

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. Объем 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-сметитовой и каолиновой групп. Сметитовая 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 монмориллонит. Он обладает самой высокой среди глинистых минералов емкостью катионного обмена до (90-120 мг/экв) 100 г сухой глины. Надо отметить, что главный минерал сметитов – монмориллонит, 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 объём 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	96.8	97.9
	36.9	92.8
	74.7	55.3
	149.0	

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°C удаляется структурно связанная вода. Уменьшение удельной поверхности при прокаливании при температуре 800°C 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°C, 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°C, эта величина повышалась до 4.0-5.5 раз.

1. Чвалун С.Н., Новокшонова Л.А., Коробко А.П., Бревнов П.Н. Полимер-силикатные нанокompозиты: 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, Балужева А.В.^{1,2}

¹Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва

²ОАО 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 основной 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 фракционный шамот 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 полученных 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.

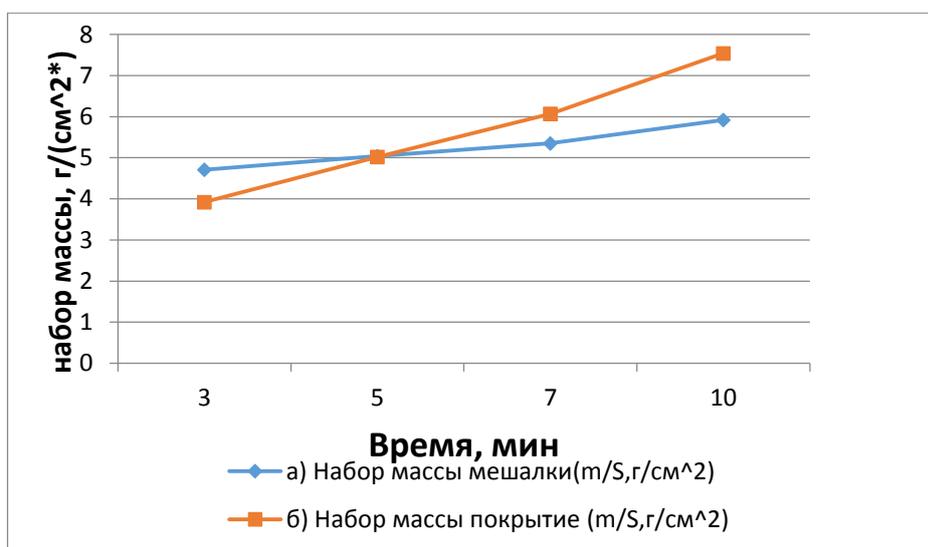


Рис. 1. Зависимости набора массы из шликеров для формования, а – мешалки, б – покрытия

Были определены зависимости вязкости и скорости сдвига (рис. 2) от напряжения сдвига приготовленных шликеров. Шликера отличались низкой вязкостью, тиксотропным поведением.

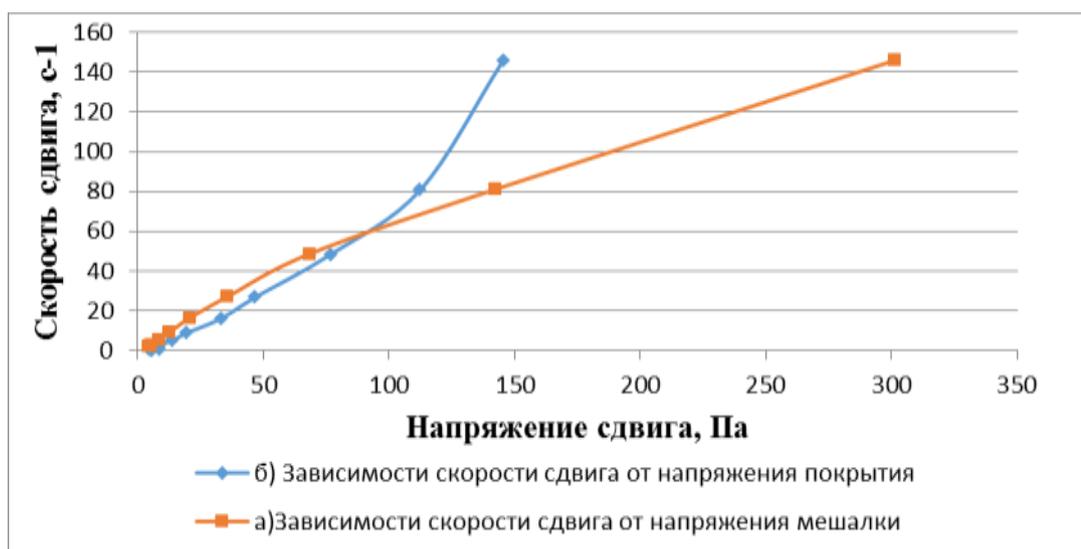


Рис. 2. Зависимости скорости сдвига от напряжения сдвига шликеров для формования, а – мешалки, б – покрытия

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°C с выдержкой в течение 2 часов.

Усадка изделия составила 0.5%, что соответствовало требованиям 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 (p_{H_2O}) и кислорода (p_{O_2}) в атмосфере.

Образцы $(1-x)Ba_2In_2O_5 \cdot xBa_2InNbO_6$ ($0 \leq x \leq 1$) 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 $0 < x \leq 0.05$, остальные образцы являются двухфазными, содержат фазу структуры типа браунмиллерита (твердый раствор на основе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$, предельный состав которого можно записать как $\text{Ba}_2\text{In}_{1.95}\text{Nb}_{0.05}\text{O}_{5.05}$) и фазу структуры типа перовскита ($\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$). Поскольку состав твердого раствора близок к индату бария, для простоты будем рассматривать композиционные составы как $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$.

По данным сканирующей электронной микроскопии образцы $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ мелкокристаллические, неоднородные. Зерна имеют разную форму и размеры, для композитов с малым содержанием кубической фазы $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ различаются зерна субмикронных размеров. По данным ДСК-исследования взаимное распределение компонентов в системе $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ 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 включениями эвтектики.

Данные термогравиметрии и масс-спектрометрии показали, что все исследуемые образцы способны к обратимому взаимодействию с парами воды. Степень гидратации образцов $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ пропорциональна количеству в них кислородно-разупорядоченной фазы $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$.

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 $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ на 1-2 порядка превышает значения, полученные для фаз $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ и $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$, при более высоких значениях параметра x – электропроводность падает. В целом, показано, что общая электропроводность системы $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ – $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ не является суммой проводимостей составляющих фаз, а обусловлена наличием композитного эффекта. Для высокотемпературных протонных проводников подобный композитный эффект выявлен впервые. Во влажной атмосфере ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \cdot 10^{-2}$ атм.) по сравнению с сухой ($p_{\text{H}_2\text{O}} = 3 \cdot 10^{-5}$ атм.) при $T < 600^\circ\text{C}$ электропроводность существенно возрастает за счет появления протонной составляющей проводимости.

Анализ проводимости в зависимости от p_{O_2} показал, что композиционные образцы обладают смешанным ионно-дырочным типом проводимости. Наиболее высокопроводящие составы (20, 30 мол % фазы $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$, 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 $(1-x)\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5 \cdot x\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$ 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 $\text{Ba}_2\text{InNbO}_6$)

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., Mixture 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

высокоочищенный 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.

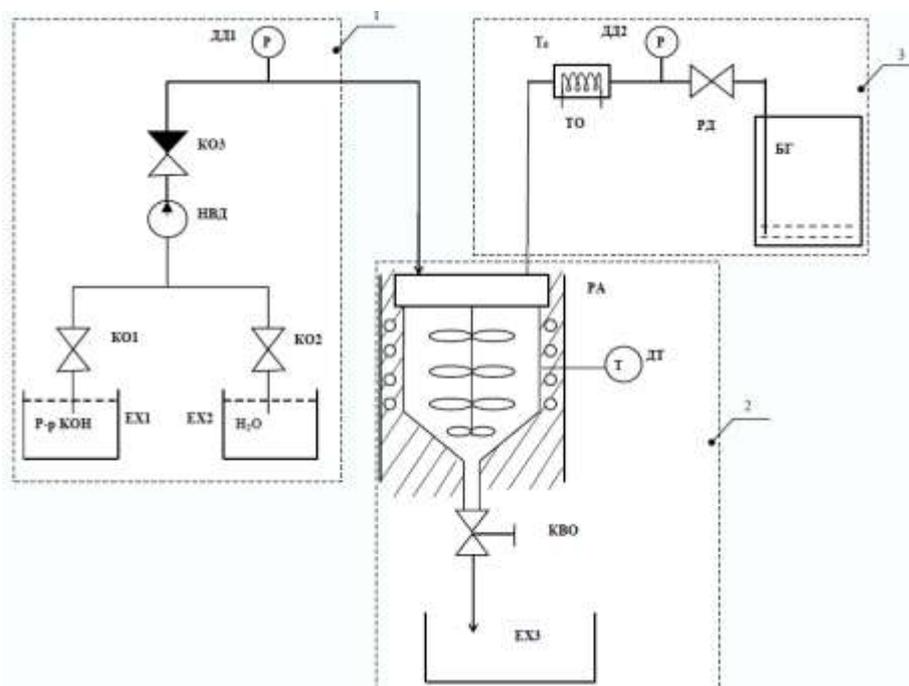


Рис. 1. Схема установки для получения гидроксидов и оксидов алюминия

Блок механохимического окисления состоит из 3 отделов: 1 – отдел подготовки растворов, 2 – отдел химического взаимодействия, 3 – утилизация водорода и получения энергии.

Благодарю Григоренко А.В., Дудолодова 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 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Асыллова 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.bsnet.ru

Т-х-у диаграмма этой системы отличается [1-3] расщеплением расплава и конгруэнтно плавящимися соединениями $R_1=3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ и $R_2=\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{TiO}_2$. Ее модель (рис. 1) формируют купол расщепления (i), 5 поверхностей ликвидуса (q), 17 линейчатых поверхностей ($3i^r+14q^r$), 3 горизонтальных комплекса при температурах инвариантных точек (h_E, h_{Q1}, h_{Q2}) и 2 вертикальные плоскости (v_{BR2}, v_{R1R2}), являющиеся 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 ($L_1+L_2+A, L+A+B, L+A+R2, L+B+R1, L+B+R2, L+C+R1, L+C+R2, L+R1+R2, A+B+R2, B+R1+R2, C+R1+R2$).

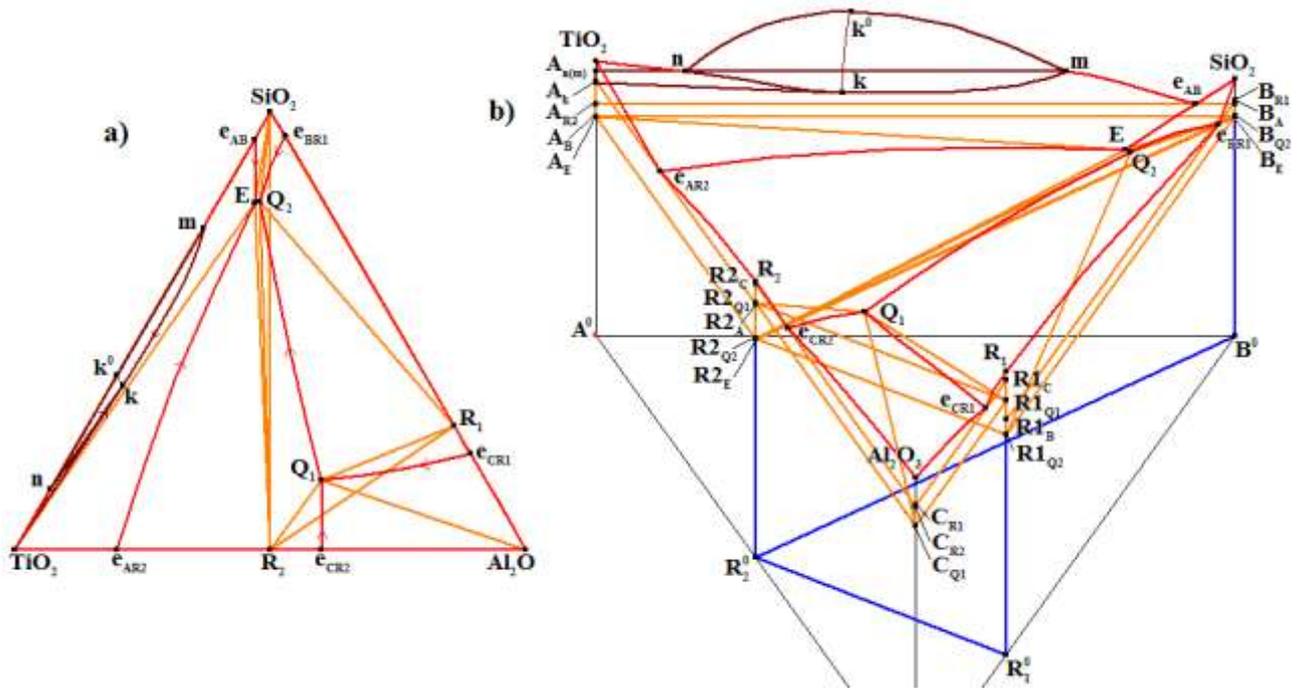


Рис. 1. Концентрационная проекция и Т-х-у диаграмма $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

На основе модели проанализированы траектории расплава (рис. 2а) для состава G (0.194; 0.198; 0.608) на параллельной $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ изоплоте (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 $L^{Q2}+R_1 \rightarrow B^{Q2}+R_2^{Q2}$.

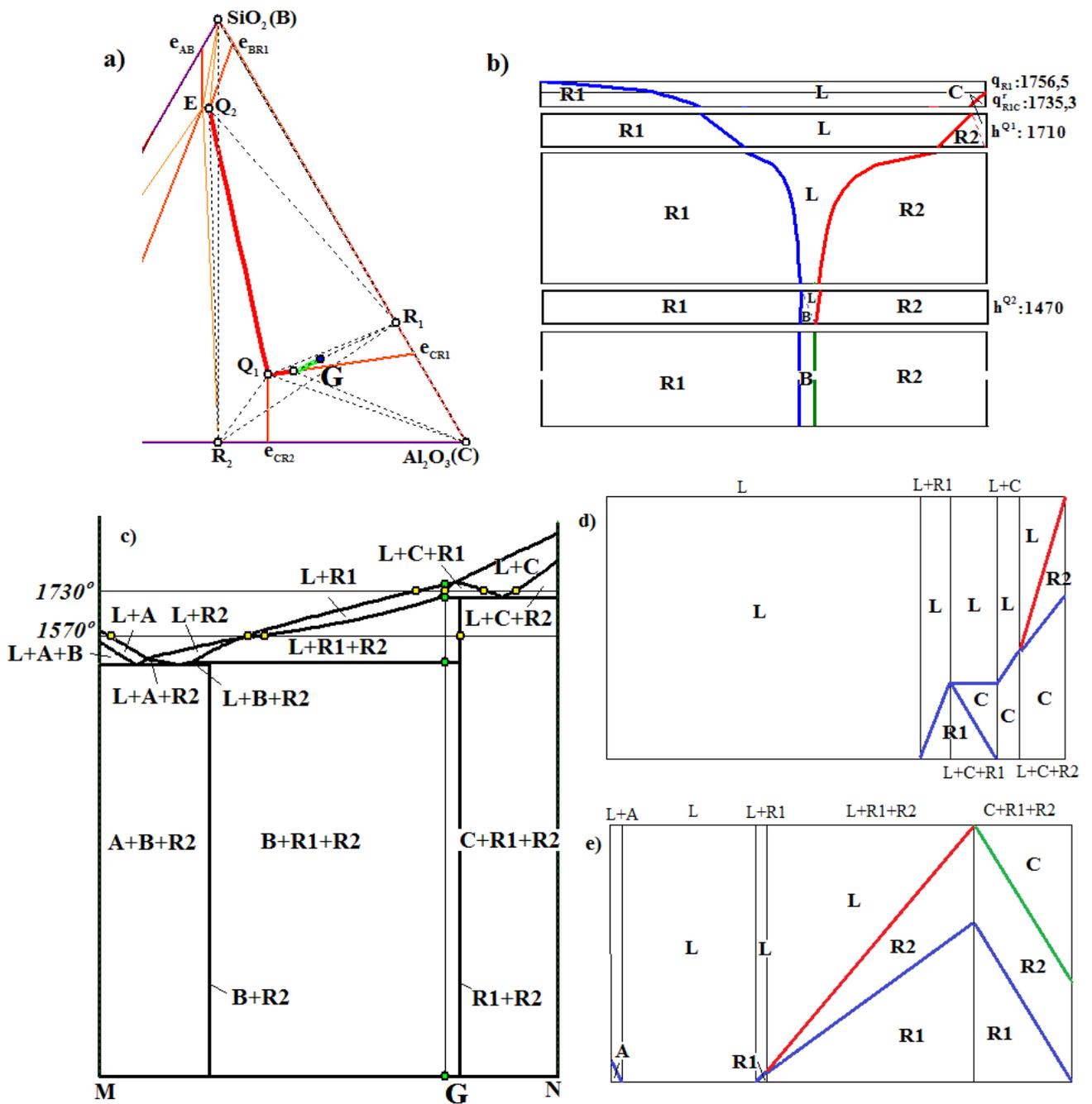


Рис. 2. Траектория расплава G (a), изоплета MN (c) и диаграммы вертикального (b) и горизонтальных (d,e) матбалансов

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_{R1C}^1 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 С полностью расходуются (и не входят в итоговой набор микроструктуры), а доля кристаллов R1 и R2 увеличивается. Затем, после постперитектической эвтектической реакции $L^{en} \rightarrow R1^{en}+R2^{en}$, 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: $R1^1, R1^e, R1^{Q1}, R_2^{Q1}, R1^{en}, R2^{en}, B^{Q2}, R_2^{Q2}$.

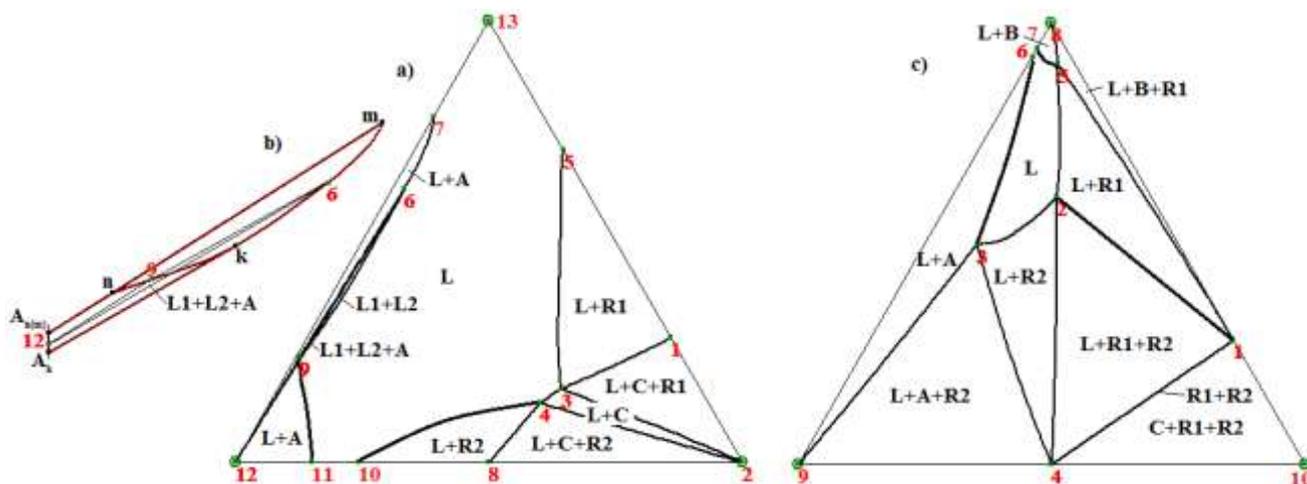


Рис 3. Изотермические разрезы при 1730° (a) и 1570° (b)

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., Almjashhev 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/дм³, 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 Al₂O₃ в которых приведены в таблице 1.

Таблица 1. Наименования исследуемых материалов

Наименование материала	АЛ 1	АЛ 3	АЛ 7
Содержание Al ₂ O 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 ₂ O ₃	-	386	3.79	-
99.9% Al ₂ O 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/см³ (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.

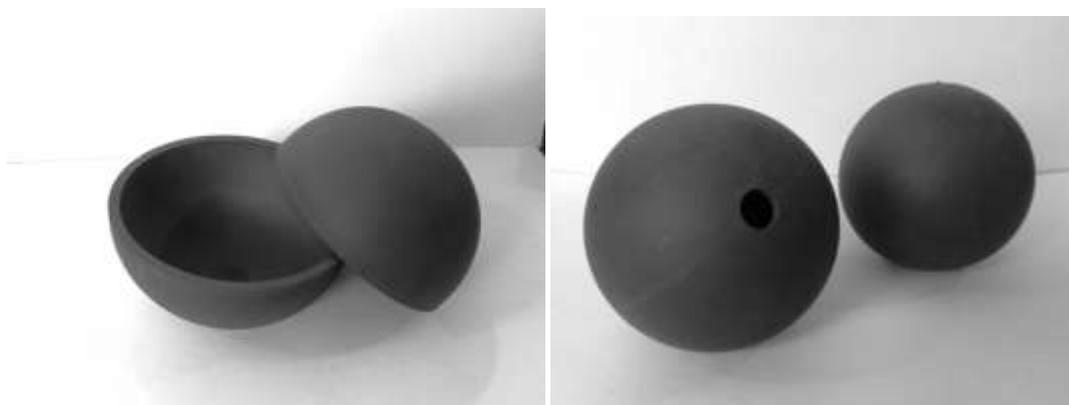


Рис. 1. Тонкостенные керамические полусферы и сферы

Плотность керамического материала марки АЛ 3 в изделиях варьировалась в диапазоне 3.80 – 3.82 г/см³. В дальнейшем торцевые поверхности полусфер (рис. 1) подвергались 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 $q=0.3 \text{ г/см}^3$ 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 Т-х-у ДИАГРАММЕ С ИНКОНГРУЭНТНО ПЛАВЯЩИМСЯ ТРОЙНЫМ СОЕДИНЕНИЕМ

Белых Е.П.¹, Луцык В.И.^{1,2}, Зеленая А.Э.², Парфенова М.Д.³

¹Бурятский государственный университет, Улан-Удэ

²Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ

³Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, Томск
vluts@ipms.bsnet.ru

Используя Т-х-у 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 инвариантными превращениями: $L_P+A+C \rightarrow R$, $L_Q+A \rightarrow B+R$, $L_E \rightarrow B+C+R$ [1]. Ее Т-х-у диаграмма содержит 4 поверхности ликвидуса, 21 линейчатую поверхность, 3 горизонтальных комплекса при температурах инвариантных 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).

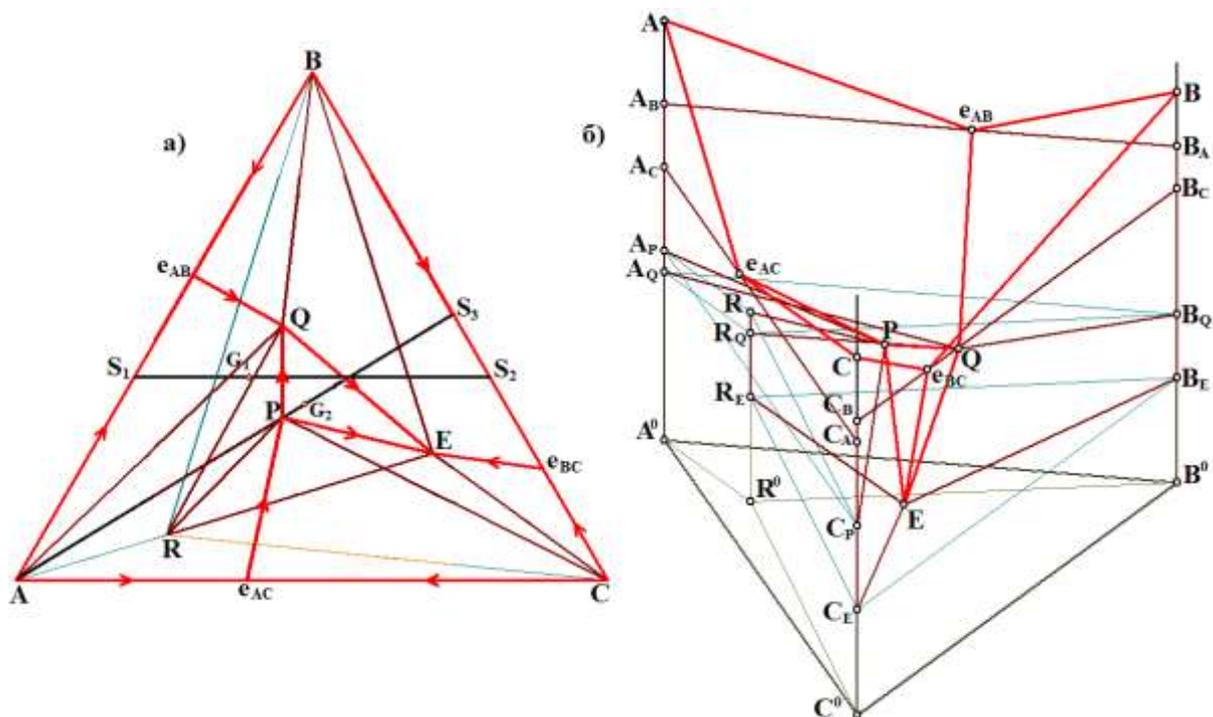


Рис. 1. XY проекция (а) и 3D модель Т-х-у диаграммы с соединением $R=AB_mC_n$

На основе полученной модели Т-х-у 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 $P < 410^\circ < Q$ (рис. 2б), и $A(1; 0; 0)$ - $S_3(0; 0.523; 0.477)$ – с ДГМБ при $P < 420^\circ < Q$ (рис. 2в-г). ДГМБ показывают изменения соотношения сосуществующих фаз при пересечении фазовых областей горизонтальными отрезками M_1N_1 и M_2N_2 .

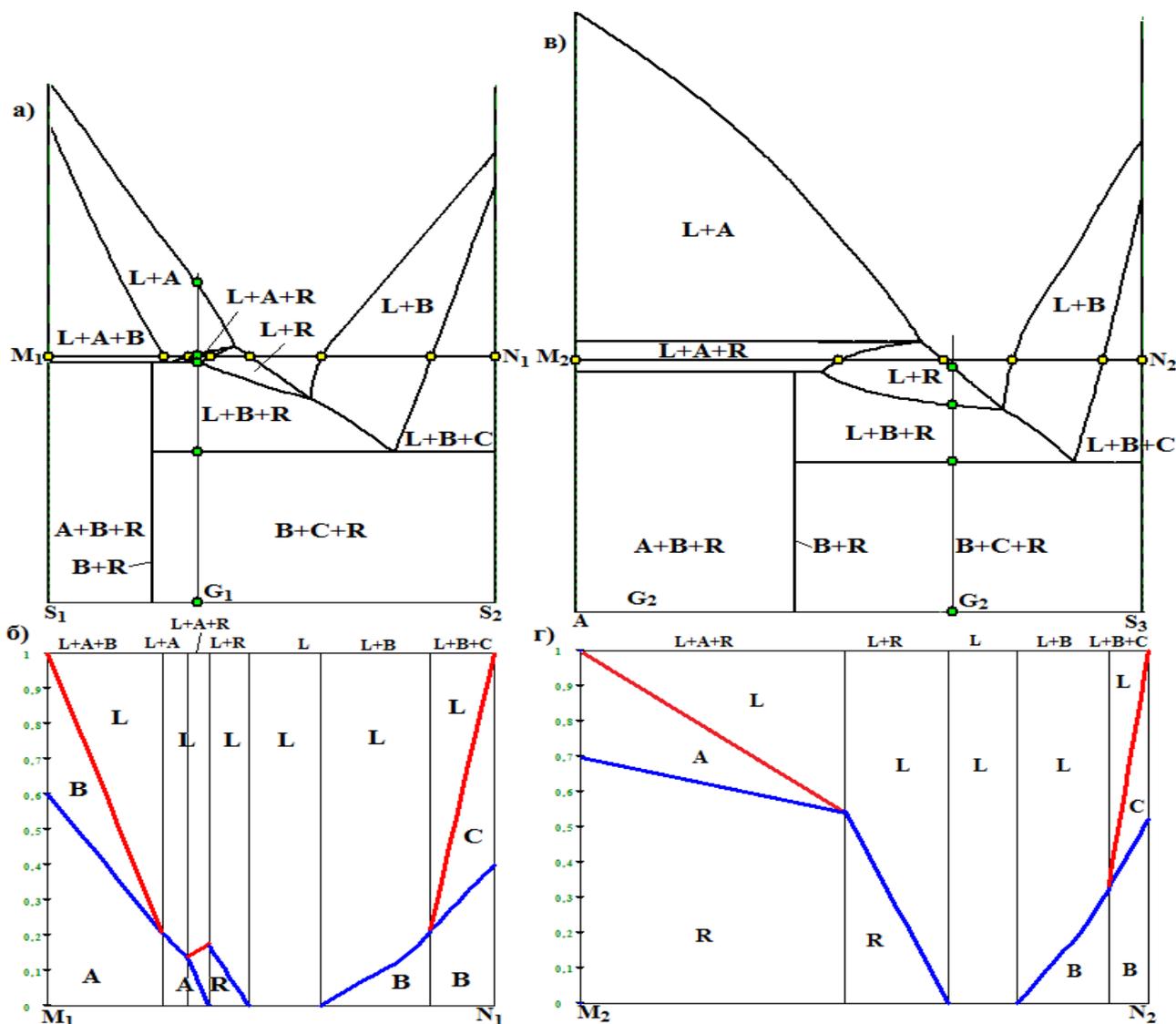


Рис. 2. Изоплеты S_1 - S_2 – с ДГМБ при $P < 410^\circ < Q$ (а,б) и A - S_3 – с ДГМБ при $P < 420^\circ < Q$ (в,г)

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 Т-х-у 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_{AR}^r на границе трехфазной области $L+A+R$ с протеканием моновариантной перитектической реакции $L^P + A^1 \rightarrow R^P$.

На горизонтальном комплексе при температуре невариантной точки Q происходит четырёхфазная перегруппировка масс $L_Q+A \rightarrow B_Q+R_Q$, в результате которой кристаллы А полностью расходятся. Далее расплав попадет в трехфазную область L+B+R, которая характеризуется постперитектической вторичной эвтектической кристаллизацией $L^{ep} \rightarrow B^{ep}+R^{ep}$. При попадании центра масс на комплекс h_E при температуре тройной эвтектики E невариантная эвтектическая реакция $L_E \rightarrow B_E+C_E+R_E$ заканчивается недостатком расплава и ниже остаются кристаллы В, С и R. Инвариантные процессы иллюстрируются на ВДМБ вспомогательными прямоугольниками с виртуальными температурными интервалами.

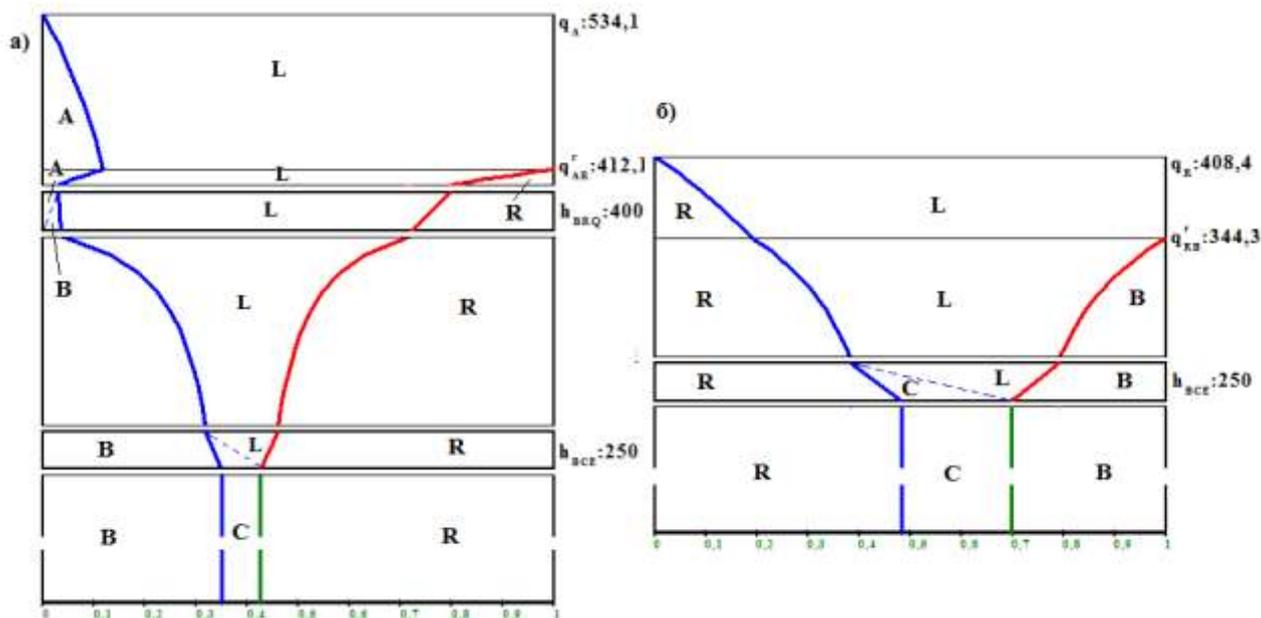


Рис. 3. ДВМБ для составов G_1 (а) и G_2 (б) на изоплетах S_1-S_2 и $A-S_3$ (рис. 1)

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 эквимольная порошковая смесь Si+SiO₂. 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 Ti₅Si₃O_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 показателям 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 показателями 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°C 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.

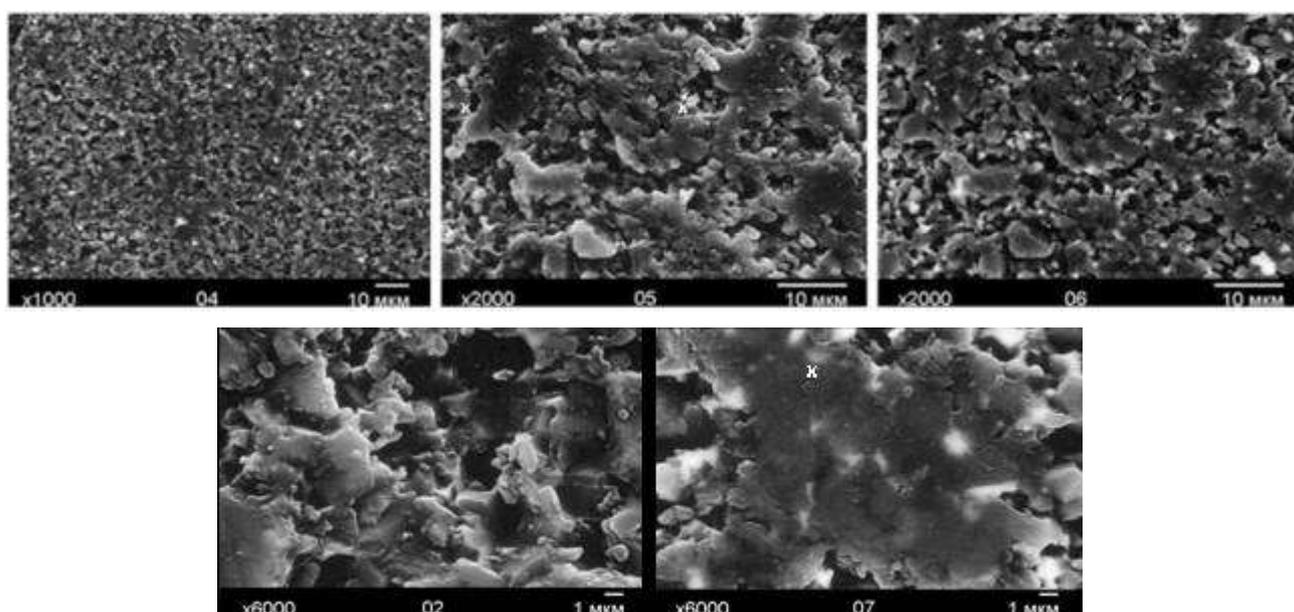


Рис. 1. Микрофотографии образца №1 с высокой твердостью.

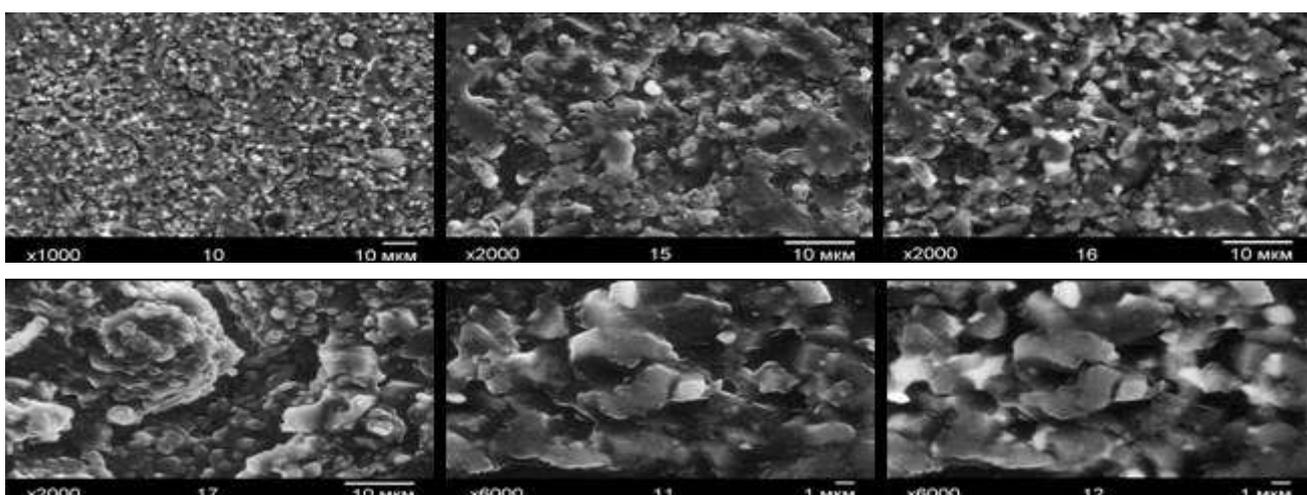


Рис. 2. Микрофотографии образца №2 с низкой твердостью.

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, Tm, Yb, Lu).

Фазовый состав и полноту синтеза проверяли рентгенофазовым анализом. Прецизионные рентгеноструктурные исследования выполняли на измельченных керамических спёках методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометрах ДРОН-3, ДРОН-7 и АДП (FeK_α -излучение; Mn-фильтр; FeK_β -излучение; схема фокусировки по Брэггу - Брентано). Исследование поликристаллического (зёрненного) строения сегнетоматериалов проводили в отраженном свете на оптическом микроскопе Leica DMI 5000M. Мессбауэровское исследование керамических образцов BiFeO_3 , $\text{Bi}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{FeO}_3$ 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 $T=500 \dots 600^\circ\text{C}$ при замещении лантаном.

Зёрненное строение ТР (рис. 1) при $x \leq 0.1$ 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.

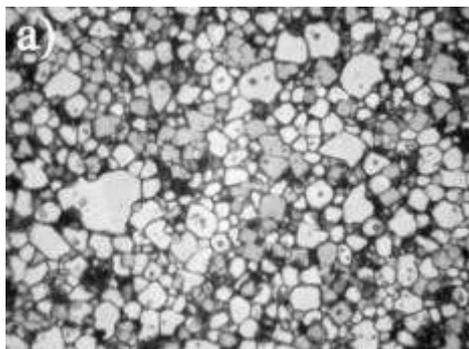


Рис. 1 - Фотография микроструктуры керамики BiFeO_3 . Увеличение: $\times 1050$ (масштаб – 1.05 мм – 1 мкм)

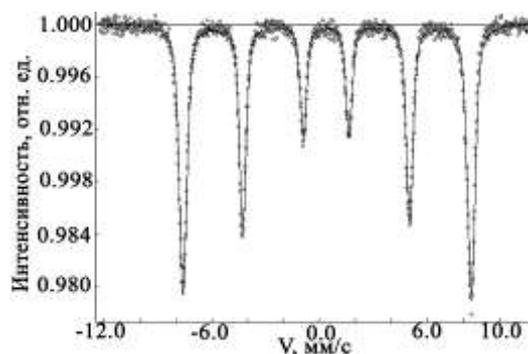


Рис. 2 - Мессбауэровский спектр керамического образца $\text{Bi}_{0.8}\text{Nd}_{0.2}\text{FeO}_3$ измеренный при комнатной температуре в скоростном диапазоне ± 12 мм/с

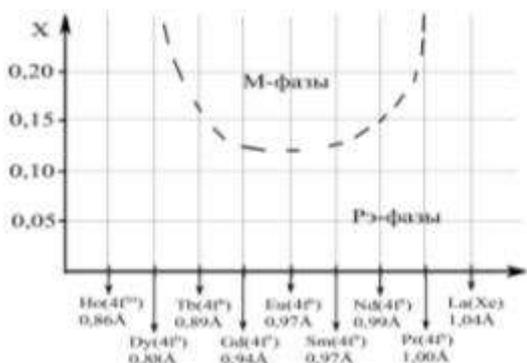


Рис. 3 - Зависимость фазового состава ТР вида $(\text{Bi}_{1-x}\text{M}_x)\text{FeO}_3$ от ионного радиуса и количества электронов на f-подуровне вводимого катиона РЗЭ

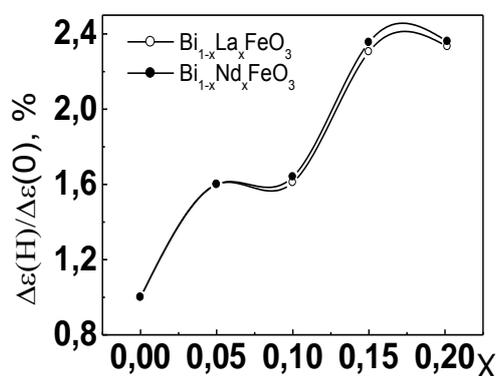
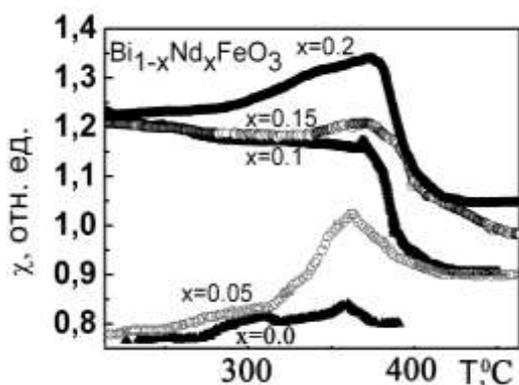


Рис. 4 - Температурные зависимости дифференциальной магнитной восприимчивости системы $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$, где цифры у кривых соответствуют содержанию Nd (слева) и зависимости магнитодieleктрического эффекта от состава ТР систем $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{FeO}_3$ и $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ (справа)

Таким образом, на основе полученных данных установлено, что с увеличением радиуса РЗЭ концентрация, соответствующая появлению моноклинных фаз, сначала снижается, а затем растёт (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 магнитодиелектрического эффектов (рис. 4) в мультиферроиках $(\text{Bi,A})\text{FeO}_3$ ($\text{A}=\text{La,Nd}$) 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 «Эмальгласс-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 плотнospечёных 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 дегидратированного 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 отличие от кристаллических 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 20x40 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 разрешением 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 вузов. 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 $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3$, $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3\text{-SrTiO}_3$, $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3\text{-SrTiO}_3$

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, исключаяющей традиционное применение токсичных элементов, прежде всего, свинца в пьезотехнических отраслях, микро- и нанoeлектронике, 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 $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3$, $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3\text{-SrTiO}_3$ и одна четырехкомпонентная $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3\text{-SrTiO}_3$ 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 – пентагон, пяти измерений – гексагон 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 $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{-}x\text{BaTiO}_3$, $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{-}x\text{CaTiO}_3$ и $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{-}x\text{SrTiO}_3$ 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 разносимметричных 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).

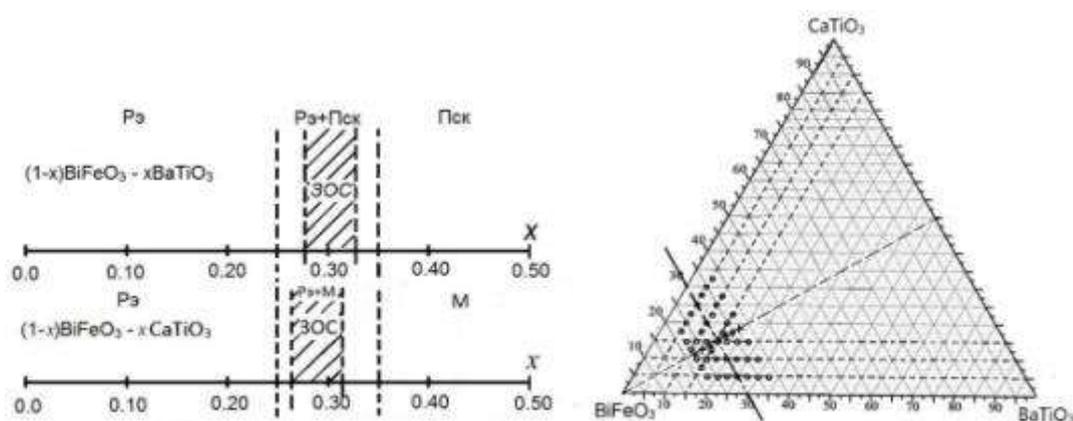


Рис. 1. а – панорамные фазовые диаграммы бинарных систем $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{-}x\text{BaTiO}_3$, $(1-x)\text{BiFeO}_3\text{-}x\text{CaTiO}_3$ при комнатной температуре; б – фазовая диаграмма тройной системы $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3$

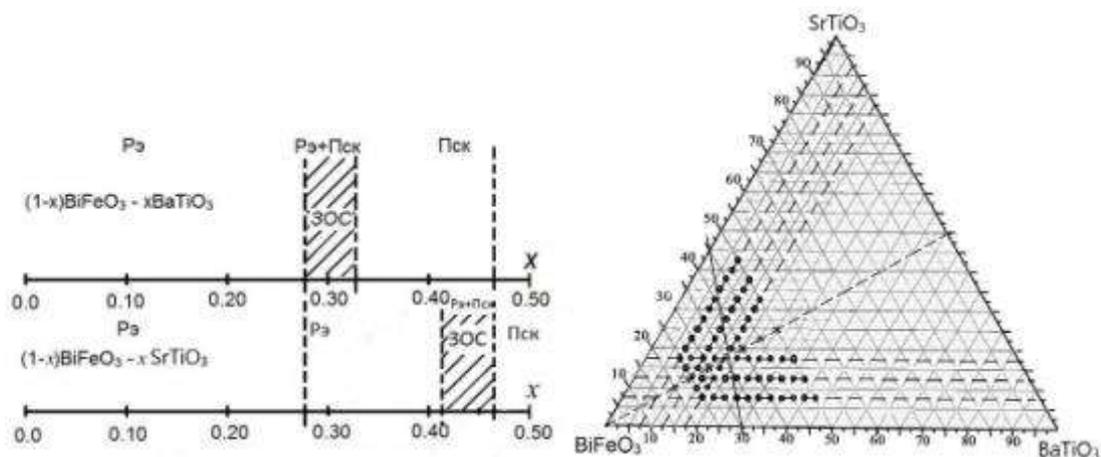


Рис. 2. а - панорамные фазовые диаграммы бинарных систем $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{BaTiO}_3$, $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{SrTiO}_3$ при комнатной температуре; б – фазовая диаграмма тройной системы $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3\text{-SrTiO}_3$

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.

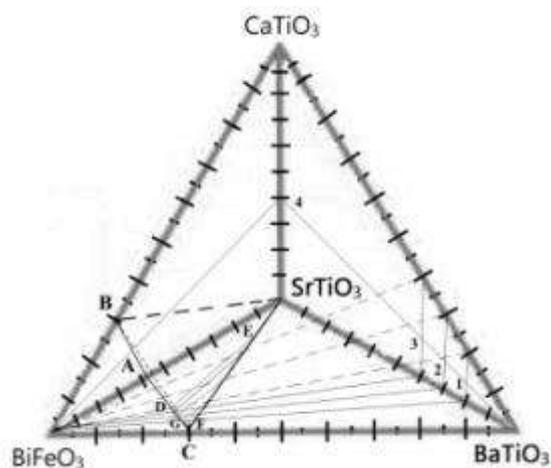


Рис. 3. Фазовая диаграмма четырехкомпонентной системы $\text{BiFeO}_3\text{-BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3\text{-SrTiO}_3$

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 $Sr_2V_2O_5 - SrV_2O_4 - K_{1+x}V_2O_{4+x}$ ($0 \leq x \leq 1$, что соответствует крайним 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 ванадитов $KSrVO_4$, $KSr(VO_3)_3$, $K_2Sr(VO_3)_4$, $K_4Sr(VO_3)_6$, $K_6Sr(VO_3)_8$ [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 $850-900^\circ\text{C}$ 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 крайними составами $KSrV_2O_5$ и $K_4Sr_2V_6O_{15}$; $K_{1+x}SrV_{6x+4}O_{12x+8}$ с крайними составами $KSrV_4O_8$ и $K_4SrV_{10}O_{20}$ ($0 \leq x \leq 1$). 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 $K_{1+x}V_2O_{4+x}$ ($0 \leq x \leq 1$) 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

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ СИСТЕМЫ $\text{NaV}_2\text{O}_5 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{CuV}_2\text{O}_5$

Головкин Б.Г.¹, Сальников В.В.²

¹Институт химии твёрдого тела УрО РАН, Екатеринбург

²Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург

Gbg1940@mai.ru

Исследование фазовых соотношений в системе $\text{M}-\text{V}_2\text{O}_5-\text{Cu}$ 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 $(\text{Li}, \text{Ag}, \text{Sr}, \text{Ti}) - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{Cu}$ и катодные характеристики образцов этих систем [1-4]. Настоящая работа имеет целью провести соответствующие исследования для системы $\text{NaV}_2\text{O}_5 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{CuV}_2\text{O}_5$.

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 $600 \pm 5^\circ\text{C}$ 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	b Å	c Å	β°	V Å ³	Z	$\rho_{\text{расч.}}$, г/см ³
$\beta_1\text{-Na}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$	10.734	3.622	15.422	110.94	560.02	6	3.37
$\beta_2\text{-Na}_{0,33}\text{Cu}_{0,10}\text{V}_2\text{O}_5$	9.999	3.614	15.092	107.42	520.29	6	3.75
$\beta_3\text{-Na}_{0,33}\text{Cu}_{0,21}\text{V}_2\text{O}_5$	9.892	3.613	14.841	105.51	511.06	6	3.94
$\beta_4\text{-Na}_{0,33}\text{Cu}_{0,33}\text{V}_2\text{O}_5$	10.088	3.625	15.132	107.90	526.58	6	3.92
$\varepsilon\text{-Na}_{0,33}\text{Cu}_{0,50}\text{V}_2\text{O}_5$	12.075	3.692	9.256	116.23	370.12	4	3.97
$\varepsilon\text{-Na}_{0,33}\text{Cu}_{0,60}\text{V}_2\text{O}_5$	11.907	3.683	9.105	111.34	371.91	4	4.04

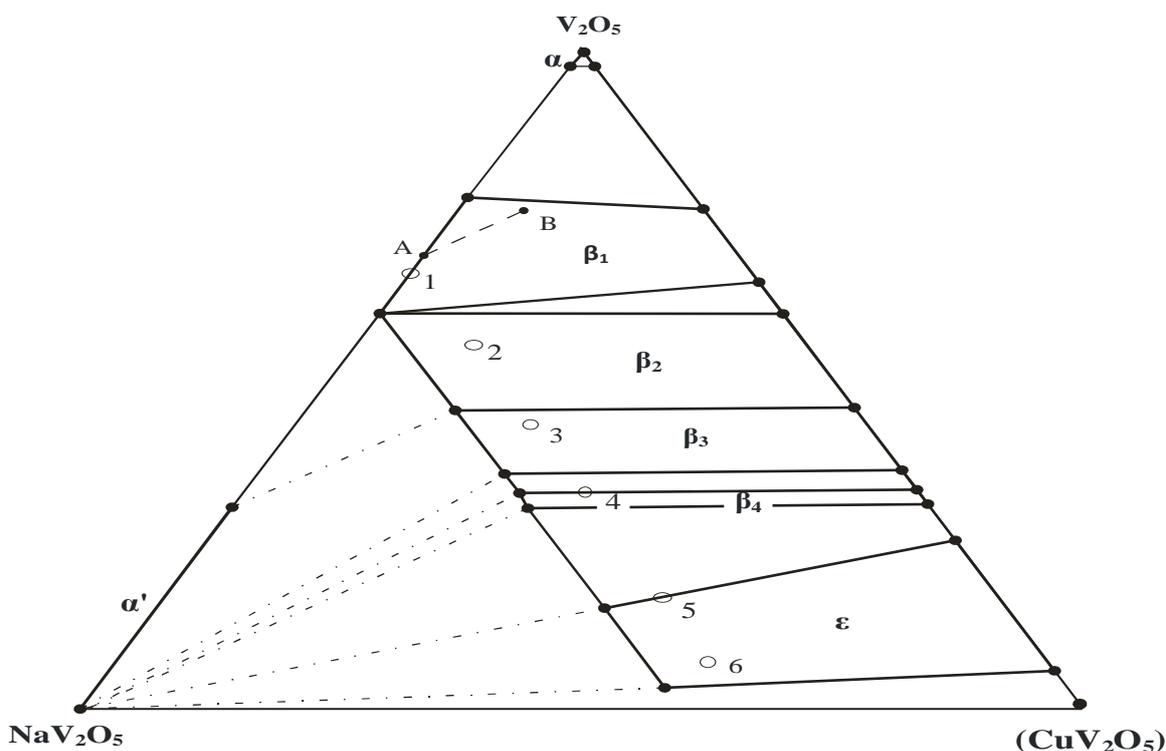


Рис.1. Фазовая диаграмма исследованных равновесий в системе $\text{NaV}_2\text{O}_5 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{Cu}_{0,95}\text{V}_2\text{O}_5$

Полученные результаты представлены табл. 1 и фазовой диаграммой (рис.1). В системе обнаружены обширные области твёрдых растворов со структурой оксидных ванадиевых бронз $\alpha\text{-Na}_{0,02(1-x)}\text{Cu}_{0,02x}\text{V}_2\text{O}_5$, находящаяся в равновесии с $\beta_1\text{-Na}_{(0,22+0,18x)y}\text{Cu}_{(0,24+0,11x)(1-y)}\text{V}_2\text{O}_5$; $\beta_2\text{-Na}_{0,4y}\text{Cu}_{0,4(1-y)+0,15x}\text{V}_2\text{O}_5$; $\beta_3\text{-Na}_{0,4y}\text{Cu}_{0,55+0,09x-0,4y}\text{V}_2\text{O}_5$; $\beta_4\text{-Na}_{0,4y}\text{Cu}_{0,67+0,016x-0,4y}\text{V}_2\text{O}_5$, равновесная с $\epsilon\text{-Na}_{0,4y}\text{Cu}_{0,75+0,2x-0,4y}\text{V}_2\text{O}_5$ ($0 \leq x, y \leq 1$). Фазовые соотношения в области составов $\text{Na}_{0,40}\text{V}_2\text{O}_5 - \text{NaV}_2\text{O}_5 - \text{Na}_{0,40}\text{Cu}_{0,60}\text{V}_2\text{O}_5$ не исследовали, поэтому соответствующие коннды 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 $\text{Li} - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{Cu}$ при 600°C и катодные свойства $\text{Cu}_x\text{V}_2\text{O}_5$ // Неорганические материалы. 2004. Т.40. № 11. С. 1386-1388.
2. Волков В.Л., Головкин Б.Г. Фазовый состав системы $\text{Ag}_{0,8}\text{V}_2\text{O}_5 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{CuV}_2\text{O}_5$. // Журнал неорганической химии. 1988. Т. 33. № 7. С. 1833-1835.
3. Б.Г.Головкин. Фазовые равновесия системы $\text{SrO} - \text{CuO} - \text{Cu}_2\text{O} - \text{Cu} - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{V}_2\text{O}_4$ 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 $\text{CuO} - \text{TiO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5$ // Журнал прикладной химии. 1990. Т.63. № 5. С. 1120-1122.
5. Волков В.Л., Палкина А.П. Натрий-медная оксидная бронза // ИАН СССР. Неорганические материалы. 1980. Т.16. № 12. С. 2219-2221.

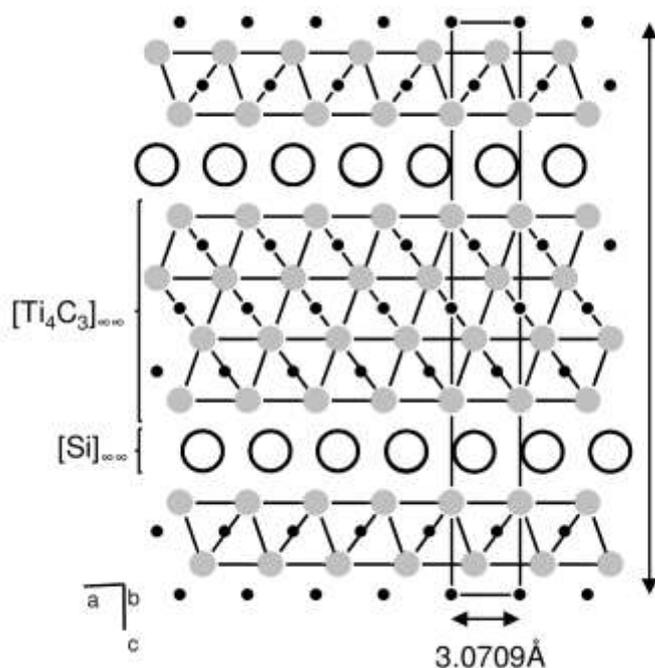
УТОЧНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ Ti_4SiC_3

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 МАХ-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 недоверности 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:

$a, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	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-Ln₂O₃-Al₂O₃ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ

Григорьев А.С.¹, Шаманов А.Е.¹, Вихман С.В.¹

¹Санкт 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-Ln₂O₃-Al₂O₃, 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.

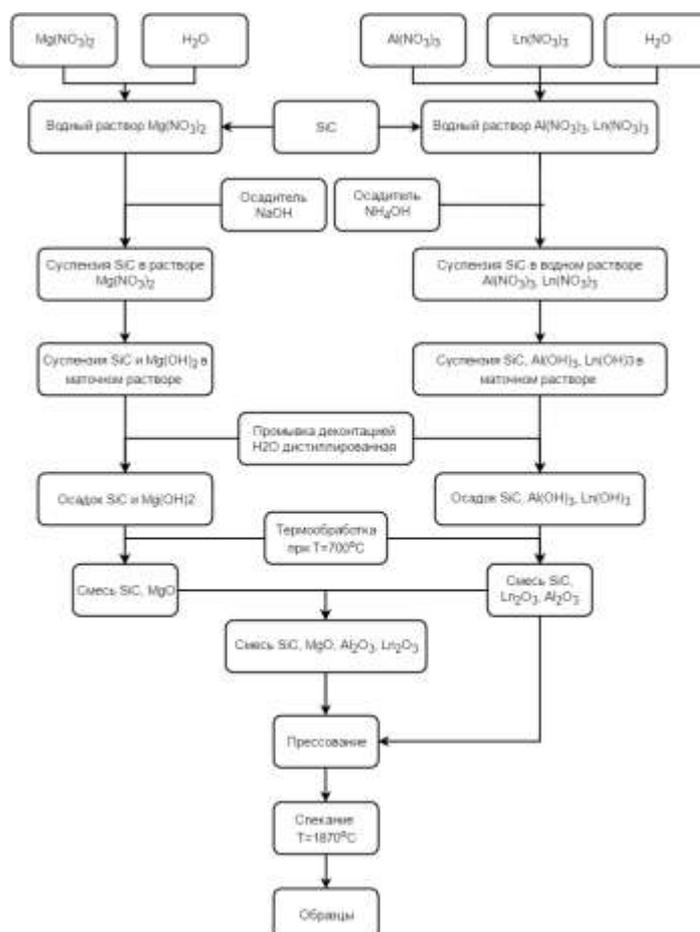


Рис. 1. Схема приготовления образцов в системе SiC-MgO-Ln₂O₃-Al₂O₃

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 $1870^\circ C$ с выдержкой 20 минут при максимальной температуре с одновременным измерением усадки образцов (рисунок 2). Начальная усадка в $\sim 4\%$ указывает на удаление пластификатора, добавлявшегося во время первичной консолидации. «Полочка» в интервале температур $\sim 1000-1200^\circ C$ связана с синтезом сложных оксидов. Интенсивное уплотнение завершается при достижении максимальной температуры.

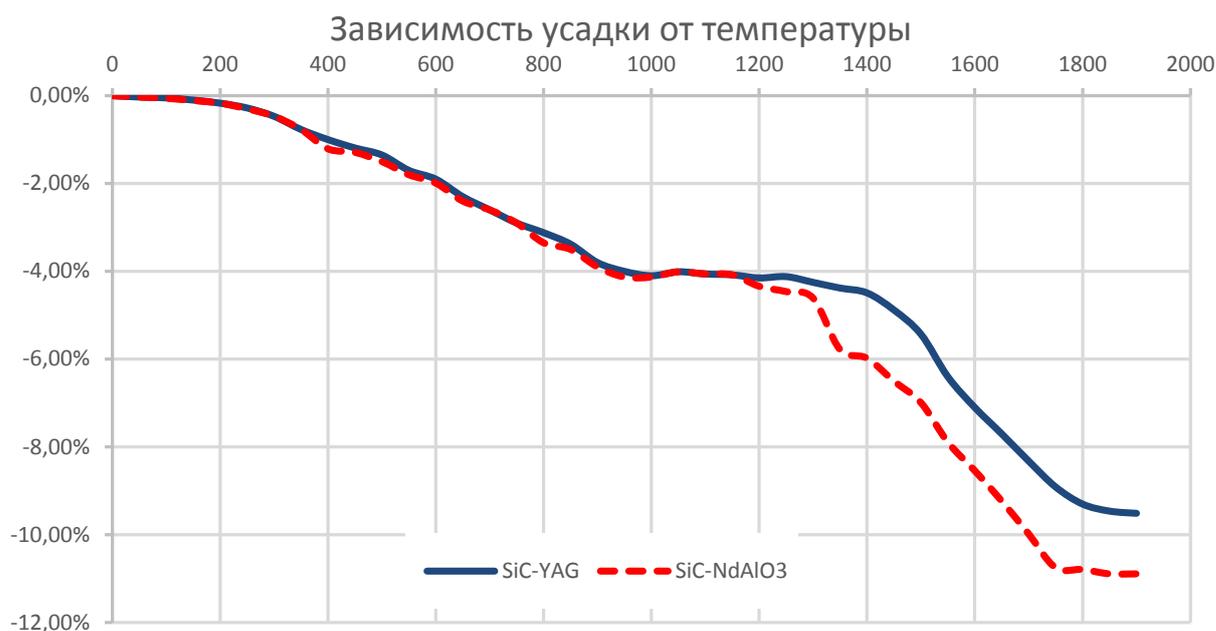


Рис. 2. Пример зависимости усадки от температуры образца системы SiC-YAG и SiC-NdAlO₃

Добавка $NdAlO_3$ позволяет уменьшить температуру спекания до $1700^\circ C$, а также уменьшить температуру начала уплотнения примерно до $1300^\circ C$. 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-NdAlO₃. Добавление оксида магния активирует уплотнение, позволяя достичь больших величин усадки и при температурах спекания на $50-100^\circ C$ 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 $(1-x)\text{PbZrO}_3-x\text{PbTiO}_3$ (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, пьезотрансформаторов, 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 воспроизводимости. 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 воспроизводимость. 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, t , 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°C и 900°C и однократный синтез при $T=875^\circ\text{C}$ 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, $\text{Co}_{\text{K}\alpha}$ излучение) проводился на каждой стадии технологического процесса.

Таблица 1. Схема последовательности обжигов проб материала*.

$T_1=820^\circ\text{C}$	$T_1=870^\circ\text{C}$	$T_1=900^\circ\text{C}(4\text{ ч.})$	$T_1=900^\circ\text{C}(5\text{ ч.})$	$T_1=950^\circ\text{C}$
	$T_2=900$	$T_2=900$	$T_2=1100$	$T_2=1000$
	$T_2=950$	$T_2=950$		$T_2=1100$
				$T_2=1050$

* температуры второго синтеза указаны в °C.

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 ($I_{\text{отн}}$) их сильных рентгеновских линий.

Таблица 2. Результаты РФА пробников при всех режимах синтеза, $I_{отн}$.

$T_1 = 820$ °C, 5ч	$T_1 = 870$ °C, 5ч		$T_1 = 900$ °C, 4ч		$T_1 =$ 900°С, 5ч.	$T_1 = 950$ °C, 5ч		
100 ТР(Zr) 30 ТР(Ti)	100 ТР(Zr) 30 ТР(Ti) следы ЦТС		100 ТР(Zr) 27 ТР(Ti)		100 ТР(Zr) 22 ТР(Ti) Следы ЦТС	100 ТР(Zr) 23 ТР(Ti)		
	$T_2 =$ 900°С	$T_2 =$ 950°С	$T_2 =$ 900°С	$T_2 =$ 950°С	$T_2 =$ 1100°С	$T_2 =$ 1000°С	$T_2 =$ 1050°С	$T_2 =$ 1100°С
	100 ТР(Zr) 47 ТР(Ti)	100 ЦТС 74 ТР(Zr) 37 ТР(Ti)	100 ТР(Zr) 34 ТР(Ti) следы ЦТС	100 ТР(Zr) 38 ТР(Ti) следы ЦТС	100 ЦТС ~10 ТР(Ti)	100 ТР(Zr) 44 ТР(Ti) следы ЦТС	100 ТР(Zr) 43 ТР(Ti) следы ЦТС	100 ЦТС Следы ТР(Ti)

Из данных таблицы видно, что наилучший результат получен при следующих условиях синтеза: $T_1 = 900$ °C, $t = 5$ ч, $T_2 = 1100$ °C, $t = 5$ ч и $T_1 = 950$ °C, $t = 5$ ч, $T_2 = 1100$ °C, $t = 5$ ч. Так как завышенная температура синтеза приводит к ухудшению спекаемости керамики, для синтеза состава был выбран первый вариант. Небольшие количества ТР(Ti) могут быть «убраны» путем оптимизации режимов спекания материала.

При пробном спекании синтезированных продуктов относительная плотность спеченных образцов, $\rho_{отн} \approx 70\%$ 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 ТР(Zr) и ТР(Ti), содержал большое количество аморфной фазы, влияние которой на спекание материала ЦТССТ-1 не известно и требует дополнительного исследования.

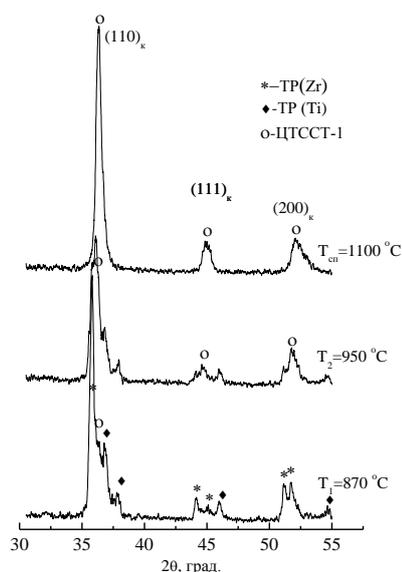


Рис. 1. Фрагменты рентгенограмм пробников ЦТССТ-1 после 1^{го} синтеза при $T_1=870^\circ\text{C}$, после 2^{го} синтеза при $T_2=950^\circ\text{C}$ и после спекания при $T_{\text{сп}}=1100^\circ\text{C}$

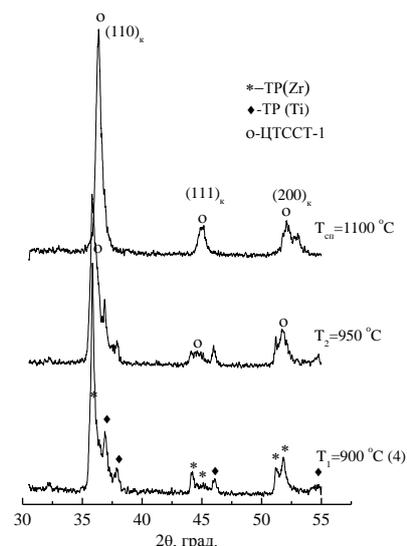


Рис. 2. Рентгенограммы пробников ЦТССТ-1 после 1^{го} синтеза при $T_1=900^\circ\text{C}$ (4ч.), после 2^{го} синтеза при $T_2=950^\circ\text{C}$ и после спекания при $T_{\text{сп}}=1100^\circ\text{C}$.

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. Окадзак 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 ($\Delta\text{ЭО}$) 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, $\Delta\text{ЭО}=0.85$ 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 А-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 - $T_1=875^\circ\text{C}$, изотермическая выдержка $t=6\text{ч}$, второго синтеза - $T_2=950^\circ\text{C}$, $t=6\text{ч}$, условия спекания - $T_{\text{сп}}=1300^\circ\text{C}$, $t=6\text{ч}$. 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.

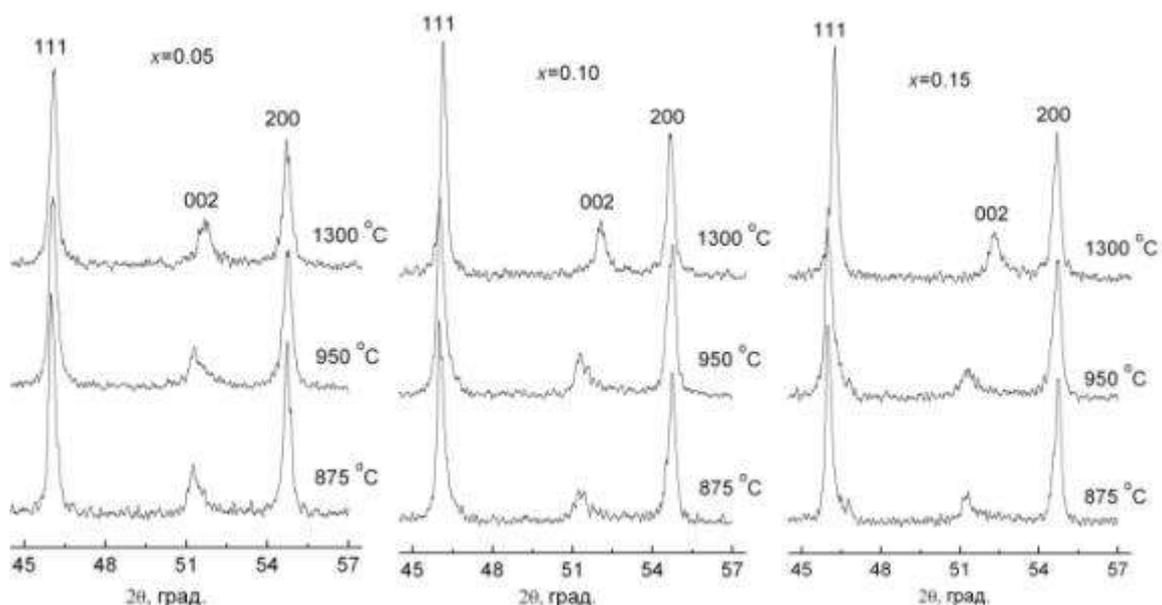


Рис. 1. Фрагменты рентгенограмм ТР $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ с $x=0.05, 0.10, 0.15$ после 1-го, 2-го синтезов и после спекания.

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 $a=3.902 \text{ \AA}$, $c=4.147 \text{ \AA}$, $c/a=1.063$, а после спекания $a = 3.902 \text{ \AA}$, $c=4.113 \text{ \AA}$, $c/a=1.054$.

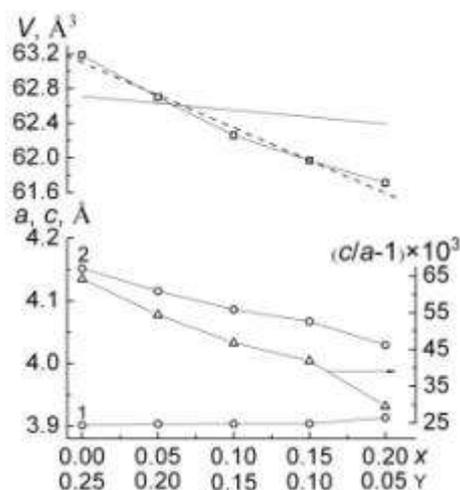


Рис. 2. Зависимости структурных параметров тетрагональной ячейки твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ от x : 1- a , 2- c , c/a , $V_{\text{эксп}}$ и $V_{\text{теор}}$ (сплошная линия) для твердого раствора $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ и $V_{\text{теор}}$ для твердого раствора $\text{SrPb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (пунктирная линия).

На рис. 2 представлены зависимости параметров и объема ячейки исследуемых ТР и теоретические объемы, рассчитанные для двух ТР - $\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ и $\text{SrPb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$. Теоретический объем рассчитывался по формуле из [5]. На рисунке видно, что зависимость $V_{\text{эксп}}(x)$ совершенно не соответствует $V_{\text{теор}}(x)$ для ТР заданного состава, но идеально совпадает с $V_{\text{теор}}(x)$ для ТР $\text{SrPb}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$, 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 Physics, 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. // 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 SiO₂ 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°C и исследованы методами рентгеновской дифракции и Raman-

спектроскопии, показавшими присутствие и равномерное распределение ОУНТ в полученном нанокompозите.

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

¹Санкт-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 плавленного 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 плавленный 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 $d_m = 9.0 \text{ мкм}$ 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 $D_{med}=7.7 \text{ мкм}$, далее фиксировалась прослойка (1а) - суспензия плотностью 1.22 г/см^3 , $D_{med}=0.226 \text{ мкм}$ 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 0.067 мкм соответственно. Верхний - 4 слой (уровень) представлял собой опалесцирующий коллоидный раствор плотностью 1.002 г/см^3 , $D_{med}=0.067 \text{ мкм}$ (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°C . В процессе нагрева происходило испарение влаги, растворы становились более

концентрированными и далее при 100 - 120°C 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.

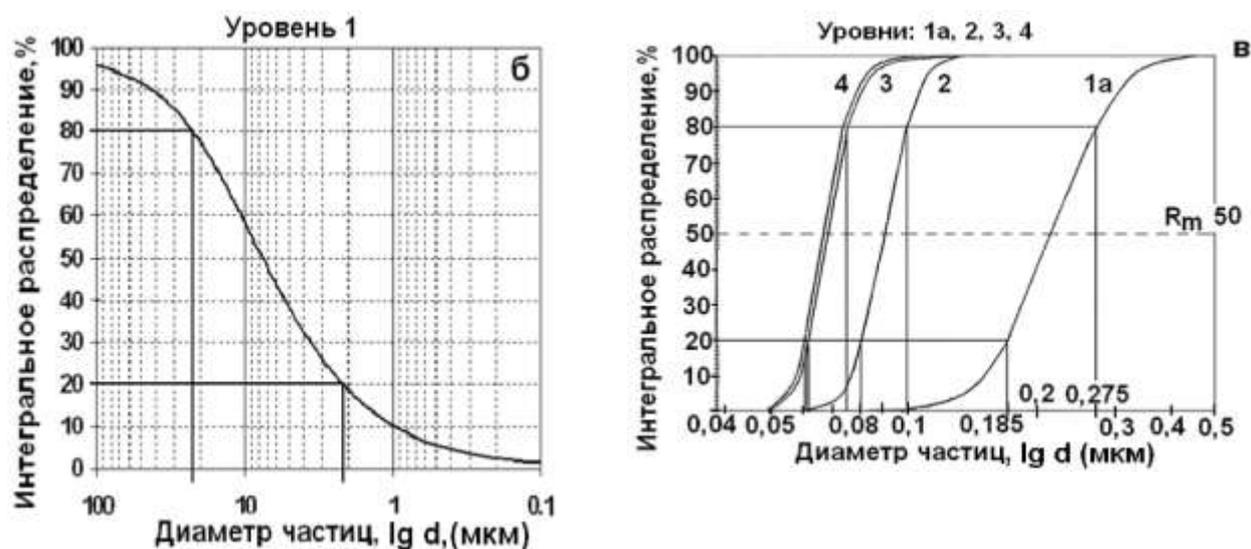


Рис. 1. Интегральное распределение частиц, выделенных слоев (уровней).

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).

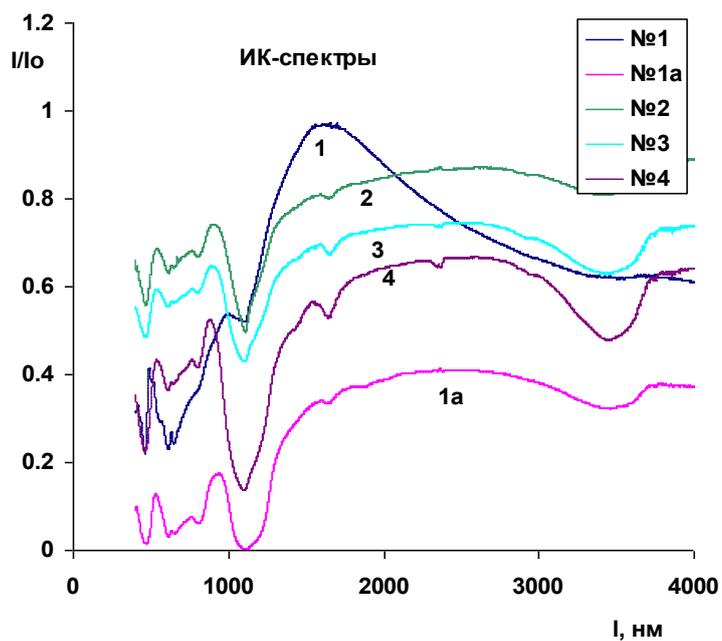


Рис. 2. ИК спектры слоев

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.

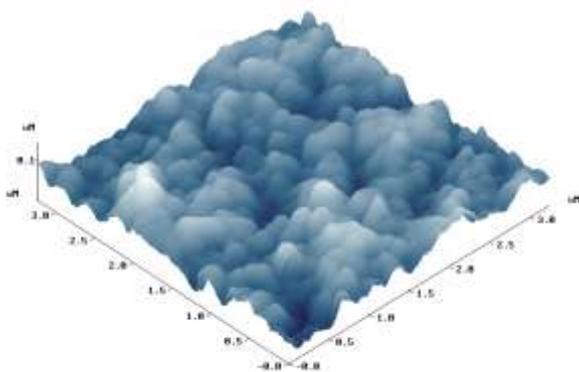


Рис. 3, а - АСМ снимок слоя № 4

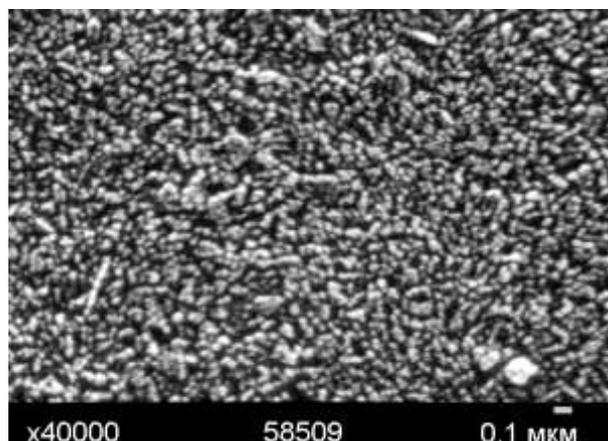


Рис. 3, б – электронный снимок слоя № 4
x40000

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 КЕРАМИЧЕСКИЕ ВЯЖУЩИЕ - ВКВС БОКСИТА И ОГНУПОРЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Дякин П.В.¹, Пивинский Ю.Е.²., Орданьян С.С.¹.

¹Санкт-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 T_g , 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 ($d_{max}=30\div 40$ 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°C в материале матричной системы на основе ВКВС, содержащей ВДКС, протекает процесс муллитобразования, 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 T_g огнеупоров соответствующего состава до 1600-1680°C, 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°C 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°C представлена на рис. 1.

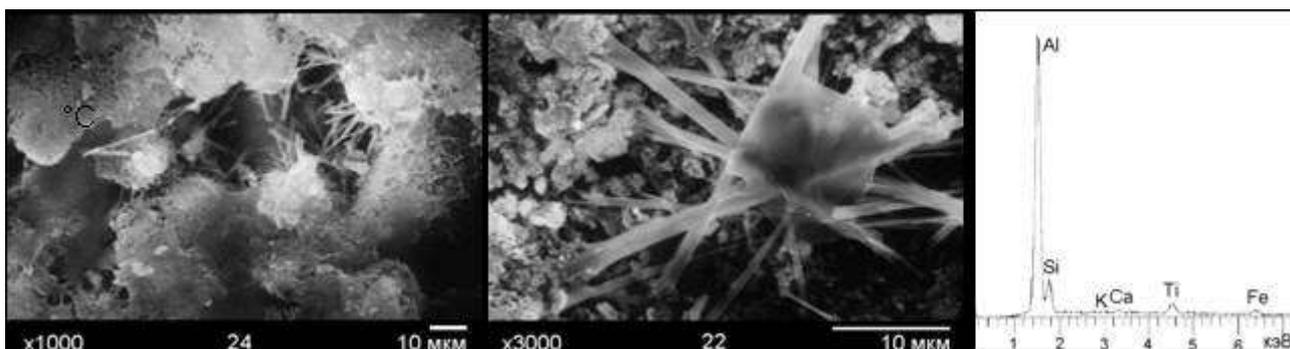


Рис. 1. Игольчатые кристаллы муллита 1х25 мкм-1, зерна корунда -2.

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].

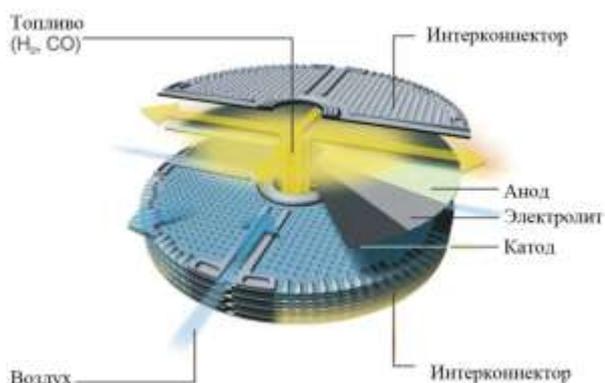


Рис.1 Схема организации блоков конструкции ТОТЭ с использованием интерконнекторов

Интерконнектор находится под действием большого градиента химического потенциала кислорода (от $0.21 \geq P_{O_2/atm} \geq 10^{-18}$) и, следовательно, является критическим компонентом в блоках ТОТЭ, к которому предъявляются наиболее жесткие требования: высокая электронная проводимость ($\sigma_e > 1 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$), химическая (термодинамическая и кинетическая) стабильность, как в атмосфере топлива, так и атмосфере окислителя при

температурах до 1000°C, 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 $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{NiO}$, $\text{ZrO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$, 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 , $(\text{ZrO}_2)_{0,6}(\text{In}_2\text{O}_3)_{0,4}$, $\text{La}_{0,45}\text{Ca}_{0,05}\text{CrO}_3$, $\text{La}_{0,45}\text{Ca}_{0,05}\text{Cr}_{0,45}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_3$.

В результате рентгенофазового анализа выявлено, что соединения $\text{La}_{0,45}\text{Ca}_{0,05}\text{CrO}_3$, $\text{La}_{0,45}\text{Ca}_{0,05}\text{Cr}_{0,45}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_3$ обладают кристаллической орторомбической решеткой типа ромбоэдрического перовскита; никелит лантана имеет кубическую структуру, в системе $\text{ZrO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ 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	$\alpha \cdot 10^{-6}$ К ⁻¹	σ , См·м ⁻¹ 800°C	Кристаллическая структура
$\text{La}_{0,45}\text{Ca}_{0,05}\text{CrO}_3$	32.05	4.60	93	11.3	$1.5 \cdot 10^3$	Ромбоэдрич. перовскит
$\text{La}_{0,45}\text{Ca}_{0,05}\text{Cr}_{0,45}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_3$	30.40	4.96	98	11.1	$2 \cdot 10^3$	Ромбоэдрич. перовскит
LaNiO_3	25.32	7.08	59.4	12.5	σ , См·м ⁻¹ 600°C	Кубическая
					$3 \cdot 10^4$	
$(\text{ZrO}_2)_{0,6}(\text{In}_2\text{O}_3)_{0,4}$	20.00	6.05	$d_F=72$ $d_C=81$	10.2	$2 \cdot 10^3$	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 $\text{La}_{0,45}\text{Ca}_{0,05}\text{CrO}_3$ и $\text{La}_{0,45}\text{Ca}_{0,05}\text{Cr}_{0,45}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_3$ имеет примесный характер и связана с нестехиометрическими дефектами, возникающими при замещении La^{3+} на Ca^{2+} по реакции:



при этом могут возникать носители заряда – дырки (p^+) по уравнению:



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_i) и электронов (t_e) в зависимости от температуры

Состав	$\text{La}_{0,45}\text{Ca}_{0,05}\text{CrO}_3$		$\text{La}_{0,45}\text{Ca}_{0,05}\text{Cr}_{0,45}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_3$		LaNiO_3		$(\text{ZrO}_2)_{0,6}(\text{In}_2\text{O}_3)_{0,4}$	
	t_i	t_e	t_i	t_e	t_i	t_e	t_i	t_e
Т, °С								
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 ($\sigma = 1.5 \cdot 10^3 - 3 \cdot 10^4 \text{См} \cdot \text{м}^{-1}$ 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 ($\text{La}_{0,45}\text{Ca}_{0,05}\text{CrO}_3$, $\text{La}_{0,45}\text{Ca}_{0,05}\text{Cr}_{0,45}\text{Ni}_{0,05}\text{O}_3$, $(\text{ZrO}_2)_{0,6}(\text{In}_2\text{O}_3)_{0,4}$).

1. Kunschert G. //TU Darmstadt / Material- und Geowissenschaften, [Ph.D. Thesis], 2009.

КИСЛОРОДНО-ИОННЫЕ ПРОВОДНИКИ $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{34\pm d}$ (M-Zr, V, Nb, Ta, P, W)

Еремина К. С.¹, Михайловская З. А.¹, Буянова Е.С.¹, Петрова С.А.²

¹Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина, Екатеринбург

²Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург

Eremina209@mail.ru

Работа посвящена исследованию свойств, строения и способов получения низкосимметричных молибдатов висмута на основе $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm d}$. 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 $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ и твердые растворы на его основе, содержащие в структуре колончатые фрагменты $[\text{Bi}_{13}\text{O}_{14}]_n^{8n+}$, 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 $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{V}_x\text{O}_{34}$ ($x=0.05; 0.1 - 1$), $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Zr}_x\text{O}_{34\pm\delta}$ ($x=0.05; 0.1 - 0.5$) $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{W}_x\text{O}_{34}$ ($x=0.05; 0.1 - 1$), $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Ta}_x\text{O}_{34\pm\delta}$ ($x=0.05; 0.1 - 0.5$) и $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Nb}_x\text{O}_{34\pm\delta}$ ($x=0.05; 0.1 - 0.5$), $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{P}_x\text{O}_{34\pm\delta}$ ($x=0.05; 0.1 - 1$).

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 $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Zr}_x\text{O}_{34\pm\delta}$ область гомогенности ограничена значением $x=0.3$, для $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{V}_x\text{O}_{34\pm\delta}$ - $x=0.6$, $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Nb}_x\text{O}_{34\pm\delta}$ - $x=0.2$, $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Ta}_x\text{O}_{34\pm\delta}$ - $x=0.2$, $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{P}_x\text{O}_{34\pm\delta}$ - $x=0.8$, $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{W}_x\text{O}_{34\pm\delta}$ - $x=0.7$.

Определены рентгеноструктурные характеристики замещенных молибдатов висмута (группа симметрии, параметры элементарных ячеек). Твердые растворы имеют структуру матричного соединения $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ 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.

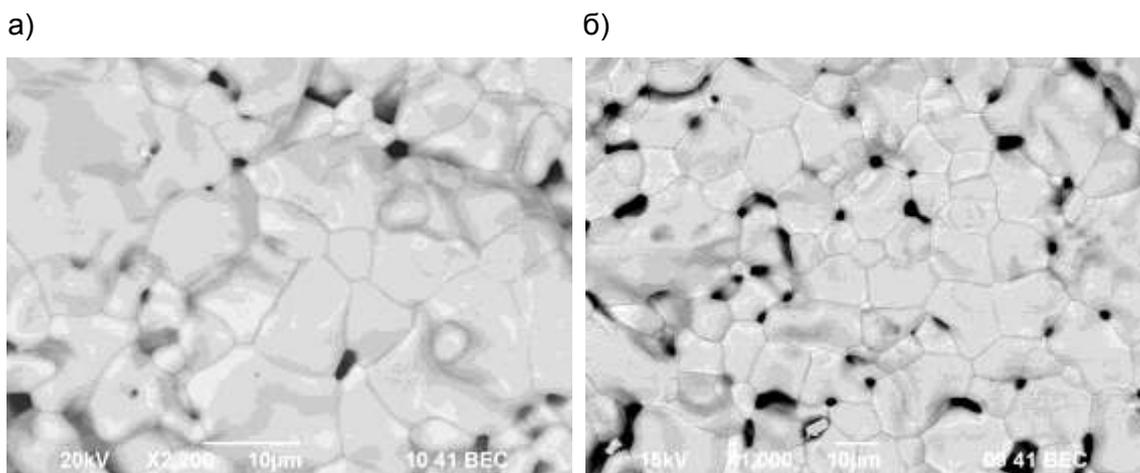


Рис. 1. Сканирующая электронная микроскопия образцов а) $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.4}\text{V}_{0.6}\text{O}_{34\pm\delta}$, б) $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.8}\text{P}_{0.2}\text{O}_{34\pm\delta}$

Исследование температурной зависимости электропроводности твердых растворов проводили в интервале температур 850-200°C 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.

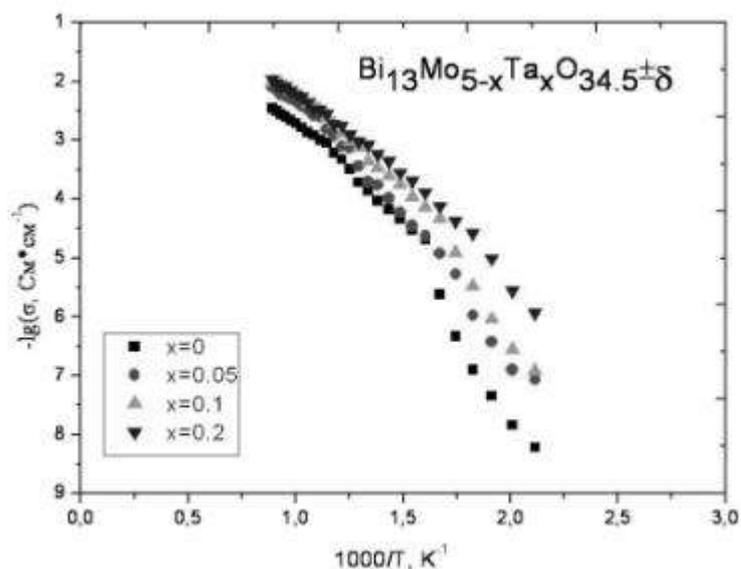


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности образцов $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Ta}_x\text{O}_{34\pm\delta}$

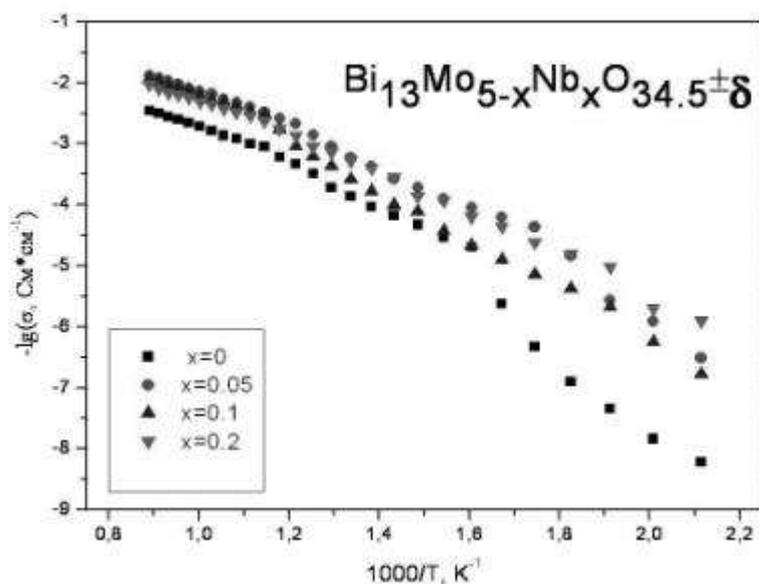


Рис. 3. Температурные зависимости электропроводности образцов $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-x}\text{Nb}_x\text{O}_{34.5\pm\delta}$

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., Смотряков В.Г.

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону

smotr@ip.rsu.ru

Температура спекания большинства пьезокерамических материалов превышает 1200°C . Для массового производства монокристаллических многослойных электромеханических преобразователей из-за необходимости согласования с температурой плавления внутренних Ag-Pd электродов она должна быть снижена, как минимум, до 1130°C [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 ($\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$), 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 $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$. 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 $\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ [5] позволяет получить однофазные порошки $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ и ЦТС с однородным распределением элементов в позиции В перовскитовой решетки при температуре 800 и 650 $^\circ\text{C}$, 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 $\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ выступают в качестве зародышей устойчивых агломератов. Несмотря на высокоэнергетический помол, температура твердофазного синтеза $\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$ достигает 1300 $^\circ\text{C}$. Более предпочтительно применение $\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_2$, 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 химической 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

1000⁰С. 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 1000⁰С, максимальные значения функциональных параметров получены при 1150⁰С, а достаточные для практики — при 1100⁰С [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 $\text{PbZr}_{0.125}\text{Ti}_{0.325}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{0.55}\text{O}_3$ (ЦТННС) с температурой Кюри 117⁰С [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 1250⁰С. 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 1200-1250⁰С, 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 $\text{PbZr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47}\text{O}_3$ с размером зерна от 0.5 до 10 μm установлено, что величина ε_r в точке максимума для $D_g = 0.5 \mu\text{m}$ в пять раз меньше, чем для $D_g = 10 \mu\text{m}$, в то время как при комнатной температуре различие в величине ε_r незначительно. Точка Кюри при этом увеличивается примерно на 10⁰С. Таким образом, по мере приближения рабочего интервала температур к температуре Кюри разница в свойствах мелко- и крупнозернистой керамики должна усиливаться.

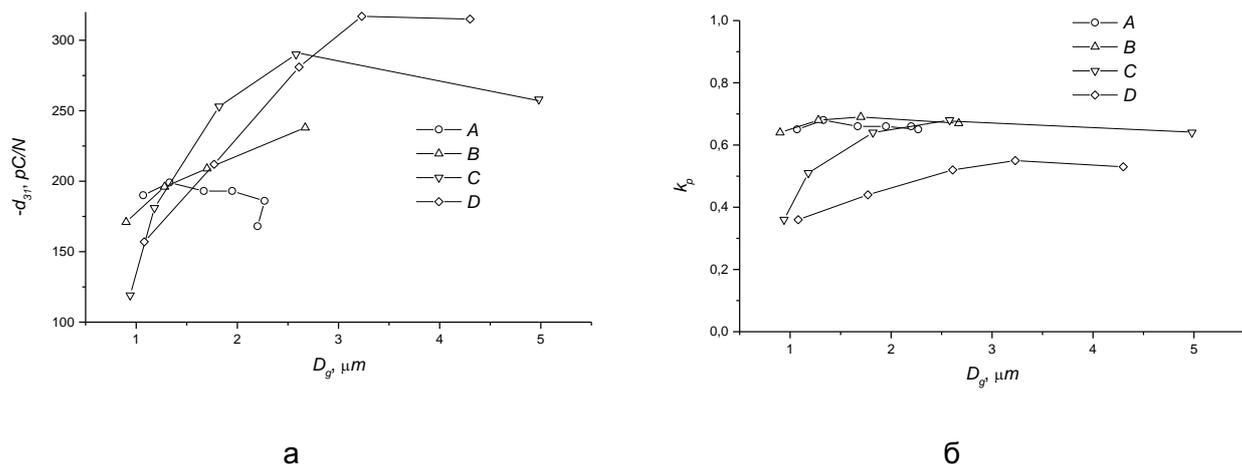


Рис. 1. Зависимость d_{31} (а) и k_p (б) от зерна керамики (А – ЦТС-19, В – ЦТС-83, С – ЦТССТ-2, D – ЦТННС)

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., Смотряков 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., Смотряков 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

¹Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, Иркутск

²Институт 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 газовой-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 кварцевой ступке. Фазовый состав определяли на порошковом дифрактометре D8 Advance (Cu-K α - излучение, зеркало Геббеля, V= 40 kV, I = 40).

Процент перехода в кристобалит термически обработанных образцах мелкозернистого кварцита и суперкварцита при 1400 – 1550⁰С 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	
	1400⁰С					
Тип кварца	V	VK	V	VK	V	VK
МК	97	3	96	4	96	4
СК	99	1	97	3	96	4
	1450⁰С					
МК	91	9	84	16	46	54
СК	-	-	98	2	75	25
	1500⁰С					
МК	60	40	57	43	9	91
СК	98	2	79	21	73	27
	1550⁰С					
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 ⁰С, 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).

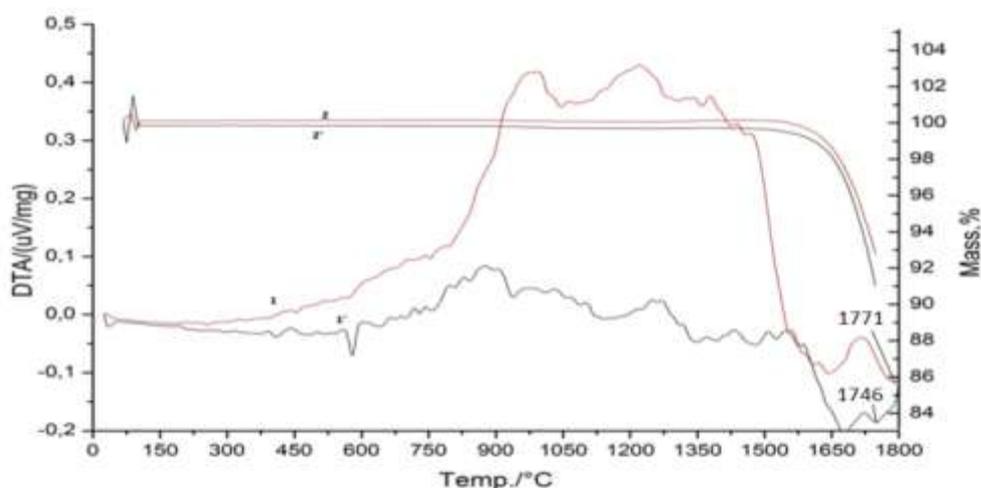


Рис.1. 1,1'- график ДТА;
2,2'- график изменения
массы. 1,2- кварцит
месторождения Бурал-
Сардык, крупка 174-450,
ручная рудоразборка,
без термодробления.
1',2'- жильный кварц
Кыштымского
месторождения, крупка
174-450, ручная
рудоразборка, без
термодробления.

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 1450⁰С 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, суперкварциты месторождения Бурал-Сардык позволяют получать кварцевые концентраты ультравысокой чистоты на уровне ЮТА-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
ЮТА-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-Сардык (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 золь показали отличие структуры (формы кристаллических образований).

Наибольшее приращение глины, прочность образцов после обжига наблюдалось для составов с гидрозолям 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 образцов вверх и вниз от температур не модифицированной глины в зависимости от стабилизирующей гидрозолей 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 золь силикатов, подвергнутых облучению СВЧ.

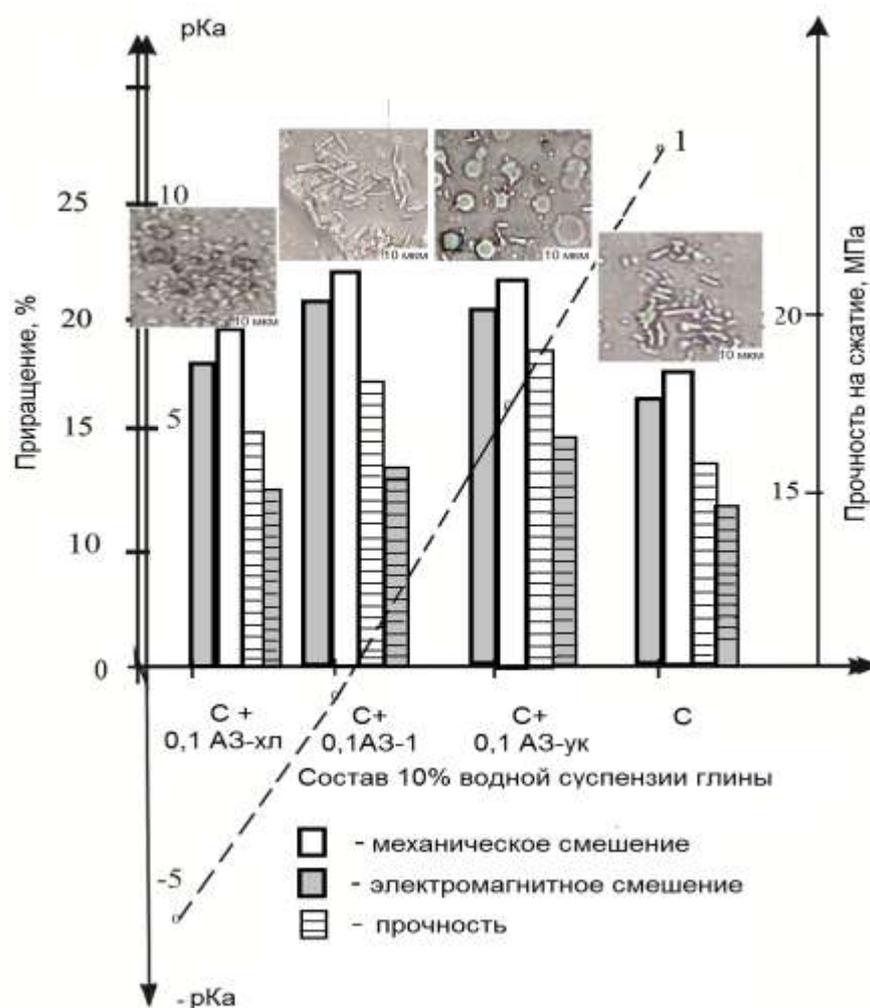


Рис. 1. Зависимость приращения бентонитовой глины в 36 % водных суспензиях, тонкой фракции глинистых золь и прочности на сжатие обожженных при 1000°C образцов, отформованных из них, тонкой фракции глинистых золь от добавки гидрозолей оксида алюминия, показателя константы ионизации рКа стабилизирующих золи кислот: 0,1 % АЗ-ХЛ, 0,1 % АЗ-1 и 0,1 % АЗ-УК, где 1 – показатель константы ионизации рКа стабилизирующих кислот.

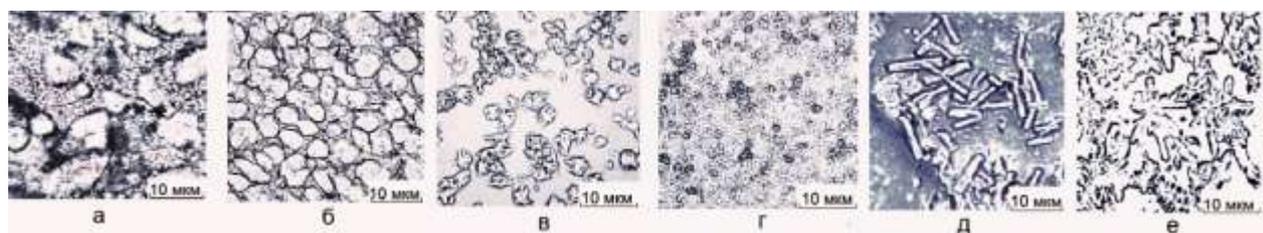


Рис. 2. Микроструктура золь 10% водных суспензий: а – кварцевого песка с добавкой 0,1% АЗ -1; б – кварцевого песка (3 мин СВЧ) с добавкой 0,1% АЗ -1; в – диатомита с добавкой 0,1% АЗ -1; г – диатомита (3 мин СВЧ) с добавкой 0,1% АЗ -1; д – бентонитовой глины с добавкой 0,1% АЗ -1; е – бентонитовой глины (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, А3-1/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:



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 атриторе в среде бензина в течение 2 часов до $d_{50} < 4$ мкм, сушку в вакуумном термощкафу 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 ($d_{cp} \sim 40$ нм) (рисунок 2б).

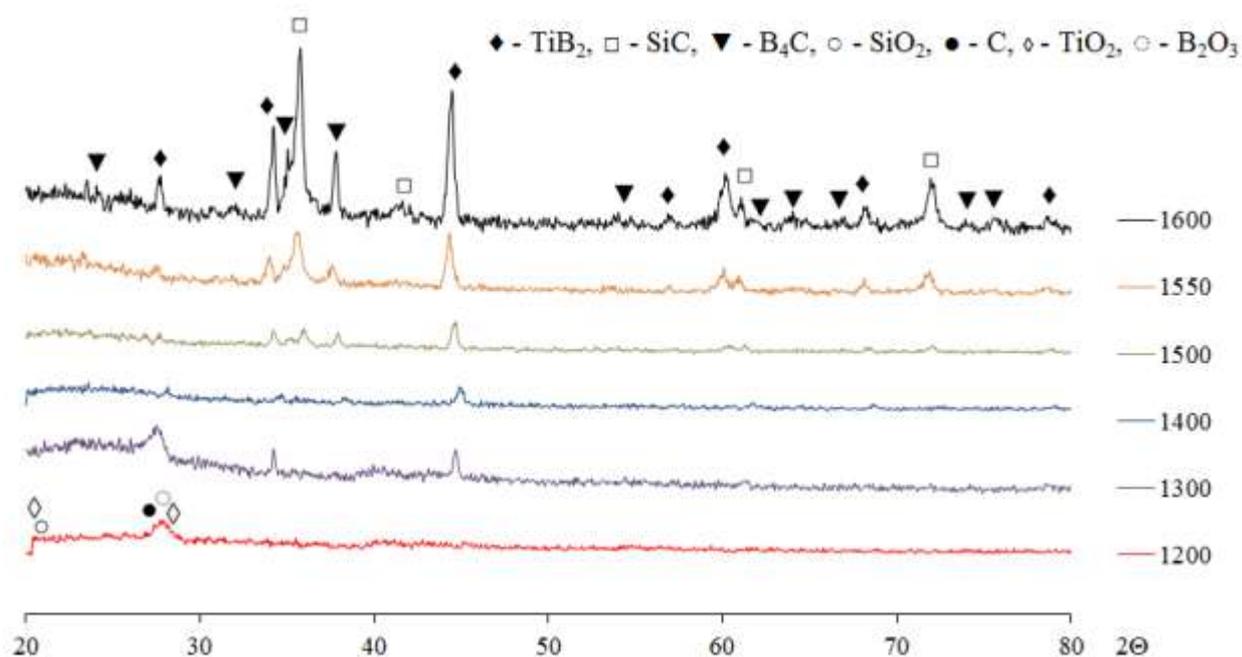


Рис. 1. РФА образцов, синтезированных в диапазоне температур 1200-1600 °С

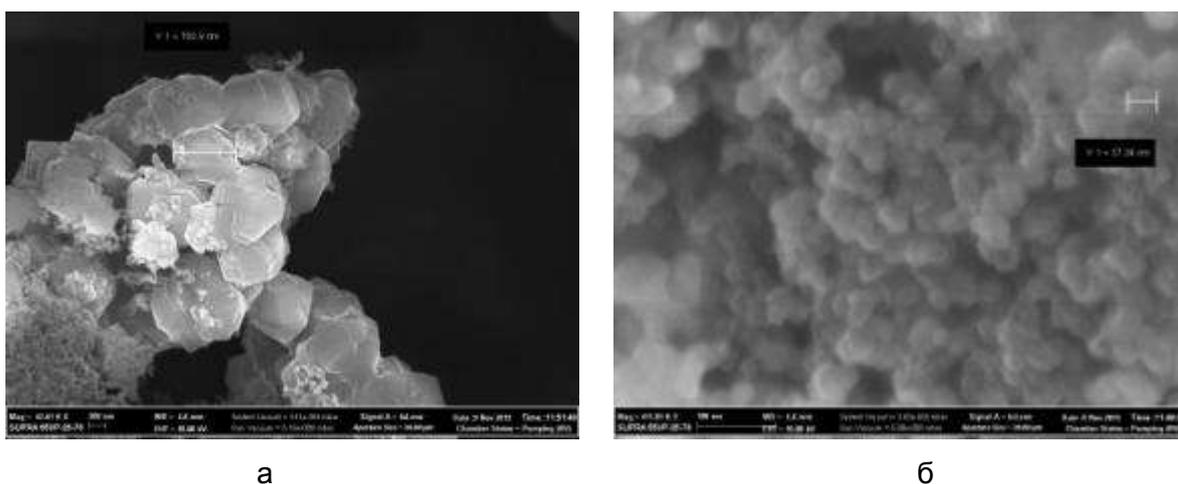


Рис. 2. РЭМ образцов, синтезированных при 1600 °С с выдержкой в течение 5 мин

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.: Metallurgy, 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 B₄C–TiB₂–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 $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}(\text{Fe,Cu})_y\text{O}_{4+\delta}$

Захаров Д.М., Гилёв А.Р., Киселёв Е.А., Черепанов В.А.

Уральский Федеральный Университет, Екатеринбург

stall92@mail.ru

Настоящее исследование направлено на изучение кристаллической структуры, кислородной нестехиометрии и электрических свойств сложных оксидов общего состава $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}(\text{Fe,Cu})_y\text{O}_{4+\delta}$ 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 $\text{La}_{1,8}\text{Ca}_{0,2}\text{NiO}_{4+\delta}$, $\text{La}_{1,6}\text{Ca}_{0,4}\text{NiO}_{4+\delta}$, $\text{La}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}\text{NiO}_{4+\delta}$, $\text{La}_{1,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Ni}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{O}_{4+\delta}$, $\text{La}_{1,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Ni}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$, $\text{La}_{1,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Ni}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_{4+\delta}$, $\text{La}_{1,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Ni}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{O}_{4+\delta}$, $\text{La}_{1,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Ni}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{O}_{4+\delta}$, $\text{La}_{1,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Ni}_{0,7}\text{Cu}_{0,3}\text{O}_{4+\delta}$ с использованием стандартной цитратно-нитратной технологии. В качестве исходных веществ использовали La_2O_3 («ЛаО-Д»), CaCO_3 («ч.д.а»), $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ («х.ч.»), $\text{FeC}_2\text{O}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ («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 исследования электрических свойств образцы спекали в виде брусков при температурах $1200\text{--}1350^\circ\text{C}$ в течении 48 часов на воздухе.

Фазовый состав и кристаллическую структуру полученных образцов изучали методом порошковой рентгеновской дифракции с использованием $\text{Cu-K}\alpha$ 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 $\text{La}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}\text{NiO}_{4+\delta}$ и $\text{La}_{1,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Ni}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_{4+\delta}$, были однофазны и имели тетрагональную структуру типа K_2NiF_4 , пр. гр. $I4/mmm$. В качестве примесей для неоднородного состава $\text{La}_{1,5}\text{Ca}_{0,5}\text{NiO}_{4+\delta}$ были обнаружены кубические фазы (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) оксида кальция и оксида никеля (II); для состава $\text{La}_{1,6}\text{Ca}_{0,4}\text{Ni}_{0,7}\text{Fe}_{0,3}\text{O}_{4+\delta}$ – орторомбическая перовскитоподобная фаза $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ (пр. гр. $Pbnm$) и тригональный оксид лантана La_2O_3 (пр. гр. $P\bar{3}m1$). 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 $\text{La}(\text{Ca})\text{-O1}$, $\text{La}(\text{Ca})\text{-O2}$, Ni-O1 и

Ni-O2 уменьшаются, что связано 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 октаэдрическим окружением Ni^{3+} . При этом длина связи La(Ca)-O1 не зависит от содержания меди.

Температурные зависимости кислородной нестехиометрии $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}(\text{Fe,Cu})_y\text{O}_{4+\delta}$ 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 $\text{La}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{0.7}\text{Cu}_{0.3}\text{O}_{4+\delta}$ ($\delta < 0$), являются сверхстехиометрическими по кислороду ($\delta > 0$) во всем интервале исследуемых параметров. Содержание кислорода в твердых растворах $\text{La}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{1-y}(\text{Fe,Cu})_y\text{O}_{4+\delta}$ увеличивается с ростом содержания железа и уменьшается с увеличением содержания меди. Для состава $\text{La}_{1.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{4+\delta}$ 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 $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}(\text{Fe,Cu})_y\text{O}_{4+\delta}$ 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 термоактивационный 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, связано 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 $\text{La}_{2-x}\text{Ca}_x\text{Ni}_{1-y}(\text{Fe,Cu})_y\text{O}_{4+\delta}$ была предложена модель, основанная на равновесии 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 °С для кислороддефицитного состава $La_{1.6}Ca_{0.4}Ni_{0.7}Cu_{0.3}O_{4+\delta}$.

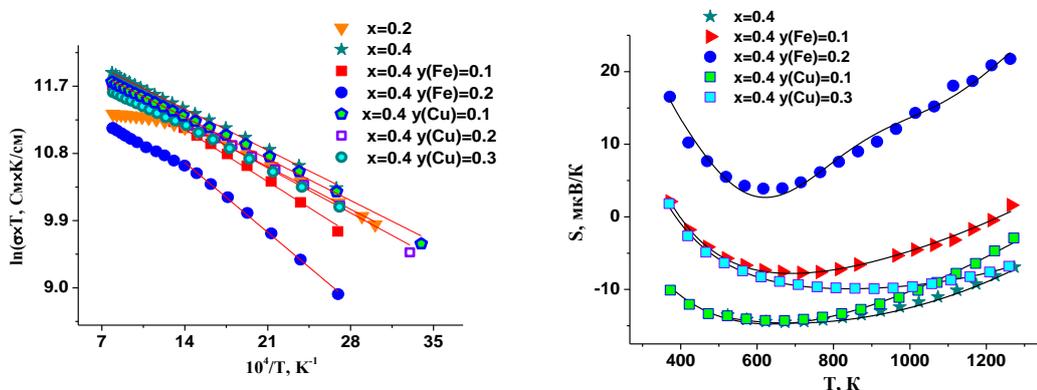


Рис. Температурные зависимости общей удельной электропроводности σ как функции $\ln(\sigma \times T) = 10^4/T$ и коэффициентов Зеебека S .

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 федеральный 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: $(1-x)\text{NaNbO}_3 - x\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ - (ТPI) и $(1-x)\text{NaNbO}_3 - x\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ - (ТPII). Крайние компоненты систем неизоструктурны: NaNbO_3 , тип перовскита (ABO_3), элементарная ячейка (при комнатной температуре) ромбическая, (параметры перовскитной моноклинной ячейки $a=c= 3.929 \text{ \AA}$, $b= 3.885 \text{ \AA}$, $\beta= 90^\circ 10'$), пространственная группа $Pbma$; $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ и $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ – слоистые перовскитоподобные структуры с общей химической формулой $\text{A}_n\text{B}_n\text{O}_{3n+2}$ (n – толщина перовскитного слоя BO_6), элементарные ячейки – ромбические ($a=3.848 (3.933)\text{ \AA}$, $b= 26.43 (26.726) \text{ \AA}$, $c= 5.488 (5.683) \text{ \AA}$ соответственно), пространственная группа $\text{Cmc}2_1$.

Интерес к подобным объектам вызван высокими ($\text{NaNbO}_3 - 630\text{K}$) и ультравысокими ($\text{Sr}_2(\text{Ca}_2)\text{Nb}_2\text{O}_7 - 1600\text{K}(2100\text{K})$) 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 $0,0 \leq x \leq 0,20$ 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).

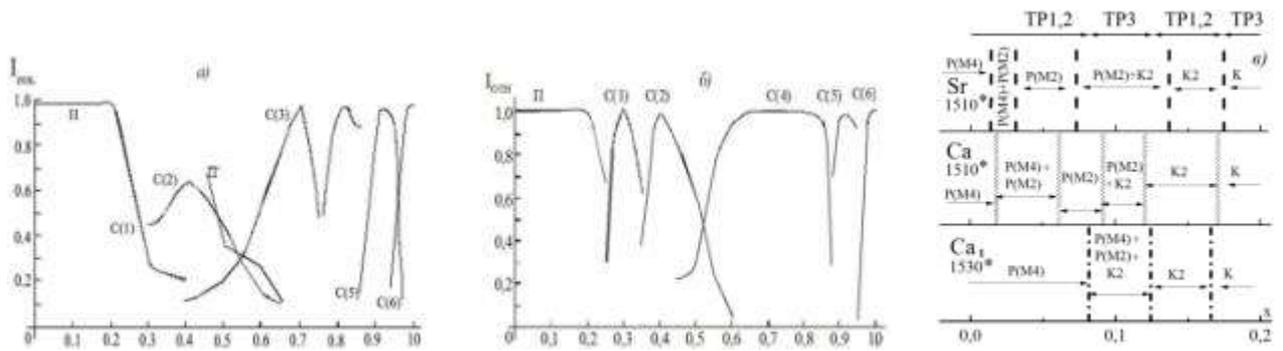


Рис.1 Фазовые диаграммы систем $(1-x)\text{NaNbO}_3 - x\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (а), $(1-x)\text{NaNbO}_3 - x\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ (б), эволюция фазовых превращений в П-области(в) (цифры * - температура спекания, $T_{\text{СП}}$).

С продвижением «вглубь» систем П-структура сменяется слоистой (С) с различными значениями n . Чередование слоистых фаз, кристаллизующихся в виде самостоятельных форм при $x = 0,33$ (C(1), $\text{Na}_4\text{Ca}(\text{Sr})_2\text{Nb}_5\text{O}_{19}$, $b = 60,14 \div 60,85 \text{ \AA}$, $n = 12$), $0,40$ (C(2), $\text{Na}_3\text{Ca}(\text{Sr})_2\text{Nb}_5\text{O}_{11}$, $b = 52,24 \div 53,3 \text{ \AA}$, $n = 10$), $0,67$ (C(3), $\text{NaCa}(\text{Sr})_2\text{Nb}_5\text{O}_{10}$, $b = 37,7 \text{ \AA}$, $n = 6$), $0,80$ (C(4), $\text{NaCa}(\text{Sr})_4\text{Nb}_5\text{O}_{17}$, $b = 32,1 \div 32,8 \text{ \AA}$, $n = 5$), $0,89$ (C(5), $\text{NaCa}(\text{Sr})_8\text{Nb}_9\text{O}_{31}$, $b = 58,8 \div 59,5 \text{ \AA}$, $n = 4,5$), $1,0$ (C(6), $\text{NaCa}(\text{Sr})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, $b = 26,0 \div 26,9 \text{ \AA}$, $n = 4$), сопровождается уменьшением n .

В целом, картина фазовых состояний в обеих системах практически одинакова, за исключением того, что в системе с $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ структуры C(1) и C(2) сосуществуют с другими, образуя многофазные области, а в системе с $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ в интервале $0,6 < x < 0,85$ формируется фаза переменного состава на основе соединений C(3) и C(4).

На рис.2 представлены зависимости рентгеновского объема $V_{\text{рентг}}$ и относительной плотности $\rho_{\text{отн}}$ от x в П-области TP с разными $T_{\text{СП}}$.

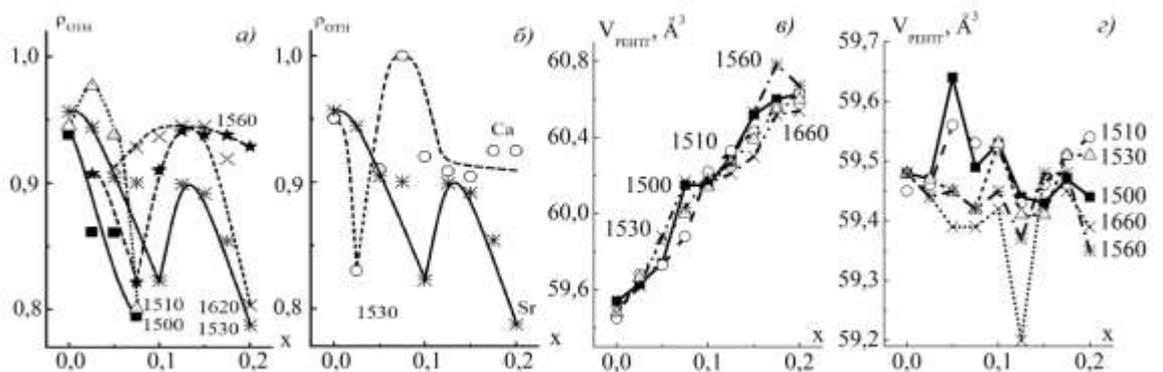


Рис.2 Зависимости $\rho_{\text{отн}}$ (а,б) и $V_{\text{рентг}}$ (в,г) от x TP при разных $T_{\text{СП}}$, К.(цифры у кривых – $T_{\text{СП}}$)

Установлено немонотонное поведение $\rho_{\text{отн}}$ и $V_{\text{рентг}}$ 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 TP, каждому из которых соответствует «своя» восходящая или ниспадающая ветви кривых $\rho_{\text{отн}}(x)$ и $V_{\text{рентг}}(x)$ (принцип соответствия).

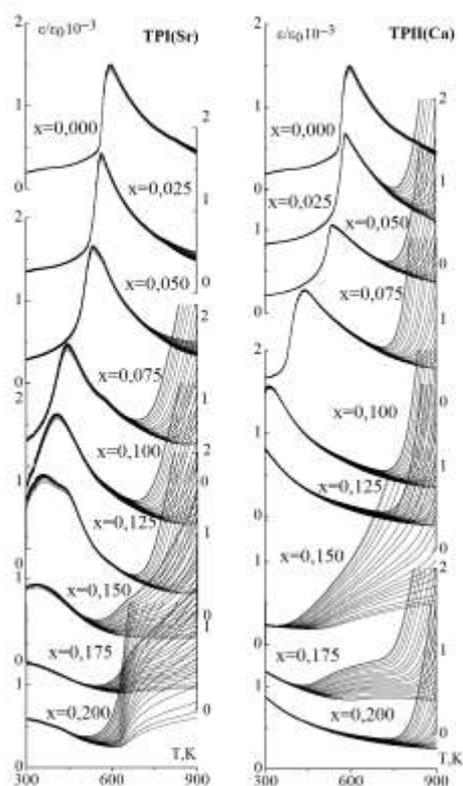


Рис.3 Термочастотные зависимости ϵ/ϵ_0

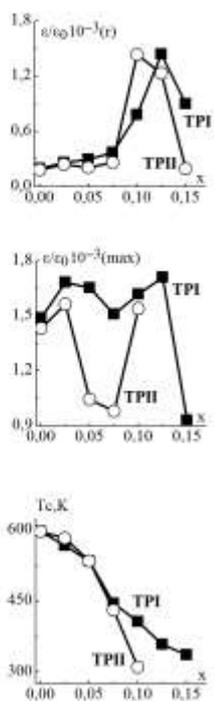


Рис. 4 Зависимости от x T_c и ϵ/ϵ_0

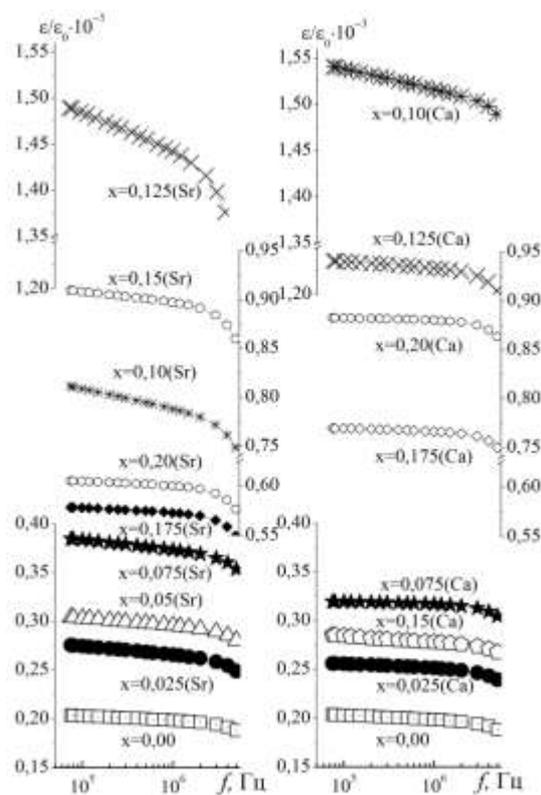


Рис.5 Зависимости ϵ/ϵ_0 от частоты, f .

Расчет теоретического среднего параметра и $V_{\text{рентг}}$ ТР показал, что увеличения $V_{\text{рентг}}$ можно ожидать при реализации ТР состава $\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_{(1/2)x}\text{NbO}_3+(1/2)x\text{CaO}$ (ТР1) и $\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Nb}_{1-(1/3)x}\text{Ca}_{(1/3)x}\text{O}_3+(1/4)x\text{Nb}_2\text{O}_5$ (ТР2), а уменьшения $V_{\text{рентг}}$ – при реализации ТР типа $\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Nb}_{(4/5)x}\text{O}_3+(1/10)x\text{Nb}_2\text{O}_5$ (ТР3) (аналогично для ТР1, но в которых “немонотонность” сильно размыта с общей тенденцией повышения $V_{\text{рентг}}$). Учитывая возможности размещения Ca и Sr по А – В – позициям П-структуры, а также сильного влияния $T_{\text{СП}}$ 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 (ϵ/ϵ_0)) ТР систем от технологических факторов($T_{\text{СП}}$, концентрации (x)) и термочастотного воздействия. Снижение T_c в обеих системах вблизи NaNbO_3 связано с развитием кристаллохимического беспорядка, а экстремальное поведение ϵ/ϵ_0 (ϵ – при комнатной температуре, max – при T_c) – со структурными неустойчивостями в П - области.

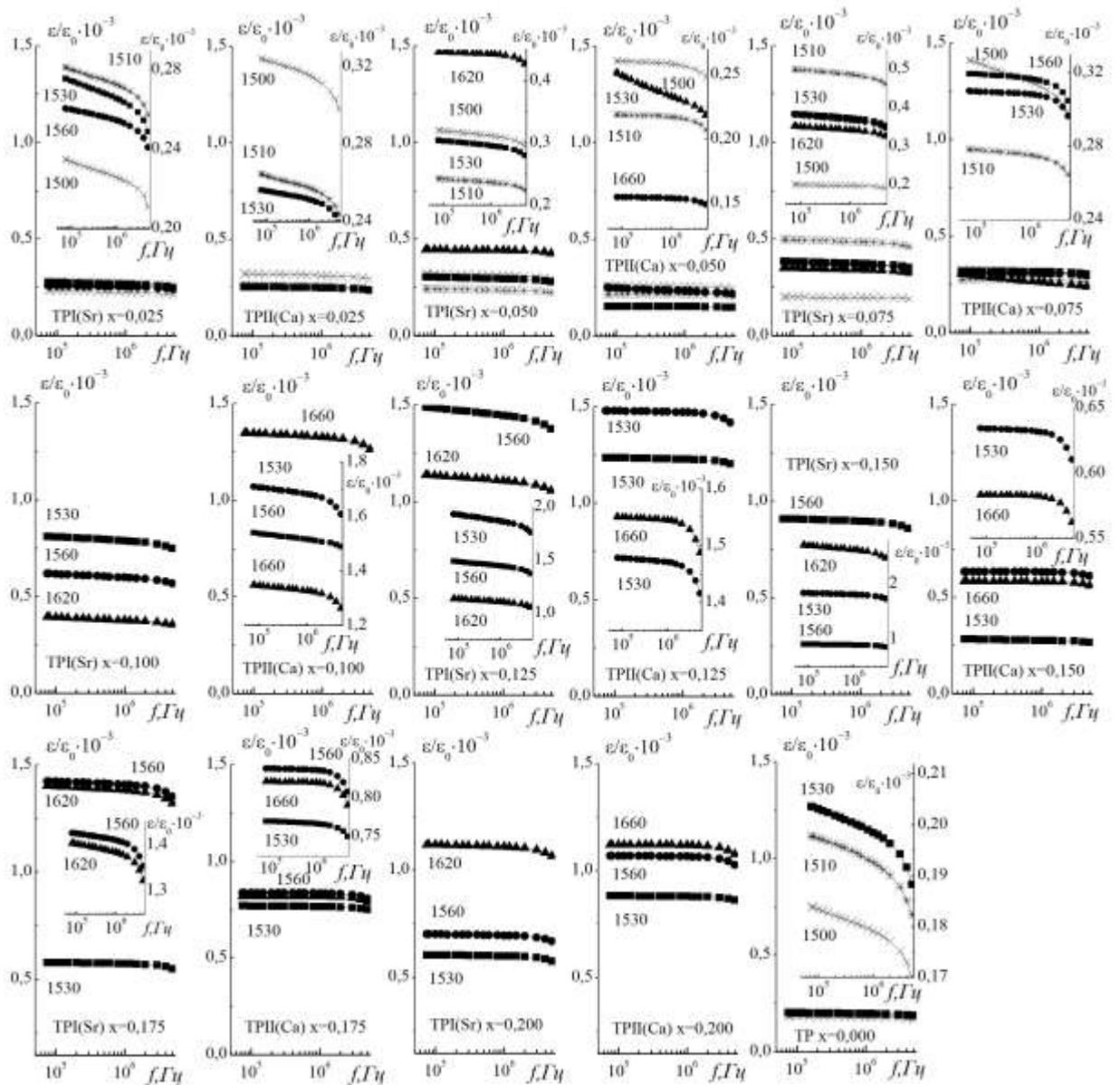


Рис.6 Зависимости ϵ/ϵ_0 от f ТР, полученных при разных $T_{сп}$.

Наблюдаемые аномалии на зависимостях $\epsilon/\epsilon_0(f)|_{x,T_{сп}}$ также хорошо коррелируют с видом фазовых диаграмм. В докладе подробно обсуждаются наблюдаемые явления.

Работы выполнены 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

¹Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Минск

² Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск

Andreivanets@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 полволоконными 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 полволоконных 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 573°C 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.



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} м², производительностью по воде 10-50 м³/(ч×м²×бар) и прочностью на разрыв до 10 бар. Они перспективны для широкого практического использования в процессах микрофильтрации жидких сред.

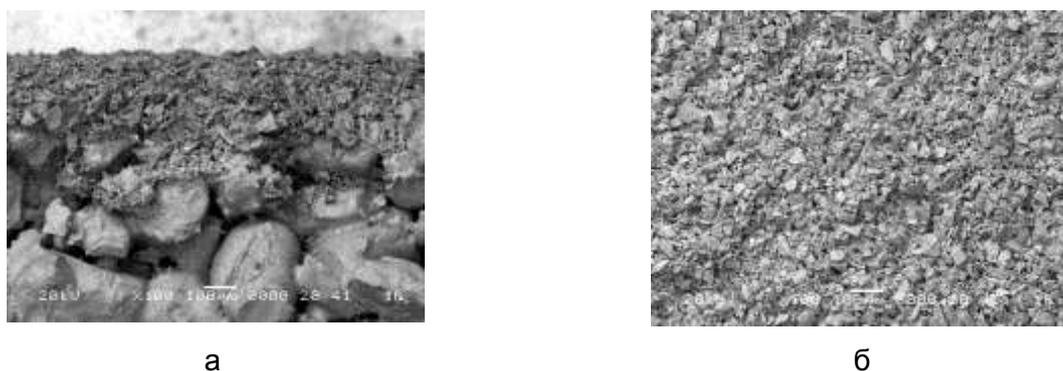


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки скола (а) и поверхности (б) микрофильтрационных мембран на основе кристаллического диоксида кремния.

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 2020MP*.

Рассчитанные из линейных изотерм кривые *V_N*-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.

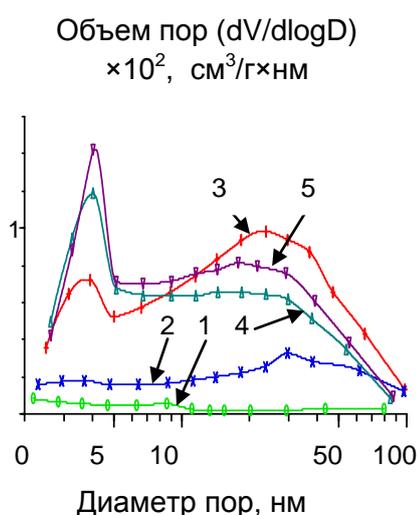


Рисунок – Изменение *V_N*-распределения объема мезопор мембранного материала в зависимости от числа пропиток матрицы алкоксидной смесью с молярным соотношением $Ti/Si = 0,4:0,6$. 1 – Исходный образец, 2 – пропитанный 1 раз, 3 – 3 раза, 4 – 5 раз, 5 – 10 раз.

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 связанной 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 $0,8:0,2 \geq \text{Ti/Si} \geq 0,4:0,6$ 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 м²/г и объемом пор 0,143-0,320 см³/г. С ростом количества кремнезема, при низких молярных соотношениях $0,4:0,6 \geq \text{Ti/Si} \geq 0,2:0,8$, частицы упаковываются менее равномерно, приводя к формированию мезопористых сложных оксидов с более высокими значениями удельной поверхности 189-293 м²/г, объема пор 0,542-0,582 см³/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 *ВН*-зависимости мезопор от равновесного давления являются поверхностными дубликатами объемного материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (грант X13K-060).

СИНТЕЗ КЕРАМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{SiC}$ С МУЛЬТИКАНАЛЬНОЙ СТРУКТУРОЙ

Истомин П.В., Надуткин А.В., Грасс В.Э., Истомина Е.И.

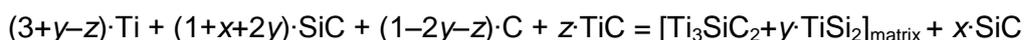
Институт химии Коми научного центра УрО РАН, Сыктывкар

istomin-pv@chemi.komisc.ru

Керамические композиты с трещиностойкой матрицей на основе МАХ 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 CBC; 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:



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

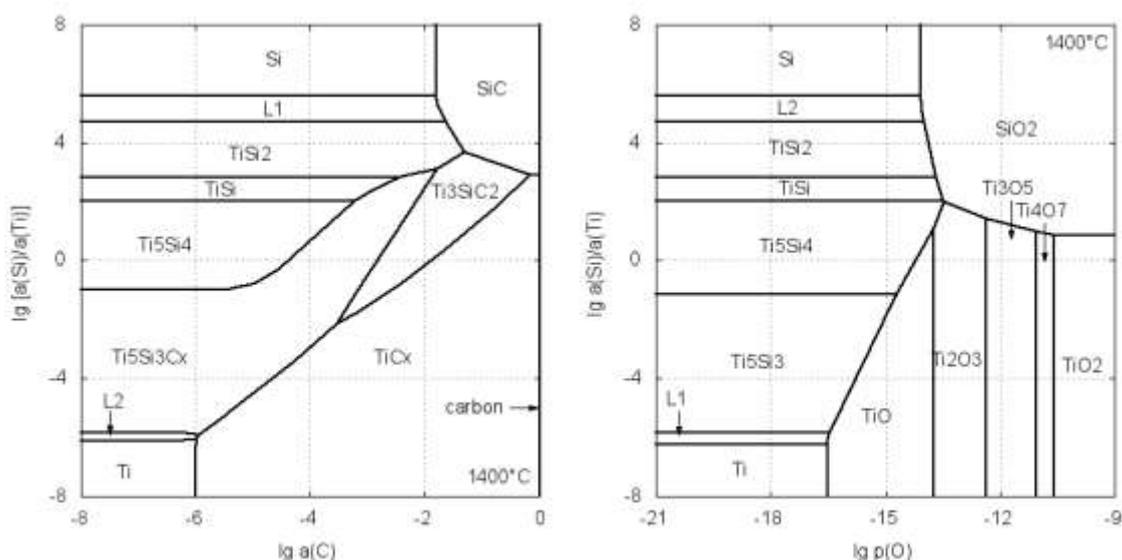
Истомин П.В.

*Институт химии Коми научного центра УрО РАН, Сыктывкар
istomin-pv@chemi.komisc.ru*

Перспективным подходом к синтезу МАХ 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 $G^\circ(T)$ 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 МАХ 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

МАХ 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 $[M_{n+1}X_n]_\infty$ 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.

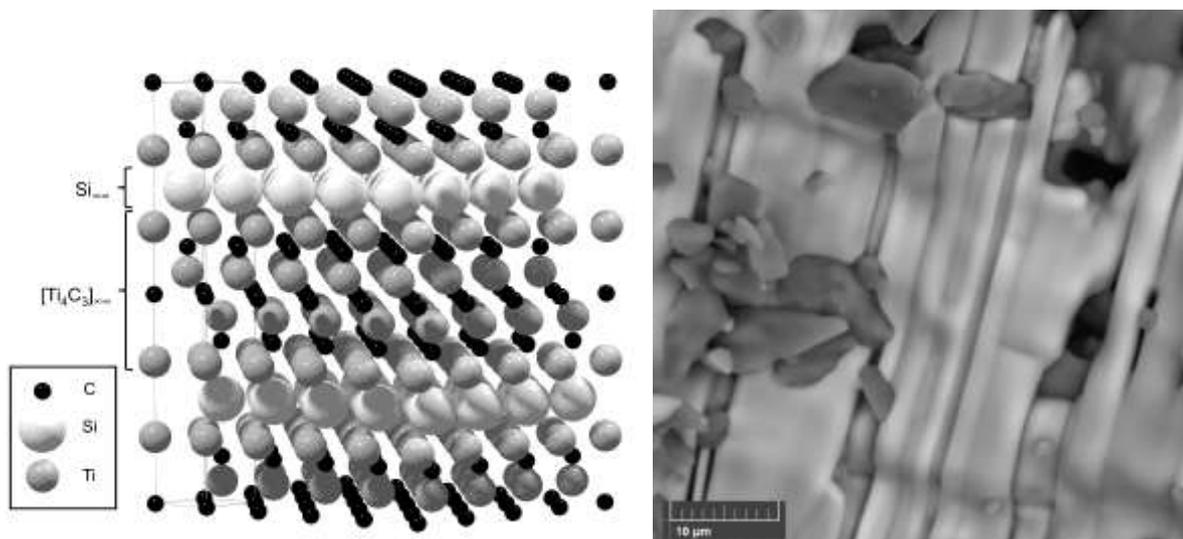


Рис. Кристаллическая структура и микрофотография Ti_4SiC_3

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 $1450^\circ - 1650^\circ C$ 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 $x = 0.4 \div 0.5$ 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

Кабилов 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 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ (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 использованы 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 кОе 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 кОе.

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.

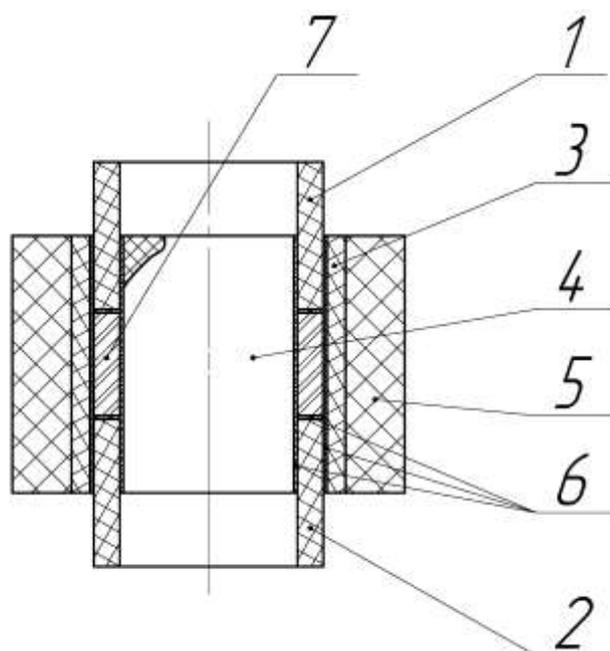


Рисунок 1 – Сборочный чертёж пресс-формы для плазменно-искрового спекания детали «Кольцо»: 1, 2 – пуансон, 3 – матрица, 4 – стержень, 5 – обойма, 6 – прокладки из графитовой бумаги, 7 – спекаемый материал.

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.

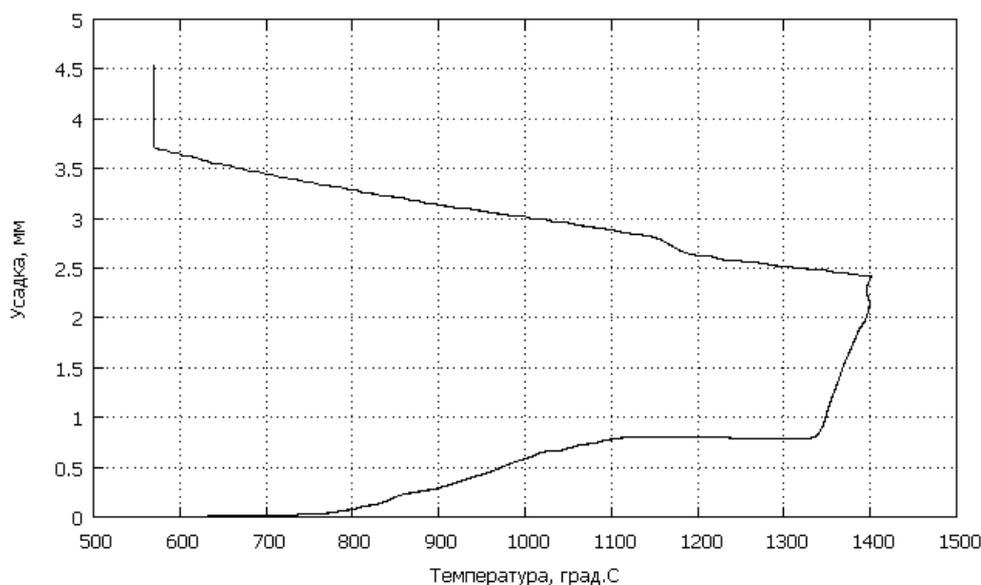


Рисунок 2 – Изменение высоты подвижного пуансона при ПИС МА смеси Ti + C + 0.3 SiC.

До температуры 750 °С высота оснастки практически не меняется. При температуре 750-800 °С 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 °С. 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/см³ при температуре ПИС 1300 °С до 4,48 г/см³ при 1400 °С.

Интенсивность износа материала, полученного при температуре ПИС 1350 °С 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 импортозамещения 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 истечении 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 $t\text{-ZrO}_2$ 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	$t\text{-ZrO}_2$ (без порообразователя)	14	5	32
2	$t\text{-ZrO}_2 + 20$ мас. % $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	18	21	45
3	$t\text{-ZrO}_2 + 15$ мас. % $\text{Al}(\text{OH})_3$	13	10	40
4	$t\text{-ZrO}_2 + 20$ мас. % $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 5$ мас. % $\text{Al}(\text{OH})_3$	7	18	48
5	$t\text{-ZrO}_2 + 20$ мас. % $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 10$ мас. % $\text{Al}(\text{OH})_3$	6	20	50
6	$t\text{-ZrO}_2 + 20$ мас. % $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 15$ мас. % $\text{Al}(\text{OH})_3$	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 $\geq 45\%$ с сохранением оптимальной спекаемости керамики к порошку на основе $t\text{-ZrO}_2$ добавляли смесь порообразователей. Так, введение в шихту 20 мас. % $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 5$ мас. % $\text{Al}(\text{OH})_3$ (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. % $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 15$ мас. % $\text{Al}(\text{OH})_3$ (образец 6) позволило получить керамику на основе $t\text{-ZrO}_2$ 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 $(1-x)\text{YMnO}_3-x\text{LaMnO}_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.9$)

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 $(1-x)\text{YMnO}_3-x\text{LaMnO}_3$ можно ожидать концентрационные переходы к перовскитового типа структурам.

Составы твердых растворов $(1-x)\text{YMnO}_3-x\text{LaMnO}_3$ с $0.2 \leq x \leq 0.9$ и шагом $\Delta x = 0.1$ готовились методом твердофазного синтеза. В качестве исходных реактивов использовались оксиды иттрия (Y_2O_3), марганца (Mn_2O_3) и гидроксид лантана ($\text{La}(\text{OH})_3$) квалификации не хуже «ч.д.а.». Синтез образцов системы $(1-x)\text{YMnO}_3-x\text{LaMnO}_3$ после перемешивания в этиловом спирте стехиометрических смесей в течение одного часа проводился последовательными обжигами при температурах $T_1 = 1000$ °С (3 час.), $T_2 = 1100$ °С (3 час.) и сразу из смеси исходных компонентов при $T_3 = 1150$ °С обжигом в течение 3 часов.

Все образцы изучались при комнатной температуре методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-3М ($\text{CuK}\alpha$ -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 $t = 2$ с.

После отжига при T_1 в составах с $x \leq 0.3$ при комнатной температуре наблюдается низкотемпературная (полярная) гексагональная фаза $P6_3cm$, то при $x \geq 0.4$ существует высокотемпературная (неполярная) гексагональная фаза $P6_3mmc$.

После отжига при более высоких температурах ($T_2 = 1100$ и $T_3 = 1150$ °C) области низкотемпературных гексагональных фаз расширяются до $x = 0.7$.

Во всех составах $(1-x)\text{YMnO}_3-x\text{LaMnO}_3$ после отжига T_1 , T_2 и T_3 гексагональные фазы сосуществуют с перовскитовыми ромбоэдрическими R -Зс. С увеличением x концентрации перовскитовых фаз увеличиваются.

В докладе будут представлены результаты исследований структур системы твердых растворов $(1-x)\text{YMnO}_3-x\text{LaMnO}_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.9$) 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 $x \leq 0.3$.

В докладе будет проведено сравнение изменений параметров элементарных ячеек в зависимости от концентрации компонентов твердых растворов $(1-x)\text{YMnO}_3-x\text{LaMnO}_3$ 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, Лютое В.П.³, Макеев Б. А.³

¹Сыктывкарский государственный университет им. П. Сорокина, Сыктывкар

²Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

³Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар

lyuda2701@yandex.ru

Титанат кальция-меди $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (ССТО) относится к соединениям, проявляющим гигантские значения диэлектрической проницаемости ($\epsilon \sim 10^4 - 10^5$) в широком интервале температур 100–600 К. Ранее установлено, что на свойства ССТО влияет замещение атомов титана или меди атомами переходных элементов, в связи с этим исследованы две серии железосодержащих твердых растворов $\text{CaCu}_3(1-x)\text{Fe}_{3x}\text{Ti}_4\text{O}_{12-y}$ и $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4(1-x)}\text{Fe}_{4x}\text{O}_{12-y}$ ($x \leq 0.06$).

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 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, 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 Fe³⁺. Кроме того, установлено, что замещение в вариантах (Fe→Ti или Fe→Cu) происходит по титановым позициям.

В спектре ЭПР CaCu₃Ti₄O₁₂ 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 $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12-5}$ ($0 \leq x \leq 1$). В качестве прекурсоров были использованы кристаллогидраты нитратов висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.) и марганца $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.) и диоксид титана TiO_2 (о.с.ч., анатаз), лимонная кислота (ЛК) добавлена в соотношении $n(\text{TiO}_2):n(\text{ЛК}) = 1:1$. Полученный после синтеза порошок был спрессован и прокален при температурах t (°C) 650 (6 ч), 750 (6 ч), 900 (16 ч) с промежуточным перетиранием и прессованием. В литературе [1] известно о получении только одного состава $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{12-5}$ (твердофазный синтез) для определения поляризации и тока утечки. По мнению авторов, марганец в $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_{12-5}$, исходя из ионных радиусов и отсутствия изменения параметра элементарной ячейки при допировании $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, присутствует в виде Mn^{+3} [1].

Методом рентгенофазового анализа (SHIMADZU XRD-6000, $\text{CuK}\alpha$ -излучение, 10-80°, шаг – 0.05°) установлена область образования твердых растворов $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12-5}$ со структурой слоистого перовскита. Эта область соответствует интервалу концентраций $0 \leq x \leq 0.40$. При этом образуются соединения с трехслойным строением перовскитоподобных блоков, как и для незамещенного $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. В работах [2, 3] показано образование соединений $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{M}_x\text{O}_{12-5}$ ($M - \text{Cr}, \text{Fe}$) со структурой типа слоистого перовскита в достаточно широком концентрационном диапазоне ($0 \leq x(\text{Cr}) \leq 0.98$; $0 \leq x(\text{Fe}) \leq 1.70$), причем при концентрации допанта $x \geq 0.68$ происходит образование слоистого перовскита с числом

слоев $m = 4$. При концентрациях марганца $x > 0.4$ в качестве примеси присутствуют фазы $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ и $\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}$.

Исследование микроструктуры и локальный состав образцов керамики $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12-5}$ проведен с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 SBU и энергодисперсионного микроанализатора X-ACT (EDS). Микрофотография порошка $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_{12-5}$ представлена на рисунке 1. Для образца $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_{12-5}$ средний состав соответствует формуле $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.36}\text{Mn}_{0.38}\text{O}_{12-5}$, т.е. близкий к заданному (рис. 1). В составах с $x > 0,4$ присутствуют примесные фазы $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ и $\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}$.

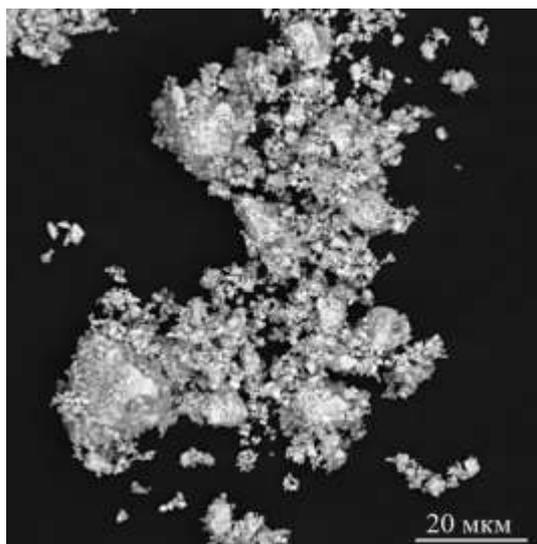


Рис. 1. Микрофотография порошка $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_{12-5}$

Кривые ДСК были сняты с помощью NETZSCH STA 409 PC/PG. На термограммах $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12-5}$ зарегистрированы эндотермические эффекты при 610-640°C, что соответствует области фазового перехода «сегнетоэлектрик-параэлектрик» (для $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ $t_{\text{фп}} = 675$ °С [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 МТ-4090) в области 25-760 °С.

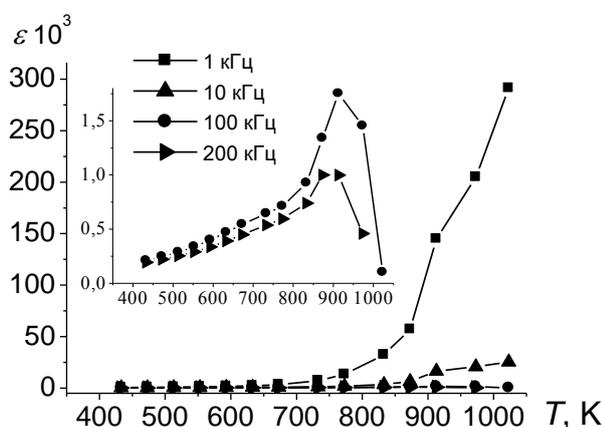


Рис. 2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости для $\text{Bi}_4\text{Ti}_{2.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_{12-5}$

Проводимость керамики с увеличением содержания марганца в составе повышается: при 750 °С ($1.6 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при $x = 0$; $2.0 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при $x = 0.2$; $5.0 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ 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 $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.4$) со структурой слоистого перовскита ($m = 3$, $B2cb$). На основе эндотермических эффектов на кривых ДСК, присутствия максимума на зависимости $\varepsilon(T)$ в области температур 650 °С, установлен фазовый переход $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-x}\text{Mn}_x\text{O}_{12-\delta}$, 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 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 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 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ // 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*Университет 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 из 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/дм³). 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/дм³). 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/см³.

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/дм³. 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 °С из золы уноса ТЭЦ (Печорский угольный бассейн) путем добавления NaOH в концентрации от 1.5 до 4.5 моль/дм³ 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 °С, 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., Larpiattaworn 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 $F^{+\cdot}$ -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 нанокompозитов 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 $\text{Al}(\text{HCOO})_3$ - на воздухе и в атмосфере гелия. Синтез $\text{Al}(\text{HCOO})_3$ проводили согласно методике, описанной в работе [1].

Согласно данным ТГА разложение $\text{Al}(\text{HCOO})_3$ на воздухе протекает экзотермично и завершается образованием композита $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{nC}$ 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 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ соответственно. Концентрация углерода в продуктах термолиза $\text{Al}(\text{HCOO})_3$ 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.

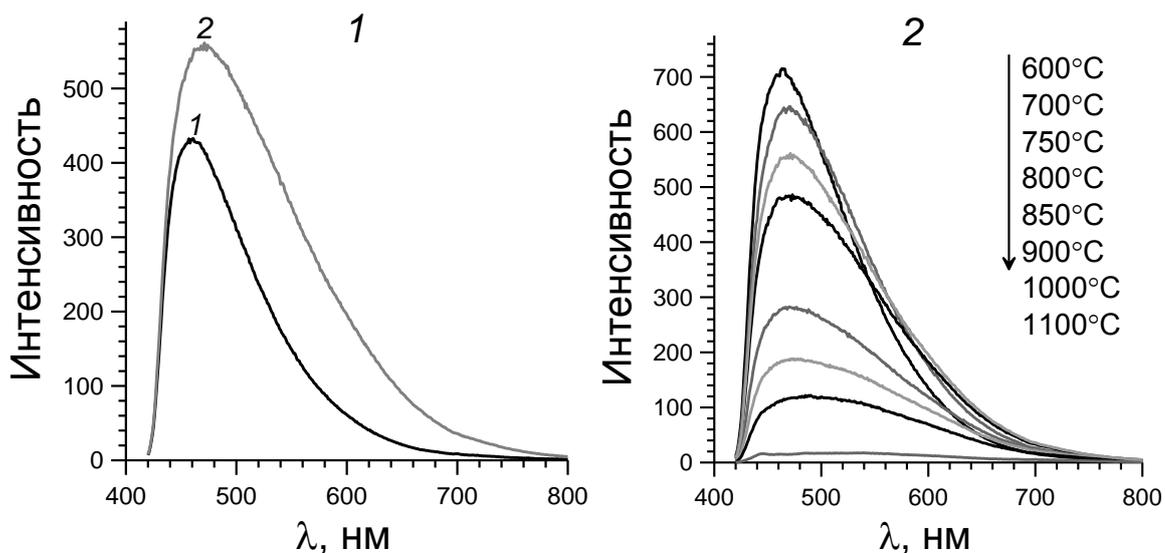


Рис. 1. Эмиссионные спектры продуктов термолиза $\text{Al}(\text{HCOO})_3$ при температуре 750°C на воздухе (1) и в атмосфере гелия (2).

Рис. 2. Эмиссионные спектры продуктов термолиза $\text{Al}(\text{HCOO})_3$ при различных температурах в атмосфере гелия.

С целью интерпретации полученных экспериментальных данных нами были выполнены расчеты электронной зонной структуры $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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.

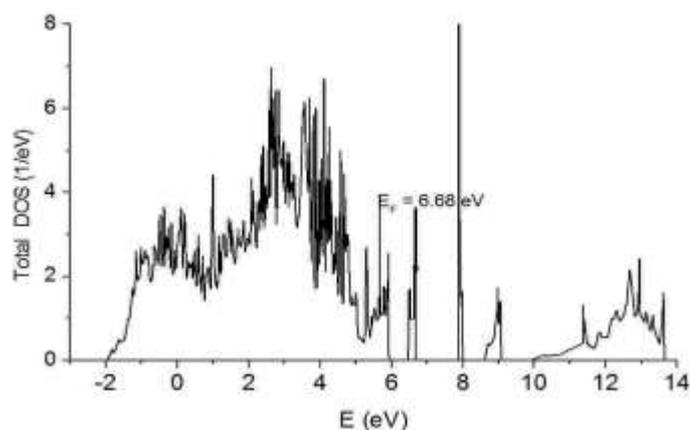


Рис. 3. Электронная зонная структура $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

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

ХИМИЧЕСКОЕ СТАРЕНИЕ КОМПОЗИТНЫХ СТЕРЖНЕЙ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

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

¹Институт проблем химико-энергетических технологий СО РАН, Бийск

²Бийский 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 испытано, 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 0,1N 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, Π – 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 ; 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 $\ln(K_{cm})$ от $\frac{1}{T}$ показан на рис. 1.

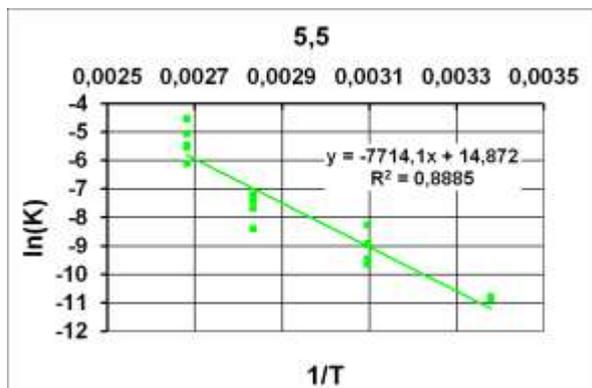


Рис.1 – Зависимость коэффициента $\ln(K_{ст})$ от $1/T$.

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

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

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 $9,3 \cdot 10^{-9}$ соответственно. Тогда формула σ_c для арматуры диаметром 5.5 примет вид:

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

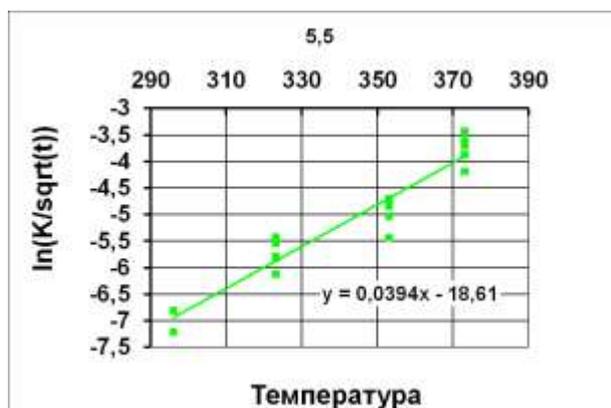


Рис. 2 Зависимость величины $\ln\left(\frac{K(\tau, T)}{\sqrt{\tau}}\right)$ от T .

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

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

где $\sigma_{\text{ср}}$ - среднеквадратичное отклонение, σ_c - расчётное значение разрушающего напряжения, $\sigma_{\text{э}}$ - 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 СГУПС, 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 $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ является термически неустойчивым соединением и разлагается выше 612 °С. 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 °С), а также могут обладать новыми свойствами, отличными от “чистого” $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

Синтез образцов был проведен с помощью твердофазной реакции. Количества реагентов рассчитывали в соответствии со стехиометрическими формулами синтезируемых соединений: $\text{Bi}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$; $\text{Bi}_2\text{Ti}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_{6.75}$ (M – Sc, In, Ga), что соответствует 25% ат. замещению висмута или титана. Обжиг проводили при температурах 650 °С, 850 °С, 1000 °С, 1100 °С; 1150 °С (1160 °С) и временем выдержки 5-12 часов.

Фазовый состав исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА), с помощью дифрактометра Shimadzu XRD-6000 (CuK_α – излучение $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, 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 МТ-4090. Температурные зависимости емкости (C_p) и тангенса угла диэлектрических потерь (D) снимали в интервале 200–750 °С при частотах налагаемого поля $\omega = 1\text{--}200$ 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 $\text{Bi}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($M - \text{Sc, In, Ga}$) происходит формирование структуры пирохлора. В случае галлийсодержащего образца кроме основной фазы пирохлора наблюдается присутствие примесей. Соединения $\text{Bi}_2\text{Ti}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{O}_{6.75}$ ($M - \text{Sc, In, Ga}$) 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 $\text{Bi}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($M - \text{Sc, In}$) 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 $\text{Bi}_{1.5}\text{M}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ ($M - \text{Sc, In}$). Максимальное поглощение наблюдается в УФ и фиолетовой области спектра (до 435 нм).

В таблице 1 представлены результаты изучения электрофизических свойств образцов $\text{Bi}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$.

Таблица 1. Электрофизические свойства при частоте 1 кГц

Соединение	ϵ (473 К)	$\text{tg}\delta$ (473 К)	$\sigma_{y\delta}$, См/см (473 К)	$\sigma_{y\delta}$, См/см (1023 К)	E_a , эВ
$\text{Bi}_{1.5}\text{Sc}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$	71	0.024	$9.4 \cdot 10^{-8}$	$5.0 \cdot 10^{-3}$	0.86
$\text{Bi}_{1.5}\text{In}_{0.5}\text{Ti}_2\text{O}_7$	68	0.054	$2.0 \cdot 10^{-9}$	$7.1 \cdot 10^{-5}$	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 закоксуыванию 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.%.

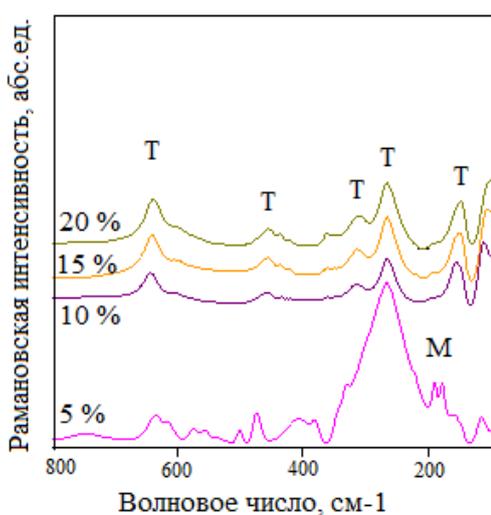
После синтеза величина удельной поверхности порошков составляла от 128 до 162 $\text{m}^2/\text{г}$ в зависимости от содержания концентрата.

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 $\text{ZrO}(\text{OH})_2$. Установлено, что увеличение содержания концентрата приводит к смещению максимумов эффектов в

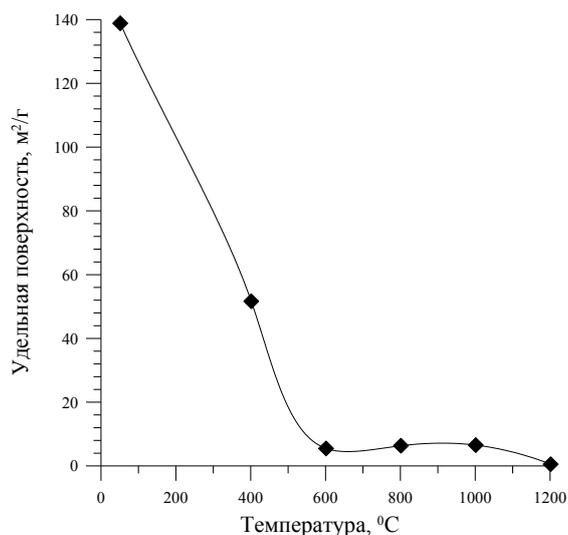
область высоких температур с 135 до 150 °С для эндотермического эффекта и с 465 до 575 °С для экзотермического эффекта. Общая потеря веса составляет от 26 до 30 %.

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 концентрата 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 $\text{Li}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ толщиной 150-300 мкм для литиевых аккумуляторов [1]. В литературе появились также сообщения об использовании оксидной керамики $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ 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 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ (LLT) со структурой перовскита в виде тонких таблеток с максимальными плотностью и ионной проводимостью.

Порошки LLT синтезировали цитратно-нитратным золь-гель методом. В качестве титансодержащего компонента готовили титанил азотнокислый $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ растворением свежесозданного аморфного гидроксида титана $\text{TiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ в HNO_3 . К концентрированному раствору $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ (330 г/л по TiO_2) добавляли лимонную кислоту (HCit) для образования устойчивого цитратного комплекса Ti(IV) в мольном соотношении $\text{HCit} : [\text{Ti}^{4+} + \text{Li}^+ + \text{La}^{3+}] = 1$. К полученному раствору добавляли при перемешивании в соответствии со стехиометрией 6 М водный раствор $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и 1.2 М раствор La_2O_3 в азотной кислоте. Далее к прекурсоры приливали этиленгликоль (EG) в мольном соотношении $\text{HCit} : \text{EG} = 1$. 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 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ было подтверждено методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на приборе ICPE 9000. Проведен сравнительный анализ химического состава $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$ после спекания

порошков в интервале 900-1200°C. 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.

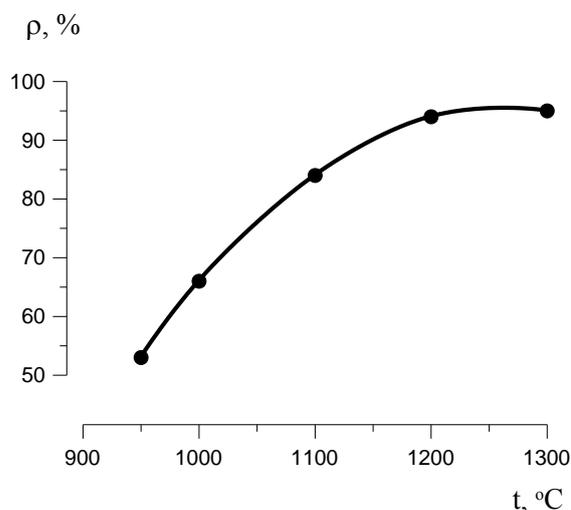


Рис.1. Зависимость плотности таблеток керамики LLT от температуры спекания



Рис.2. Образцы оксидной керамики LLT после спекания при температуре 1100-1300°C.

Далее был установлен режим спекания синтезированных прессованных порошков в муфельной печи МИМП-3П с программным управлением для получения таблеток керамики LLT с плотностью до 95% (от рентгеновской) в интервале 1200-1300°C (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°C, 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 $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{NbO}_4$ И $\text{LaNb}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_{4\pm\delta}$

Левина А.А.¹, Богдан Н.О.¹, Каймиева О.С.¹, Петрова С.А.², Буянова Е.С.¹

¹Уральский 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 $\text{LnMO}_{4\pm\delta}$, 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 $\text{LnMO}_{4\pm\delta}$ осуществляется с целью модифицирования проводящих свойств и может быть реализовано по двум механизмам: замещение в подрешетку А (редкоземельного элемента); замещение в подрешетку В (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 В), выделяются среди прочих составов благодаря своим высоким проводящим характеристикам и наличию малоизученной несоразмерно модулированной структуры [5].

Целью настоящей работы является получение сложных оксидов состава $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{NbO}_4$ ($x=0.1-0.9$) и $\text{LaNb}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_4$ ($y=0.1-0.3$, $\Delta y=0.05$), 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 $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{NbO}_4$ и 1400°C для $\text{LaNb}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_4$. Фазовый состав контролировали методом РФА.

Для серии $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{NbO}_4$ 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 $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{NbO}_4$ 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 $\text{LaNb}_{1-y}\text{W}_y\text{O}_4$ 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 $\text{LaNb}_{0.92}\text{W}_{0.08}\text{O}_{4.04}$ 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 $\text{LaNb}_{0.90}\text{W}_{0.10}\text{O}_4$ проведен высокотемпературный РФА в интервале температур $30-900^\circ\text{C}$. Показано, что низкотемпературная моноклинная модификация при нагреве выше $\sim 500^\circ\text{C}$ 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 $1100-700^\circ\text{C}$ 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.

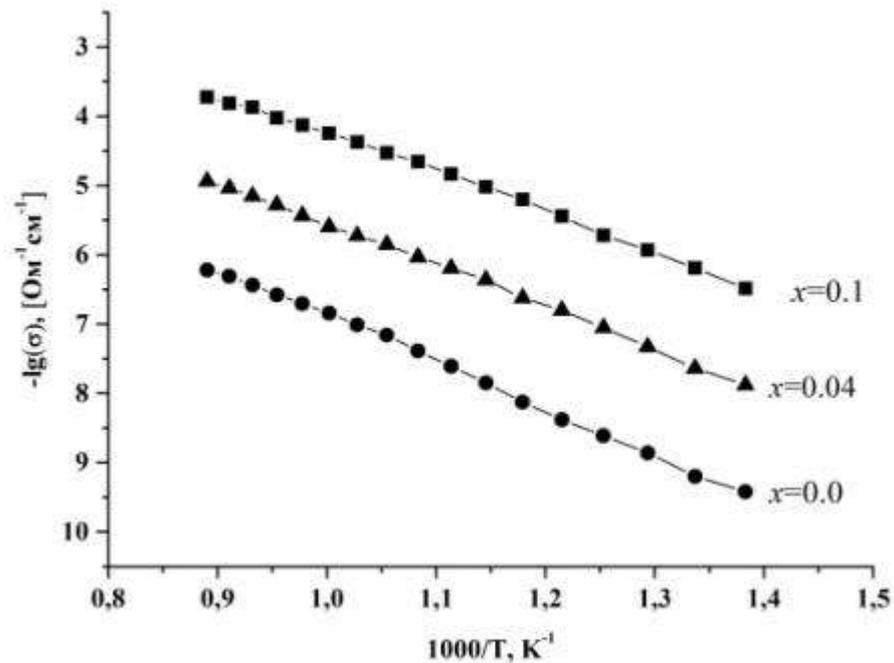


Рис.1. Температурные зависимости электропроводности твердых растворов $\text{LaNb}_{1-x}\text{W}_x\text{O}_{4+\delta}$

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. $\text{LaNb}_{0.84}\text{W}_{0.16}\text{O}_{4.08}$ 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. Кузнеця, 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 взаимокompенсировались 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 спиновальному 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 спиновальному 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 $3Mg^{2+} \rightarrow 2Al^{3+} + \text{вакансия}$. 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. Ceram. 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. Логвинков С.М., Семченко Г.Д., Кобызева 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 °С, рабочая среда - вакуумное масло.

В настоящее время перспективным 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 натуральных 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 торцом. 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:

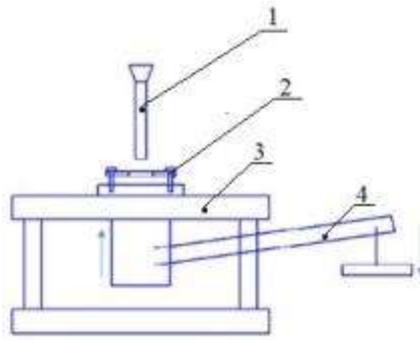
- Al₂O₃ с волокнами SiC производства фирмы «Sundvick Coromant»;
- Al₂O₃ – TiN в соотношении 80% - 20% по массе, получен на кафедре ХТТК Санкт-Петербургского Государственного Технологического института;
- свободно спеченный SiC, получен на кафедре ХТТК Санкт-Петербургского Государственного Технологического 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 ₂ O ₃ +SiC	22	3,6	750
Al ₂ O 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.

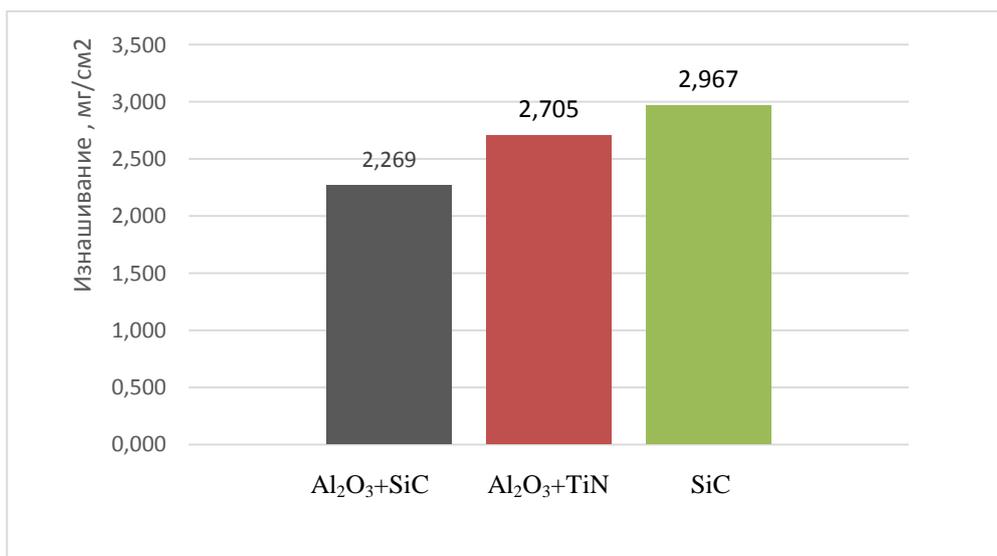


Рисунок 2 - Изнашивание стального стержня при трении с керамикой под нагрузкой 3 кг

Трибологические исследования показали, что керамический материал Al_2O_3 с волокнами SiC, марка «СС670» 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 важными параметрами являются объемный пьезомодуль d_v и объемная чувствительность g_v . Практический интерес представляет материал на основе сульфоиодида сурьмы SbSI, который обладает 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 °С: $a = 8,517 \text{ \AA}$; $b = 10,111 \text{ \AA}$; $c = 4,095 \text{ \AA}$, что хорошо согласуется с литературными данными для SbSI (база данных ICSD). При этом SbSI получается высокодисперсным и чистым, не загрязненным посторонними компонентами по

сравнению с тем случаем, когда вместо УЗ - обработки применялось обычное механическое перемешивание.

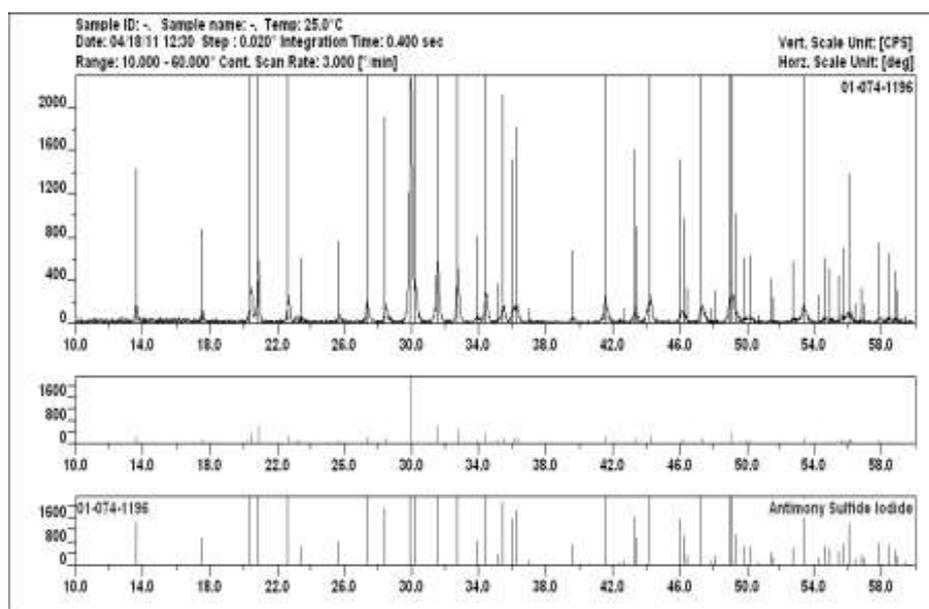


Рис. 1. Рентгенограмма порошка сульфоиодида сурьмы, полученного при обработке системы ультразвуком

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.

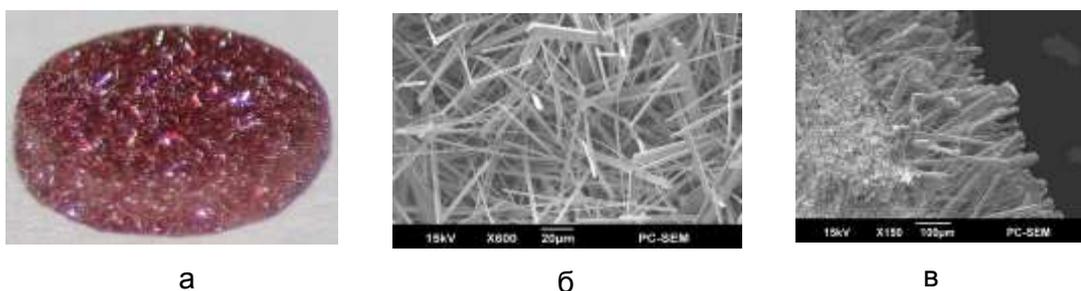


Рис.2 Сульфоидид сурьмы: а) спеченный образец; б) поверхность керамики; в) скол керамики

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 С.С. Способ получения порошкообразного сульфида сурьмы // Ав.св. СССР № 1630224, МКИ С 01 G 30/00. – Заявл. 24.10.88. – Оpubл. 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 приводит 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 гидроксипатит, 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, а), 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, б). 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 вискероидов шириной 0.5-1 мкм и длиной 5-10 мкм. На многих участках скопления вискероидов образуют оплывшие, бесформенные образования в виде кораллов. Зерна с кубической формой состоят из оксида титана. Бесформенные участки и вискероиды близки по составу и состоят преимущественно из фосфатов кальция (рис 1, в).

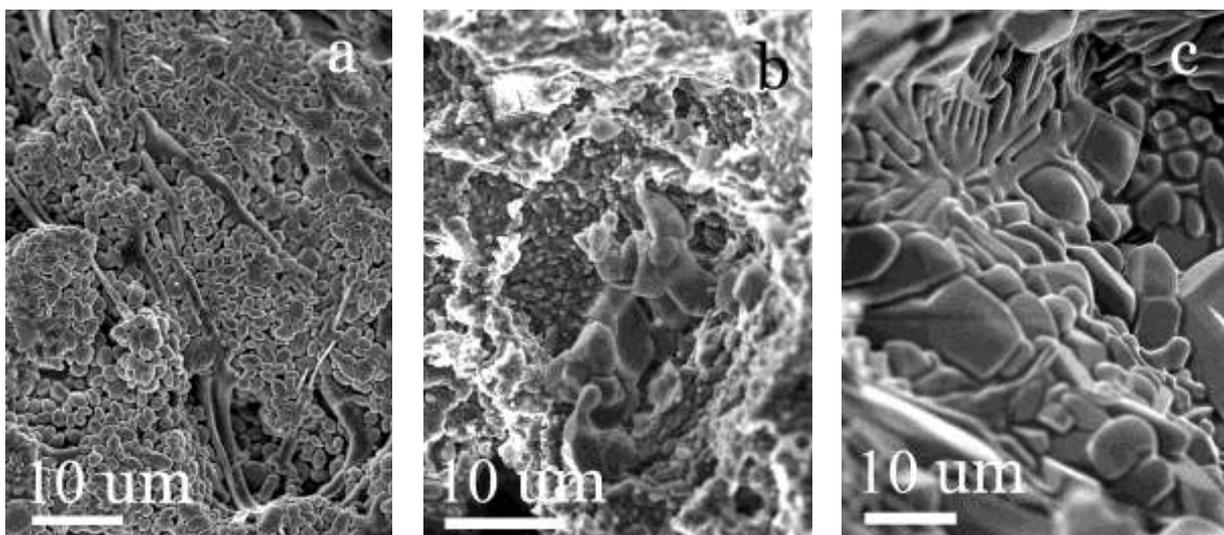


Рис. 1. СЭМ-изображения образцов двухфазной керамики из: а - ZrO_2 , b – Al_2O_3 , с - TiO_2

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/см² и их обжиге при температуре 1300°C 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 значениях 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/см². Увеличение давления на образец на 20 кПа/см² 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 ZrO₂, и в 2 раза для Al₂O₃ и TiO₂.

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., Буюкова 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 GDAL₂O₃ 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 $T \approx 1500$ 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 ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, 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 $1500-1800^\circ\text{C}$ 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 ($\sim 5\%$), 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 $\sim 1280^\circ\text{C}$ 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 1300°C показало прирост массы в образцах с добавками $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. 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 - $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 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 $GdAlO_3$ в количестве 15% (об.).

Также в качестве связки использовалась комбинация двух сложных оксидов: алюмоитриевого граната и алюмината гадолиния (1:1). Нами проведен дифференциально-термический анализ ряда составов, лежащих на линии, соединяющей эти два соединения внутри тройной системы Gd_2O_3 - Y_2O_3 - Al_2O_3 . Получившаяся оксидная связка имеет температуру плавления $1856^\circ C$, характеризуется наличием в расплавленном состоянии после кристаллизации следующих фаз: Gd_2O_3 , $GdAlO_3$, YAG. Смесь оксидов указанного состава с температурой плавления $1856^\circ C$ 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 ± 50 оС 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 – 1750 оС отмечено плавление алюминатов, которые активируют уплотнение материалов при спекании, что было подтверждено пиками кристаллизации при исследовании кривых охлаждения.

По результатам РФА фиксируется образование необходимого сложного $GdAlO_3$. Отсутствие в спектрах алюминатов молибдена (легкоплавких соединений с высокой упругостью пара) может быть связано с их диссоциацией и испарением при температурах выше $1700^\circ C$.

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.

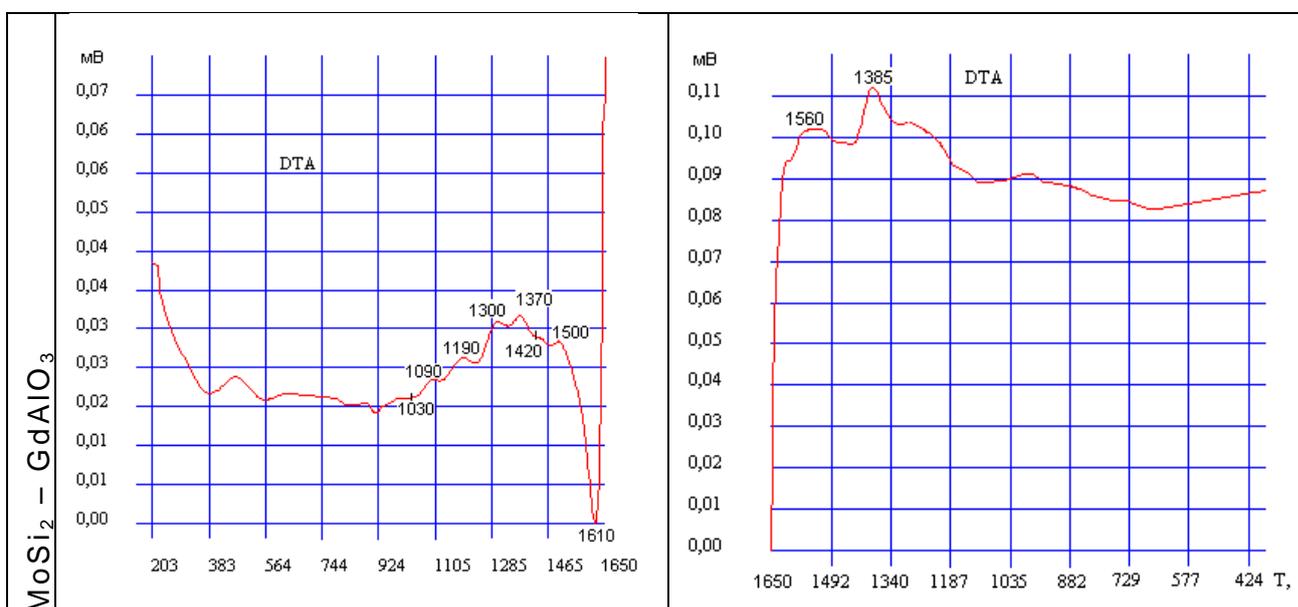


Рис.1 – Кривые ДТА нагрева (1) и охлаждения (2) смесей оксидов и MoSi2 для состава после термообработки.

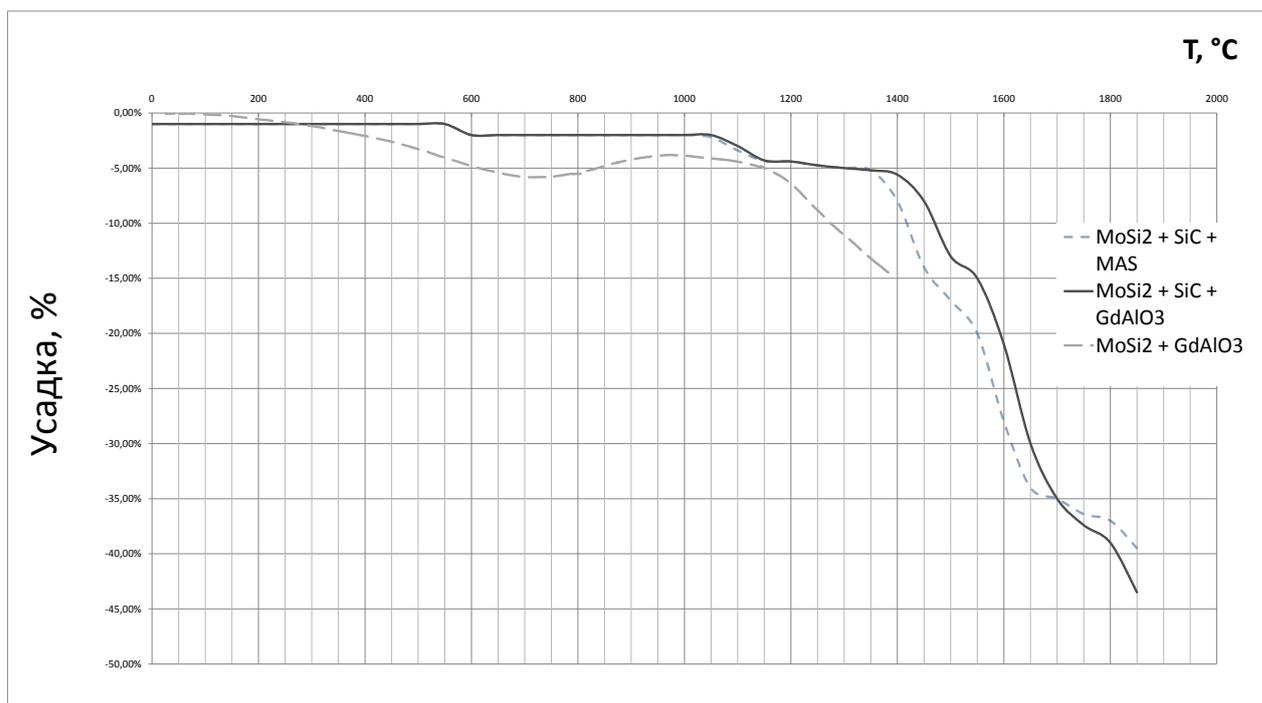


Рис.2 – Зависимость усадки от температуры.

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 «Нанокompозит». 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 глинозёмов не позволяет достичь качества керамики из импортного глинозёма, дополнительная химическая очистка и механическая обработка отечественного глинозёма ГРТ приводит к керамическому материалу с сопоставимыми свойствами. Например, снижение содержания железа с 0,105% до 0,054 масс % повышает микротвердость керамики с 11-12 до 15 ГПа.

Керамика из мелкокристаллических глинозёмов ООО «Нанокompозит», для которой уже при 1350°C значения плотности и микротвердости равны 3,89-3,94 г/см³ 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).

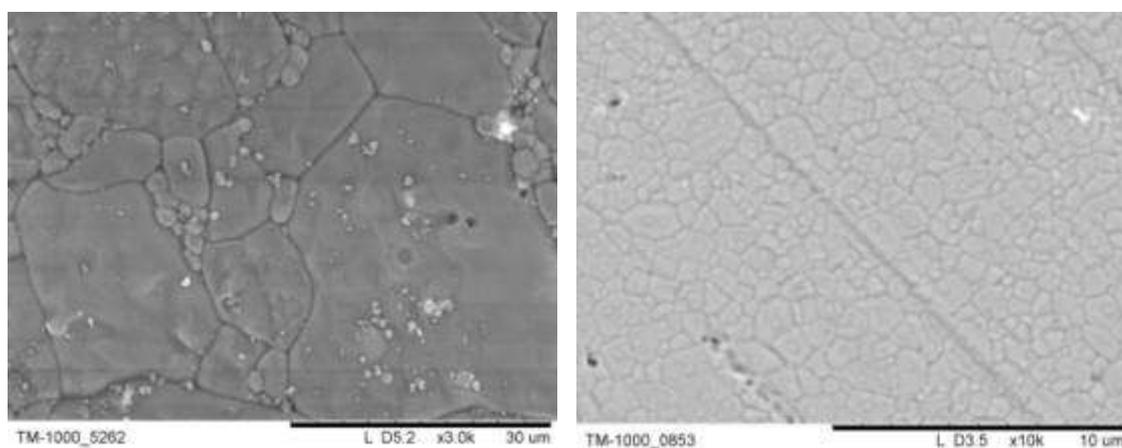


Рис 1. Микроструктура спеченной керамики из глинозёма ГРТ(слева) и глинозёма Нанокompозит(справа)

Причина высокого качества глинозёмов ООО «Нанокompозит», по-видимому, в низкой температуре перехода солей и гидроксидов алюминия в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. В результате измельчение глинозёма 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.

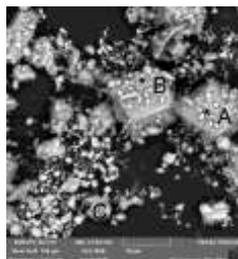
Таблица 1. Химический состав представительной пробы доломита, масс.% (по данным рентгено-флуоресцентного анализа (Horiba MESA-500W), аналитик Неверов С.Т., лаборатория химии минерального сырья, ИГ Коми НЦ УрО РАН)

образец	CaO	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	K ₂ O	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+CaCO₃), обладающий вяжущими свойствами. Начиная с 1960 года наиболее распространенным стал двустадийный режим термообработки [1], обеспечивающий высокие прочностные свойства магнезиальных бетонов. Каустический доломит (MgO+CaCO₃) образуется при температурах 700-800°С. Введение добавок-интенсификаторов, таких как, например, карналлит (KCl·MgCl₂·6H₂O) [2], может в определенной степени активизировать

процесс декарбонизации преимущественно карбоната магния. При температурах выше 800°C 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 разнородная, гранулярная. Результаты проведенного элементного микронзондового 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

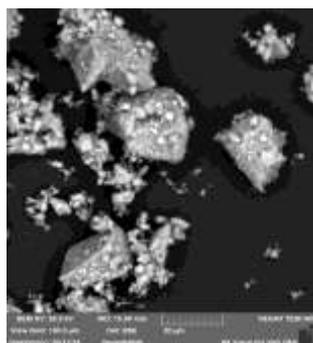
Рис.1. Электронно-микроскопическое изображение и элементный состав (атом.%) доломита Пузлинского месторождения (образец 15071).

Рентгенофазовый анализ полученных экспериментальных данных показал, что в результате обжига доломита с минимальной добавкой $NaCl$ (1%) при температурах 800°C и 850°C и при двухстадийном обжиге (800_850°C) 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°C и 730°÷800°C. Содержание в исходной смеси до 20% $NaCl$ при температуре обжига 650°C не влияет на декарбонизацию доломита, а увеличение температуры обжига до 700-800°C 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°C. После помола и термообработки при 650°C 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.

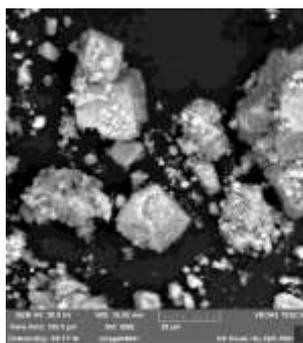
Таблица 2. Фазовый состав доломитов и продуктов его термообработки при 650°C

образец	количество	фазы, масс.%
---------	------------	--------------

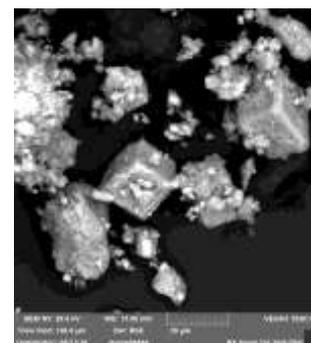
	добавки NaCl	CaMg(CO ₃) ₂	MgO	CaCO ₃	SiO ₂	CaO
15071 (Пузла)	0%	95	-	3	2	-
	1%	-	16	83	1	-
	5%	-	16	79	1	4
15051 (Чинья- Ворык)	0%	96	-	4	-	-
	1%	80	5	15	-	-
	20%	75	-	11	-	+15%NaCl



0% NaCl



1% NaCl



5% NaCl

Рис.2. Электронно-микроскопические изображения образца 15071 с добавками и без, после термообработки при 650°C.

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°C. В результате предложена оптимизированная технологическая схема получения каустического доломита для производства магниезальных 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. Оpubл. 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.

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 , p_{H_2O} , p_{O_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 $800^\circ C$ происходит увеличение значений проводимости, различия, относительно проводимости в сухой атмосфере, достигают ~ 1 порядок величины при $400^\circ C$. Максимальное значение проводимости имеют образцы с 10-20 мол% допанта.

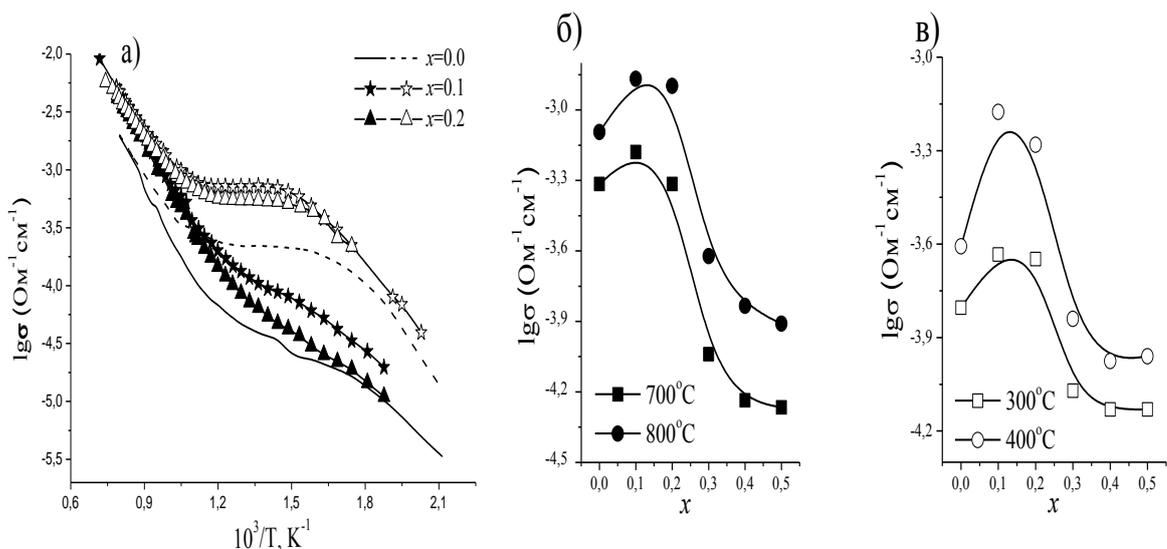


Рис 1. Температурные (а) и концентрационные зависимости электропроводности для образцов состава $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_{11}$, $0.0 \leq x \leq 0.5$ в сухой (б) и во влажной (в) атмосферах.

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 $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_{1.8}\text{P}_{0.2}\text{O}_{11}$. Во влажной атмосфере $t_{\text{ион}}$ 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.

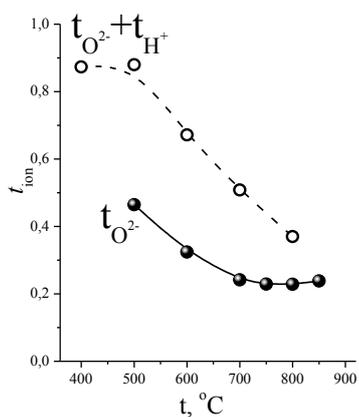


Рис. 3. Температурная зависимость ионных чисел переноса для $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_{1.8}\text{P}_{0.2}\text{O}_{11}$ в сухой (закрытые значки) и влажной атмосфере (открытые значки).

На рисунке 4 представлены температурные зависимости парциальных проводимостей в атмосфере сухого (б) и влажного (а) воздуха для состава $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_{1.8}\text{P}_{0.2}\text{O}_{11}$. 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.

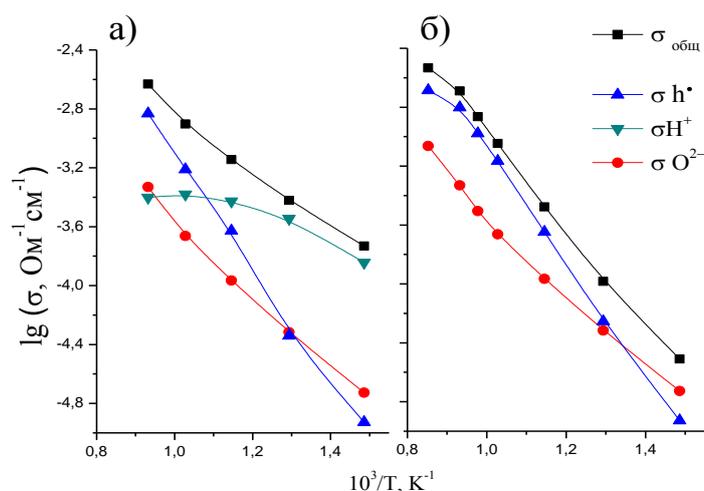


Рис. 4. Температурные зависимости парциальных вкладов проводимости $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_{1,8}\text{P}_{0,2}\text{O}_{11}$ во влажной и сухой атмосферах

1. Animitsa I., Neiman A., Kochetova N., Melekh B., Sharafutdinov A. Proton and oxygen-ion conductivity of $\text{Ba}_4\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ // *Solid State Ionics*. – 2003. – V. 162-163. – P. 63-71.
2. Shin J.F., Slater P.R. Enhanced CO_2 stability of oxyanion doped $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ 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 $\text{Ba}_2\text{Sc}_2\text{O}_5$ // *Dalton Transactions* – 2012. – V.41 – P. 261-266.
4. Shin J.F., Hussey L., Orera A., Slater P.R. Enhancement of the conductivity of $\text{Ba}_2\text{In}_2\text{O}_5$ 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 ванадаты 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 м²/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 присутствии 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 образованием 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 ($\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$)

Панасенко А.Н., Медведева Е.С.

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону

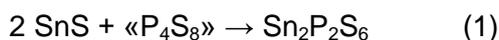
ane4ka_Panasenko@mail.ru

Монокристаллы гипотиофосфата олова ($\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$) обладают высокой чувствительностью к объемному возбуждению и высокими значениями пьезоэлектрических параметров, поэтому являются перспективными для применения в пьезо – и пьезоэлектрических преобразователях [1]. На основе $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ 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 550°C . Суммарную реакцию образования гипотиофосфата олова можно представить в следующем виде:



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.

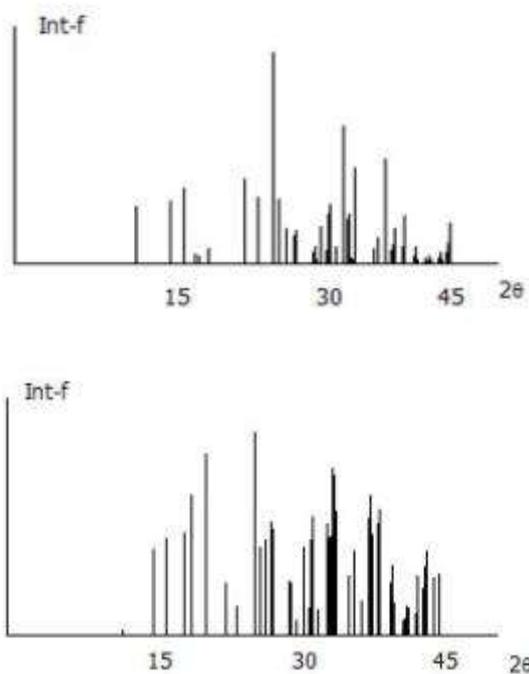


Рисунок 1 - а) Данные РФА для синтезированного гипотиофосфата олова; б) Данные РФА предоставленные ICSD (№ 025357)

Методом вакуумного испарения были получены пленочные гетероструктуры $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, 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°C, несомненно 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°C, температура подложки — 250°C. По окончании осаждения пленки дополнительно выдерживали в вакууме еще 3 часа при температуре подложки 200°C 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).

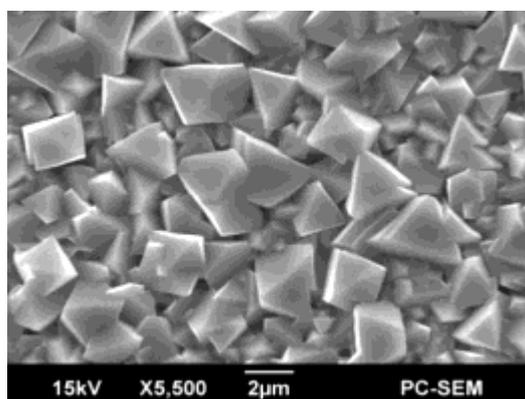


Рисунок 2 - Микроструктура пленки $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (увеличение в 5500 раз)

Для проведения электрофизических измерений на поверхность пленок методом термического испарения в вакууме наносили электроды из алюминия. Относительная диэлектрическая проницаемость изделия составила $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 = 70 - 90$ и пьезочувствительность γ пьезоэлектрических пленок $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ 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 $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, 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 $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ / 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 $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, 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 ($P \leq 0,5 \%$) материала (рис. 1,а). Положительной особенностью SiSiC -материалов является спекание при относительно низкой температуре ($\sim 1600^\circ\text{C}$), 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).

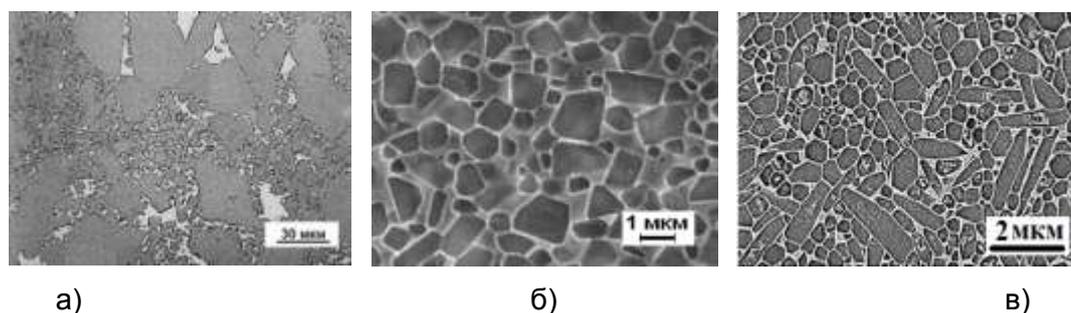


Рис. 1. Микроструктуры материалов: а) SiSiC; б) LPSSiC (15% YAG); в) HPSN (5% YAG)

Жидкофазно-спеченные материалы (LPSSiC) получают спеканием SiC ($d_{0,5} \leq 1$ мкм) с оксидами (10-20 % масс.) при температурах 1850-1950°C (рис. 1,б). LPSSiC-материалы более коррозионно- и температуроустойчивые ($T_{\text{рабочая}} \approx 1450^\circ\text{C}$ 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	$\rho \pm 0,02$, г/см ³	$\sigma_{\text{изг}}^{20} \pm 10$, МПа	$\sigma_{\text{изг}}^{1200} \pm 10$, МПа	$\sigma_{\text{сж}}^{20} \pm 20$, МПа	$K_{\text{IC}} \pm 0,2$, МПа·м ^{1/2}	HV $\pm 0,2$, 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 -Si₃N₄ с небольшим количеством (до 5-10 % масс.) оксидных добавок (рис. 1,в). Материалы обладают повышенным уровнем механических характеристик (таблица 1). К недостаткам метода горячего прессования [4] относится высокая энергоёмкость 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.

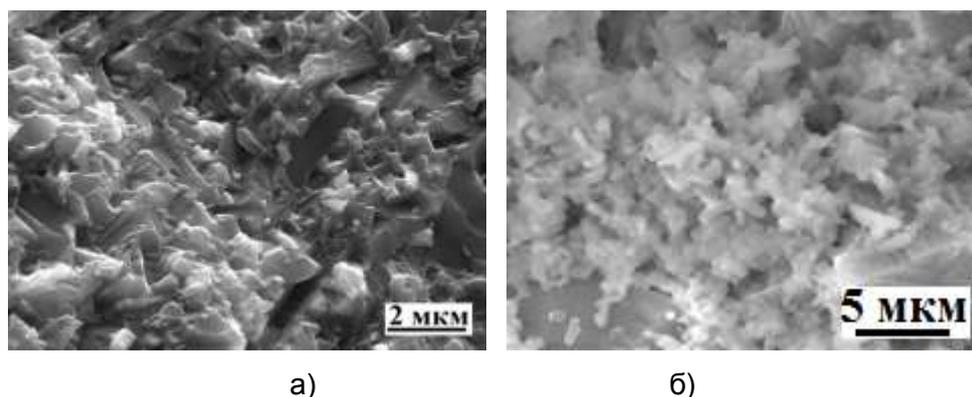


Рис. 2. Микрофотографии материалов: а) SSN; б) RSSN

Реакционно-связанный (азотированный) нитрид кремния (RBSN) получают спеканием материала, состоящего из композиции « $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Si}$ » в атмосфере азота при температуре $\geq 1600^\circ\text{C}$ (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 отличаются 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 – $\sigma_{\text{изг}}$, K_{1C} . Для повышения уровня свойств в состав материала вводят наноразмерные порошки, используют растворные методы перемешивания исходных компонентов, формируют заготовки методом гидростатического (объемного) прессования, спекают в компрессионных печах и в установках SPS;

- Коррозионностойкие материалы. Используют твердофазно-спекенный карбид кремния (SSiC) и LPSSiC с минимальным содержанием спекающих добавок;

- Эрозионностойкие материалы. Для повышения уровня свойств используют композиционные материалы системы $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-BN}$ гекс;

- Трибологические свойства. Применяют «силицированные графиты», либо SiC-материалы с добавками «графита» или «BNгекс», а также композиты «SiC- $\text{B}_4\text{C-C}$ »;

- 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 °С). Тип допанта определяет катионное распределение, области гомогенности и физико-химические свойства соединений $\text{Bi}_{2(1,6)}\text{MTi}_2\text{O}_{7-\delta}$, на где М- 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

¹Ухтинский государственный технический университет, Ухта

²Институт 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 цинксоодержащие титанаты висмута со структурой пирохлора получены методом сжигания нитрат-органических прекурсоров, установлена область гомогенности соединений $Bi_{1,6}Ti_2Zn_xO_{7-\delta}$ ($0,05 \leq x \leq 0,6$). Выполнено ДСК и ТГ исследование, определены температуры плавления пирохлоров цинксоодержащих титанатов висмута. Изучена проводимость $Bi_{1,6}Zn_xTi_2O_{7-\delta}$ ($0,05 \leq x \leq 0,6$) в диапазоне температур 150-750 °С.

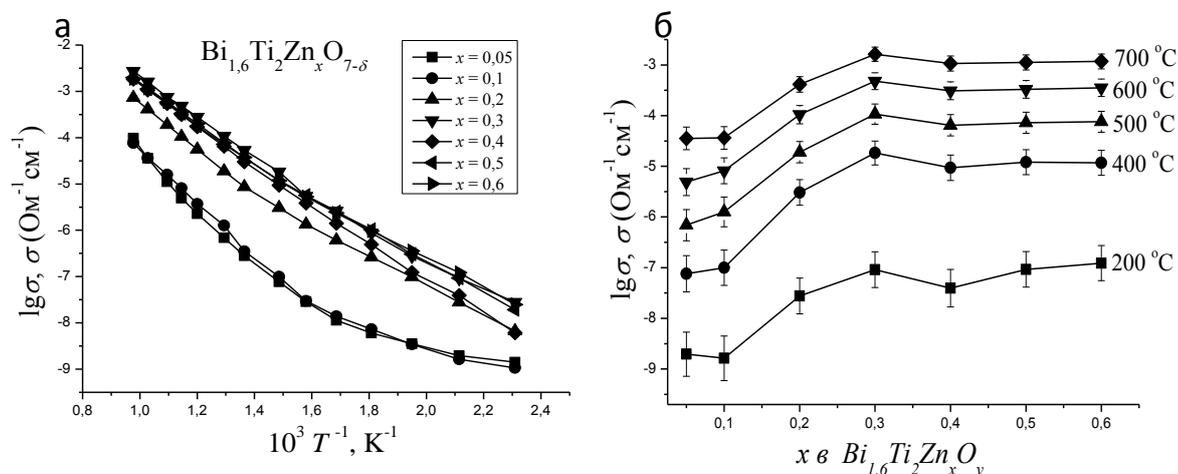


Рис. 1. Температурная зависимость проводимости $Bi_{1,6}Zn_xTi_2O_{7-\delta}$ при 1 кГц (а) и концентрационная зависимость σ при 1 кГц (б).

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^{\cdot} подрешетки Bi_2O^{\cdot} . 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^{\cdot} 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).

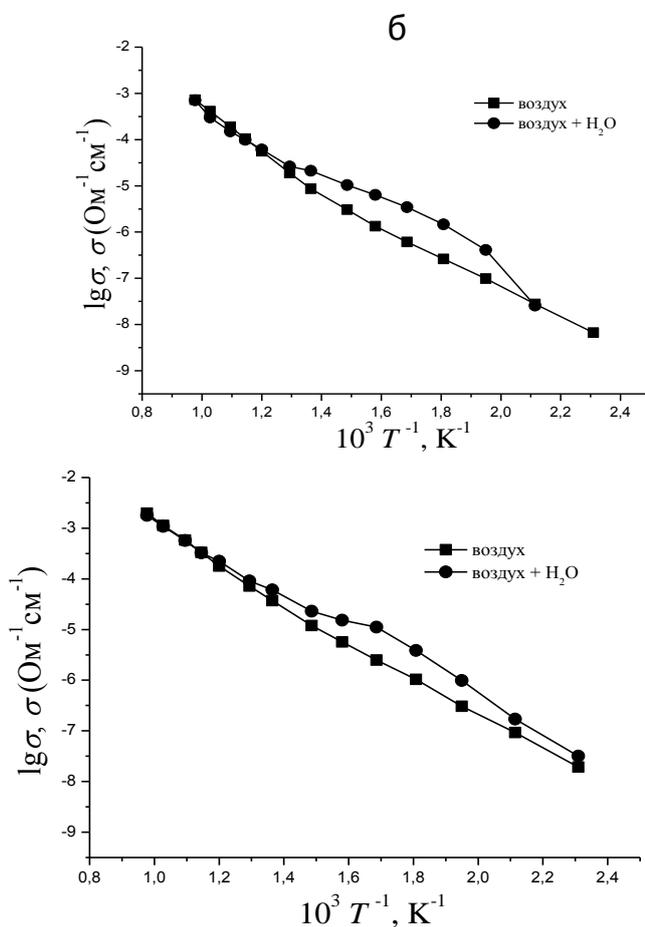


Рис. 2. Температурная Зависимость проводимости $Bi_{1,6}Zn_{0,2}Ti_2O_{7-\delta}$ (а), $Bi_{1,6}Zn_{0,5}Ti_2O_{7-\delta}$ (б) в атмосфере сухого и влажного воздуха.

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, низкотемпературной адсорбции азота, дифрактометрии, электронной и атомно-силовой микроскопии, а также определения предела прочности при изгибе и коэффициента трещиностойкости k_{1c} , 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 .

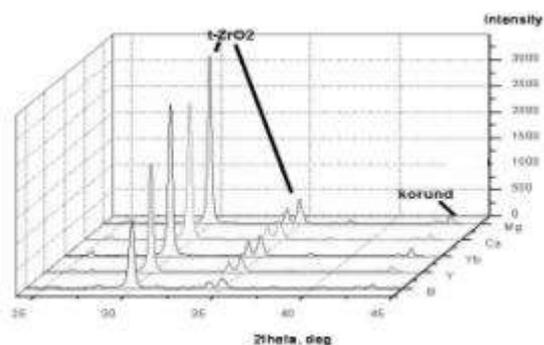


Рис. 1. Фрагменты дифрактограмм порошков

В фазовом составе нанопорошков преобладающей фазой идентифицируется фаза твердого раствора $T-ZrO_2$, вплоть до кристаллизации $\alpha-Al_2O_3$, что иллюстрирует рис.1, где представлены фрагменты дифрактограмм порошков, термообработанных при $1300^\circ C$.

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 $T - ZrO_2$ с образованием твердого раствора на основе $M - ZrO_2$ [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 двухзёрная микроструктура, а в композитах, модифицированных катионами Mg^{+2} и Ca^{+2} , наблюдается трехзёрная 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					
		10	10	20	20	35	35
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
$\bar{\sigma}_{ср}$	МПа	650	850	700	900	750	950
$K_{1с}$	МПа $\cdot m^{1/2}$	11	13	11	12	11	12
H	ГПа	10	10	11	11	12	12

Образование в композите гексаалюмината кальция – церия ($\text{CaCe Al}_{11}\text{O}_{18}$), 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, $\text{Pb}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$ (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 ($T_{сп} \sim 1300^\circ\text{C}$), 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 монозёрную 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 ZrO₂ марки «ч», TiO₂ и Nb₂O₅ марки «осч»; SrCO₃ 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 $T_1=950^\circ\text{C}$, $T_2=970^\circ\text{C}$, $t_1=t_2=5\text{ч}$; температуры спекания ($T_{сп}$) варьировались в пределах: $T_{сп}=1220-1390^\circ\text{C}$ (без МА) и $1260-1300^\circ\text{C}$ (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 монозёрной структуры и, следовательно, улучшению эксплуатационных параметров материала ЦТС-19.

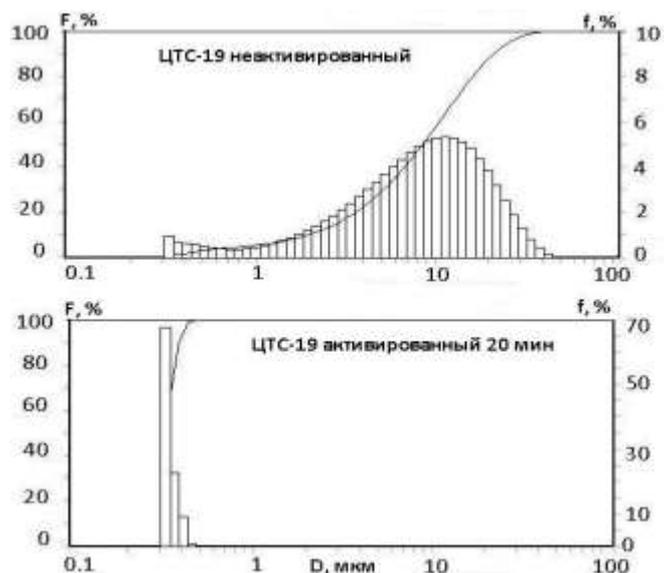


Рис.1 Интегральные функции распределения $F(D)$ и плотности распределения $f(D)$ частиц по размеру:
а) без активации; б) с активацией

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 $T_{сп}=1260^{\circ}\text{C}$.

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 $T_{сп}$

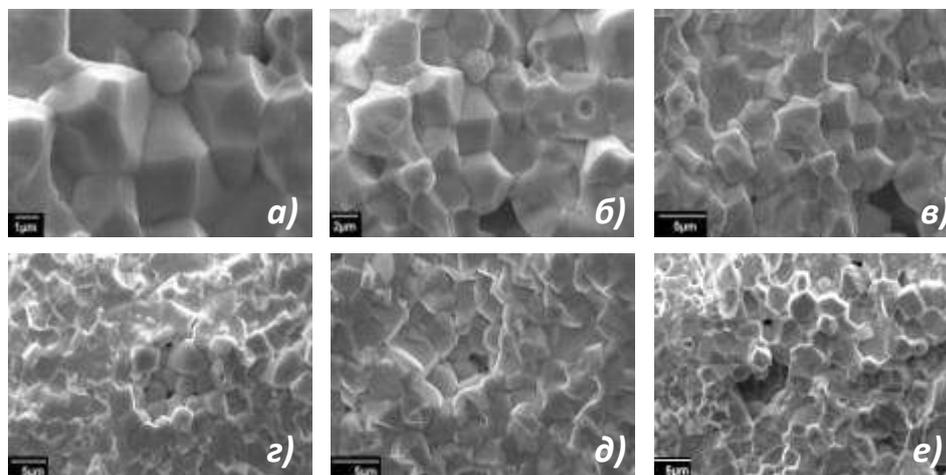
$\rho_{эксп.} \text{ г/см}^3$ $T_{сп}, ^{\circ}\text{C};$ 1,5 ч	ЦТС-19			
	Без активации	С активацией		
		10 мин	15 мин	20 мин
1220	5,55			
1260	6,36	7,48	7,46	7,46
1280	6,06			7,35
1300			7,07	7,26

1340	6,49			
1390	6,81			

Таблица 2. Зависимости $\rho_{\text{эксп}}$, $\rho_{\text{рент}}$, $\rho_{\text{отн}}$ от времени активации

время активации, мин ($T_{\text{сп}}=1260^{\circ}\text{C}$)	ЦТС-19		
	$\rho_{\text{эксп}}$, $\text{г}/\text{см}^3$	$\rho_{\text{рент}}$, $\text{г}/\text{см}^3$	$\rho_{\text{отн}}$, %
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 зёрненного 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.



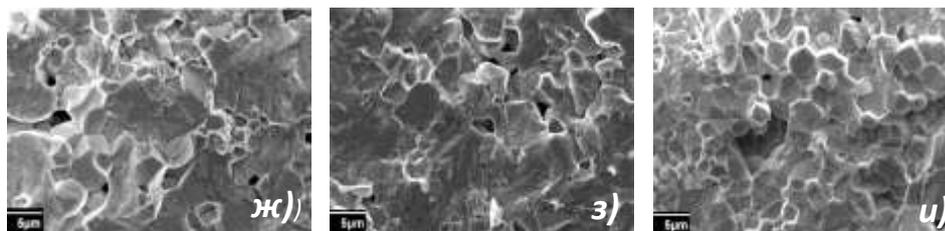


Рис.2 (а-в – без МА; г-е- различные режимы МА; ж-и МА-спеченные образцы при разных температурах спекания)

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

¹АО «НИИ «Феррит-Домен», Санкт-Петербург

²СПБГТИ(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 $T > 1300^{\circ}\text{C}$. Для снижения этой температуры до значений, используемых в технологии низкотемпературной совместнообжигаемой керамики $T \leq 1000^{\circ}\text{C}$ 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 $\epsilon' = 9-13$, малым значением тангенса угла диэлектрических потерь $< 1 \cdot 10^{-3}$ и плотностью не ниже $0,95\rho_{\text{теор}}$.

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'	$tg\delta\epsilon$	W, %
1	20МТС – 100	0	1350	3,60	20	$3 \cdot 10^{-4}$	0,05
2	20МСТ – 70	30	950	3,43	12,7	$8,5 \cdot 10^{-4}$	0,05
3	20МСТ – 50	50	950	3,52	13,75	$7,9 \cdot 10^{-4}$	0,05
4	20МСТ – 30	70	900	3,43	11,75	$1,1 \cdot 10^{-3}$	0,06

5	13МТ– 100	0	1350	3,50	13	$2 \cdot 10^{-4}$	0,05
6	13МТ– 70	30	1100	3,32	9,7	$4,6 \cdot 10^{-4}$	0,05
7	13МТ– 50	50	1000	3,31	10,3	$5 \cdot 10^{-4}$	0,05
8	13МТ– 30	70	950	3,50	9,0	$8,9 \cdot 10^{-4}$	0,03

В результате выполненного исследования получены материалы с ϵ' от 9,0 до 13,75, которые хорошо спекаются при $T \leq 1000^\circ\text{C}$ ($W \leq 0,05\%$) и имеют не высокие диэлектрические потери $\text{tg}\delta_\epsilon < 1,1 \cdot 10^{-3}$. 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. Санкт-Петербург, 2015 – 351 с.

РАДИОПРОЗРАЧНАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

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 ($\text{tg}\delta = 10^{-2} \div 10^{-5}$, $\epsilon < 10$) 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 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, проектирование состава осуществляли в пределах элементарного треугольника « $\text{Li}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}-\text{Li}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8-\text{Li}_2\text{SiO}_3$ » [3]. Разработку модельных составов масс осуществляли с

$W = 1,82 \%$, и имеет удовлетворительное значение диэлектрической проницаемости $\epsilon = 8,6$ и тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta = 0,006$. 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, 1972. – 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 исследовано влияние физических методов воздействия (термическая и радиационно-термическая обработка) на вещество боксита с целью увеличения магнитной восприимчивости железосодержащих минералов. Было установлено изменение магнитной восприимчивости после обработки бокситов терморadiационным 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-технологические 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 (НЦМ), базовым исходным сырьевым реагентом которых является пентаоксид ниобия, содержащийся в шихтах в значительных количествах (по объему он занимает $\sim 2/3$ от общего объема материала. Это, наряду с тем, что Nb_2O_5 – наиболее термически устойчивый компонент из участвующих в синтезе НЦМ, «покрываемый» продуктами реакции, совершенно очевидно, что существенную роль в формировании структуры и свойств НЦМ 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 НЦМ от состояния исследуемого Nb_2O_5 и на этой основе определение требований, предъявляемых к Nb_2O_5 , обеспечивающих оптимальность макрооткликов ниобатных СПКМ.

Установлена немонотонная зависимость структурных $(\delta, \chi)^*$, микроструктурных $(\bar{D})^*$, электрофизических $(\epsilon_{33}^T/\epsilon_0, K_p, d_{31}, V_R)^*$ 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 ($S_{y\delta}$) из интервала ($\Delta S_{y\delta, opt}$) Nb_2O_5 различных квалификаций: $550 \div 650$ м²/кг (для Nb_2O_5 (I) "Нбо-Пт"), $950 \div 1000$ м²/кг (для Nb_2O_5 (II) "осч"), $2500 \div 3500$ м²/кг (для Nb_2O_5 (III) типа осч). Это связано с немонотонными изменениями скорости образования продуктов реакции (v_p), покрывающих Nb_2O_5 при его измельчении. Последнее, с одной стороны, приводит к увеличению $S_{y\delta}$ 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, \bar{D} - средний размер зерна, $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ - относительная диэлектрическая проницаемость, K_p - коэффициент электромеханической связи, d_{31} - пьезомодуль, V_R - скорость звука.

формирует максимум ν_p внутри $\Delta S_{y\delta.опт.}$. Интенсивный массоперенос способствует и активной рекристаллизации, в связи с чем в окрестности или внутри $\Delta S_{y\delta.опт.}$ отмечается рост зерен (\bar{D}) керамик. Укрупнение \bar{D} , в свою очередь, благоприятствует увеличению суммарной площади доменных границ и их повышенной подвижности, подтверждаемых минимумом δ и максимумом величины χ внутри $\Delta S_{y\delta.опт.}$. Сам рост зерен в данном случае не разупрочняет керамику, так как $\bar{D}_{макс.}$ не достигает тех критических значений, при которых в НСК наблюдаются деструкционные явления. Более того, совершенная микроструктура ТР из $\Delta S_{y\delta.опт.}$, способствуя спайности и когерентности межкристаллитных границ, препятствует растрескиванию образцов. Различные значения $\Delta S_{y\delta.опт.}$ 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) $\Delta S_{y\delta.опт.}$ сдвигается в сторону более высокой дисперсности Nb_2O_5 , компенсирующей меньшее содержание примесей. С изменениями $S_{y\delta}$ связаны и изменения фазовых соотношений в ТР, что влечет за собой немонотонное поведение структурных и электрофизических характеристик с оптимумами, соответствующими $\Delta S_{y\delta.опт.}$.

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 НЦМ 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 ($\alpha_{BT} + \eta$) в однофазное (α_{BT}) – 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 \bar{D} керамик). Максимальные \bar{D} 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 гидроксидов щелочных металлов. Указанные особенности обуславливают неоднородность состава, плотности, микроструктуры ниобатных керамик. Установлено, что механоактивация прекурсоров, даже в случае наименее интенсивного воздействия, позволяет снизить степень слеживаемости, 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)NbO₃, 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)NbO₃ 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_K^* и возрастанию $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0^*$. 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 $\overline{\text{ЭО}}_A = 472 \div 474$ кДж/г-ат, выше которого зависимости между δ , $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ и $\overline{\text{ЭО}}_A$ традиционны – с ростом $\overline{\text{ЭО}}_A$ δ возрастает, а $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ уменьшается; ниже этого рубежа зависимости параметров от $\overline{\text{ЭО}}_A$ изменяются на противоположные. Описанное поведение δ можно понять, используя формулу для расчета

* K_p - коэффициент электромеханической связи, δ - однородный параметр деформации, T_K - температура Кюри, $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ - 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 $\overline{\text{ЭО}}_A$ (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 $\overline{\text{ЭО}}_A$ доминирует вклад параметра τ (мера разрушения атомных орбиталей полем атомов окружения), возрастание которого на этом участке изменений $\overline{\text{ЭО}}_A$ 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_k 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 $(\text{Na}_{0,95}\text{A}_{0,5})\text{NbO}_{3-x/2}$ ($\text{A} = \text{Li}, \text{K}, \text{Ag}$). В нестехиометрических составах за счет образования V_A^- и V_O^- , интенсифицирующих диффузионные процессы, резко снижается $T_{ст}$. Введение в систему $(\text{Na},\text{Li})\text{NbO}_3$ алюмоборосиликатных стекол различного состава также позволило снизить $T_{ст}$ 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°C 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°C 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 пирозлектричества. В частности, широко изучены структура и свойства перовскитового BaTiO₃ [1, 2]. Среди минералов особый интерес могут представлять структуры типа фресноита (Ba₂TiSi₂O₈), который представляет собой слоистый материал с ацентричной пространственной группой *P4bm* [3 - 6]. Ранее установлено, что благодаря поляризуемости в кристаллах Ba₂TiSi₂O₈ 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 готовились 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 $t = 2$ 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 рентгendifракционными профилями.

Проведенные исследования показали, что $Ba_2TiSi_2O_8$ обладает структурой фресноита и характеризуется полярной фазой $P4bm$. 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 $P4mm$ 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., Esmailzadeh 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

¹Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург

²ООО «Промышленная инновация», Екатеринбург

evgen210891@mail.ru

Переработка карбонатных руд является перспективной 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

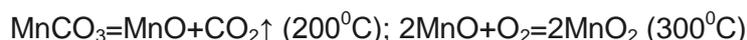
Содержание, %	MnO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	TiO ₂	ZnO	BaO	ППП
Марганцевая руда	67,17	3,08	0,54	11,74	12,41	2,81	0,1	0,68	0,435	1,03

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 °С, 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 (SiO₂=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 °С, 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 °С, конечная рН осаждения – 9.0, осадок вызревает в течение 30 минут. Смесь карбоната марганца и карбоната кальция, полученную из руды – прокалили при 300 °С и получили оксид марганца IV.



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. Обоганительные фабрики. Под ред. О.С. Богданова, Ю.Ф. Ненарокова. 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 импедансметре 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).

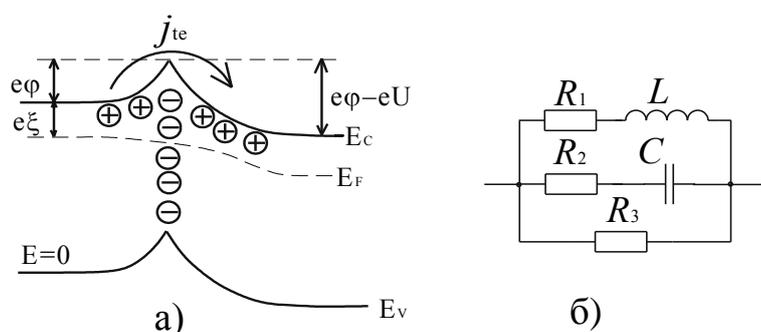


Рис.1 Зонная диаграмма заряженной МЗГ в полупроводниках n -типа (а) и её эквивалентная схема (б): E_v – верхний край валентной зоны; E_c – дно зоны проводимости; E_f – уровень Ферми; $e\phi$ – высота потенциального барьера; U – внешний потенциал.

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 \oplus), 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 $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,22}\text{Ti}_{2,10}\text{O}_{13,20}$, 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.

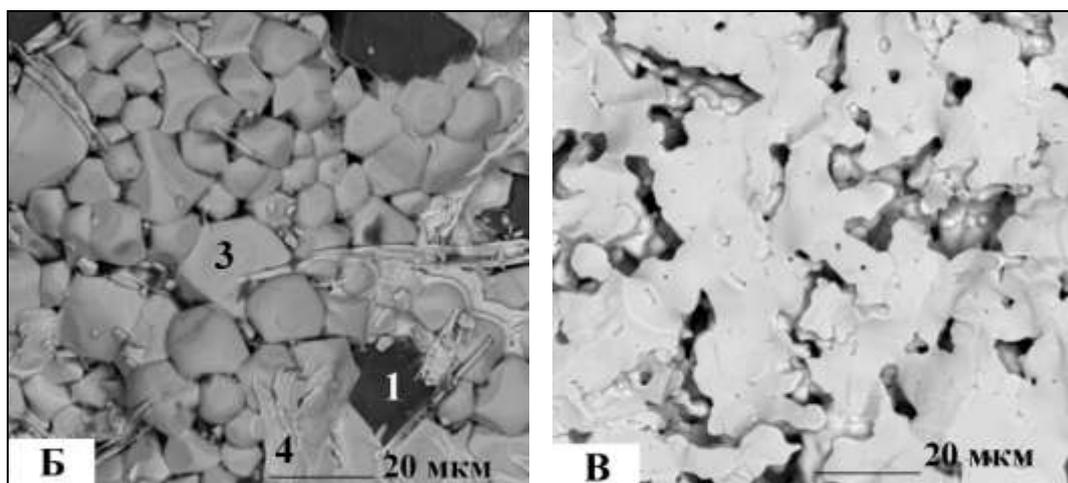


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения допированного марганцем титаната висмута, имеющего большое число МЗГ (Б) и значительную пористость (В): 1 – MnO_2 ; 3 – $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0,4}\text{Ti}_2\text{O}_{9,8}$ (пирохлор); 4 – $\text{Bi}_4\text{Mn}_{0,4}\text{Ti}_{2,6}\text{O}_{13}$ (слоистый перовскит).

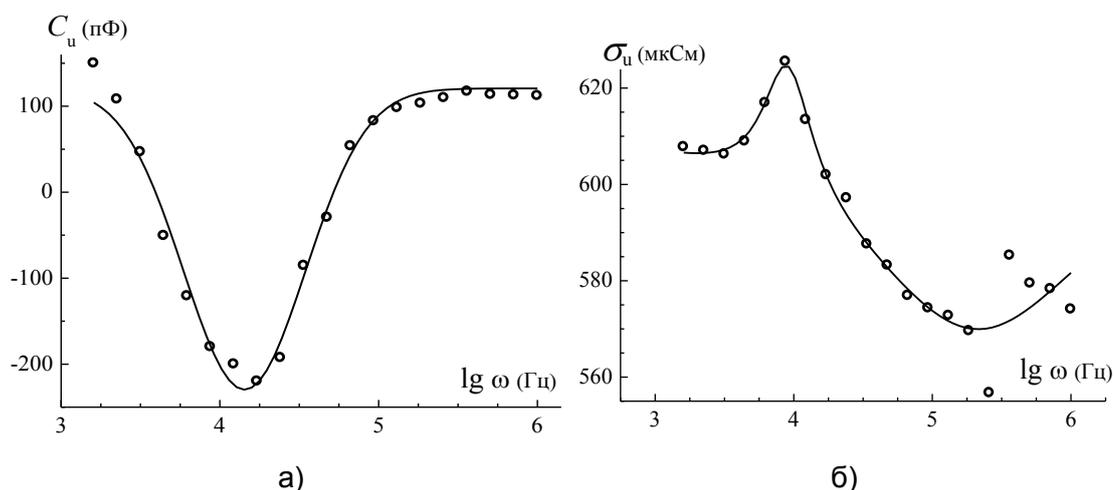


Рис. 3. Частотные зависимости емкость (а) и проводимость (б) $\text{Bi}_2\text{Mn}_{0.22}\text{Ti}_{2.10}\text{O}_{13.20}$ при $t = 500^\circ\text{C}$.

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.

¹Национальный 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, B₄C, композиций B₄C и Al, TiB₂, 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 физико-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 элементоорганическое 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	8,5	11	8,1	7,2	10,	5,8	6,4	5,5	10,	8,	7,	11,	7,	8,	9,
		6	,4	6	9	42	97	7	3	11	32	89	79	46	78	51
ρ_k , г/см ³	2,8	2,8	2,	2,8	2,8	2,	2,9	2,8	2,9	2,7	2,	2,	2,8	2,	2,	2,
	9	5	83	7	9	87		9		7	84	93	4	87	81	85
$\bar{\sigma}_{изг.}$, МПа	39,	45,	45	56,	53,	41,	58,	43,	62,	45,	39	39	28,	50	45	45
	57	22	,2	53	14	83	79	34	18	2	,5	,5	2	,8	,2	,2

Сравнение физико-механических характеристик для композиций составов, включающих предварительно синтезированные 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/см³. 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 магниезальных 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 изготовления магниезально-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 зелей 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 $3,29 \text{ г/см}^3$. 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.

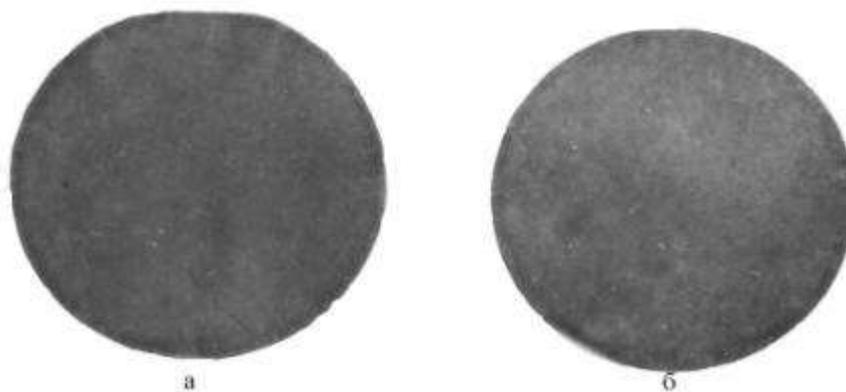


Рис.2. Рентгеновский контроль однородности материала, обожженного при температуре 1580 °С в восстановительной атмосфере: а- без пропитки, б-после пропитки золем 1 –включения менее плотные, чем основной материал (светлые участки), 2 – включения более плотные, чем основной материал (темные участки).

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 бескислородных соединений из золь-гельных композиций // Тез. докл. V111 украинской конф. по неорганической 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. Муллитобразование при 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 РФФ (проект 14-23-00176).

ПРИМЕНЕНИЕ ГЕТЕРОЛИГАНДНЫХ ПРЕКУРСОРОВ В ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО ПОРОШКА $\text{SiC@Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

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 алколюлятов 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 прекурсоров $[M(C_5H_7O_2)_{3-x}(C_5H_{11}O^i)_x]$ ($M = Y^{3+}$ 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., Гращенко 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 технологии 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

SiO₂-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 , $\text{tg}\delta$, 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]:

$$\frac{d^2 P}{dt^2} + 2\beta \frac{dP}{dt} + \omega_0^2 P = \frac{q^2 \delta E_0}{m} e^{i\omega t},$$

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 $P = \Delta n q \delta$, 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 $\text{tg}\delta$ показал, что в области от частоты 10^{14} с^{-1} , при которой $\text{tg}\delta$ $2,8 \cdot 10^{-6}$ проходит через максимум в области резонансной частоты $2 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$ и убывает с уменьшением частоты до ничтожно малых значений $2,82 \cdot 10^{-10}$ при частотах 10^3 с^{-1} и менее. Экспериментально определенное на этой частоте значение $\text{tg}\delta = 1,67 \cdot 10^{-3}$ [10]. Такое несоответствие объясняется не учетом потерь проводимости, которые в этой области частот играют важную роль и увеличиваются с уменьшением частоты. Вычисления ϵ'' и $\text{tg}\delta$ 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 $2 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$ – $\text{tg}\delta = 5 \cdot 10^{-13}$.

Полученные результаты теоретических расчетов объясняют ход экспериментальной частотной зависимости для многих керамических диэлектриков, когда наблюдается минимум в частотной зависимости $\text{tg}\delta$ в области частот $(1-2) \cdot 10^6$ Гц. Такой ход зависимости $\text{tg}\delta$ 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 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в области релаксационной поляризации // Электричество. 1999. № 5. С. 44-47.
2. Диэлектрики и радиация: в 7 кн. Кн. 2. ϵ и $\text{tg}\delta$ при облучении / Н.С. Костюков, А.А. Лукичев, М.И. Муминов, С.М. Атраш, Ю.С. Скрипников. М.: Наука, 2002. 326 с.
3. Сканава 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 ($2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$) 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 ($\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$), 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°C и выдерживали сутки при комнатной температуре, а затем гель высушивали при 120°C в термошкафу.

Порошки форстерита синтезировали из высушенных ксерогелей при температурах 600, 800, 1000 и 1200°C 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). рН 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°C), что подтверждают данные рентгенофазового и петрографического анализов. Уже при 900°C количество кристаллов форстерита с размером меньше 1 мкм достигает 70 – 75 %, а

количество энстатиновой фазы – приблизительно 15%. С увеличением температуры до 1200°C количество форстерита и переходных к нему форм увеличивается до 100%. В общем случае рентгенофазовым анализом подтверждено образование форстерита при 900°C независимо от вида кремнеземсодержащего компонента.

С ростом температуры термообработки происходит закономерное уменьшение площади удельной поверхности порошков форстерита с 19 до 1,5м²/г (в интервале температур 600 – 1200°C) в случае использования БС и с 27м²/г до 17м²/г (в интервале температур 600 – 1000°C) в случае использования золя SiO₂, что в первую очередь связано с процессом рекристаллизации. Данные о размере частиц порошков форстерита, полученных на основе MgSO₄·7H₂O и золя SiO₂ представлены в таблице.

Таблица

Размер частиц, мкм	Количество частиц, %, при t = 600 °C	Количество частиц, %, при t = 800 °C
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°C ведет к снижению удельной поверхности и, следовательно, активности порошков форстерита, независимо от вида кремнеземсодержащего компонента.

Работа выполнена при финансовой поддержке Програма фундаментальных исследований Президиума РАН I. 14П «Фундаментальные основы ресурсосберегающих технологий создания металлов, сплавов, композитов и керамики с повышенными свойствами»

1. Хорошавин Л.Б. Форстерит $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$. 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 BaTiO₃ от температуры кристаллизации также отражают размерный эффект – с увеличением температуры кристаллизации вырастают кристаллиты большего размера. Понятно, что во всех перечисленных случаях воздействий на структуру BaTiO₃ 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. Аyyub 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

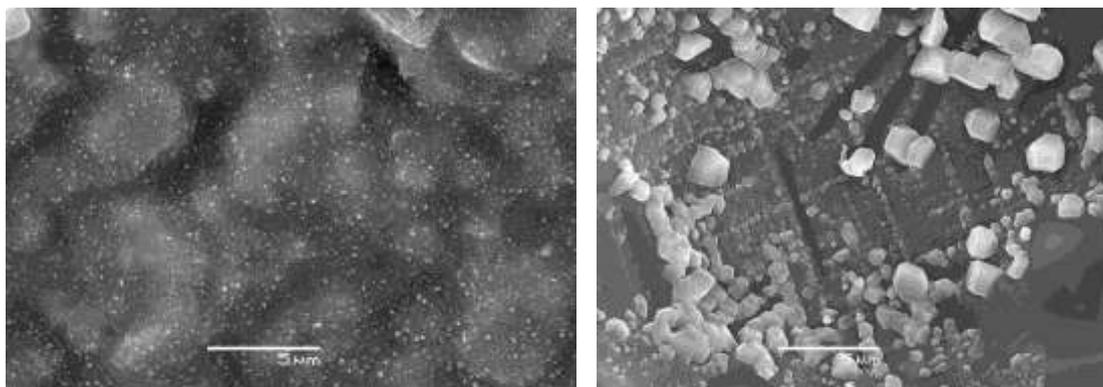
selena@catalysis.ru

Кордиерит $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ – 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 $2(\text{Mg}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{O}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) 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 °С/час, время выдержки при максимальной температуре (1000-1300 °С) – 3 часа.

Методом РФА установлено, что при температурах обработки до 1000 °С образцы имеют сложный фазовый состав, связанный с использованием в качестве исходного сырья природных материалов. Однако уже при температуре 1050 °С 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 °С 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 °С происходит его плавление.

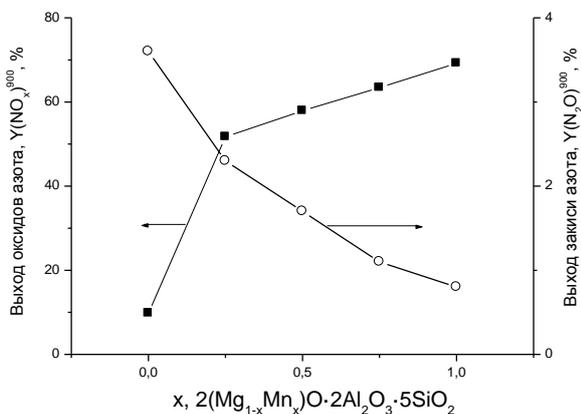
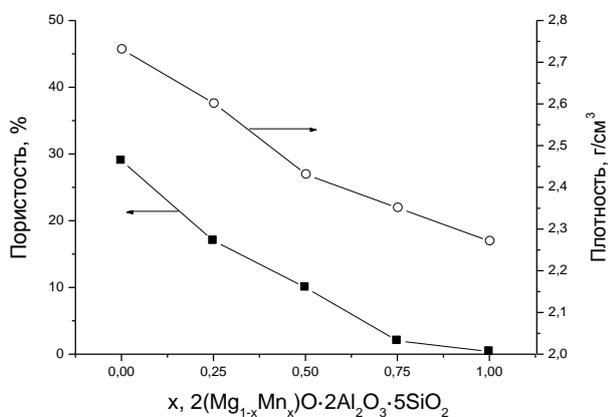


(a)

(б)

Рис. 1. Микрофотографии поверхности образцов керамики $2\text{MnO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$, спеченной при 1100°C (а) и 1150°C (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 °С, а также выхода оксидов азота и N₂O в реакции окисления аммиака при 900 °С (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 ретур 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 $1050\text{ }^\circ\text{C}$ 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

$SiC-MoSi_2-Me^d B_2$.

Турцова А.И.¹, Серов М.М.², Румянцев И.А.¹, Орданьян С.С.¹, Несмелов Д.Д.¹

¹Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург

²МАТИ - 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 путём 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 $\text{SiC-MoSi}_2\text{-Me}^d\text{B}_2$ 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 $\text{SiC-MoSi}_2\text{-Me}^d\text{B}_2$. Расположение точек эвтектики указанных систем приведено на диаграмме состояния (рисунок 1).

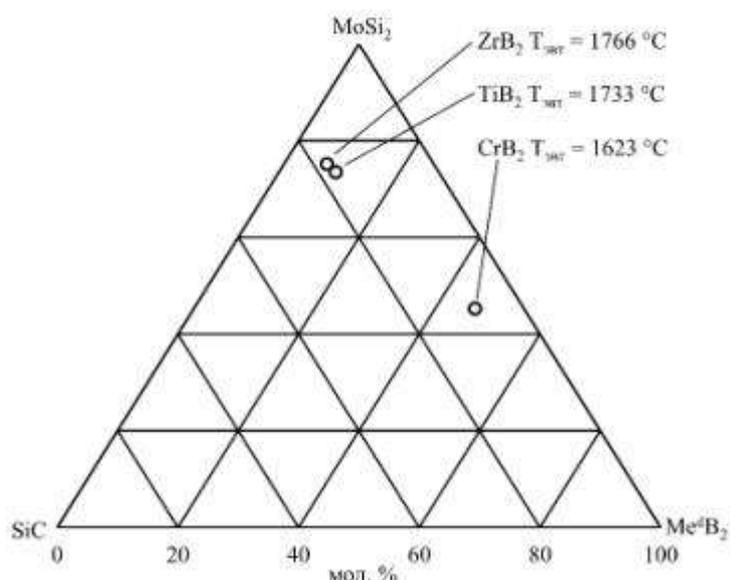
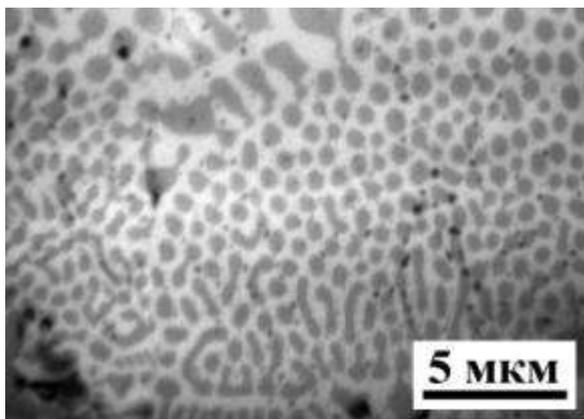


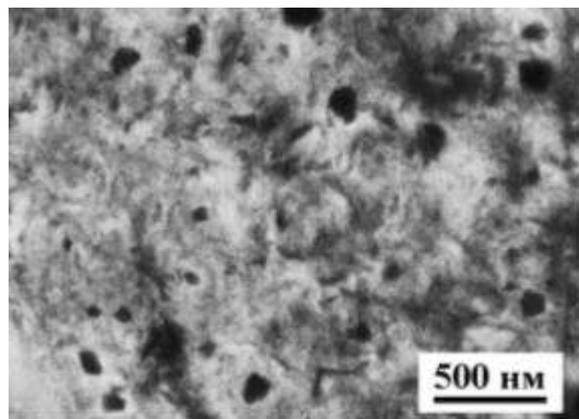
Рис.1. – Схема диаграмм состояния систем $\text{SiC-MoSi}_2\text{-Me}^d\text{B}_2$.

Расчётные значения температур плавления эвтектик в системах $\text{SiC-MoSi}_2\text{-ZrB}_2$, $\text{SiC-MoSi}_2\text{-TiB}_2$ и $\text{SiC-MoSi}_2\text{-CrB}_2$ 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 $2000\text{-}3000^\circ/\text{сек}$. осуществляется кристаллизация фазовых составляющих в наноразмерном диапазоне, равномерно распределенных в объеме материала. В настоящее время проведен эксперимент по кристаллизации расплава системы $\text{SiC-MoSi}_2\text{-ZrB}_2$ со скоростью около $500^\circ/\text{мин}$. По данным металлографии и РЭМ, размер фазовых составляющих в областях кристаллизации двойных эвтектик составляет $0,4\text{-}1$ мкм, а в областях тройных эвтектик – $50\text{-}200$ нм.



а



б

Рисунок 2 – Микроструктуры закристаллизованного образца в системе SiC-MoSi₂-ZrB₂: 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-MoSi₂ 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 ZrO₂ (Y₂O₃) with Addition of a Fused Al₂O₃-ZrO₂(Y₂O₃) 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. : Metallurgiya, 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 проведения 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, Шевченко А.А.², Кашаев Е.А.², Титова Л.В.

¹Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Минск

ulya@igic.bas-net.by

²Институт порошковой металлургии НАН Беларуси, Минск

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 наночастицы.

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°C. Волокнистые порошки были игольчатой формы длиной 0,5-1 мкм и состояли из нанозерен тетрагональной фазы (~80%) размером 8-10 нм и моноклинной фазы (~20%) размером 15-20 нм [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°C. 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.

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 + плавный 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 шарокольцевой 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-Брунштейна:

$$1 - \frac{2}{3}\alpha - (1 - \alpha)^{\frac{2}{3}} = K\tau,$$

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.).

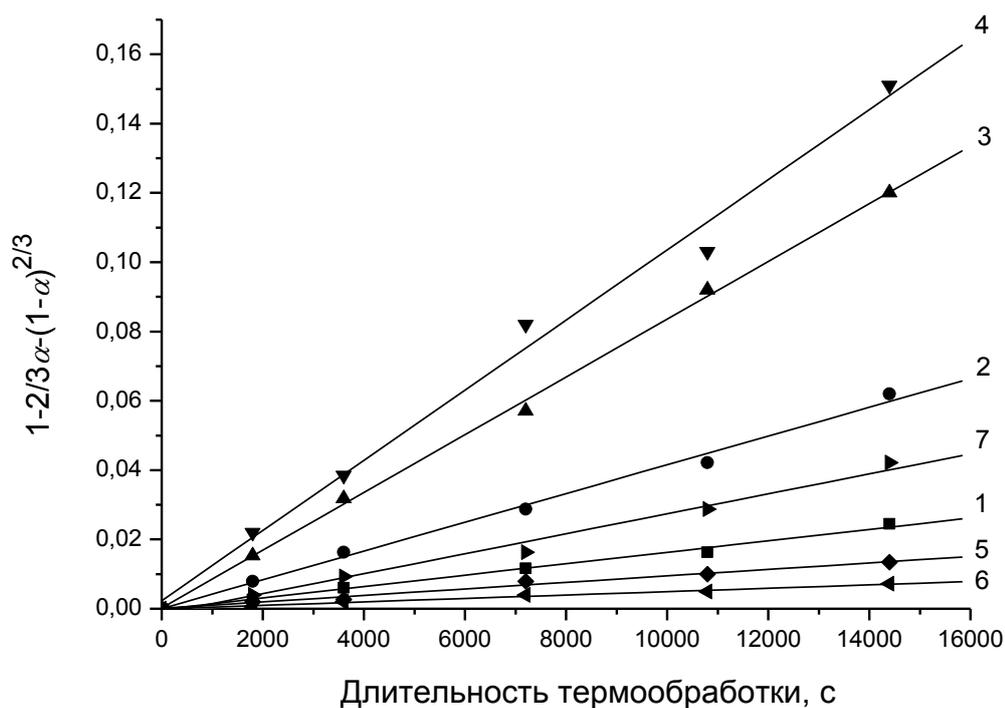


Рис. Зависимости в координатах уравнения Гинстлинга-Брунштейна: 1 – простое смешение компонентов; 2 – смесь плавленного корунда (КП), обработанного в ПМ, и периклаза; 3 – смесь КП и периклаза, обработанного в ПМ; 4 – смесь компонентов, совместно обработанных в ПМ; 5 – смесь КП, обработанного в ШКМ, и 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. Большой 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	$1,7 \pm 0,1$
Смесь КП, обработанного в ПМ, и периклаза	$4,1 \pm 0,2$
Смесь КП и периклаза, обработанного в ПМ	$8,3 \pm 0,2$
Смесь компонентов, совместно обработанных в ПМ	$10,1 \pm 0,5$
Смесь КП, обработанного в ШКМ, и периклаза	$0,94 \pm 0,05$
Смесь КП и периклаза, обработанного в ШКМ	$0,49 \pm 0,03$
Смесь компонентов, совместно обработанных в ШКМ	$2,9 \pm 0,2$

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}

¹ФГАОУ ВПО “Уральский федеральный университет им. первого президента России Б.Н. Ельцина”, Екатеринбург

²Институт 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 H₂ в качестве топлива. Однако если использовать углеводородное топливо, то, они начинают деградировать в CO₂ и являются неустойчивыми к отравлению серой, так как уже малые количества H₂S 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_6 поставили 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 металлокераметях.

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 полый 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 $Sr_2Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO_6$.

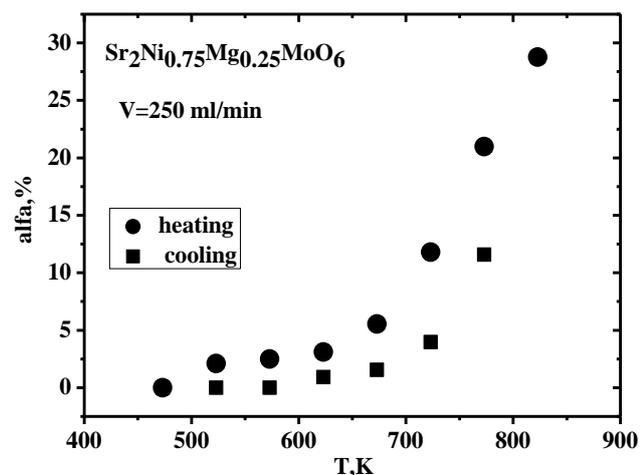
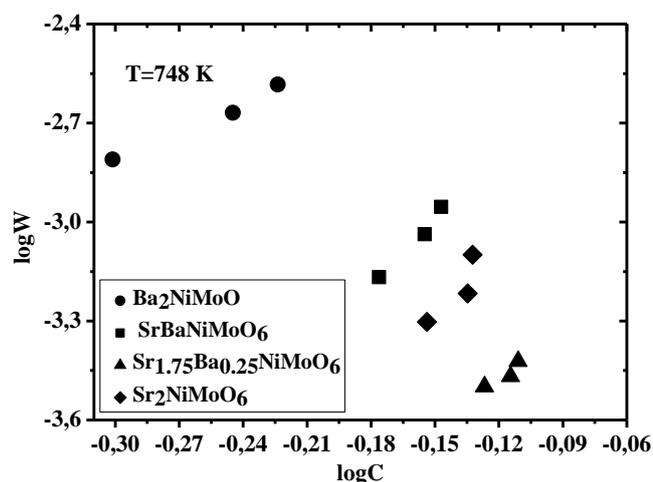


Рис. 1. Концентрационные зависимости скорости окисления CH₄ на Sr_{2-x}Ba_xNiMoO₆

Рис. 2. Температурные зависимости степени превращения CH₄ на Sr₂Ni_{0.75}Mg_{0.25}MoO₆

В таблице приведена максимальная степень превращения метана для металлокерамики при 848K. 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
Al ₂ O ₃ +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 °С под вакуумом (8 мм рт. ст.) до постоянной массы.

Исследование образцов проводили на порошковом дифрактометре Rigaku Ultima IV с использованием медной трубки ($\text{Cu K}\alpha = 1,541 \text{ \AA}$). Термоаналитические кривые получены на термоанализаторе Netzsch 449F1, масс-спектры сняты на масс-спектрометре Aëolos QMS 403C.

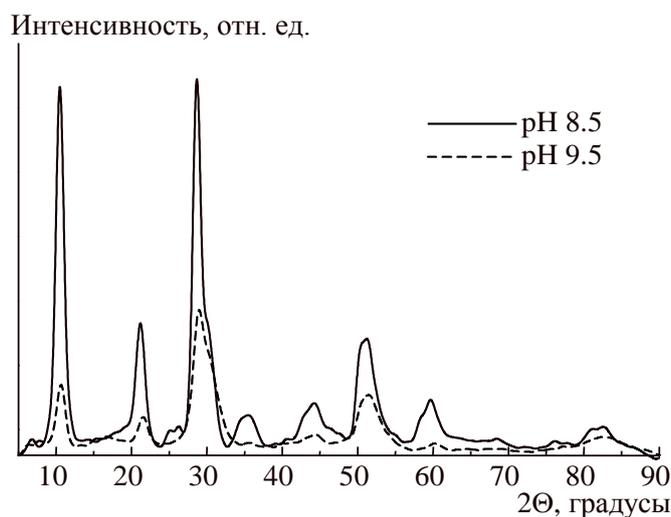


Рис. 1. Рентгеновские диффрактограммы образцов, полученных при разных pH

На рис. 1 показаны характерные диффрактограммы 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 слабокристаллические соединения гидроксонитрата иттрия. Анализ рентгеновских диффрактограмм для образцов, полученных из сульфата иттрия (рис. 2) показывает, что образуются аморфные соединения.

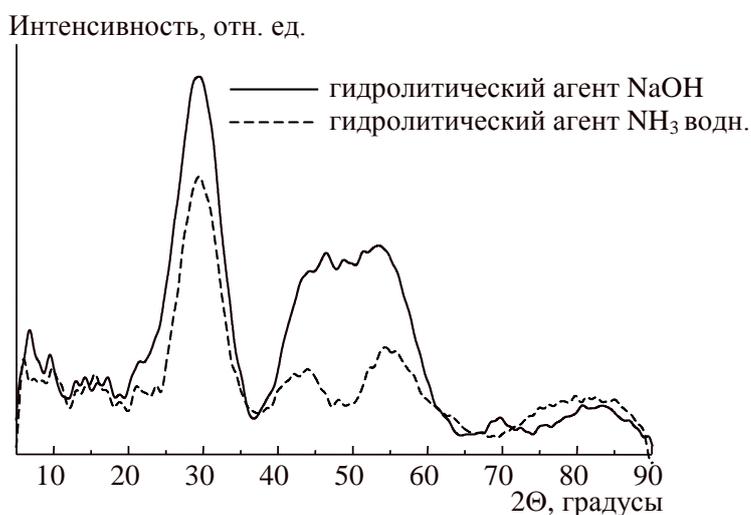


Рис. 2. Рентгеновские диффрактограммы образцов, полученных с разными гидролитическими агентами

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°C. 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/К).

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 Т-Х-У 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

¹Бурятский государственный университет, Улан-Удэ

²Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ

vluts@ipms.bsnet.ru

Фазовая диаграмма системы $ZrO_2-SiO_2-Al_2O_3$ (А-В-С) 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 невариантных эвтектических точек $L_{E1}\rightarrow ZrO_2+Al_2O_3+R_1$ и $L_{E2}\rightarrow ZrO_2+SiO_2+R_1$.

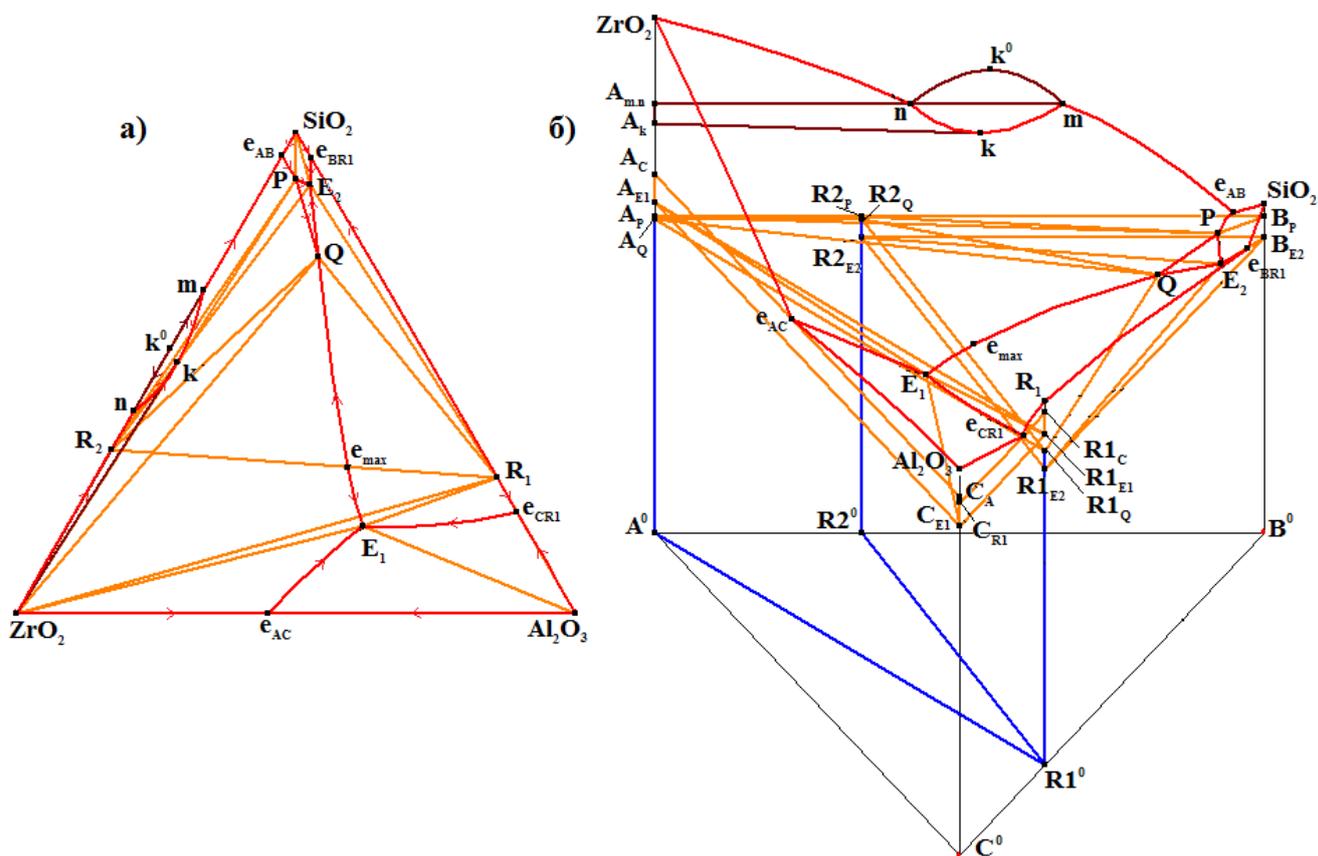


Рис. XY проекция (а) и 3D модель (б) фазовой диаграммы системы ZrO_2 - SiO_2 - Al_2O_3 (A-B-C)

В [5] представлен фрагмент диаграммы вблизи компонента SiO_2 с учетом поля ликвидуса, соответствующего ZrO_2 - SiO_2 . Предполагается, что система содержит четыре инвариантные 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 ($E_1: L_{E1} \rightarrow ZrO_2 + Al_2O_3 + R_1$, $E_2: L_{E2} \rightarrow SiO_2 + R_1 + R_2$) инвариантными превращениями.

Поскольку соединение ZrO_2 - SiO_2 существует при температуре выше, чем инвариантные 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 ($3i^f + 16q^f + 2s^f + 4v^f$), 4 горизонтальными комплексами при температурах инвариантных точек (h_{E1}, h_{E2}, h_Q, h_P) (рис.). Линейчатые поверхности s^f и v^f на границе двухфазных областей $A+R_1, R_1+R_2$ вырождены в вертикальные плоскости. Фазовая диаграмма включает 8 двухфазных областей ($L_1+L_2, L+A, L+B, L+C, L+R_1, L+R_2, A+R_1, R_1+R_2$) и 12 трехфазных областей ($L_1+L_2+A, L+A+B, L+A+C, L+A+R_1, L+A+R_2, L+B+R_1, L+B+R_2, L+C+R_1, L+R_1+R_2, A+C+R_1, A+R_1+R_2, B+R_1+R_2$).

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 -

ZrO₂-SiO₂-Al₂O₃. Фазовые диаграммы позволяют анализировать вертикальные и горизонтальные матбалансы 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. // 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

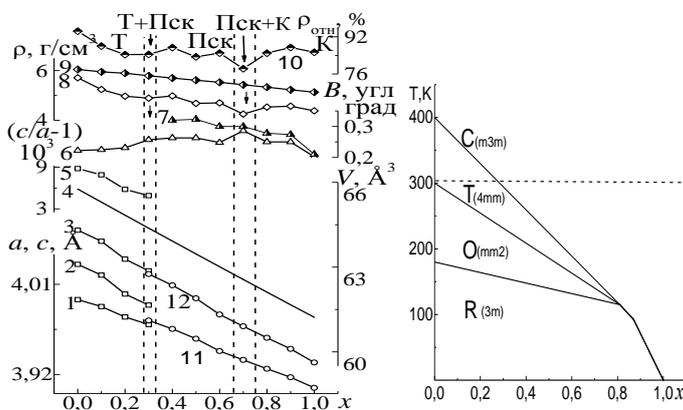
Хасбулатов С.В., Шилкина Л.А., Павелко А.А., Садыков Х.А., Козаков А.Т.,
Никольский А.В., Резниченко Л.А.

Научно-исследовательский институт физики ЮФУ, Ростов-на-Дону
said_vahaevich@mail.ru

Бинарная система (1-x)BaTiO₃-xSrTiO₃, 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 (Со_{ка}- излучение, фокусировка по Брэггу - Brentano). 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, $V_{\text{теор.}}$, объёмов ячейки, полуширин, B , рентгеновских линий 111, 200, и плотностей $\rho_{\text{изм.}}, \rho_{\text{рентг.}}, \rho_{\text{отн.}}$ образцов (1- a_T , 2- c_T , 3- V_T , 4- $V_{\text{теор.}}$, 5- c_T/a_T , 6- B_{111} , 7- B_{200} , 8- $\rho_{\text{изм.}}$, 9- $\rho_{\text{рентг.}}$, 10- $\rho_{\text{отн.}}$, 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 $x \sim 0,3$ наблюдали тетрагонально, Т, \rightarrow кубический, К, переход, в нашем случае при $0,2 < x < 0,4$ мы фиксируем морфотропную область, МО, с сосуществующими Т и псевдокубической, Пск, фазами. В последней из-за сильного диффузного рассеяния, особенно в области больших углов дифракции, и при очень малом искажении К ячейки однозначно определить симметрию не удалось. В интервале $0,6 < x < 0,8$ находится вторая МО, в которой сосуществует Пск и К фазы. Как видно, зависимости



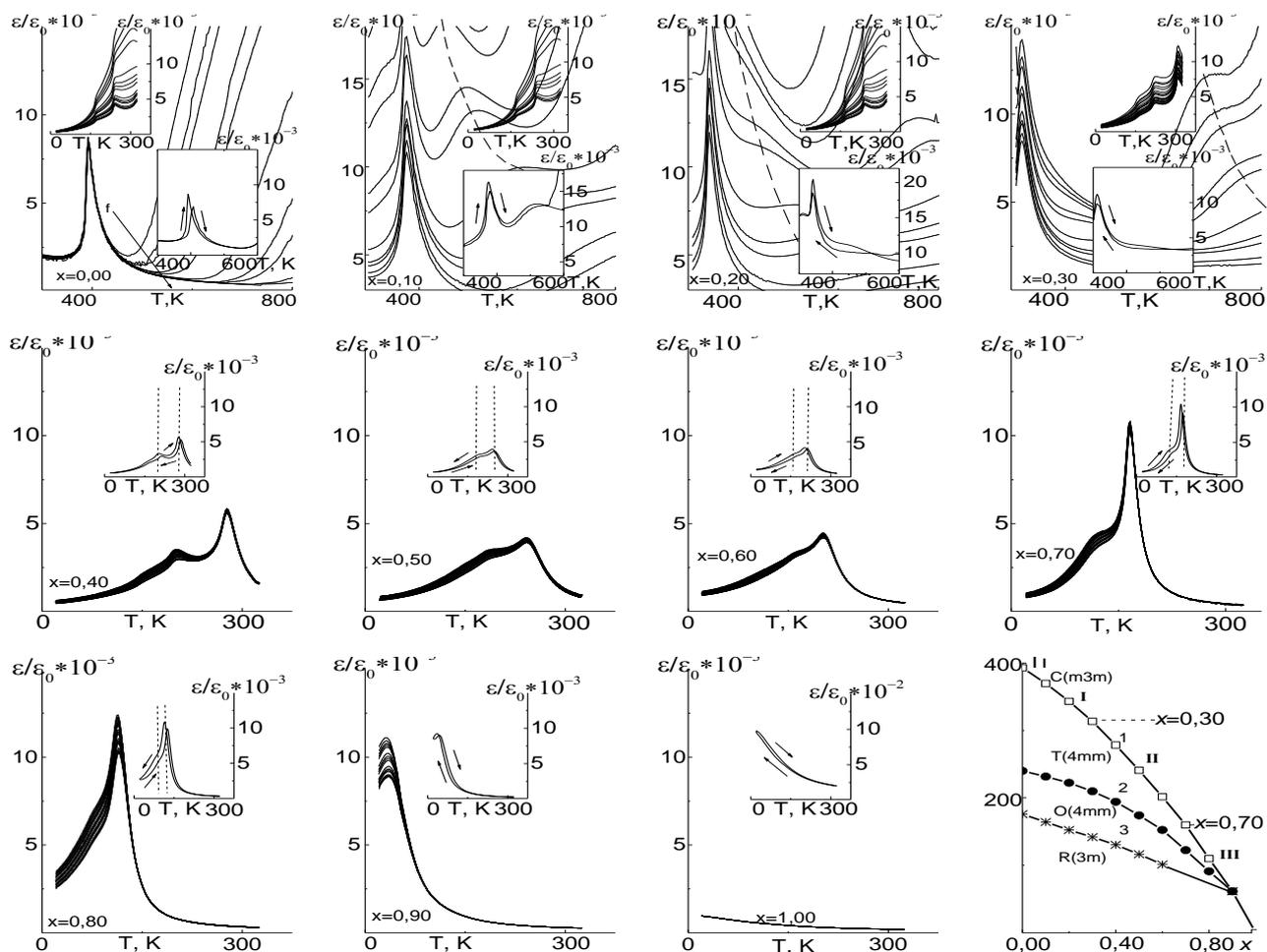
$V_{\text{эсп.}}(x)$ и $V_{\text{теор.}}(x)$ практически параллельны, что означает сохранение в основном, типа ТР (замещение) во всём концентрационном интервале. В докладе подробно обсуждается поведение всех представленных на рисунке параметров; приведены доказательства несоответствия фазы

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, $T_{\text{сп.}}$, и топологии образцов на микроструктуру (зёрненное строение) керамик, во многом определяющей их макросвойства. В качестве объекта исследования выбран ТР состава $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{TiO}_3$, получаемый при вариации $T_{\text{сп.}}$ ($1300 \div 1530$) $^{\circ}\text{C}$. Топология керамических образцов – диски $\varnothing 12 \times 1 \div 4$ мм, столбики $\varnothing 12 \times 8$ мм, крупногабаритные блочки $\varnothing 40 \div 50 \times 4 \div 5$ мм. Установлены экстремальная с двумя максимумами (при 1350°C и 1500°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 $\text{Ti}^{4+} \leftrightarrow \text{Ti}^{3+}$ и появлением, накоплением, упорядочением и аннигиляцией кристаллографическим сдвигом кислородных вакансий;

развитием внутренних напряжений с ростом спонтанной деформации; образованием жидкоподобных состояний за счет плавления $\text{Ba}(\text{OH})_2$ – продукта гидролиза не полностью вошедшего в реакцию исходного компонента BaCO_3 ; химическими реакциями на поверхности и в объеме образцов, приводящими к появлению углеродных пленок. На основании результатов комплексных исследований сделан вывод о том, что зёрненное строение BST–керамик существенно и немонотонно зависит от $T_{\text{сп}}$ 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 ($0,00 \leq x \leq 1,00$; $\Delta x = 0,10$), температур ($10 \div 800$)К, частот, f , измерительного переменного электрического поля ($0,1 \div 1000$)кГц. Низкотемпературные ($T < 300$ К) измерения проведены с помощью анализатора импеданса Wayne Kerr 6500В путем охлаждения образцов в камере гелиевого рефрижераторного криостата замкнутого цикла CCS-150. Исследования при $T > 300$ К 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 $x \sim 0,85$; размытию ФП при T_1 ; появлению диэлектрической дисперсии в окрестности T_1 в ТР с $0,10 \leq x \leq 0,30$, особенно сильной в ТР с $x = 0,10$ и $0,20$; сдвигу области аномального роста ϵ/ϵ_0 , свойственного чистому BaTiO_3 , от $T \sim 500$ К до T_1 в этих ТР; появлению сильно релаксирующих максимумов ϵ/ϵ_0 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/ϵ_0 в точке Кюри при T_1 . Наблюдаемое связано с изменением силовых постоянных Ti–O и, как следствие, условий гибридизации электронных состояний $\text{Ti}(3d)$ и $\text{O}(2p)$ –ключевого механизма сегнетоэлектричества, СЭ,– за счёт уменьшения угла связи Ti–O–Ti при замещении крупного иона Ba ($1,38\text{\AA}$) более мелким Sr ($1,20\text{\AA}$), 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 $0,10 \leq x \leq 0,30$ и кластеризацией структуры здесь же, в предверии МО (диэлектрическая дисперсия, максимальная в интервале x , где происходит разрыв кластера с матрицей); окислительно–восстановительными процессами $\text{Ti}^{4+} \leftrightarrow \text{Ti}^{3+}$, приводящими к Максвелл–Вагнеровским эффектам (высокотемпературные аномалии ϵ/ϵ_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 КОМПЗИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ С НЕЛИНЕЙНЫМИ СВОЙСТВАМИ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ BaO-SrO-TiO₂

Христинич Е.В.¹, Шабанова Г.Н.¹, Логвинков С.М.², Резинкин О.Л.¹

¹Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Харьков

²Харьковский национальный экономический университет им. С. Кузнеця, Харьков
khristichelena@gmail.com

Требования к созданию элементов современной техники обуславливают 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 °С – 12000, электрическая прочность образцов при воздействии импульсов продолжительностью 10 мкс – 80 В/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 сегетокерамических 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. Христин Е.В., Шабанова Г.Н., Логвинков С.М. Сегнетокерамические материалы с нелинейными электрофизическими свойствами в системе BaO – SrO – TiO₂ // 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 «ХПІ». – 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}O₃). 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, Bi₂O₃, Li₂O) или нежелательная термическая деструкция (Sb₂O₅, Fe₂O₃, MnO₂ 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.

PbTiO₃ получали в результате термической обработки смеси предварительно полученного полтитаната калия K₂O·nTiO₂ (ПТК), PbCl₂ и PbO. ПТК синтезировали путём термической обработки смеси твёрдого KOH и TiO₂ в полиморфной модификации рутил. PbCl₂ получили осаждением из раствора Pb(CH₃COO)₂ с использованием NaCl в качестве осадителя. PbZrO₃ произвели из заранее синтезированного Na₂ZrO₃ и PbCl₂. Na₂ZrO₃ был получен сплавлением смеси твёрдого NaOH с ZrO₂. Фазу системы ЦТС состава PbTi_{0,45}Zr_{0,55}O₃ удалось получить взаимодействием Na₂Ti_{0,45}Zr_{0,55}O₃ с PbCl₂. Промежуточный же цирконат-титанат натрия состава Na₂Ti_{0,45}Zr_{0,55}O₃ был синтезирован в процессе термической обработки предварительно перемолотой смеси твёрдых компонентов NaOH, TiO₂ и ZrO₂ 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 PbTiO₃ 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°C 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.

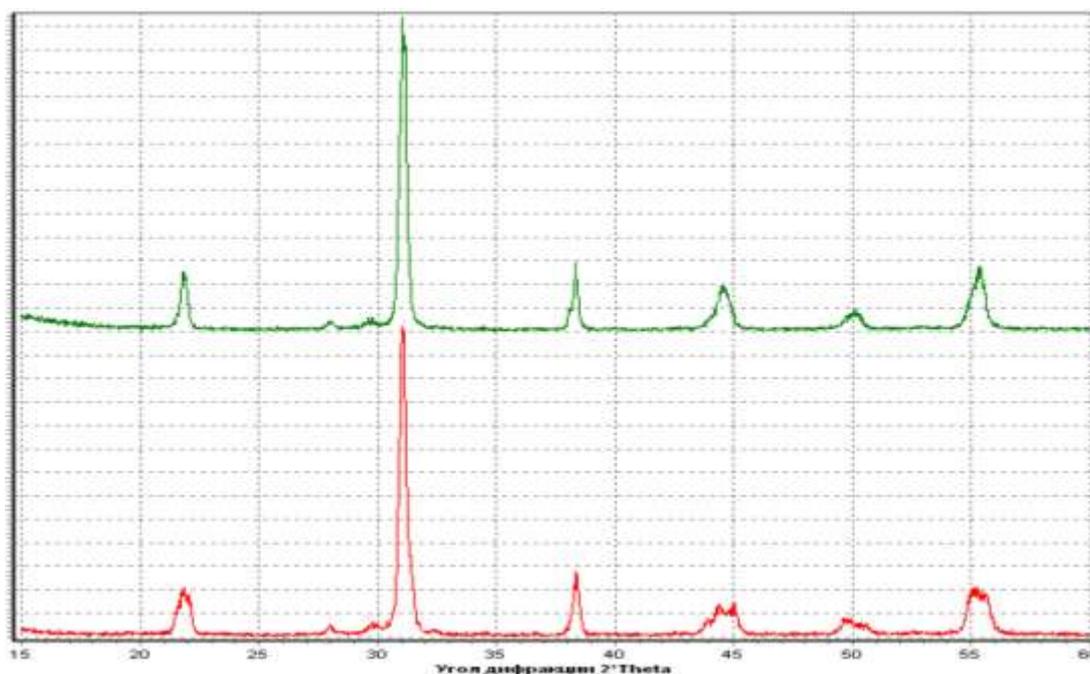


Рис.1. Дифрактограммы полученных фаз ЦТС состава $\text{PbTi}_{0,45}\text{Zr}_{0,55}\text{O}_3$: 2 часа выдержки при конечной температуре, скорость нагрева печи – $100^\circ\text{C}/\text{час}$, конечная температура – 450°C (нижняя) и 650°C (верхняя)

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 $\text{PbTiO}_3 - \text{BiScO}_3$ / 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 $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$

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 м²/г и 95 м²/г, соответственно), порошок синтезированного оксида иттрия (17 м²/г), а также порошок ксерогеля Al_2O_3 (95 м²/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 °С. 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 °С, 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 °С). Установлено, что заметное увеличение значений кажущейся плотности компактов наблюдается в диапазоне температур от 900 °С к 1200 °С, 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 $\text{CaO-MgO-FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2$ 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 $\alpha(i)$, 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: $p(i) = a(i) \times p^\circ(i)$, где $p(i)$ и $p^\circ(i)$ – парциальные давления i -того компонента газовой фазы над исследуемым веществом и индивидуальным веществом (чистым компонентом), соответственно. Поскольку величины парциальных давлений $p^\circ(i)$ 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 $\Delta G^\circ(i)$ 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:

$$\Delta G^M = \sum_i n(i)\Delta G^\circ(i) + RT \sum_j n(j) \ln X(j),$$

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 $\Delta G^\circ(i)$ 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–Al₂O₃–TiO₂–SiO₂ 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, Al₂O₃ – 18.72, TiO₂ – 0.25, SiO₂ – 50.35), испарение которого было изучено в рамках масс-спектрометрического метода с помощью вольфрамовых эффузионных ячеек Кнудсена в интервале температур 1577–2502 К [4]. Второй образец являлся синтетическим оксидным материалом с элементным составом, соответствующим солнечному (в мол. %: CaO – 2.08, MgO – 35.15,

FeO – 29.18, Al₂O₃ – 1.38, TiO₂ – 0.08, SiO₂ – 32.13), испарение которого в интервале температур 1673–2273 К 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–Al₂O₃–TiO₂–SiO₂ при испарении в интервалах температур 1850–2400 и 1700–2300 К 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–Al₂O₃–TiO₂–SiO₂, соответствуют рассчитанные при температурах 2400 и 2300 К, соответственно, значения активностей оксидов в расплавах (рис. 1в и 1г). Для зависимости $a(\text{CaO})$ характерен максимум, соответствующий полному испарению из расплава оксидов магния и кремния, при этом зависимости $a(\text{Al}_2\text{O}_3)$ и $a(\text{TiO}_2)$ показывают типичные минимумы. Для зависимости $a(\text{MgO})$ 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 К), как показывают выполненные в настоящей работе расчеты.

Таким образом, на примере многокомпонентной оксидной системы CaO–MgO–FeO–Al₂O₃–TiO₂–SiO₂ 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 $\Delta G^\circ(i)$, 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».

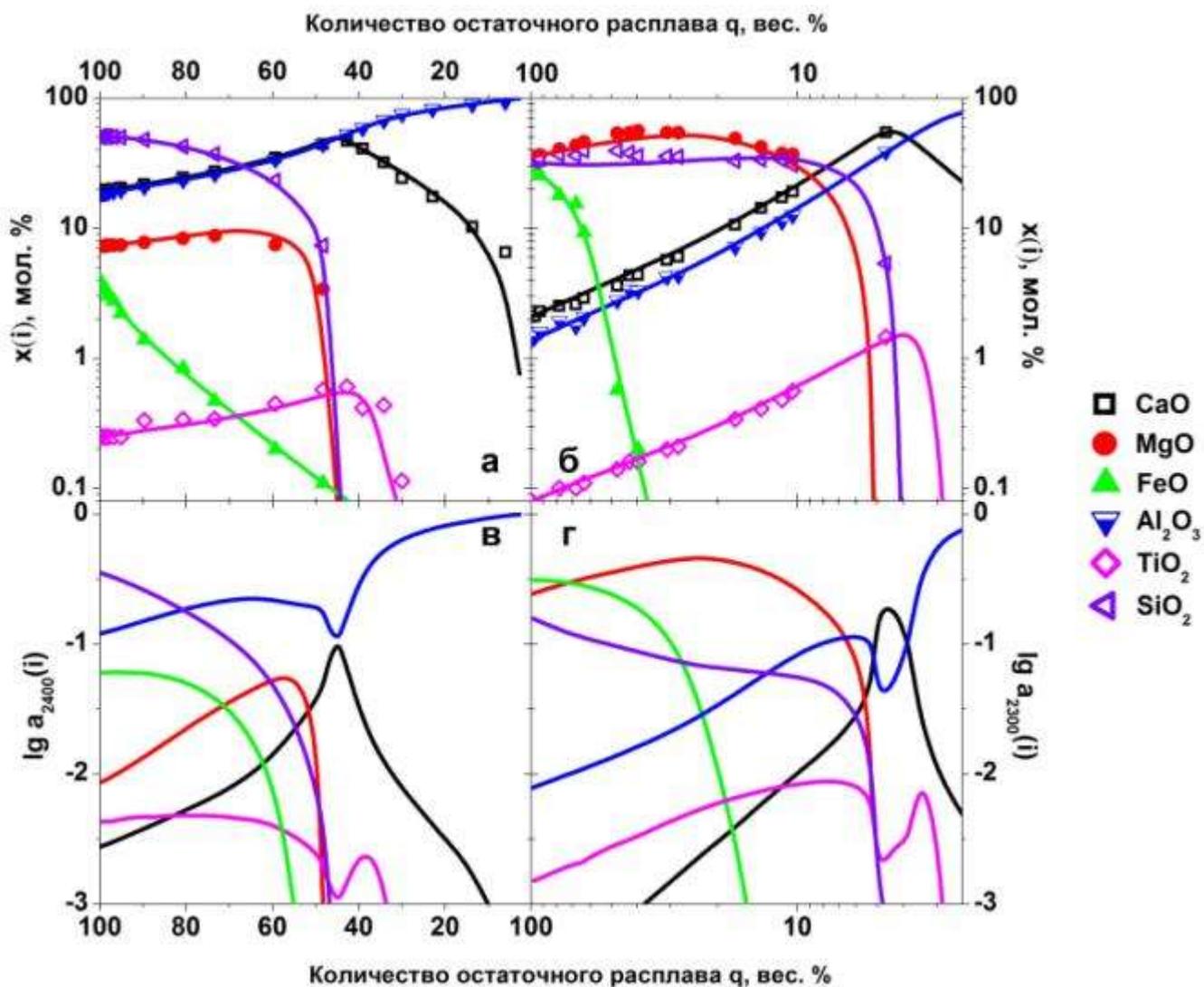


Рис. Изменение состава расплавов системы CaO–MgO–FeO–Al₂O₃–TiO₂–SiO₂ при испарении в интервалах температур 1850–2400 (а) и 1700–2300 К (б) и активности оксидов в расплаве при температурах 2400 К (в) и 2300 К (г). Точками обозначены экспериментальные данные, линиями одинакового цвета – результаты расчетов, 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 $\text{SiC-B}_4\text{C-CrB}_2$

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°C, а затем смесь отжигали при 250°C для разложения и удаления соединений азота.

Используя подготовленный материал, исследовали процесс совместного синтеза в вакууме в диапазоне температур 1200-1600°C 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 ₄ C	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

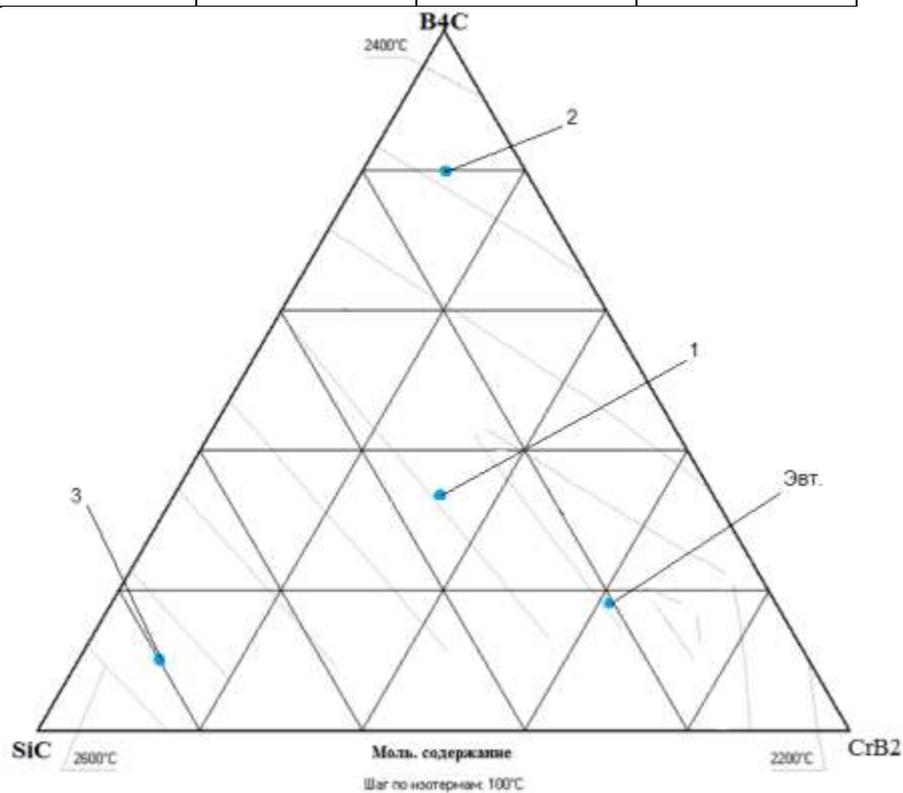


Рис. 1. Диаграмма состояния системы SiC-B₄C-CrB₂ с экспериментальными точками

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 связано 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

¹Южный научный центр РАН, Ростов-на-Дону

²Научно-исследовательский институт физики ЮФУ, Ростов-на-Дону
yusotr@ya.ru

В современных автомобилях используются 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 генерирует 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).

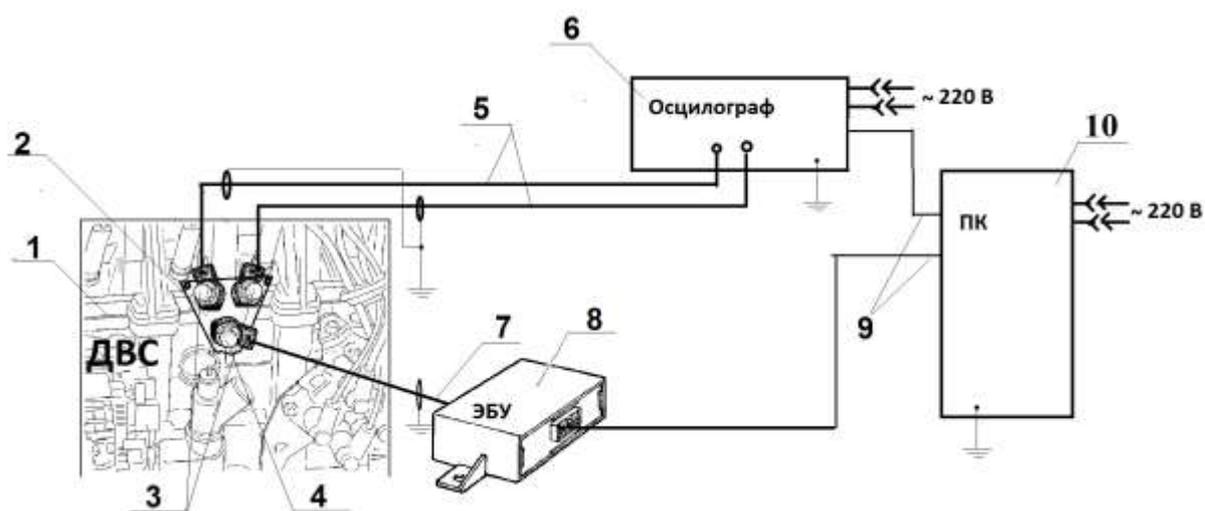


Рис. 2 Структурная схема исследования ДД на автомобиле ВАЗ 1118 ("Калина"). 1 - ДВС; 2 – пластина закреплённая на штатное место ДД автомобиля в ДВС; 3 - эталонный и исследуемый ДД; 4 – штатный ДД; 5. - экранированные провода; 6 – осциллограф; 7.- экранированный провод; 8 - электронный блок управления (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.

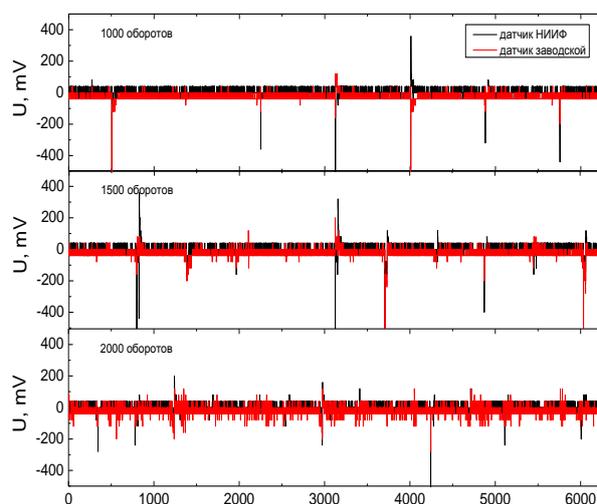


Рис. 3. Осциллограммы работы датчиков, записанные при фиксированных оборотах двигателя. Вся шкала по оси x - 25 мс

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 А- и / или Тi-позиции металлов находятся в октаэдрических позициях $[AO_6]$ и $[TiO_6]$. Однотипные кислородные октаэдры сопряжены ребрами вдоль оси **a** и располагаются слоями, перпендикулярными оси **c**. Некоторые из ильменитоподобных титанатов известны как широкозонные ($FeTiO_3$: 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 ($\epsilon_r = 17$), добротности ($Q \times f = 160000$ ГГц). При частичной замене атомов Mg^{2+} на Co^{2+} , для $(\text{Mg}_{0.95}\text{Co}_{0.05})\text{TiO}_3$ 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 $\text{A}_{(1-x-y)}\text{Mg}_x\text{Fe}_y\text{TiO}_3$ (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 тетрабутоксититана), 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 $\text{Mg}_{0.1}\text{Ni}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{TiO}_3$ и MnTiO_3 отмечено, что и сегнетоэлектрическая поляризация и магнитная поляризация усиливают свойства мультиферроика (ранее это было показано только для MnTiO_3). 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
Гасимова 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
Кошечкина 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
Лазорьяк 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
Луцьк 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
Шевченко 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

Щипунов Ю.А.	142
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 субмикроструктурной 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 60×84¹/₈.

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

