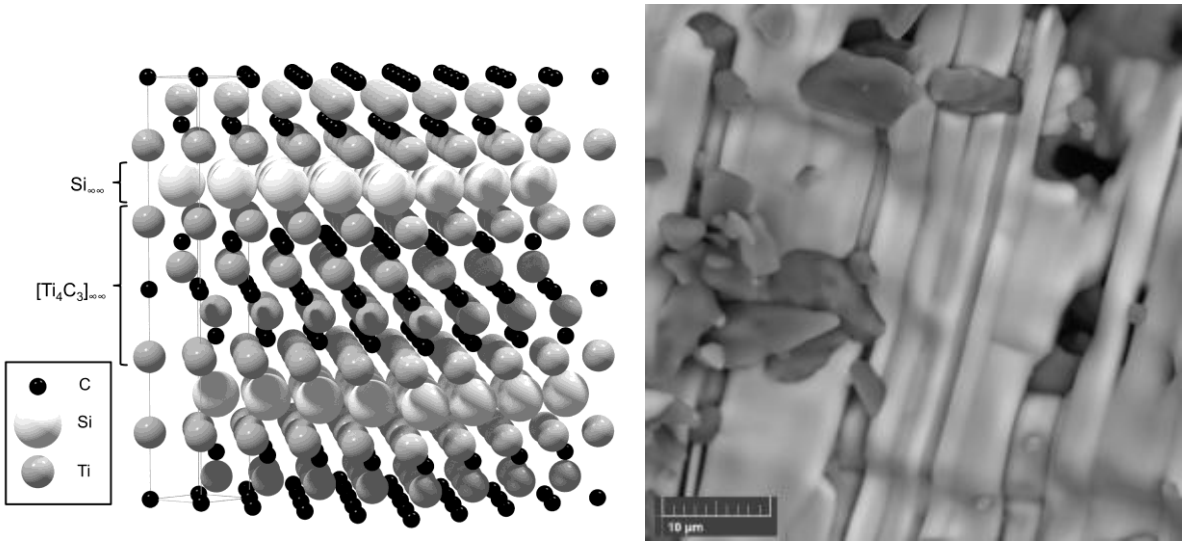


Рис. Кристаллическая структура и микрофотография Ti_4SiC_3

Нами разработан новый подход к синтезу MAX фаз Ti_3SiC_2 и Ti_4SiC_3 основанный на высокотемпературном восстановлении оксида титана (TiO_2) карбидом кремния (SiC) в условиях вакуума. Карбид кремния является наиболее подходящим восстановителем для синтеза Ti_3SiC_2 и Ti_4SiC_3, так как содержит одновременно углерод и кремний. Данный подход позволяет объединить карбо и силикотермические процессы. Термодинамический анализ фазовых равновесий в системе Ti–Si–C–O показал, что с увеличением парциального давления SiO в газовой фазе термодинамическая устойчивость силицидных фаз возрастает, а устойчивость TiC уменьшается. Поэтому для увеличения выхода Ti_3SiC_2 и Ti_4SiC_3 обеспечивали достаточно высокую концентрацию SiO над зоной реакции за счёт дополнительного введения в состав восстановителя элементного кремния.

В данной работе синтез MAX фаз Ti_3SiC_2 и Ti_4SiC_3 проводили в многосекционном реакторе при 1450° – 1650 °C в течение 15 – 120 мин в условиях вакуумной откачки газообразных продуктов (CO, SiO). Установлено, что оптимальными для образования Ti_3SiC_2 являются составы $TiO_2 + (1.5 - x + y)SiC + 2xSi$, где x = 0.4 ÷ 0.5 и y = 0. При этом выход Ti_3SiC_2 достигает 100 об.%. Наилучший результат по синтезу Ti_4SiC_3 с выходом около 70 об.% получен на составах без добавки кремния ($x = 0$), при введении избыточного SiC ($y > 0$) и продолжительной термической обработке.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-08-08472.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Химия» Института химии Коми НЦ УрО РАН.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МАНГАНИТА ЛАНТАНА СТРОНЦИЯ

Кабиров Ю.В.[1], Гавриляченко В.Г.[1], Яценко В.К. [1],
Попов Ю.В. [1], Михайлов И.В. [1], Арефьев Р.В. [1]

[1] *Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону*

salv62@mail.ru

Синтезу композитных магниторезистивных материалов на основе $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ (LSMO) уделяется значительное внимание [1-10], что связано с возможностью их практического применения. Существенно, что температура Кюри (360 K) LSMO превышает комнатную при высокой степени спиновой поляризации электронов. Такие уникальные свойства позволяют конструировать композитные материалы, обладающие высокими значениями магниторезистивности при комнатной температуре [2, 9, 10]. Керамические магниторезистивные композиты, как правило, представляют собой двухфазные составы LSMO/I, где I – немагнитный филлер (минорный компонент), изолятор, а возможно, и полупроводник. Немагнитный компонент заполняет в образце межкристаллитное пространство. Магнитоэлектрические эффекты при этом связаны с процессами туннелирования и рассеяния спин-поляризованных электронов в тонких барьерных слоях – магнитных туннельных контактах (МТК) - в магнитном поле. Ток через такие магнитные туннельные контакты зависит от взаимной ориентации намагниченности соседних кристаллитов. При параллельной ориентации намагниченности соседних кристаллитов он максимален, а сопротивление образца минимально, что и дает отрицательный магниторезистивный (MR) эффект. Кроме того, ток спин-поляризованных электронов зависит от качества МТК, которое определяется степенью спиновой поляризации электронов, ее сохранением при переходе барьера носителями МТК, рассеянием их на дефектах кристаллитов и барьерных слоев. Для создания эффективных по MR композитов, по нашему мнению, LSMO является наиболее подходящим материалом, а факторы, влияющие на качество МТК, такие как размеры кристаллитов, материал и толщина барьерных слоев, их дефектность, можно отнести к технологическим, в той или иной степени поддающимся управлению. Однако, величина и даже знак MR зависят от материала барьера [2, 9, 10]. В нашей работе приведены результаты исследования MR композитов на основе LSMO, в которых в качестве второй фазы использованs стеклообразующие добавки GeO_2, Sb_2O_3, приготовленных по оригинальной методике синтеза. Синтез композитов LSMO/I

проходит после гомогенизации стехиометрической смеси LSMO в расплаве филлера. Также приведены результаты исследований композитов, обладающих положительным магнитосопротивлением LSMO/C, где вторая фаза – графит. Максимальные значения MR в наших образцах достигаются в области порога перколяции, который характеризуется резкими изменениями электрического сопротивления, и сменой знака температурного коэффициента сопротивления. В случае стеклообразующих оксидов порог перколяции для композитов наблюдается в области 15-20 % массового содержания изолятора. Максимальные значения отрицательной изотропной MR в поле 15 kOe составляют около 16 %. Для композитов LSMO/C вблизи порога перколяции - содержание графита 50-60% по массе. При этом достигаются значения положительного изотропного магнитосопротивления 15 % в поле напряженностью 15 kOe.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ № 14-03-00103

1. Волков. Н. В. // УФН. 2012. Т. 183. С. 263-285.
2. Кабиров Ю.В., Гавриляченко В.Г., Богатин А.С., Чупахина Т.И., Гавриляченко Т.В. // ФТТ. 2015. Т. 57. В. 1. С. 16-18.
3. De Teresa J. M., Barthélémy A., Fert A., et al. // Phys. Rev. Lett. 1999. Vol. 82. 21. P. 4288-4291.
4. Гриднев С.А., Калинин Ю.Е., Ситников А.В., Стогней О.В. Нелинейные явления в нано- и микрогетерогенных системах. М.: Бином., 2012. 352 с.
5. Gerber A., Milner A., Groisman B., Karpovsky M., and A. Gladkikh. // Phys. Rev. B. 1997. Vol. 55. No 10. P. 6446-6452.
6. X. S. Yang, Y. Yang, W. He, C. H. Cheng and Y. Zhao. // J. Phys. D: Appl. Phys. 41 (2008) 115009
7. Hyo-Jin Kim, Sang-Im Yoo. Journal of Alloys and Compounds 521 (2012) 30
8. S. Gupta, R. Ranjit, C. Mitra, P. Raychaudhuri, and R. Pinto. Appl. Phys. Lett. 78, 3, (2000) 362
9. Кабиров Ю.В., Гавриляченко В.Г., Богатин А.С., Лянгузов Н.В., Гавриляченко Т.В., Медведев Б.С. // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42. В. 6. С. 1 – 5.
10. Кабиров Ю.В., Гавриляченко В.Г., Богатин А.С., Лянгузов Н.В., Гавриляченко Т.В.,Кленушкин А.А. // ФТТ. 2016. Т. 58. Вып. 7. С. 1263-1265.

ПОЛУЧЕНИЕ ИЗДЕЛИЯ «КОЛЬЦО» ИЗ КЕРАМИЧЕСКОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ КАРБИДА ТИТАНА МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННО-ИСКРОВОГО СПЕКАНИЯ

Каченюк М.Н., Пуртова О.О.

Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь

max@pm.pstu.ru

Плазменно-искровое спекание относится к методам консолидации порошковых материалов с одновременным нагревом и приложением механической нагрузки. По сравнению с традиционными методами, система искрового плазменного спекания позволяет получать высококачественные спеченные материалы при меньших температурах и за меньшее время [1] (по сравнению с горячим прессованием).

В тоже время, существует необходимость повышения срока службы пресс-оснастки и подбора оптимальных параметров спекания для получения изделий заданной формы. Проведённые нами исследования показали, что использование температур и нагрузок, применяемых при горячем прессовании, не позволяет получить такое изделие, как кольцо. При извлечении кольца из пресс-формы, происходило его растрескивание.

Для изготовления колец использовалась механоактивированная смесь из порошка титана ТПП-7 фракции менее 315 мкм, порошка карбида кремния зелёного фракции менее 200 мкм и графита С-1, взятых в мольном соотношении Ti + C + 0.3 SiC. Механоактивацию проводили в титановых вакуумируемых стаканах планетарной мельницы «САНД», при частоте вращения барабана 240 мин$^{-1}$, соотношении масс титановых мелющих тел и шихты 7:1.

Пресс-форма для плазменно-искрового спекания изготавливалась из графита марки МПГ-6 (рис. 1). Для уменьшения потерь графита при высокотемпературной обработке матрица выполнялась в виде трубы небольшой толщины, вставленной в более толстую обойму, которая воспринимала основное боковое давление. Использование графитовой бумаги толщиной 0,5 мм позволило добиться высокой технологичности оснастки: при умеренно высоких температурах кольцо извлекалось из пресс-формы без повреждения деталей оснастки, что позволяло использовать последние многократно.

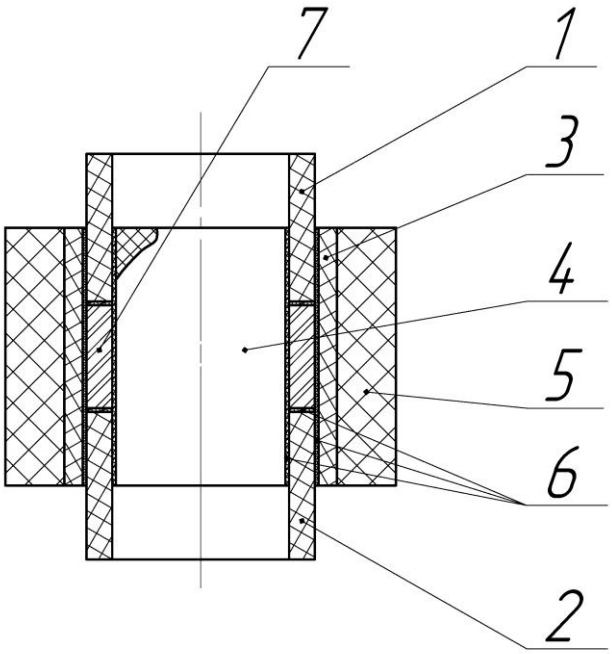


Рисунок 1 – Сборочный чертёж пресс-формы для плазменно-искрового спекания детали «Кольцо»: 1, 2 – пуансон, 3 – матрица, 4 – стержень, 5 – обойма, 6 – прокладки из графитовой бумаги, 7 – спекаемый материал.

При отработке режимов спекания отмечено, что давление прессования 30 МПа, используемое при получении образцов простой формы (цилиндр, балка) [2] слишком велико для детали «кольцо», поскольку происходит переперессовка и разрушение кольца. Снижение давления до 15 МПа позволило получить кольцо без трещин.

Характер усадки при спекании представлен на рисунке 2.

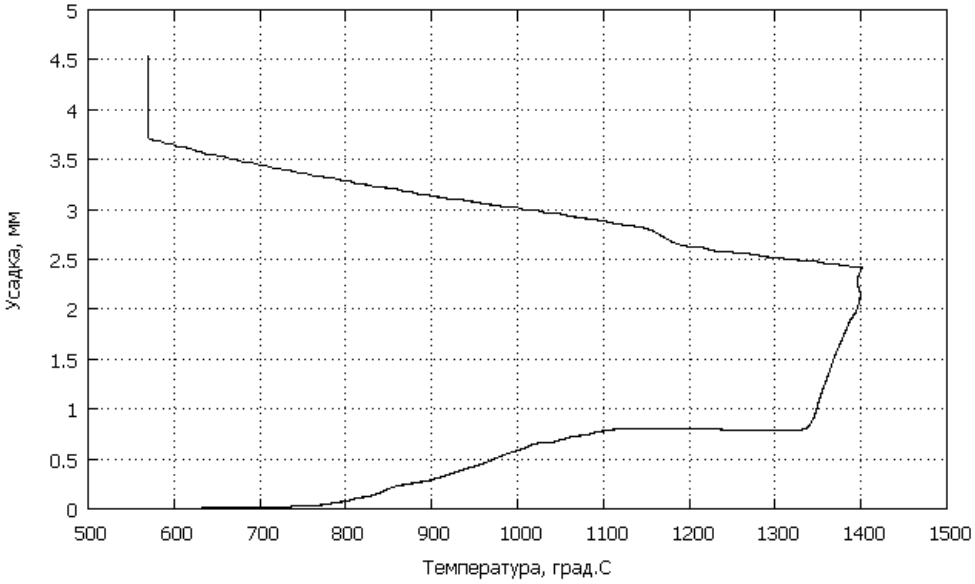


Рисунок 2 – Изменение высоты подвижного пуансона при ПИС МА смеси Ti + C + 0.3 SiC.

До температуры 750 ºС высота оснастки практически не меняется. При температуре 750-800 ºС начинается первичная усадка, связанная с релаксацией напряжений механоактивированного порошка титана. Затем, когда система приходит в равновесие, наблюдается горизонтальный участок – отсутствие усадки – при температурах 1100 – 1330 ºС. При дальнейшем повышении температуры происходит синтез новых фаз (в основном карбида титана) и значительная усадка, величина которой зависит от температуры окончательной высокотемпературной выдержки. Дальнейшее уменьшение высоты при охлаждении связано с температурным сжатием оснастки.

Плотность материала повышается от 4,15 г/см^3 при температуре ПИС 1300 ºС до 4,48 г/см^3 при 1400 ºС.

Интенсивность износа материала, полученного при температуре ПИС 1350 ºС при испытании по схеме «диск – колодка», в условиях сухого трения, при давлении 1,5 МПа составила $3{,}8 \cdot 10^{-9}$ мм износа/мм пути трения.

Таким образом, оптимизирована конструкция оснастки для ПИС деталей из керамических материалов в форме кольца, изучено влияние температуры ПИС на плотность колец из КМ на основе карбида титана, определена интенсивность износа полученного материала.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской федерации, проект №14.574.21.0065 (RFMEFI57414X0065) – «Исследования и разработка технологии получения и обработки функционального наноструктурированного износостойкого материала на основе карбосилицида титана для изделий машиностроения». Отражённые в публикации результаты представлены в части 2 отчёта о прикладных научных исследованиях.

1. Tokita, M. Spark Plasma Sintering (SPS) Method, Systems, and Applications // Handbook of Advanced Ceramics: Materials, Applications, Processing, and Properties: Second Edition, May 01, 2013, Pages 1149-1177.
2. V. N. Antsiferov, M. N. Kachenyuk, A. A. Smetkin. Features of compaction and phase formation in the Ti–Si–C system during plasma-arc sintering - Refractories and Industrial Ceramics Vol. 56, No. 2, July, 2015, pp. 168-171.

СИНТЕЗ И КОНСОЛИДАЦИЯ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ С ЗАДАННОЙ ПОРОВОЙ СТРУКТУРОЙ

Ковалько Н.Ю.[1], Калинина М.В. [1], Аянка Р.В. [1,2], Морозова Л.В. [1], Шилова О.А. [1,3]

[1] *Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург*

[2] *Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), Санкт–Петербург*

[3] *Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет им. В.И. Ульянова (Ленина) «ЛЭТИ», Санкт–Петербург*

kovalko.n.yu@gmail.com

В настоящее время весьма актуальным является применение современных научных подходов к проблеме создания керамических биоматериалов медицинского назначения, так как потребность в такой керамике ежегодно растет. Материал на основе диоксида циркония широко применяется в медицине в качестве имплантатов и эндопротезов. Благодаря уникальным свойствам и прочностным характеристикам керамики из диоксида циркония стало возможным полностью отказаться от использования металла для изготовления тазобедренных суставов и других костных протезов. Однако, такие конструкции закупаются в основном в Германии, США и Японии, что значительно увеличивает их стоимость.

Целью данной работы является создание отечественного простого и экономичного пористого керамического материала на основе диоксида циркония для эндопротезирования в плане реализации программы импортозмещения в сфере медицинского обслуживания.

Для получения порошков-прекурсоров в системе ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2 использовали механохимическое активирование смеси исходных реагентов - азотнокислых солей циркония, иттрия и церия, в планетарной мельнице в стаканах из корунда в воздушной среде в течение 1,5 часов. По истечение времени помола рентгеноаморфные порошки обжигали при 700 °С и получали тетрагональный твердый раствор на основе диоксида циркония ($d_{ср}$ = 10 нм).

Современные технологические приемы позволяют получать пористые материалы с открытой пористостью 20-30% из любого неорганического сырья. Однако, для получения пористых керамических материалов с открытой пористостью 45-50% и выше необходимо использовать специальные добавки. В данной работе для получения пористой керамики на основе диоксида циркония использовались различные порообразователи: карбонат аммония, гидроксид алюминия и их смесь. Карбонат аммония и гидроксид алюминия доступны, экологически чисты, не загрязняют шихту и конечный продукт.

Порообразователи добавляли в заданном соотношении в полученные порошки-прекурсоры и смешивали в планетарной мельнице в стаканах из корунда в течение 1 ч для гомогенизации шихты. Образцы формовали методом изостатического холодного

прессования при давлении P=150 МПа и спекали при 1300 °С (1,5 ч) на воздухе. Для определения открытой пористости образцов использовали метод гидростатического взвешивания (табл.1). Для создания поровой структуры в изготовленных образцах керамики на основе t-ZrO_2 без порообразователей применяли при прессовании более низкое давление – 75 МПа, затем спекали при 1300 °С (1,5 ч) на воздухе.

Таблица 1. Значения линейной усадки, потери массы и открытой пористости образцов, полученных с использованием различных порообразователей и без них.

№ п/п	Состав образцов	Линейная усадка, %	Потеря массы, %	Открытая пористость, %
1	t-ZrO_2 (без порообразователя)	14	5	32
2	t-ZrO_2 + 20 мас.% $(NH_4)_2CO_3$	18	21	45
3	t-ZrO_2 + 15 мас.% $Al(OH)_3$	13	10	40
4	t-ZrO_2 + 20 мас.% $(NH_4)_2CO_3$ + 5 мас.% $Al(OH)_3$	7	18	48
5	t-ZrO_2 + 20 мас.% $(NH_4)_2CO_3$ + 10 мас.% $Al(OH)_3$	6	20	50
6	t-ZrO_2 + 20 мас.% $(NH_4)_2CO_3$ + 15 мас.% $Al(OH)_3$	6	22	53

Как видно из таблицы, добавки 20 мас.% карбоната аммония (образец 2) или 15 мас.% гидроксида алюминия (образец 3) в порошок на основе тетрагональной модификации диоксида циркония позволило увеличить пористость керамики на 13 и 8 %, соответственно по сравнению с образцом без порообразователя (образец 1).

Добавление в шихту более 20 мас.% карбоната аммония (образец 2) приводило к разрушению образцов на стадии спекания из-за взрывного характера разложения порообразователя. Потеря массы образца 2 составила 21 %, открытая пористость ~45 %. Тогда как гидроксид алюминия, являясь порообразователем, улучшает спекание керамических образцов, а также увеличивает дисперсность порошков и керамики. Однако, увеличение количества гидроксида алюминия не привело к существенному увеличению пористости керамических образцов. Потеря массы образца 3 составила 10 %, открытая пористость 40 %.

Для достижения значения открытой пористости ≥ 45% с сохранением оптимальной спекаемости керамики к порошку на основе t-ZrO_2 добавляли смесь порообразователей. Так, введение в шихту 20 мас.% $(NH_4)_2CO_3$ + 5 мас.% $Al(OH)_3$ (образец 4) позволило увеличить открытую пористость образцов на 16 % по сравнению с образцом без добавок. Дальнейшее увеличение количества гидроксида алюминия в смеси порообразователей увеличило открытую пористость до 50% и выше. Введение смеси порообразователей в соотношении 20 мас.% $(NH_4)_2CO_3$ + 15 мас.% $Al(OH)_3$ (образец 6) позволило получить керамику на основе t-ZrO_2 с открытой пористостью 53%.

Таким образом, варьируя соотношение компонентов порообразователя, можно получать керамику с заданной поровой структурой, открытой пористостью, что позволит создать более сложные конструкции из пористого материала различной конфигурации для имплантатов и протезов эндопротезирования.

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУР (1-*x*)$YMnO_3$–*x*$LaMnO_3$ (0.2 ≤ *x* ≤ 0.9)

Козаренко С.С., Чаговец С.В., Ананьева Е.В., Рудский Д.И., Власенко М.П., Кабиров Ю.В., Рудская А.Г., Куприянов М.Ф.

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону

kozarenkosveta@yandex.ru

Как показывают исследования многочисленных двойных твердых растворов на основе $LaMnO_3$ и $YMnO_3$, малые концентрации вторых компонентов (до 10 – 15 %) приводят к понижению температур фазовых переходов. Большие концентрации вторых компонентов в разных системах приводят к достаточно резким изменениям всех структурных параметров (симметрия, длины межатомных связей и валентные углы, параметры и объемы элементарных ячеек).

Так как $YMnO_3$ является мультиферроиком с гексагонального типа структурой в его твердых растворах (1-*x*)$YMnO_3$–*x*$LaMnO_3$ можно ожидать концентрационные переходы к перовскитового типа структурам.

Составы твердых растворов (1-*x*)$YMnO_3$–*x*$LaMnO_3$ с $0.2 \le x \le 0.9$ и шагом $\Delta x = 0.1$ приготовлялись методом твердофазного синтеза. В качестве исходных реактивов использовались оксиды иттрия (Y_2O_3), марганца (Mn_2O_3) и гидроксид лантана ($La(OH)_3$) квалификации не хуже «ч.д.а.». Синтез образцов системы (1-*x*)$YMnO_3$–*x*$LaMnO_3$ после перемешивания в этиловом спирте стехиометрических смесей в течение одного часа проводился последовательными обжигами при температурах $T_1 = 1000$ °C (3 час.), $T_2 = 1100$ °C (3 час.) и сразу из смеси исходных компонентов при $T_3 = 1150$ °C обжигом в течение 3 часов.

Все образцы изучались при комнатной температуре методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-3М (CuK_α–излучение, Ni фильтр) с фокусировкой по Бреггу-Брентано ($\theta - 2\theta$). Регистрация дифракционных профилей проводилась в режиме пошагового сканирования образец-детектор с шагом 0.02 град. и временем набора импульсов в каждой точке τ = 2 с.

После отжига при T_1 в составах с $x \le 0.3$ при комнатной температуре наблюдается низкотемпературная (полярная) гексагональная фаза $P6_3cm$, то при $x \ge 0.4$ существует высокотемпературная (неполярная) гексагональная фаза $P6_3mmc$.

После отжигов при более высоких температурах (T_2 = 1100 и T_3 = 1150 °C) области низкотемпературных гексагональных фаз расширяются до x = 0.7.

Во всех составах (1-x)$YMnO_3$–$x$$LaMnO_3$ после отжигов T_1, T_2 и T_3 гексагональные фазы сосуществуют с перовскитовыми ромбоэдрическими *R-3c*. С увеличением x концентрации перовскитовых фаз увеличиваются.

В докладе будут представлены результаты исследований структур системы твердых растворов (1-x)$YMnO_3$–$x$$LaMnO_3$ ($0.2 \le x \le 0.9$) с установлением концентрационных зависимостей параметров элементарных ячеек. Предварительные результаты таких структурных исследований показывают, что объемы подъячеек состава ABO_3 уменьшаются с увеличением концентраций ионов La. В составах с x > 0.3 наблюдается скачкообразное увеличение объемов таких ячеек по сравнению с объемами низкотемпературной гексагональной полярной фазы в составах с $x \le 0.3$.

В докладе будет проведено сравнение изменений параметров элементарных ячеек в зависимости от концентрации компонентов твердых растворов (1-x)$YMnO_3$–$x$$LaMnO_3$ с аналогичными зависимостями в других твердых растворах на основе $YMnO_3$.

Работа поддержана грантом Министерства образования и науки РФ (проектная часть госзадания (Задание № 14.575.21.007)).

СОСТОЯНИЕ АТОМОВ ЖЕЛЕЗА В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ ТИТАНАТА КАЛЬЦИЯ-МЕДИ

Кокшарова Л.А.[1], Бутин В.А.[1], Чежина Н. В.[2], Жук Н.А.[1], Лютоев В.П.[3], Макеев Б. А.[3]
[1]*Сыктывкарский государственный университет им. П. Сорокина, Сыктывкар*
[2] *Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург*
[3]*Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар*
lyuda2701@yandex.ru

Титанат кальция-меди $CaCu_3Ti_4O_{12}$ (CCTO) относится к соединениям, проявляющим гигантские значения диэлектрической проницаемости ($\varepsilon \sim 10^4 - 10^5$) в широком интервале температур 100–600 К. Ранее установлено, что на свойства CCTO влияет замещение атомов титана или меди атомами переходных элементов, в связи с этим исследованы две серии железосодержащих твердых растворов $CaCu_{3(1-x)}Fe_{3x}Ti_4O_{12-y}$ и $CaCu_3Ti_{4(1-x)}Fe_{4x}O_{12-y}$ ($x \le 0.06$).

По данным рентгеновской дифракции параметр элементарной ячейки твердых растворов увеличивается от 0.7379 нм (x=0.02) до 0.7386 нм (x=0.06).

Исследования магнитной восприимчивости показали наличие антиферромагнитно связанных атомов меди (II) в $CaCu_3Ti_4O_{12}$, а в твердых растворах между атомами железа (III) в октаэдрической координации реализуется ферромагнитный обмен.

Величина мессбауэровского эффекта, полная площадь под спектром поглощения гамма-квантов, коррелирует с содержанием железа в образцах. Основной особенностью мессбауэровских спектров является дублетная часть в виде асимметричного триплета с соотношением интенсивностей 1:3:1. Модельная аппроксимация экспериментальной серии спектров показывает наличие в них трех дублетов с различным квадрупольным расщеплением и значениями изомерного сдвига 0.3–0.4 мм/с, характерного для ионов Fe^{3+}. Кроме того, установлено, что замещение в вариантах (Fe→Ti или Fe→Cu) происходит по титановым позициям.

В спектре ЭПР $CaCu_3Ti_4O_{12}$ наблюдается узкая линия с g = 2.1493 и шириной 3.20 мТ. По мере увеличения степени замещения атомами железа для обеих серий твердых растворов ширина линии поглощения увеличивается, а g-фактор уменьшается.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩИХ ТИТАНАТОВ ВИСМУТА СО СТРУКТУРОЙ СЛОИСТОГО ПЕРОВСКИТА

Королева М.С., Пийр И.В., Истомина Е.И.
Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
marikorolevas@gmail.com

В нашей работе методом сжигания нитрат-органических прекурсоров осуществлен синтез марганецсодержащих титанатов висмута $Bi_4Ti_{3-x}Mn_xO_{12-\delta}$ ($0 \le x \le 1$). В качестве прекурсоров были использованы кристаллогидраты нитратов висмута $Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (х.ч.) и марганца $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (х.ч.) и диоксид титана TiO_2 (о.с.ч., анатаз), лимонная кислота (ЛК) добавлена в соотношении $n(TiO_2):n$(ЛК) = 1:1. Полученный после синтеза порошок был спрессован и прокален при температурах t (ºС) 650 (6 ч), 750 (6 ч), 900 (16 ч) с промежуточным перетиранием и прессованием. В литературе [1] известно о получении только одного состава $Bi_4Ti_{2.9}Mn_{0.1}O_{12-\delta}$ (твердофазный синтез) для определения поляризации и тока утечки. По мнению авторов, марганец в $Bi_4Ti_{2.9}Mn_{0.1}O_{12-\delta}$, исходя из ионных радиусов и отсутствия изменения параметра элементарной ячейки при допировании $Bi_4Ti_3O_{12}$, присутствует в виде Mn^{+3} [1].

Методом рентгенофазового анализа (SHIMADZU XRD-6000, CuKα-излучение, 10-80°, шаг – 0.05°) установлена область образования твердых растворов $Bi_4Ti_{3-x}Mn_xO_{12-\delta}$ со структурой слоистого перовскита. Эта область соответствует интервалу концентраций $0 \le x \le 0.40$. При этом образуются соединения с трехслойным строением перовскитоподобных блоков, как и для незамещенного $Bi_4Ti_3O_{12}$. В работах [2, 3] показано образование соединений $Bi_4Ti_{3-x}M_xO_{12-\delta}$ (M – Cr, Fe) со структурой типа слоистого перовскита в достаточно широком концентрационном диапазоне ($0 \le x(Cr) \le 0.98$; $0 \le x(Fe) \le 1.70$), причем при концентрации допанта $x \ge 0.68$ происходит образование слоистого перовскита с числом

слоев m = 4. При концентрациях марганца x > 0.4 в качестве примеси присутствуют фазы $Bi_2Mn_4O_{10}$ и $Bi_{12}MnO_{20}$.

Исследование микроструктуры и локальный состав образцов керамики $Bi_4Ti_{3-x}Mn_xO_{12-\delta}$ проведен с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 SBU и энергодисперсионного микроанализатора X-ACT (EDS). Микрофотография порошка $Bi_4Ti_{2.6}Mn_{0.4}O_{12-\delta}$ представлена на рисунке 1. Для образца $Bi_4Ti_{2.6}Mn_{0.4}O_{12-\delta}$ средний состав соответствует формуле $Bi_4Ti_{2.36}Mn_{0.38}O_{12-\delta}$, т.е. близкий к заданному (рис. 1). В составах с x > 0,4 присутствуют примесные фазы $Bi_2Mn_4O_{10}$ и $Bi_{12}MnO_{20}$.

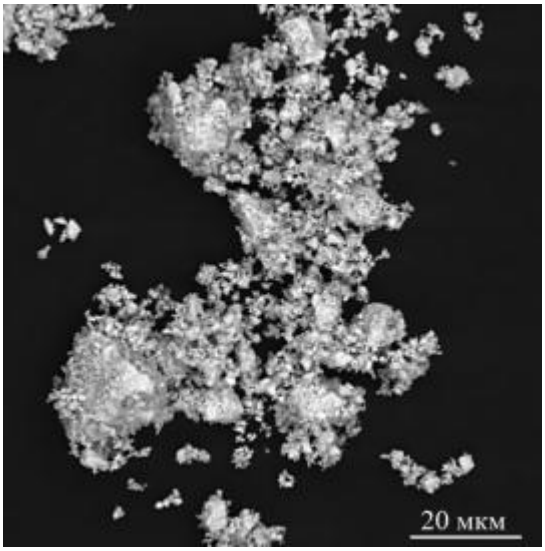


Рис. 1. Микрофотография порошка $Bi_4Ti_{2.6}Mn_{0.4}O_{12-\delta}$

Кривые ДСК были сняты с помощью NETZSCH STA 409 PC/PG. На термограммах $Bi_4Ti_{3-x}Mn_xO_{12-\delta}$ зарегистрированы эндотермические эффекты при 610-640°C, что соответствует области фазового перехода «сегнетоэлектрик-параэлектрик» (для $Bi_4Ti_3O_{12}$ $t_{фп}$ = 675 °C [4]). Фазовый переход при 650°C также регистрируется в виде максимума на температурной зависимости диэлектрической проницаемости (рис. 2), измеренной двухзондовым методом (мост переменного тока – измеритель LCR цифрового MT-4090) в области 25-760 °C.

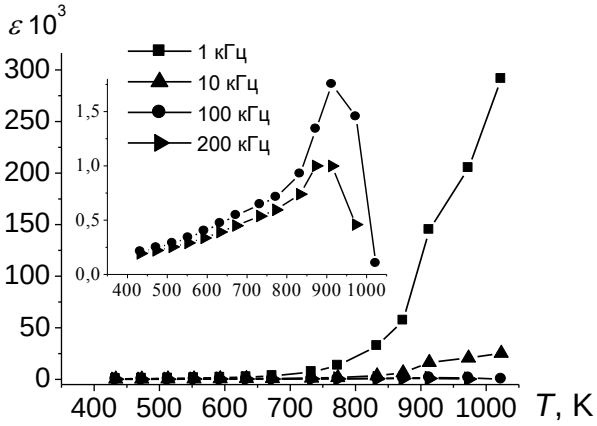


Рис. 2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости для $Bi_4Ti_{2.6}Mn_{0.4}O_{12-\delta}$

Проводимость керамики с увеличением содержания марганца в составе повышается: при 750 °C ($1.6\cdot10^{-3}$ $Ом^{-1}см^{-1}$ при x = 0; $2.0\cdot10^{-3}$ $Ом^{-1}см^{-1}$ при x = 0.2; $5.0\cdot10^{-3}$ $Ом^{-1}см^{-1}$ при x = 0.4). Методом NEXAFS спектроскопии установлено состояние атомов марганца в керамике в виде Mn^{+3} и Mn^{+4}.

Таким образом, получены однофазные марганецзамещенные титанаты висмута $Bi_4Ti_{3-x}Mn_xO_{12-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$) со структурой слоистого перовскита (m = 3, *B2cb*). На основе эндотермических эффектов на кривых ДСК, присутствия максимума на зависимости $\varepsilon(T)$ в области температур 650 °C, установлен фазовый переход $Bi_4Ti_{3-x}Mn_xO_{12-\delta}$, соответствующий переходу «сегнетоэлектрик-параэлектрик». Проводимость керамики по мере увеличения содержания марганца в составе увеличивается.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 15-03-09173 А и № 16-33-00153 мол_а). Работа выполнена с использованием оборудования Центра Коллективного Пользования «Химия» Института химии Коми НЦ УрО РАН.

1. Noguchi Yu., Yamamoto K., Kitanaka Yu., Miyayama M. Effects of Mn doping on the polarization and leakage current properties in $Bi_4Ti_3O_{12}$ single crystals // Journal of the European Ceramic Society. 2007. V. 27. P. 4081–4084.
2. Королева М.С., Пийр И.В., Грасс В.Э., Белый В.А., Королев Д.А., Чежина Н.В. Синтез и свойства хромсодержащих твердых растворов титаната висмута со структурой типа слоистого перовскита // Известия Коми научного центра УрО РАН. 2012. В. 1(9). С. 24-28.
3. Королева М.С., Белый В.А., Пийр И.В. Фазовые переходы железозамещенных слоистых перовскитов на основе титанатов висмута // Труды третьего международного междисциплинарного молодежного симпозиума «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (Анализ современного состояния и перспективы развития)». Ростов-на-Дону. Изд-во МАРТ. 2014. В. 3. Т. 2. С. 95-97.
4. Aurivillius B. Mixed bismuth oxides with layer lattices II – structure of $Bi_4Ti_3O_{12}$ // Arci. Kemi. 1949. V. 1. P. 499-512.

СИНТЕЗ ЦЕОЛИТОВ ИЗ УГОЛЬНОЙ ЗОЛЫ УНОСА КАК ПЕРВЫЙ ЭТАП ФОРМИРОВАНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Котова О.Б. [1], Шабалин И.Н. [2], Ситников П.А.[3], Шушков Д.А.[1], Ванг Ю.[2]

[1]*Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар*

[2]*Университент Солфорда, Великобритания*

[3]*Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар*

kotova@geo.komisc.ru

Зола уноса является крупнотоннажным промышленным отходом процесса сжигания угля на теплоэлектростанциях, металлургических заводах и т.д. Поэтому проблема утилизации данного техногенного отхода, занимающего значительные территории и наносящего вред окружающей среде, является весьма актуальной. Опубликовано много работ по свойствам золы и возможностям ее использования [1–3], тем не менее, разработка перспективных технологий утилизации золы остается востребованной задачей. Одним их решений может стать синтез цеолитов из золы. Синтез цеолитов из золы является первым этапом формирования керамических материалов (керамических мембран), определяя значимость этого направления исследования. Преобразование летучей золы в цеолиты имеет множество приложений, включая ионный обмен, молекулярные сита и адсорбенты. Выявление новых приложений имеет реальный коммерческий интерес: расширяется список товарной продукции и снижается стоимость энергоресурсов, уменьшаются экологические риски, увеличивается эффективность достижения устойчивого развития региона. Технологии синтеза цеолитов из золы постоянно совершенствуются как в области эксперимента (вариации температуры, давления, со-реагента и другие методы воздействия), так и вещественного состава исходного сырья [4], от этого зависит качество, назначение и стоимость конечного продукта.

Целью данной работы является развитие научных основ формирования керамических материалов с заданными свойствами, для достижения которой необходимо выявить особенности вещественного состава золы, образующейся при сжигании углей на теплоэлектростанциях Печорского угольного бассейна в качестве сырья для керамических мембран и других керамических материалов; опробование технологии гидротермального синтеза цеолитов для данного сырья и выявление зависимости условий эксперимента на физико-химические свойства конечного продукта.

Для экспериментов использовалась зола уноса теплоэлектроцентралей г. Воркуты. **Исходная зола** по данным рентгенофазового анализа исследования содержит кварц, муллит, магнетит, гематит, аморфную фазу. Главными компонентами химического состава являются оксиды кремния (57.78 %) и алюминия (18.25 %), содержание оксидов железа около 9.0 %, оксидов остальных элементов – 7.42 %, потери при прокаливании – 7.90 %.

Гидротермальный синтез. Были проведены две серии экспериментов. В первой серии было исследовано влияние температуры гидротермальной реакции на синтез цеолитов (температура реакции 80, 95, 140 и 180 °С, продолжительность реакции 12 ч, концентрация NaOH 3.0 моль/дм^3). Во второй серии изучено влияние продолжительности реакции и концентрации щелочи на процесс синтеза (температура реакции 140 °С, продолжительность реакции 2, 4, 6 и 8 ч, концентрация NaOH 1.5, 3.0 и 4.5 моль/дм^3). В результате были получены порошки, представляющие собой смесь цеолита и непрореагировавшего остатка в различных количественных соотношениях, выход которой составил 70–80 % к весу исходной золы. Насыпная плотность полученного порошка составляет 0.78–0.83 г/см^3.

Влияние температуры реакции на синтез цеолитов. В результате реакции при температуре 80 °С были диагностированы интенсивные рефлексы кварца, никаких новообразованных фаз не обнаружено. Электронно-микроскопическими исследованиями выявлены многочисленные глобулы, разрушенные при воздействии щелочного раствора.

При повышении температуры реакции до 95 °С интенсивность рефлексов кварца снижается, появляются интенсивные пики, соответствующие цеолиту фожазитового типа (цеолиту X), и слабые, характерные для цеолита жисмондинового типа (цеолиту P). На СЭМ-изображениях наблюдаются многочисленные кристаллы цеолита X октаэдрической формы размером 1–3 мкм и цеолита P округлой форму размером около 5 мкм.

При температуре 140 °С на дифрактограммах диагностированы цеолит P и анальцим, также присутствуют слабые рефлексы кварца. На СЭМ-изображениях наблюдаются скелетные кристаллы цеолит P размером 10–15 мкм и анальцима размером 15–20 мкм.

В результате реакции при температуре 180 °С образуются анальцим и канкринит, рефлексы кварца на дифрактограмме не диагностированы. Кристаллы канкринита столбчатой формы длиной до 2 мкм и порядка 200–300 нм в поперечнике часто наблюдаются на поверхности тетрагонтриоктаэдров анальцима (размер 15-25 мкм), что говорит о более поздней кристаллизации канкринита.

Полученные результаты показывают, что температура реакции влияет на тип синтезируемых цеолитов, которые различаются по величине эффективного диаметра входных окон и, согласно классификации [5], делятся на узко-, средне- и широкопористые. Установлено, что увеличение температуры реакции приводит к образованию цеолитов с более узким размером пор: при температуре 95 °С образуются цеолиты X, которые относятся к широкопористым, при 140 °С – цеолиты P, относящиеся к среднепористым, и при 180 °С – анальцим, который относится к узкопористым цеолитам.

Влияние продолжительности реакции и концентрации щелочи на тип цеолита. В результате серии экспериментов была построена схематичная диаграмма кристаллизации цеолитов и других фаз (гидросодалита). Установлено, что широкопористые цеолиты X

образуются в результате 4 часовой реакции при концентрации щелочи 4.5 моль/дм^3 . Увеличение продолжительности реакции приводит к исчезновению метастабильных фаз цеолита X и появлению более термодинамически устойчивых – сначала цеолита P, а затем анальцима.

Цеолит P кристаллизуется в широком диапазоне условий реакции. В тоже время поля кристаллизации анальцима и цеолита P существенно перекрываются, то есть при одних и тех же условиях гидротермальной реакции образуется смесь цеолитов в различных количественных отношениях. Повышение концентрации щелочи приводит к увеличению содержания анальцима по сравнению с цеолитом P, а также способствует образованию нецеолитовой фазы – гидросодалита.

Выводы. В результате гидротермальной реакции при температуре от 80 до 180 °C из золы уноса ТЭЦ (Печорский угольный бассейн) путем добавления NaOH в концентрации от 1.5 до 4.5 моль/дм^3 синтезированы несколько видов цеолитов: анальцим, цеолиты типа фожазита и жисмондина. Установлено, что температура и продолжительность реакции, концентрация щелочи влияют на тип синтезируемых цеолитов: широкопористые цеолиты образуются при температуре 90–100 °C, увеличение температуры реакции приводит к образованию средне- и узкопористых типов. В результате серии экспериментов была построена схематичная диаграмма кристаллизации цеолитов и других фаз как первый этап формирования керамики.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программ УрО РАН (проект 15-18-5-45). Авторы выражают благодарность ЦКП «Геонаука» Института геологии Коми НЦ УрО РАН за помощь в проведении аналитических работ

1. Yao Z.T., Ji X.S., Sarker P.K., Tang J.H., Ge L.Q., Xia M.S., Xi Y.Q. A comprehensive review on the application of coal fly ash // Earth Science Reviews, 2015. № 141. P. 105–121.
2. Uchikoshi T., Kreethawate L., Matsunaga C., Larpkiattaworn S., Jiemsirilers S., Besra L. Fabrication of ceramic membranes on porous ceramic support by electrophoretic deposition // Advances in Applied Ceramics, 2014. Vol. 113. No 1. P. 3–7.
3. Kotova O.B., Shabalin I.L., Shushkov D.A., Ponaryadov A.V. Sorbents based on mineral and industrial materials for radioactive wastes immobilization // Vestnik IG Komi SC UB RAS, 2015. № 2. P. 32–34.
4. Walek T., Saito F., Zhang Q., Kano J. Zeolite from Fly Ash: Current Processes and Their Benefits and Drawbacks // Bull. Inst. Adv. Mater. Process., Tohoku University, Sendai, Japan, 2007, 63, P. 86–95.
5. Chelischev N.F., Berenstein B.G., Volodin V.F. Zeolites as a new type of mineral raw. Moscow, 1987. P. 14.

6. Kotova O. B., Shabalin I. N., Shushkov D. A., Kocheva L. S. Hydrothermal synthesis of zeolites from coal fly ash // J. Advances in Applied Ceramics (2016): To link to this article: http://dx.doi.org/10.1179/1743676115Y.0000000063

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА γ-Al_2O_3 И γ-Al_2O_3:C, ПОЛУЧЕННЫХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫМ ПРЕКУРСОРНЫМ СПОСОБОМ

Красильников В.Н., Бакланова И.В., Жуков В.П., Гырдасова О.И., Самигуллина Р.Ф.
Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург
kras@ihim.uran.ru

Сесквиоксид алюминия входит в группу материалов повышенного спроса, широко используемых в современной технике и различных технологиях. Перечень практических приложений Al_2O_3 охватывает обширный круг конструкционных и функциональных материалов, включая абразивы, керамики разных сортов, огнеупоры, сорбенты, твердые электролиты, катализаторы. Привлекает его доступность, низкая стоимость и вместе с тем высокая теплопроводность, химическая, механическая и радиационная стойкость. Допированный углеродом сесквиоксид алюминия со структурой корунда (α-Al_2O_3:C), известен как высокочувствительный люминесцентный материал, который используется в радиационной дозиметрии и радиотерапии, в том числе в близкофокусной лучевой терапии. Высокая радиационная чувствительность α-Al_2O_3:C обусловлена его развитой дефектной структурой - наличием кислородных вакансий (F- и F^+-центров), индуцированных в материале в процессе подготовки за счет обусловленной присутствием углерода сильно восстановительной среды. Однако для получения α-Al_2O_3:C необходимо нагревание смесей оксида с углеродом при очень высоких температурах. Поэтому все чаще предпринимаются попытки использования в качестве люминесцентного детектора γ-Al_2O_3 со структурой кубической шпинели $MgAl_2O_4$. Поскольку микроструктура, морфология и свойства материала существенно зависят от условий и технологии получения, то для синтеза наноразмерного γ-Al_2O_3, который готовят в виде пленок, пористых мембран, порошков разной дисперсности и степени кристалличности, применяются различные физические и химические подходы: механическое размалывание, золь-гель метод, химическое и электрохимическое осаждение, микроволновый метод, пиролиз и другие. В настоящее время литературные сведения по синтезу и свойствам люминесцентных материалов на основе γ-Al_2O_3 крайне ограничены, что не позволяет сделать общее заключение об их эффективности и возможности практического применения. Цель данной работы - синтез нанодисперсного γ-Al_2O_3 и нанокомпозитов γ-Al_2O_3:C, обладающих люминесценцией с интенсивным белым свечением, близким к спектру солнечного света. В результате проведенного эксперимента был разработан оригинальный прекурсорный способ получения искомых материалов, основанный на термообработке

прекурсора - формиата алюминия $Al(HCOO)_3$ - на воздухе и в атмосфере гелия. Синтез $Al(HCOO)_3$ проводили согласно методике, описанной в работе [1].

Согласно данным ТГА разложение $Al(HCOO)_3$ на воздухе протекает экзотермично и завершается образованием композита Al_2O_3:nC при температуре порядка 350°C, при этом остаточное количество углерода составляет около 5 масс %, что согласуется с данными элементного анализа. Вследствие повышения температуры отжига концентрация углерода уменьшается и после отжига при 750°C образец содержит не более 0.1 масс % углерода, а в образцах, нагретых выше 800°C, углерод не обнаруживается. На кривой ДТА наблюдаются два экзотермических эффекта с максимумами при 855 и 1157°C, отвечающих кристаллизации первичной аморфной фазы оксида в γ-Al_2O_3 и α-Al_2O_3 соответственно. Концентрация углерода в продуктах термолиза $Al(HCOO)_3$ в атмосфере гелия существенно выше и составляет (масс %): 0.48 (600°C), 0.33 (700°C), 0.25 (800°C), 0.21 (850°C), 0.19 (900°C), 0.16 (1000°C) и 0.11 (1100°C). Представленные на рис. 1 эмиссионные спектры продуктов термолиза прекурсора при температуре 750°C на воздухе и в атмосфере гелия, характеризуются интенсивной широкой эмиссией с максимумом линии около 470 нм (синее свечение) и 520 нм (белое свечение). Образец, полученный в атмосфере гелия, имеет более широкую и интенсивную линию, распространяющуюся вплоть до ближней инфракрасной области, что, вероятно, вызвано повышенным содержанием углерода. Уменьшение концентрации углерода вследствие отжига образцов при более высоких температурах приводит к понижению интенсивности эмиссии и даже к ее полному исчезновению после нагревания при 1100°C. (рис. 2). Следовательно, наличие углеродных примесей имеет важное значение для формирования люминесцентных свойств в сесквиоксиде алюминия.

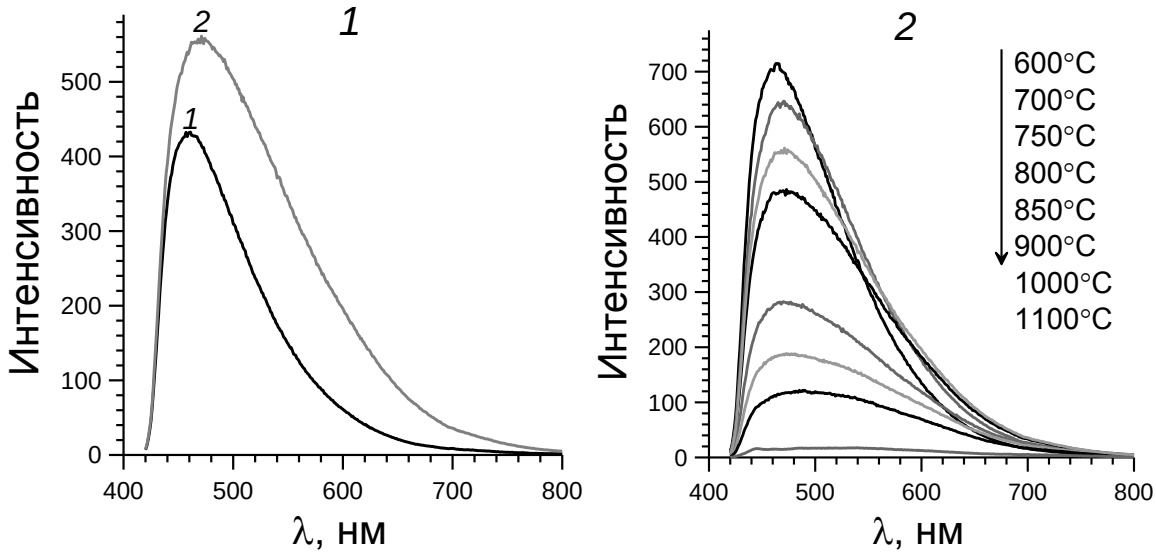


Рис. 1. Эмиссионные спектры продуктов термолиза $Al(HCOO)_3$ при температуре 750°C на воздухе (1) и в атмосфере гелия (2).

Рис. 2. Эмиссионные спектры продуктов термолиза $Al(HCOO)_3$ при различных температурах в атмосфере гелия.

С целью интерпретации полученных экспериментальных данных нами были выполнены расчеты электронной зонной структуры γ-Al_2O_3 идеального, а также содержащего ряд возможных дефектов: 1) атомов углерода, замещающих атомы алюминия в октаэдрических и тетраэдрических позициях; 2) атомов углерода, внедренных в междоузельные позиции; 3) атомов углерода, замещающих атомы кислорода, связывающие между собой октаэдры AlO_6 или октаэдры AlO_6 с тетраэдрами AlO_4; 4) кислородные вакансии на октаэдр-октаэдр или октаэдр-тетраэдр связях. Расчетная величина ширины запрещенной щели в бездефектном γ-Al_2O_3 составила 7.1 эВ. Было показано, что единственным видом дефектов, который может быть ответственным за появление поглощения в ближней УФ- и видимой области является атом углерода, внедренный в междоузельную позицию. Появление углеродных состояний внутри запрещенной зоны (рис. 3) обеспечивает возбуждение с энергией от 3.3 эВ, за счет переходов из полосы электронных состояний вблизи уровня Ферми (~6.7 эВ) эВ на состояния зоны проводимости вблизи 10 эВ. Из экспериментальных спектров люминесценции видно, что максимум поглощения (500 нм) приходится на энергию 2.5 эВ. Наличие этого максимума можно объяснить переходами из состояний вблизи 10 эВ на состояния вблизи 8 эВ, с энергией люминесценции (ЭЛ) около 2 эВ, а также из состояний вблизи 9 эВ на состояния вблизи уровня Ферми, с ЭЛ = 2.5 эВ. Из спектра зонных состояний следует также, что вклад в люминесценцию могут давать и переходы из состояний около 10 эВ на состояния около 9 эВ и из состояний вблизи 9 эВ на состояния около 8 эВ с ЭЛ = 1 эВ, а также из состояний вблизи 8 эВ на состояния около энергии Ферми с ЭЛ = 1.5 эВ. Наличием данных переходов можно объяснить асимметричный характер экспериментального спектра люминесценции, правый склон которого, выше 500 нм, является более пологим, чем левый склон, что соответствует переходам между зонными состояниями с энергией ниже 2.5 эВ.

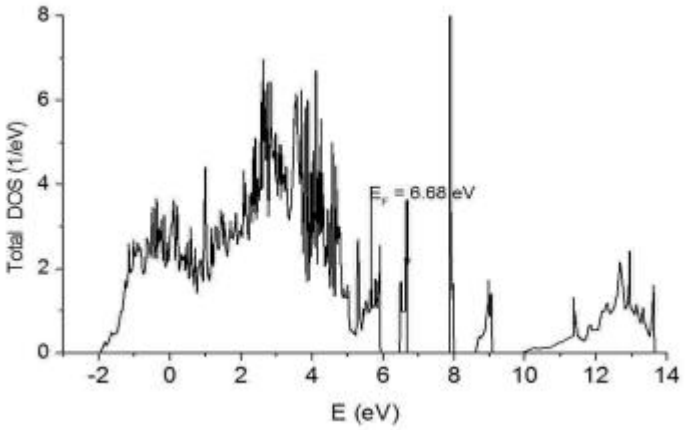


Рис. 3. Электронная зонная структура γ-Al_2O_3.

Работа выполнена при поддержке Программы УрО РАН (проект №15-17-3-44).

1. Krasil'nikov V.N., Baklanova I.V., Gyrdasova O.I. // *Mendeleev Commun*. 2015. V. 26. P. 209.

ХИМИЧЕСКОЕ СТАРЕНИЕ КОМПОЗИТНЫХ СТЕРЖНЕЙ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Краснов А.А. [2], Краснова А.С. [1], Блазнов А.Н. [1]

[1]*Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, Бийск*

[2]*Бийский технологический институт (филиал) АлтГТУ им. И.И. Ползунова Бийск*

akim_krasnov@mail.ru

Стержневые полимерные композитные материалы получают всё более широкое распространение и применение. Очень часто в составе изделий детали или элементы деталей из этих материалов выполняют конструкционные функции, т.е. несут ответственность за эксплуатационные и, в частности, прочностные свойства.

Проблемой, возникающей при расчёте сооружений, которые содержат несущие элементы из композитов, является большой разброс их прочности и долговечности, сопоставимый с эффектом изменения прочности при старении. В связи с этим возникает необходимость применения вероятностных подходов при оценке долговечности таких конструкций. Кроме того, прогнозирование долговечности осложняется изменением свойств композитного материала в результате старения, протекающего с разной скоростью в зависимости от климатического района, где используется конструкция.

Была поставлена задача: определить зависимость разупрочнения стеклопластиковых стержней от времени пребывания их в щелочной агрессивной среде (0,1 нормальном растворе NaOH) и от температуры среды, в которой экспонируют образцы. Показатель pH такого раствора равный 13 соответствует pH поровой жидкости влажного бетона. Известно, что экспонирование материалов в агрессивных средах при повышенных температурах ускоряет процессы старения и позволяет построить кинетические зависимости, которые могут быть использованы при прогнозировании старения материалов при условиях эксплуатации.

Было испытанно, по 40 образцов стекло композитных гибких связей марок (СПА Ø5.5 мм) для различных режимов, включая режим без химического старения. По результатам были построены графики зависимости разрушающего напряжения от времени нахождения в 0,1Н растворе NaOH при различных температурах. Далее был проведен расчет коэффициента старения по формуле

$$\gamma_{cm} = \frac{\Pi_{cm}}{\Pi},$$

где $\Pi_{ст}$ – значение временного сопротивления состаренных образцов, полученное при испытании образцов продольным изгибом, П – значение временного сопротивления исходных образцов, полученное при том же способе нагружения. Для каждой температуры *T*

зависимость коэффициента старения $\gamma_{ст}$ от длительности τ пребывания образца в агрессивной среде, аппроксимировали линейной функцией:

$$\left(\frac{1}{\gamma}-1\right)=K_{cm}\cdot\tau$$

где $\left(\frac{1}{\gamma}-1\right)$ - показатель старения, $K_{ст}$ – показатель скорости старения. Используя полученные значения $K_{ст}$, зависимость его от температуры T_j аппроксимировали линейной функцией :

$$\ln(K_{cm})=\frac{a}{T}+b,$$

где ln – символ натурального логарифма; *a* и *b* – эмпирические константы. Преобразовав это уравнение, получим выражение вида:

$$\left(\frac{1}{\gamma}-1\right)=e^{b}\cdot e^{\frac{a}{T}}\cdot\tau,$$

где *a* – значение, показателя энергии активации процесса старения. Для диаметра 5,5 мм :

$$\left(\frac{1}{\gamma}-1\right)=2\cdot10^{6}\cdot e^{\frac{-7599,9}{T}}\cdot\tau.$$

График зависимости функций $\ln(K_{cm})$ от $\frac{1}{T}$ показан на рис. 1.

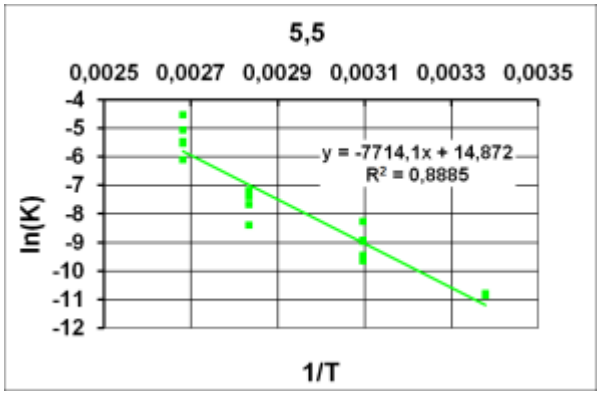


Рис.1 – Зависимость коэффициента Ln($K_{ст}$) от 1/T.

Далее был проведен расчет σ_c по формуле : $\left(\frac{\sigma_0}{\sigma_c}-1\right)=K(\tau,T)$,где σ_0 - разрушающее напряжение исходного образца; σ_c - разрушающее напряжение старенного образца; *K* – показатель скорости старения. С помощью аппроксимирующей функции $K(\tau,T)=b\sqrt{\tau}\cdot e^{aT}$,где *a* и *b* эмпирические константы, *τ* – время, а T – температура, путём несложных преобразований находим значение σ_c

$$\ln\left(\frac{K(\tau,T)}{\sqrt{\tau}}\right)=\ln b+aT \qquad \sigma_c=\frac{\sigma_0}{\left(e^{\ln b}\cdot\sqrt{\tau}\cdot e^{aT}+1\right)}$$

Из графиков зависимости величины $\ln\left(\frac{K(\tau,T)}{\sqrt{\tau}}\right)$ от T, (см. рисунок 2) с помощью линейной аппроксимации находим константы *a* и *b.* Для стержней диаметром 5.5 мм константы *a* и *b* равны 0,0394 и 9,3*10^{-9} соответственно. Тогда формула σ_c для арматуры диаметром 5.5 примет вид:

$$\sigma_c = \frac{\sigma_0}{\left(9{,}3\cdot 10^{-9}\cdot\sqrt{\tau}\cdot e^{0{,}0394T}+1\right)}$$

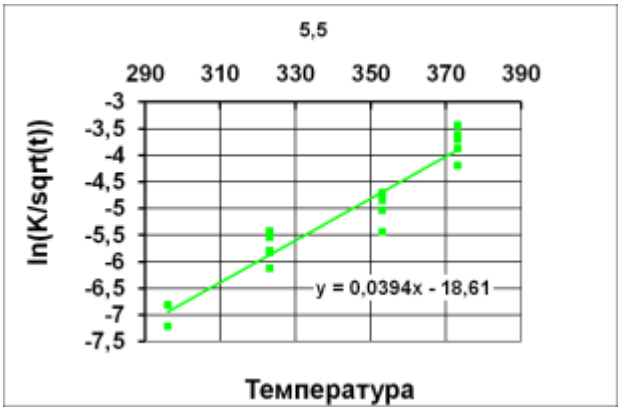


Рис. 2 Зависимость величины $\ln\left(\frac{K(\tau,T)}{\sqrt{\tau}}\right)$ от T.

Был произведён расчёт напряжения полученный с помощью σ_c и среднеквадратичного отклонения расчетных значений от экспериментальных, и построен график зависимости разрушающего напряжения от времени.

$$\sigma_{\text{ср}} = \sqrt{\sum_{i=1}^{n}\frac{\left(\sigma_c-\sigma_э\right)^2}{\text{n}}}\ ,$$

где $\sigma_{\text{ср}}$ - среднеквадратичное отклонение, σ_c - расчётное значение разрушающего напряжения, $\sigma_э$ - экспериментальное значение разрушающего напряжения. Для стержней диаметром 5.5 среднеквадратичное отклонение расчета от эксперимента составило $\sigma_{\text{ср}}$ = 57 МПа, коэффициент вариации 3,1%. Проведенные испытания позволили достаточно точно определить зависимость разупрочнения стеклопластиковой арматуры от времени пребывания в агрессивной среде 0.1 растворе NaOH и от температуры среды, в которой пребывают образцы. Разница в расчетных и экспериментальных значениях разрушающего напряжения находится в пределах 3 ÷ 4%.

1. Савин В.Ф., Блазнов А.Н., Старцев О.В. и др. Испытания упругих стержней методом продольного изгиба. – Барнаул: Изд-во Алт. Ун-та, 2009. – 222с.

2. Устинов В.П., Петров М.Г, Савин В.Ф., Устинов Б.В. Прогнозирование долговечности СПА в составе трёхслойных стеновых панелей. // Вестник Сибирского государственного университета путей сообщения. – Новосибирск: Изд-во СГУПСа, 2002. Вып. 4. – 176 с.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТИТАНАТОВ ВИСМУТА ДОПИРОВАННЫХ Sc, In, Ga СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ПИРОХЛОРА

Краснов А.Г.[1], Киреева К.О.[2], Пийр И. В.[1]

[1]*Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар*

[2]*Сыктывкарский государственный университет им. П.Сорокина, Сыктывкар*

alexey-krasnov@rambler.ru

Соединения со структурным типом пирохлора интересны благодаря наличию у них комплекса различных свойств: высокой диэлектрической проницаемости, малых диэлектрических потерь, возможности ионного транспорта, поглощения излучения в видимом диапазоне. Все это приводит к широким перспективам применения материалов, получаемых на основе структуры пирохлора.

Стехиометрический титанат висмута со структурой типа пирохлора $Bi_2Ti_2O_7$ является термически неустойчивым соединением и разлагается выше 612 °C. Повышение устойчивости возможно путем замещения части атомов висмута (титана) элементами с меньшими ионными радиусами по сравнению с катионом висмута (1.17 Å). Получаемые соединения стабильны вплоть до температуры плавления (>1200 °C), а также могут обладать новыми свойствами, отличными от “чистого” $Bi_2Ti_2O_7$.

Синтез образцов был проведен с помощью твердофазной реакции. Количества реагентов рассчитывали в соответствии со стехиометрическими формулами синтезируемых соединений: $Bi_{1.5}M_{0.5}Ti_2O_7$; $Bi_2Ti_{1.5}M_{0.5}O_{6.75}$ (*M* – Sc, In, Ga), что соответствует 25% ат. замещению висмута или титана. Обжиг проводили при температурах 650 °C, 850 °C, 1000 °C, 1100 °C; 1150 °C (1160 °C) и временем выдержки 5-12 часов.

Фазовый состав исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА), с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-6000 (CuK_a – излучение λ = 1.54056 Å, угловой интервал от 10 до 100 °, шаг – 0.05 °). Определение элементного состава полученных соединений выполнено методом энерго-дисперсионного микроанализа (EDX) на сканирующем электронном микроскопе VEGA-3M фирмы «Tescan» с использованием приставки X-act. Анализ профиля дифрактограмм по методу Ритвельда выполнен с использованием пакета программ *FullProf.* Измерение пикнометрической плотности проведено на воздухе в соответствии со стандартной методикой. Спектры поглощения записаны на спектрофотометре Perkin Elmer Lambda 1050 в диапазоне 190-1000 нм с шагом 5 нм с использованием интегрирующей сферы 150 mm InGaAs. Исследование образцов методом

дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проведено на приборе Netzsch STA 409 PC/PG в области температур 25 – 1300 °С, скорость нагрева образцов 5 град/мин в воздушной атмосфере.

Подготовленные однофазные образцы прессовали в виде таблеток толщиной 1–2 мм, диаметром 12–13 мм и обжигали для получения плотной керамики. Торцы таблеток покрывали серебряной пастой методом вжигания. Электрические свойства изучали двухзондовым методом, используя мост переменного тока RLC MT-4090. Температурные зависимости емкости (C_p) и тангенса угла диэлектрических потерь (D) снимали в интервале 200–750 °С при частотах налагаемого поля ω = 1–200 кГц. Температуру в печи контролировали хромель-алюмелевой термопарой, присоединенной к регулятору-измерителю температуры ТП703-10у. Показания прибора оставались неизменными при термостатировании в течение 10 мин. Изучение проводимости выполнено в атмосфере воздуха.

По результатам рентгенофазового анализа в системах $Bi_{1.5}M_{0.5}Ti_2O_7$ (M – Sc, In, Ga) происходит формирование структуры пирохлора. В случае галлийсодержащего образца кроме основной фазы пирохлора наблюдается присутствие примесей. Соединения $Bi_2Ti_{1.5}M_{0.5}O_{6.75}$ (M – Sc, In, Ga) после обжига при температуре 1000 °С в течение 5 часов представляют собой смесь фазы слоистого перовскита или его твердых растворов и оксида соответствующего допируемого элемента. Состав однофазных образцов $Bi_{1.5}M_{0.5}Ti_2O_7$ (M – Sc, In) остается неизменным после высокотемпературного обжига согласно результатам локального микроанализа. На основании полнопрофильной обработки дифрактограмм и сопоставления пикнометрической и теоретической плотности соединений предложен вариант распределения атомов допантов (Sc, In) по кристаллографическим позициям структуры пирохлора. Согласно результатам ДСК исследований полученные соединения являются термостабильными вплоть до температуры плавления. По значению фундаментального края оптического поглощения определена оптическая ширина запрещенной зоны для образцов $Bi_{1.5}M_{0.5}Ti_2O_7$ (M – Sc, In). Максимальное поглощение наблюдается в УФ и фиолетовой области спектра (до 435 нм).

В таблице 1 представлены результаты изучения электрофизических свойств образцов $Bi_{1.5}Sc_{0.5}Ti_2O_7$ и $Bi_{1.5}In_{0.5}Ti_2O_7$.

Таблица 1. Электрофизические свойства при частоте 1 кГц

Соединение	ε (473 K)	$tg\delta$ (473 K)	$\sigma_{уд}$, См/см (473 K)	$\sigma_{уд}$, См/см (1023 K)	E_a, эВ
$Bi_{1.5}Sc_{0.5}Ti_2O_7$	71	0.024	$9.4\cdot10^{-8}$	$5.0\cdot10^{-3}$	0.86
$Bi_{1.5}In_{0.5}Ti_2O_7$	68	0.054	$2.0\cdot10^{-9}$	$7.1\cdot10^{-5}$	1.08

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 15-03-09173 и 16-33-00153 мол_а.

Исследования выполнены с использованием оборудования Центра Коллективного Пользования (ЦКП) «Химия» Института химии Коми НЦ УрО РАН.

СТАБИЛИЗАЦИЯ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ КОНЦЕНТРАТОМ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ (La, Nd, Pr, Ce)

Кульметьева В.Б., Порозова С.Е., Плотников Н.В.
Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь
keramik@pm.pstu.ac.ru

Широкое применение керамика на основе диоксида циркония находит в химической и нефтегазовой промышленности в качестве катализатора и носителя катализатора в конверсии метана, в очистке отходящих газов от NO_x, процессах получения разветвленных изомеров с высокими октановыми характеристиками и др. [1]. В работе [2] показано, что активность Co-, Cr-, Ce-содержащих катализаторов на основе ZrO_2 зависит от способа его получения и вида модификации. В жестких условиях паровой конверсии метана катализатор с носителем из ZrO_2 показал лучшую работоспособность и устойчивость к закоксовыванию по сравнению с другими носителями [3]. Добавки оксидов церия и лантана повышают стабильность катализаторов с носителями из ZrO_2 в углекислотной конверсии метана [4].

Целью работы являлось изучение влияния концентрата редкоземельных элементов (РЗЭ) свойства диоксида циркония.

Методом обратного соосаждения получены нанодисперсные порошки диоксида циркония. В качестве стабилизирующей добавки использовали концентрат РЗЭ в виде карбонатов производства ОАО "Соликамский магниевый завод" (Пермский край,), содержание оксидов в котором составляло (масс.%): La_2O_3 – 53.8; Nd_2O_3 – 26.2; Pr_6O_{11} – 9.8; CeO_2 – 4.1; Sm_2O_3 – 1.6; CaO – 0.19; SrO – 0.05; Fe_2O_3 – 0.029; SiO_2 – 0.03. Суммарное количество РЗЭ – 33.0 %. Содержание концентрата варьировали от 5 до 20 масс.%.

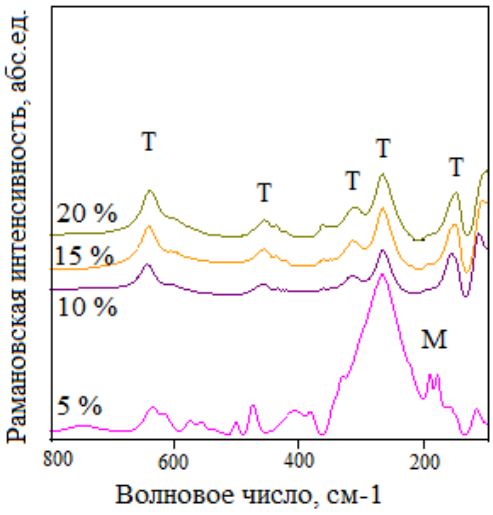
После синтеза величина удельной поверхности порошков составляла от 128 до 162 $м^2/г$ в зависимости от содержания концентрата.

По данным дифференциального термического анализа вне зависимости от концентрации РЗЭ для полученных порошков характерно наличие на кривой ДТА одного широкого эндотермического эффекта, связанного с удалением адсорбированной воды и структурно-связанной воды, при этом наблюдается резкое сокращение массы. При дальнейшем нагреве наблюдается узкий большой интенсивности экзотермический эффект, соответствующий кристаллизации ZrO_2 из гидроксида $ZrO(OH)_2$. Установлено, что увеличение содержания концентрата приводит к смещению максимумов эффектов в

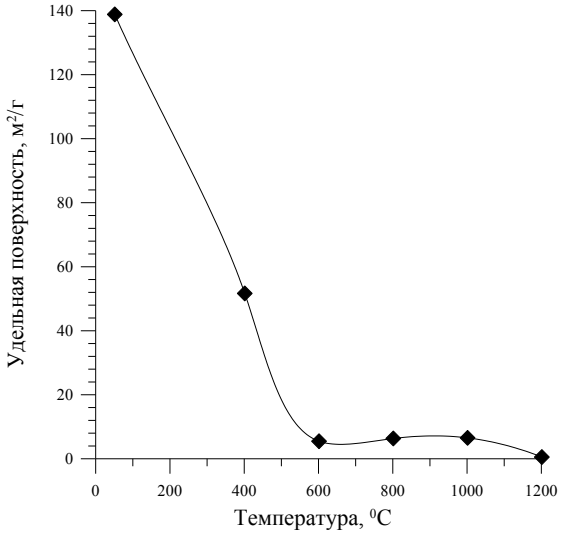
область высоких температур с 135 до 150 °С для эндотермического эффекта и с 465 до 575 °С для экзотермического эффекта. Общая потеря веса составляет от 26 до 30 %.

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света изучено влияние термической обработки в интервале температур 400-1200 °С на фазовый состав порошка ZrO_2 в зависимости от содержания концентра РЗЭ. Установлено, что после отжига при температуре 400 °С для образцов с 5 и 10 % концентрата РЗЭ происходит формирование тетрагонального ZrO_2, а у образцов с большим содержанием концентрата зафиксированы только следы тетрагональной модификации. После отжига при температуре 1000 °С у порошка с 5 % РЗЭ зафиксировано появление моноклинной фазы (линии 178 и 189 $см^{-1}$) и цирконатов (рис.а). Увеличение содержания концентрата РЗЭ приводит к сдвигу температуры начала фазового перехода в область высоких температур.

Было изучено влияние температуры отжига на величину удельной поверхности порошка с 15 % концентрата РЗЭ (рис.б). После отжига при температуре 400 °С удельная поверхность порошка снижается почти в 2,7 раза, а после 600 °С составляет 5,6 $м^2/г$ и практически не меняется до 1000 °С. Рассчитанный по удельной поверхности средний размер частиц порошка после сушки составил около 7 нм. Значительный его рост происходит после отжига при 600 °С.



а



б

Рис. (а) КР-спектры порошков ZrO_2 с различным содержанием концентрата РЗЭ после отжига при температуре 1000 °С и (б) зависимость удельной поверхности порошка ZrO_2 с 15% РЗЭ

от температуры отжига

1. Брыкин А.В., Артемов А.В., Колегов К.А. // Катализ в промышленности, 2013. № 4. С. 7-15.
2. Орлик С.Н., Стружко В.Л., Миронюк Т.В., Тельбиз Н.М. // Кинетика и катализ, 2003. Т.44, №5. С.744-754.

3. Ван ден Оостеркамп П., Вагнер Э., Росс Дж. // Российский химический журнал, 2000. Т. XLIV. № 1. С.34-42.
4. Крылов О.В. // Российский химический журнал, 2000. Т. XLIV. № 1. С. 19-33.

ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СЕПАРАТОРОВ ЛИТИЕВЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Куншина Г.Б., Бочарова И.В.
Институт химии технологии редких элементов и минерального сырья Кольского НЦ РАН, Апатиты
kunshina@chemy.kolasc.net.ru

В настоящее время компанией Ohara Inc. (Япония) выпускаются плотные стеклокерамические пластины на основе системы Li_2O - Al_2O_3 - TiO_2 - SiO_2 - P_2O_5 толщиной 150-300 мкм для литиевых аккумуляторов [1]. В литературе появились также сообщения об использовании оксидной керамики $Li_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$ в качестве сепаратора литий-воздушных аккумуляторов [2-3]. Условием для такого применения является получение стабильной керамики в виде высокоплотных ультратонких пластин с высокой Li^+- проводимостью.

Цель данной работы заключалась в определении технологических параметров получения оксидных керамических материалов состава $Li_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$ (LLT) со структурой перовскита в виде тонких таблет с максимальными плотностью и ионной проводимостью.

Порошки LLT синтезировали цитратно-нитратным золь-гель методом. В качестве титансодержащего компонента готовили титанил азотнокислый $TiO(NO_3)_2$ растворением свежеосажденного аморфного гидроксида титана $TiO_2 \cdot xH_2O$ в HNO_3. К концентрированному раствору $TiO(NO_3)_2$ (330 г/л по TiO_2) добавляли лимонную кислоту (HCit) для образования устойчивого цитратного комплекса Ti(IV) в мольном соотношении HCit : $[Ti^{4+}+Li^{+}+La^{3+}]$ = 1. К полученному раствору добавляли при перемешивании в соответствии со стехиометрией 6 М водный раствор $LiNO_3 \cdot 3H_2O$ и 1.2 М раствор La_2O_3 в азотной кислоте. Далее к прекурсору приливали этиленгликоль (EG) в мольном соотношении HCit : EG = 1. При последующем нагревании раствора-прекурсора при температуре 60-70°C в результате этерификации и полимеризации между лимонной кислотой и этиленгликолем формировался полупрозрачный гель. Кристаллизация однофазного целевого продукта LLT со структурой перовскита по данным ДТА и РФА происходила в интервале 950-1000°C. Размер первичных кристаллитов LLT после спекания при 1000°C, как показал анализ уширений дифракционных максимумов, составил 90-95 нм.

Соответствие химическому составу $Li_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$ было подтверждено методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на приборе ICPE 9000. Проведен сравнительный анализ химического состава $Li_{3x}La_{2/3-x}TiO_3$ после спекания

порошков в интервале 900-1200°С. Совпадение значений содержания Li, La, и Ti (в пределах погрешности измерений) может служить свидетельством того, что в указанном температурном интервале не происходит изменения состава керамики в результате возможного испарения лития.

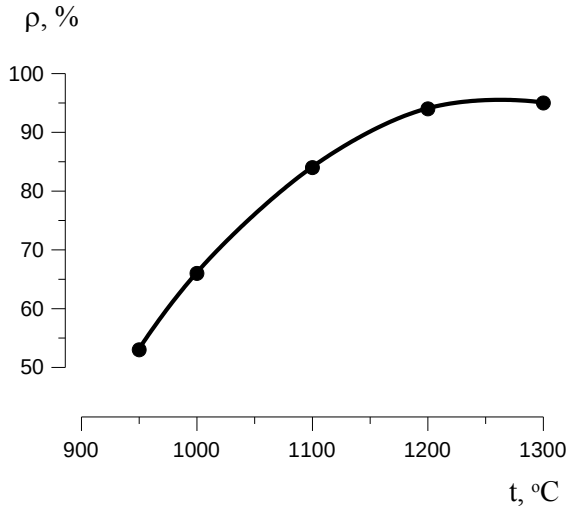


Рис.1. Зависимость плотности таблеток керамики LLT от температуры спекания

Рис.2. Образцы оксидной керамики LLT после спекания при температуре 1100-1300°С.

Далее был установлен режим спекания синтезированных прессованных порошков в муфельной печи МИМП-3П с программным управлением для получения таблет керамики LLT с плотностью до 95% (от рентгеновской) в интервале 1200-1300°С (рис.1). В результате изучения микроструктуры образцов LLT методом электронной микроскопии установлено, что зерна керамики имеют габитус с прямоугольным сечением, что согласуется с данными РФА о тетрагональной симметрии кристаллической решетки. Максимальное значение ионной проводимости, измеренное методом спектроскопии электрохимического импеданса на таблетках LLT плотностью 95% после спекания их при 1300°С, составило $1.3 \cdot 10^{-3}$ См/см.

Таким образом, высокотемпературным спеканием мелкодисперсных порошков оксидной керамики LLT приготовлены плотные таблетки толщиной 400-600 мкм (рис.2). Ионная проводимость на уровне 1 мСм/см обеспечивает использование их в качестве сепараторов литий-воздушных аккумуляторов.

Работа выполнена при поддержке ведущих научных школ, грант НШ 487.2014.3.

1. J. Xie, N. Imanishi, T. Zhang, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto // *J. Power Sources*, 2009. Vol. 189. P. 365-370.
2. Y. Inaguma, M. Nakashima // *J. Power Sources*, 2013. *Vol. 228*. P. 250-255.
3. А.Г. Белоус, Г.Я. Колбасов, Е.И. Болдырев, Л.Л. Коваленко // Электрохимия, 2015. Т.51, №12. С. 1303-1308.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРНЫЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $La_{1-x}Bi_xNbO_4$ И $LaNb_{1-y}W_yO_{4\pm\delta}$

Левина А.А.[1], Богдан Н.О.[1], Каймиева О.С.[1], Петрова С.А.[2], Буянова Е.С.[1]

[1]*Уральский федеральный университет им. Б. Н. Ельцина, Екатеринбург*

[2] *Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург*

la34370@yandex.ru

Твердые оксиды, проявляющие ионную или смешанную проводимость, являются перспективными материалами для использования в качестве электролитов мембран электрохимических сенсоров, газоразрядных мембран и конверторов, компонентов топливных элементов, каталитических материалов и т.д. [1, 2].

В последнее время наибольший интерес вызывают сложные оксиды, кристаллизующиеся в низшей симметрии. Примерами таких соединений являются вещества, отвечающие общей формуле $LnMO_{4\pm\delta}$, где Ln = редкоземельный элемент (РЗЭ), M = пятивалентный металл (Ta, V, Nb). Для данного типа соединений характерна кристаллизация в тетрагональной сингонии (структура шеелита) при высоких температурах, и в моноклинной сингонии (структура фергусонита) при низких температурах [3]. Замещение катионов в сложных оксидах типа $LnMO_{4\pm\delta}$ осуществляется с целью модифицирования проводящих свойств и может быть реализовано по двум механизмам: замещение в подрешетку A (редкоземельного элемента); замещение в подрешетку B (пятивалентного катиона). Допирование подрешетки La успешно осуществлено для ряда редкоземельных элементов и элементов IIA подгруппы. При этом внедрение акцепторных допантов (Ca, Sr) приводит к увеличению протонной проводимости образцов [4]. Ниобаты лантана, допированные вольфрамом (допирование в подрешетку B), выделяются среди прочих составов благодаря своим высоким проводящим характеристикам и наличию малоизученной несоразмерно модулированной структуры [5].

Целью настоящей работы является получение сложных оксидов состава $La_{1-x}Bi_xNbO_4$ (x=0.1-0.9) и $LaNb_{1-y}W_yO_4$ (y=0.1-0.3, Δy=0.05), уточнение областей гомогенности, определение структурных и электропроводящих особенностей твердых растворов.

Образцы синтезированы по стандартной керамической технологии в несколько стадий с промежуточным помолом реакционной смеси. В качестве исходных компонентов использованы оксиды La_2O_3, Nb_2O_5, Bi_2O_3, WO_3. Конечная температура составила 1150°C для $La_{1-x}Bi_xNbO_4$ и 1400°C для $LaNb_{1-y}W_yO_4$. Фазовый состав контролировали методом РФА.

Для серии $La_{1-x}Bi_xNbO_4$ во всей исследованной области концентраций образуются твердые растворы на основе либо ниобата лантана $LaNbO_4$, либо ниобата висмута $BiNbO_4$, что обусловлено близостью ионных радиусов замещающих друг друга ионов. Область

существования моноклинной модификации $La_{1-x}Bi_xNbO_4$ ограничена составом с x=0.3 (пр. гр. $I2/b$), триклинная (на основе ниобата висмута) находится в диапазоне $0.775 \leq x \leq 0.9$ (пр. гр. P-1). В средней области концентраций обе фазы присутствуют совместно.

В изученном концентрационном интервале твердые растворы $LaNb_{1-y}W_yO_4$ кристаллизуются в различных модификациях. При y=0.1-0.15 существует моноклинная модификация ниобата лантана (пр. гр. $I2/b$). При увеличении содержания вольфрама до y=0.2-0.3 твердые растворы кристаллизуются в орторомбической сингонии (пр.гр. $Ima2$). У большинства образцов обнаружены дополнительные рефлексы, появление которых может быть результатом формирования несоразмерно модулированной моноклинной фазы, симметрия которой ниже, чем симметрия матричной структуры $LaNbO_4$. Например, при концентрации допанта x=0.08 после длительных отжигов образцов (32 часа) на конечной температуре синтеза на рентгенограмме образца номинального состава $LaNb_{0.92}W_{0.08}O_{4.04}$ присутствуют линии как не модулированной, так и модулированной структуры. Причем чем меньше время отжига, тем большее количество фазы с модулированной структурой может быть обнаружено.

Для анализа устойчивости различных модификаций ниобата лантана на примере $LaNb_{0.90}W_{0.10}O_4$ проведен высокотемпературный РФА в интервале температур 30-900°C. Показано, что низкотемпературная моноклинная модификация при нагреве выше ~500°C переходит в тетрагональную модификацию.

Рассчитаны параметры элементарной ячейки твердых растворов. Оценен размер частиц полученных порошков и КТР спеченных материалов. Электропроводность образцов как функция температуры исследована в диапазоне температур 1100-700 °C в режиме охлаждения методом импедансной спектроскопии. Оценены параметры импеданса, подобраны эквивалентные схемы ячеек для различных температурных областей. В исследуемой температурной области на кривой импеданса чаще всего разрешаются один или два полукруга, характеризующие сопротивление образца и электродные процессы. По данным импедансной спектроскопии построены температурные и концентрационные зависимости общей проводимости образцов. Величина проводимости и общий вид зависимостей чувствительны к содержанию вольфрама и висмута в образцах. Наблюдается рост значения электропроводности твердых растворов с ростом содержания допанта при всех температурах и изменение энергии активации проводимости (рис.1). Как следует из структурных исследований, изменение величины наклона температурной зависимости проводимости ниобата лантана при изменении температуры, скорее всего, обусловлено характерным для соединения фазовым переходом из моноклинной в тетрагональную структурную модификацию. При этом с ростом содержания вольфрама наблюдается снижение температуры перехода, что согласуется со структурными исследованиями, и уменьшение энергии активации проводимости.

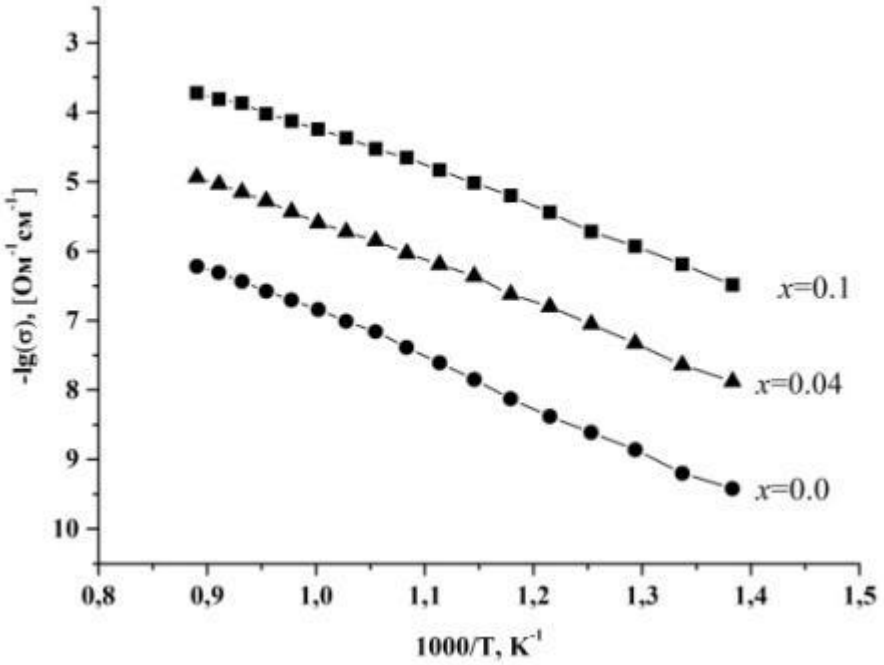


Рис.1. Температурные зависимости электропроводности твердых растворов $LaNb_{1-x}W_xO_{4+\delta}$

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 16-33-00390.

1. Jacobson A. J. Materials for Solid Oxide Fuel Cells // Chem. Mater., 2010. Vol. 22, № 3. P. 660–674.
2. Boivin J. C. Structural and electrochemical features of fast oxide ion conductors // Intern. J. Inorg. Mat., 2001. Vol. 3, № 8. P. 1261–1266.
3. T., Magraso A. On the development of proton ceramic fuel cells based on Ca-doped $LaNbO_4$ as electrolyte // J. Power Sources., 2015 Vol. 282. P. 28–33.
4. Haugsrud R., Norby T. High-temperature proton conductivity in acceptor-doped $LaNbO_4$ // Solid State Ionics., 2006. Vol. 177, № 13–14. P. 1129–1135.
5. Laguna-Bercero M. A., Bayliss R. D., Skinner S. J. $LaNb_{0.84}W_{0.16}O_{4.08}$ as a novel electrolyte for high temperature fuel cell and solid oxide electrolysis applications // Solid State Ionics., 2014. Vol. 262. P. 298–302.

ЭФФЕКТЫ УПРОЧНЕНИЯ ПРИ СОПРЯЖЕНИИ ПЕРИОДИЧЕСКИХ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ В МАТЕРИАЛАХ СИСТЕМЫ $MgO – Al_2O_3 – SiO_2$

Логвинков С.М., Борисенко О.Н., Попенко Г.С.
Харьковский национальный экономический университет имени С. Кузнеца, Харьков
Sergii.logvinkov@m.hneu.edu.ua

До недавнего времени в технологии тугоплавких неметаллических материалов господствовала парадигма про нецелесообразность разработки новых керамических материалов на основе составов, принадлежащих концентрационным областям диаграмм состояния, в которых отмечается протекание твердофазных реакций обменного типа. Базировался этот фактический запрет на существенно более сложном механизме твердофазных реакций обмена по сравнению с реакциями типа синтеза или разложения, а также на существовавших проблемах их прогнозирования и экспериментальных исследований. Исследования авторов базируются на новой парадигме применения в технологической практике ранее не использовавшегося инструментария в управлении фазовым составом, микроструктурой и свойствами синтезируемых материалов, а именно – эффектов от сопряжения твердофазных реакций обмена в единый механизм взаимодействия самоорганизующегося типа.

В системе $MgO – Al_2O_3 – SiO_2$ твердофазная реакция обмена была экспериментально обнаружена в 1950 г. Фостером [1] при исследовании ее субсолидусного строения, установлении стехиометрической формулы сапфирина и определении поля его первичной кристаллизации. До публикаций [2, 3] сведения об этой реакции были фактически утрачены из-за нанесения пунктиром соответствующей конноды на триангулированную систему [4] и неготовности материаловедов оценить научную значимость и практические перспективы от управления развитием реакции обмена. В работах Смарта и Глессера [2, 3] были обнаружены две новые твердофазные реакции обмена в системе $MgO – Al_2O_3 – SiO_2$ и «переоткрыта» для специалистов реакция, обнаруженная Фостером. Анализ реакций [2, 3] позволил Смарту и Глессеру установить возможность сосуществования корунда и кордиерита до 1659 К, что ранее отрицалось. Соответственно, удалось получить новый композиционный материал корундокордиеритового типа, в котором взаимокомпенсировались негативные и взаимодополнялись позитивные свойства каждого компонента: кордиерит из-за низкого значения термического коэффициента линейного расширения демпфировал упругие напряжения корундовых зерен и обеспечивал повышение термостойкости, а каркас корундовых зерен обеспечивал повышение допустимых температур эксплуатации по сравнению с кордиеритом, не относящегося к огнеупорным соединениям. Академик А.С. Бережной теоретически обосновал протекание в системе $MgO – Al_2O_3 – SiO_2$ еще одной твердофазной реакции [4]. Последователи его

научной школы развивали исследования особенностей субсолидусного строения этой системы [5] и впервые для твердофазных реакций с участием огнеупорных оксидов установлен самоорганизующийся механизм их реализации [6, 7]. Основу процесса самоорганизации составляет возможность периодического (осциллирующего, автокаталитического, с прямой и обратной связью) сопряжения отдельных твердофазных реакций в единый механизм взаимодействия с изменяющимися комбинациями «элементарных стадий». В качестве «элементарных стадий» в механизме сопряжения участвуют три твердофазные реакции обменного типа, установленные в исследованиях [8], а также реакции фазового распада по спинодальному механизму кордиеритовых и сапфириновых твердых растворов [9].

Современные воззрения о строении системы MgO – Al_2O_3 – SiO_2 обобщены и установлены новые технологические возможности управления свойствами создаваемых материалов [10]. В докладе обсуждаются эффекты упрочнения за счет наноструктурирования фазового состава материала непосредственно в обжиге при достижении температуры сопряжения твердофазных реакций. Рассматриваются перспективы нанодисперсного упрочнения межфазных границ, при котором равномерность распределения дисперсной фазы регулируется собственно самоорганизующимся характером протекания твердофазных взаимодействий. Показан ориентационный эффект в срастании кристаллических новообразований в гетерофазной композиции и формирование специфической структуры «графического типа». Анализируется эффект эндотаксиального упрочнения керамических материалов за счет неполной когерентности кристаллических решеток в продуктах фазового распада по спинодальному механизму кордиеритовых и сапфириновых твердых растворов, что компенсируется возникновением упругих напряжений на межфазных границах. Представлены возможности армирования материалов за счет дендритовидных микросростков, остающихся в фазовом составе в реликтовом виде, как результат неполной обратимости твердофазных реакций из-за катионных вакансий при гетеровалентном изоморфизме $3Mg^{2+} \rightarrow 2Al^{3+}$ + вакансия. Вакансионный избыток при этом определяет и дополнительные степени свободы элементов структуры материала, соответственно, повышение термостойкости.

1. Foster W.R. Synthetic sapphirine and its stability relations in the system MgO – Al_2O_3 – SiO_2 // J. Amer. Seram. Soc. 1950. Vol. 3. P. 73-84.
2. Smart R.M., Glasser F.P. Phase relations of cordierite and sapphirine in the system MgO – Al_2O_3 – SiO_2 // J. Mater. Sci. 1976. Vol. 11. № 8. P. 1459-1464.
3. Smart R.M., Glasser F.P. The subsolidus phase equilibria and melting temperatures of MgO – Al_2O_3 – SiO_2 compositions // J. Inter.Ceram. 1981. Vol. 7. № 3. P. 90-97.
4. Бережной А.С. Многокомпонентные щелочные оксидные системы. К.: Наукова думка, 1988. 193 с.

5. Логвинков С.М. , Бережной А.С., Семченко Г.Д. Особенности субсолидусного строения диаграммы состояния MgO – Al_2O_3 – SiO_2 в приложении к технологии огнеупоров // В кн. тез. докл. «Перспективные направления развития науки и технологии силикатных и тугоплавких неметаллических материалов». Днепропетровск: Наука, 1991. Ч. 2. С. 3.
6. Логвинков С.М., Семченко Г.Д., Кобызева Д.А. О механизмах обратимых твердофазных химических реакций в системе MgO – Al_2O_3 – SiO_2 // Огнеупоры и техническая керамика. 1988. № 8. С. 29-34.
7. Логвинков С.М., Семченко Г.Д., Кобызева Д.А. Сопряженные процессы в системе MgO – Al_2O_3 – SiO_2 и осциллирующий, автокаталитический характер эволюции фазового состава // Огнеупоры и техническая керамика. 1999. № 4. С. 6-13.
8. Логвинков С.М., Семченко Г.Д., Кобызева Д.А. Периодические процессы фазообразования в системе MgO – Al_2O_3 – SiO_2 и твердые растворы сапфирина и кордиерита // Сб. научн. тр. ОАО «УкрНИИ Огнеупоров им. А.С. Бережного». 1999. № 99. С. 72-79.
9. Логвінков С.М., Семченко Г.Д., Кобизєва Д.А., Гуренко Л.П. Перспективи технологічного використання спінодального фазового розпаду сапфірі нових і кордієритових твердих розчинів // Фізика і хімія твердого тіла. 2002. Т. 3. № 2. С. 341-345.
10. Логвинков С.М. Твердофазные реакции обмена в технологии керамики: монография. Харьков: Изд. ХНЭУ, 2013. 248 с.

ЭКСПРЕСС – ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ИЗНОСОСТОЙКОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ Al_2O_3 С ВОЛОКНАМИ SiC В ПАРЕ ТРЕНИЯ СО СТАЛЬЮ

Марков М.А.[1, 3], Снимщиков Д.В.[2], Красиков А.В.[3]

[1]*Санкт-Петербургский Государственный Технологический институт (Технический университет), Санкт-Петербург*

[2] *АО «Центротех-СПб», Санкт-Петербург*

[3] *ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей», Санкт-Петербург*

В узлах трения опор быстровращающихся валов используются современные износостойкие материалы с заданными физико-химическими свойствами.

Процесс трения в опорах валов реализован контактным взаимодействием вращающегося металлического стержня с неподвижным износостойким подшипником (контртелом). Как правило, работа узлов трения соответствует стандартным условиям эксплуатации: температура 70 – 100 ^{0}C, рабочая среда - вакуумное масло.

В настоящее времяперспективным материалом для изготовления подшипников является керамика на основе чистого высокотвердого Al_2O_3,

Трибологические процессы, проходящие в паре трения быстровращающихся валов «сталь – керамика» до сих пор остаются до конца не изученными. Износостойкость керамики отвечает за ресурс работы подшипника, в то же время пара трения должна характеризоваться низким значением коэффициента трения, в противном случае взаимодействие с керамикой приводит к быстрому изнашиванию стального цилиндра. В большинстве случаев сравнение и подбор материалов происходит посредством натурных испытаний в готовом изделии.

В работе проведены сравнительные экспресс-трибологические исследования пар трения «износостойкая керамика – стальной стержень» для оценки их работы в опорах быстровращающихся валов. В качестве тела вращения выбран цилиндр Ø1,5 мм из пружинной углеродистой стали с плоским зашлифованным торцем. Микротвердость цилиндра в торце составляла 5,3 – 5,4 ГПа. Взаимодействие стержня (плоскость по плоскости) осуществлялось без применения смазки со следующими неподвижно закрепленными износостойкими типами материалов:

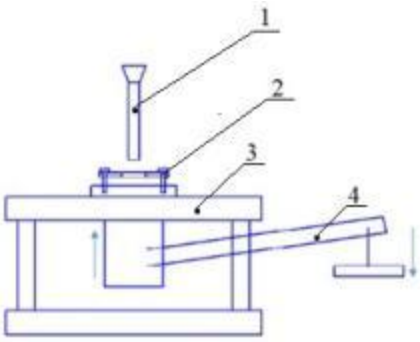
- Al_2O_3 с волокнами SiC производства фирмы «Sundvick Coromant»;
- Al_2O_3 – TiN в соотношении 80% - 20% по массе, получен на кафедре ХТТК Санкт-Петербургского Государственного Технологического института;
- свободно спеченный SiC, получен на кафедре ХТТК Санкт-Петербургского Государственного Технологического института.

Выбор керамических материалов для эксперимента обусловлен высокими параметрами износостойкости: твердостью, плотностью, пределом прочности на изгиб, измеренные данные представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Параметры износостойких керамических материалов

Материал	Микротвердость, ГПа	Плотность, г/см^3	Прочность при изгибе, МПа
Al_2O_3+SiC	22	3,6	750
Al_2O_3 - TiN	25	4,2	600
SiC	27	3,1	450

Для проведения эксперимента собрана специальная установка, рисунок 1.



1 - крутящийся вал с подвижным материалом (стальной стержень)

2 - крепление для неподвижного материала (плоский образец керамики)

3 - перемещающееся основание

4 - рычаг с грузом для создания нагрузки в паре трения

Рисунок 1 – Экспериментальная установка для испытания пары трения

Определено время приработки стального стержня к керамикам и построены кривые значений коэффициента трения в процессе стационарной работы пар трения от времени на частоте вращения 33 Гц и нагрузке на опору 1 кгс. Построены графики замедления частоты вала от времени взаимодействия для армированной керамики. Рассмотрена структура поверхности керамики после трения в долевом сечении материала.

Определено изнашивание стального цилиндра в парах трения. В основе метода лежит принцип сравнения уменьшения массы стали в результате трения по износостойким материалам, в одинаково заданных условиях опыта: время, скорость, путь.

При нагрузке на опору 3 кгс произведен расчет изнашивания стального цилиндра, рисунок 2.

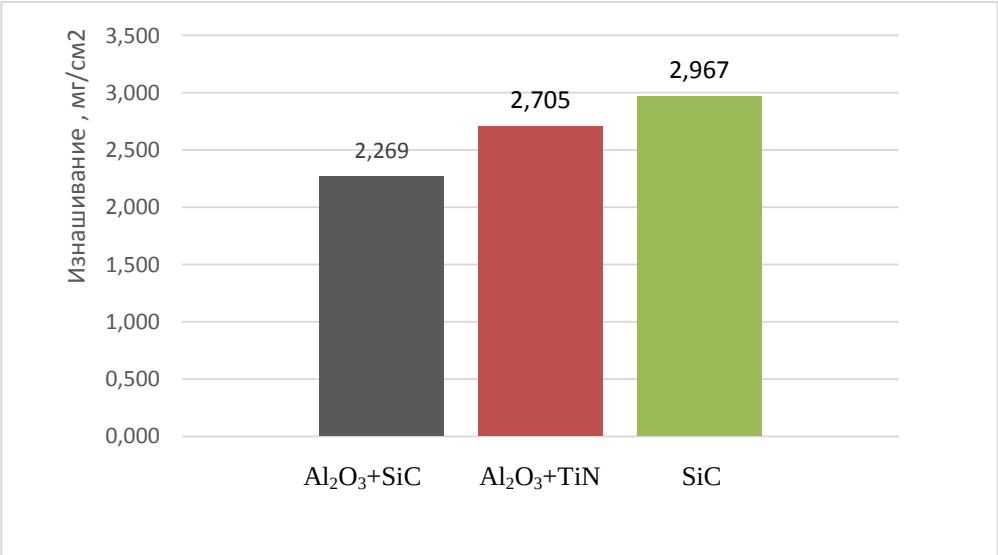


Рисунок 2 - Изнашивание стального стержня при трении с керамикой под нагрузкой 3 кг

Трибологические исследования показали, что керамический материал Al_2O_3 с волокнами SiC, марка «CC670» производства фирмы «Sundvick Coromant» демонстрирует наилучшие результаты, в паре трения со сталью характеризуется низким коэффициентом трения 0,15, изнашивает стальной цилиндр под нагрузкой 1 - 3 кг меньше, чем контрольные образцы керамики Al_2O_3 –TiN, SiC. Предварительные испытания показывают преимущества данного материала для пар трения в быстровращающихся валах.

СИНТЕЗ СУЛЬФОИОДИДА СУРЬМЫ В РАСТВОРЕ

Медведева Е.С.

Южный федеральный университет химический факультет, Ростов-на-Дону

E-mail: katerina325a@rambler.ru

Известно, что пьезокерамические материалы находят широкое применение, когда возникает необходимость трансформировать механические колебания в электрические или переменный электрический сигнал в механические колебания. Практика проектирования преобразователей энергии показывает, что уже сейчас многие традиционные электромеханические системы могут быть с успехом заменены пьезоэлементами.

В зависимости от областей использования на передний план выступают те или иные свойства материалов. Для целей акустики и гидроакустики важнейшими параметрами являются объемный пьезомодуль d_v и объемная чувствительность g_v. Практический интерес представляет материал на основе сульфоидида сурьмы SbSI, который обладают высокими объемными пьезохарактеристиками.

Однако широкое использование сульфоиодида сурьмы тормозится отсутствием простых и надежных методов его синтеза в значительных количествах. Известный ранее способ синтеза сульфоиодида сурьмы из водных растворов характеризуется выходом продукта порядка 80% и временем синтеза ~ 1 часа [1]. В настоящей работе для активации процесса был опробован синтез из водных растворов с применением ультразвуковой обработки [2]. Для синтеза готовили солянокислый раствор хлорида сурьмы (III), к которому приливали смешанный раствор сульфида натрия и иодида калия. Затем раствор подвергали УЗ - обработке. При этом через 2 минуты после начала обработки наблюдали образование гелеобразного осадка, имеющего характерную для сульфоиодида сурьмы темно - вишневую окраску. Осадок отделяли от раствора, промывали, оставляли на воздухе до полного высыхания. Высушенный осадок помещали в герметичный бюкс.

Согласно данным РФА (рис.1), полученный продукт имеет ромбическую сингонию с параметрами элементарной ячейки при 25 °C: a = 8,517 Å; b = 10,111 Å; c = 4,095 Å, что хорошо согласуется с литературными данными для SbSI (база данных ISCD). При этом SbSI получается высокодисперсным и чистым, не загрязненным посторонними компонентами по

сравнению с тем случаем, когда вместо УЗ - обработки применялось обычное механическое перемешивание.

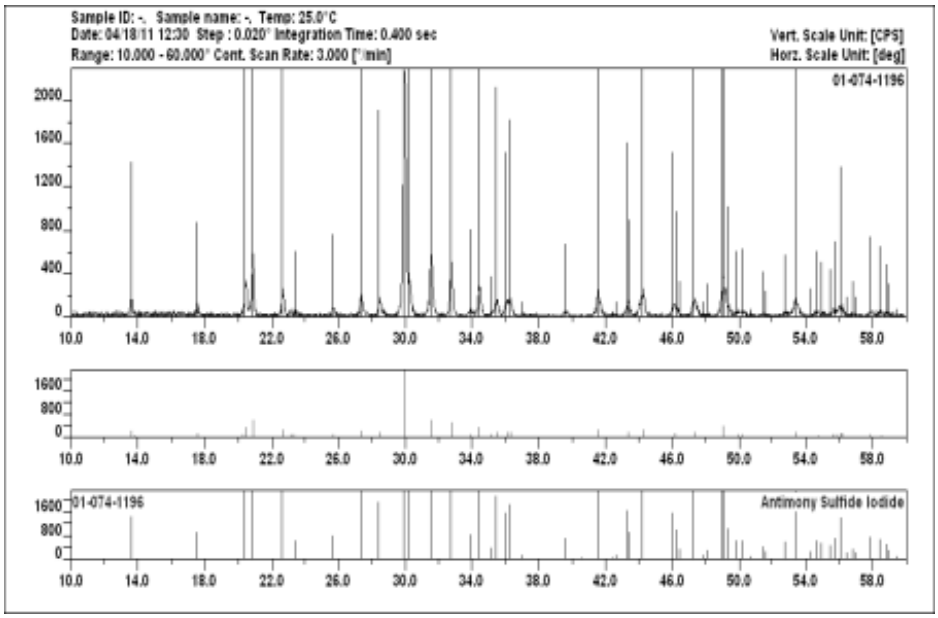
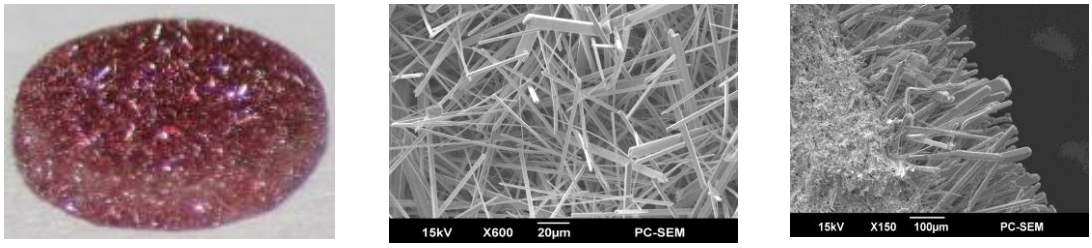


Рис. 1. Рентгенограмма порошка сульфоиодида сурьмы, полученного при обработке системы ультразвуком

В данной работе была также оптимизирована технология керамики SbSI. Для получения керамики из порошка сульфоиодида сурьмы были спрессованы диски диаметром 10 мм и толщиной 2 мм, которые помещали в пирексные ампулы. Вакуумированные и запаянные ампулы с дисками помещали в печь. В результате проведенных исследований был установлен оптимальный режим термической обработки: нагрев до температуры на 20 – 30 градусов ниже температуры плавления сульфоиодида сурьмы и выдержка при этой температуре в течение двух часов. На рис. 2 представлены фотографии поверхности и скола полученной керамики.



а б в

Рис.2 Сульфоидид сурьмы: а) спеченный образец; б) поверхность керамики; в) скол керамики

Торцы спеченных заготовок зачищали и напылением в вакууме наносили на них электроды из монель - металла. Полученные образцы поляризовали и измеряли электрофизические параметры. Как показали исследования, пьезосвойства полученных керамических образцов SbSI ниже аналогичных характеристик его аналогичных по составу

текстур, но по сравнению, например, с широко применяемой анизотропной керамикой титаната свинца, они существенно выше.

1. Лупейко Т.Г., Свирская С.Н., Нестеров А.А., Рыбина И.Н., Кирьянова Способ получения порошкообразного сульфида сурьмы // Ав.св. СССР № 1630224, МКИ С 01 G 30/00. – Заявл. 24.10.88. – Опубл. 22.10.90. Для служебного пользования

2. Лупейко Т.Г., Свирская С.Н., Пахомов А.С., Рыбина И.Н., Медведева Е.С. Синтез и легирование сульфоиодида сурьмы в водных растворах // Новые технологии и инновационные разработки: Материалы Межвузовской III Межвузовской научно-практической ежегодной конференции Тамбов.– 2010. - С. 102 – 105.

ОКСИДНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Медков М.А., Грищенко Д.Н.

Институт химии ДВО РАН, Владивосток

grishchenko@ich.dvo.ru

Исследования, разработка и производство керамических материалов для восстановления утраченной костной ткани вызывают большой интерес вследствие растущих запросов ортопедической хирургии. Инертность к биологической среде и высокие прочностные характеристики позволяют успешно использовать их для изготовления пористых конструкций, имплантируемых в организм. Высокая химическая и коррозионная стойкость ставит их в приоритетное положение в сравнении с другими материалами при разработке таких конструкций [1, 2]. Тем не менее, именно высокие прочностные характеристики часто ограничивают срок службы импланта. Значительное различие физико-химических и механических свойств импланта и костной ткани постепенно проиводит к резорбции участка кости, прилегающей к импланту. Одним из решений в сложившейся ситуации является создание биоматериалов, которые максимально близки к костной ткани по своей структуре, составу и свойствам. Усилия современных исследовательских коллективов направлены на расширение списка материалов, отвечающих различным задачам современной медицины и максимально удовлетворяющих требованиям конкретного клинического случая. Одним из способов повысить биоактивность и резорбируемость керамических материалов является создание многофазной керамики, содержащей резорбируемую фазу. Роль такой фазы могут играть кальций-фосфатные соединения: аморфный фосфат кальция, трикальцийфосфат, пирофосфат кальция, а также гидроксиапатит, который наиболее близок минеральной составляющей костной ткани [3, 4]. Для имплантов, несущих механическую нагрузку, целесообразно использовать плотно спеченную керамику, которая обладает большей прочностью по сравнению с пористой керамикой.

Нами разработан метод получения керамики на основе ZrO_2, Al_2O_3, TiO_2, биосовместимой с живыми тканями за счет введения в объём керамики фосфатов кальция. Биоактивная фаза формируется непосредственно в процессе изготовления материала. Образцы керамики состоят из оксида металла, лабораторного стекла марки ХС-2 №29 в количестве 10% и смеси, образующей фосфаты кальция при обжиге, в количестве 15%. Для частичной стабилизации диоксида циркония использовался оксид магния. В качестве добавки, формирующей в процессе обжига образца биорезорбируемую фазу, выбрана смесь компонентов: карбоната кальция и гидрофосфата аммония. Варьируя процентное отношение компонентов в смеси можно получить фосфаты кальция различных составов: $Ca_2P_2O_7$+$Ca_3(PO_4)_2$, $Ca_3(PO_4)_2$, $Ca_3(PO_4)_2$+$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$.

Полученные образцы имеют вид мелкопористой керамики, спеченной из двух типов частиц, различающихся по морфологии и составу. Для определения размеров и морфологии наночастиц использовали метод сканирующей электронной микроскопии. Образцы керамики с ZrO_2 представлены частицами округлой формы и частицами, имеющими форму прямоугольной призмы. Частицы округлой формы имеют поперечные размеры 0.6 – 3 мкм и состоят преимущественно из оксида циркония. Частицы с формой прямоугольной призмы имеют длину видимой грани 5 – 10 мкм и ширину 1 – 2 мкм (рис. 1, a), их состав соответствует фосфатам кальция. Образцы керамики с Al_2O_3 представлены частицами округлой формы с поперечными размерами 0.5 – 1 мкм, а также частицами, имеющими форму многогранника и отличающимися более крупными размерами 2 – 5 мкм. Частицы округлой формы состоят в основном из оксида алюминия, а частицы с формой многогранника – из фосфатов кальция (рис 1, b). Частицы образцов керамики с TiO_2 имеют форму, близкую к кубической, с длиной ребра от 1 мкм до 10 мкм. Между зерен образца наблюдаются выросты в виде вискеров шириной 0.5-1 мкм и длиной 5-10 мкм. На многих участках скопления вискеров образуют оплывшие, бесформенные образования в виде кораллов. Зерна с кубической формой состоят из оксида титана. Бесформенные участки и вискеры близки по составу и состоят преимущественно из фосфатов кальция (рис 1, c).

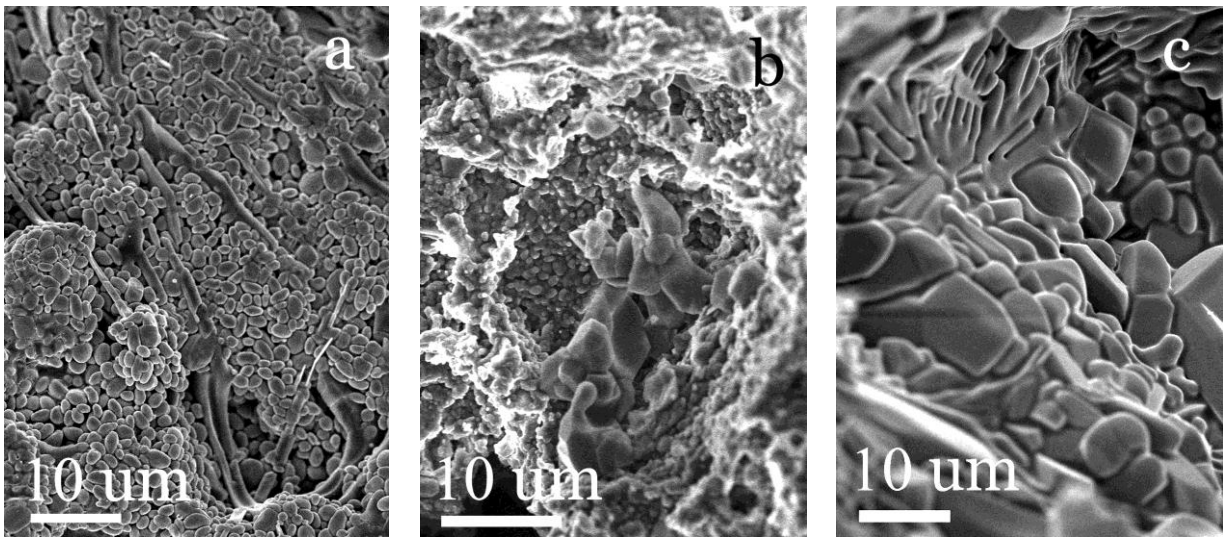


Рис. 1. СЭМ-изображения образцов двухфазной керамики из: a - ZrO_2, b – Al_2O_3, c - TiO_2

Как известно [5, 6], одной из основных характеристик, обеспечивающих стабильную фиксацию эндопротезов в костной ткани, а, следовательно, их долговечность и функциональность, является текстура и свойства поверхности имплантов. Установка имплантов с развитым микрорельефом приводит к лучшим клиническим результатам по сравнению с гладкими имплантами. Экспериментальные исследования указывают на то, что микрогеометрия поверхности с размером неровностей 1–10 мкм обеспечивает максимальную степень сцепления между новообразованной костной тканью и поверхностью импланта. Полученная нами двухфазная керамика характеризуется развитым микрорельефом. Морфология поверхности излома образцов характеризуется наличием пор со средними размерами 10 – 30 мкм. Количество пор, а также их величину можно контролировать, регулируя процентное отношение и качество измельчения выгорающих добавок.

Замещение дефекта костной ткани необходимо проводить имплантом с подходящими механическими характеристиками. Согласно данным медицинских исследований, кортикальная костная ткань имеет прочность при сжатии порядка 100 – 230 МПа, изгибе и растяжении – 50-150 МПа [7]. Прочность наших образцов существенно зависит от условий их прессования в процессе изготовления, а также от температуры обжига образца. Показатели прочности образцов уменьшаются в ряду: ZrO_2 > Al_2O_3 > TiO_2. При прессовании образцов 180 кПа/см^2 и их обжиге при температуре 1300°С образцы с ZrO_2 имеют прочность 125-167 МПа. Стоит отметить, что с увеличением отношения Ca/P в смеси аммония фосфорнокислого 2-х замещенного с карбонатом кальция прочность образцов увеличивается, что соответствует данным статьи [8]. При этих же значении прессования и обжига образцы с Al_2O_3 и TiO_2 имеют прочность 23-25 МПа и 12-15 МПа соответственно. Поэтому, чтобы добиться механических характеристик, максимально приближенных к характеристикам костной ткани, образцы этих составов прессовали при более высоких

значениях давления: 250-350 кПа/см^2. Увеличение давления на образец на 20 кПа/см^2 при его прессовании приводит к увеличению прочности конечного продукта в среднем на 10-15%. Снижение температуры обжига образцов на 150°С приводит к снижению их прочности в среднем в 5-7 раз для ZrO_2, и в 2 раза для Al_2O_3 и TiO_2.

Образцы, отожженные при температуре 1300°С, удовлетворяют механическим характеристикам, предъявляемым к имплантам для замещения костной ткани. Эта керамика характеризуется развитым микрорельефом и наличием пор, в которых присутствуют биоактивные частицы фосфатов кальция.

1. Кирилова И.А., Садовой М.А., Подорожная В.Т., Буякова С.П., Кульков С.Н. // Хирургия позвоночника, 2013. №4. С. 52-62.
2. Afzal, Adeel. // Materials Express, 2014. Vol. 4. № 1. P. 1-12.
3. Stevens M.M. // Materials Today, 2008. V.11. №5. P. 18-25.
4. Сафронова Т.В., Путляев В.И., Шехирев М.А., Кузнецов А.В. // Стекло и керамика, 2007. №3. С. 31-35.
5. Воложин Г. А., Алехин А. П., Маркеев А.М. и др. // Институт стоматологии, 2009. Т. 3. № 44. С. 81-83.
6. Hansson S, Norton M. //J. Biomech., 1999. № 32. С. 829-836.
7. Баринов С.М. // Успехи химии, 2010. Т.79. №1. С. 15-31.
8. Suchanek W., Yoshimura M. //J. Mater. Res. Soc. 1998. Vol. 13. № 1. P. 94-103.

ПРИМЕНЕНИЕ GDALO3 В КАЧЕСТВЕ КОМПОНЕНТА ЖИДКОФАЗНОЙ СПЕКАЮЩЕЙ ДОБАВКИ ДЛЯ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ MOSI2 И SIC.

Мотайло Е.С., Григорьев А.С., Вихман С.В.

Санкт-Петербургский Государственный Технологический Институт (Технический Университет), Санкт-Петербург

ceramic-department@yandex.ru

Проблема создания тугоплавких материалов, способных сопротивляться коррозионному воздействию окружающей среды и высоких температур, в связи с потребностями авиационной, космической отрасли в наше время стоит очень остро. Выбор материалов для службы в окислительных условиях при высоких температурах и высоких механических нагрузках связан с повышенными требованиями к химическим совместимостям компонентов между собой, компонентов и среды, по термомеханическим свойствам, физико-механическим характеристикам. Кремнийсодержащие тугоплавкие соединения в частности, MoSi2, характеризуются важной для практики особенностью – они могут применяться при высоких температурах в окислительной среде. Недостатком

высокотемпературных керамик на основе $MoSi_2$ является то, что при T≈1500 К ковалентные связи Me–Si «металлизируются» и в таких керамиках существенно снижается предел текучести; при незначительных нагрузках при этом развиваются негативные в целом ряде процессы ползучести.

В качестве объекта исследования были выбраны системы $MoSi_2$–сложный оксид ($Y_3Al_5O_{12}$, $GdAlO_3$,$MgAl_2O_4$).

В работе проводились исследования по введению в дисилицид молибдена в качестве добавок сложных оксидов в количестве 15 массовых процентов. На предварительном этапе было решено синтезировать сложные оксиды в диапазоне температур 1500–1800°С из оксидов, взятых в соответствующих соотношениях. Компоненты порошковых шихт перемешивались в барабанном смесителе в среде изопропилового спирта корундовыми шарами. Далее шихта высушивалась и подвергалась брикетированию в металлических пресс-формах на гидравлическом прессе, при давлении 50–100 МПа. Потери массы при спекании в аргоне для всех случаев оказались меньше (~5%), чем при спекании в вакууме (10–15%). Отмеченная закономерность связана с торможением процессов диссоциации оксидов, повышением давления насыщенного пара над поверхностью материала.

Также нами была изучена динамика окисления материалов на воздухе при температуре ~1280оС в динамике и в статике. Было установлено, что лучше всего окислению сопротивляется материал с добавками.

Испытание на окалиностойкость материалов с выдержкой в печи в течение 2-х часов при 1300оС показало прирост массы в образцах с добавками $Y_3Al_5O_{12}$. Для образцов с добавками $GdAlO_3$ был зафиксировано минимальное увеличение массы.

Изучение продуктов окисления по результатам РФА показало, что в материалах образуется силикат алюминия (Al_2SiO_5), остальные продукты в аморфизованы. Для материалов с добавками алюминатов неодима и гадолиния обнаружено присутствие стеклофазы в виде отдельных включений. Изучение продуктов окисления материала $MoSi_2$-$Y_3Al_5O_{12}$ показало отсутствие кристаллических продуктов, и сам материал показал наиболее изменение массы при окислении.

Исследование взаимодействия дисилицида молибдена с добавками оксидов (смесей индивидуальных оксидов и заранее синтезированных двойных соединений) проводили в защитной среде с помощью ДТА.

Планируя применение упрощённой схемы получения материала в системе $MoSi_2$-сложные оксиды без предварительного синтеза сложных оксидов, была предпринята попытка получения материала с совмещением процесса синтеза сложной добавки со спеканием с дисилицидом молибдена.

Для выявления температуры спекания и оценки физико-химических процессов были приготовлены составы с дисилицидом молибдена в качестве основы и добавками

индивидуальных оксидов, которые в процессе термообработки должны были давать алюминат GdAlO3 в количестве 15% (об.).

Также в качестве связки использовалась комбинация двух сложных оксидов: алюмо-итриевого граната и алюмината гадолиния (1:1). Нами проведен дифференциально-термический анализ ряда составов, лежащих на линии, соединяющей эти два соединения внутри тройной системы Gd2O3-Y2O3-Al2O3. Получившаяся оксидная связка имеет температуру плавления 1856°С, характеризуется наличием в расправленном состоянии после кристаллизации следующих фаз: Gd2O3, GdAlO3, YAG. Смесь оксидов указанного состава с температурой плавления 1856°С может также выступать перспективной связкой для материалов на основе дисилицида молибдена и карбида кремния. В настоящий момент производится измерение усадки таких материалов.

При анализе результатов ДТА (рис.1) установлено, при температуре 1350±50оС начинается синтез сложных оксидов с одновременным появлением жидкости (расплава), которая образуется при взаимодействии оксида РЗЭ и алюминия с примесями в дисилициде молибдена (оксидами кремния и молибдена, образовавшимися при измельчении). При температуре 1600–1750оС отмечено плавление алюминатов, которые активируют уплотнение материалов при спекании, что было подтверждено пиками кристаллизации при исследовании кривых охлаждении.

По результатам РФА фиксируется образование необходимого сложного GdAlO3. Отсутствие в спектрах алюминатов молибдена (легкоплавких соединений с высокой упругостью пара) может быть связано с их диссоциацией и испарением при температурах выше 1700°С.

Усадка некоторых составов указана на графике (рис.2). Измеренные величины усадки выявляют необходимость применения более эффективных способов формования с целью получения более плотных сырцов и уменьшения величины линейной усадки для повышения качества планируемых к выпуску изделий.

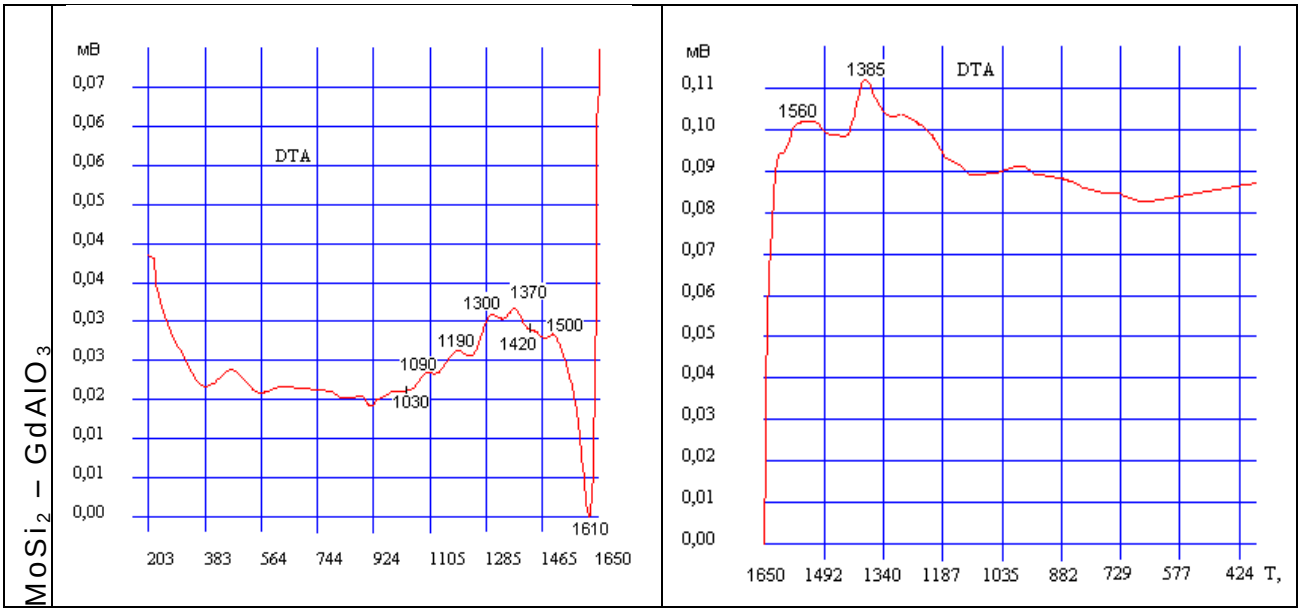


Рис.1 – Кривые ДТА нагрева (1) и охлаждения (2) смесей оксидов и MoSi2 для состава после термообработки.

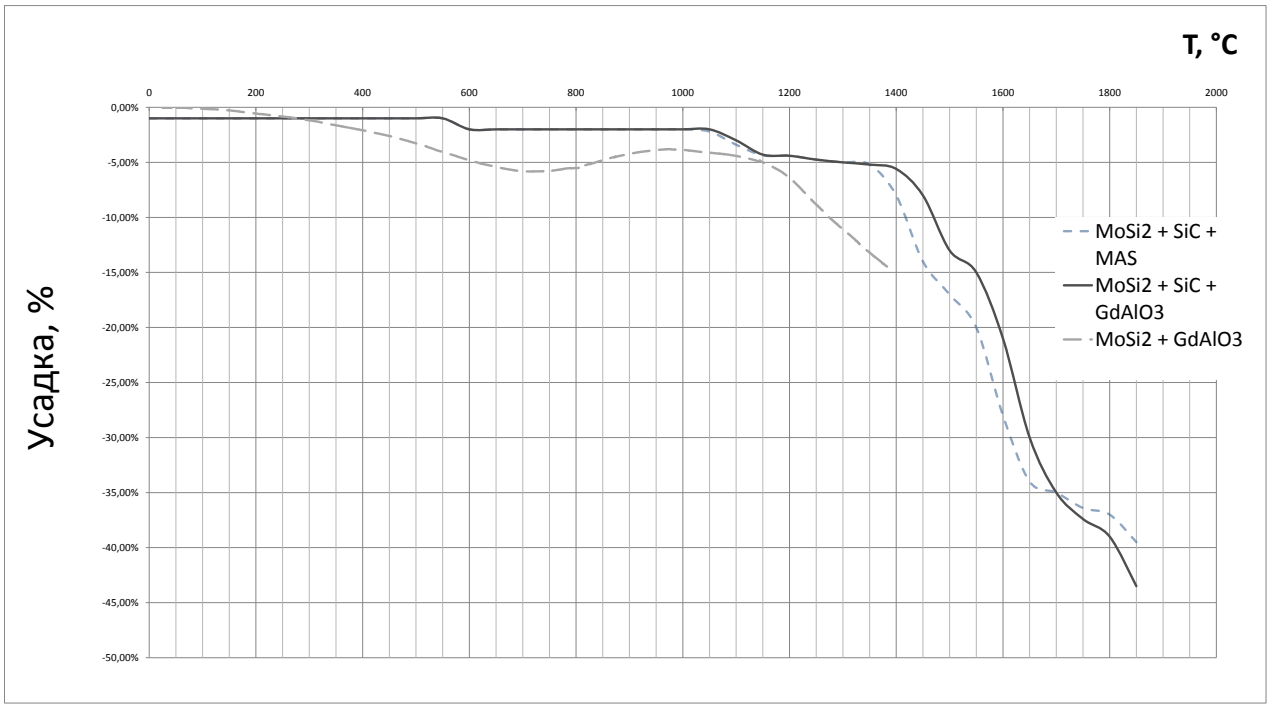


Рис.2 – Зависимость усадки от температуры.

Работа проведена в рамках выполнения ГЗ Минобрнауки России № 10.2525.2014/К

ВЛИЯНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ИСХОДНОГО ГЛИНОЗЕМА НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМООКСИДНОЙ КЕРАМИКИ

Мызь А.Л.,[1] Карагедов Г.Р.,[1] Ляхов Н.З.[1]

[1] *Институт Химии Твердого Тела и Механохимии СО РАН, Новосибирск*

myz@solid.nsc.ru

В качестве сырья для производства алюмооксидной керамики рассмотрены отечественные коммерчески доступные порошки α-оксида алюминия (ГН, ГЭФ, МГ, ГРТ) в сравнении с глиноземами Almatis GmbH и субмикронными порошками ООО «Нанокомпозит». Исследован хим. состав порошков, их морфология и размерные характеристики, получены кривые прессования, приведены микроструктуры спеченной на воздухе керамики, значения плотностей и микротвердости.

Установлено, что морфология и размер исходных порошков сказываются не только на конечной плотности, но и на микроструктуре материала и, как следствие, на его механических свойствах. Показано, что хотя ни один из доступных на отечественном рынке в промышленном масштабе глиноземов не позволяет достичь качества керамики из импортного глинозема, дополнительная химическая очистка и механическая обработка отечественного глинозема ГРТ приводит к керамическому материалу с сопоставимыми свойствами. Например, снижение сожержания железа с 0,105% до 0,054 масс % повышает микротвердость керамики с 11-12 до 15 ГПа.

Керамика из мелкокристаллических глиноземов ООО «Нанокомпозит», для которой уже при 1350°C значения плотности и микротвердости равны 3,89-3,94 г/см^{3} и 17,8-18,9 ГПа соответственно, значительно превосходит все рассмотренные материалы. Высокие механические свойства связаны как с химической чистотой, так и с субмикронным размером зерна полученной керамики (Рис.1).

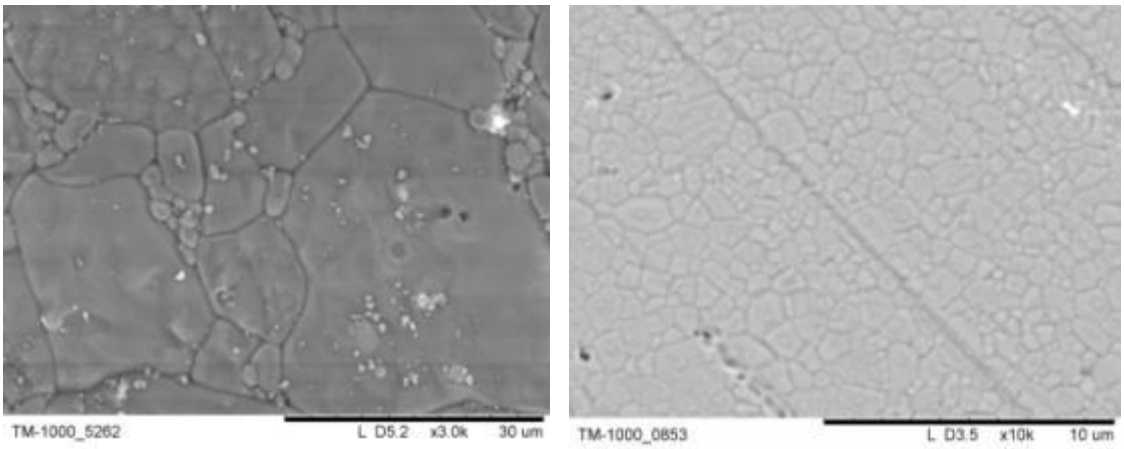


Рис 1. Микроструктура спеченной керамики из глинозема ГРТ(слева) и глинозема Нанокомопзит(справа)

Причина высокого качества глиноземов ООО «Нанокомпозит», по-видимому, в низкой температуре перехода солей и гидроксидов алюминия в α-Al_2O_3. В результате измельчение глинозема до субмикронных размеров не требует интенсивного механического воздействия и, следовательно, не сопровождается его загрязнением.

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ДОЛОМИТСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИЙ

Назарова Л.Ю., Рябков Ю.И.

Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

nazarova-lu@chemi.komisc.ru

В Республике Коми широко распространены неметаллические полезные ископаемые, перспективы использования которых в качестве горнохимического сырья для химической и строительной промышленности требуют изучения. Предметом данного исследования является обоснование возможности глубокой комплексной переработки карбонатных пород и каменной соли. Основываясь на минеральном, гранулометрическом и химическом составе карбонатных осадочных пород – доломитов, варьируя режимы термообработки композиций на их основе, показана возможность получения каустического доломита, доломитового цемента или доломитовой извести - набора полезных продуктов, используемых для производства строительных смесей, магнезиальных вяжущих, доломитового кирпича и других компонентов строительных материалов. С другой стороны известны модифицирующие добавки, влияющие на скорость и полноту фазообразования при термообработке доломитов. В качестве модифицирующих добавок, стимулирующих процессы декарбонизации, различные авторы предлагали хлориды магния, кальция, натрия, другие минеральные компоненты. Опубликованные результаты касаются отдельных видов доломитового сырья. С целью оптимизации технологических параметров получения каустического доломита из природного доломитового сырья месторождений региона нами проведены сравнительные исследования процессов формирования продуктов в системе доломит-галит в зависимости от минерального состава доломитов, количества модифицирующей добавки, температурно-временного режима обработки.

Нами были отобраны представительные пробы образцов Пузлинского (обр.15071) и Чинья-Ворыкского доломитов (обр.15051), химический состав которых представлен в таблице 1.

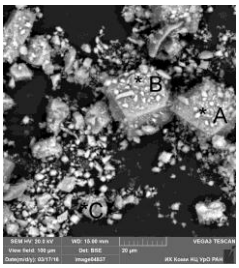
Таблица 1. Химический состав представительной пробы доломита, масс.% *(по данным рентгено-флуоресцентного анализа (Horiba MESA-500W), аналитик Неверов С.Т., лаборатория химии минерального сырья, ИГ Коми НЦ УрО РАН)*

образец	CaO	MgO	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	Al_2O_3	MnO	K_2O	SO_3	SrO
15071	56,65	25,88	10,09	1,47	0,16	4,16	0,08	1,24	0,23	0,03
15051	70,83	28,12	0,49	0,36	0,13	0,08	-	-	-	-

Известно, что в результате обжига природного доломита идет процесс декарбонизации и при температуре 750-850°С получается каустический доломит ($MgO+CaCO_3$), обладающий вяжущими свойствами. Начиная с 1960 года наиболее распространенным стал двустадийный режим термообработки [1], обеспечивающий высокие прочностные свойства магнезиальных бетонов. Каустический доломит ($MgO+CaCO_3$) образуется при температурах 700-800°С. Введение добавок-интенсификаторов, таких как, например, карналлит ($KCl{\cdot}MgCl_2{\cdot}6H_2O$) [2], может в определенной степени активизировать

процесс декарбонизации преимущественно карбоната магния. При температурах выше 800°С начинается разложение карбоната кальция. Следовательно, обжиг доломита необходимо вести так, чтобы при максимальной декарбонизации $MgCO_3$ исключить разложение $CaCO_3$. Поэтому, на основании обобщения известных данных, в качестве добавки-интенсификатора нами выбран галит NaCl.

Доломит имеет довольно грубую кристаллическую текстуру. Кроме того, эта текстура по всей вероятности разнозернистая, гранулярная. Результаты проведенного элементного микрозондового анализа природного доломита вполне соответствуют данным химического состава (рис.1).



	C	O	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Fe
A	23,68	59,56	7,09	0,60	1,34	0	0,21	7,23	0,28
B	13,87	53,94	8,18	2,02	4,56	0	0,88	15,19	1,36
C	33,23	52,69	5,56	0,43	1,10	0,04	0,18	6,57	0,21

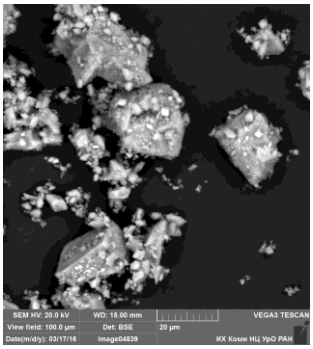
Рис.1. Электронно-микроскопическое изображение и элементный состав (атом.%) доломита Пузлинского месторождения (образец 15071).

Рентгенофазовый анализ полученных экспериментальных данных показал, что в результате обжига доломита с минимальной добавкой NaCl (1%) при температурах 800°С и 850°С и при двухстадийном обжиге (800_850°С) получается доломитовая известь (40%MgO+60%CaO), причем соотношения MgO и CaO практически не изменяются в зависимости от температуры. Увеличение количества добавленной соли до 20% не снижает температуру обработки и не увеличивает долю оксида магния в продуктах термообработки. В ходе наших экспериментов проведен термогравиметрический анализ, показавший, что для образцов природного доломита с добавками 1%, 5% и 20% NaCl температурные интервалы двух стадий диссоциации доломита - 650°÷730°С и 730°÷800°С. Содержание в исходной смеси до 20% NaCl при температуре обжига 650°С не влияет на декарбонизацию доломита, а увеличение температуры обжига до 700-800°С и добавка 20% хлористого натрия приводит к декарбонизации кальцита и образованию доломитовой извести (MgO+CaO). В таблице 2 представлены данные РФА для продуктов переработки доломитов при температуре 650°С. После помола и термообработки при 650°С структура всех исследуемых образцов становится мелкокристаллической, размер зерен находится в интервале от 1 до 20 микрон. На поверхности крупных зерен наблюдается наличие кубических мелких зерен (рис.2). Текстура образцов не претерпевает значительных изменений после термической обработки.

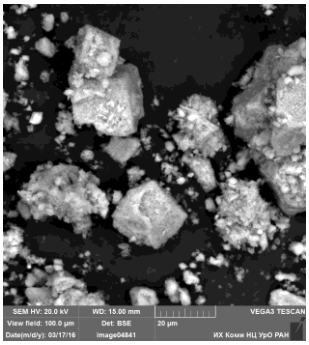
Таблица 2. Фазовый состав доломитов и продуктов его термообработки при 650°С

образец	количество	фазы, масс.%

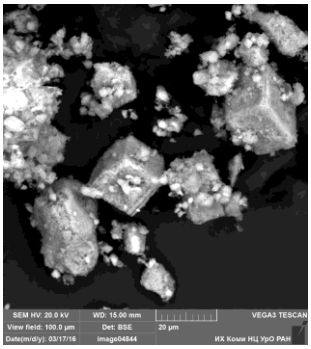
	добавки NaCl	$CaMg(CO_3)_2$	MgO	$CaCO_3$	SiO_2	CaO
15071 (Пузла)	0% 1% 5%	95 - -	- 16 16	3 83 79	2 1 1	- - 4
15051 (Чинья-Ворык)	0% 1% 20%	96 80 75	- 5 -	4 15 11	- - -	- - +15%NaCl



0% NaCl



1% NaCl



5% NaCl

Рис.2. Электронно-микроскопические изображения образца 15071 с добавками и без, после термообработки при 650°С.

Таким образом, экспериментально установлено влияние температуры и модифицирующей добавки галита на химический и фазовый состав продуктов термообработки доломитсодержащих композиций. Показано, что для производства каустического доломита достаточно минимальной добавки хлористого натрия 1% и снижения температуры обжига до 650°С. В результате предложена оптимизированная технологическая схема получения каустического доломита для производства магнезиальных вяжущих или строительных смесей на основе доломитсодержащего и галитового сырья.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Химия» Института химии Коми НЦ УрО РАН.

1. SU 125751 Способ повышения прочности каустического доломита. И.З.Вальдштейнас, А.И.Ласис. Опубл. в №2 1960г. «Бюллетень изобретений».
2. Носов А.В. Магнезиальное вяжущее из доломитов и материалы на его основе // Диссер.на соиск.уч степ. кандидата технич.наук, спец.05.23.05 – строительные материалы и изделия, Белгород, 2014.

ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ $Ba_4Ca_2Nb_{2-x}P_xO_{11}$

Обрубова А.В., Белова К.Г., Нохрин С.С., Анимица И.Е.
Уральский федеральный университет, Екатеринбург
OAV-hn@yandex.ru

Актуальным направлением неорганического материаловедения является оптимизация физико-химических свойств функциональных материалов, используемых в различных электрохимических устройствах. Одними из востребованных в современном мире функциональных материалов являются твердые электролиты с протонной проводимостью. Для модифицирования их структуры и свойств, в частности, для повышения транспортных характеристик, применяют разнообразные методы допирования. Изовалентное допирование − метод позволяющий увеличить электропроводность известных протон-проводящих керамических материалов без изменения количества вакансий кислорода, параметра, который определяет величину протонного переноса.

Целью данной работы стала оптимизация транспортных характеристик методом изовалентного замещения атомов ниобия на фосфор в катионной В-подрешетке двойного перовскита $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$. Данный сложный оксид демонстрирует кислород-ионный транспорт в сухой атмосфере и протонный – в атмосфере с высоким содержанием паров воды [1].Использование фосфора в качестве допанта обусловлено тем, что появились работы, в которых показано, что введение атомов неметаллической природы в катионную подрешетку значительно улучшает электрические свойства образцов (метод оксоанионного допирования). Кроме того, этот метод увеличивает химическую стабильность керамики [2,3,4].

В работе были синтезированы твердые растворы $Ba_4Ca_2Nb_{2-x}P_xO_{11}$ $0.0 \leq x \leq 0.5$ методом твердофазного синтеза. Параметр решетки в пределах области гомогенности снижался с увеличением концентрации допанта.

Исследованы электрические свойства твердых растворов при варьировании термодинамических параметров внешней среды (T, pH_2O, pO_2), получены температурные зависимости проводимостей в сухой и во влажной атмосфере (рисунок 1). Характер температурных зависимостей твердых растворов и исходной матрицы имеют сходный характер. Все полученные образцы реагируют на смену влажности атмосферы. В атмосфере с высоким содержанием паров воды при температурах ниже 800°C происходит увеличение значений проводимости, различия, относительно проводимости в сухой атмосфере, достигают ~1 порядок величины при 400°C. Максимальное значение проводимости имеют образцы с 10-20 мол% допанта.

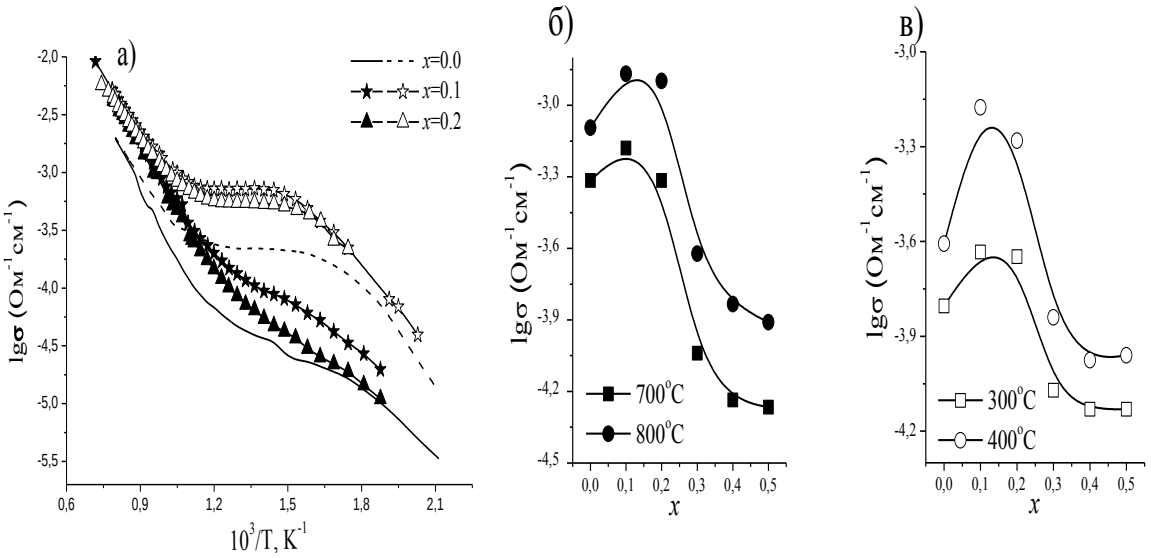


Рис 1. Температурные (а) и концентрационные зависимости электропроводности для образцов состава $Ba_4Ca_2Nb_{2-x}P_xO_{11}$,0.0≤*x*≤0.5 в сухой (б) и во влажной (в) атмосферах.

Исследована электропроводность образцов от парциального давления кислорода. Анализ полученных данных позволил рассчитать ионные числа переноса. На рисунке 3 представлена температурная зависимость расчетных суммарных ионных чисел переноса в сухой и влажной атмосфере для образца $Ba_4Ca_2Nb_{1.8}P_{0.2}O_{11}$. Во влажной атмосфере $t_{ион}$ достигают более высоких значений, чем в сухой атмосфере при этой же температуре, что связано с появлением во влажной атмосфере ещё одного ионного носителя заряда − протона.

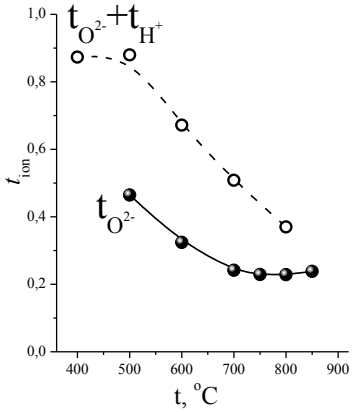


Рис. 3. Температурная зависимость ионных чисел переноса для $Ba_4Ca_2Nb_{1,8}P_{0,2}O_{11}$ в сухой (закрытые значки) и влажной атмосфере (открытые значки).

На рисунке 4 представлены температурные зависимости парциальных проводимостей в атмосфере сухого (б) и влажного (а) воздуха для состава $Ba_4Ca_2Nb_{1,8}P_{0,2}O_{11}$. В области высоких температур проводимость является смешанной ионно-электронной, однако ниже 500°C она становится преимущественно кислород-ионной. Во влажной атмосфере ниже

800°C в атмосфере с повышенной влажностью появляются дополнительные носители заряда − протоны, которые начинают доминировать при температурах ниже 650°C.

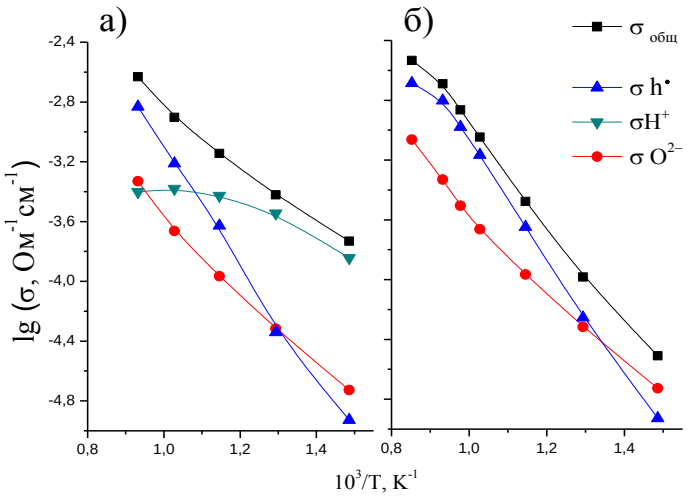


Рис. 4. Температурные зависимость парциальных вкладов проводимости $Ba_4Ca_2Nb_{1,8}P_{0,2}O_{11}$ во влажной и сухой атмосферах

1. Animitsa I., Neiman A., Kochetova N., Melekh B., Sharafutdinov A. Proton and oxygen-ion conductivity of $Ba_4Ca_2Nb_2O_{11}$ // Solid State Ionics. – 2003. – V. 162-163. – P. 63-71.

2. Shin J.F., Slater P.R. Enhanced CO_2 stability of oxyanion doped $Ba_2In_2O_5$ systems co-doped with La, Zr // Journal of Solid State. – 2011. – P. 22

3. J. F. Shin, K. Joubel, D. C. Apperley and P. R. Slater Synthesis and characterization of proton conducting oxyanion doped $Ba_2Sc_2O_5$ // *Dalton Transactions* – 2012. – V.41 – P. 261-266.

4. Shin J.F., Hussey L., Orera A., Slater P.R. Enhancement of the conductivity of Ba2In2O5 through phosphate doping // Chemistry Communication. Birmingham. – 2010. – V. 46. – P. 4613.

ОСОБЕННОСТИ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРОПАНА НА КОМПОЗИТНЫХ ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ С ДОПИРОВАНИЕМ САМАРИЯ

Одинцова М.В., Маркова Е.Б.

Российский университет дружбы народов (РУДН), Москва

ebmarkova@gmail.com

Известно, что редкоземельные элементы являются компонентами катализаторов дегидрирования и способны увеличивать срок их службы. Таким образом, создание каталитических систем, содержащих как ванадий, так и РЗЭ является весьма перспективным. Следует заметить, что ванадаты РЗЭ имеют структуру циркона, а ванадиты РЗЭ структуру перовскита. Эти типы структур обладают высокой термической стабильностью, а перовскитоподобные структуры еще и кислородной проводимостью.

Ванадит самария $SmVO_3$ получали из $SmVO_4$ методом высокотемпературного восстановления. Параметры пористой структуры образцов были определены из изотерм адсорбции паров азота при температуре 77К, измеренных на автоматической высоковакуумной установке ASAP 2020-MP Micromeritics (США) в интервале относительных давлений паров от 0,001 до 0,98. Изучение особенностей крекинга пропана в присутствии ванадита и ванадата самария проводили в проточной каталитической установке с U-образным кварцевым реактором в стационарных условиях при атмосферном давлении в широком диапазоне температур.

$SmVO_3$ и $SmVO_4$, синтезированные твердофазным методом синтеза, имеют невысокую удельную площадь поверхности около 3 $м^2/г$ и малый объем пор. В присутствии $SmVO_3$ и $SmVO_4$ наблюдается значительное увеличение конверсии пропана, которая достигает 50% уже при температуре 923К. Селективность в отношении этилена возрастает до 72%.

Селективность в отношении пропилена во всем изученном интервале температур не превышает 8%. $SmVO_3$ с перовскитоподобной структурой хорошо катализирует процесс крекинга пропана с образованием этилена, дегидрирование в присуствии этого катализатора протекает слабо. В присутствии $SmVO_4$, наоборот, при 923К селективность в отношении пропилена составляет 9% и достигает значения 45% при 1023К.При конверсии пропана 100%, выход целевых продуктов этилена и пропилена максимальный. На катализаторе $SmVO_4$, который имеет структуру циркона, в равной степени протекает, как процесс крекинга, так и дегидрирования пропана. Показано, что $SmVO_3$ катализирует преимущественно процесс крекинга пропана с образование метана и этилена, а $SmVO_4$ в равной степени ускоряет как крекинг, так и дегидрирование пропана.

СИНТЕЗ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ГИПОТИОФОСФАТА ОЛОВА ($Sn_2P_2S_6$)

Панасенко А.Н., Медведева Е.С.
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону
ane4ka_Panasenko@mail.ru

Монокристаллы гипотиофосфата олова ($Sn_2P_2S_6$) обладают высокой чувствительностью к объемному возбуждению и высокими значениями пироэлектрических параметров, поэтому являются перспективными для применения в пьезо – и пироэлектрических преобразователях [1]. На основе $Sn_2P_2S_6$ созданы пьезоэлектрические композиты, керамика, пленки.

В работе исследована возможность получения материала гипотиофосфата олова твердофазными реакциями. Из полученных порошков методом вакуумного термического

испарения на стеклянную подложку были нанесены структурированные пленочные гетероструктуры.

Синтез гипотиофосфата олова проводили следующим образом: стехиометрические навески сульфидов олова и фосфора (P_4S_7 + P_4S_9) тщательно перемешивали до получения однородной смеси. Далее полученную смесь помещали в ампулу, пропускали ток углекислого газа, далее ампулу запаивали с небольшим отверстием для выхода избыточного давления. Заполненную ампулу помещали в тигель и засыпали оксидом алюминия для равномерного нагрева по всей поверхности. Пробирку выдерживали в течение 2 часов при температуре 550ºС. Суммарную реакцию образования гипотиофосфата олова можно представить в следующем виде:

$$2\ SnS + «P_4S_8» \rightarrow Sn_2P_2S_6 \qquad (1)$$

Синтез проводят в запаянных ампулах, что предотвращает химическое взаимодействие с водой и кислородом.

Рентгенофазовый анализ показал, что набор откликов на рентгенограмме синтезированного продукта соответствует рентгенограмме, представленной базой данных ICSD.

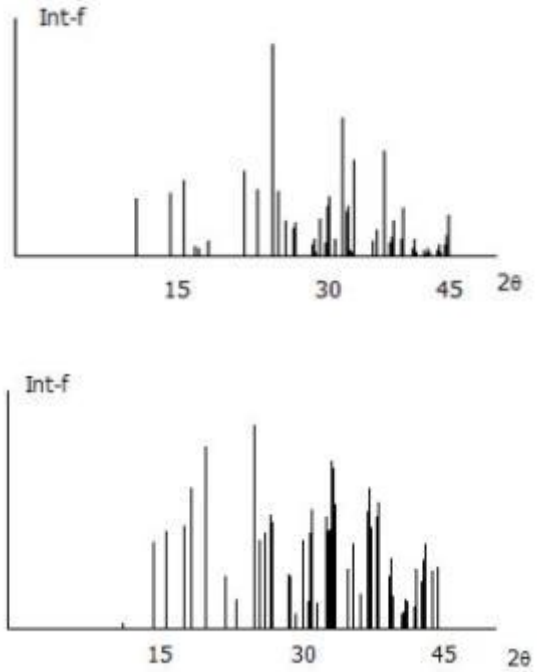


Рисунок 1 - а) Данные РФА для синтезированного гипотиофосфата олова; б) Данные РФА предоставленные ICSD (№ 025357)

Методом вакуумного испарения были получены пленочные гетероструктуры $Sn_2P_2S_6$, а также изучена структура пленок и исследованы их свойства.

Суть вакуумного метода заключается в непрерывной подаче в раскаленный испаритель малых частиц веществ, каждая из которых мгновенно полностью испаряется [2].

Такой процесс их получения - вакуумное испарения в квазизамкнутом объеме при температурах существенно ниже 1000°С, несопоставимо более прост и доступен по сравнению со способом получения пленок ЦТС.

Качественную пленку удалось получить при следующих условиях: осаждение проводили на подложки из стекла (на стеклянные подложки предварительно напыляли алюминиевые электроды). Температура испарителя – 550°С, температура подложки — 250°С. По окончании осаждения пленки дополнительно выдерживали в вакууме еще 3 часа при температуре подложки 200°С с целью устранения неоднородностей, дефектов и механических напряжений.

Микроструктурный анализ показал, что пленки на основе гипотиофосфата олова состоит из характерных для данного материала пирамид с вершинами направленными вверх (рис.2).

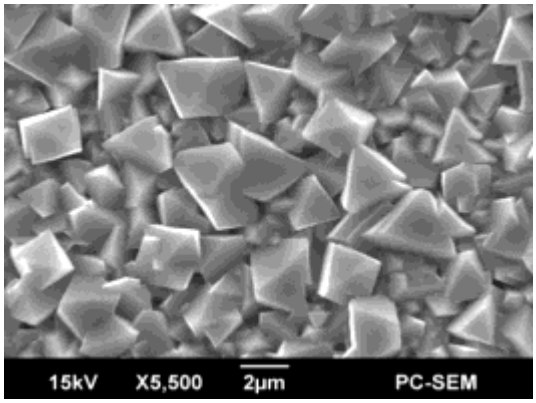


Рисунок 2 - Микроструктура пленки $Sn_2P_2S_6$ (увеличение в 5500 раз)

Для проведения электрофизических измерений на поверхность пленок методом термического испарения в вакууме наносили электроды из алюминия. Относительная диэлектрическая проницаемость изделия составила $\varepsilon^T_{33}/\varepsilon_o$ = 70 – 90 и пьезочувствительность γ пьезоэлектрических пленок $Sn_2P_2S_6$ на низких частотах при объемном возбуждении составляет 55 – 57 мкВ/Па.

Полученные данные микроструктурных исследований свидетельствуют о том, что гипотиофосфат олова, полученный твердофазным синтезом, может использоваться в качестве исходного вещества для получения пленок.

Таким образом, изучение морфологии, структурных параметров и электрофизических свойств пленок $Sn_2P_2S_6$, полученных методом вакуумного термического испарения в квазизамкнутом объеме на алюминиевых и стеклянных подложках, показало, что пленки являются поликристаллическими со структурой кристаллитов, аналогичной структуре исходного монокристалла.

1. Майор, М.М. Пьезоэлектрический эффект в монокристаллах $Sn_2P_2S_6$ / М.М.Майор, Ю.М.Высочанский, И.П.Приц, Ш.Б.Молнар, В.Ю.Сливка // Изв. АН СССР. Неорган. матер. - 1991. - Т. 27. - № 3. - С.604 – 606
2. Санджиев Д. Н. и др. Особенности диэлектрических свойств тонких сегнетоэлектрических пленок Sn2P2S6, полученных методом термического испарения //Журнал технической физики. – 2009. – Т. 79. – №. 11.

КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ КАРБИДА И НИТРИДА КРЕМНИЯ

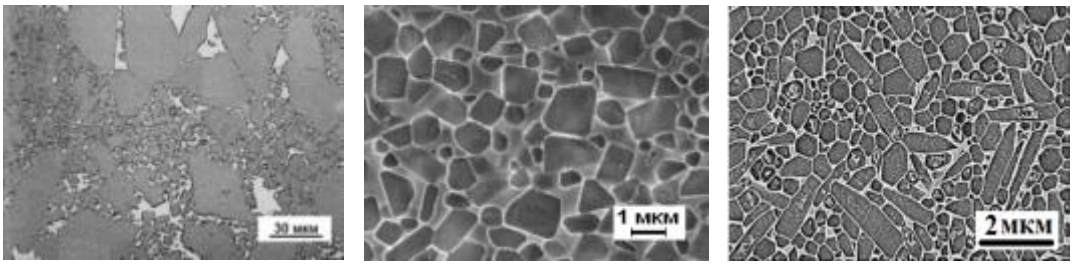
Перевислов С.Н., Слабов В.С.
Санкт-Петербургский Государственный Технологический институт (Технический университет), Санкт-Петербург
perevislov@mail.ru

Современная конструкционная керамика требует создания материалов, обладающих одновременно высокой твердостью и прочностью, высокотемпературной и коррозионной стойкостью, низким удельным весом и высокой трещиностойкостью. Отвечают всем перечисленным свойствам материалы на основе ковалентных соединений карбида и нитрида кремния [1].

Плотные материалы на основе SiC и Si_3N_4 получают методами реакционного, жидкофазного спекания и горячего прессования. Несмотря на широкое распространение того или иного метода изготовления изделий конструкционного назначения каждый из них имеет как свои достоинства, так и недостатки [1].

Реакционно-спеченный (самосвязанный) карбид кремния (SiSiC) наиболее распространенный вид керамических материалов, широко использующийся для производства конструкционных износостойких и динамически устойчивых материалов в промышленном масштабе [2]. Получают SiSiC пропиткой жидким или газообразным кремнием пористых заготовок из карбида кремния и технической сажи до формирования практически беспористого (П ≤ 0,5 %) материала (рис. 1,а). Положительной особенностью SiSiC-материалов является спекание при относительно низкой температуре (~1600°С), использование крупных исходных

порошков SiC, безусадочное спекание. К недостаткам можно отнести значительное содержание $Si_{ост}$ (5-15 % об.), что ограничивает высокотемпературную область его использования SiSiC (таблица 1).



а) б) в)

Рис. 1. Микроструктуры материалов: а) SiSiC; б) LPSSiC (15% YAG); в) HPSN (5% YAG)

Жидкофазно-спеченные материалы (LPSSiC) получают спеканием SiC ($d_{0,5}$ ≤ 1 мкм) с оксидами (10-20 % масс.) при температурах 1850-1950°C (рис. 1,б). LPSSiC-материалы более коррозионно- и температуроустойчивые ($T_{рабочая}$ ≈ 1450°C в воздушной атмосфере) [3]. Однако, высокая температура спекания, в отличие от SiSiC и большая усадка (до 20 %) ограничивают ряд изделий, производимых этим методом (таблица 1).

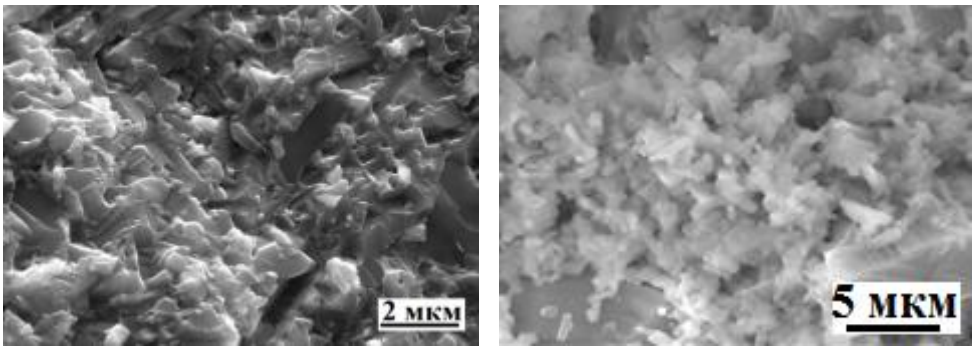
Таблица 1 – Физико-механические и высокотемпературные свойства керамики

Материал	ρ±0,02, г/см^3	$\sigma_{изг}^{20}$±10, МПа	$\sigma_{изг}^{1200}$±10, МПа	$\sigma_{сж}^{20}$±20, МПа	K_{1C}±0,2, МПа·м$^{1/2}$	HV±0,2, ГПа	Рабоч. темп-ра, °C	
							Защитн. атмосф.	Воздушн. атмосф.
SiSiC	3,05	400	150	1200	3,5	22	1300	1200
LPSSiC	3,20	500	400	2000	5,5	21	1600	1450
HPSiC	3,15	750	500	2200	6,5	26	1700	1500
HPSN	3,20	900	500	2800	7,5	20	1600	1400
SSN	3,18	650	400	1700	6,0	18	1450	1350
RBSN	2,85	300	250	1300	4,5	16	1600	1500

Горячепрессованные карбид кремния (HPSiC) и нитрид кремния (HPSN) получают спеканием тонких порошков α-SiC или β-Si_3N_4 с небольшим количеством (до 5-10 % масс.) оксидных добавок (рис. 1,в). Материалы обладает повышенным уровнем механических характеристик (таблица 1). К недостаткам метода горячего прессования [4] относится высокая энергоемкость и невозможность получения изделий сложной геометрической формы без дополнительной механической обработки, что ограничивает промышленное производство изделий.

Широкое распространение в промышленности получил спеченный нитрид кремния (SSN), в процессе спекания которого происходит самоармирование структуры (рис. 2,а), что

придает спеченному материалу повышенные прочностные свойства (таблица 1) [5]. Недостатком SSN является снижение твердости, по сравнению с LPSSiC-материалами.



а) б)

Рис. 2. Микрофотографии материалов: а) SSN; б) RSSN

Реакционно-связанный (азотированный) нитрид кремния (RBSN) получают спеканием материала, состоящего из композиции «Si_3N_4-Si» в атмосфере азота при температуре ≥1600°C (таблица 1). В процессе азотирования создается структура, состоящая из зерен нитрида кремния скрепленных тонкими вытянутыми зернами Si_3N_4 (аналогами нитевидных кристаллов) (рис. 2,б) [6]. RBSN-материалы отличается высокотемпературной стойкостью. К достоинствам RBSN можно отнести низкую температуру спекания, небольшую усадку, использование крупных исходных порошков и возможность формования крупных изделий сложной геометрической формы.

Изделия конструкционного назначения должны обладать комплексом свойств, определяемым условиями их эксплуатации:

- Механические свойства – $\sigma_{изг}$, K_{1C}. Для повышения уровня свойств в состав материала вводят наноразмерные порошки, используют растворные методы перемешивания исходных компонентов, формуют заготовки методом гидростатического (объемного) прессования, спекают в компрессионных печах и в установках SPS;

- Коррозионностойкие материалы. Используют твердофазно-спеченный карбид кремния (SSiC) и LPSSiC с минимальным содержанием спекающих добавок;

- Эрозионностойкие материалы. Для повышения уровня свойств используют композиционные материалы системы Si_3N_4-AlN, Si_3N_4-BNгекс;

- Трибологические свойства. Применяют «силицированные графиты», либо SiC-материалы с добавками «графита» или «BNгекс», а также композиты «SiC-B_4C-C»;

- Высокотемпературные материалы. Рекристаллизованный SiC, SSiC и RBSN-материалы;

- Динамически-стойкие материалы. Для повышения уровня свойств в состав SiSiC, LPSSiC и HPSiC (HPSN)-материалов вводят волокна C_f и SiC_f или нитевидные кристаллы SiC_w и Si_3N_{4w}.

Применяя методы модифицирования структуры и консолидации керамики, регулируя гранулометрический состав и технологические условия формования и спекания материалов на основе карбида и нитрида кремния можно получать изделия с новым повышенным комплексом механических и эксплуатационных свойств.

1. Гаршин А.П., Гропянов В.М., Зайцев Г.П., Семенов С.С. Керамика для машиностроения. М.: ООО «Научтехлитиздат», 2003. 384 с.
2. Перевислов С.Н., Маев А.В. // Труды конференции ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей». СПб: ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей», 2011. С. 25-29.
3. Перевислов С.Н., Чупов В.Д., Томкович М.В. // Вопросы материаловедения, 2011. Т. 72(1). С. 123-129.
4. Briggs J. Engineering ceramics in Europe and the USA // Enceram, Menith Wood. UK: Worcester, 2011. 331 p.
5. Каргин Ю.Ф., Лысенков А.С., Ивичева С.Н. и др. // Неорганические материалы, 2010. Т. 46(7). С. 799-803.
6. Перевислов С.Н. // Вопросы материаловедения, 2013. Т. 74(2). С. 45-52.

ЭЛЕКТРОННЫЙ И ИОННЫЙ ТРАНСПОРТ В ДОПИРОВАННЫХ ТИТАНАТАХ ВИСМУТА СО СТРУКТУРОЙ ТИПА ПИРОХЛОРА

Пийр И.В.[1], Королева М.С.[1], Краснов А.Г.[1], Пискайкина М.М.[2]
[1]*Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар*
[2]*Ухтинский государственный технический университет, Ухта*
piyr-iv@chemi.komisc.ru

Титанаты висмута со структурой типа пирохлора, допированные элементами с соразмерными или меньшими ионными радиусами по сравнению с ионным радиусом висмута, устойчивы в широком интервале температур вплоть до температур плавления (≈1200 ^{o}C). Тип допанта определяет катионное распределение, области гомогенности и физико-химические свойства соединений $Bi_{2(1,6)}MTi_2O_{7-\delta}$, на где M- 3d элементы (Cr, Mn, Fe, Cu, Zn ,Mg,).

На основании результатов синтеза, рентгеноструктурного анализа, измерений пикнометрической плотности установлено преимущественное распределение атомов допирующих элементов в А- позициях структуры пирохлора. В случае медь- и марганецсодержащих титанатов висмута могут быть получены соединения с достаточно большой концентрацией замещающего металла, что связано с замещением значительной доли атомов титана, занимающих В-позиции.

Показано, что в большинстве допированных титанов висмута со структурой типа пирохлора проявляется смешанная проводимость, обеспеченная электронными и ионными носителями заряда. Распределение допантов в В позициях структуры пирохлора обуславливает доминирование электронного типа проводимости соединений. Доминирование ионного типа проводимости выявлено для допированных титанатов висмута

с дефицитным по висмуту составах, в которых атомы допирующих элементов распределяются в А-позициях структуры пирохлора.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-03-09173)

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ЦИНКСОДЕРЖАЩИХ ТИТАНАТОВ ВИСМУТА

Пискайкина М.М.[1], Пийр И.В.[2]

[1]*Ухтинский государственный технический университет, Ухта*

[2]*Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар*

PiskaykinaMM@yandex.ru

Диэлектрическая керамика широко используются в области микроэлектронных технологий. При уменьшении размера микроэлектронных схем, где требуется высокая диэлектрическая постоянная и низкие диэлектрические потери, соединения со структурой пирохлора привлекают все большее внимание. Проводимость соединений зависит от состава, степени разупорядочения, типа и размера катионов, параметров кристаллической решетки, микроскопической структуры и температуры [1]. Отклонения от стехиометрического состава в пирохлорах $A_2B_2O_7$ вызывают изменения в степени упорядочения и физических свойствах [2].

Однофазные цинксодержащие титанаты висмута со структурой пирохлора получены методом сжигания нитрат-органических прекурсоров, установлена область гомогенности соединений $Bi_{1.6}Ti_2Zn_xO_{7-\delta}$ ($0.05 \le x \le 0.6$). Выполнено ДСК и ТГ исследование, определены температуры плавления пирохлоров цинксодержащих титанатов висмута. Изучена проводимость $Bi_{1,6}Zn_xTi_2O_{7-\delta}$ ($0,05 \le x \le 0,6$) в диапазоне температур 150-750°С.

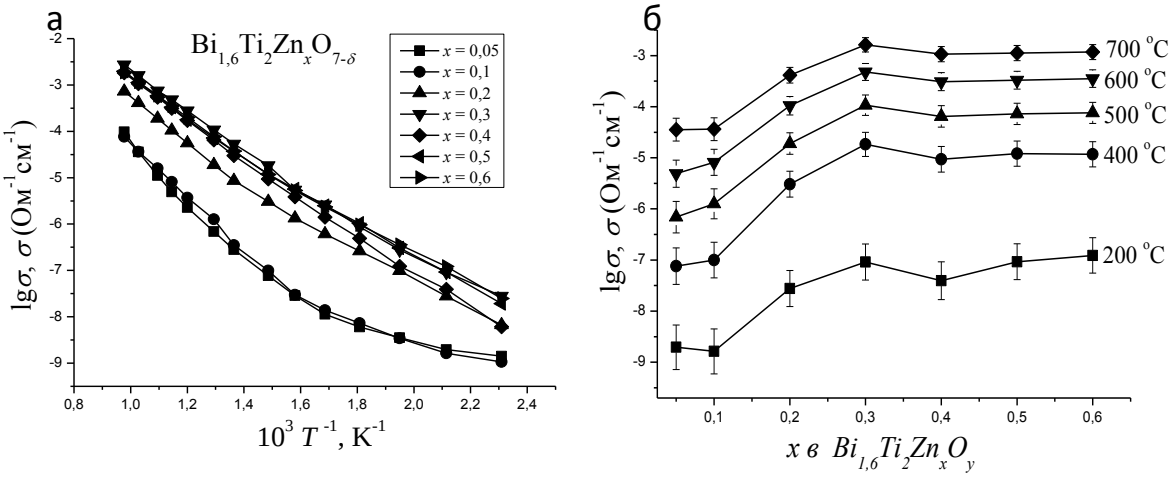


Рис. 1. Температурная зависимость проводимости $Bi_{1,6}Zn_xTi_2O_{7-\delta}$ при 1 кГц (а) и концентрационная зависимость σ при 1 кГц (б).

Показано, что с увеличением содержания цинка до x = 0,2 проводимость увеличивается на 1,5 порядка во всем диапазоне температур (рис.1), что можно объяснить распределением атомов цинка в позициях висмута и увеличением подвижных атомов кислорода O` подрешетки $Bi_2O$`. При x > 0,2 проводимость не изменяется, что может быть обусловлено началом распределения атомов цинка в позициях титана и образованием вакансий в позициях кислорода (O) в подрешетке TiO_6, число подвижных атомов кислорода O` при этом не меняется.

Выполнено сравнение пикнометрических и рентгенографических плотностей соединений, а также анализ данных по рентгеновской дифракции порошков $Bi_{1,6}Zn_xTi_2O_{7-\delta}$ (x=0,4, 0,5) методом Ритвельда. Установлено, что атомы цинка в них распределяются как в позициях висмута, так и в позициях титана.

В пирохлорах $Bi_{1,6}Zn_xTi_2O_{7-\delta}$ (x=0,2, 0,5) установлена протонная проводимость по повышению проводимости во влажной атмосфере при 150-500°C (рис. 2).

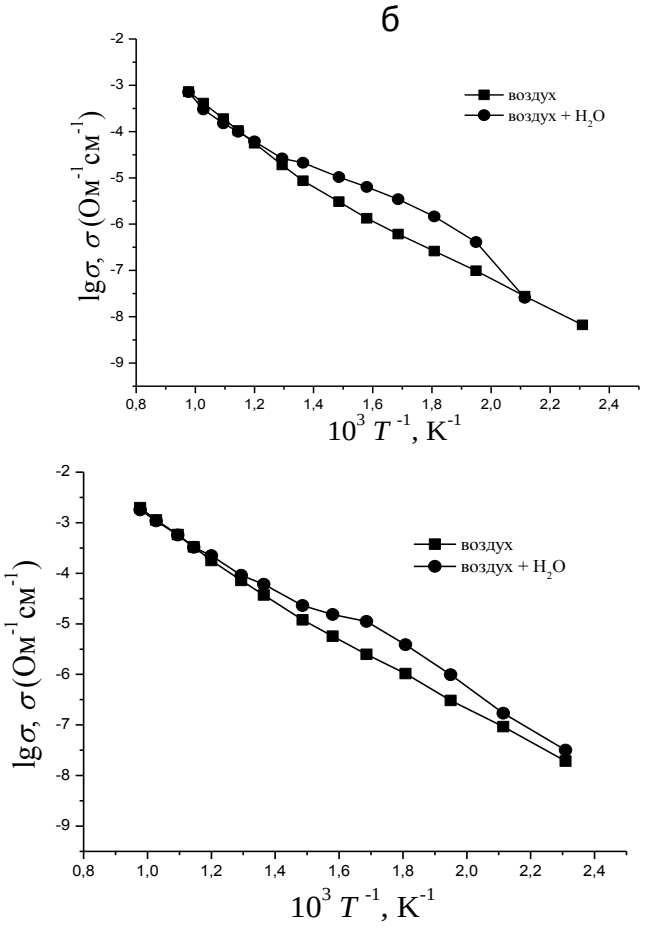


Рис. 2. Температурная Зависимость проводимости $Bi_{1,6}Zn_{0.2}Ti_2O_{7-\delta}$ (а), $Bi_{1,6}Zn_{0.5}Ti_2O_{7-\delta}$ (б) в атмосфере сухого и влажного воздуха.

1. Wuensch, B.J., Eberman, K.W., Heremans, C., et al., Connection between Oxygen-Ion Conductivity of Pyrochlore Fuel-Cell Materials and Structural Change with Composition and Temperature, Solid State Ionics, 2000, vol. 129, pp. 111–133.

2. Staneck, C.R., Minervini, L., and Grimes, R.W., Nonstoichiometry in $A_2B_2O_7$ Pyrochlores, J. Am. Ceram. Soc., 2002, vol. 85, no. 11, pp. 2792–2798.

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПРЕКУРСОРОВ СИСТЕМЫ (Ce –TZP) –Al_2O_3 НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ

Подзорова Л.И., Ильичёва А.А., Пенькова О.И., Антонова О.С.,
Баикин А.С., Коновалов А.А., Шворнева Л.И.
ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова, Москва
podzorova@pochta.ru

Основным сдерживающим фактором применения оксидной керамики в качестве конструкционных материалов является присущая им низкая сопротивляемость хрупкому разрушению. Одним из значимых вариантов повышения данного параметра представляется создание наноструктурированных материалов. Базой для такого усовершенствования конструкционных керамик стало использование исходных порошков высокой дисперсности, синтезируемых методами плазмохимии, криохимии и разновидностями «мягкой химии» (по терминологии акад. Третьякова Ю.Д.). Последние обеспечивают получение гомогенных порошков сложного состава, тем самым, снижая вероятность структурных трансформаций, влияющих на инициирование и распространение микротрещин.

Цель настоящей работы: выявить влияние модифицирования системы Al_2O_3 – ZrO_2 – CeO_2 катионами Mg^{+2}, Ca^{+2} , Y^{+3} и Yb^{+3}, проводимой на стадии золь-гель синтеза прекурсоров нанопорошков, на фазовый состав и механические свойства керамических композитов на их основе, содержащих от 10 до 35 мол.% Al_2O_3.

В работе представлены результаты исследования методами: ДСК, низко-температурной адсорбции азота, дифрактометрии, электронной и атомно-силовой микроскопии, а также определения предела прочности при изгибе и коэффициента трещиностойкости к1с, выполненном методом трехточечного изгиба.

Порошки, полученные после термообработки ксерогелей, имели высокую дисперсность, индивидуальные частицы находились в наноразмерном диапазоне, изменяясь в интервале от 30 до 50 нм, соответственно, содержанию аморфизированной фазы Al_2O_3.

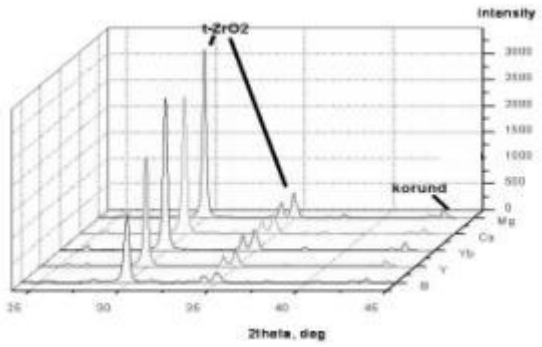


Рис. 1. Фрагменты дифрактограмм порошков

В фазовом составе нанопорошков преобладающей фазой идентифицируется фаза твердого раствора Т–ZrO_2 , вплоть до кристаллизации α- Al_2O_3, что иллюстрирует рис.1, где представлены фрагменты дифрактограмм порошков, термообработанных при 1300°С.

После спекания компактов нанопорошков фазовый состав композитов претерпевал изменения в зависимости от модифицирующего катиона. В композитах, модифицированных Mg^{+2} и Ca^{+2}, происходит формирование двух алюмосодержащих фаз: корунда и сложнооксидных соединений гексаалюминатов магния и кальция. При этом модифицирование Mg^{+2} инициирует распад твердого раствора на основе Т – ZrO_2 с образованием твердого раствора на основе М – ZrO_2 [1] . В композитах, модифицированных Y^{+3} и Yb^{+3}, определяются фазы корунда и твердого раствора на основе F – ZrO_2. В базовых и модифицированных Y^{+3} и Yb^{+3} композитах формируется двухзёренная микроструктура, а в композитах, модифицированных катионами Mg^{+2} и Ca^{+2} , наблюдается трехзеренная микроструктура, отвечающая двум алюмосодержащим и одной цирконийсодержащей фазам. Показано, что длиннопризматические зёрна соответствуют гексаалюминатам магния и кальция. Установлено положительное влияние модифицирования катионами Ca^{+2} на прочностные характеристики композитов, что отражено в таблице 1 .

Таблица 1. Сравнительные параметры композитов

Параметры	Ед.изм.	Значения					
Al_2O_3,	мол %	10	10	20	20	35	35
CaO	мол %	0	1	0	1	0	1
ρ отн.	%	99,0	99,2	99,2	99,5	99,2	99,5
$\delta_{ср}$.	МПа	650	850	700	900	750	950
K_{1c}	МПа ·м $^{1/2}$	11	13	11	12	11	12
H	ГПа	10	10	11	11	12	12

Образование в композите гексаалюмината кальция – церия ($CaCe\ Al_{11}O_{18}$) , формирующего в виде длиннопризматических зерен, оказало существенное влияние на повышение устойчивости к хрупкому разрушению композита, достигаемое за счёт суммирования эффектов трансформационного и дисперсионного упрочнения.

Работа выполнена при поддержке Программы фундаментальных исследований ОХНМ РАН

1. Подзорова Л.И., Шворнева Л.И., Ильичёва А.А., Аладьев Н.А., Пенькова О.И. // Неорганические материалы. 2013.Т.49. №4. С.389 – 394.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА РАЗМЕР ЧАСТИЦ СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ, ТЕМПЕРАТУРЫ СПЕКАНИЯ И МИКРОСТРУКТУРУ КЕРАМИК ЦТС-19

Половинкин Б.С.[1], Нагаенко А.В.[2], Андрюшина И.Н.[1]

[1]*Южный федеральный университет, Научно-исследовательский институт физики, Ростов-на-Дону*

[2]*Южный федеральный университет, НКТБ «Пьезоприбор», Ростов-на-Дону*

polo-sb@yandex.ru

Сегнетопьезокерамические материалы на основе твёрдых растворов (ТР) цирконата-титаната свинца, $Pb(Ti,Zr)O_3$ (ЦТС), благодаря высокой пьезоэлектрической активности и возможности направленного изменения электрофизических характеристик путем варьирования химического состава, находят широкое практическое применение в различных областях электроники, системах связи, приборостроении и многих других. Одним из наиболее значимых материалов, является ЦТС-19, отличающийся повышенной чувствительностью к механическому напряжению. Он находит широкое применение в ультразвуковых устройствах и гидроакустике.

Однако параметры этого материала характеризуются значительным разбросом значений, зависящим от термодинамической предыстории: природы реагентов, температуры

спекания, наличия примесных фаз, дефектности структуры, вариации размеров исходных частиц, микроструктуры керамических спёков. Кроме того, спекание ЦТС-19 по обычной керамической технологии осуществляется при высоких температурах (*$T_{сп}$~1300ºС), а относительные плотности образцов* ($\rho_{отн}$) *не достигают 90%.*

Одним из наиболее эффективных и простых способов, позволяющий снизить $T_{сп}$, а также резко сократить интервал возможных вариаций размеров исходных частиц и, как следствие, сформировать монозёренную структуру и добиться лучшей воспроизводимости электрофизических свойств, является высокоэнергетический помол – механоактивация (МА).

Настоящая работа посвящена установлению корреляционных связей между режимами механоактивации, гранулометрическим составом синтезированных продуктов и микроструктурой промышленного керамического материала ЦТС-19.

Все образцы получены твердофазным синтезом из оксидов PbO и ZrO_2 марки «ч», TiO_2 и Nb_2O_5 марки «осч»; $SrCO_3$ марки «ч.д.а». Механоактивацию (МА) синтезированных продуктов осуществляли в шаровой планетарной мельнице АГО-2, время активации составило 10, 15 и 20 мин. На основе серии пробных обжигов выбраны оптимальные режимы синтеза, составившие T_1=950°С, T_2=970°С, τ_1= τ_2=5ч; температуры спекания ($T_{сп}$) варьировались в пределах: $T_{сп}$=1220-1390ºС (без МА) и 1260-1300ºС (с МА). Микроструктуру спечённых керамик оценивали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6390L.

Гранулометрический анализ материала показал, что в неактивированных составах размер частиц изменяется в крайне широких пределах. Это может быть одной из причин невоспроизводимости свойств материала, и, в частности, определять разброс значений относительной диэлектрической проницаемости от 600 до 1600.

Из рис 1. видно, что активирование синтезированного порошка в течение 20 минут приводит к снижению разброса размеров частиц, то есть, фактически, формированию монозёренной структуры и, следовательно, улучшению эксплуатационных параметров материала ЦТС-19.

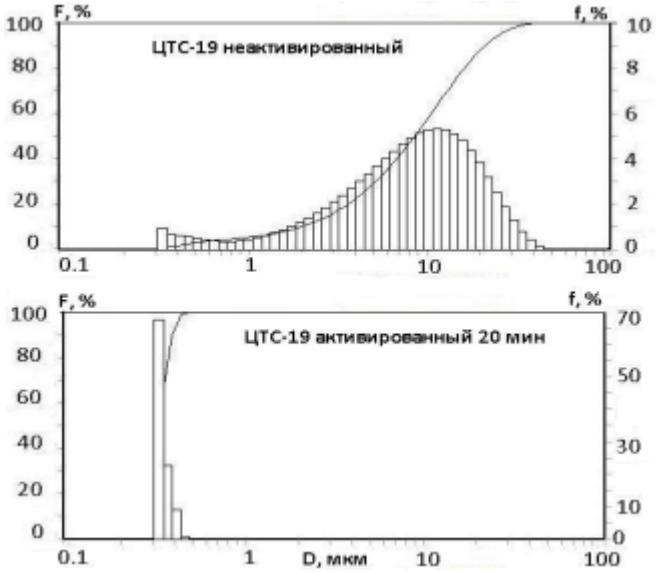


Рис.1 Интегральные функции распределения F(D) и плотности распределения f(D) частиц по размеру:
а) без активации; б) с активацией

В табл. 1, 2 представлены результаты спекания керамик ЦТС-19.

$T_{сп}$ подбирались экспериментально в широком температурном интервале, с последующим измерением $\rho_{эксп}$. Использование МА позволило снизить $T_{сп}$, при этом удалось достичь максимальной плотности керамик при $T_{сп}$=1260ºС.

Анализ таблиц показывает, что использование методов механической активации позволяет значительно повысить экспериментальную плотность изученных материалов, что свидетельствуют о повышении качества керамики. При этом видно, что оптимальных результатов удается добиться при активации в течение 20 мин.

Таблица 1. Зависимость $\rho_{эксп}$ от $T_{сп}$

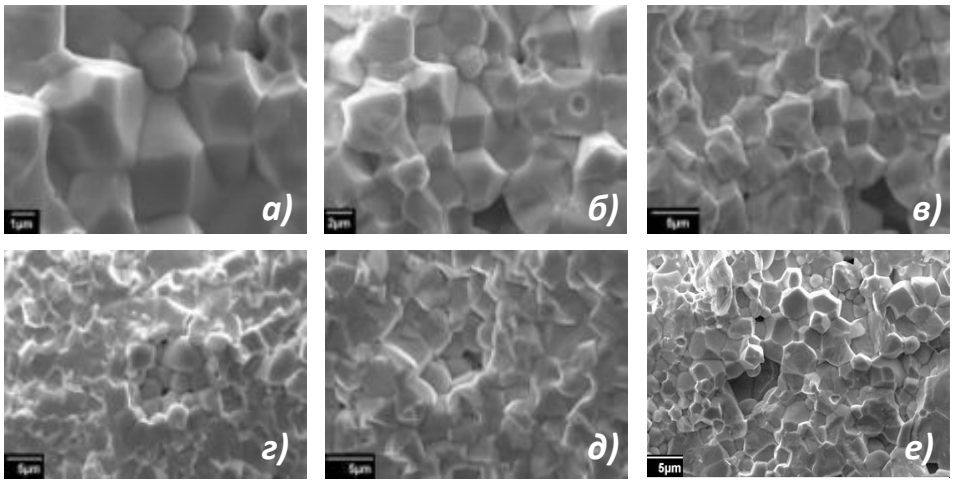
$\rho_{эксп.}$ *г/см*^{3} / $T_{сп}$,°С; 1,5 ч	ЦТС-19			
	Без активации	С активацией		
		10 мин	15 мин	20 мин
1220	5,55			
1260	6,36	7,48	7,46	7,46
1280	6,06			7,35
1300			7,07	7,26

1340	6,49			
1390	6,81			

Таблица 2. Зависимости $\rho_{эксп}$, $\rho_{рент}$, $\rho_{отн}$ от времени активации

время активации, мин ($T_{сп}$=1260ºС)	ЦТС-19		
	$\rho_{эксп}$, *г/см*^{3}	$\rho_{рент}$, *г/см*^{3}	$\rho_{отн}$, %
0	6,36	7,86	80,84
10	7,48	7,95	94,09
15	7,46	7,93	94,07
20	7,46	8,04	92,78

Анализ результатов исследования зеренного строения керамик показал, что использование МА-приёмов позволяет помимо значительного (почти вдвое) уменьшения размера зерен добиться роста однородности зёренного ландшафта, проявляющейся в формировании кристаллитов правильной формы с четко выраженными узкими границами. Очевидно, наблюдаемое является следствием как измельчения исходных веществ и роста относительной площади поверхности контактирующих при гетерогенных процессах частиц, так и насыщенностью их дефектами, благоприятствующими протеканию массопереноса при рекристаллизационном спекании исходных дисперснокристаллических сред.



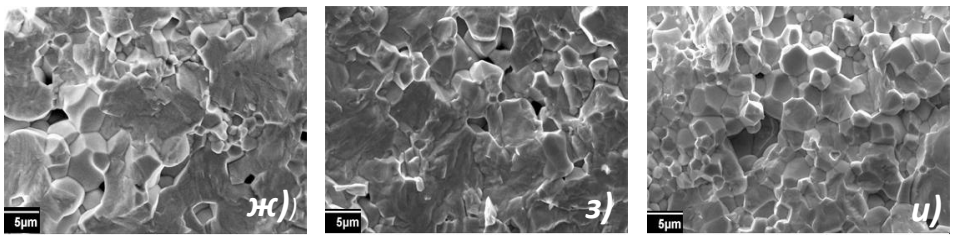


Рис.2 (*а-в* – без МА; *г-е*- различные режимы МА; *ж-и* МА-спеченные образцы при разных температурах спекания)

Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» и «Высокие технологии» Южного федерального университета при поддержке Минобрнауки РФ: базовая и проектная части гос. задания (тема № 1927, Задание № 3.1246.2014/К, проект № 213.01-2014/012-ВГ).

Выражаем благодарность н.с. Шилкиной Л.А. за проведение рентгенографического эксперимента, к.ф-м.н. Вербенко И.А. за научное руководство работой.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Потешкина А.А.[1,2], Уваренкова Ю.А.[1], Иванова В.И.[1]

[1]*АО «НИИ «Феррит-Домен», Санкт-Петербург*

[2] *СПБГТИ(ТУ), Санкт-Петербург*

uvarenkova_domen@mail.ru

Керамические материалы с низкой температурой обжига на полимерных ленточных носителях с нормированными и высокостабильными параметрами, весьма актуальны для электронной промышленности. Порошковые материалы после нанесения на ленту могут быть использованы при производстве высокоплотных трехмерных структур со встроенными элементами. С их помощью также могут быть реализованы СВЧ устройства спутниковой, радиорелейной связи.

Температура спекания керамики достигает высоких значений T>1300°C. Для снижения этой температуры до значений, используемых в технологии низкотемпературной совместнообжигаемой керамики T≤ 1000°C применяются различные добавки, как правило, стеклообразующие компоненты [1] или понижение температуры достигается за счет подбора компонентов химического состава [2],[3].

Целью данной работы является получение керамических материалов с низкой температурой обжига, диэлектрической проницаемостью ε´=9-13, малым значением тангенса угла диэлектрических потерь < $1\cdot10^{-3}$ и плотностью не ниже $0{,}95\rho_{теор}$.

Способ получения керамики заключается в добавлении к синтезированным порошкам двух марок керамики 13 МТ и 20 МСТ смеси химических компонентов, снижающих температуру спекания (ZnO, B_2O_3, SiO_2). Исходные компоненты каждой марки $MgCO_3$, TiO_2 (13 МТ) и $MgCO_3$, TiO_2, $CaCO_3$ (20 МСТ) тщательно перемешиваются алундовыми мелющими телами в шаровой мельнице в дистиллированной воде 20-24 часа. Высушенную смесь протирают через капроновое сито и синтезируют при температуре 1200-1250 °С в течении 4-6 часов. В готовые синтезированные керамические порошки данных марок вводилась смесь из химических компонентов (30; 50; 70 % dtc/) для снижения температуры спекания и по режиму аналогичному первому проводился помол.

Далее изготавливался пресспорошок из которого прессовались объемные образцы в виде пластин 38×9×6 мм. Обжиг образцов проводился при температурах от 800 до 1100 °С с выдержкой два часа. В результате процесса обжига осуществлялись окончательный синтез и спекание керамического материала.

На опытных образцах измерялись: плотность, водопоглощение и диэлектрические свойства на частоте f=10 ГГц резонансным методом по стандартной методике.

Далее в таблице приведены химический состав, температурный режим и характеристики полученных образцов. Так же для сравнения показаны образцы марок 20МСТ(№1) и 13МТ (№5). Образец №6 получен при температуре 1100°С, что выше необходимой величины и нами далее не рассматривается. При большом разбавлении (70%) стеклообразующими компонентами удалось снизить $T_{спек}$ до 900-950°С.

Таблица 1. Свойства образцов при минимальном водопоглощении.

№ п/п	Марка керамики, % вес	Смесь хим. компонентов,% вес	Температура спекания,°С	Плотность,г/см^3	ε′	tgδε	W,%
1	20МТС – 100	0	1350	3,60	20	$3\cdot10^{-4}$	0,05
2	20МСТ – 70	30	950	3,43	12,7	$8,5\cdot10^{-4}$	0,05
3	20МСТ – 50	50	950	3,52	13,75	$7,9\cdot10^{-4}$	0,05
4	20МСТ – 30	70	900	3,43	11,75	$1,1\cdot10^{-3}$	0,06

5	13МТ– 100	0	1350	3,50	13	$2\cdot10^{-4}$	0,05
6	13МТ– 70	30	1100	3,32	9,7	$4,6\cdot10^{-4}$	0,05
7	13МТ– 50	50	1000	3,31	10,3	$5\cdot10^{-4}$	0,05
8	13МТ– 30	70	950	3,50	9,0	$8,9\cdot10^{-4}$	0,03

В результате выполненного исследования получены материалы с ε´от 9,0 до 13,75, которые хорошо спекаются при T≤1000°C (W≤0,05%) и имеют не высокие диэлектрические потери $tg\delta_\varepsilon<1,1\cdot10^{-3}$. Полученные порошки могут быть использованы для литья лент на полиамидную основу в LTCC-технологии.

1. Патент № 2410358. Авторы Сытилин С. Н. и др. НПП «Исток»
2. Патент США № 8173.565 май 2012г. авт. Katsube, Tsugoshi. «Murata».
3. Потешкина А. А., Уваренкова Ю. А., Иванова В. И. Низкотемпературные порошковые наполнители для технологии LTCC , Электроника и микроэлектроника СВЧ, всероссийская конференция СПБГЭТУ, сборник статей конференции т. 1.сСанкт-Петербург, 2015 – 351 с.

РАДИОПРОЗРАЧНАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $Li_2O–Al_2O_3–SiO_2$

Прыткина М.С., Федоренко Е.Ю.

Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков

prytkina8@gmail.com

Головной антенный обтекатель является одним из наиболее важных элементов конструкции летательного аппарата, который в значительной мере определяет аэродинамические характеристики и точность наведения на цель. Для изготовления обтекателей используют радиопрозрачные материалы, свойства которых обеспечиваются малыми диэлектрическими потерями ($tg\delta = 10^{-2}\div10^{-5}$, $\varepsilon < 10$) и низким значением коэффициента отражения радиоволн [1].

К радиопрозрачным материалам предъявляется ряд жестких требований, касающихся их термостойкости, стойкости к эрозионному воздействию, механическим нагрузкам, низкому значению ТКЛР, диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь. В качестве перспективного материала рассматривается сподуменовая керамика, так как она обладает необходимым комплексом свойств [2].

Основой для синтеза сподуменовой керамики служила система $Li_2O–Al_2O_3–SiO_2$, проектирование состава осуществляли в пределах элементарного треугольника «$Li_2Al_2Si_4O_{12}–Li_2Al_2Si_2O_8–Li_2SiO_3$» [3]. Разработку модельных составов масс осуществляли с

учетом стехиометрического состава сподумена. При разработке использовали техническое и природное сырье, что позволило исследовать степень завершенности образования фаз в зависимости от использованного сырья. Синтез керамики осуществляли при температуре 1250 °С, с выдержкой в час.

Степень завершенности процессов фазообразования сподумена в полученных образцах изучали с помощью рентгенофазового анализа (рис 1).

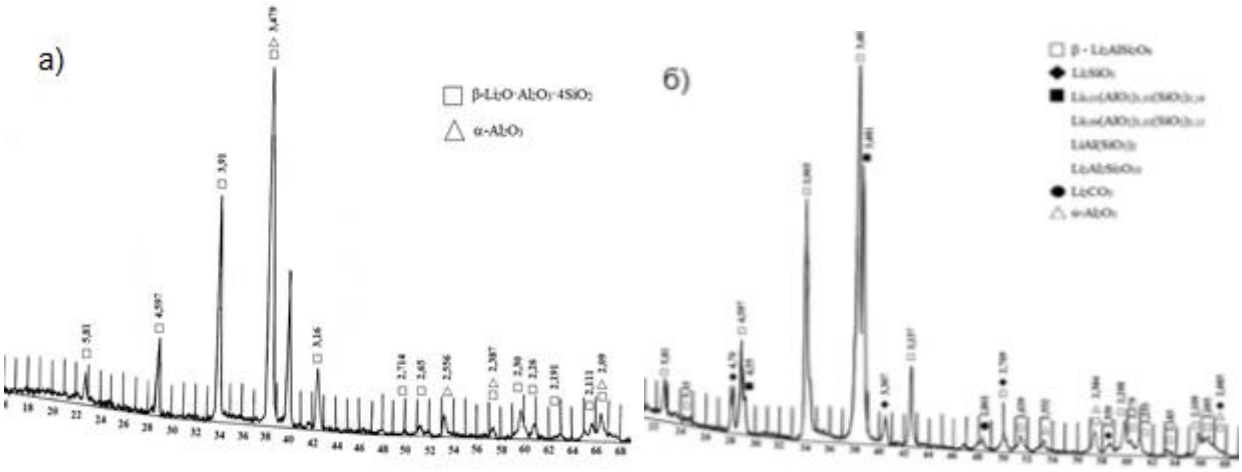


Рис. 1 – Рентгенограммы образцов сподуменовой керамики из: а) природного сырья; б) технического сырья

Было установлено, что при использовании природного сырья наблюдается наиболее полное фазообразование сподумена, в то время как при использовании технического сырья появляются рефлексы промежуточных фаз (силикатов лития), что свидетельствует о не завершении процессов образования сподумена.

В лабораторных условиях были определены физико-химические и электрофизические свойства образцов, изготовленных из природного (ПС), и технического сырья (ТС) (табл. 1).

Таблица 1 – Свойства полученных материалов

Свойства	ПС	ТС
Плотность, г/см3	1,61	1,315
Водопоглощение, %	1,82	15,8
Пористость %	2,93	20,77
Диэлектрическая проницаемость	8,6	8,8
Тангенс угла диэлектрических потерь	0,006	0,0075

Было установлено, что сподуменовая керамика, синтезированная при температуре 1250 °С имеет большой уровень спекания, что характеризуется величиной водопоглощения

W = 1,82 %, и имеет удовлетворительное значение диэлектрической проницаемости ε = 8,6 и тангенса угла диэлектрических потерь tg δ = 0,006. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования данного материала в качестве радиопрозрачного.

1. Михеев С.В. Керамические и композиционные материалы в авиационной технике / С. В. Михеев, Г. Б. Строганов, А. Г. Ромашин. –М.: Альтекс, 2002. – 275 с.
2. Лазаренко Е. К. Курс минералогии / Е. К. Лазаренко – М.: Высшая школа, 1970.
3. Торопов Н.А. Диаграммы состояния силикатных систем: Справочник. – Вып. 3. Тройные системы / Н. А. Торопов и др. – Л.: Наука, 1072. – 448 с.

МИНЕРАЛОГО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ БОКСИТОВ ВЕЖАЮ-ВОРЫКВИНСКОГО МЕСТОРЖДЕНИЯ КАК КЕРАМИЧЕСКОГО СЫРЬЯ

Размыслов И.Н.
Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар
z-project@bk.ru

В результате возрастающего производства керамики актуальную проблему приобретает вовлечение природного минерального сырья, включая бокситы Тимана. По наличию запасов, качеству бокситов, условиям разведанности и технико-экономическим показателям бокситовые месторождения Среднего Тимана оцениваются как надежная сырьевая база для строительства крупного бокситодобывающего предприятия. В настоящее время бокситы поставляются на алюминиевые заводы Урала, служат сырьем для абразивной и огнеупорной промышленности России. Их применение не ограничивается сырьем для производства глинозёма. Бокситы также могут быть использованы для производства керамики с электропроводящими свойствами, корундовой керамики, керамики стойкой к вибрациям, ударным воздействиям, кордиеритовой пористой керамики, которая может быть применима для изготовления фильтров для очистки воды [3, 4, 6].

Особенностью бокситов является их ультрадисперсное состояние, близкое к глинистым минералам (от 0,05 до 3 мкм), что позволяет использовать традиционные керамические технологии при создании новых материалов [1-5,7]. Свойства керамики будут зависеть от состава исходных бокситов. Например, невоспроизводимость технических характеристик связана с наличием неоднородностей в структуре материала. Очень важно исследование закономерностей формирования нано- и субмикроструктуры материалов, включая керамические или композиционные, и установление корреляций строение материала [2].

Зачастую используют маложелезистые бокситы [3, 4, 6]. Входящие в состав бокситов минералы железа определяют её магнитные свойства. Для регулирования содержания железа в руде обычно используют различные методы магнитной сепарации.

Одним из вариантов решения данной проблемы представляется увеличение контрастности магнитных свойств минералов [1]. Существуют способы модифицирования минералов железа направленные на увеличение магнитной восприимчивости [5]. Нами было исследование влияние физических методов воздействия (термическая и радиационно-термическая обработка) на вещество боксита с целью увеличения магнитной восприимчивости железосодержащих минералов. Было установленно изменение магнитной восприимчивыости после обработки бокситов терморадиационным способом.

Выражаю благодарность своему научному руководителю Котовой Ольге Борисовне за ценные замечания и консультации, а также благодарю ЦКП «Геонаука» за помощь в проведении аналитических исследований.

Работа выполнена при поддержке проекта 15-11-5-33 *Программ УрО РАН.*

1. Вахрушев А. В., Лютоев В. П., Силаев В. И., Кристаллохимические особенности железистых минералов в бокситах Вежаю-Ворыквинского месторождения (Средний Тиман) // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2012. № 10. С. 14 – 18.
2. Голдин Б.А., Грасс В.Э., Истомин П.В., Секушин Н.А., Рябков Ю.И., Разработка наноструктурированных керамических композитов // Известия Коми научного центра УРО РАН, 2010, № 1. С. 16 – 22
3. Голдин Б.А.; Рябков Ю.И. Шихта для изготовления ударовязкой корундовой керамики // Патент 2096383.
4. Голдин Б.А., Секушин Н.А., Рябков Ю.И.. Электропроводящая керамика на основе маложелезистых бокситов Среднего Тимана. Сыктывкар 1992., с. 13
5. Котова О.Б., Вахрушев А.В., Бокситы Тимина: Минералого-технолгические особенности // Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН. 2011. № 3. С. 12 – 15.
6. Лютоев В.П., Силаев В.И., Пономаренко А.Н., Брик А.Б., Дудченко Н.А., Юшин А.А., Лысюк А.Ю., Шевчук С.С.. Преобразование структуры природных оксидов/оксигидроксидов железа в результате воздействия внешних факторов // Вестник института геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН, 2013, № 1 (217), с 20 – 25
7. Кривошапкина Е. Ф. Кривошапкин П. В.Дудкин Б.Н. Микропористая керамика кордиеритового состава на основе природного сырья // Известия Коми научного центра УРО РАН,№ 3 (7) / 2011 С 27 – 32.

ВЛИЯНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ПЕНТАОКСИДА НИОБИЯ НА СВОЙСТВА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СЕГНЕТОПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Резниченко Л.А., Вербенко И.А., Шилкина Л.А., Дудкина С.И.
Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, Ростов-на-Дону
ilich001@yandex.ru

В последние годы внимание отечественных и зарубежных исследователей сосредоточено на создании не содержащих токсичные элементы, прежде всего, свинец, сегнетопьезоэлектрических керамических функциональных материалов (СПКМ), что продиктовано введением новой законодательной базы, запрещающей использование его в электротехнических отраслях [1]. Наиболее перспективными кандидатами на роль основ таких СПКМ представляются ниобаты щелочных металлов (НЩМ), базовым исходным сырьевым реагентом которых является пентаоксид ниобия, содержащийся в шихтах в значительных количествах (по объему он занимает ~ 2/3 от общего объема материала. Это, наряду с тем, что Nb_2O_5 – наиболее термически устойчивый компонент из участвующих в синтезе НЩМ, «покрываемый» продуктами реакции, совершенно очевидно, что существенную роль в формировании структуры и свойств НЩМ и их твердых растворов (ТР) будет играть физико-химическое состояние этого монооксида (дефектное, полиморфное, гранулометрическое, катион-анионное, реологическое). Учитывая, что действующими Стандартами на Nb_2O_5 различных квалификаций не предусматриваются регламенты на практически все из названных характеристик (кроме примесных), представляется целесообразным установление зависимости свойств НЩМ от состояния исследуемого Nb_2O_5 и на этой основе определение требований, предъявляемых к Nb_2O_5, обеспечивающих оптимальность макроотклик ниобатных СПКМ.

Установлена немонотонная зависимость структурных (δ, χ)*, микроструктурных ($\overline{Д}$)*, электрофизических ($\varepsilon^T_{33}/\varepsilon_0$, K_p, d_{31}, V_R)* и механических свойств ниобатной сегнетокерамики (НСК) от гранулометрического состава исходного Nb_2O_5. Показано, что экстремальными характеристиками обладают ТР, полученные при определенных значениях удельной поверхности частиц ($S_{уд}$) из интервала ($\Delta S_{уд.опт.}$) Nb_2O_5 различных квалификаций: 550÷650 м^2/кг (для Nb_2O_5 (I) "Нбо-Пт"), 950÷1000 м^2/кг (для Nb_2O_5 (II) "осч"), 2500÷3500 м^2/кг (для Nb_2O_5 (III) типа осч). Это связано с немонотонными изменениями скорости образования продуктов реакции (υ_p), покрывающих Nb_2O_5 при его измельчении. Последнее, с одной стороны, приводит к увеличению $S_{уд.}$ и, как следствие, усилению диффузионных процессов, с другой – торможению реакции на индивидуальных малых частицах, что, в результате,

* δ - однородный параметр деформации, χ- степень доменных переориентаций, отличных от 180°-ных, совершенных в процессе поляризации керамики, $\overline{Д}$- средний размер зерна, $\varepsilon^T_{33}/\varepsilon_0$- относительная диэлектрическая проницаемость, K_p- коэффициент электромеханической связи, d_{31}- пьезомодуль, V_R- скорость звука.

формирует максимум υ_p внутри $\Delta S_{уд.опт.}$. Интенсивный массоперенос способствует и активной рекристаллизации, в связи с чем в окрестности или внутри $\Delta S_{уд.опт.}$ отмечается рост зерен ($\overline{Д}$) керамик. Укрупнение $\overline{Д}$, в свою очередь, благоприятствует увеличению суммарной площади доменных границ и их повышенной подвижности, подтверждаемых минимумом δ и максимумом величины χ внутри $\Delta S_{уд.опт.}$. Сам рост зерен в данном случае не разупрочняет керамику, так как $\overline{Д}_{макс.}$ не достигает тех критических значений, при которых в НСК наблюдаются деструкционные явления. Более того, совершенная микроструктура ТР из $\Delta S_{уд.опт.}$, способствуя спайности и когерентности межкристаллитных границ, препятствует растрескиванию образцов. Различные значения $\Delta S_{уд.опт.}$ Nb_2O_5 разных квалификаций связаны с разной реакционной способностью смесей, определяемой примесным составом – одним из эффективных факторов изменения поверхностной активности твердых тел. По мере уменьшения примесей (в пентаоксиде ниобия) в ряду Nb_2O_5 (I) $\rightarrow$ Nb_2O_5 (II) $\rightarrow$ Nb_2O_5 (III) $\Delta S_{уд.опт.}$ сдвигается в сторону более высокой дисперсности Nb_2O_5, компенсирующей меньшее содержание примесей. С изменениями $S_{уд}$ связаны и изменения фазовых соотношений в ТР, что влечет за собой немонотонное поведение структурных и электрофизических характеристик с оптимумами, соответствующими $\Delta S_{уд.опт}$.

Установлено существенное (критическое) влияние примеси фтора F в Nb_2O_5 на кинетику образования ТР, динамику их уплотнения при спекании, формирование определенных фазовых соотношений, механических и электрофизических свойств ТР. Рассмотрена природа и роль образующихся в НЩМ жидких фаз различного характера, с одной из которых связано явление вторичной прерывистой рекристаллизации, не наблюдаемой обычно в сегнетокерамиках.

Установлено, что при термической обработке Nb_2O_5 в интервале температур 1390÷1440 К (в зависимости от партии монооксида) происходит переход из многофазного ($\alpha_{Вт}+\eta$) в однофазное ($\alpha_{Вт}$) – состояние. Это сопровождается изменением фазовых равновесий (μ) в ТР (Na,Li)NbO_3, полученных из обожженных проб Nb_2O_5. При этом совершенствуется структура таких ТР (уменьшается ширина рентгеновских линий b_{222}, снижаются микродеформации ($\Delta d/d_{222}$) и увеличивается средний размер кристаллитов $\overline{Д}$ керамик). Максимальные $\overline{Д}$ вблизи температуры перехода Nb_2O_5 в однофазное состояние ($T_{ТО}$), по аналогии с эффектом Хедвалла (повышенной реакционной способностью твердых тел во время или в результате полиморфных превращений), обусловлены интенсификацией диффузионных процессов. Последняя инициирована высокой подвижностью составных частей решетки при ее перестройке. В пользу разумности такой интерпретации свидетельствуют и минимальные при $T_{ТО}$ значения температуры начала интенсивного уплотнения синтезированных порошков и температуры спекания $T_{сп}$ ТР. Поведение структурных и микроструктурных характеристик определяет и немонотонные изменения

электрофизических параметров с экстремумами в окрестности температуры полиморфного превращения в Nb_2O_5. Это напоминает соответствующий ход параметров вблизи морфотропного фазового перехода (ФП) с единственной разницей, что отклик керамики на структурную перестройку реализовался, по существу, в третьем "поколении", поскольку ФП имел место в исходном реагенте.

Рассмотрение реологических свойств дисперсно-кристаллического Nb_2O_5 разных квалификаций и синтезированных порошков ниобатных материалов показало, что они обладают наибольшей по сравнению с другими монооксидами, прекурсорами, продуктами твердофазных реакций, используемыми в пьезотехническом производстве, слеживаемостью (наименьшей сыпучестью). Это связано, прежде всего, с дендритообразным строением частиц, острые углы которых способствуют усилению трения и, как следствие, комкованию частиц, а также склонностью Nb_2O_5 «удерживать» влагу до высоких температур и повышенной гигроскопичностью карбонатов и гидрооксидов щелочных металлов. Указанные особенности обусловливают неоднородность состава, плотности, микроструктуры ниобатных керамик. Установлено, что механоактивация прекурсоров, даже в случае наименее интенсивного воздействия, позволяет снизить степень слёживаемости, повысить сыпучесть и устранить комкование порошков материалов и, тем самым, исключить описанные негативные явления.

С кристаллохимическими особенностями структуры связана и существенная зависимость свойств ниобатных СПКМ от их дефектности, «наследуемой», в том числе, и от Nb_2O_5: собственной (определяемой катион-анионным составом и структурой объектов), биографической (связанной с термодинамической предысторией), деформационной (генерируемой внешними воздействиями); – включающей как точечные дефекты, локализованные в микроскопических участках, так и протяженные – линейные, поверхностные, объемные. Показаны технологические возможности управления дефектной ситуацией в ниобатных средах с целью оптимизации их макросвойств для конкретных технических применений.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РФ: темы №№ 1927, 213.01-2014/012-ВГ, 3.1246.2014/К с использованием оборудования и ЦКП «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики Южного федерального университета.

1. Directive 2002/95/EC of the European Parliament and of the council of 27 January 2003… // Official Journal of the European Union. 2003. № 37. P. 19 – 23. Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council of 8 June 2011…// Official Journal of the European Union. L 174. 2011. V. 54, pp. 88 – 110.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ НИОБАТНЫХ СЕГНЕТОКЕРАМИК

Резниченко Л.А., Вербенко И.А., Шилкина Л.А., Дудкина С.И.

Научно-исследовательский институт физики, Южного федерального университета, Ростов-на-Дону

ilich001@yandex.ru

Одним из наиболее эффективных методов формирования физических свойств сегнетоэлектриков является модифицирование (введение небольших (не более 5 масс %) добавок монооксидов различных элементов и их комбинаций). Большие возможности модифицирования обусловлены существованием значительного количества монооксидов металлов и их сочетаний, способных растворяться в ниобатах щелочных металлов (НЩМ) в широких пределах концентраций; оксидов элементов, образующих в исходных объектах "плавни" (B_2O_3, SiO_2, V_2O_5 …); добавок комбинированного действия, влияющих на свойства исходных систем за счет образования жидких фаз (ЖФ) и катион-обменного взаимодействия с основой (модифицирующие стекла). Достоинством метода является возможность путем целевого выбора модификаторов (М), их концентраций, способа введения, характера распределения вакансий направленно изменять некоторые (или все) параметры твердых растворов (ТР), формируя новые фазовые состояния. Рассмотрено катионное и вакансионное (изменение собственной дефектности ТР вариацией концентрации АО-компонента или степени окисления В-компонента) модифицирование способы и формулы которого, использованные в работе, показаны на схеме.

Установлено образование практически беспримесных ТР (1-6) путем встраивания всех модификаторов (М) в исходную структуру, за исключением малоразмерных Mn, Si, V, скорее

всего, заполняющих нерегулярные (междуузельные, вакансионные, межкристаллитные) пространства или образующих ЖФ. Уже при малых количествах, вводимых модификаторов (x), ТР кристаллизуются со смесью ромбической (Р) и ромбоэдрической (Рэ) фаз, сосуществующих во всем исследуемом интервале концентраций, и только в ТР-5 (Ti) и ТР-6 (2- Cd, 4- Ti) при определенном x наблюдается еще один переход из двухфазного в однофазное (Р) состояние. Поскольку исходный ТР принадлежит к Рэ- границе морфотропной области (МО) системы $(Na,Li)NbO_3$, описанные изменения структуры модифицированных составов свидетельствуют о сдвиге морфотропного фазового перехода в этой системе в сторону Р- области. Такое смещение МО вызывает уменьшение K_p* модифицированных ТР, так как его максимум в системе $(Na,Li)NbO_3$ соответствует Рэ-границе. По характеру изменения спонтанной деформации (δ* уменьшается, увеличивая подвижность доменных стенок) все вводимые М могут быть отнесены к "сегнетомягким" (СМ), приводящим к согласованному с δ уменьшению $T_к$* и возрастанию $\varepsilon^T_{33}/\varepsilon_0$*. Поведение же механической добротности Q_M* чаще неоднозначно: либо при всех x она проявляет сегнетожесткие (СЖ) свойства (Q_M повышается), либо на разных участках x характер зависимости Q_M (x) изменяется от СЖ (чаще при малых x) до СМ. Причиной возрастания Q_M по сравнению с начальным значением может быть резкое снижение размера кристаллитов керамики и, как следствие, возрастание объемного заряда на их границах и уменьшение числа доменных стенок. По мере увеличения x и вариации валентности (n') модификатора, возможно и накопление кислородных вакансий (V_O), взаимодействующих с доменными стенками и тормозящих их движение. Так, при переходе от шести- к трехвалентным М в ТР-6 (с x = 0.03) наблюдается линейная зависимость Q_M от количества возрастающих при этом V_O. Показана и роль дефектов, создаваемых в катионных подрешетках: с их неравноценностью, в частности, может быть связана неодинаковая степень СЖ ТР-1 и ТР-2): при малых x решающим является количество А-вакансий (V_A) (ТР-1 с большим числом V_A, прерывающих "цепи поляризации" и уменьшающих спонтанную поляризацию и δ, являются более СМ, чем ТР-2), при повышенных x – положение в структуре (ТР-2 с вакансиями в более ковалентной В-подрешетке (V_B) становятся более СМ).

Установлена зависимость между электрофизическими и кристаллохимическими параметрами модифицированных ТР. Обнаружено значение средней электроотрицательности (ЭО) А-элементов $\overline{ЭО_A}$ = 472÷474 кДж/г-ат, выше которого зависимости между δ, $\varepsilon^T_{33}/\varepsilon_0$ и $\overline{ЭО_A}$ традиционны – с ростом $\overline{ЭО_A}$ δ возрастает, а $\varepsilon^T_{33}/\varepsilon_0$ уменьшается; ниже этого рубежа зависимости параметров от $\overline{ЭО_A}$ изменяются на противоположные. Описанное поведение δ можно понять, используя формулу для расчета

* K_p - коэффициент электромеханической связи, δ - однородный параметр деформации, $T_к$ - температура Кюри, $\varepsilon^T_{33}/\varepsilon_0$ - относительная диэлектрическая проницаемость, Q_M - механическая добротность

параметра направленности химической связи (ν), приведенную в [1]: $\nu = \xi q/\tau$. Мы показываем, что ν и δ изменяются в одном направлении. При этом, в области больших значений $\overline{ЭО_A}$ (область более ковалентных связей) решающую роль играют энергия ковалентного взаимодействия (q) и анизотропия валентных орбиталей (ξ), увеличение которых и приводит к росту δ. При малых $\overline{ЭО_A}$ доминирует вклад параметра τ (мера разрушения атомных орбиталей полем атомов окружения), возрастание которого на этом участке изменений $\overline{ЭО_A}$ способствует падению δ.

Все донорные М на местах А и В приводят к уменьшению удельного электрического сопротивления ρ_v, что подтверждает *n*-тип проводимости ТР на основе НН. Введение же акцепторных М на В-позиции вместо ожидаемого увеличения ρ_v вызывает его существенное (иногда на порядок) уменьшение. Объяснение может быть дано, если принять во внимание возможность в исходном ТР так же, как в $LiNbO_3$ [2], частичного размещения на местах Nb^{5+} лития, по отношению к которому замещающие его М выступают в роли донорных. При частичном размещении на местах лития Nb^{5+} образуются вакансии в В-подрешетке, которые захватывают электрон и становятся отрицательно заряженными. При В-катионном модифицировании происходит сокращение числа этих вакансий, что также способствует сдвигу донорно-акцепторного равновесия системы в сторону увеличения концентрации носителей *n*-типа.

Установлено, что с ростом дефицита щелочного компонента в ТР-9 $T_к$ ниобата калия (НК) понижается, а НН – повышается по сравнению со стехиометрическим составом, что, вероятно, связано с характером их дипольного упорядочения. Это предположение подтверждается данными исследования СЭ и АСЭ ТР $(Na_{0,95}A_{0,5})NbO_{3-x/2}$ (A = Li, K, Ag). В нестехиометрических составах за счет образования V_A- и V_O-, интенсифицирующих диффузионные процессы, резко снижается $T_{сп}$. Введение в систему $(Na,Li)NbO_3$ алюмоборосиликатных стекол различного состава также позволило снизить $T_{сп}$ на 100÷200 К, повысив при этом вдвое и втрое их механическую прочность. Эти достоинства стеклокерамик позволили рекомендовать ТР-7, как и другие модифицированные составы, в практику.

Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РФ: темы №№ 1927, 213.01-2014/012-ВГ, 3.1246.2014/К с использованием оборудования ЦКП «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики Южного федерального университета.

1. Фесенко Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М.: Атомиздат. 1972. – 248с.

2. Кузьминов Ю.С. Электрооптический и нелинейно-оптический кристалл ниобата лития. М.: Наука. 1987. – 264с.

ОСОБЕННОСТИ СПЕКАНИЯ КЕРАМИКИ ИЗ СУГЛИНКОВ В КОМПОЗИЦИИ С ОСАДКОМ ВОДООЧИСТКИ

Рудая Т.Л., Дидоренко А.А.

Сибирский государственный университет путей сообщения, Новосибирск,

Lativtik@ya.ru

Обжиг является ключевой технологической стадией, на которую в процессе спекания формируется прочная и умеренно пористая структура. Физико-химические процессы, протекающие во время термической обработки керамического материала, оказывают определяющее влияние на формирование структуры и свойств керамики. Степень превращения и скорость этих процессов определяются, прежде всего, поверхностью вступающих в реакции компонентов, свойствами газовой среды в печи, где происходит обжиг и температурным режимом обжига [1,2]. Протекающие при обжиге процессы сопровождаются огневой усадкой, которая наряду с воздушной усадкой играет существенную роль с точки зрения обеспечения качества в технологии строительной керамики.

Целью работы: установление динамики объемных изменений и изучение теплофизических процессов, протекающих при спекании керамических масс на основе суглинка и осадка водоочистки.

В работе использовали высокотемпературный микроскоп (дилатометр), выполненный на основе трубчатой печи и катетометра. Данный прибор позволяет использовать бесконтактный метод контроля и определения размеров образца в режиме реального времени. Были сняты дилатометрические кривые суглинка без добавок и с добавлением осадка в разном процентном соотношении.

Анализ дилатометрических кривых показывает, что у всех образцов в процессе нагрева наблюдается разнонаправленная усадка, обусловленная с одной стороны термическим расширением материала, а с другой фазовыми превращениями вследствие протекания дегидрационных, декарбонизационных процессов и появления аморфных фаз.

Образцы, содержащие большое количество осадка, обладают наибольшим значением температурного расширения, что по-видимому, обусловлено полиморфным превращением кварца, сопровождаемым увеличением объема. При увеличении содержания осадка начало усадки сдвигается в сторону более низких температур. Так, начало усадки образца с 20 % осадка зафиксировано при температуре 850°С, в то время как начало усадки образцов с 10 % осадка – 880°С, а образца без добавки осадка - 900°С.

В температурном интервале спекания 1050-1100°С увеличение содержания в составе шихты осадка приводит к росту энергии активации. Связано это с появлением жидкой фазы, которая при спекании активирует усадку за счет уменьшения вязкости системы и облегчения межчастичного скольжения.

Таким образом, введение осадка водоочистки приводит к интенсификации процессов спекания и кристаллизации упрочняющих фаз. При увеличении содержания осадка начало усадки сдвигается в сторону более низких температур. В интервале температур до 1050°С ведущим механизмом спекания является поверхностная диффузия.

1. Гегузин Я. Е. Физика спекания. –М.: Наука. 1984.-312с.
2. Павлов В. Ф. Физико-химические основы обжига изделий строительной керамики.-М.: Стройиздат. 1977.-240с.

МИНЕРАЛЫ $A_2TiSi_2O_8$ (*A* – Ba, Pb) – ВОЗМОЖНЫЕ ФЕРРОИКИ

Рудская А.Г., Овчинников А.П., Кабиров Ю.В. Куприянов М.Ф.
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону
arudskaya@yandex.ru

Одним из аспектов кристаллохимии титанатов является тенденция ионов Ti образовывать искаженные октаэдры в кислородно-октаэдрических структурах. Эта тенденция часто приводит к образованию полярных фаз, обладающих свойствами пьезо- и пироэлектричества. В частности, широко изучены структура и свойства перовскитового $BaTiO_3$ [1, 2]. Среди минералов особый интерес могут представлять структуры типа фресноита ($Ba_2TiSi_2O_8$), который представляет собой слоистый материал с ацентричной пространственной группой *P*4*bm* [3 - 6]. Ранее установлено, что благодаря поляризуемости в кристаллах $Ba_2TiSi_2O_8$ наблюдаются генерация второй гармоники и значительное двулучепреломление.

В недавних публикациях описаны результаты приготовления таких соединений методом гидротермального синтеза [7]. К настоящему времени известны структуры фресноита с ионами V, Zr, Mn и Ga, замещающих ионы Ti.

Представляло интерес приготовление и исследование как соединения $Ba_2TiSi_2O_8$, так и возможного соединения $Pb_2TiSi_2O_8$.

Образцы приготовлялись из стехиометрических смесей оксидов TiO_2, SiO_2, PbO и карбоната $BaCO_3$ методом твердофазного синтеза последовательными отжигами для $Ba_2TiSi_2O_8$ при температурах 900, 1000, 1100, 1150 °C (t = 3 часа) и для $Pb_2TiSi_2O_8$ при температурах 900, 1000 °C (t = 3 часа).

Все образцы изучались при комнатной температуре методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-3М (CuK_α–излучение, Ni фильтр) с фокусировкой по Бреггу-Брентано ($\theta - 2\theta$). Регистрация дифракционных профилей проводилась в режиме пошагового сканирования образец-детектор с шагом 0.02 град. и временем набора импульсов в каждой точке τ = 2 с. Обработка рентгенограмм осуществлялась методом полнопрофильного анализа. При этом уточнялись сингония и пространственная группа симметрии, параметры элементарных ячеек, позиционные атомные параметры, заселенности кристаллографических позиций. Так как величины атомных параметров факторов Дебая-Валлера слабо влияют на уточнение, они фиксировались для атомов всех типов. Критерием достоверности определения являлись профильный R_P–фактор и разностные кривые между теоретическими и экспериментальными рентгендифракционными профилями.

Проведенные исследования показали, что $Ba_2TiSi_2O_8$ обладает структурой фресноита и характеризуется полярной фазой *P*4*bm*. Существование такой полярности и модулированных фаз характеризует несоразмерные фазы, в которых наблюдаются флексоэлектрические или флексомагнитные эффекты.

Синтез $Pb_2TiSi_2O_8$ в фазе фресноита при выбранных условиях синтеза привел к образованию перовскитовой тетрагональной фазы *P*4*mm* соответствующей $PbTiO_3$.

Подробные результаты проведенных исследований будут представлены в докладе.

Работа поддержана грантом Министерства образования и науки РФ (проектная часть госзадания (Задание № 3.1246.2014/К)).

1. Веневцев Ю.Н., Политова Е.Д., Иванов С.А. Сегнето- и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария. М.: Химия, 1985. 256 с.
2. Широков В.Б., Юзюк Ю.И. Сегнетоэлектричество и фазовые переходы в титанате бария-стронция. Феноменологический подход. Южный научный центр РАН. Ростов н/Д: Изд-во ЮНЦ РАН, 2015. 160 с.
3. Haussuhl S., Eckstein J., Recker K., Wallrafen F. // J. Crystal Growth., 1977. Vol. 40. P. 200.
4. Hoche T., Keding R., Russel C., Hergt R. // J. Mater. Sci., 1999. Vol. 34. P. 195.
5. Salje E.K.H. // J. Phys.: Condens. Matter., 2015. Vol. 27. P. 305901.

6. Hoche T., Neumann W., Esmaeilzadeh S., Uecker R., Lentzen M, Russel C. // J. Solid State Chem., 2002. Vol. 166. P. 15.
7. Abbott E.E., Mann M., Kolis J.W. // J. Solid State Chem., 2011. Vol. 184. P. 1257.

ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРЕРАБОТКИ МАРГАНЦЕВОЙ РУДЫ

Сватова Е.Ю.[1], Богомолова А.Л.[2]

[1]*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург*

[2] *ООО «Промышленная инновация», Екатеринбург*

evgen210891@mail.ru

Переработка карбонатных руд является перспективой как для получения ценного сырья, так и решением экологической проблемы. Одно из таких мест - полуночное марганцевое месторождение. Рудная залежь Полуночного месторождения простирается на 1500 м с юга на север, при ширине 600 м. В первичных карбонатных рудах Полуночного месторождения среднее содержание составляет (%): марганца 20,7, железа – 3,6, фосфора – 0,19. В окисленных рудах содержание марганца более высокое – в среднем 27,5%, что представляет большой интерес по его переработке.

Для исследований взята предварительно высушенная марганцевая руда с Полуночного месторождения (влажность руды составила 20%). Химический состав высушенного сырья представлен в табл. 1.

Таблица 1. -Химический состав высушенного сырья

Содержание,%	MnO_2	CaO	MgO	Fe_2O_3	SiO_2	K_2O	TiO_2	ZnO	BaO	ППП
Марганцевая руда	67,17	3,08	0,54	11,74	12,41	2,81	0,1	0,68	0,435	1,03

Образцы марганцевой руды измельчают до размера менее 0,315 мм. Выщелачивание проводят раствором соляной кислоты (35% с избытком 10% от стехиометрии) и раствором 25% гидросульфата аммония. Время выщелачивания – 30 минут, температура – 80 ^{0}C, при постоянном перемешивании 60-120 обр./мин. Полученную после выщелачивания суспензию фильтруют, промывают и сушат. Полученный кислотоупорный остаток составил 33% и оставлен для исследований с целью изучения возможности получения керамических материалов (SiO_2=30,73%).

Для фильтрата определены оптимальные условия осаждения $FeCl_3 + 3NH_4OH = Fe(OH)_3\downarrow + 3NH_4Cl$: концентрация раствора аммиака 10%, раствор аммиака вливается в раствор хлоридов при перемешивании 120 обр./мин., температура – 60 ^{0}C, конечная pH

осаждения – 5.5-6.0, после осаждения осадок вызревает в течение 10 минут. Полученный гидроксид железа III оставлен для исследований, с целью получения железо-оксидного связующего для агломерации железных руд и разработки технологии получения железо-оксидных пигментов.

Также определены оптимальные условия осаждения карбоната марганца $MnSO_4 + (NH_4)_2CO_3 = MnCO_3\downarrow + 2NH_4SO_4$: концентрация раствора карбоната аммония 30%, количество аммиака с избытком 10% от стехиометрии, раствор аммиака вливается в раствор хлоридов при перемешивании 30 обр./мин, температура – 20 -40 ^{0}C, конечная pH осаждения – 9.0, осадок вызревает в течение 30 минут. Смесь карбоната марганца и карбоната кальция, полученную из руды – прокалили при 300 ^{0}C и получили оксид марганца IV.

$$MnCO_3=MnO+CO_2\uparrow\ (200^0C);\ 2MnO+O_2=2MnO_2\ (300^0C)$$

Выводы:

1. Доказана технологическая возможность гидрометаллургической переработки руд Полуночного месторождения, с получением трех готовых продуктов.
2. Определены оптимальные параметры всех технологических операций.
3. Получены образцы марганецсодержащего сырья высокого качества, при котором возможна замена импортируемого сырья (MnO_2 = 92%; CaO= 5,44%).

1. Справочник по обогащению руд. Обогатительные фабрики. Под ред. О.С. Богданова, Ю.Ф. Ненарокомова. Москва «НЕДРА»,1984 г. С. 360

ВЛИЯНИЕ ПОРИСТОСТИ И МЕЖЗЕРЕННЫХ ГРАНИЦ НА ИМПЕДАНС-СПЕКТРЫ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Секушин Н.А.

Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

sekushin-na@chemi.komisc.ru

Импеданс-спектроскопия (ИС) нашла широкое применение в электрохимии твердых и жидких электролитов, так как позволяет определять основные характеристики электродных процессов. Этот метод также используют для исследования электрических свойств функциональных материалов в химии и физике твердого тела. По результатам исследований необходимо построить эквивалентную электрическую схему образца (ЭЭС), которая фактически является математической моделью объекта. Для выполнения этой процедуры разработана специальная программа ZView. Однако подобрать точную ЭЭС для широкого диапазона частот (от 1 Гц до 1 МГц) удается далеко не всегда. В этой связи можно предположить, что при построении ЭЭС не учитываются какие-то процессы. В качестве первого шага в изучении этого вопроса был предложен алгоритм построения точной ЭЭС в

узком диапазоне частот (менее 1 декады) [1]. Обработка данных ИС с помощью этого алгоритма показала, что традиционной электрохимической элементной базы недостаточно для построения точной ЭЭС, так как при расчетах емкостей, а иногда и резисторов, возникают отрицательные величины. Следовательно, в ЭЭС следует в некоторых случаях вводить индуктивность. В научной литературе вместо индуктивностей обычно используют отрицательные емкости [2]. Присутствие этого элемента приводит к отставанию фазы тока по отношению к подаваемому на образец напряжению. Известны три причины появления индуктивной компоненты в импедансе образца.

1. Индуктивность подводящих проводов, проявляющаяся на высоких частотах. Её можно в современных импедансметра компенсировать программным способом.

2. Электрохимический процесс на электродах, при котором под влиянием электрического тока на поверхности образуются химические структуры при одной полярности напряжения. При другой полярности эти структуры разрушаются с выделением зарядов во внешнюю цепь. Такую электрохимическую систему называют «квазиконденсатором». На самом деле рассматриваемый процесс идет часто с временной задержкой, в результате чего импедансметр регистрирует индуктивность (или отрицательную емкость). В монографии [2] приведено несколько примеров появления отрицательных емкостей при частотах порядка единиц Герц (например, при электрохимическом окислении железного электрода).

3. Для объяснения появления индуктивной компоненты при средних частотах в работе [3] была использована модель «задерживающего барьера» на межзеренных границах (МЗГ) в поликристаллических полупроводниках (рис. 1).

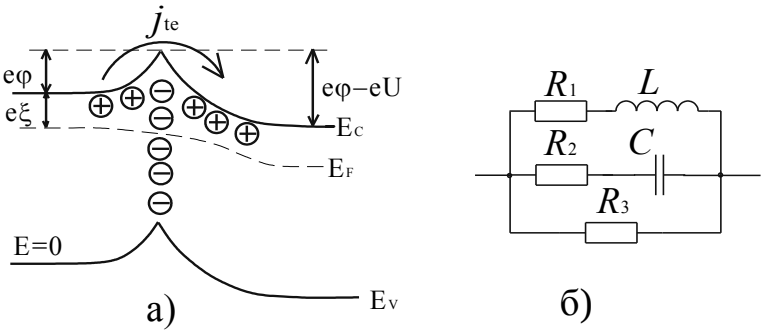


Рис.1 Зонная диаграмма заряженной МЗГ в полупроводниках *n*–типа (а) и её эквивалентная схема (б): E_v – верхний край валентной зоны; E_c – дно зоны проводимости; E_f – уровень Ферми; $e\varphi$ – высота потенциального барьера; U – внешний потенциал.

Известно, что на МЗГ присутствуют ловушки, которые частично заняты электронами (символ θ на рис. 1), что приводит к появлению потенциального барьера. Электроны покидают ловушки только за счет флуктуаций их энергии. Во внешнем электрическом поле вероятность этого процесса возрастает благодаря эффекту Пула–Френкеля. В результате высота потенциального барьера уменьшается, что приводит к постепенному нарастанию

тока (j_{te}). Таким образом, ток будет отставать от напряжения по фазе, что потребует включения в ЭЭС индуктивности (рис. 1б). Элементы ЭЭС R_2 и C моделируют динамику положительного объемного заряда ионизованных доноров (символы ⊕), который компенсирует отрицательный заряд МЗГ. Резистор R_3 моделирует сквозную проводимость образца. Следует отметить, что прямого экспериментального доказательства задержки электрического тока на МЗГ до сих пор нет. Тем не менее, отмечена взаимосвязь появления индуктивной составляющей в импедансе образцов с присутствием большого числа МЗГ (Рис. 2Б).

В последних экспериментах с пористыми твердыми растворами $Bi_2Mn_{0,22}Ti_{2,10}O_{13,20}$, имеющими структуру пирохлора, был обнаружен еще один механизм, приводящий к появлению индуктивной компоненты. С помощью элементного анализа была доказана однофазность образца, а также по электронно-микроскопическим изображениям изучена пористость, которая составила 15 – 20 % (рис. 2В). При исследовании электрических свойств методом ИС были получены частотные зависимости действительной емкости C_u и действительной проводимости σ_u нехарактерные для резисторно-конденсаторных систем (рис. 3). Из рис. 3а следует, что в районе 10 кГц на протяжении одной декады частоты емкость C_u отрицательна. По нашему мнению это связано с ионизацией газа в замкнутых порах.

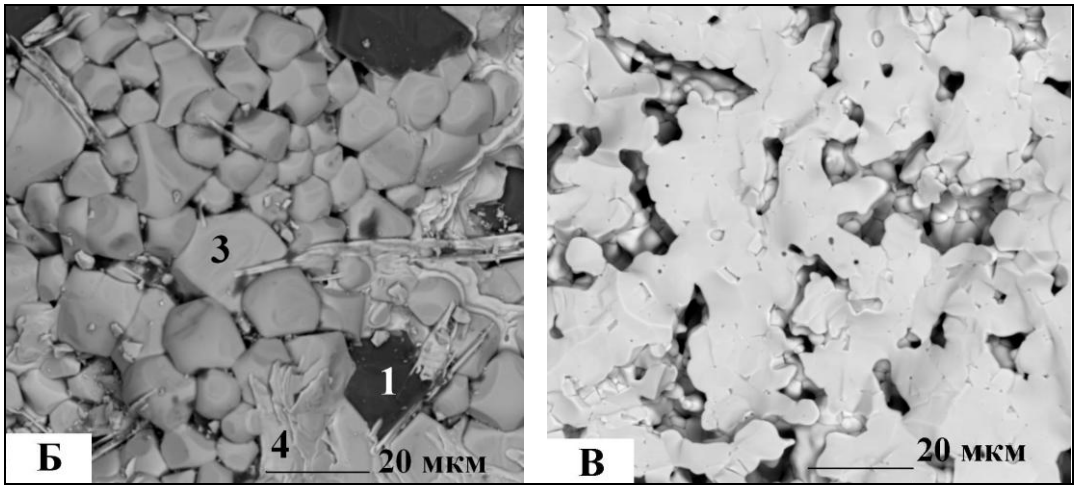
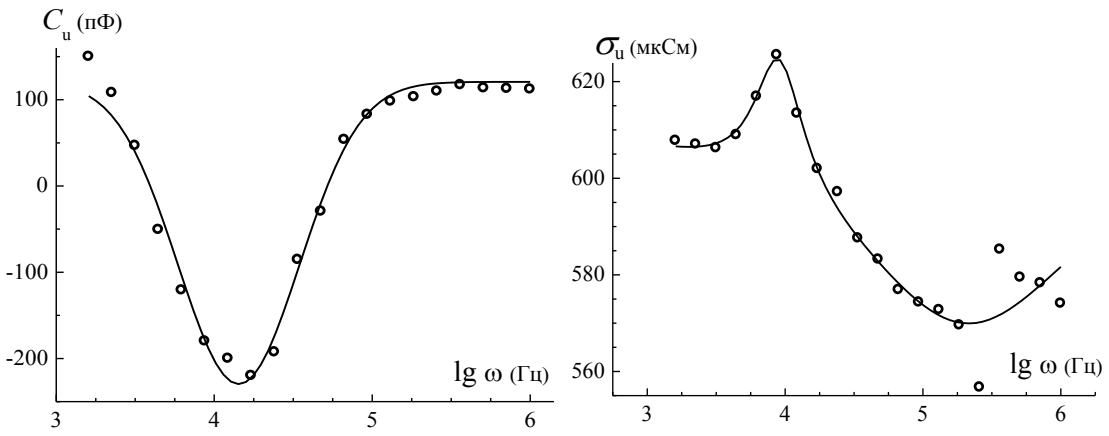


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения допированного марганцем титаната висмута, имеющего большое число МЗГ (Б) и значительную пористость (В): 1 – MnO_2; 3 – $Bi_2Mn_{0.4}Ti_2O_{9-\delta}$ (пирохлор); 4 – $Bi_4Mn_{0.4}Ti_{2.6}O_{13}$ (слоистый перовскит).



а) б)

Рис. 3. Частотные зависимости емкость (а) и проводимость (б) $Bi_2Mn_{0,22}Ti_{2,10}O_{13,20}$ при t = 500°С.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (15-03-09173 А). Исследования выполнены с использованием оборудования Центра Коллективного Пользования (ЦКП) «Химия» Института химии Коми НЦ УрО РАН.

1. Секушин Н.А. // Электрохимия. 2016. Vol. 52. No. 4. P. 313-319.
2. Barsoukov E., Macdonald J.R. Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment and Application. Wiley – Interscience. 2005. 606 p.
3. Секушин Н.А., Истомин П.В, Рябков Ю.И., Голдин Б.А. // Известия Коми научного центра УрО РАН. Выпуск 2(10). Сыктывкар. 2012. С. 20-28.

КОМПЛЕКСНЫЙ АНТИОКСИДАНТ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ ОКИСЛЕНИЯ ПЕРИКЛАЗОУГЛЕРОДИСТЫХ ОГНЕУПОРОВ

Семченко Г.Д., Повшук В.В., Бражник Д.А., Анголенко Л.А.
[1]*Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков*
sgd.ceram@mail.ru

Уникальное сочетание свойств периклазоуглеродистых материалов, а именно одновременная высокая устойчивость периклаза и углерода по отношению к железоуглеродистым шлакам, высокая термостойкость, способность предотвращать проникновение шлака вглубь огнеупоров явилось причиной их приоритетного использования во многих металлургических агрегатах. Увеличить износостойкость периклазоуглеродистых огнеупоров (ПУ), т.е. понизить интенсивность окисления углерода, входящего в его состав,

становится возможным благодаря введению антиоксидантных добавок, в частности Al, Mg, добавок стекла и Al, Si, B_4C, композиций B_4C и Al, TiB_2 , согласно авторам [1], а также введением Ni, согласно начатым новым разработкам по его использованию [2]. В данной работе представлены результаты исследования влияния комплексного антиоксиданта с применением прекурсора никеля различной предыстории на физиво-механические свойства периклазоуглеродистых материалов.

Периклазоуглеродистые материалы изготавливали согласно технологии, описанной в[3]. Использовался периклаз фракций 2 – 0,5 мм, 0,5 – 0 мм, менее 0,063 мм. Содержание шихтовой смеси, мас. %: периклаз – 95, графит – 3, уротропин - 0,4, жидкая фенолформальдегидная смола – 4. В качестве никелевого антиоксиданта использовали как введение одновременно сульфата никеля и карбоновых кислот (лимонной и щавелевой), так и предварительно синтезированные соли никеля на основе карбоновых кислот и сульфата никеля. В качестве модификатора ффс использовали ЭТС-40, с помощью которого увеличивали текучесть смолы и улучшали ее смешение с периклазовым наполнителем и графитом, повышая однородность массы, также вместе с ним вводился компонент для синтеза карбида кремния при коксовании смолы. В общем создавали комплексный антиоксидант Al-β-SiC-Ni(NiO), применяя для модифицирования ффс елементоорганическое вещество, из которого при взаимодействии с углеродистой связкой синтезировался карбид кремния, а алюминий и никельсодержащие компоненты вводили соответственно в виде порошка и органической соли никеля. Образцы изготавливали с исходными компонентами для синтеза оксалата никеля и с синтезированным прекурсором. Составы композиций с исходными компонентами и с синтезированным прекурсором никелевого антиоксиданта и их физико-механические характеристики представлены в таблицах 1.

Таблица 1 – Составы композиций периклазоуглеродистых материалов, включающих синтезированный прекурсор никелевого антиоксиданта

Составы																
Состав добавок	СК	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
Al	0	0	0	2	1	1	1	1	1	1	0	0	0	1	1	0
Оксалат с примесью	0	0,5	0	0	0	0,5	0,5	0,5	0	0	0,2	0,2	0,2	0	0	0
Оксалат .чистый	0	0	0,5	0	0	0	0	0	0,5	0,5	0	0	0	1,5	0	0
ЭТС-40	0	0	0	0	1	0	1	0	1	0	0	0	0	1	0	1
Пластификатор	0	0	0	0	0	0,3	0	0,5	0	0	0	0,3	0,5	0	0	0

Физико-механические свойства																
П, %	8,7	8,56	11,4	8,16	7,29	10,42	5,897	6,47	5,53	10,11	8,32	7,89	11,79	7,46	8,78	9,51
$\rho_к$, г/см^3	2,89	2,85	2,83	2,87	2,89	2,87	2,9	2,89	2,9	2,77	2,84	2,93	2,84	2,87	2,81	2,85
$б_{изг.}$, МПа	39,57	45,22	45,2	56,53	53,14	41,83	58,79	43,34	62,18	45,2	39,5	39,5	28,2	50,8	45,2	45,2

Сравнение физико-механических характеристик для композиций составов, включающих предварительно синтезированнные оксалаты никеля (таблица 1) показывают, что наилучшие значения прочности при сжатии наблюдаются для композиций состава 14, включающей оксалат никеля (0,5 мас. %), при этом предел прочности при сжатии составляет 62,18 МПа, значение открытой пористости 5,53 %. Введение оксалата никеля с технологическими примесями в тех же количествах (0,5 мас. %) незначительно отражается на понижении прочности при сжатии (58,79 МПа) – состав 12 и повышении открытой пористости до 5,9 %, кажущаяся плотность при этом не меняется и составляет в обоих случаях 2,9 г/см^3. Следует отметить, что в эти составы введен модификатор фенолформальдегидной смолы ЭТС-40 в количестве 1 мас. %.

Уменьшение количества оксалатов никеля с примесями в композициях (составы 7, 11, 13 и составы 16 – 18), как показывают результаты физико-механических испытаний (таблица 2), приводит к ухудшению: 45,22 МПА и 8,56 %, значения предела прочности и открытой пористости для состава 7, и, соответственно 39,5 МПА и 8, 32 % для состава 16 при уменьшении количества вводимого никеля с примесями от 0,5 мас. % до 0,2 мас. %.

Введение пластификатора в эти же композиции неоднозначно изменяет физико-механические свойства. В случае использования соли оксалата с примесями в количестве 0,5 мас. % - увеличение количества пластификатора от 0,3 до 0,5 мас. % ведет к увеличению прочности, кажущейся плотности, уменьшению открытой пористости, что наблюдается для составов 11 и 13 (таблица 2). В случае использования этой соли никеля в количестве 0,2 мас. % - увеличение количества вводимого пластификатора от 0,3 до 0,5 мас. % приводит к уменьшению прочности при сжатии и значительному увеличению пористости, что характерно для композиций составов 17 и 18.

Сравнение составов композиций 8, 14 и 15, а также результатов их физико-механических испытаний показывает, что для композиций, включающих в составы оксалаты никеля, введение дополнительного антиоксиданта алюминия не изменяет их характеристик – составы 8 и 15. Введение в составы композиций 1 мас. % ЭТС способствует повышению их физико-механических свойств – состав 14.. Уменьшение количества вводимой синтезированной соли оксалата никеля ведет к снижению предела прочности при сжатии, уменьшению кажущейся плотности и увеличению открытой пористости – составы 16 и 19.

Таким образом, наилучшее сочетание физико-механических свойств наблюдается для композиций периклазоуглеродистых материалов, включающих в свой состав синтезированную чистую соль никеля в качестве антиоксиданта, о чем свидетельствует увеличение предела прочности при сжатии и уменьшение открытой пористости. Использование ЭТС-40 в количестве 1 мас. % для модифицирования ффс также позволяет улучшить физико-механические характеристики ПУ материалов, что было учтено при создании комплексного антиоксиданта ПУ огнеупоров: Al+SiC+Ni(NiO).

1. Г.В. Варламова. Использование антиоксидантов в составе магнезиальных углеродсодержащих огнеупорных материалов // Г. В. Варламова, Г.А. Лысова, С. И. Боровик. / Вестник Южно-Уральского государственного университета. Сер. Математика, физика, химия, - Изд-во Южно-Уральского гос.ун-та.: 2005. - № 2 (42). С. 137 – 145.
2. Борисенко О.Н. Влияние солей никеля на процессы гидролиза этилсиликатных связующих для защиты графита от окисления в углеродсодержащих огнеупорах / Сб. научных. работ ПАТ «УкрНИИОгнеупоров им. А.С. Бережного. - № 111. – Харьков, 2011. – С. 47 – 51.
3. Патент 79197 Украины, МПК 7 С 04 В 35/035, С 04 в 35/622, С 04 В 35/04 Способ изготовлення магнезиально-углеродистого огнеупора / Семченко Г.Д., Слепченко О.М., Соловей Т.В.; заявитель и патентовладелец НТУ «ХПИ» - № а 200509095; заявл. 29.09 2005; опубл. 25.05.2007, Бюл. № 7.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ КМ НА ТЕРМОПЛАСТИЧЕСКОМ СВЯЗУЮЩЕМ БЕЗ И С ПРОПИТКОЙ ЗОЛЕМ

Семченко Г.Д., Макаренко В.В., Шутеева И.Ю., Пермяков Ю.В.
Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков
sgd.ceram@mail.ru

Развитию высокотехнологичных керамических материалов способствует появление новых технологий, которые, благодаря проведению исследований на молекулярном уровне, дают возможность создавать новые материалы со специфическими свойствами и для специальных целей применения вместо того, чтобы только усовершенствовать существующие.

Особые возможности конструирования структуры керамических матриц появляются в результате создания межзеренных границ из синтезирующихся фаз заданного состава и морфологии при использовании алкоксида кремния и золь–гель композиций на его основе. Разработку материалов, армированных керамическими волокнами, начинали с выбора технологического процесса, который позволит получить изделия с заданными свойствами и структурой.

В основу технологии положено применение золь-гель метода для предохранения от кристаллизации поликристаллического или корундового волокна при нагревании до высоких температур и низкотемпературного синтеза заданных фаз в корундовой матрице с целью улучшения эксплуатационных характеристик композиционных материалов на основе корунда.

В результате обжига шихты на основе модифицированного ТЕОС порошка электрокорунда и модифицированного ЭТС-32 волокна созданы материалы с очень высокими прочностными характеристиками, обладающие электроизоляционными свойствами.

Для повышения физико-механических свойств КМ, в том числе изготовленных на термопластическом связующем, использовали пропитку изделий из них золь-гель композициями. Для получения золь-гель композиций, способных проникать вглубь пористого изделия, применяли растворы золей на основе этилсиликатных гидролизатов, приготовленных с использованием незначительного количества кислотного катализатора гидролиза ЭТС-32 или ЭТС-40 [1-3].

Установлено, что композиционный материал с минимальным содержанием волокна имеет высокие физико-механические свойства. При этом открытая пористость не превышает 3 %, а кажущаяся плотность достигает 3,29 г/см^3. Увеличение содержания волокна в массе до 10 об.ед. приводит к повышению пористости и ухудшению прочностных характеристик почти в 2,5 раза. Количество термопластичного связующего также сказывается на прочностных характеристиках композитов: снижение количества парафина приводит к улучшению спекания материала при обжиге, а также к резкому повышению его прочности. Внешний вид изготовленных изделий с использованием каолинового волокна показан на рис.1.

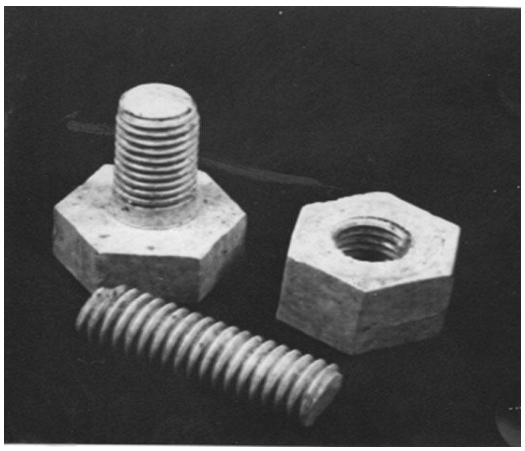


Рис.1. Внешний вид изделий сложной конфигурации.

Изделия на основе корунда и каолинового волокна, изготовленные на термопластическом связующем и пропитанные золь-гель композициями, обжигали в разных средах. Было установлено, что после обжига в восстановительной среде, они имеют более высокие физико-механические свойства. После обжига в воздушной среде появляются поверхностные трещины и увеличивается усадка, что снижает термостойкость КМ. Исследование структуры материала КМ показало, что матрица исследуемого материала после обжига в восстановительной среде имеет однородную (рис.2) тонкозернистую структуру.

Рис.2. Рентгеновский контроль однородности материала, обожженного при температуре 1580 ^{o}C в восстановительной атмосфере: а- без пропитки, б-после пропитки золем
1 –включения менее плотные, чем основной материал (светлые участки),
2 – включения более плотные, чем основной материал (темные участки).

Синтез оксинитрида кремния и β-SiC [4-6] в корундовой матрице способствует спеканию а самоармированию керамической матрицы, а синтез муллита – повышению его термостойкости и электросопротивления.

Контроль электросопротивления образцов вышеуказанных составов, содержащих каолиновое волокно, осуществляли (в ОКБ «Факел») после ультразвуковой очистки образцов в хладоне-113 по методике, основанной на непосредственном изменении тока на

участке 3 ± 1 мм при напряжении 2,5 кВ. Значение электросопротивления образцов представлены в табл. 1.

Таблица 1 Электрическое сопротивление КМ с использованием каолинового волокна (после обжига при 1580 °С)

№ образца	Электрическое сопротивление материала, Ом	
	До ультразвуковой очистки	После ультразвуковой очистки
1	$7 \cdot 10^{9} – 3 \cdot 10^{10}$	более $1 \cdot 10^{11}$
2	$3 \cdot 10^{9} – 3 \cdot 10^{10}$	более $1 \cdot 10^{11}$
3	$3 \cdot 10^{9} – 1 \cdot 10^{10}$	на боковой поверхности – более $1 \cdot 10^{11}$ на торцевой поверхности – $3 \cdot 10^{9} – 2 \cdot 10^{10}$

Результаты исследования электросопротивления разработанных КМ свидетельствуют, что они могут быть использованы в качестве электроизоляционных

1. Семченко Г.Д., Шутеева И.Ю., Бутенко А.Н. и др. Золь-гель композиции полифункционального назначения.-Харьков: Радуга, 2011.- 240 с.

2. Семченко Г.Д., Шутеева И.Ю., Борисенко О.Н. Корундовые покрытия для 1. высокотемпературной защиты графита от окисления.-Х.: Радуга, 2011.-204 с.

3.Семченко Г.Д. Получение связующих для керамического производства золь-гель методом. Ч.1. Процессы гидролиза и гелеобразования в этилсиликатных связующих // Огнеупоры и техническая керамика, 1999.- № 5.- С 3-8.

4. Семченко Г.Д.,Бережной А.С., Старолат Е.Е. и др. Синтез бескислородныхсоединенийиз золь-гельных композиций ///Тез. докл.

V111 украинской конф. по неорган. Химии, Ужгород 21-25 сентября 1992 г., в 2-х ч.- Киев:Киевский гос. Ун-т, 1992.-ч.2.- С.248.

5. Гуренко Л.П., Семченко Г.Д.,Кныш В.А.,Гуренко М.С. Муллитообразованиепри термообработке смесей корунда с этилсиликатными связующими.- Харьков:Вестник ХГПУ,1998.-вып.18.- С.155-158.

6. Семченко Г.Д. Золь-гель процесс в керамической технологии..-Харьков:БИ, 1997.- 144 с.

ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАРБОКСИЛАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ КАК ПРЕКУРСОРЫ ОКСИДНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ.

Сидоров А.А.

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

sidorov@igic.ras.ru

Термолиз многих карбоксилатных комплексов переходных металлов приводит к получению их оксидов, которые образуются в виде порошков различной дисперсности. Разложение гетерометаллических соединений приводит, соответственно к образованию сложных оксидов. Использование в качестве исходных продуктов гетерометаллических соединений стехиометрического состава обеспечивает однородность смешанных продуктов на молекулярном уровне.

Варьируя условия синтеза гетерометаллических карбоксилатных комплексов с анионами монокарбоновых кислот, можно получать соединения, в которых в определенных соотношениях сочетаются атомы 3d-элементов, 3d-элементов и лития, 3d-элементов и магния или щелочноземельных металлов, 3d-элементов и лантанидов. В отличие от гомометаллических карбоксилатных комплексов эти соединения проявляют значительно большую устойчивость, гетерометаллический фрагмент не разрушается даже при действии избытка халатирующих лигандов. Устойчивость этих соединений позволяет использовать их для комбинации в составе одного соединения двух и более разных гетерометаллических фрагментов, что существенно расширяет возможности варьирования составов оксидных продуктов термолиза. Образование для многих структурных типов карбоксилатных гетерометаллических комплексов изоструктурных соединений 3d-элементов можно использовать для получения нестехиометрических оксидных материалов требуемого состава.

В случае комплексов с анионами дикарбоновых кислот возникают новые возможности для получения гетерометаллических соединений. Это будет продемонстрировано на примере комплексов с анионами замещенных малоновых кислот.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект 14-23-00176).

ПРИМЕНЕНИЕ ГЕТЕРОЛИГАНДНЫХ ПРЕКУРСОРОВ В ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО ПОРОШКА $SiC@Y_3Al_5O_{12}$

Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т.
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва
n_simonenko@mail.ru

Направленное создание современных конструкционных и функциональных материалов сегодня, когда машиностроение во всём мире активно развивается, становится всё более актуальной задачей. При этом существует большая потребность и в новых подходах к их созданию, одним из которых является золь-гель технология с использованием алкоголятов металлов и гетеролигандных прекурсоров $[M(C_5H_7O_2)_x(OR)_y]$ с заданным составом координационной сферы, определяющей их реакционную способность при взаимодействии с водой. Данный метод является универсальным и позволяет получать наноматериалы различного типа – нанопорошки [1–4], микро- и нанотрубки [5], тонкие наноструктурированные плёнки [6–8], а также композиционные материалы с заданным характером распределения компонентов [9].

Создание высокотемпературных композиционных материалов зачастую сопряжено с необходимостью больших энергозатрат при горячем прессовании или искровом плазменном спекании соответствующих порошков, что затрудняет формирование наноразмерной структуры, способствующей повышению прочностных и других функциональных характеристик изделия. Таким образом, целью данной работы было формирование композиционного порошка $SiC@Y_3Al_5O_{12}$ с применением гетеролигандных координационных соединений $[M(C_5H_7O_2)_{3-x}(C_5H_{11}O^i)_x]$ ($M = Y^{3+}$ и Al^{3+}). При этом оболочка иттрий-алюминиевого граната на поверхности SiC-наночастиц в дальнейшем будет способствовать снижению температуры жидкофазного формирования соответствующего композиционного материала.

В ходе исследования изучен процесс синтеза гидролитически активных гетеролигандных прекуросров $[M(C_5H_7O_2)_{3-x}(C_5H_{11}O^i)_x]$ ($M = Y^{3+}$ и Al^{3+}) путём частичного замещения ацетилацетонатных лигандов на алкоксильные фрагменты. Методом ротационной вискозиметрии показано увеличение реакционной способности комплексов при взаимодействии с водой с уменьшением степени экранирования центральных атомов. Тонкая плёнка раствора прекурсоров после инициирования процесса гидролиза наносилась на поверхность наночастиц карбида кремния, синтезированного золь-гель методом [3]. Далее происходило формирование оболочки геля, а после ступенчатой сушки – ксерогеля. Дальнейшая термообработка в окислительной атмосфере привела к образованию композиционного порошка $SiC@Y_3Al_5O_{12}$, структура которого была изучена методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии. Фазовый состав установлен с помощью рентгенофазового анализа. Влияние оксидной оболочки на окислительную стойкость порошка изучено с помощью синхронного (ТГА/ДСК) термического анализа.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Президента РФ МК-4140.2015.3 и гранта РФФИ №15-03-07568 А.

1. Sevast'yanov V.G., Simonenko E.P., Simonenko N.P., Kuznetsov N.T. // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2012. Vol. 57. P. 307-312.
2. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2012. Vol. 57. P. 1521-1528.
3. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Derbenev A.V., Nikolaev V.A., Grashchenkov D.V., Sevastyanov V.G., Kablov E.N., Kuznetsov N.T. // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2013. Vol. 58. P. 1143-1151.
4. Simonenko E.P., Derbenev A.V., Simonenko N.P., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2015. Vol. 60. P. 1444-1451.
5. Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. // Ядерная физика и инжиниринг, 2014. Vol. 3. P. 331-336.
6. Simonenko N.P., Simonenko N.P., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2015. Vol. 60. P. 795-803.
7. Simonenko N.P., Simonenko N.P., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2016. Vol. 61 (in print).
8. Simonenko N.P., Simonenko N.P., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2016. Vol. 61 (in print).
9. Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Севастьянов В.Г., Гращенков Д.В., Кузнецов Н.Т., Каблов Е.Н. // Композиты и наноструктуры, 2011. Vol. 4. P. 52-64.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОЧИСТОЙ SiC-КЕРАМИКИ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОЛИМЕРНОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Симоненко Н.П.[1], Симоненко Е.П.[1], Шембель Н.Л.[2], Симонов-Емельянов И.Д.[2], Севастьянов В.Г.[1], Кузнецов Н.Т.[1]

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

[2]*Московский технологический университет МИРЭА, Москва*

n_simonenko@mail.ru

Как известно, сегодня динамичное развитие большинства областей машиностроения возможно только при использовании современных материалов их технологий их изготовления. При этом карбид кремния является одним из основных компонентов высокотемпературной керамики как гражданского, так и специального назначения. Высоким требованиям к чистоте данного вещества соответствует полимерная технология [1], позволяющая получать карбид кремния в виде изделий сложной формы с заданной пористостью с использованием в качестве исходного сырья отходов производства высокочистых кварцевых волокон. Таким образом, целью данной работы являлось получение химически чистого карбида кремния из полимерных композиционных материалов

(ПКМ) на основе фенолформальдегидного связующего и диоксида кремния в виде кварцевых волокон из отходов нетканых материалов.

В ходе исследования была разработана рецептура полимерного композиционного материала на основе фенолформальдегидного связующего и измельченных отходов кварцевого волокна, а также технология получения высокопористых, высокопрочных керамических изделий. Изучено влияние режимов подготовки наполнителя на свойства и состав изделий из полимерных и углеродных композиционных материалов. Показано, что не требуется предварительная термообработка и удаление органических продуктов из кварцевого волокна. Изучено влияние времени и температуры на процесс синтеза карбида кремния, структуру, состав и свойства продукта. В результате оптимизации состава и технологи изготовления ПКМ, получен химически чистый карбид кремния в виде объёмной керамики с пористостью 82–88%, разрушающим напряжением при сжатии от 2,4 МПа до 10 МПа.

Работа выполнена в рамках Государственного задания №2014/114 Минобрнауки Российской Федерации (проект №1984, тема №1Б-4-352) и при частичной финансовой поддержке гранта Президента РФ МК-4140.2015.3.

1. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Zharkov M.A., Shembel N.L., Simonov-Emel'yanov I.D., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. // J. Mater. Sci., 2014. Vol. 50. P. 733-744.

ПОЛИМЕРНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕЗА КАРБИДА КРЕМНИЯ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОЛЫХ МИКРОСФЕР КРЕМНЕЗЁМА

Симоненко Н.П.[1], Колесникова Е.Ю.[2], Симоненко Е.П.[1], Шембель Н.Л.[2], Симонов-Емельянов И.Д.[2], Севастьянов В.Г.[1], Кузнецов Н.Т.[1]

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

[2]*Московский технологический университет МИРЭА, Москва*

n_simonenko@mail.ru

Сегодня активно развивающееся машиностроение всё чаще сталкивается с ограничениями, связанными с отсутствием материалов, удовлетворяющих эксплуатационным требованиям, а также современных технологий их создания. Для решения проблемы направленного формирования высокотемпературных конструкционных и функциональных материалов на основе карбида кремния одной из перспективных является полимерная технология [1]. Так, в ходе данного исследования был изучен процесс синтеза карбида кремния из полимерной композиции на основе фенолоформальдегидного связующего и полых микросфер кремнезёма. Определены свойства опытной партии полых

SiO_2-микросфер: фракционный состав, насыпная плотность, фазовая структура исходных полых микросфер и зафиксирована кристаллизация кремнезема при термообработке (800°C). Рассчитан состав композиции ПКМ и исследованы процессы карбонизации и карботермического восстановления диоксида кремния; получены ПКМ, УКМ и ТПМ при разных режимах прессования и термообработки, изучены их свойства. Установлено, что рассчитанный состав полимерной композиции для получения стехиометрического состава с использованием полых микросфер является сферхнаполненным материалом и может перерабатываться только методом прессования. Определен режим термообработки для получения ТПМ с полыми карбидными сферами. Применение полых микросфер фракции <50 мкм в сочетании с механическим смешением компонентов позволило за счет улучшения однородности материала в изделиях из ПКМ уменьшить потери массы при карботермическом синтезе, снизить содержания свободного углерода в ТПМ и увеличить практический выход карбида кремния.

Работа выполнена в рамках Государственного задания №2014/114 Минобрнауки Российской Федерации (проект №1984, тема №1Б-4-352) и при частичной финансовой поддержке гранта Президента РФ МК-4140.2015.3.

1. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Zharkov M.A., Shembel N.L., Simonov-Emel'yanov I.D., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T. // J. Mater. Sci., 2014. Vol. 50. P. 733-744.

АНАЛИЗ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТОЙ КЕРАМИКИ

Соколова С.М.[1], Костюков Н.С.[2]

[1]*Институт геологии и природопользования ДВО РАН, Благовещенск*

[2]*Амурский государственный университет, Благовещенск*

sokol@ascnet.ru

Благодаря высоким электротехническим, механическим, теплофизическим свойствам глиноземистая керамика находит широкое применение в технике. Более полно использовать ее свойства и усовершенствовать технологию изготовления можно изучая ее на наноуровне.

Теоретическое и экспериментальное изучение свойств глиноземистой керамики в области релаксационных диэлектрических параметров (ε, tgδ, γ) связано со структурой материала на наноуровне (10^{-9} м) через резонансную частоту в дифференциальном уравнении второго порядка вынужденных колебаний, описывающего поведение диэлектрика в переменных электрических полях [1,2]:

$$\frac{d^2P}{dt^2} + 2\beta\frac{dP}{dt} + \omega_0^2 P = \frac{q^2\,\delta\,E_0}{m}e^{i\omega t},$$

где m – масса частицы с зарядом q, участвующая в релаксационных колебаниях, вызываемых вынуждающей силой, представленной в правой части уравнения. Вынуждающая сила, в простейшем случае носит периодический характер с частотой ω и амплитудой E_0. Поляризуемость P будет P=Δnqδ, где Δn – количество избыточно перебрасываемых слабосвязанных ионов; δ – расстояние между их устойчивыми состояниями; ω_0 – резонансная частота; β – коэффициент затухания [3].

Проведя расчет диэлектрических характеристик высокоглиноземистой керамики с помощью дифференциального уравнения второго порядка вынужденных колебаний, сделаем выводы.

Вычисления диэлектрической проницаемости по формулам, полученным на основании теории вынужденных колебаний, дают абсолютные значения и вид частотной зависимости, удовлетворительно совпадающий с экспериментальными результатами [4].

Зависимости от частоты коэффициента диэлектрических потерь не противоречат ходу частотной зависимости для диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь, определяемых поляризационными процессами.

Расчет частотной зависимости tgδ показал, что в области от частоты 10^{14} c^{-1}, при которой tgδ $2{,}8\cdot10^{-6}$ проходит через максимум в области резонансной частоты $2\cdot10^{12}$ c^{-1} и убывает с уменьшением частоты до ничтожно малых значений $2{,}82\cdot10^{-10}$ при частотах 10^3 c^{-1} и менее. Экспериментально определенное на этой частоте значение tgδ=$1{,}67\cdot10^{-3}$ [10]. Такое несоответствие объясняется не учетом потерь проводимости, которые в этой области частот играют важную роль и увеличиваются с уменьшением частоты. Вычисления ε″ и tgδ с учетом значений удельной объемной электропроводности по формулам дают значения сравнимые с экспериментальными в этой области частот, убывающие с частотой до пренебрежимо малых в области резонанса поляризационных процессов на частоте $2\cdot10^{12}$ c^{-1} – tgδ=$5\cdot10^{-13}$.

Полученные результаты теоретических расчетов объясняют ход экспериментальной частотной зависимости для многих керамических диэлектриков, когда наблюдается минимум в частотной зависимости tgδ в области частот $(1\text{-}2)\cdot10^6$ Гц. Такой ход зависимости tgδ от частоты является результатом наложения поляризационных потерь, преобладающих на высоких частотах и потерь проводимости, преобладающих на более низких частотах.

1. Костюков Н.С., Лукичев А.А. Диэлектрические свойства керамики на основе α-Al_2O_3 в области релаксационной поляризации // Электричество. 1999. № 5. С. 44-47.

2. Диэлектрики и радиация: в 7 кн. Кн. 2. ε и tgδ при облучении / Н.С. Костюков, А.А. Лукичев, М.И. Муминов, С.М. Атраш, Ю.С. Скрипников. М.: Наука, 2002. 326 с.

3. Сканави Г.И. Физика диэлектриков. М.-Л.: Госэнергоиздат, 1952. 500 с.

4. Костюков Н.С., Соколова С.М. Диэлектрические потери в высокоглиноземистой керамике // Электричество. 2011. № 8. С. 63-67.

ВЛИЯНИЕ ВИДА КРЕМНЕЗЕМСОДЕРЖАЩЕГО КОМПОНЕНТА НА СИНТЕЗ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПОРОШКОВ ФОРСТЕРИТА

Стрельникова С.С., Андрианов Н.Т., Анохин А.С.
Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, Москва
solntsev@pran.ru

Керамика на основе форстерита ($2MgO \cdot SiO_2$.) обладает комплексом ценных физико-технических свойств и находит широкое применение в различных областях техники. Однако сложность получения форстеритовой керамики, в которой реализованы ее положительные свойства (хорошие электрофизические свойства, высокий коэффициент линейного расширения, значительная радиационная стойкость, стабильность структуры во времени), связана с низкой активностью порошков, синтезированных из природных компонентов, и узким интервалом спекшегося состояния [1].

В настоящей работе ультрадисперсные активные к спеканию порошки получали с помощью одного из вариантов золь-гель технологии, который позволил синтезировать высокодисперсные порошки форстерита на основе водного раствора кристаллогидрата сульфата магния ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$), применяя в качестве гелеобразователя поливиниловый спирт [2,3]. В качестве кремнеземсодержащего компонента выбраны «белая сажа» (БС-120) и силикозоль с содержанием 25 масс% SiO_2. Насыщенные растворы исходных компонентов смешивали с учетом возможных потерь при прокаливании из расчета стехиометрии форстерита. Для лучшего гелеобразования смеси нагревали до температуры 45-50°С и выдерживали сутки при комнатной температуре, а затем гель высушивали при 120°С в термошкафу.

Порошки форстерита синтезировали из высушенных ксерогелей при температурах 600,' 800, 1000 и 1200^0С с выдержкой 2 часа. При изучении особенностей форстеритообразования использовали методы дифференциально-термического, петрографического, рентгенофазового, электронно-микроскопического, лазерного дифракционного и спектрального анализов. Удельную поверхность порошков определяли по методу низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ). pH геля при использовании БС – 6,62, при использовании золя SiO_2 – 7.43.

В ксерогеле на основе сульфата магния и БС форстеритообразование проходит достаточно активно до разложения основного количества $MgSO_4$ (меньше 980°С), что подтверждают данные рентгенофазового и петрографического анализов. Уже при 900°С количество кристаллов форстерита с размером меньше 1 мкм достигает 70 – 75 %, а

количество энстатиновой фазы – приблизительно 15%. С увеличением температуры до 1200°С количество форстерита и переходных к нему форм увеличивается до 100%. В общем случае рентгенофазовым анализом подтверждено образование форстерита при 900°С независимо от вида кремнеземсодержащего компонента.

С ростом температуры термообработки происходит закономерное уменьшение площади удельной поверхности порошков форстерита с 19 до 1,5м^2/г (в интервале температур 600 – 1200ºС) в случае использования БС и с 27м^2/г до 17м^2/г (в интервале температур 600 – 1000ºС) в случае использования золя SiO_2, что в первую очередь связано с процессом рекристаллизации. Данные о размере частиц порошков форстерита, полученных на основе $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ и золя SiO_2 представлены в таблице.

Таблица

Размер частиц, мкм	Количество частиц, %, при t = 600 ºС	Количество частиц, %, при t = 800 ºС
0,05 – 1,00	0,13	0,57
1,00 – 2,00	1,60	1,85
2,00 – 3,00	2,51	2,44
3,00 – 4,00	3,41	2,41
4,00 – 5,00	4,54	2,31
5,00 – 10,00	25,81	13,39
10,00 – 20,00	17,09	11,24
20,00 – 50,00	38,40	46,52
50,00 – 100,00	5,98	14,32
100,00 – 200,00	0,53	4,95

В ходе работы выявлено, что вид кремнеземсодержащего компонента весьма существенно влияет на синтез форстерита, полученного золь-гель методом. Установлено, что увеличение температуры синтеза до 1200^{0}С ведет к снижению удельной поверхности и ,следовательно, активности порошков форстерита, независимо от вида кремнеземсодержащего компонента.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программа фундаментальных исследований Президиума РАН I. 14П «Фундаментальные основы ресурсосберегающих технологий создания металлов, сплавов, композитов и керамики с повышенными свойствами»

1. Хорошавин Л.Б. Форстерит $2MgO \cdot SiO_2$. М.: Теплотехник, 2004. 368 с.
2. Андрианов Н.Т., Стрельникова С.С., Дягилец С.С., Федорова С.Ю. Влияние природы исходных компонентов на синтез форстерита, полученного золь-гель методом // Стекло и керамика, 2002. № 6. С. 16 – 19.
3. Belyakov A.V., Andrianov N.T., Strelnikova S.S. Evaluation of the magnesium and silicon diffusion rates in forsterite synthesis using various magnesium compounds Inorganic // Materials. 2012. Т. 48. № 2. P. 176-180.

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ, ТЕМПЕРАТУРЫ И РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ НА СТРУКТУРУ ТИТАНАТА БАРИЯ

Сурахман А., Куприна Ю.А., Рудская А.Г., Куприянов М.Ф.
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону
arudskaya@yandex.ru

Создание нанокристаллических сегнетоэлектрических материалов для применений в наноэлектронике сталкивается с рядом фундаментальных проблем. Как установлено в ряде работ, структура и сегнетоэлектрические свойства многих нанокристаллических оксидных материалов сильно отличаются от объемных сегнетоэлектриков. Обычно размерные эффекты проявляются при масштабах областей идеального кристаллического строения меньше чем 50-100 нм. В частности, температуры сегнетоэлектрических фазовых переходов нанокристаллических материалов уменьшаются с уменьшением размеров таких областей.

Вопросам влияния размеров частиц на сегнетоэлектрические состояния в перовскитах уделяется постоянное внимание. Примеры структурных изменений, связанных с размерными эффектами в оксидах других структурных типов, приведены в [1-6].

Можно выделить следующие наиболее достоверно определенные изменения структуры и свойств сегнетоэлектрических перовскитовых оксидов типа ABO_3, происходящие с уменьшением размеров частиц:

1. Уменьшается величина спонтанной деформации элементарных ячеек при комнатной температуре. Этому соответствует также снижение температур фазовых переходов из сегнетоэлектрических фаз в параэлектрические.
2. Увеличивается объем элементарной ячейки (или средний параметр решетки псевдокубической фазы).
3. Наблюдаются разрыхления структуры, приводящие к реконструктивным фазовым переходам.

Обращает на себя внимание увеличение во всех случаях объема элементарной ячейки и уменьшение величин спонтанной деформации с увеличением температуры, при

возрастании числа радиационных дефектов и при уменьшении размеров кристаллов. Очевидно, что зависимости параметров ячеек $BaTiO_3$ от температуры кристаллизации также отражают размерный эффект – с увеличением температуры кристаллизации вырастают кристаллиты большего размера. Понятно, что во всех перечисленных случаях воздействий на структуру $BaTiO_3$ уменьшается радиус корреляционного межатомного взаимодействия.

В представляемой работе рассматриваются зависимости изменений объемов элементарных ячеек титаната бария от изменений как положительного, так и отрицательного давления.

Ясно, что с увеличением положительного давления объемы ячеек уменьшаются. Изменение объемов элементарных ячеек при приложении давления обычно описывается уравнением Мурнагана-Берча, в котором в качестве коэффициентов используются объемные модули упругости и их производные по давлению. Формально область изменений объемов ячеек при «отрицательном» давлении с выполнением уравнения Мурнагана-Берча можно расширить. При этом увеличение объема ячейки в твердых растворах достигается путем введения в структуру ионов с большими ионными радиусами. Кроме того, экспериментально установлено, что увеличение объемов элементарных ячеек перовскитовых структур происходит при уменьшении размеров частиц (областей когерентного рассеяния (ОКР) рентгеновских лучей).

Закономерные увеличения объемов элементарных ячеек перовскитовых структур с увеличением температуры описывается как тепловое расширение за счет ангармонизма колебаний атомов.

В докладе будут представлены расчетные зависимости изменений объемов элементарных ячеек титаната бария от положительного и «отрицательного» давлений, от размеров кристаллитов (ОКР) и от температуры с учетом коэффициентов объемного расширения и проведено сравнение закономерностей изменений объемов ячеек от перечисленных факторов.

Работа поддержана грантом Министерства образования и науки РФ (проектная часть госзадания (Задание № 14.575.21.007)).

1. Ayyub P., Palkar V.R., Chattopadhyay S., Multani M. // Phys. Rev. B, 1995. Vol. 51. № 9. P. 6135.
2. Caboche G., Chaput F., Boilott J.P., Niepce J.C. // Mater. Sci. Forum., 1993. Vol. 133-136. № 2. P. 801.
3. Hauser O., Schenk M. // Phys. Status Solidi., 1966. Vol. 18. P. 547.
4. Nuraje N., Su K. // Nanoscale, 2013. Vol. 5. P. 8752.
5. Yoshimura Y., Morioka M., Kojimab A., Tokunaga N., Koganezawa T., Tozaki K. // Phys. Lett. A. 2007. Vol. 367. P. 394.
6. Wang J.J., Wu P.P., Ma X.Q., Chen L.Q. // J. Appl. Phys., 2010. Vol. 108. P. 114105.

СВОЙСТВА МАРГАНЦЕВОЙ КОРДИЕРИТОВОЙ КЕРАМИКИ

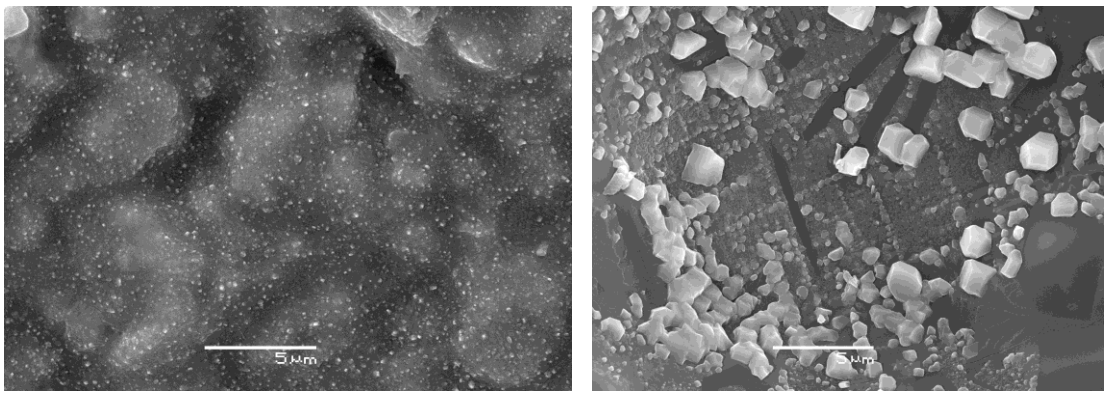
Сутормина Е.Ф., Исупова Л.А., Молина И.Ю, Рудина Н.А.
Институт катализа им. Г.К.Борескова, Новосибирск
selena@catalysis.ru

Кордиерит $2MgO{\cdot}2Al_2O_3{\cdot}5SiO_2$ – керамический материал, обладающий рядом уникальных свойств: низким коэффициентом линейного расширения, механической прочностью, стойкостью к термоударам, химической стойкостью, благодаря которым он широко используется в качестве носителя для катализаторов различных высокотемпературных процессов. В структуре кордиерита катионы магния могут быть изоморфно замещены на катионы переходных металлов, имеющие близкие ионные радиусы (Zn^{2+}, Cu^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, Cr^{2+}). Присутствие катионов переходных металлов может значительно изменить и расширить свойства кордиеритовой керамики [1]. Данная работа направлена на исследование процесса формирования кордиерита и изменения его характеристик (фазового состава, морфологии, каталитических свойств) при введении различного количества оксида марганца с целью получения блочных катализаторов высокотемпературных процессов.

Образцы марганцевых кордиеритов $2(Mg_{1-x}Mn_x)O{\cdot}2Al_2O_3{\cdot}5SiO_2$ (x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1) готовили методом смешения из природных материалов (глины, талька, гидраргиллита) и MnO_2 с использованием механохимической активации (АПФ-5, отношение массы стальных шаров к массе порошка - 4:1, ускорение 40 G, время активации 90 – 360 сек). Спекание керамики проводили при скорости нагрева 300 ^oC/час, время выдержки при максимальной температуре (1000-1300 ^oC) – 3 часа.

Методом РФА установлено, что при температурах обработки до 1000 ^oC образцы имеют сложный фазовый состав, связанный с использованием в качестве исходного сырья природных материалов. Однако уже при температуре 1050 ^oC для образцов с x = 0.75 - 1 происходит образование упорядоченной структуры индиалита («высокого» кордиерита), что не характерно для кордиеритовой керамики. Показано, что катионы марганца замещают катионы магния в октаэдрических позициях, увеличивая параметр решетки за счет большего ионного радиуса.

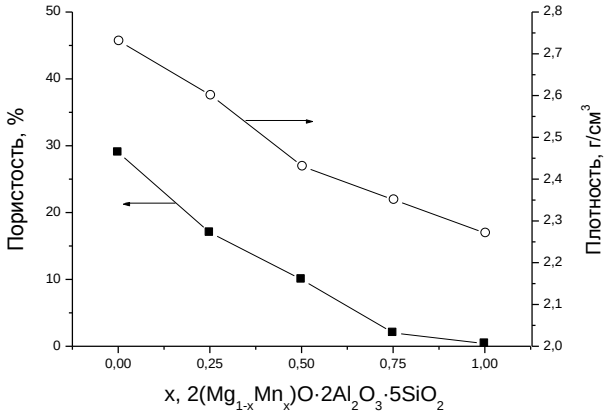
Обнаружено, что для образцов с высоким содержанием марганца при повышении температуры прокаливания до 1150 ^oC наблюдается разложение марганцевого кордиерита, сопровождающееся выходом катионов марганца на поверхность и формированием кристаллитов оксида марганца, вероятно, Mn_2O_3 (рис.1), а при температуре выше 1170 ^oC происходит его плавление.

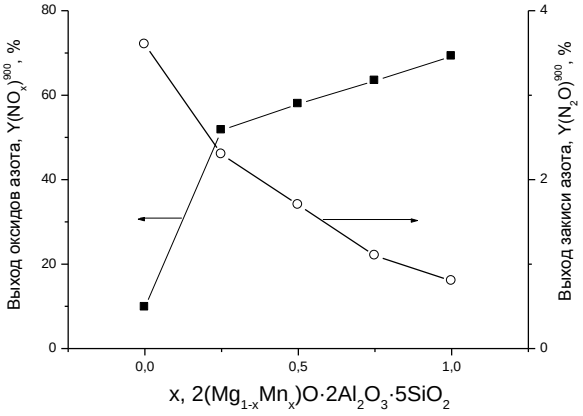


(а) (б)

Рис. 1. Микрофотографии поверхности образцов керамики $2MnO{\cdot}2Al_2O_3{\cdot}5SiO_2$, спеченной при 1100 °С (а) и 1150 °С (б).

Введение оксида марганца в кордиеритовую шихту влияет на плотность получаемой керамики, ее пористость и усадку, а также на активность в реакции окисления аммиака при миллисекундных временах контакта (рис. 2). Обнаружено, что активность в реакции коррелирует с количеством катионов марганца, находящихся в окисленном состоянии (Mn^{3+}). Вероятно, оксид марганца на поверхности марганцевого кордиерита выполняет функции катализатора, а керамика – роль силового каркаса, несущего все термомеханические нагрузки.





(а) (б)

Рис.2. Изменение плотности и пористости (а) образцов марганцевых кордиеритов, прокаленных при 1150 ^{o}C, а также выхода оксидов азота и N_2O в реакции окисления аммиака при 900 ^{o}C (б).

Работа выполнена при финансовой поддержке РАН и ФАНО России (проект V.44.2.5).

1. Аввакумов Е.Г., Гусев А.А. Кордиерит – перспективный керамический материал. Новосибирск, Издательство СО РАН, 1999. 165с.

ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ МАРГАНЦЕВЫХ КОРДИЕРИТОВ ПРИ ВВЕДЕНИИ РАЗЛИЧНЫХ ДОБАВОК

Сутормина Е.Ф., Куликовская Н.А., Исупова Л.А.
Институт катализа им. Г.К.Борескова, Новосибирск
selena@catalysis.ru

Марганцевые кордиериты являются катализаторами реакции окисления аммиака до оксидов азота и могут быть использованы в качестве второй ступени в процессе получения азотной кислоты [1]. На выход целевого продукта может влиять как количество активных катионов марганца на поверхности катализатора, так и его пористая структура. В данной работе исследовано влияние введения различных добавок (графит, опилки, муллитокремнеземистое волокно - МКВ, вермикулит, фракции ретура кордиерита различного размера, микросферы корунда, борная кислота) в кордиеритовую шихту на стадии приготовления на фазовый состав получаемого марганцевого кордиерита, на его пористую структуру, а также активность в высокотемпературной реакции окисления аммиака.

Образцы марганцевых кордиеритов готовили методом смешения из природных материалов: глины, талька, гидраргиллита, а также MnO_2. Применение метода механо-химической активации исходных компонентов кордиеритовой шихты позволило существенно снизить температуру и время синтеза кордиерита: при прокаливании образцов уже при 1050 ^oC формировался хорошо окристаллизованный марганцевый кордиерит с примесями фаз муллита, кварца и Mn_2O_3. Введение борной кислоты, ретура кордиерита, микросфер корунда дополнительно способствовало кристаллизации фазы кордиерита. Методом термопрограммируемого восстановления определено содержание окисленных катионов марганца, определяющих активность в реакции окисления аммиака.

Введение различных добавок при синтезе марганцевых кордиеритов приводит к изменению пористости катализаторов и изменению соотношения крупных и средних пор. Обнаружена зависимость выхода оксидов азота от количества мелких и средних пор: катализаторы, содержащие большее количество пор диаметром менее 4 мкм, дают меньший выход оксидов азота и больший выход закиси азота, вероятно, за счет протекания вторичных реакций между аммиаком и оксидами азота в этих порах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РАН и ФАНО России (проект V.44.2.5).

1. Sutormina E.F., Isupova L.A., Kulikovskaya N.A., Kuznetsova A.V., Vovk E.I. // Stud. Surf. Sci. Catal. 2010. V. 175. P. 343.

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КОМПОЗИТОВ В СИСТЕМАХ $SiC-MoSi_2-Me^dB_2$.

Турцова А.И.[1], Серов М.М.[2], Румянцев И.А.[1], Орданьян С.С.[1],Несмелов Д.Д.[1]

[1]*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург*

[2] *МАТИ - Российский государственный технологический университет им. К.Э. Циолковского, Москва*

ceramic-department@yandex.ru

Задача получения плотных гетерофазных материалов на основе тугоплавких высокотвёрдых соединений включает необходимость решения двух важных проблем – получения нанодисперсных порошков с высокой степенью гомогенизации всех компонентов и сохранения наноразмерного состояния зёрен в процессе спекания[1]. Перспективным путёмих решения является получение гетерофазных (количество фаз n>2) прекурсоров методом высокоскоростной кристаллизации расплава (ВКР) эвтектических смесей [2].После измельчения закристаллизованных объектов формируются субмикронные порошки, каждая

частица которых представлена всеми *n* фазами. Целью настоящей работы является получение гетерофазных материалов в системах $SiC\text{-}MoSi_2\text{-}Me^dB_2$ с помощью метода ВКР.

На основании модели регулярных растворов с использованием литературных термодинамических данных [3] и экспериментальных данных о строении граничных систем при помощи программы DIATRIS 1.2 [4] был проведен расчет поверхности ликвидуса систем $SiC\text{-}MoSi_2\text{-}Me^dB_2$. Расположение точек эвтектики указанных систем приведено на диаграмме состояния (рисунок 1).

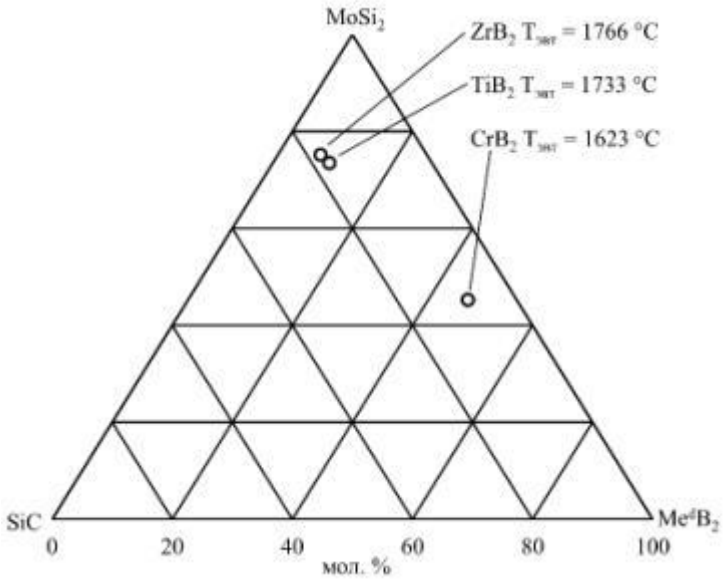
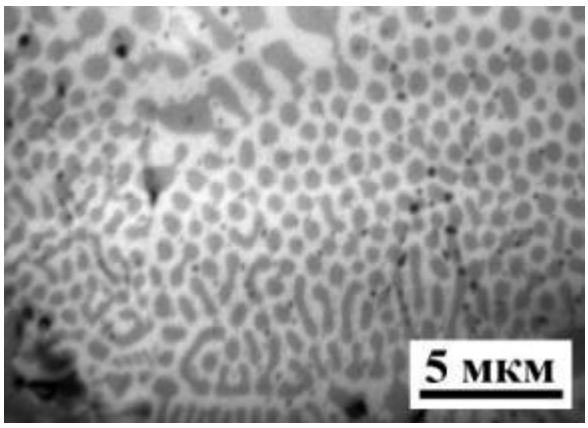
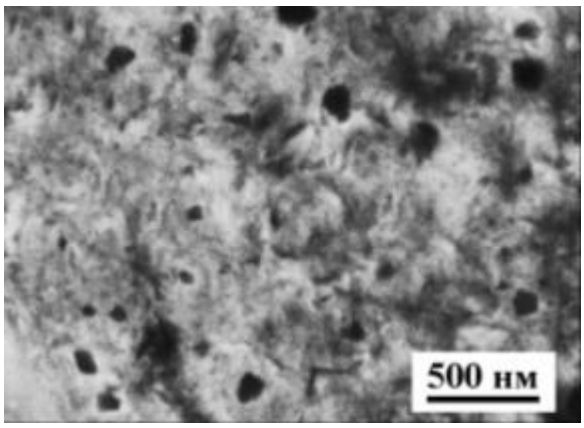


Рис.1. – Схема диаграмм состояния систем $SiC\text{-}MoSi_2\text{-}Me^dB_2$.

Расчётные значения температур плавления эвтектик в системах $SiC\text{-}MoSi_2\text{-}ZrB_2$, $SiC\text{-}MoSi_2\text{-}TiB_2$ и $SiC\text{-}MoSi_2\text{-}CrB_2$ составляют 1766°C, 1733 °C и 1623°C соответственно.

Плавление образцов эвтектического состава,предварительно подготовленных по керамической технологии, проводили при помощи нагрева лазерным лучом. При охлаждении расплава со скоростью 2000-3000 °/сек.осуществляется кристаллизация фазовых составляющих в наноразмерном диапазоне, равномерно распределенных в объеме материала. В настоящее время проведен эксперимент по кристаллизации расплава системы $SiC\text{-}MoSi_2$-ZrB2 со скоростью около 500 °/мин. По данным металлографии и РЭМ, размер фазовых составляющих в областях кристаллизации двойных эвтектик составляет 0,4-1 мкм, а в областях тройных эвтектик – 50-200 нм.





а б

Рисунок 2 – Микроструктуры закристаллизованного образца в системе $SiC-MoSi_2-ZrB_2$: область двойной эвтектики (а); область тройной эвтектики (б)

В настоящее время идет подготовка к проведению экспериментов по высокоскоростной кристаллизации образцов из расплава при более высоких скоростях.

1. Ordan'yan S. S., Vikhman S. V., Nesmelov D. D. Prospects for Creating Materials in SiC–Me dSi2 Systems //Refractories and Industrial Ceramics. – 2015. – Т. 56. – №. 1. – С. 36-38.
2. Ordan'yan S. S., Gudovskikh P. S., Pigunova D. N. Ceramics Based on Cubic ZrO_2 (Y_2O_3) with Addition of a Fused Al_2O_3–ZrO_2(Y_2O_3) Eutectic //Refractories and Industrial Ceramics. – 2004. – Т. 45. – №. 1. – С. 1-2.
3. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений / под ред. Т. Я. Косолаповой. М. : Металлургия, 1986. 928 с.
4. Udalov Y., Morozov Y. The Program of Calculation of Fusibility Curves of Triple Systems DIATRIS 1.2 (Algorithm, Interface, and Technical Application) //6th International School-Conference «Phase Diagrams in Materials Science». – 2001. – С. 58-59.

ИЗУЧЕНИЕ СЛУЖБЫ ОКСИДНЫХ ОГНЕУПОРНЫХ БЛОКОВ В МЕТОДИЧЕСКОЙ ПЕЧИ РАЗОГРЕВА МЕТАЛЛОВ

Удалов И.И.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург

В ходе работы было проведено статистическое исследование работы огнеупорных блоков в методической печи разогрева металлов. Для провидения анализа был использован

метод Брандона. Этот метод позволил выявить основные факторы разрушения блоков огнеупорных в методической печи.

Объектом исследования являлись подовые огнеупорные блоки, представляющие собой муллитовый либо муллито-корундовый виброналивной бетон, производимые разными производителями из России, СНГ, Китая и Европы. В качестве заполнителя для огнеупорных бетонов применяли бокситовый шамот, андалузит, синтетический муллит разной степени чистоты, бой корундо-муллитовых огнеупорных изделий после службы. Исследованные огнеупорные бетоны должны были обеспечивать высокую термостойкость, огнеупорность под нагрузкой и устойчивость к ползучести при высоких температурах, повышенные механические свойства при высоких температурах, низкую теплопроводность. В процессе эксплуатации, большинство огнеупорных блоков не показали желаемого срока службы, таким образом цель моей работы состояла в выяснении причин разрушения блоков, а также выявлении оптимального(ых) состава(ов) бетона для увеличения стойкости блоков при эксплуатации.

Рис. Фотографии разрушений огнеупорных блоков на телеге методической печи

В докладе обсуждаются результаты исследования методом Брандона причин разрушения блоков в методической печи разогрева металлов. На основании анализа было установлено, что основные причины разрушения блоков являются их позиция на телеге, а также партия, в которой она была изготовлена. Были выявлены позиции, на которых блоки разрушались чаще всего. В данный момент проводится фазово-структурный анализ материалов блоков различных поставщиков, для выявления оптимального состава бетона для блоков с наибольшим показателем термостойкости. В дальнейшем, из найденного состава или материала аналога, будет создана экспериментальная партия блоков для их опробования при производстве металлургического проката.

КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННАЯ НАНОСТРУКТУРНЫМИ ВИСКЕРСАМИ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Ульянова Т.М.[1], Шевченок А.А.[2], Кашаед Е.А.[2], Титова Л.В.

[1]*Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Минск*

ulya@igic.bas-net.by

[2]*Институт порошковой металлургии НАН Беларуси, Минск*

alexshev56@mail.ru,

За последние годы в области разработки тугоплавких материалов произошли существенные изменения. Это связано как с использованием эффективных методов получения и стабилизации наноразмерных частиц, так и с развитием физических методов их исследования. Появилась возможность получать наночастицы, внедренные в жесткие матрицы: полимеры, металлы, цеолиты и другие микро и наноячейки.

Одним из возможных способов повысить твердость и прочность керамики является использование ультрадисперсных порошков и волокон, позволяющих за счет их высокой активности получать как плотные, так и пористые материалы с высокими эксплуатационными характеристиками. Широко известными, используемыми в промышленности, машиностроении и медицине, являются оксиды алюминия и циркония. Учитывая вышеизложенное, целью данной работы было исследование процесса получения и свойств керамических материалов на основе оксида алюминия, модифицированных наноструктурными волокнистыми частицами (вискерсами) частично стабилизированного циркония.

Для получения керамики на основе оксида алюминия была выбрана система: в качестве матрицы – промышленный корундовый порошок оксида алюминия М1, содержащий не менее 50% частиц до 1 мкм, а модифицирующей добавки – специально синтезированный по темплатной технологии наноструктурный волокнистый порошок частично стабилизированного диоксида циркония (ЧСЦ), содержащий 5 мас. %. Y_2O_3, термообработанный при температурах 900 и 1100°С. Волокнистые порошки были игольчатой формы длиной 0,5-1мкм и состояли из нанозерен тетрагональной фазы (~80%) размером 8-10 нм и моноклинной фазы (~20%) размером 15-20нм [1].

Соотношение матричного порошка М1 и модификаторов изменялось от (95 : 5) до (80 : 20) мас. %. Гомогенизацию и измельчение смеси порошков проводили в планетарной шаровой мельнице с халцедоновыми чашами и корундовыми шарами. Заготовки формовали методом одноосного статического прессования, и отжигали в диапазоне температур 1600 - 1700°С. У полученных керамических образцов исследовали кристаллическую и микроструктуру, а также определяли плотность, пористость, влагопоглощение, микротвердость, прочность при сжатии и изгибе.

Эксперимент показал, что влияние наноструктурных модификаторов ЧСЦ на потерю массы и усадку образцов практически было незаметным. Потеря массы образцов была незначительной и не превышала 1,0-1,5 мас. %. Усадка образцов по высоте была несколько ниже, чем по диаметру и составляла в среднем 14.5-15.5 %. Введенный модификатор ЧСЦ изменял микроструктуру материала и повышал его прочностные свойства при изгибе от 560 МПа у корунда до 970 МПа у керамического композита.

Следует отметить, что прочность образцов керамики не связана прямо пропорциональной зависимостью с количеством введенного модификатора. Определенное значение имели размер частиц и физико-химические свойства наноструктурного модификатора, которые в значительной степени определялись температурой синтеза. Этот фактор заметно проявлялся при изменении финишной температуры и времени отжига. У образцов, отожженных при 1600°С, наилучший результат прочности при сжатии был в случае введения модификаторов: 5% ЧСЦ-900 и 15%ЧСЦ-1100. В случае отжига образцов при 1700°С повышение прочности керамики, кроме указанных составов, было также у керамики с наноструктурной добавкой 20% ЧСЦ-900 и 5% ЧСЦ-1100. Максимальный результат по упрочнению композиционной керамики во всех случаях был получен при содержании модификатора ЧСЦ 900 в количестве 5 мас. % и ЧСЦ-1100 в количестве 15 мас. %. Положительное влияние модификатора ЧСЦ-1100 понижалось с увеличением его содержания до 20 мас. % в связи с образованием дополнительной пористости в материале.

Введенные модификаторы изменяли микроструктуру композитов, повышая не только их прочностные характеристики, но и пластичность материала. На рисунке 1 представлены зависимости деформации образцов композитов, отожженных при 1700 °С. Наночастицы частично стабилизированного диоксида циркония не только механически заполняли поровое пространство, но создавали

на поверхности крупных частиц корунда промежуточную прослойку, которая при давлении на материал способствовала скольжению частиц друг относительно друга, тем самым повышая коэффициент вязкого разрушения К1с.

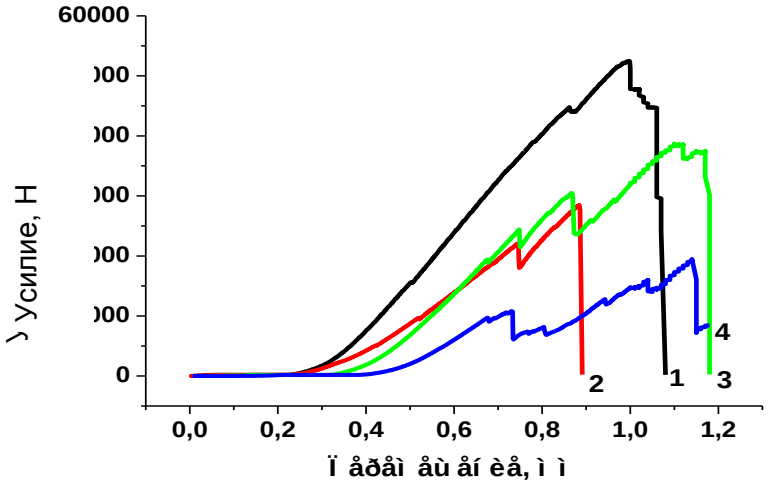


Рис.1 – Зависимости деформации керамических образцов, отожженных при 1700°С 1ч: 1 - М1+5% ЧСЦ-900; 2- М1+20% ЧСЦ-900, 3 – М1+15% ЧСЦ-1100, 4 – М1+20% ЧСЦ-1100

Таким образом, упрочняющее влияние наноструктурной добавки ЧСЦ у композиционной керамики на основе промышленного порошка корунда имеет двойной

механизм. С одной стороны, игольчатые частички диоксида циркония (вискерсы) служат барьером при образовании и развитии трещин в материале. С другой стороны, нанозерна модификатора адсорбируются на поверхности микронных порошков корунда и увеличивают число контактов между микрочастицами. Кроме того, вискерсы организуют каркасную микроструктуру в керамической матрице. В результате повышается пластичность, прочность и термостойкость керамического материала, а, следовательно, его эксплуатационные свойства.

1. Ульянова Т.М., Крутько Н.П., Титова Л.В., Процессы формирования и твердофазного взаимодействия в оксидных наноструктурных порошках и волокнах, Сб. трудов Наноструктуры в конденсированных средах, 2011, С.67-72.

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ МАГНЕЗИАЛЬНОЙ ШПИНЕЛИ ИЗ ОКСИДОВ С РАЗЛИЧНОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ ПРЕДЫСТОРИЕЙ

Филатова Н.В., Косенко Н.Ф., Савичева А.Д.
Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново
zyanata@mail.ru

В промышленности шпинель получают твердофазным спеканием или плавлением смесей корунд + плавленый периклаз, технический глинозем + спеченный периклаз. Учитывая низкую активность высокотемпературных термодинамически и кинетически устойчивых форм оксидов алюминия и магния – корунда и периклаза, ученые уже несколько десятков лет выполняют изыскания для понимания механизма процесса шпинелеобразования, снижения длительности и энергоемкости синтеза различными способами. При этом можно выделить два основных направления: варьирование источников оксидов Al и Mg и механическая активация исходных компонентов. Чаще всего механохимические реакции осуществляют в высокоэнергетических планетарных мельницах ударно-истирающего действия. Для сравнения эффективности таких измельчителей в качестве механореакторов Л. Такач и В. Шепелак [1] проанализировали кинетику реакции образования феррита цинка.

Целью работы являлось изучение кинетики твердофазного синтеза магнезиальной шпинели после обработки исходных оксидов в активаторах различного типа.

Механическую обработку осуществляли в двух видах лабораторных мельниц: в шаро-кольцевой мельнице (ШКМ) и в планетарной мельнице (ПМ) АГО-2. Исходные оксиды брали в количествах, соответствующих стехиометрическому соотношению в шпинели. Шихту готовили путем простого смешения компонентов; смешением оксидов, один из которых был предварительно обработан в мельнице; совместной обработкой компонентов в мельнице.

Из смеси прессовали таблетки (200 МПа) с временной связкой (раствор полиакриловой кислоты). Термообработку осуществляли при температурах 900-1450 °С в течение 30-240 мин.

Содержание шпинели определяли с помощью количественного рентгенофазового анализа. Для контроля выполняли термогравиметрический анализ (взвешиванием нерастворившегося остатка в концентрированной соляной кислоте).

С учетом высокой степени превращения оксидов в ходе реакции, диффузионного характера лимитирующей стадии и использования исходных веществ в виде порошков нами было выбрано уравнение Гинстлинга-Броунштейна:

$$1-\frac{2}{3}\alpha-(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}=K\tau\ ,$$

где α – выход шпинели (степень превращения), доли единицы; *K* – эффективная константа скорости реакции, $с^{-1}$; τ – время, с.

В координатах данного уравнения были получены зависимости с коэффициентом достоверности линейной аппроксимации R^2 не ниже 0,95 (рис.).

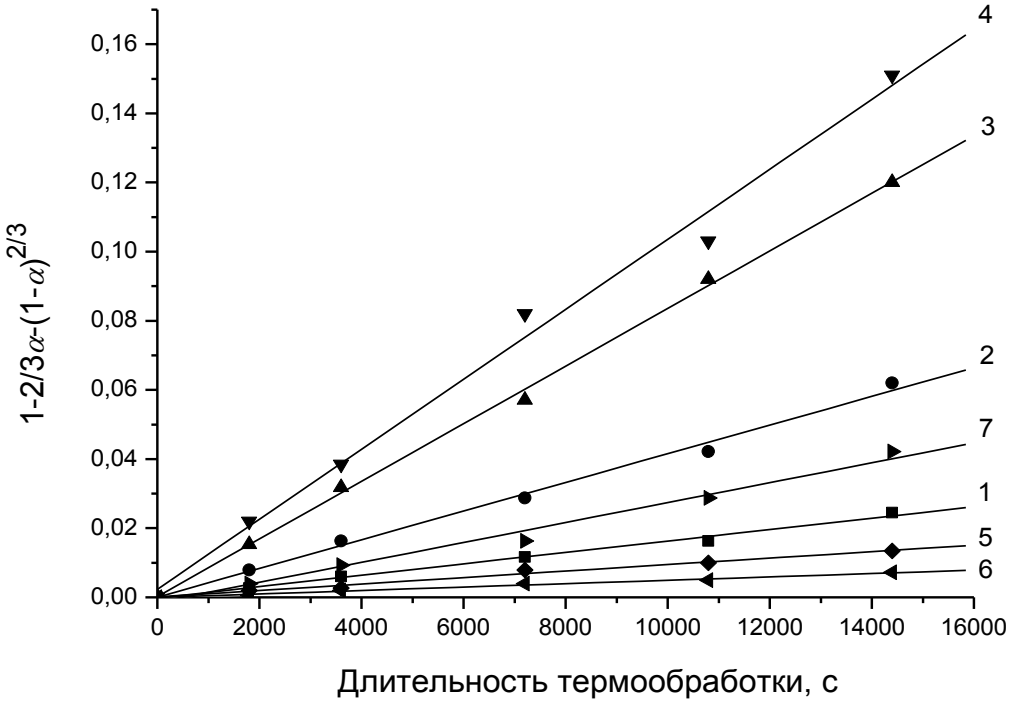


Рис. Зависимости в координатах уравнения Гинстлинга-Броунштейна: *1* – простое смешение компонентов; *2* – смесь плавленого корунда (КП), обработанного в ПМ, и периклаза; *3* – смесь КП и периклаза, обработанного в ПМ; *4* – смесь компонентов, совместно обработанных в ПМ; *5* – смесь КП, обработанного в ШКМ, и периклаза; *6* – смесь КП и периклаза, обработанного в ШКМ; *7* – смесь компонентов, совместно обработанных в ШКМ. Температура обжига 1300 °С.

При простом смешении компонентов (кривая *1*) максимальный выход продукта после обжига при 1300 °С составил ~ 40 %. Обработка шихты в ПМ (кривая *4*) обеспечивает выход шпинели в ~ 2 раза больший. Это является следствием активирования материалов за счет повышения дефектности их структуры. Кроме того, совместная обработка обеспечивает увеличение площади контактных зон между реагирующими частицами. Использование совместной истирающей обработки (кривая *7*) не приводит к существенному повышению выхода шпинели из-за низкой энергонапряженности используемого активатора.

Обработке отдельных компонентов в планетарной мельнице соответствуют кривые *2* и *3* для активированных оксидов Al и Mg соответственно, которые занимают промежуточное положение. Больший выход шпинели при обработке одного периклаза предположительно можно связать с повышенной концентрацией накапливаемых дефектов в его структуре. Это обусловлено особенностями кристаллической решетки периклаза типа галита, имеющей множество плоскостей скольжения, в которой легче образуются дислокации.

Интерес представляет кривая *6*, соответствующая обработке периклаза истирающим методом в ШКМ. Отчетливо проявляется замедление реакции шпинелеобразования. Это можно объяснить с позиций модели микроструктурного упорядочения поверхности оксида магния, кристаллизующегося по типу галита, в результате приложения истирающей нагрузки [2]. При сдвиговом воздействии от исходных зерен MgO отщепляются наиболее дефектные разрыхленные слои, слабо связанные с основной частью кристаллов. При этом обнажаются более плоские участки поверхности с относительно низкой дефектностью. Отделившиеся тонкодисперсные частицы формируют плотные агрегаты, имеющие пониженную реакционную способность.

По тангенсу угла наклона были получены эффективные константы скорости реакции шпинелеобразования (таблица).

Таблица. Эффективные константы скорости реакции образования $MgAl_2O_4$ (1300 °С)

Способ приготовления исходной шихты	Константа скорости $K \cdot 10^6$, c^{-1}
Простое смешение компонентов	1,7 ± 0,1
Смесь КП, обработанного в ПМ, и периклаза	4,1 ± 0,2
Смесь КП и периклаза, обработанного в ПМ	8,3 ± 0,2
Смесь компонентов, совместно обработанных в ПМ	10,1 ± 0,5
Смесь КП, обработанного в ШКМ, и периклаза	0,94 ± 0,05
Смесь КП и периклаза, обработанного в ШКМ	0,49 ± 0,03
Смесь компонентов, совместно обработанных в ШКМ	2,9 ± 0,2

Величины констант скорости показывают, что для ускорения шпинелеобразования наиболее эффективно использование механической обработки, включающей ударную компоненту. При совместной обработке компонентов в планетарной мельнице константа

скорости увеличивается в ~ 6 раз. Использование для этой цели шаро-кольцевой мельницы приводит к небольшому росту скорости – всего в 1,7 раза. Предварительная обработка одного из компонентов шихты в ПМ наиболее целесообразна для периклаза, поскольку она позволяет ускорить реакцию в ~ 5 раз, а также является энергетически и технологически наиболее целесообразной из-за обработки только одного компонента пониженной твердости.

1. Takacs L., Šepelák V. //J. Mater. Sci. 2004. Vol. 39. P. 5487-5489.
2. Косенко Н.Ф., Виноградова Л.А., Смирнова М.А. // Неорганические материалы. 2008. Т.44. № 8. С. 954-957.

ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В КАЧЕСТВЕ АНОДОВ ДЛЯ ТВЁРДООКСИДНЫХ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Филонова Е.А.[1], Скутина Л.С.[1], Русских О.В.[1], Пикалова Е.Ю.[1,2]

[1]ФГАОУ ВПО “Уральский федеральный университет им. первого президента России Б.Н. Ельцина”, Екатеринбург

[2]Институт Высокотемпературной Электрохимии УрО РАН, Екатеринбург

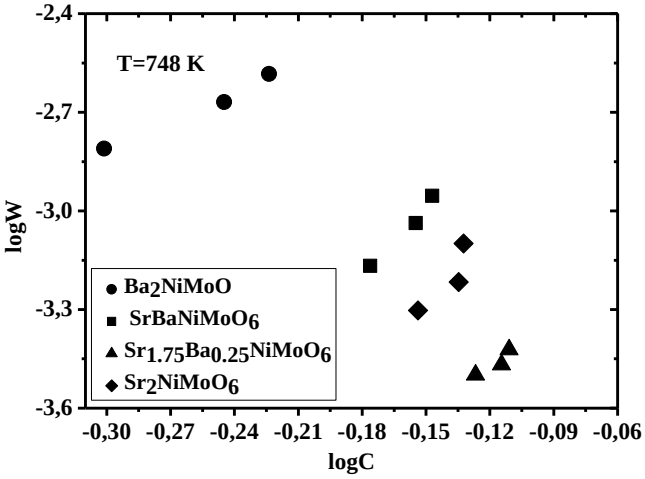
elena.filonova@urfu.ru

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) являются эффективными электрогенераторами, которые преобразуют химическую энергию топлива в электрическую энергию с очень низким загрязнением окружающей среды. Использование высокой температуры эксплуатации ТОТЭ способствует быстрой кинетике реакции. Это дает возможность применять дешевое и более доступное углеводородное топливо, такое как природный или каменноугольный газ. Большинство разработанных ТОТЭ состоят из тонкого электролита YSZ и металлокерамики Ni-YSZ в качестве анода. Эти материалы имеют хорошие электрохимические характеристики с чистым H_2 в качестве топлива. Однако если использовать углеводородное топливо, то, они начинают деградировать в CO_2 и являются неустойчивыми к отравлению серой, так как уже малые количества H_2S в анодном канале приводят к химической деградации как электролитной части, так и металлической. Это ухудшает электрохимическую активность электродов и снижает характеристики ТОТЭ в целом.

Таким образом, существует необходимость в разработке новых анодных материалов ТОТЭ для прямого электрохимического окисления углеводородного топлива. В качестве альтернативных материалов анодов предлагается использовать сложные оксиды со структурой двойного перовскита A_2MMoO_6, обладающих превосходной толерантностью к сере и к осаждению углерода. Несомненная актуальность работ по оптимизации условий получения и изучению физико-химических характеристик анодных материалов для ТОТЭ на основе A_2MMoO_6поставили перед настоящим исследованием задачу по изучению каталитических свойств $Sr_{2-x}Ba_xNiMoO_6$ и $Sr_2Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_6$ в реакции окисления метана молекулярным кислородом. Кроме того, были проведены сравнительные исследования каталитической активности на традиционных анодных металлокерметах.

Исследования каталитической активности проводили в проточно-циркуляционной каталитической установке Bi-CATrEXP с внешним хроматографическим анализатором «Хромос ГХ-1000». Исходную газовую смесь, содержащую 1 об. % CH_4 и 4 об. % O_2 (остальное N_2) задавали с помощью дозаторов газа. Для исследований образцы $Sr_{2-x}Ba_xNiMoO_6$ (x = 0.0; 0.25; 1.0; 2.0) и $Sr_2Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_6$ готовили в форме гранул. Каталитические свойства металлокерамики измеряли на спеченных образцах, имеющих форму полой трубки. Образцы помещали в реактор, после чего подавали исходную газовую смесь. Поступающий на слой катализатора поток исходной реакционной смеси нагревается до температуры реакции, а выходящий из слоя катализатора поток конечной реакционной смеси охлаждается до рабочей температуры циркуляционного насоса в холодильнике и затем поступает в хроматограф, где происходит разделение компонентов. В качестве ключевого компонента реакции, по изменению концентрации которого рассчитывается скорость реакции, выбрали метан.

Согласно результатам изучения степени превращения метана в присутствии образцов $Sr_{2-x}Ba_xNiMoO_6$ и $Sr_2Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_6$ (рис. 1 и 2) был сделан вывод о том, что наибольшей каталитической активностью среди исследованных молибдатов обладает $Sr_2Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_6$.



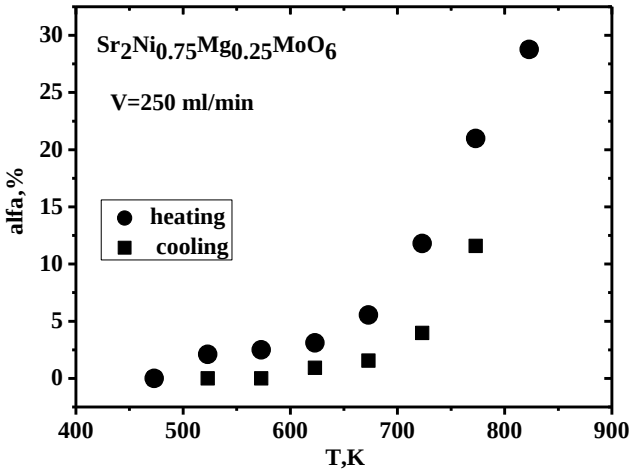


Рис. 1. Концентрационные зависимости скорости окисления CH_4 на $Sr_{2-x}Ba_xNiMoO_6$	Рис. 2. Температурные зависимости степени превращения CH_4 на $Sr_2Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_6$

В таблице приведена максимальная степень превращения метана для металлокерамики при 848К. В ходе эксперимента металлокерамика подвергалась сильному зауглероживанию.

Металлокерамический материал	Скорость потока, мл/мин	Степень превращения метана, об. %
Al+YSZ	250	3.7
	180	4
	100	7.5
Ni+YSZ	250	5.5
	50	8.1
	10	79.9
Al2O3+Ni	100	21.1
	50	78.3
	10	86.8

Работа выполнена в рамках выполнения государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации.

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ОКСИДА ИТТРИЯ ГИДРОЛИЗОМ НИТРАТА И СУЛЬФАТА ИТТРИЯ.

Фролова А.В., Трунова В.В.
Южно-Уральский государственный университет, Челябинск
aleksandrai@bk.ru

Оксиды иттрия являются основой современных катализаторов, керамических изделий, применяемых для работы в инфракрасном диапазоне и люминофоров [1, 2]. Существенной проблемой при получении данных изделий является необходимость придания оксиду иттрия необходимой структуры на наноразмерном уровне. Известно, что кристаллический наноструктурированный оксид иттрия формируется при гидролизе его солей с образованием слоистой структуры [3–6]. Но вопросы управления структурообразованием продуктов гидролиза солей иттрия, влияния противоиона исходной соли на состав и свойства этих продуктов остаются малоизученными.

В данной работе для синтеза образцов использовали нитрат иттрия и сульфат иттрия. В качестве гидролитических агентов были использованы – водный раствор гидроксида натрия и водный раствор аммиака. Кроме того, при синтезе образцов варьировался pH (от 8,5 до 9,5). Время смешения реагентов составляло около 5 минут, с последующей отмывкой образцов дистиллированной водой и сушкой при 70 ºС под вакуумом (8 мм рт. ст.) до постоянной массы.

Исследование образцов проводили на порошковом дифрактометре Rigaku Ultima IV с использованием медной трубки (Cu Kα = 1,541 Å). Термоаналитические кривые получены на термоанализаторе Netzsch 449F1, масс-спектры сняты на масс-спектрометре Aëolos QMS 403C.

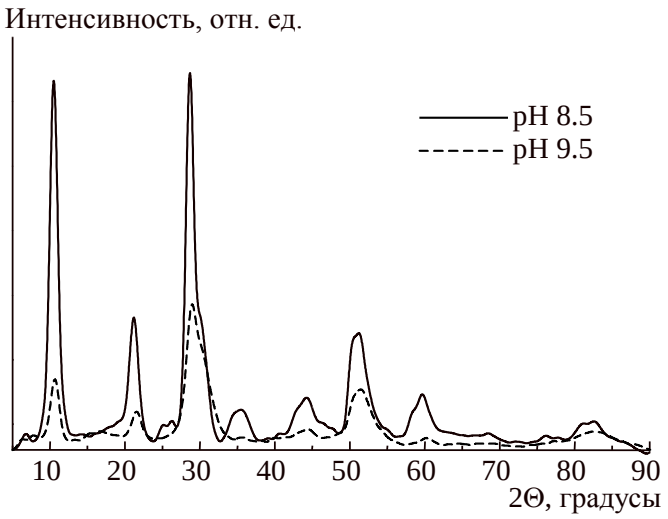


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов, полученных при разных pH

На рис. 1 показаны характерные дифрактограммы образцов, синтезированных из раствора нитрата иттрия при различных значениях pH растворов, из которых можно сделать вывод, что в процессе гидролиза нитрата иттрия золь-гель методом образуются слабокристалличные соединения гидроксонитрата иттрия. Анализ рентгеновских дифрактограмм для образцов, полученных из сульфата иттрия (рис. 2) показывает, что образуются аморфные соединения.

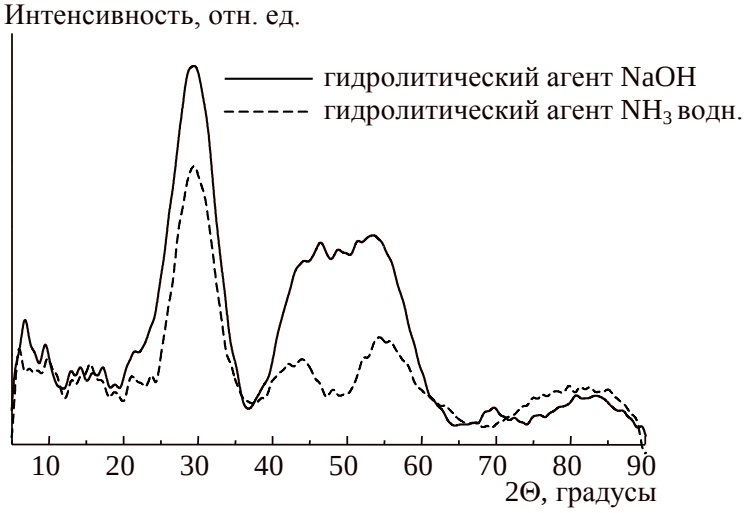


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы образцов, полученных с разными гидролитическими агентами

Установлено, что образцы, полученные при pH выше и ниже pHт.н.з. существенно различаются по физико-химическим свойствам. В частности, для образца, полученного при pH 9,5 (выше pHт.н.з.) наблюдается отсутствие поровой воды, а также экзоэффект на кривой ДСК в области 250°С. Формирующиеся объекты, вероятно, являются слоистыми материалами, в которых противоионы входят в структуру матрицы и не удаляются при отмывке водой. Гидролиз сульфатов иттрия приводит к формированию образцов,

содержащих значительные (до 20 % масс.) количества сульфатов. Продукты гидролиза полностью аморфные. Применение водного аммиака в качестве гидролитического агента позволяет получить образцы, содержащие незначительные количества поровой и кристаллизационной воды (не более 2 % масс.).

Работа выполнена в рамках проектной части Государственного задания Министерства образования и науки Российской Федерации (грант № 16.2674.2014/K).

1. Stephan J., Neville E. // United States Patent № 5028667 – Application Number 07/414964 – Publication date 07.02.1991.
2. Lenin R., Raju R.M., Venkateswarlu Y. // International Journal of Scientific & Engineering Research, 2015. V. 6. P. 1788–1791.
3. Li N., Yanagisawa K. // Journal of Solid State Chemistry, 2008. Vol. 181. P. 1738–1743.
4. Yuanzhou X., Davis R.J. // Inorg. Chem, 2010. Vol. 49. P. 3888–3895.
5. Dupont A., Parent C., Le Garrec B., Meintz J.M. // Journal Solid State Chemistry, 2008. V.171, P. 152–160.
6. Avdin V.V., Yudina E.P., Krivtsov I.V. // Materials Science Forum, 2016. V. 843. P. 10–15.

ВИЗУАЛИЗАЦИЯ T-X-Y ДИАГРАММЫ СИСТЕМЫ ZrO_2-Al_2O_3-SiO_2

Хабаркова А.И.[1], Луцык В.И.[1,2], Зеленая А.Э.[2], Бимбаев Э.С.[2]
[1]*Бурятский государственный университет, Улан-Удэ*
[2]*Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ*
vluts@ipms.bscnet.ru

Фазовая диаграмма системы ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3 (A-B-C) характеризуется наличием купола расслаивания [1-2], соединением R_2=$ZrO_2 \cdot SiO_2$, разлагающимся без участия расплава в бинарной системе ZrO_2-SiO_2, и конгруэнтно плавящегося соединения R_1=$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ [1]. Система ZrO_2-Al_2O_3 – эвтектическая [3].

На моновариантной линии ликвидуса QE_1 точка максимума e_{max} является эвтектикой квазибинарного разреза R_1-R_2. Имеются противоречия в экспериментальных данных, касающихся строения ликвидуса тройной системы.

Авторы [1, 4] предполагают существование четырех полей ликвидуса, (без учета фазы $ZrO_2 \cdot SiO_2$) и двух нонвариантных эвтектических точек $L_{E1} \rightarrow ZrO_2+Al_2O_3+R_1$ и $L_{E2} \rightarrow ZrO_2+SiO_2+R_1$.

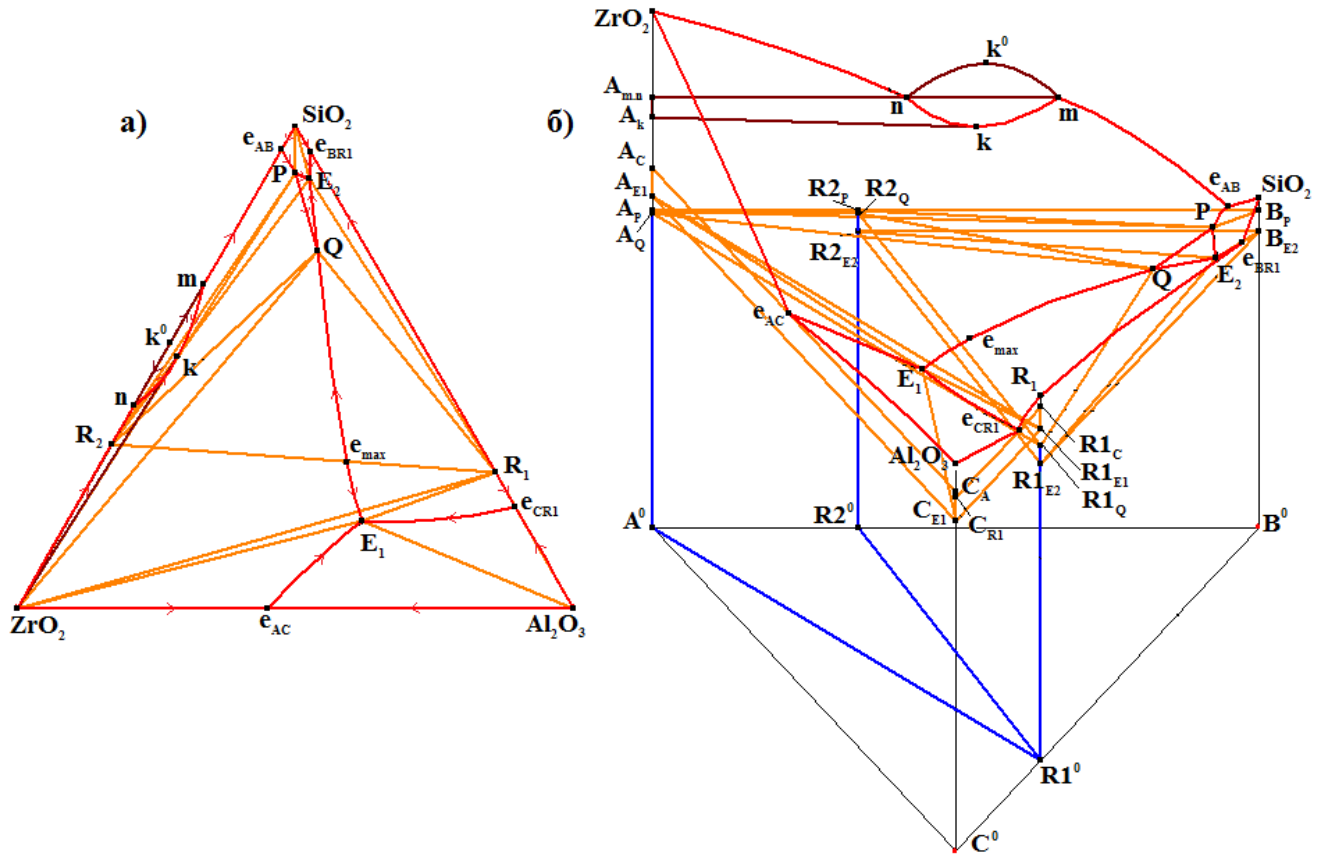


Рис. XY проекция (а) и 3D модель (б) фазовой диаграммы системы ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3 (A-B-C)

В [5] представлен фрагмент диаграммы вблизи компонента SiO_2 с учетом поля ликвидуса, соответствующего $ZrO_2 \cdot SiO_2$. Предполагается, что система содержит четыре нонвариантные точки и характеризуется перитектическим (P: $L_P+ZrO_2+SiO_2 \rightarrow R_2$), квазиперитектическим (Q: $L_Q+ZrO_2 \rightarrow R_1+R_2$) и двумя эвтектическими (E_1: $L_{E1} \rightarrow ZrO_2+Al_2O_3+R_1$, E_2: $L_{E2} \rightarrow SiO_2+R_1+R_2$) нонвариантными превращениями.

Поскольку соединение $ZrO_2 \cdot SiO_2$ существует при температуре выше, чем нонвариантные точки, то ему должно соответствовать поле ликвидуса, поэтому для построения модели использовался вариант [5].

Модель T-x-y диаграммы сформирована поверхностью расслаивания (i), 5 поверхностями ликвидуса (q_A, q_B, q_C, q_{R1}, q_{R2}), 19 линейчатыми поверхностями ($3i^r+16q^r+2s^r+4v^r$), 4 горизонтальными комплексами при температурах нонвариантных точек (h_{E1}, h_{E2}, h_Q, h_P) (рис.). Линейчатые поверхности s^r и v^r на границе двухфазных областей A+R1, R1+R2 вырождены в вертикальные плоскости. Фазовая диаграмма включает 8 двухфазных областей (L_1+L_2, L+A, L+B, L+C, L+R1, L+R2, A+R1, R1+R2) и 12 трехфазных областей (L_1+L_2+A, L+A+B, L+A+C, L+A+R1, L+A+R2, L+B+R1, L+B+R2, L+C+R1, L+R1+R2, A+C+R1, A+R1+R2, B+R1+R2).

Построение T-x-y диаграмм систем TiO_2-SiO_2-Al_2O_3 и ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3 позволяет формулировать этапы создания T-x-y-z диаграммы четырехкомпонентной системы TiO_2-

ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3. Фазовые диаграммы позволяют анализировать вертикальные и горизонтальные матбаллансы для расшифровки генотипа гетерогенного материала [6].

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ: проекты 14-08-00453-а и 15-43-04304 р_сибирь_а.

1. Levin E.M., Robbins C.R., McMurdie H.F. Phase diagrams for ceramists. Ohio: American. Ceramic Society. 1964. 600 p.
2. Suzuki M., Sodeoka S., Inoue T. // Materials Transactions. 2005. Vol. 46. P. 669-674.
3. Zhou X., Shukla V., Cannon W.R., Kear B.H. // J. Am. Ceram. Soc. 2003. Vol. 86. P. 1415–1420.
4. Ferrari C.R., Rodrigues J.A. // Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio. 2003. Vol. 42. P. 15-20.
5. Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапшин В.В., Курцева Н.Н., Бойкова А.И. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Вып. 3. Тройные силикатные системы. Ленинград: Наука, Ленингр. отд. 1972. 448с.
6. Луцык В.И. *I*/ Вестник Бурятского научного центра СО РАН. 2012. № 1(5). С. 78-97.
7**.** Lutsyk V., Zelenaya A. // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2013. Vol. 47. 012047 *http://iopscience.iop.org/1757-899X/47/1/012047/pdf/1757-899X_47_1_012047.pdf.*

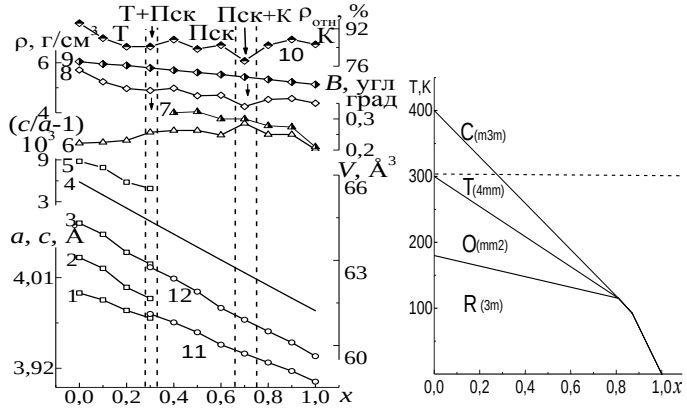
ОСОБЕННОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ, ФОРМИРОВАНИЯ, МИКРОСТРУКТУРЫ И МАКРООТКЛИКОВ В BST-КЕРАМИКАХ

Хасбулатов С.В., Шилкина Л.А., Павелко А.А., Садыков Х.А., Козаков А.Т., Никольский А.В., Резниченко Л.А.
Научно-исследовательский институт физики ЮФУ, Ростов-на-Дону
said_vahaevich@mail.ru

Бинарная система (1-x)$BaTiO_3$–x$SrTiO_3$, BST, – пример сегнетоэлектрических, СЭ, твердых растворов, ТР, представляющих высокую технико–технологическую ценность ввиду их широкого использования в контрольно–измерительной аппаратуре нового поколения (фазовращатели, линии задержки, резонаторы, фильтры, устройства усилительной техники).

Нами уточнена фазовая диаграмма,ФД, системы. Рентгенографические исследования при комнатной температуре проводили методом порошковой дифракции с использованием дифрактометра ДРОН-3 ($Co_{k\alpha}$- излучение, фокусировка по Брэггу - Брентано). Исследовали измельченные керамические образцы, что позволило исключить влияние поверхностных эффектов, напряжений и текстур, возникающих в процессе изготовления керамик. Расчет структурных параметров производили по стандартной методике. Рентгенофазовый анализ показал, что все ТР имели структуру типа перовскита, посторонние фазы отсутствовали. На

рисунке (слева) представлены зависимости от x параметров a,c, экспериментальных V_T, V_K и теоретического, $V_{теор.}$, объёмов ячейки, полуширин, B, рентгеновских линий 111, 200, и плотностей $\rho_{изм.}$, $\rho_{рентг.}$, $\rho_{отн.}$, образцов (1-$a_т$, 2-$c_т$, 3-$V_т$, 4-$V_{теор.}$, 5- $c_т$/ $a_т$, 6-B_{111}, 7-B_{200}, 8-$\rho_{изм.}$, 9-$\rho_{рентг.}$,10-$\rho_{отн.}$, 11-a_k, 12-V_K) с нанесёнными границами фаз. Видно, что, в отличие от общепринятой ФД системы (на рис. справа, по данным Lemanov V.V. и др. ФТТ, 1995; Phys. Rev. B, 1996.) , в которой при x~ 0,3 наблюдали тетрагонально, T, → кубический, K, переход, в нашем случае при 0,2<x<0,4 мы фиксируем морфотропную область, МО, с сосуществующими T и псевдокубической, Пск, фазами. В последней из-за сильного диффузного рассеяния, особенно в области больших углов дифракции, и при очень малом искажении K ячейки однозначно определить симметрию не удалось. В интервале 0,6<x<0,8 находится вторая МО, в которой сосуществует Пск и K фазы. Как видно, зависимости

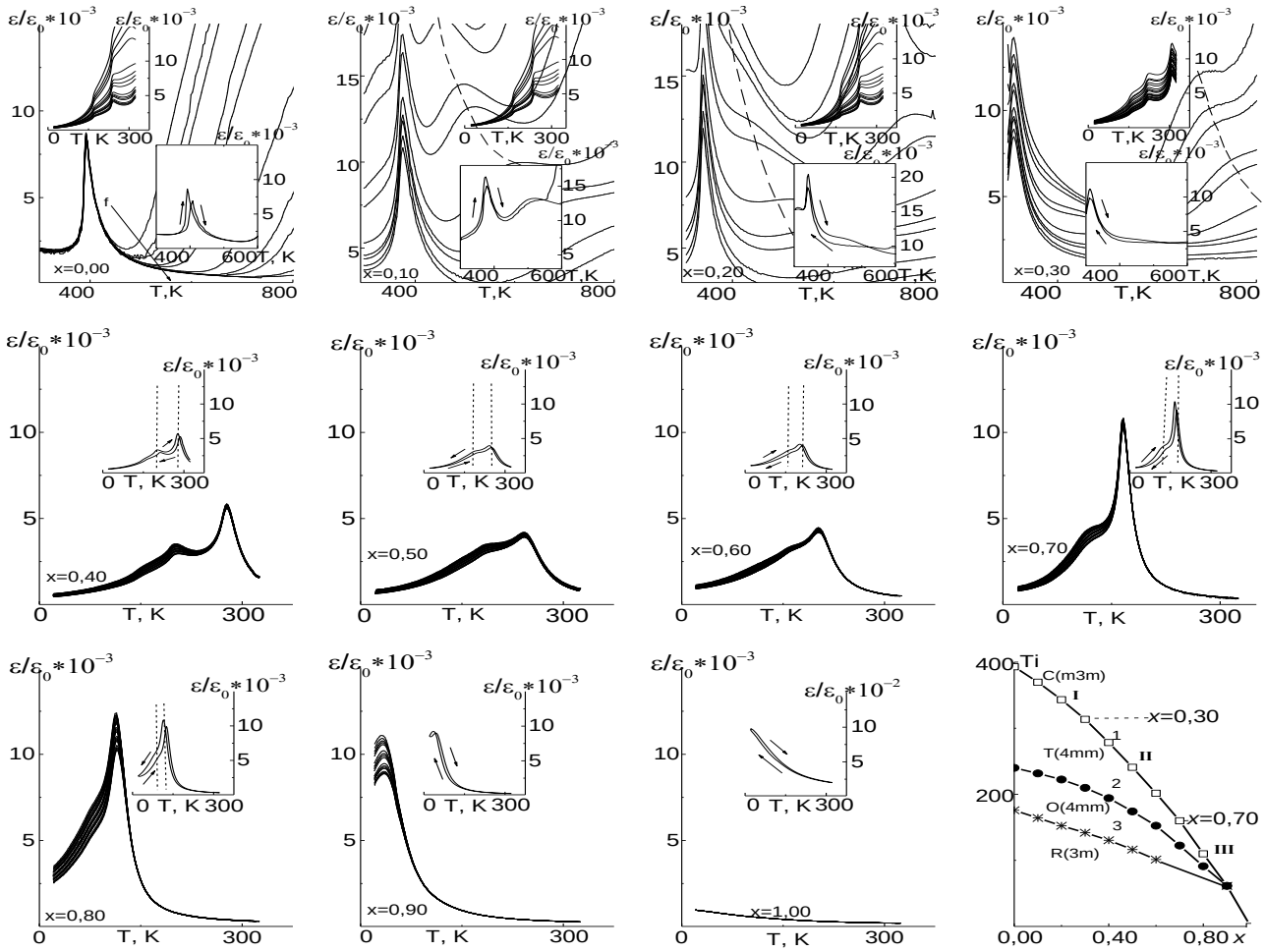


$V_{эксп.}$(x) и $V_{теор.}$(x) практически параллельны, что означает сохранение в основном, типа ТР (замещение) во всём концентрационном интервале. В докладе подробно обсуждается поведение всех предсталенных на рисунке параметров; приведены доказательства несоответствия фазы из интервала 0,2<x<0,8 кубической симметрии; рассмотрены причины появления модуляции структуры.

Учитывая известную чувствительность, а в некоторых случаях критичность, свойств сложных оксидов со структурой типа перовскита, в том числе, титанатов щелочноземельных металлов к термодинамической предыстории (условиям получения), определяющей дефектную ситуацию в объектах, очевидна необходимость установления закономерностей влияния температуры спекания, $T_{сп.}$, и топологии образцов на микроструктуру (зёренное строение) керамик, во многом определяющей их макросвойства. В качестве объекта исследования выбран ТР состава $Ba_{0,8}Sr_{0,2}TiO_3$, получаемый при вариации $T_{сп.}$ (1300 ÷1530)^{0}C. Топология керамических образцов – диски Ø12 x1÷4мм, столбики Ø12 x 8мм, крупногабаритные блочки Ø40÷50 x4÷5мм. Установлены экстремальная с двумя максимумами (при 1350^{0}C и 1500^{0}C) зависимость среднего размера зерен, d, керамик (диски); корко–слоевой тип микроструктуры крупногабаритных блочков с развитием вторичной прерывистой рекристаллизации и, как следствие, формированием крупных идеоморфных зёрен; неоднородность микроструктуры с участками очень мелких и на порядок большими по размеру зернами (столбики); появление на поверхности образцов черных пятен, а в объеме–чёрных прожилок. Наблюдаемое связывается с восстановительно–окислительными процессами $Ti^{4+}\leftrightarrow Ti^{3+}$ и появлением, накоплением, упорядочением и аннигиляцией кристаллографическим сдвигом кислородных вакансий;

развитием внутренних напряжений с ростом спонтанной деформации; образованием жидкоподобных состояний за счет плавления $Ba(OH)_2$ – продукта гидролиза не полностью вошедшего в реакцию исходного компонента Ba CO_3; химическими реакциями на поверхности и в объеме образцов, приводящими к появлению углеродных пленок. На основании результатов комплексных исследований сделан вывод о том, что зёренное строение BST–керамик существенно и немонотонно зависит от $T_{сп.}$ образцов и их топологии, что необходимо учитывать при разработке функциональных материалов и устройств на их основе.

Установлены закономерности формирования диэлектрических откликов керамик системы в широких диапазонах концентраций (0,00≤x≤1,00; ∆x=0,10), температур (10÷800)К, частот, f, измерительного переменного электрического поля (0,1÷1000)кГц. Низкотемпературные (T<300К) измерения проведены с помощью анализатора импеданса Wayhe Kerr 6500B путем охлаждения образцов в камере гелиевого рефрижераторного криостата замкнутого цикла CCS-150. Исследования при T>300К выполнены с использованием измерительного стенда, включающего LCR-meter Agilent E4980A. Показано что замещение Ba на Sr приводит к линейному снижению (с разной скоростью на трёх, I–III, концентрационных участках) температур всех трёх фазовых переходов, ФП, характерных для $BaTiO_3$, сближению их и слиянию при x~0,85; размытию ФП при T_1; появлению диэлектрической дисперсии в окрестности T_1 в ТР с 0,10≤x≤0,30, особенно сильной в ТР с x=0,10 и 0,20; сдвигу области аномального роста ε/ε0, свойственного чистому $BaTiO_3$, от T~500К до T_1 в этих ТР; появлению сильно релаксирующих максимумов ε/ε0 в параэлектрической, Пэ, фазе ТР с x=0,10 (штрихи), постепенному их сдвигу к T_1 в ТР с x=0,20, слиянию с T_1 в ТР с x=0,30 и развитию здесь второго релаксационного процесса; уменьшению гистерезиса ε/ε0 в точке Кюри при T_1. Наблюдаемое связано с изменением силовых постоянных Ti–O и, как следствие, условий гибридизации электронных состояний Ti(3d) и O(2p)–ключевого механизма сегнетоэлектричества, СЭ,– за счёт уменьшения угла связи Ti–0–Ti при замещении крупного иона Ba (1.38Å) более мелким Sr (1.20Å), вызывающем смещение ионов кислорода ближе к Sr (снижение T_1); формированием двух морфотропных областей, МО, на фазовой диаграмме системы (изменение T_1 всё с большей скоростью, нарастающей на границах участков I–II; II–III, соответствующих центрам МО); композиционным беспорядком в А–подрешётке ТР с 0,10≤x≤0,30 и кластеризацией структуры здесь же, в предверие МО (диэлектрическая дисперсия, максимальная в интервале x, где происходит разрыв кластера с матрицей); окислительно–востановительными процессами $Ti^{4+}\leftrightarrow Ti^{3+}$, приводящими к Максвелл–Вагнеровским эффектам (высокотемпературные аномалии $\varepsilon/\varepsilon^0$); изменением “родности” Сэ–Пэ ФП(ослабление гистерезисных явлений).



Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РФ: темы №№ 1927, 213.01-2014/012-ВГ, 3.1246.2014/К, с использованием оборудования ЦКП «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики ЮФУ.

СЕГНЕТОКЕРАМИКА И КОМПОЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С НЕЛИНЕЙНЫМИ СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $BaO\text{-}SrO\text{-}TiO_2$

Христич Е.В.[1], Шабанова Г.Н.[1], Логвинков С.М.[2], Резинкин О.Л.[1]

[1]*Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков*

[2]*Харьковский национальный экономический университет им. С. Кузнеца, Харьков*

khristichelena@gmail.com

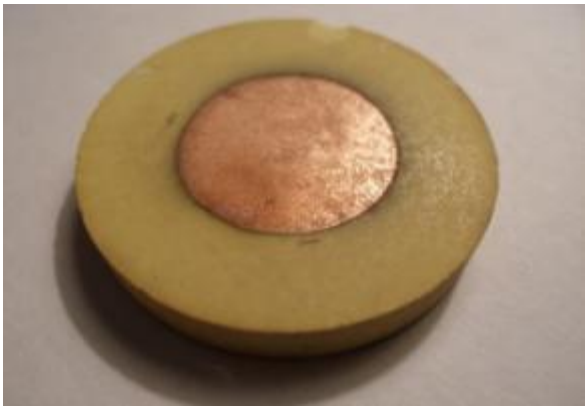
Требования к созданию элементов современной техники обусловливают перспективность создания сегнетокерамических материалов нового типа, имеющих комплекс заданных эксплуатационных характеристик, для изготовления рабочего тела генератора высоковольтных импульсных электромагнитных волн.

В связи с этим представляет интерес сегетокерамика на основе твердых растворов титанатов бария и стронция допированная диоксидом циркония на основе которой получены материалы с высокой диэлектрической проницаемостью, относительно низкими диэлектрическими потерями, высокой электрической и механической прочностью и малым временем релаксации при нормальных температурах [1-2].

Полученные материалы (состава $Ba_{0,75}Sr_{0,25}Ti_{0,95}Zr_{0,05}O_3$) обладают рядом преимуществ:

1. Максимальная диэлектрическая проницаемость при температуре 40 ºС – 12000, электрическая прочность образцов при воздействии импульсов продолжительностью 10 мкс – 80 ВМ/м, время перехода в поляризованное состояние при снижении диэлектрической проницаемости в 4 раза в сравнении с начальным значением – 20 нс.
2. Простота и воспроизводимость технологических параметров синтеза разработанных сегнетокерамических материалов.
3. Физико-механические и электрические свойства: относительная диэлектрическая проницаемость, при температурах близких к температуре Кюри, тангенс угла диэлектрических потерь, удельное объемное сопротивление, электрическая прочность, удельная плотность, предел прочности при изгибе - имеют расширенный диапазон эксплуатационной пригодности.

Также рассмотрены вопросы создания сложных (слоистых сегнетомагнитных) композитных структур, включающих в себя сегнетоэлектрические и ферромагнитные элементы, технология создания которых, открывает новое направление в области синтеза наноструктурных композитных материалов [3]. Полученные сегнетомагнитные материалы предполагается использовать в формирующих линиях импульсных генераторов, как сегнетомагнитной композитной рабочей среды.



а)

б)

Рис. Фотографии образцов сегнетокерамики (а) и образцов сегетомагнитного композита (б).

Разработанные сегнетокерамических и композиционные материалы возможно использовать для создания элементов современной техники в радиоэлектронике и электроэнергетике.

1. Христич Е.В., Шабанова Г.Н., Логвинков С.М. Сегнетокерамические материалы с нелинейными электрофизическими свойствами в системе BaO – SrO – TiO_2 // Огнеупоры и техническая керамика. – 2012. – № 7-8. – С. 35-40.
2. Резинкин О.Л., Вытришко В.В. Методика экспериментального исследования свойств сегнетоэлектриков в импульсных электрических полях // Вісник НТУ «ХПІ». – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2008. – № 13. – С. 37 – 42.
3. Белоус А.Г., Вьюнов О. И. Мультиферроики: синтез, структура и свойства // Укр. хим. Журнал. – 2012. – Т. 78, № 7.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ИОННОГО ОБМЕНА ДЛЯ СИНТЕЗА СЕГНЕТОФАЗ СИСТЕМЫ ЦТС, ПЕРСПЕКТИВНЫХ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОБЪЁМНОЧУВСТВИТЕЛЬНОЙ ПЬЕЗОКЕРАМИКИ

Чеченев Д.Д.[1,2], Нестеров А.А.[1,2], Доля В.К.[2]
[1]*Химический факультет Южного федерального университета, Ростов-на-Дону*
[2]*Институт высоких технологий и пьезотехники Южного федерального университета, Ростов-на-Дону*
mitya-chechenev@yandex.ru

В настоящее время пьезокерамические материалы находят широкое применение при изготовлении преобразователей (пьезодатчиков, устройств измерения и контроля) способных трансформировать механическую энергию в электрическую и электрическую в механическую [1, 2]. Наибольшее распространение получили пьезоматериалы на основе фаз кислородно-октаэдрического типа. Это объясняется достаточно высокими значениями электрофизических параметров (ЭФП) и температур Кюри материалов данного типа, а также приемлемой стабильностью ЭФП к внешним воздействиям (температура, давление и др.). В частности, особое место среди этих фаз занимают фазы со структурой перовскита (например, твёрдые растворы системы ЦТС - цирконат-титанат свинца $PbTi_xZr_{1-x}O_3$). Но традиционные приёмы изготовления рассматриваемых материалов, основанные на методе твёрдофазных реакций (МТФР), имеют ряд существенных, неустранимых недостатков [1]. В частности, к таковым можно отнести: относительно низкую технологическую воспроизводимость ЭФП рассматриваемых материалов и изменение этих параметров в процессе эксплуатации. Указанные проблемы связаны с недостатками традиционных высокотемпературных технологий синтеза базовых сегнетофаз, приводящих к получению порошкообразных продуктов переменного состава и строения. Причинами этого могут быть частичное испарение (PbO, Bi_2O_3, Li_2O) или нежелательная термическая деструкция (Sb_2O_5, Fe_2O_3, MnO_2 и т.д.) прекурсоров [3]. Второй недостаток традиционных технологий - их вероятностный характер (переменная дефектность частиц порошков в сочетании с их не

постоянным фазовым составом). Эти факторы приводят к получению из таких порошков пьезокерамики с неоднородной микроструктурой, что приводит к значительному изменению её ЭФП, даже в пределах одной партии. Кроме этого, нарушение состава сегнетофаз в процессе их синтеза может приводить к росту электропроводности образцов, что снижает эффективность их поляризации, т.е. способствует дальнейшему снижению их ЭФП. Также нельзя не отметить, что выбросы оксидов свинца, сурьмы, висмута и т. д. при промышленных масштабах производства представляют серьёзную угрозу как для работающих на предприятиях людей, так и для экологической обстановки в целом. Так, суммарная потеря образцами PbO при изготовлении фаз системы ЦТС (твёрдофазный синтез порошков + спекание пресс-заготовок) может достигать 5 мол. % [3].

Целью данной работы являлось получение компонентов ЦТС и самого материала предложенным нами новым методом, основанным на реакции ионного обмена в твёрдой фазе при умеренном нагревании. Необходимо было показать возможность протекания процессов с помощью термодинамического расчёта изменения свободной энергии Гиббса по методу Темкина-Шварцмана [4], после чего приступить к экспериментальному исследованию условий получения промежуточных продуктов и целевой фазы в конечном итоге.

$PbTiO_3$ получали в результате термической обработки смеси предварительно полученного полититаната калия $K_2O{\cdot}nTiO_2$ (ПТК), $PbCl_2$ и PbO. ПТК синтезировали путём термической обработки смеси твёрдого KOH и TiO_2 в полиморфной модификации рутил. $PbCl_2$ получили осаждением из раствора $Pb(CH_3COO)_2$ с использованием NaCl в качестве осадителя. $PbZrO_3$ произвели из заранее синтезированного Na_2ZrO_3 и $PbCl_2$. Na_2ZrO_3 был получен сплавлением смеси твёрдого NaOH с ZrO_2. Фазу системы ЦТС состава $PbTi_{0,45}Zr_{0,55}O_3$ удалось получить взаимодействием $Na_2Ti_{0,45}Zr_{0,55}O_3$ с $PbCl_2$. Промежуточный же цирконат-титанат натрия состава $Na_2Ti_{0,45}Zr_{0,55}O_3$ был синтезирован в процессе термической обработки предварительно перемолотой смеси твёрдых компонентов NaOH, TiO_2 и ZrO_2 в рассчитанном соотношении. Подбор прекурсоров и условий синтеза проводился исходя из теоретических соображений, термодинамических расчётов и экспериментальных данных. Так, расчёт по методу Темкина-Шварцмана показал, что константа равновесия процесса получения $PbTiO_3$ из тетратитаната калия (n = 4) оказалась равной $1{,}25 \cdot 10^{239}$.

В результате проведённых исследований было установлено, что использование метода высокотемпературного ионного обмена для получения фаз кислородно-октаэдрического типа со структурой перовскита оправдан не только термодинамически, но и экспериментально. Исследованным методом удалось получить фазу ЦТС со структурой перовскита. Причём выявлен ряд преимуществ перед МТФР, важнейшим из которых является снижение температуры синтеза как минимум на 250-300°С из-за предварительного формирования кислородно-октаэдрического каркаса без использования на первом этапе свинецсодержащих прекурсоров. Согласно верхней дифрактограмме (рис. 1) получена индивидуальная целевая фаза со структурой перовскита.

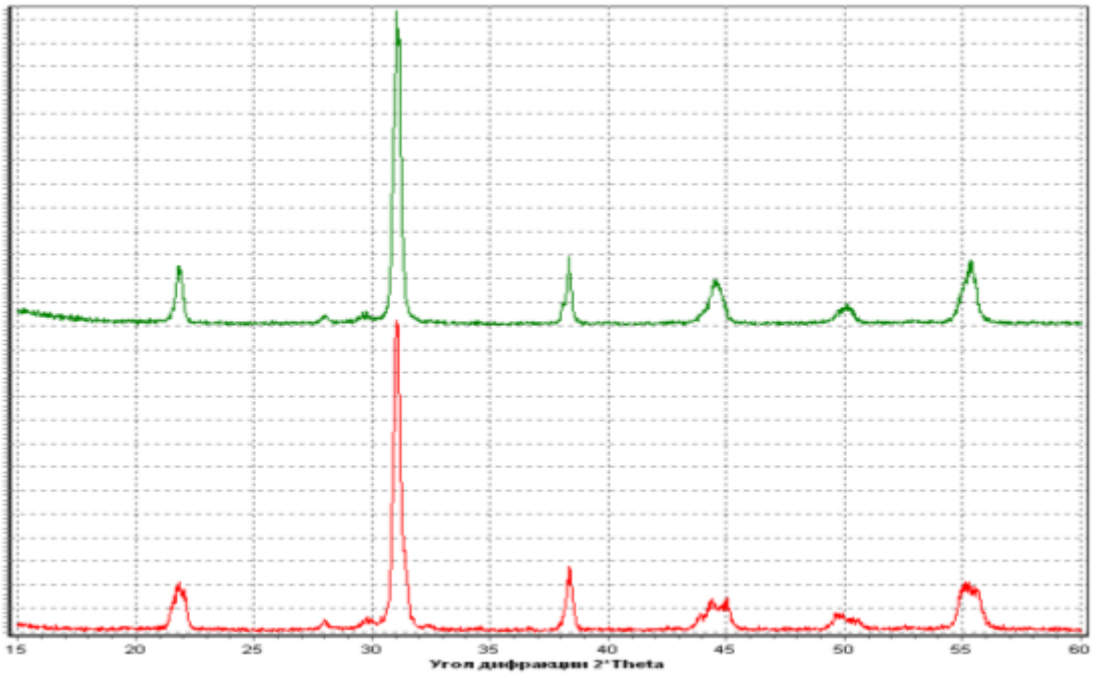


Рис.1. Дифрактограммы полученных фаз ЦТС состава $PbTi_{0,45}Zr_{0,55}O_3$: 2 часа выдержки при конечной температуре, скорость нагрева печи – 100°С/час, конечная температура – 450°С (нижняя) и 650°С (верхняя)

1. Нестеров, А. А. Современные проблемы материаловедения керамических пьезоэлектрических материалов / А. А. Нестеров, А. А. Панич. – Ростов н/Д: Изд-во ЮФУ, 2010. – С. 3-25.

2. Нестеров, А. А. Низкотемпературный синтез нанопорошков фаз системы $PbTiO_3$ – $BiScO_3$ / А. А. Нестеров, А. А. Панич, М. А. Мараховский, А. В. Нагаенко // Фундаментальные исследования №12 – 2011. – С. 415-417.

3. Яффе, В. Пьезоэлектрическая керамика / В. Яффе, У. Кук, Г. Яффе. – М.: Мир, 1974. – 287 с.

4. Третьяков, Ю. Д. Твёрдофазные реакции / Ю. Д. Третьяков. – М.: Химия, 1978. – С. 49–51.

ЗОЛЬ-ГЕЛЬ СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Y_2O_3 – Al_2O_3

Шведова М.А., Волкова А.В., Голикова Е.В, Ермакова Л.Э.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

st050476@student.spbu.ru

Функциональные керамические материалы со структурой граната на основе оксидов редкоземельных металлов обладают уникальными оптическими и механическими свойствами, благодаря чему находят широкое применение в качестве инфракрасных стекол,

защитных покрытий, люминофоров, сцинтилляторов. В частности, керамика на основе иттрий-алюминиевого граната (ИАГ) является широко используемым материалом для изготовления активных элементов твердотельных лазеров ближнего и среднего ИК–диапазонов [1, 2].

Достаточно известными методами получения ИАГ-керамики являются твердофазный синтез, горячее и холодное прессование, вакуумное спекание и некоторые другие. Однако перечисленные методы связаны со значительными затратами энергии, длительным временем синтеза и повышенной трудоемкостью, поэтому в последнее время перспективным является золь-гель метод, который позволяет получить материалы с заданными и улучшенными свойствами, а также снизить как температуру синтеза образцов, так и температуру их последующей термообработки [3, 4]. Для успешной реализации золь-гель синтеза необходимо получить устойчивые гидрозоли с высокой концентрацией дисперсной фазы [5]. В связи с этим возникает необходимость в изучении коллоидно-химических характеристик исходных прекурсоров. Указанные характеристики обуславливают не только устойчивость гидрозолей, но и поведение системы при ее переходе из золя в гель, а также свойства конечных материалов.

Таким образом, в данной работе были исследованы адсорбционные и электрокинетические свойства оксида иттрия, агрегативная устойчивость его гидрозолей на фоне растворов NaCl (10^{-3} – 1 М) при различных значениях pH, а также осуществлен золь-гель синтез композитных гелей, ксерогелей и керамики на основе системы Y_2O_3-Al_2O_3. Коллоидно-химические характеристики оксида алюминия представлены в работах [6, 7]. В качестве исследуемых объектов и исходных прекурсоров для золь-гель синтеза служили коммерческие порошки оксидов иттрия (Вектон,) и алюминия (Alu C, Degussa, Германия) (величины удельной поверхности 2.4 $м^2/г$ и 95 $м^2/г$, соответственно), порошок синтезированного оксида иттрия (17 $м^2/г$), а также порошок ксерогеля Al_2O_3 (95 $м^2/г$).

Методом турбидиметрии было установлено, что водный золь Y_2O_3 в растворах NaCl является агрегативно устойчивым при естественном значении pH. При повышении pH более 6.9 во всем исследованном диапазоне концентраций растворов NaCl наблюдалось увеличение оптической плотности золя, то есть система была агрегативно неустойчива. Проведенные исследования электроповерхностных характеристик золя оксида иттрия показали, что величины $pH_{ТНЗ}$ (точки нулевого заряда) и $pH_{ИЭТ}$ (изоэлектрической точки) совпадают в пределах погрешности эксперимента и составляют 7.8±0.1 единиц pH для обоих образцов Y_2O_3.

Наряду с исследованием коллоидно-химических характеристик гидрозоля иттрия, был проведен золь-гель синтез формованных компактов на основе системы Y_2O_3 – Al_2O_3. Для получения указанных компактов использовали смешанные водные дисперсии с различным процентным содержанием оксидов алюминия и иттрия. Золь-гель синтез осуществляли в щелочной среде (pH > 8), что позволяло предотвратить седиментацию крупных частиц Y_2O_3

за счет образования вязкой пространственной структуры. Условия термообработки образцов были выбраны на основании данных ТГ-ДСК анализа, и осуществляли ее постадийно в интервале температур 60 – 1200 ^{o}C. При этом контролировали изменение фазового состава, целостность, структурные и физические свойства синтезируемых образцов.

Методом рентгенофазового анализа было установлено, что кристаллизация фазы ИАГ в смеси с содержанием оксидов Y_2O_3 : Al_2O_3 = 37.5 : 62,5 мол. % протекает при температуре 1200 ^{o}C, также в данной системе кристаллизуются фазы моноклинного алюмината иттрия (ИАМ) и иттрий-алюминиевого перовскита (ИАП). Содержание фазы ИАГ выше в случае использования в качестве прекурсора синтезированного оксида иттрия. При повышении доли оксида иттрия до 46.7 мол.% в системе преимущественно кристаллизуются фазы ИАМ и Y_2O_3 (1200 ^{o}C). Установлено, что заметное увеличение значений кажущейся плотности компактов наблюдается в диапазоне температур от 900 ^{o}C к 1200 ^{o}C, а величины удельной поверхности уменьшаются по мере постепенного спекания образцов.

Работа выполнена при поддержке гранта СПбГУ 0.37.179.2014.

Исследования проведены с использованием оборудования Ресурсных Центров СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», «Инновационные технологии композитных наноматериалов» и Междисциплинарного Ресурсного Центра по направлению «Нанотехнологии».

1. Xianpeng Qin, Guohong Zhou, Yan Yang, Jian Zhang, Xia Shu, Shunzo Shimai, Shiwei Wang // Ceramics International. 2014. Vol. 40. P. 12745–12750.
2. Ameneh Sahraneshin, Seiichi Takami, Kimitaka Minami, Daisuke Hojo,Toshihiko Arita, Tadafumi Adschiri // Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials. 2012. Vol. 58. P. 43–50.
3. Федоров П.П., Маслов В.А., Усачев В.А., Кононеко Н.Э // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2012. С. 28-44.
4. Нейман А. Я., Ткаченко Е. В., Квичко Л. А. // Неорган. химия. 1980. Т. 25. № 9. С. 2340–2345
5. Белова И.А., Гродский А.С., Киенская К.И. // Химия и химическая технология, 2009. Т. 52. С. 70 – 73.
6. Volkova, A.V., Molodkina, L.M., Golikova, E.V., Ermakova, L.E., Bogdanova, N.F. // Colloid Journal. 2014. Vol. 76. P. 395-407.
7. Volkova, A.V., Ermakova, L.E., Golikova, E.V., Bogdanova, N.F. // Colloid Journal. 2013. Vol. 75. P. 49 – 58.

ТЕРМОДИНАМИКА ИСПАРЕНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ

Шорников С. И.

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН, Москва

sergey.shornikov@gmail.com

Определение состава многокомпонентного расплава в процессе испарения является распространенной задачей, касающейся как разработки промышленных технологий, так и для понимания протекания природных процессов. Выбранная для рассмотрения этой задачи многокомпонентная оксидная система $CaO–MgO–FeO–Al_2O_3–TiO_2–SiO_2$ и составляющие ее двойные и тройные системы, содержащие более 50 соединений в кристаллическом состоянии, являются фундаментальными для физической химии силикатов, петрологии, космохимии и техники.

Как известно, процесс испарения компонентов вещества может быть описан с помощью уравнения Герца-Кнудсена:

$$\Delta q(i) = \alpha(i)p(i)\sqrt{\frac{M(i)}{2\pi RT}} ,$$

что позволяет определить количество испарившегося i-того компонента вещества $\Delta q(i)$ с молекулярным весом M(i) при температуре T из величины его равновесного парциального давления p(i), учитывая коэффициент испарения компонента вещества α(i), связанного с изменением структуры молекулы при ее переходе в газовую фазу.

Значение p(i) можно определить из величины активности компонента вещества a(i) по соотношению Льюиса: $p(i) = a(i) \times p°(i)$, где p(i) и p°(i) – парциальные давления i-того компонента газовой фазы над исследуемым веществом и индивидуальным веществом (чистым компонентом), соответственно. Поскольку величины парциальных давлений p°(i) хорошо известны, а значения a(i) можно определить экспериментально с достаточной точностью, такой способ рассчитать величины p(i) представляется оптимальным.

На сегодняшний день наиболее надежным экспериментальным методом определения активностей компонентов в высокотемпературном расплаве является метод, сочетающий испарение вещества, находящегося в эффузионной ячейке Кнудсена, с масс-спектрометрическим анализом компонентов газовой фазы. Особенность масс-спектрометрического метода заключается в возможности одновременного получения всей информации о процессах испарения (состав газовой фазы; значений коэффициентов испарения компонентов газовой фазы; изменение состава конденсированной фазы при испарении) и термодинамических свойствах расплавов (значения парциальных давлений и активностей компонентов; энергий, энтальпий и энтропий смешения). Упомянутые преимущества масс-спектрометрического метода позволяют также проверять теоретические модели, применяемые для изучения испарения многокомпонентных расплавов.

Однако неполнота требуемой экспериментальной информации вынуждает исследователей обратиться к теоретическим расчетам предполагаемых процессов. Наиболее простым подходом к проблеме учета сильных взаимодействий в теории жидкостей и растворов являются модели, базирующиеся на теории идеальных ассоциированных растворов. Детальный анализ термодинамических свойств идеальных ассоциированных растворов дан в известной монографии Пригожина и Дефэя [1].

В качестве параметров моделей используются стандартные энергии Гиббса образования $\Delta G°(i)$ конденсированных фаз, входящих в многокомпонентную систему, которая может быть образована из произвольного числа компонентов. В случае достижения равновесия свободная энергия смешения системы ΔG^M принимает минимальное значение, что эквивалентно решению системы уравнений баланса масс компонентов для всех реакций, протекающих в системе при заданном составе.

В рамках этого подхода условия равновесия рассчитываются исходя из следующего соотношения для свободной энергии смешения из оксидов:

$$\Delta G^M = \sum_i n(i)\Delta G°(i) + RT\sum_j n(j)\ln X(j),$$

где n(i) и X(i) – число молей и мольная доля соединения (группировки) в расплаве, суммирование по i проводится для соединений (группировок), а по j – включает также и непрореагировавшие оксиды.

В настоящей работе особое внимание было уделено построению исходной базы термодинамических данных для выполнения расчетов активностей оксидов в многокомпонентной системе и ее тестированию для проверки корректности принятых величин $\Delta G°(i)$ оксидных конденсированных фаз для случаев наиболее важных двойных и тройных подсистем, образующих рассматриваемую систему. Основой базы данных служили термодинамические данные о конденсированных фазах оксидных систем, полученные преимущественно высокотемпературным масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена [2]. Коэффициенты испарения компонентов оксидного расплава были приняты по данным, полученным в работе [3].

Экспериментальная информация об изменении состава многокомпонентного расплава при испарении скудна. В настоящей работе рассмотрены результаты наиболее подробных высокотемпературных исследований двух различных расплавов системы CaO–MgO–FeO–Al_2O_3–TiO_2–SiO_2 с определением состава x(i) и количества остаточного расплава q в процессе испарения [4, 5]. Первый из них представлял собой образец лунного глиноземистого базальта (в мол. %: CaO – 19.44, MgO – 7.26, FeO – 3.98, Al_2O_3 – 18.72, TiO_2 – 0.25, SiO_2 – 50.35), испарение которого было изучено в рамках масс-спектрометрического метода с помощью вольфрамовых эффузионных ячеек Кнудсена в интервале температур 1577–2502 K [4]. Второй образец являлся синтетическим оксидным материалом с элементным составом, соответствующим солнечному (в мол. %: CaO – 2.08, MgO – 35.15,

FeO – 29.18, Al_2O_3 – 1.38, TiO_2 – 0.08, SiO_2 – 32.13), испарение которого в интервале температур 1673–2273 K изучалось с помощью графитовых вакуумных печей [5].

Как можно заметить из рис. 1а и 1б, результаты расчетов изменения состава двух различных по составу расплавов системы CaO–MgO–FeO–Al_2O_3–TiO_2–SiO_2 при испарении в интервалах температур 1850–2400 и 1700–2300 K совпадают с экспериментальными результатами, полученными в работах [4] и [5], соответственно. Для обоих расплавов характерно первоначальное испарение оксида железа, затем – оксидов магния и кремния, далее – диоксида титана, и на последней стадии испарения – испарение оксида кальция из остаточного расплава вплоть до состава наименее летучего компонента расплава – оксида алюминия.

Этим закономерностям испарения расплавов системы CaO–MgO–FeO–Al_2O_3–TiO_2–SiO_2, соответствуют рассчитанные при температурах 2400 и 2300 K, соответственно, значения активностей оксидов в расплавах (рис. 1в и 1г). Для зависимости a(CaO) характерен максимум, соответствующий полному испарению из расплава оксидов магния и кремния, при этом зависимости a(Al_2O_3) и a(TiO_2) показывают типичные минимумы. Для зависимости a(MgO) также характерен максимум, последующее ее резкое понижение, по-видимому, вызвано отмеченным ростом концентрации CaO в расплаве, формирующим силикаты кальция, что препятствует более быстрому испарению диоксида кремния из расплава. Высокотемпературные зависимости для активностей оксидов железа несколько не соответствуют составам остаточных расплавов, что обусловлено их более высокой относительной летучестью при более низких температурах (1700–2000 K), как показывают выполненные в настоящей работе расчеты.

Таким образом, на примере многокомпонентной оксидной системы CaO–MgO–FeO–Al_2O_3–TiO_2–SiO_2 показано, что разработанный подход, базирующийся на теории идеальных ассоциированных растворов, позволяет рассчитать не только термодинамические свойства многокомпонентного оксидного расплава, но и изменение состава расплава в процессе испарения. Наблюдаемые закономерности испарения рассматриваемой многокомпонентной оксидной системы согласуются с изменениями активностей оксидов в остаточном расплаве, тем самым подтверждая правильность выбора величин $\Delta G°(i)$, используемых в модели.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы № 7 Президиума РАН «Экспериментальные и теоретические исследования объектов Солнечной системы и планетных систем звезд. Переходные процессы в астрофизике».

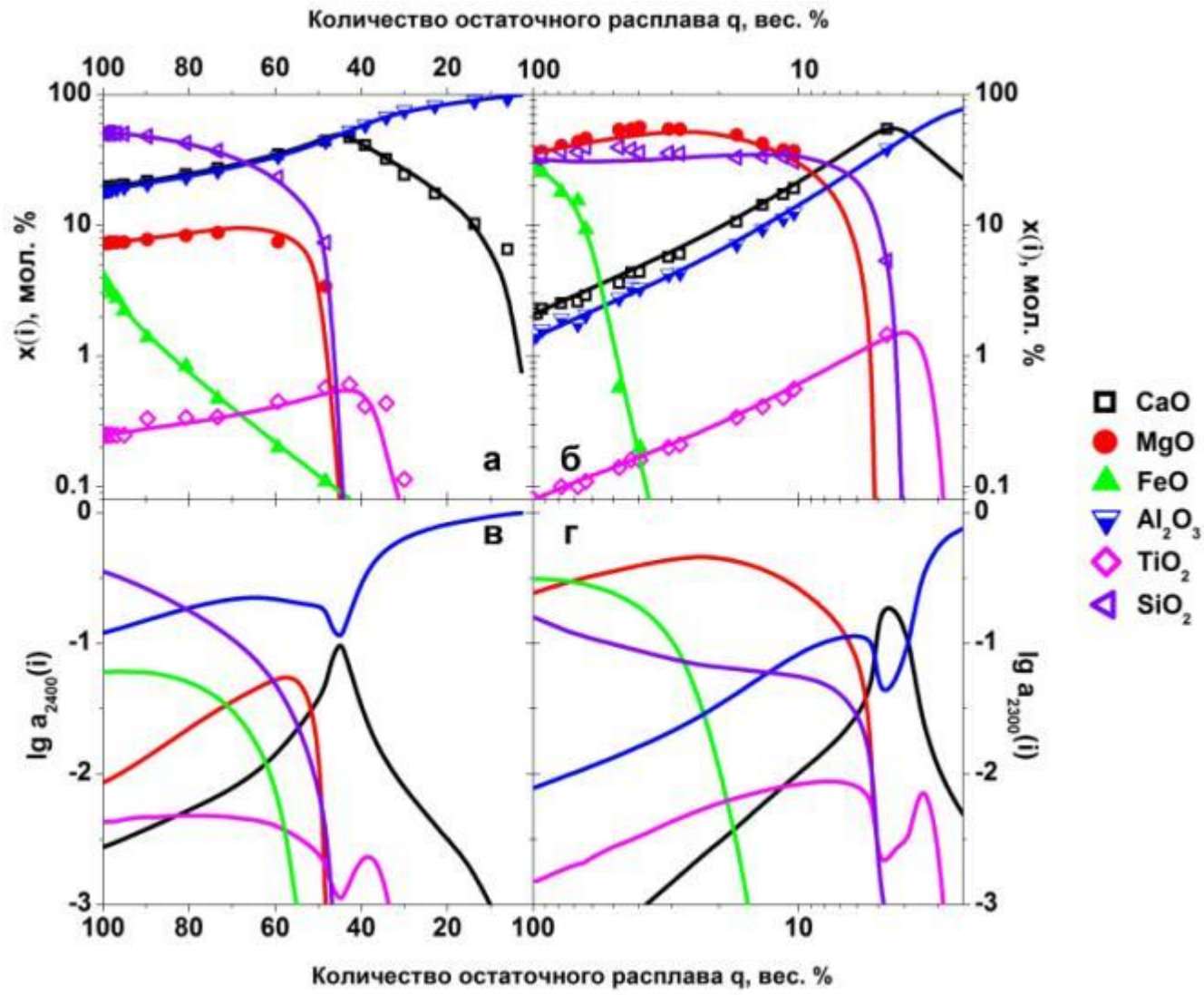


Рис. Изменение состава расплавов системы CaO–MgO–FeO–Al_2O_3–TiO_2–SiO_2 при испарении в интервалах температур 1850–2400 (а) и 1700–2300 K (б) и активности оксидов в расплаве при температурах 2400 K (в) и 2300 K (г). Точками обозначены экспериментальные данные, линиями одинакового цвета – результаты расчетов, выполненных в настоящей работе.

1. Prigogine I., Defay R. Chemical thermodynamics. London: Longmans, 1954. 576 p.
2. Shornikov S.I., Yakovlev O.I. // XXXXVI Lunar Planet. Sci. Conf., 2015. Abs. #1270.
3. Шорников С.И. // Геохимия, 2015. Т. 53. С. 1110–1119.
4. Маркова О.М., Яковлев О.И., Семенов Г.А., Белов А.Н. // Геохимия, 1986. С. 1559–1569.
5. Wang J., Davis A.M., Clayton R.N., Mayeda T.K., Hashimoto A. // Geochim. Cosmochim. Acta, 2001. Vol. 65. P. 479–494.

РАСТВОРНЫЙ МЕТОД ПОДГОТОВКИ ШИХТЫ ПРИ СИНТЕЗЕ СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМЕ $SiC-B_4C-CrB_2$

Шувалова Н.Н., Жидкова Т.В., Данилович Д.П., Орданьян С.С.
Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург
ceramic-department@yandex.ru

Карбид бора является чрезвычайно перспективным материалом для различных сфер применения, благодаря своим превосходным свойствам, таким как высокая твердость, износостойкость, высокая температура плавления, низкая плотность и хорошая химическая стабильность. Тем не менее, вследствие ковалентной связи между атомами, керамика из карбида бора проявляет плохую спекаемость [1,2]. Для улучшения уплотнения в процессе спекания керамики на основе карбида бора возможно применения спекающих добавок, например, диборида хрома [3], карбида кремния [1]. Переход к многофазной керамике позволяет улучшить прочность и трещиностойкость за счет различных механизмов упрочнения в полифазных материалах.

В данной работе отработан растворный метод подготовки шихты к синтезу с использованием золь-гель технологии. Сущность метода заключается в использовании водорастворимых прекурсоров для обеспечения распределения компонентов друг относительно друга на молекулярном уровне. В качестве источника кремния используется кремнийорганика, в частности тетраэтоксисилан, смешение которой с водой обеспечивается применением азотной кислоты. В результате гидролиза кремнийорганики в растворе борной кислоты и бихромата аммония и в присутствии сажи образуется кремнезоль, который в процессе превращения в гель захватывает в свою структуру соединения бора и хрома. Полученную после гидролиза суспензию упаривали до вязкого гелеобразного состояния. Полученный гель плавно высушивали при температуре 120°С, а затем смесь отжигали при 250°С для разложения и удаления соединений азота.

Используя подготовленный материал, исследовали процесс совместного синтеза в вакууме в диапазоне температур 1200-1600°С с выдержкой 5 минут.

Расчет соотношения исходных компонентов велся с целью получения продуктов синтеза в соотношениях, указанных в таблице 1 и проиллюстрированных на рисунке 1.

Таблица 1. Планируемый состав продуктов совместного синтеза

Состав №	SiC	B_4C	CrB_2
	% мол.		
Эвт.	20,3	18,1	61,6
1	33,333	33,333	33,333
2	10	80	10
3	80	10	10

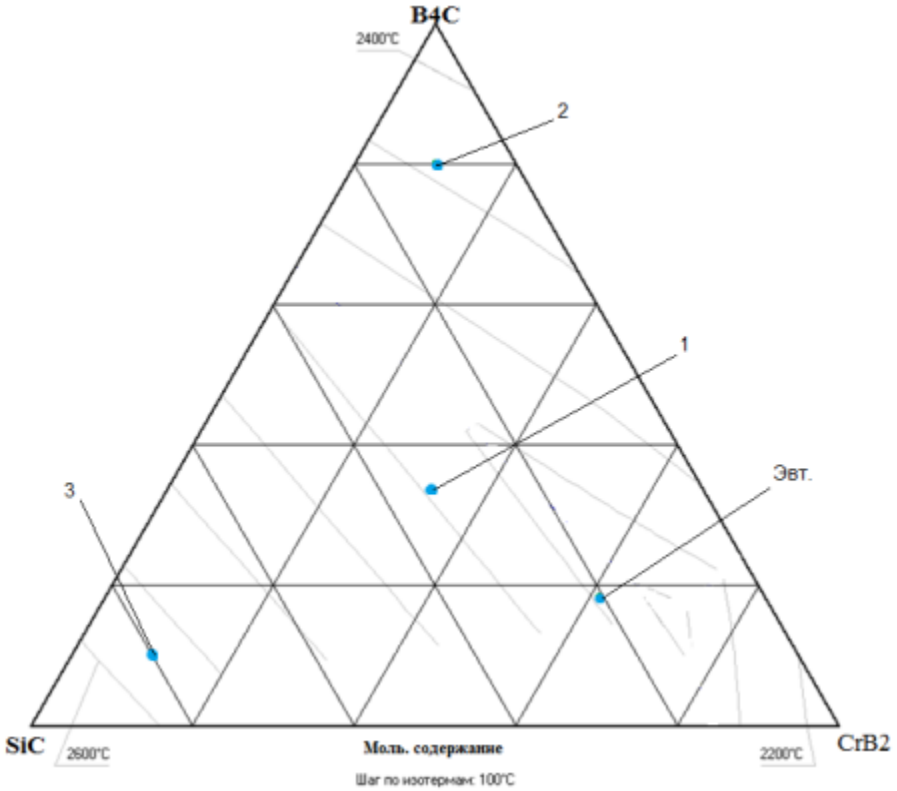


Рис. 1. Диаграмма состояния системы SiC-B_4C-CrB_2 с экспериментальными точками

В ходе работы было показано, что при совместном синтезе, образование диборида хрома идет через образование моноборида хрома, который фиксируется, начиная с температуры синтеза 1300°C. Образование карбида бора фиксируется при температуре синтеза 1400°C.

Методами рентгенофазового анализа образование карбида кремния во всем диапазоне температур на рентгенограмме зафиксировано не было, возможно это вязано со слабой чувствительностью аппарата.

Работа выполнена при финансовой поддержке задания Минобрнауки России № 10.2525.2014/К на выполнение научно-исследовательской работы в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности.

1. Орданьян, С. С. Физико-химический базис создания новой керамики с участием борсодержащих тугоплавких соединений и практика его реализации / С. С. Орданьян [и др.] // Новые огнеупоры. – 2012. – № 3. – С. 153–156.
2. Андриевский Р.А. Микро- и наноразмерный карбид бора: синтез, структура и свойства / Р.А. Андриевский // Успехи химии. – 2012. – Т. 81, № 6, С. 549-559.
3. Yamada, S. B_4C – CrB_2 composites with improved mechanical properties / S. Yamada [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2003. – №23. – P. 561–565.

ДАТЧИКИ ОСНОВАННЫЕ НА БЕССВИНЦОВЫХ ПЬЕЗОКЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЯХ И СПОСОБ ИХ ТЕСТИРОВАНИЯ

Юрасов Ю.И.[1,2], Павленко А.В.[1], Вербенко И.А.[2], Резниченко Л.А.[2]
[1]*Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону*
[2]*Научно-исследовательский институт физики ЮФУ, Ростов-на-Дону*
yucomp@ya.ru

В современных автомобилях используется различные датчики и устройства контролирующие работу автомобильного двигателя внутреннего сгорания (ДВС) или облегчающие автомобилисту управлять автосредствами. У большинства этих датчиков работа основана на пьезоэффекте. К таким датчикам относятся датчики детонации (ДД), датчики неровности дороги (ДНД) или ультразвуковые датчики парковки (УДП) в которых в качестве активного элемента используются пьезокомпозиционные материалы основанные на свинецсодержащей сегнетопьезокерамике [1]. УДП используются в так называемых системах «Парктроник», а также применяются для обнаружения и классификации пассажиров и пешеходов. В основе ультразвукового принципа обнаружения препятствий лежит принцип эха. В состав датчика входят два преобразователя: один преобразователь излучает ультразвуковые волны, а отраженные волны обнаруживаются другим (одним или более) преобразователем [3]. Датчики ДД и ДНД позволяющие добиваться наиболее полного и эффективного сжигания топливно-воздушной смеси в цилиндрах двигателя при этом ДД устанавливается на блоке ДВС и при возникновении в нем детонации в двигателе возникают вибрации а датчик генерируют сигнал, амплитуда которого зависит от уровня детонации; контроллер считывает этот сигнал и корректирует угол опережения зажигания для гашения детонации. ДНД устанавливается на передней стойке кузова автомобиля для того, чтобы контроллер не принимал во внимание вероятность вибрации ДВС возникающие при движении автомобиля по неровной дороге.

Нами разработан ряд высокочувствительных сегнетопьезокерамических материалов (СПКМ) на основе бессвинцовых композиций [1], на базе которых созданы датчики

различного назначения - высокотемпературные датчики давления, ДД, ДНД и УДП для автомобилей отечественного и импортного производств [3,4].

Для оценки возможности применения в современной технике разработанных СПКМ нами были проведены испытания их работы в ДД в ДВС. Для этого были взяты заводской ДД (производитель "BOSH") и разработанный нами аналог (имеющий идентичные габариты функциональных элементов).

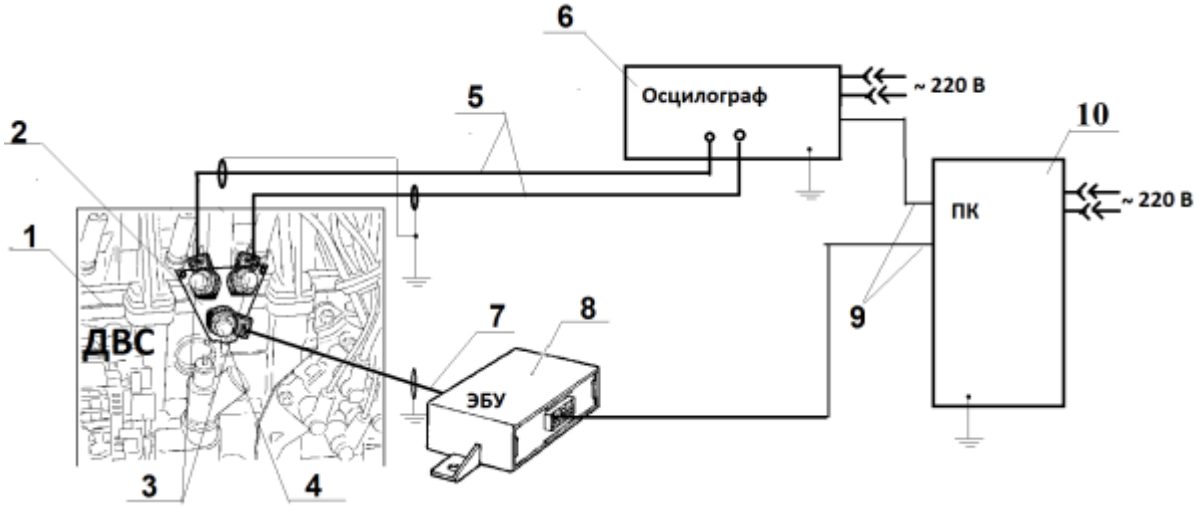


Рис. 2 Структурная схема исследования ДД на автомобиле ВАЗ 1118 ("Калина"). 1 - ДВС; 2 – пластина закреплённая на штатное место ДД автомобиля в ДВС; 3 - эталонный и исследуемый ДД; 4 – штатный ДД; 5. - экранированные провода; 6 – осциллограф; 7.- экранированный провод; 8 - электронный блок управления (ЭБУ); 9 - интерфейсные провода; 10 - персональный компьютер;

С целью изучения характеристик и сравнения работы датчики устанавливались в рабочем положении ДВС автомобиля марки ВАЗ 1118 ("Калина"), а регистрируемый при работе двигателя сигнал фиксировался с помощью программы ЭВМ [5], регистрирующей работу бортового компьютера и осциллографа OWON PBS 5022S (см. рис 3). Полярности датчиков при подключении были одинаковы, корректировка угла зажигания в случае замеров при одновременной работе двух датчиков была отключена. Результаты исследований приведены на рис. 2-3.

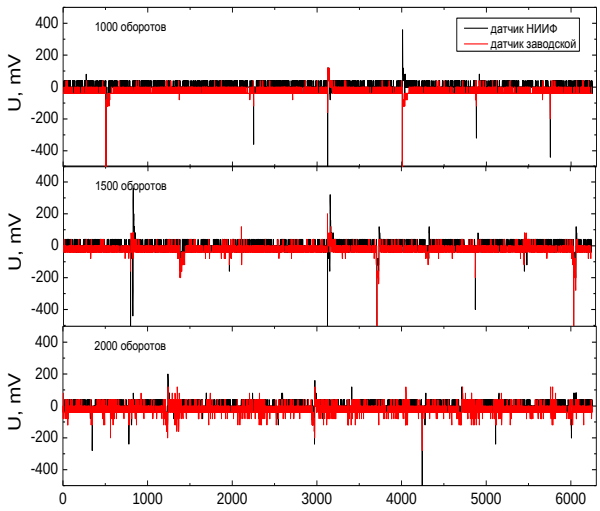


Рис. 3. Осциллограммы работы датчиков, записанные при фиксированных оборотах двигателя. Вся шкала по оси x - 25 мс

Сравнение величины и формы фиксируемых сигналов от ДД, записанных при различных оборотах двигателя (рис. 2), позволило, в целом, сделать заключение о сопоставимой функциональной способности датчиков. При сравнения работы ДД (фирмы «BOSCH») и разработанного в НИИ физики ЮФУ с помощью диагностической программы, снимающей показания работы всех узлов автомобиля с электронного блока управления Bosch M1.5.4, установлено, что при использовании последнего коррекция угла зажигания по детонации происходит плавно и варьируется в зависимости от обнаруженной детонации в пределах 0.8-3.0 градуса.

Таким образом, представленные в работе результаты свидетельствуют в пользу того, что разработанные нами СПКМ и являются вполне рациональной заменой имеющимся, в том числе, и импортным аналогам и могут быть применимы в различных отраслях автомобиле-, судо- и авиастроения. К их основным преимуществам в сравнении с зарубежными аналогами можно отнести, в первую очередь, экологичность и эффективность работы, что позволяет их рассматривать в настоящее время с позиции импортозамещения в данном направлении.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Электромагнитные, электромеханические и тепловые свойства твердых тел» НИИ физики Южного федерального университета при поддержке Минобрнауки РФ: темы №№ 1927, 213.01-2014/012-ВГ и 3.1246.2014/К (базовая и проектная части гос. задания).

1. Юрасов, Ю. И. Павленко А.В., Вербенко И.А., Садыков Х.А., Резниченко Л.А. Датчики детонации на основе бессвинцовых композиционных сегнетопьезоматериалов // Конструкции из композиционных материалов. 2015. № 4. С. 81-83.

2. Сысоева, С. Актуальные технологии и применения датчиков автомобильных систем активной безопасности Часть 5. /Э.Ж. Ультразвуковые датчики. Компоненты и технологии. 2007. № 2. С. 1-6.
3. Юрасов, Ю. И. Павленко А.В., Вербенко И.А., Садыков Х.А., Резниченко Л.А. Датчик детонации // Патент на полезную модель № 158291 от 27.12.2015. Бюл. № 36. по заявке №2015132986 от 06.08.2015.
4. Юрасов, Ю. И. Павленко А.В., Вербенко И.А., Резниченко Л.А., Садыков Х.А. Высокотемпературные датчики давления и датчики детонации для применения в автомобилях импортного и отечественного производств основанные на экологически чистых бессвинцовых пьезоматериалах // Труды IV-го международного молодёжного симпозиума «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов» (LFPM-2015). Ростов-на-Дону - г.Туапсе,2-6 сентября 2015 г. Т.2. С. 317-321.
5. Юрасов Ю.И., Задорожный Я.А., Павленко А.В., Вербенко И.А. Программа для проведения исследований датчиков детонации на автомобиле ВАЗ 11183 (Калина с ЭБУ BOSCH M7.9.7) с использованием осциллографа OWON PDS5022S //Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ №2015660047.- Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 21.09.2015г.

КЕРАМИЧЕСКИЕ ИЛЬМЕНИТЫ $ATiO_3$ ДЛЯ СОВРЕМЕННЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И МАГНИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Рябков Ю.И.[1], Ринкевич А.Б.[2], Цветкова Е.В.[1], Краснов А.Г.[1], Михайлов В.И.[1], Назарова Л.Ю.[1]
[1]Институт химии Коми научного центра УрО РАН, Сыктывкар
[2]Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург
ryabkov-yi@chemi.komisc.ru

Керамические и композиционные материалы на основе соединений оксида титана имеют широкий спектр фотокаталитических, магнитных и электрических свойств, необходимых при создании современных материалов. Многочисленные исследования последнего десятилетия показывают, что для некоторых титанатов со структурой ильменита характерно уникальное сочетание магнитных и электрических свойств, в частности, высоких значений диэлектрической проницаемости и низких величин диэлектрических потерь.

Титанаты $ATiO_3$ - ильменит $FeTiO_3$ и изоструктурные соединения $MnTiO_3$, $CoTiO_3$ и $NiTiO_3$ имеют гексагональную решетку, в которой A- и / или Ti-позиции металлов находятся в октаэдрических позициях [AO6] и [TiO6]. Однотипные кислородные октаэдры сопряжены ребрами вдоль оси ***a*** и располагаются слоями, перпендикулярными оси ***c***. Некоторые из ильменитоподобных титанатов известны как широкозонные (FeTiO3: 2,54-2,58 эВ) антиферромагнитные полупроводники и могут использоваться в качестве электродов,

носителей катализаторов, газовых сенсоров, материалов для спинтроники. Особый интерес вызывает допирование ильменитоподобных оксидов титана $ATiO_3$ путем замещения А-позиций атомами двух- или трехвалентных металлов Mn,Fe, Ni, Co, Mg, других. При этом были получены высокотемпературные магнитные полупроводники, и ряд других новых электрических, магнитных материалов. Соединение $MgTiO_3$ является основой одного из самых популярных диэлектрических материалов для СВЧ-устройств, благодаря своей высокой диэлектрической постоянной (ε_r = 17), добротности (Q×f = 160000 ГГц). При частичной замене атомов Mg^{2+} на Co^{2+}, для $(Mg_{0.95}Co_{0.05})$ TiO_3 керамики добротность возрастает до 230000 ГГц.

Чувствительность магнитных и электрических свойств фаз оксида титана к составу, размеру и форме частиц, образующих материал интенсивно изучается и широко обсуждается в научной литературе. Особое внимание уделяется влиянию микроструктурных характеристик керамики и пленок на магнитные и электрические свойства титанатов. Наиболее интересные примеры реализации новых электрофизических характеристик материалов установлены для сложных оксидов, полученных с использованием стадий золь-гель, темплатного синтеза или гидротермального синтеза сложных оксидов.

В нашей работе были изучены условия синтеза ильменитоподобных титанатов с различным катионным составом. Были разработаны оригинальные методики синтеза соединений $A_{(1-x-y)}Mg_xFe_yTiO_3$ (A-Mn, Co, Ni при x = 0-0,2). Особое внимание уделено дисперсности и морфологии продуктов. Были получены исходные нанопорошки - волокна (синтез матрицы с использованием модифицированных целлюлозных волокон), пластины (гидротермальный синтез с использованием тетрабутокститана), частицы круглой формы (метод Печини). Обжиг титанатных прекурсоров при температурах до 950 град.С позволил получить нанокерамику с частицами размером 10-80 нм, что существенно меньше частиц в титанатах (1-60 мкм), синтезированных при 1000-1250 град.С .

Было установлено, что для большинства керамических титанатов проницаемость ЭМИ сантиметровых и миллиметровых длин волн возрастает с увеличением частоты, а коэффициент отражения уменьшается. Были определены значения реальной (2-6 единиц) и мнимой части (0,05-0,45 единиц) комплексной диэлектрической проницаемости. Присутствие атомов магния в А-позициях увеличивает значение диэлектрической проницаемости и уменьшает значение проводимости ильменитовых титанатов. Для тонкокерамических образцов $Mg_{0.1}Ni_{0.7}Fe_{0.2}TiO_3$ и $MnTiO_3$ отмечено, что и сегнетоэлектрическая поляризация и магнитная поляризация усиливают свойства мультиферроика (ранее это было показано только для MnTiO3). Электрические и магнитные свойства ильменитоподобных титанатов переходных металлов могут быть частично объяснены с использованием модели 2D-обменных взаимодействий в слоистой структуре: M-O-M, M-O-Fe-O-M, Fe-O-Fe. Варьирование состава магнитных слоев путем изоморфного замещения магнитных и

немагнитных атомов обеспечивает достижение новых электрофизических свойств, необходимых для проектирования новых материалов.

Работа выполнена при частичной поддержке программ фундаментальных исследований: РФФИ (проект № 13-03-00132), УрО РАН (проект 15-11-3-37).

Авторский указатель

Абаляева В.В. 94
Абдрахманова Л.А. 23
Абубакаров А.Г. 6
Авдин В.В. 8,154
Агабеков В.Е. 307
Агаева З.Р. 230
Агафонов А.В. 109
Азаров С.М. 307
Азарова Т.А. 307
Акимутина Ю.В. 232
Аксенова Т.В. 43
Алексеев А.А. 174
Алексеев А.Г. 37
Алтунина Л.К. 192
Алябышева И.В. 236
Амбарян Г.Н. 238
Ананьева Е.В. 322
Анголенко Л.А. 401
Андрианов Н.Т. 413
Андрюшина И.Н. 10,378
Андрюшин К.П. 10
Анимица И.Е. 236,363
Анненкова И.П. 223
Анохин А.С. 413
Антипин В.Е. 13
Антонова О.С. 375
Арефьев Р.В. 315
Аришина К.В. 17
Архипова Н.В. 95
Асабина Е.А. 174
Асылова С.В. 240
Афанасьева Е.С. 133
Афонько А.А. 244,251
Ахметшина Л.Ш. 63
Аянка Р.В. 320

Бабкина Т.А.	189
Баикин А.С.	157,375
Бакланова И.В.	56,97,330
Бакланова Я.В.	148
Балуева А.В.	232
Бамбуров В.Г.	205
Банников В.В.	145
Баринов С.М.	102
Барыкина Ю.А.	20
Бауман Ю.И.	49,90
Бедило А.Ф.	49
Белова К.Г.	363
Белоусов О.В.	27
Белых А.Г.	189
Белых Е.П.	247
Беляев И.М.	250
Береснев Э.Н.	190
Беспрозванных Н.В.	73
Бибанаева С.А.	21
Бимбаев Э.С.	240,434
Блазнов А.Н.	120,124,333
Богдан Н.О.	342
Богданова Е.А.	24,221
Богданов А.Н.	23
Богомолова А.Л.	396
Болдырев Н.А.	195
Бондаренко Г.В.	62,275
Бондаренко Г.Н.	161,164
Борисенко О.Н.	345
Борисов Р.В.	27
Бочарова И.В.	340
Бражник Д.А.	401
Брюзгина А.В.	30
Бугаева А.Ю.	32,135
Будовских Е.А.	180
Буровина О.С.	227
Бутин В.А.	323
Бутман М.Ф.	110

Буянова Е.С.	17,79,155,284,342
Быкова А.В.	251
Ванг Ю.	327
Васенева И.Н.	34,189
Васильева И.Г.	39
Васильева О.И.	40
Васильев А.П.	37
Вахромеева А.Е.	43
Ведягин А.А.	46,49,90,126,128
Велиева Н.В.	230
Вербенко И.А.	253,387,390,452
Вережников В.Н.	218
Верченко А.В.	255
Викторов В.В.	130,131
Вихман С.В.	266,355
Власенко В.Г.	140,177
Власенко М.П.	322
Волкова А.В.	111,444
Волкова Н.Е.	59,138
Володин А.М.	46,90
Ворох А.С.	56,97
Гавриляченко В.Г.	315
Галенко Е.О.	185
Гасымова А.М.	53
Гатина Э.Н.	144
Гилёв А.Р.	300
Глазунова Е.В.	258
Голикова Е.В.	111,444
Головкин Б.Г.	261,263
Грасс В.Э.	265,311,313
Григоров И.Г.	221
Григорьев А.С.	266,355
Гринь П.Г.	268,272
Грищенко Д.Н.	352
Громов В.Е.	180
Гутников С.И.	66
Гырдасова О.И.	56,97,116,145,330
Данилова В.В.	79

Данилович Д.П.	251,298,450
Демидов С.М.	100
Державинская Л.Ф.	13
Дерябина К.М.	59
Джабаров Э.Э.	230
Дзидзигури Э.Л.	161,164
Дидоренко А.А.	393
Дмитриенко А.С.	174
Дмитриева Е.С.	59
Доля В.К.	441
Дудкина С.И.	268,272,387,390
Дудкин Б.Н.	32,135
Дышин А.А.	62,275
Дьячкова Т.В.	116,145
Дякин П.В.	276,280
Егорова Т.Л.	282
Елисеева О.В.	62,275
Емельянова Ю.В.	129
Еняшин А.Н.	63
Еремина К.С.	284
Еремкин В.В.	287
Ермакова Л.Э.	111,444
Ефимова Т.Г.	43
Ефимов О.Н.	94
Ефремов В.А.	66
Жабоедов А.П.	291
Железников К.А.	20,69
Женжурист И.А.	295
Жеребцов Д.А.	130,131
Жидкова Т.В.	298,450
Жук Н.А.	323
Жуков В.П.	116,330
Журавлев В.Д.	205
Заболоцкая Е.В.	69,119,145
Зайцева Н.А.	119,171
Засовская М.А.	189
Захарова Г.С.	70,201
Захаров А.И.	232

Захаров Д.М.	300
Збойнова А.М.	73
Зеленая А.Э.	240,247,434
Зинченко С.П.	173
Зубарев Я.Ю.	303
Зубаткина Л.В.	59
Зубков В.Г.	20,148
Иванец А.И.	76,127,307,309
Иванова В.И.	381
Иванов Ю.Ф.	180
Ильичёва А.А.	375
Илькаева М.В.	8
Иманова Н.А.	230
Истомина Е.И.	250,265,311,313,324
Истомин П.В.	250,265,311,312,313
Исупова Л.А.	417,420
Кабиров Ю.В.	315,322,394
Каймиева О.С.	79,342
Калинина М.В.	282,320
Камашев Д.В.	80
Канева Е.В.	291
Капитонова Ю.В.	85,133
Каплан М.А.	157
Карагедов Г.Р.	358
Карпачева Г.П.	94,161,164,167
Карпов О.Н.	87
Карташов А.А.	66
Кацошвили Л.Л.	76
Каченюк М.Н.	317
Кашаед Е.А.	424
Келлерман Д.Г.	20,69
Кенжин Р.М.	46,90
Кецко В.А.	92,190
Киреева К.О.	336
Киселева С.Г.	94
Киселёв Е.А.	300
Киселёв М.Г.	62,275
Кисилева Л.И.	173

Клещенков А.Б.	6
Кнурова М.В.	40
Ковалько Н.Ю.	320
Ковтун А.П.	173
Ковынева Н.Н.	95
Кожевникова Н.С.	56,97
Козаков А.Т.	436
Козаренко С.С.	322
Козинкин А.В.	140,177
Козлов А.Н.	291
Кокшарова Л.А.	323
Колмаков А.Г.	157
Колесникова Е.Ю.	410
Колоколова Е.В.	100
Комлев В.С.	102
Кондрашова Н.Б.	209
Коновалов А.А.	375
Конончук Н.С.	226
Конушкин С.В.	157
Копейченко Е.И.	103
Копьева М.А.	190
Королева М.С.	324,373
Косенко Н.Ф.	105,427
Костюков Н.С.	411
Косухин А.В.	211
Котенёва Е.А.	108
Котова О.Б.	327
Кочетова Н.А.	236
Кочкина Н.Е.	109,110
Кошевая Е.Д.	111
Краев А.С.	109
Краев И.Д.	114
Красиков А.В.	347
Красильников В.Н.	116,145,330
Красненко Т.И.	119,171
Краснов А.А.	120,124,333
Краснова А.С.	120,124,333
Краснов А.Г.	336,373

Кривошапкина Е.Ф.	126,127,128,142
Кривошапкин П.В.	34,76,126,127,128,142,151
Кривцов И.В.	8,154
Кружков Д.А.	79
Крутиев С.В.	6
Крылов А.А.	129
Крючкова Л.Ю.	197
Кубрин С.П.	253
Кузнецова Т.Ф.	76,309
Кузнецов Н.Т.	408,409,410
Куликова О.В.	140,177
Куликовская Н.А.	420
Куликовских С.А.	130,131
Кульметьева В.Б.	338
Куншина Г.Б.	340
Куприна Ю.А.	415
Куприянов М.Ф.	322,394,415
Кучаева С.К.	73
Лавренов Д.А.	174
Лазарева Н.Н.	85,133
Лазоряк Б.И.	66
Латош И.Н.	21
Лебедева И.И.	209
Левина А.А.	155,342
Леонидов И.И.	148
Леонов А.В.	157
Леонова Ю.О.	157
Лерер А.М.	6
Липина О.А.	148
Лисневская И.В.	214
Логвинков С.М.	345,439
Лоухина И.В.	32,135
Лукишина И.А.	137
Лупейко Т.Г.	214
Луцык В.И.	240,247,434
Лыга Р.И.	187
Лютоев В.П.	323
Ляхов Н.З.	358

Майоров П.А. 174
Макаренко В.В. 404
Макарова А.Э. 59
Макаров М.М. 85
Макеев Б.А. 323
Маклакова А.В. 138
Максимова А.В. 140
Молина И.Ю. 417
Малыгин А.А. 276
Малышев В.В. 211
Манаков А.Ю. 192
Мануилов М.Б. 6
Маркелова М.Н. 218
Маркова Е.Б. 220,366
Марков В.А. 194
Марков М.А. 347
Мартаков И.С. 34,142
Марченков В.В. 116
Масленникова Т.П. 144,151,197
Матвеев Е.С. 236
Медведева Е.С. 137,350,367
Медведева Н.И. 63
Медков М.А. 352
Мелкозерова М.А. 145,148
Миттова В.О. 40
Миттова И.Я. 40,103
Михайлова А.М. 95
Михайлов В.И. 151
Михайлов И.В. 315
Михайловская З.А. 17,284
Михальчук В.М. 187
Мишаков И.В. 46,49,90,126,128
Морозова Л.В. 282,320
Морозова М.В. 79,155
Морозов Р.С. 8,154
Мотайло Е.С. 355
Мызь А.Л. 358
Навалихина Т.А. 127

Нагаенко А.В.	378
Надуткин А.В.	265,311,313
Назарова Л.Ю.	359
Насакина Е.О.	157
Непомнящих А.И.	291
Несмелов Д.Д.	421
Нестеров А.А.	441
Нечаев А.И.	208
Николаев Н. Ю.	160
Никольский А.В.	436
Нойкин Ю.М.	6
Нохрин С.С.	363
Образцова Е.П.	114
Обрубова А.В.	363
Овчаренко Т.В.	227
Овчинников А.П.	394
Овчинников Н.Л.	110
Одинцова М.В.	366
Озкан С.Ж.	161,164,167
Онуфриева Т.А.	119,171
Орданьян С.С.	244,276,280,298,421,450
Орлов А.В.	94
Охлопкова А.А.	37
Павелко А.А.	436
Павленко А.В.	173,452
Панасенко А.Н.	367
Парфенова М.Д.	247
Пенькова О.И.	375
Перевислов С.Н.	370
Перевозчикова М.А.	116
Пермяков Ю.В.	404
Пестерева Н.Н.	108
Петрова С.А.	284,342
Петьков В.И.	174
Пешнев Б.В.	226
Пивинский Ю.Е.	276,280
Пивоварова Л.Н.	144
Пийр И.В.	324,336,373,373

Пикалова Е.Ю. 430
Пискайкина М.М. 373,373
Платонов М.М. 114
Плотников Н.В. 338
Плюснин П.Е. 46
Повшук В.В. 401
Подвальная Н.В. 70
Подзорова Л.И. 375
Подсухина С.С. 177
Половинкин Б.С. 378
Попенко Г.С. 345
Попов Ю.В. 315
Порозова С.Е. 338
Потешкина А.А. 381
Пресняков Р.В. 291
Прозорович В.Г. 76
Прыткина М.С. 383
Пуртова О.О. 317
Размыслов И.Н. 385
Резинкин О.Л. 439
Резниченко Л.А. 6,10,268,272,303,387,390,436,452
Рейзенкинд Я.А. 6
Рогова Е.В. 160
Романов Д.А. 180
Ротермель М.В. 119,171
Рудая Т.Л. 393
Рудик В.В. 183
Рудина Н.А. 417
Рудская А.Г. 322,394,415
Рудский Д.И. 322
Румянцев И.А. 421
Русейкина А.В. 185
Русских О.В. 430
Рябенко М. М. 226
Рябков Ю.И. 76,359
Сабанашвили М.Г. 105
Сабирзянов Н.А. 24,221
Савичева А.Д. 427

Садыков Х.А. 436
Сайфутдинова М.В. 187
Сальников В.В. 263
Самигуллина Р.Ф. 119,171,330
Сватова Е.Ю. 396
Свирская С.Н. 137
Севастьянов Б.Я. 173
Севастьянов В.Г. 408,409,410
Севостьянов М.А. 157
Седых В.А. 218
Секушин Н.А. 398
Семченко Г.Д. 401,404
Сергеева Н.Э. 133
Сергиенко К.В. 157
Серов М.М. 421
Сидоров А.А. 407
Симаков С.В. 157
Симоненко Е.П. 408,409,410
Симоненко Н.П. 408,409,410
Симонов-Емельянов И.Д. 409,410
Синельщикова О.Ю. 73
Сеничев В.Ю. 208
Ситало Е.И. 196
Ситников П.А. 13,34,189,327
Скачков В.М. 24,221
Скутина Л.С. 430
Слабов В.С. 370
Слепцова С.А. 85,133
Смирнова М.Н. 190
Смотраков В.Г. 287
Снимщиков Д.В. 347
Соколова С.М. 411
Солодухин Д.О. 103
Соснов Е.А. 276
Стогний А.И. 92
Стопорев А.С. 192
Стояновский В.О. 46
Стрельникова С.С. 413

Стручкова Т.С. 37
Сурат Л.Л. 148
Сурахман А. 415
Сутормина Е.Ф. 417,420
Суханов М.В. 174
Сычев М.М. 276
Тараненко Е.А. 227
Тарасова К.С. 194
Тарасова Н.А. 236
Таубин М.Л. 211
Тересов А.Д. 180
Тимофеев С.С. 197
Титова Л.В. 424
Титова С.Г. 119
Ткаченко Л.И. 94
Толмачев Г.Н. 173
Торлопов М.А. 34,126,142
Трунова В.В. 432
Тугова Е.А. 87
Турик А.В. 195
Тюрнина З.Г. 197
Тюрнина Н.Г. 197
Турцова А.И. 421
Тютюнник А.П. 116,145,148
Уваренкова Ю.А. 381
Уваров Н.Ф. 108
Удалов И.И. 423
Удоратина Е.В. 34
Ульянова Т.М. 424
Урусова А.С. 30,183
Фаттахова З.А. 201
Федоренко Е.Ю. 383
Федосеев М.С. 13
Филатова Н.В. 103,427
Филонова Е.А. 430
Фролова А.В. 223,432
Хабаркова А.И. 434
Хайнаков С.А. 8

Халиков Р.М. 203
Халиуллин Ш.М. 205
Хасбулатов С.В. 436
Хохлова Ю.В. 109
Христич Е.В. 439
Целищев Ю.Г. 208,209
Чаговец С.В. 322
Чежина Н.В. 323
Черепанов В.А. 30,59,183,300
Чернавский П.А. 161,164
Чесноков Д.А. 211
Чеченев Д.Д. 441
Чиркова Д.В. 214
Чуфаров А.Ю. 148
Шабалин И.Н. 327
Шабанова Г.Н. 439
Шабанова Н.А. 218
Шайдурова Г.И. 13
Шалаева Е.В. 69
Шаманов А.Е. 266
Шарифова И.Г. 53
Шведова М.А. 444
Шворнева Л.И. 375
Шевченок А.А. 424
Шевченко В.Г. 21
Шембель Н.Л. 409,410
Шилкина Л.А. 10,268,272,303,387,390,436
Шилкина М.М. 220
Шилова О.А. 282,320
Шипилов А.С. 174
Широкова А.Г. 221
Шорников С. И. 446
Шубин Ю.В. 46
Шувалова Н.Н. 450
Шульдешов Е.М. 114
Шутеева И.Ю. 404
Шушков Д.А. 327
Щелоков И.А. 174

Юдина Е.П. 223
Юловская В.Д. 226
Юрасов Ю.И. 452
Юрков Г.Ю. 114
Яблочкова Н.В. 227
Ягубов А.И. 230
Ясколко А.А. 211
Яценко В.К. 315

García J.R 8
Díaz E. 8
Ordóñez 8
LuY. 70
Weber H. W. 116

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии Коми научного центра
Уральского отделения РАН
(ИНСТИТУТ ХИМИИ КОМИ НЦ УрО РАН)
167982 , г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48
Тел/факс: (8212) 21-84-77; тел: (8212) 21-99-47
E-mail: info@chemi.komisc.ru Internet: www.chemi.komisc.ru

Директор *Кучин Александр Васильевич*, член-корреспондент РАН, доктор химических наук
e-mail: kutchin-av@chemi.komisc.ru

Зам.директора по научным вопросам *Рубцова Светлана Альбертовна*, д. х. н.
e-mail: rubtsova-sa@chemi.komisc.ru

ОТДЕЛ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА, ХИМИИ И ТЕХНОЛОГИИ РАСТИТЕЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ

Заведующий д.х.н., чл.-корр. РАН **КУЧИН Александр Васильевич**
тел. 21-84-77; 21-99-16 e-mail: kutchin-av@chemi.komisc.ru

Лаборатория органического синтеза и химии природных соединений

Заведующий д.х.н., чл.-корр. РАН **КУЧИН Александр Васильевич**
тел. 21-84-77; 21-99-16, e-mail: kutchin-av@chemi.komisc.ru

Получение комплексов и органических соединений металлов. Органический синтез новых веществ и материалов, асимметрический синтез. Получение физиологически активных веществ на основе функциональных производных изопреноидов, липидов и природных порфиринов. Научные основы химии и технологии комплексной переработки растительного сырья.

Лаборатория химии окислительных процессов

Заведующий д.х.н. **РУБЦОВА Светлана Альбертовна**
тел. 21-84-77; 24-02-00, e-mail: rubtsova-sa@chemi.komisc.ru.

Разработка хемо-, стерео- и энантиоселективных методов окисления сераорганических соединений. Изучение реакционной способности диоксида хлора в реакциях окисления сера- и кислородсодержащих органических соединений.

Лаборатория химии растительных полимеров

Заведующий к.х.н. **УДОРАТИНА Елена Васильевна**
тел. 21-84-77; 21-99-16 e-mail: udoratina-ev@chemi.komisc.ru

Разработка научных основ химической переработки растительных полимеров с целью создания новых материалов и продуктов. Разработка и изучение физико-химических закономерностей синтеза производных полисахаридов, содержащих различные эфирные и функциональные группы. Создание новых фармакологически активных производных растительных полисахаридов. Структурно-химическая модификация полисахаридов и лигнинцеллюлозных композиций с использованием органических растворителей и каталитических систем. Выделение и исследование физико-химических свойств лигнинных полимеров различного ботанического происхождения. Химическая трансформация лигнинов с целью получения модифицированных низкомолекулярных и полимерных продуктов с практически полезными свойствами. Получение активных форм наполнителей на основе растительных полимеров для композиционных материалов. Получение лигноцеллюлозных сорбционных материалов широкого спектра действия.

Технологическая группа

Руководитель к.х.н. **ХУРШКАЙНЕН Татьяна Владимировна**

тел. 21-84-77; 21-99-16 e-mail: hurshkainen@chemi.komisc.ru

Комплексная технология переработки растительного сырья методом эмульсионной экстракции. Технология получения биопрепарата «Вэрва» – фунгицида и стимулятора роста растений. Создание комплексов природных высокоактивных препаратов для сельского хозяйства, ветеринарии и фармакологии.

Лаборатория физико-химических методов исследования

Заведующий д.х.н. **САДЫКОВ Раис Асхатович**

тел. 21-84-77; 21-99-16 e-mail: sadykov-ra@chemi.komisc.ru

Структурный анализ органических и природных соединений методами ИК-, УФ-, ЯМР, газовой и жидкостной хроматомасс – спектроскопии (ВЭЖХ-MS/MS и ГХ/MS); седи-ментационный анализ, определение молекулярно-массовых характеристик полимеров; дифференциально-термический анализ неорганических и органических соединений. Исследование механизмов процессов окисления методами магнитного резонанса. Применение спектральных методов анализа для решения практических задач.

ОТДЕЛ ХИМИИ И ФИЗИКИ МАТЕРИАЛОВ

Заведующий д.х.н., **РЯБКОВ Юрий Иванович**

тел. 21-99-21 доб.23, e-mail: ruabkov-yi@chemi.komisc.ru

Лаборатория ультрадисперсных систем

Заведующий к.х.н. **КРИВОШАПКИН Павел Васильевич**

тел. 21-99-16, e-mail: chemicalpasha@mail.ru

Научные основы получения ультрадисперсных порошков, неорганических волокон, композиционных материалов сложного оксидного состава с субмикрокристаллической структурой по золь-гель способу.

Лаборатория керамического материаловедения

Заведующий д.х.н. **РЯБКОВ Юрий Иванович**

тел. 21-99-21, доб.25 e-mail: ruabkov-yi@chemi.komisc.ru

Разработка физико-химических основ технологии перспективных керамических и композиционных материалов на основе минерального (титанового, алюминиевого и др.) и синтетического сырья, создание новых конструкционных и функциональных материалов.

Группа технологии и механики материалов

Руководитель: к.х.н. **СИТНИКОВ Петр Александрович**

Тел. 21-99-21, доб.25, e-mail: sitnikov-pa@chemi.komisc.ru

Моделирование и синтез эпоксиполимерных композиционных материалов, содержащих природные и синтетические неорганические соединения, для создания теплостойких, прочных, химически стойких изделий (конструкционных, декоративных) или модифицированные производные биополимеров для получения биоразлагаемых полимерных матриц.

Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере – государственная некоммерческая организация в форме федерального государственного бюджетного учреждения, образованная в соответствии с постановлением Правительства Российской Федерации от 3 февраля 1994 г. № 65.

Основные направления НИОКР

· Информационные технологии
· Медицина будущего
· Современные материалы и технологии их создания
· Новые приборы и аппаратные комплексы
· Биотехнологии

Генеральный директор: Поляков Сергей Геннадьевич
Пресс-секретарь: т.(495) 730-8128, handogina@fasie.ru

ООО «Инновация» - Постоянное представительство Фонда в Республике Коми.
Официальный сайт Представительства: **http://www.krags.ru/?page_id=418**
http://komi-inno.ru/
Руководитель - Филипчук Виктор Владимирович
Республика Коми, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, 4
Тел. 30-27-80 (доб. 130) , E-mail: Komi-inno@yandex.ru

Основные программы Фонда (всего 18)

«УМНИК»
Цель – выявление молодых учёных, стремящихся самореализоваться через инновационную деятельность.
В Программе могут принимать участие физические лица от 18 до 28 лет включительно, являющиеся гражданами РФ, предлагающие к рассмотрению научно-технические проекты.
Бюджет Программы 200 тыс. в год в течение двух лет.

«Старт»
Цель – государственная поддержка малых инновационных предприятий, стремящихся разработать и освоить производство нового товара, изделия, технологии или услуги с использованием результатов своих научно-технологических исследований, находящихся на начальной стадии развития и имеющих большой потенциал коммерциализации.
В Программе могут принимать участие субъекты малого предпринимательства, соответствующие критериям отнесения к субъекту малого предпринимательства в соответствии с Федеральным законом № 209-ФЗ от 24.07.2007 г.
Полный бюджет проекта по линии Фонда – до 6,0 млн. рублей, в том числе до 1,0 млн. рублей на первый год, до 2,0 млн. рублей на второй год и до 3,0 млн. рублей на третий год выполнения проекта.

ООО «Композит-С»
Директор **Петр Александрович Ситников**
Тел.: (8212) 21 99 21 sitnikov-pa@chemi.komisc.ru

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

- **Научные исследования и разработки в области естественных и технических наук**
- **Разработка технологических процессов производства изделий из композиционных материалов**
- **Испытания физических свойств материалов и веществ (керамики, стекла, бетонов, пластмасс): анализ прочности, твердости, пластичности, электрических и магнитных характеристик**
- **Производство изделий из композитных материалов (плит, труб, сложнопрофильных конструкций) с повышенными эксплуатационными характеристиками для изготовления узлов и корпусов оборудования, строительных материалов, мебели**

Разработаны технологические схемы получения эпоксиполимерных матриц, модифицированных за счет введения высокодисперсных частиц углерода и оксидов алюминия, кремния, слоистых силикатов. В результате достигнуто улучшение механических и теплофизических свойств, повышение химической устойчивости композиционных материалов с различной степенью наполнения неорганическими компонентами. Совместно с ООО «Композит-Сервис» внедрена технология производства рабочих армирующих элементов высоконагруженных конструкций и других изделий из композиционных материалов со щелочестойкой матрицей.

ООО НТП «Институт химии Коми НЦ УрО РАН»
(НТП Института химии Коми НЦ УрО РАН)
Директор **Валерий Михайлович ЧУКИЧЕВ**
Тел.: (8212) 21 99 47 ntp@chemi.komisc.ru

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

- **Производство химических средств защиты растений и прочих агрохимических продуктов**
- **Научные исследования и разработки в области естественных и технических наук**

Институтом защиты растений Республики Беларусь проведены испытания препарата «Вэрва» на озимой пшенице. По результатам двухлетних (2008–2009 г.г.) исследований рекомендовано Совету по пестицидам и удобрениям при Главной государственной инспекции по семеноводству, карантину и защите растений включить регулятор роста «Вэрва» в «Государственный реестр средств защиты растений (пестицидов) и удобрений, разрешенных для применения в Республике Беларусь».

Кубанским государственным аграрным университетом проведены производственные испытания препарата «Вэрва» в Краснодарском крае, которые показали эффективность применения препарата в технологии выращивания озимой пшеницы. Вследствие усиления ростовых и формообразовательных процессов, фотосинтетической деятельности растений урожайность возросла на 14,6 %, повысилось качество зерна.

Из отходов переработки древесной зелени получена хвойная кормовая мука для животных. Проводятся биологические испытания экстрактивных веществ пихты на бройлерах Сыктывкарской птицефабрики «Зеленецкая» и коровах СПК «Корткерос». Подбираются дозы и нормы применения препаратов. Для проведения регистрации кормовой добавки из хвойной древесной зелени заключен договор с Всероссийским государственным Центром качества и стандартизации лекарственных средств для животных и кормов.

Научное издание

КЕРАМИКА И КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

(Тезисы докладов IX Всероссийской научной конференции)

Рекомендовано к изданию ученым советом

Института химии Коми НЦ УрО РАН

Редактор – Л.А. Федорова, О.А. Гросу

Оригинал-макет П.А. Ситников

Компьютерный набор

Формат 60×84⅛.

Усл.печ.л. 57,75. Уч.-изд.л. 57,5.

Редакционно-издательский отдел Коми НЦ УрО РАН
167982, ГСП, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48

ISBN 978-5-89606-556-2

9 785896 065562